

マグネシウムイオンを導入したアニオン性共有結合性有機構造体の合成

(東理大院理¹⁾ ○福田 純平¹・貞清 正彰¹

Synthesis of an Anionic Covalent Organic Framework Including Magnesium Ion (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Jumpei Fukuda,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Recently, solid-state ionic conductors have been extensively studied for potential application in solid electrolytes. We have focused on ionic conduction in nanopores of covalent organic frameworks (COFs). In this work, we aimed to create a novel single magnesium ion conductor with COFs. We chose TfpPa-SO₃H as the mother framework and it was synthesized according to a previous report. Magnesium ions were introduced into the pores of the COF through an ion-exchange reaction. Structure and ionic conductivity of the compound were evaluated by X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption, SEM-EDS, and alternating current impedance measurements. The results confirmed that TfpPa-SO₃Mg_{0.5} was successfully synthesized. Ionic conductivity measurements indicated that the conductivity of the anionic COF is relatively lower than that of cationic COF.

Keywords : Ionic Conductor; Covalent Organic Framework; Magnesium Ion

固体イオン伝導体は、電池や化学センサなど多様な分野への応用が期待されることから盛んに研究が行われているが、マグネシウムイオン (Mg²⁺) のような二価イオンの高イオン伝導体の報告例は極めて少ない。本研究では、新たな二価イオン伝導体として、Mg²⁺伝導体の創出を試みた。固体中でのイオン伝導にはイオンが伝播するための空隙が必要だが、我々は共有結合性有機構造体 (COF) の有するナノ細孔に注目した。先行研究により、電気的にカチオン性の骨格を持つ COF にマグネシウム塩を包接した化合物が高い伝導度を発現することが確認されているが、骨格の電荷が Mg²⁺伝導にどのように寄与するかは未だ不明である。本研究では、Mg²⁺を有するアニオン性の骨格構造を持つ COF の創出を試み、骨格の電荷が Mg²⁺伝導に与える影響を明らかにすることを目的とした。母骨格としてアニオン性の骨格を持つ TfpPa-SO₃H を選択し、既報²⁾に従い合成した。得られた TfpPa-SO₃H を用いてイオン交換法により Mg²⁺を細孔内部に導入し、その試料を TfpPa-SO₃Mg_{0.5} (図 1) とした。合成した試料は、粉末 X 線回折、窒素吸着等温線、走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光 (SEM-EDS)、および交流インピーダンス測定等により、その構造およびイオン伝導性の評価を行った。種々の測定の結果、TfpPa-SO₃Mg_{0.5} の細孔内に Mg²⁺が導入されていることがわかり、イオン伝導度測定の結果から、カチオン性 COF を用いた場合よりも低いイオン伝導度を示すことが明らかとなった。

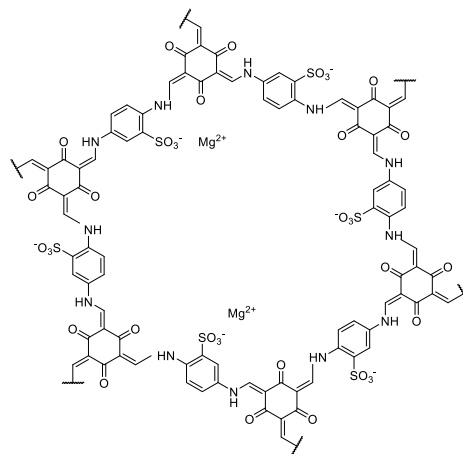


図 1. TfpPa-SO₃Mg_{0.5} の構造

1) 雨内大樹, 貞清正彰, 日本化学会第 102 春季年会 2022 年 3 月 23 日

2) W. Jiang, D. Peng et al., *ACS Omega* **2020**, 5, 49, 32002-32010.