マグネシウム塩を包接した中性共有結合性有機構造体の合成とイオン伝導性

（東理大院理 [1]）○福田 純平 [1]・貞清 正彰 [1]

Synthesis and Ionic Conductivity of a Neutral Covalent Organic Framework Including Magnesium Salt

([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Jumpei Fukuda,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Solid-state ionic conductors have been widely studied for important applications such as batteries and chemical sensors. There are many reports of high ionic conductivity of monovalent cations, while few reports on divalent cation conduction. In this work, we attempted to create a novel magnesium ion conductor (Mg^{2+}) as the divalent ionic conductor. Since efficient migration of the ionic carrier needs some space in solid, we have focused on employing porous covalent organic frameworks (COFs) as ion-conducting pathways. Previously, we reported that a cationic COF incorporating magnesium salt of $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = (trifluoromethanesulfonyl)imide) inside the pores showed superionic conductivity over 10^{-3} Scm^{-1} at room temperature. However, it is still unclear that how the charge of the host framework influences on the ionic conductivity. Therefore, we examined the ionic conductivity of a neutral COF incorporating the magnesium salts. Measurements revealed that the prepared sample showed superionic conductivity comparable to the cationic COF.

Keywords : Ionic conduction; Covalent organic framework; Magnesium ion

我々は次世代二次電池電解質として重要な新規マグネシウムイオン伝導体の開発を行っている。中でも、イオンを伝播させるための空隙を持つ化合物として、共有結合性有機構造体（COFs）などの多孔性材料に注目して研究を行っている。これまでに、カチオン性の骨格を持つ COF の細孔内にマグネシウム塩である $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = (trifluoromethanesulfonyl)imide)を導入した化合物が室温で 10^{-3} S cm^{-1} 程度の高イオン伝導性を示すことを見出している。しかし、伝導経路となる骨格構造の電荷がイオン伝導性におよぼす影響については不明であった。そこで本研究では、電気的に中性な骨格を有する COF の細孔内に同様にマグネシウム塩を包接した化合物を合成し、そのイオン伝導度を評価した。母骨格には図 1 に示す COF-V を選択し、既報[1)]に従い合成した COF-V の細孔内に含浸法を用いて $Mg(TFSI)_2$ を導入し、COF-V⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_x$ (x = 0.00 ~ 2.50)を合成・同定した。交流インピーダンス測定によりイオン伝導度を評価したところ、特にアセトニトリル蒸気流通下にて、室温で 10^{-3} S cm^{-1} 程度の超イオン伝導性を示すことがわかり、先行研究であるカチオン性 COF と同様に、中性骨格の COF の細孔内においても高イオン伝導性が発現することがわかった。

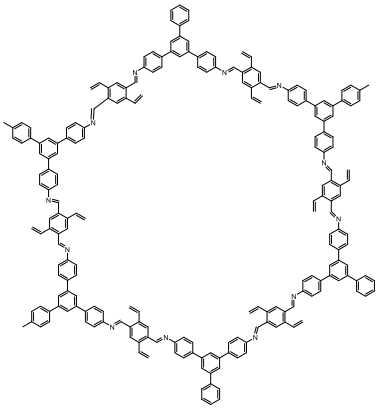

Fig.1 Structure of COF-V

1) Qi Sun, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2786–2793

© The Chemical Society of Japan