

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810037

研究課題名(和文) 塩包接法により水酸化物イオンを導入した配位高分子を用いた高イオン伝導性の発現

研究課題名(英文) Creation of highly ion-conductive metal-organic frameworks including hydroxide ions by salt-inclusion reaction

研究代表者

貞清 正彰 (Sadakiyo, Masaaki)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：40635885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：塩包接法および配位子交換反応を用い、水酸化物イオンを細孔内に導入した配位高分子の設計・合成を行った。熱耐性のある様々な配位高分子に塩包接反応を適用し、その有効性の有無を明らかにした。また、その過程で、様々な配位高分子のアルカリ耐性を明らかにした。さらに、配位子交換反応をアルカリ耐性のあるZIF-8を母骨格として適用することにより、塩基性部位を導入した新規配位高分子の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We tried to design and to synthesize novel metal-organic frameworks (MOFs) including hydroxide ions inside the pore of MOFs by employing salt-inclusion and ligand exchange reaction. We applied salt-inclusion reaction to thermally stable MOFs and revealed its availability. We also clarify the tolerability of various MOFs for strong alkaline condition. We succeeded in synthesizing a novel MOF having basic sites on its framework by applying the ligand exchange reaction to alkaline-stable ZIF-8 as a mother framework.

研究分野：無機化学

キーワード：配位高分子 配位子交換反応 イオン伝導体 水酸化物イオン 塩包接反応

1. 研究開始当初の背景

水酸化物イオン伝導体は、プロトン (H^+) ではなく、水酸化物イオン (OH^-) が電荷担体となる伝導体であり、遊離性の塩基を有する化合物で見られる。また、水酸化物イオン伝導体を利用したアルカリ型燃料電池は、酸による電極触媒の腐食が起こらないため、白金などの高価な貴金属触媒以外のニッケルなどの安価な卑金属触媒を用いることができ、安価な燃料電池としての普及が期待されている。しかし現在は、溶液・有機ポリマー以外に報告例はほとんどなく、固体アルカリ型燃料電池の実現に向けて、水酸化物イオン伝導性を有する新規な化合物群の開拓は必要不可欠である。

他方、配位高分子は有機配位子と金属イオンが連なった無限鎖構造を持つ有機-無機複合化合物であり、優れた構造設計性・多様性を持っている。申請者は配位高分子中に水酸化物イオンを導入する方法について研究を行ってきた。これまでに、申請者は、配位高分子に水酸化物イオンを導入する方法として、耐塩基配位高分子への水酸化物塩の包接を新たに提案し報告したが、そのイオン伝導度は $10^{-7} S cm^{-1}$ 程度と低く、伝導度の向上が必要不可欠である。また、配位高分子中に水酸化物イオンを導入した研究例は未だ少なく、新たな物質開発を行う必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、水酸化物イオンを細孔内に新たに導入した新規配位高分子の合成、およびその合成法の新規開拓を目的とした。これまでの研究により、ZIF-8 を母骨格としてアルキルアンモニウム水酸化物塩を包接した系では、①ZIF-8 骨格の細孔径が小さいこと、および②嵩高いカチオンの存在により伝導経路が小さくなることなどの理由により伝導度が低くなっていると予想された。そこで、母骨格の変更および、その他の方法により、伝導経路を変更した水酸化物イオン伝導体の構築を目的とした。

3. 研究の方法

母骨格を既存の ZIF-8 から、MOF-74、MIL-53、HKUST-1、UiO-66 へ変更するため、これらの MOF を大量合成し、アルキルアンモニウム水酸化物塩を包接することを試みた。また、嵩高いアルキルアンモニウムを包接することなく水酸化物イオンを導入することにより、細孔容積を向上する方法として、配位子交換反応とポストシンセシス法を組み合わせた手法を用いて、新規配位高分子の合成経路を検討した。

4. 研究成果

母骨格を変更するため、候補となる高安定性を有する MOF である MOF-74、MIL-53、HKUST-1、UiO-66 に着目し、これらを大量合成した後、アルキルアンモニウム水酸化物水溶液中で攪拌を行った。しかし、得られた試料の粉末 X 線回折パターンより、母骨格が強アルカリ溶液により、反応後に崩壊していることがわかり、合成経路の再検討が必要であることが分かった。

そこで、強アルカリ耐性のある ZIF-8 を基盤として配位子交換反応とポストシンセシス法を組み合わせた下記の 2 段階の手法により、嵩高いアルキルアンモニウムイオンを含まない、水酸化物イオン含有 MOF の合成を検討した。



図 1. 配位子交換反応により、アミノ基を導入した ZIF-8 の模式図

図 1 に示すように、ZIF-8 の配位子である 2-メチルイミダゾール(mIM)にジメチルアミノ基が付加された 2-ジメチルアミノメチルイミダゾール(HdmamIM)を用いて配位子交換を行うことにより、アミノ基を導入した ZIF-8 の作製を試みた。また、得られた試料に MeI を作用させることでアミノ基をアンモニウム基へと変換し、その後、I を OH^- とイオン交換することにより、アンモニウム基が骨格部分に存在し OH^- イオンが細孔内に導入された配位高分子の合成を計画した。

アミノ基を導入した配位高分子の合成は、ZIF-8 粉末をメタノール中で攪拌することにより行った。また、 D_2O/D_2SO_4 混合溶媒に溶解させた試料の 1H NMR スペクトルより、洗浄・乾燥後に得られた試料は、反応時間の違い (3, 6, 24 h) により、異なる配位子の含有率を示し、化合物 1-(配位子交換率)として記載することとした。得られた試料 1-(8.3%), 1-(18.7%), 1-(22.4%)の粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。

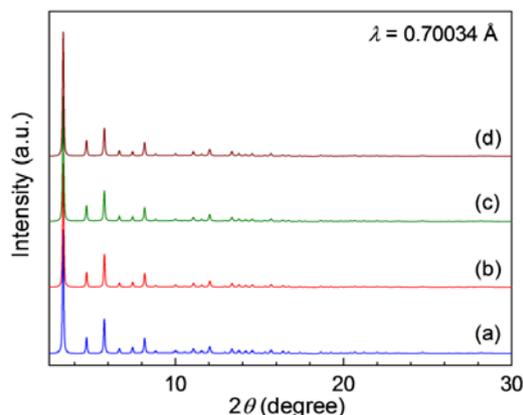


図 2. (a) ZIF-8, (b) 1-(8.3%), (c) 1-(18.7%), (d) 1-(22.4%)の粉末 X 線回折パターン

図 2 に示す X 線回折パターンより、反応後も母骨格を保持していることがわかり、配位子交換反応が進行していることが示唆された。含有されている配位子 HdmmIM が骨格内の mIM と配位子交換により置換しているのか、または、細孔の空隙部分に吸着しているだけなのかを明らかにするために、上記の放射光 X 線回折パターンを用いて MEM-Rietveld 解析を行った。

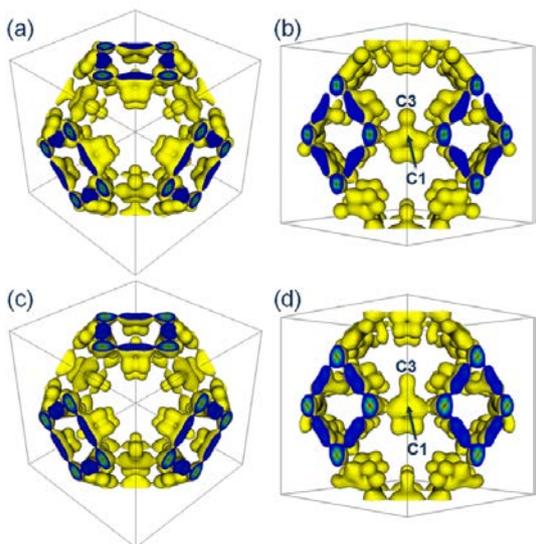


図 3. MEM-Rietveld 解析により可視化した等電子密度面. (a) 111 および (b) 110 方向から投影した ZIF-8 の結果. (c) 111 および (d) 110 方向から投影した 1-(22.4%)の結果.

解析の結果、図 3 に示すように、反応の前後で細孔の内部の電子密度の変化は観測されなかったことから、含有されている配位子は、配位子交換反応により、骨格部分へ導入されたことが明らかとなった。アミノ基導入後の細孔特性を明らかにするために、室温での MeOH 吸着測定を行った結果を図 4 に示す。

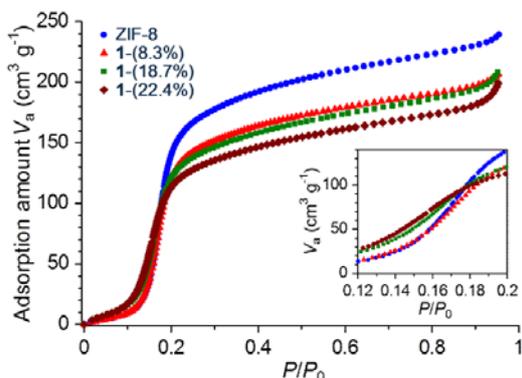


図 4. (青) ZIF-8, (赤) 1-(8.3%), (緑) 1-(18.7%), (茶) 1-(22.4%)の 298 K における MeOH 吸着等温線.

いずれの試料も多量の MeOH 吸着を示し、細

孔性が維持されていることがわかった。また、配位子交換率の増加に伴って、吸着量は減少していることから、メチル基よりもやや嵩高いジメチルアミノ基により細孔容積が若干減少していることがわかった。また、0.16 P/P_0 付近の多量の MeOH 吸着の際の吸着圧が低圧側へシフト徐々にシフトしていることから、MeOH とアミノ基との相互作用の存在が示唆された。

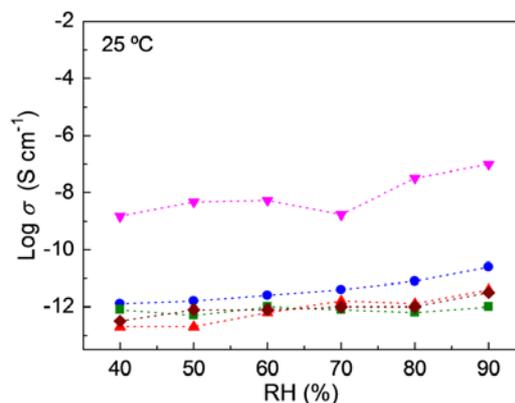


図 5. (青) ZIF-8, (赤) 1-(8.3%), (緑) 1-(18.7%), (茶) 1-(22.4%), (ピンク) 2-メチルイミダゾール.

合成した試料の交流インピーダンス測定を行った結果を図 5 に示す。測定の結果いずれの試料も $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であり、細孔内に配位子であるイミダゾール誘導体が存在しないことが示唆され、また、導入したアミノ基の塩基性が低いことにより、加湿下でも OH などの伝導キャリアがほとんど発生しないことが示唆された。以上より、ZIF-8 にアミノ基を導入した新規配位高分子の合成に初めて成功した。また、この化合物を通常の配位高分子の合成に用いられる自己集積法により合成を試みたところ、一次元鎖状の化合物しか得られず、本化合物は配位子交換法でのみ得られる新規配位高分子であることがわかった。

得られた上記の新規化合物を用いて、次のステップとして MeI を作用させることにより、アミノ基をアンモニウム基へ変換する反応を試みた。しかし、反応中に母骨格が分解してしまうことがわかり、以降の反応は本系では難しいことがわかった。そのため、今後はこのポストシンセシスの過程を省略できる合成経路を検討する必要があることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

[1] M. Sadakiyo, T. Kuramoto, K. Kato, M. Yamauchi, "Introduction of an Amino Group on Zeolitic Imidazolate Framework through a Ligand Exchange Reaction", *Chem. Lett.* **2017**, in press. (Editor's Choice) (査読有り)

DOI: 10.1246/cl.170323

[2] T. Kuramoto, M. Sadakiyo, M. Yamauchi, “Poly[tris{m-2-[(dimethylamino)methyl]imidazolato-k3N1,N2:N3}(nitrate-kO)dizinc(II)]”, *IUCrData* **2016**, *1*, x161626. (査読有り)

DOI: 10.1107/S2414314616016266

〔学会発表〕 (計 6 件)

[1] Masaaki Sadakiyo, “Design and Syntheses of Ion-Conducting Metal-Organic Frameworks”, The 3rd CMS International Symposium, 2016 年 1 月 22 日, Fukuoka, Japan.

[2] Masaaki Sadakiyo, “Design and Syntheses of Highly Proton-Conductive Metal-Organic Frameworks”, 1st Japan-Korea Joint Symposium on Protonics and Related Materials, 2015 年 11 月 28 日, Kyoto, Japan.

[3] 貞清正彰, 「カーボンニュートラルエネルギー社会に資する錯体材料の開拓」、九州錯体化学懇談会第 247 回例会、2015 年 2 月 28 日、熊本大学

[4] Masaaki Sadakiyo, Hidetaka Kasai, Kenichi Kato, Masaki Takata, Miho Yamauchi, “Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion”, International Union of Materials Research Societies-The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), 2014 年 10 月 25 日, Fukuoka, Japan.

[5] Masaaki Sadakiyo, Hidetaka Kasai, Kenichi Kato, Masaki Takata, Miho Yamauchi, “Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion Reaction”, 1st International Symposium on Energy Challenges and Mechanics (ECS), 2014 年 6 月 10 日, Aberdeen, Scotland, UK.

[6] Masaaki Sadakiyo, Hidetaka Kasai, Kenichi Kato, Masaki Takata, Miho Yamauchi, “Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks”, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), 2014 年 7 月 23 日, Suntec, Singapore.

〔図書〕 (計 1 件)

貞清正彰、北川宏、「プロトン伝導性配位高分子」、ナノ空間材料ハンドブック ～ナノ多孔性材料、ナノ層状物質等が切り開く新たな応用展開～、第 2 章 5 節 pp. 176-186、2016 年 2 月 8 日発行

6. 研究組織

(1) 研究代表者

貞清 正彰 (SADAKIYO Masaaki)

九州大学・カーボンニュートラルエネルギー
国際研究所・助教

研究者番号：40635885