

有機構造体を用いたイオン伝導体合成  
Synthesis of ion conductive covalent organic frameworks

京都大学高等研究院物質－細胞統合システム拠点 堀毛悟史

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、共有結合から組み上がる有機の結晶性高次元構造体 (Covalent organic framework, COF と呼ぶ) の構造推定、シミュレーションを行った。対象とした COF はポリエチレンオキシド (PEO) が内部に修飾されたヒドラジン系の構造体であり、下図にその合成スキームを示している。それぞれ粉末 X 線回折測定より回折ピークのアサインを行った。そのデータをもとに、下記の要領で構造推定を検討した。

合成した COF は二次元構造を有するヘキサゴナル構造であることが推定されたため、過去のレポートを参考にし、空間群  $P3$ , セルパラメータ  $a = b = 29.00 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.00 \text{ \AA}$  と設定し、Material Studio Reflex Plus module を用いて開始した。ミスリードを防ぐため、始めは空間群を  $P1$  に落とし、その後好適化において Material Studio Forcite molecular dynamics module (Universal force fields) を用いて検討を行い、最後は Pawley フィッティングで最適化したところ、 $a = b = 29.5499 \text{ \AA}$  and  $c = 3.7737 \text{ \AA}$ ,  $Rwp$  of 1.80% and  $Re$  of 2.00% とよい収束を示し、実験の粉末 X 線回折結果とも良い一致を示した。以上の検討により、全体の結晶構造を高精度で推定することができた。この構造は他にガス吸着測定や固体 NMR などから多角的にその信頼性を検討し、間違いがないことを確かめている。この構造体にリチウム塩 (LiTFSI) を導入し、その固体材料のイオン伝導特性を測定すると、PEO 由来のリチウムイオンホッピングが観察され、 $200^\circ\text{C}$  において  $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  のイオン伝導度を示すことがわかった。

発表論文 (謝辞あり)

発表論文 (謝辞なし)

Zhang, G., Hong, Y. L., Nishiyama, Y., Bai, S., Kitagawa, S. & Horike, S. Accumulation of Glassy Poly(ethylene oxide) Anchored in Covalent Organic Framework as Solid-state  $\text{Li}^+$  Electrolyte. J. Am. Chem. Soc. 141, 1227-1234 (2019).