

Title	Introduction of Ionic Liquids into Metal-Organic Frameworks and Their Phase Behavior and Ionic Conductivity( Abstract_要旨 )
Author(s)	Fujie, Kazuyuki
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2016-03-23
URL	<a href="https://doi.org/10.14989/doctor.r12997">https://doi.org/10.14989/doctor.r12997</a>
Right	学位規則第9条第2項により要約公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	藤江 和之
論文題目	Introduction of Ionic Liquids into Metal-Organic Frameworks and Their Phase Behavior and Ionic Conductivity (金属有機構造体へのイオン液体の導入およびその相挙動とイオン伝導性)		
(論文内容の要旨)			
<p>イオン液体はアニオンとカチオンのみから構成される低融点の塩であり、触媒、ガス吸収剤、イオン伝導体等、様々な分野への応用が期待されている。イオン液体を多孔質材料中に導入し、ホスト-ゲスト間の相互作用によって、イオン液体の物性を制御することが近年試みられている。金属有機骨格体 (Metal-Organic Framework : MOF) は1~2 nm程度の均一なサイズの細孔を高密度に有しており、その設計性が高いという特長を有している。そのため、MOFの細孔中にイオン液体を導入することによって、イオン液体の物性を自在に制御できると期待されている。</p> <p>本研究では、イオン液体をMOFの細孔内に導入し、相転移挙動、イオン伝導性等の物性を評価し、イオン伝導体としての可能性を検討した。本論文は第1章を緒言として、第2章ではMOFの細孔内にイオン液体を導入し、その相転移挙動を評価した。第3章ではMOFの細孔内におけるイオン液体のイオン伝導性を評価し、その伝導機構について考察した。第4章ではMOFの細孔内にイオン液体およびリチウムイオンを導入した系について、その相転移挙動、イオン伝導性、リチウムイオンの拡散機構について評価した。第5章にてこれらの研究を総括した。以下でMOFへのイオン液体導入手法およびその物性に関して述べる。</p>			
第2章 MOFへのイオン液体の導入とその相挙動			
<p>イオン液体を様々な分野で利用するためには、イオン液体の融点を低下させることが重要である。申請者はMOFのマクロ孔 (細孔径2 nm以下) 内にイオン液体を導入し、その相挙動を初めて報告した。MOFとしてZIF-8 (= <math>\text{Zn}(\text{MeIM})_2</math>; <math>\text{H}(\text{MeIM}) = 2</math>-メチルイミダゾール) を、イオン液体として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (EMI-TFSA) を用いた。ZIF-8とEMI-TFSAを混合・加熱することで、EMI-TFSAをZIF-8のマクロ孔内に導入した複合体 (EMI-TFSA@ZIF-8) を作製した。X線粉末回折 (XRPD) 測定によってZIF-8の結晶構造が保たれていることを確認し、最大エントロピー法、窒素ガス吸着測定、赤外吸光 (IR) 測定によってEMI-TFSAがZIF-8のマクロ孔内に存在していることを確認した。示差走査熱量測定 (DSC)、<math>^{19}\text{F}</math>固体核磁気共鳴 (NMR) によってマクロ孔内のEMI-TFSAの相挙動を評価したところ、バルクのEMI-TFSAは231 Kで凝固したのに対し、マクロ孔内のEMI-TFSAは123 Kまで冷却しても明確な凝固・融解が見られなかった。ZIF-8のマクロ孔内に収容できるEMI-TFSAは3イオン対以下と極めて少ないため、マクロ孔内のEMI-TFSAは結晶化が困難となり、明確な相転移を示さなくなったと考えられる。</p>			
第3章 MOF内におけるイオン液体のイオン伝導性			
<p>イオン液体は不揮発性、不燃性、高イオン伝導性といった特長を有しており、電池、キャパシタ、燃料電池といった電気化学デバイス向けの電解液としての応用が期待されている。しかし、イオン同士の相互作用が強いため、低温ではイオン液体のイオン伝導性は急激に低下する。申請者はMOFの細孔内にイオン液体を導入し、そのイオン伝導性を初めて報告した。ZIF-8ナノ粒子をEMI-TFSAと混合・加熱した後、XRPD、窒素ガス吸着、IR測定によって、EMI-TFSAがZIF-8のマクロ孔内に存在していることを確認した。また、DSC測定によって、マクロ孔内のEMI-TFSAは明確な相転移</p>			

を示さないことが示唆された。交流インピーダンス測定によってイオン伝導度を評価したところ、バルクのEMI-TFSAは257 K以下で凝固に伴う急激なイオン伝導度の低下が見られたのに対して、EMI-TFSA@ZIF-8は228 Kまで冷却しても同様の低下は見られなかった。その結果、250 K以下においてEMI-TFSA@ZIF-8はバルクのEMI-TFSAよりも高い伝導度を示した。すなわち、MOFのマイクロ孔内にイオン液体を導入すると、イオン液体の相転移を抑制でき、低温までイオン伝導性が保たれた。ゆえに、イオン液体とMOFの複合体は、低温でも使用可能なイオン伝導体として有望である。

#### 第4章 MOF内におけるイオン液体を介したリチウムイオンの拡散

リチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタは特に重要な電気化学デバイスであるが、イオン液体をこれらのデバイスに適用するには、イオン液体中のリチウムイオンの拡散機構を理解することが重要である。申請者はリチウムイオンを含有するイオン液体をMOFの細孔中に導入し、細孔内におけるリチウムイオンの拡散を評価した。イオン液体EMI-TFSAとリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド ( $\text{LiTFSA}$ ) の混合塩 ( $\text{EMI}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$ )TFSAを作製し、これをZIF-8と混合・加熱することによって、ZIF-8の細孔内に ( $\text{EMI}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$ )TFSAを導入した ( $\text{EMI}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$ )TFSA@ZIF-8)。交流インピーダンス測定の結果、( $\text{EMI}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$ )TFSA@ZIF-8は、バルクの( $\text{EMI}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$ )TFSAよりもイオン伝導度が2桁低かった。しかしながら、 $^7\text{Li}$ 核のパルス磁場勾配NMR測定によると、( $\text{EMI}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$ )TFSA@ZIF-8とバルクの( $\text{EMI}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$ )TFSAにおける $\text{Li}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーは同等であった。この結果より、両者の $\text{Li}^+$ イオンの拡散機構は同じであり、 $\text{Li}^+$ イオンはTFSAアニオンとの溶媒和を繰り返すリレー機構によって拡散していることが示唆された。

#### (論文審査の結果の要旨)

当学位申請論文は、MOFのナノ細孔内にイオン液体を導入し、イオン液体の相転移挙動やイオン伝導性を制御した点に大きな学術的意義がある。この結果は、分子自体の構造制御によってイオン液体の物性を制御する従来の手法と異なり、MOFの特長を利用したイオン液体のナノサイズ化とホスト・ゲスト間相互作用によって、イオン液体の相転移挙動やダイナミクスを制御できることを示した最初の例である。これらの成果は、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ、燃料電池といった蓄電・発電デバイス向けのイオン伝導体として、有望な新規材料と成り得るものである。また、この新材料はイオン伝導体の他にも、触媒やガス吸収剤としても大いに期待されるものであり、本学位論文の波及効果は大きい。加えて、本論文の内容は3報が国際的な一流学術雑誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は世界の研究者から高く評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年1月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降