

## TFSI 塩を包接した共有結合性有機構造体のカチオン伝導特性

(東理大院理<sup>1)</sup>) ○雨内 大樹<sup>1</sup>、貞清 正彰<sup>1</sup>

Cation Conductive Property of Covalent Organic Frameworks Including TFSI Salts

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Daiju Amauchi,<sup>1</sup> Masaaki Sadakiyo<sup>1</sup>

Covalent Organic Frameworks (COFs) are the crystalline porous solids, which have been widely studied in many researches using their nano-sized pores. In the field of ionic conduction, highly proton ( $H^+$ )-conductive COFs have been increasingly reported, which is realized by adsorbed guest molecules. We previously reported the enhancement of ionic conduction of other cations such as  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Ca^{2+}$ , included as TFSI (Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) salts. However, detailed pictures of the guest-induced cationic conduction in the COFs is not still unclear. In this study, we conducted guest adsorption isotherms and transport number measurements to reveal the cation-conductive property of the TFSI salt-included COFs. The adsorption measurements revealed that the ionic conductivity strongly depended on the amount of guest molecules. The transport number measurements showed that the cation conduction was truly enhanced by the adsorbed guest molecules.

**Keywords :** Ionic conductor, Covalent organic frameworks

共有結合性有機構造体(COFs)は有機物からなる結晶性の多孔質固体であり、固体中のナノ細孔をイオン伝導経路として用いて、新たなイオン伝導体を開発する研究が盛んに行われている。これまでに、プロトン( $H^+$ )を電荷担体とするイオン伝導性 COF において、高イオン伝導性を示す化合物が多く報告されており、これは主に、細孔内に吸着した余剰なゲスト分子によるものであると知られている。我々はこれまでに、 $H^+$ 以外のカチオンの TFSI 塩を COF の細孔内に導入した試料を合成し、それらの試料がアセトニトリル(MeCN)など特定のゲスト分子存在下で高イオン伝導性を示すことを見出している。しかし、これらの試料について、ゲスト分子の吸着量とイオン伝導性の関係や、実際に伝播しているイオン種など、未だ明らかになっていない点が多い。

そこで本研究では、COF の細孔内に TFSI 塩を導入した試料について、そのカチオン伝導特性を詳細に明らかにすることを目的とした。母骨格として EB-COF:Br<sup>-1</sup>)を合成した後 TFSI<sup>-</sup>でイオン交換を行い、その細孔内にカチオンの塩として  $Mg(TFSI)_2$  を、母骨格の組成式あたりの当量比  $x$  で導入した試料 EB-COF:TFSI-Mg ( $x=0.00-1.50$ )を合成した。合成した試料について、MeCN などのゲスト分子の吸着等温線測定および  $Mg^{2+}$  輸率測定を行った。吸着等温線測定の結果から、母骨格への吸着が多いゲスト分子ほどイオン伝導度の上昇が大きいことが明らかになった。また、輸率測定を行った結果、カチオンである  $Mg^{2+}$  の輸率は 0.60 と求まり (Fig. 1)、細孔内のゲストに誘起された高イオン伝導性は、主に  $Mg^{2+}$  の伝播によるものであることが明らかになった。

1) Heping M. et al., J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 5897.

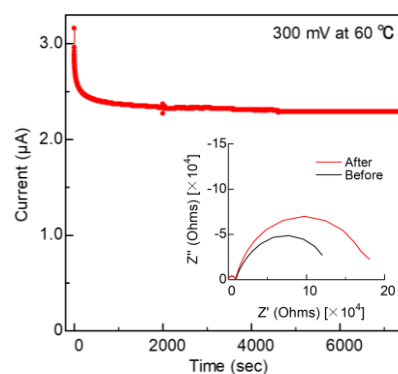


Fig.1 EB-COF:TFSI-Mg ( $x=1.00$ ) の直流分極曲線および分極前後のナイキストプロット