

## リチウムイオンからなる配位高分子の合成と構造転移、イオン伝導特性

(京都大学大学院工学研究科<sup>1</sup>・京都大学高等研究院<sup>2</sup>)○影山 こと葉<sup>1</sup>、堀毛 悟史<sup>1,2</sup>

Synthesis, structural transformation, and ionic conductivity of lithium-based coordination polymers (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Institute for Advanced Study, Kyoto University*) ○Kotoha Kageyama,<sup>1</sup>Satoshi Horike<sup>1,2</sup>

Some coordination polymers (CPs) improve the ionic conductivity in an amorphous state. These flexible conductive CP glass can be treated as a good solid electrolyte in terms of controlling the interface and improving the processability. In this work, we synthesized two kinds of CPs, LiTFSI(SN)<sub>1.5</sub> (**1**) and LiFSI(GN)<sub>2</sub> (**2**) (LiTFSI: lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiFSI: lithium bis(fluorosulfonyl)imide, SN: succinonitrile, GN: glutaronitrile). Single crystal X-ray diffraction analysis indicated that **1** was a 2D structure and **2** was a 3D structure (Fig.1). In differential scanning calorimetry measurements, glass transition behavior was shown in **1**, and a solid-solid transition peak appeared in **2**. Lithium-ion conduction values of  $1.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  for **1** and  $3.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  for **2** were obtained respectively from the AC impedance method.

**Keywords** : lithium-ion conductivity, coordination polymer, crystal structure, melt, glass

金属イオンと配位子が交互に配列した配位高分子 (CP) には、構造の柔軟性を活かし非晶質で良好なイオン伝導特性を示すものが知られる<sup>1)</sup>。この柔軟性及び非晶質性は CP を固体電解質として用いた際、界面の制御や成型加工性の向上に寄与する。本研究では二種類の配位高分子[LiTFSI(SN)<sub>1.5</sub>] (**1**)、[LiFSI(GN)<sub>2</sub>] (**2**)

(LiTFSI: リチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミド、LiFSI: リチウムビス(フルオロスルホンイル)イミド、SN: スクシノニトリル、GN: グルタロニトリル)を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果 **1** は二次元構造、**2** は三次元構造であることが分かった (Fig.1)。示差走査熱量測定から、**1** はガラス転移点 ( $T_g = -41.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) を、**2** は固体-固体相転移点 ( $T_{s-s} = -11.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) を示した。交流インピーダンス測定からリチウムイオン伝導特性を観察したところ、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$  で **1** は  $1.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、**2** は  $3.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  であった。

1) N. Ma and S. Horike, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 3, 4163–4203

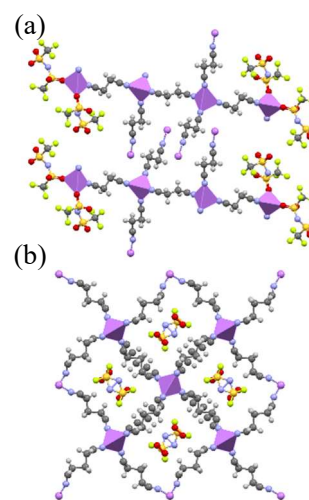


Fig.1 Crystal structures of (a) [LiTFSI(SN)<sub>1.5</sub>] (**1**) and (b) [LiFSI(GN)<sub>2</sub>] (**2**)