

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02032

研究課題名(和文)液体の分子運動性が導入された結晶性有機構造体の合成と動的機能

研究課題名(英文) Synthesis and functions of covalent-organic frameworks having dynamic functional groups

研究代表者

堀毛 悟史 (HORIKE, SATOSHI)

京都大学・高等研究院・准教授

研究者番号：70552652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：固体状態で内部に高い運動性を有する物質はイオン伝導体として働くことが期待される。リチウム二次電池や燃料電池に不可欠であるイオン伝導体=電解質の開発を目的に、材料設計を行った。高い運動性を有する長鎖置換基を持つ、結晶性有機構造体(Covalent Organic Framework, COF)の系統的合成を行い、その置換基のダイナミクスに基づくイオン伝導性を評価した。リチウムイオン伝導やプロトン伝導を示す置換基や分子導入を行い、高いイオン伝導特性を得た。またその伝導機構や物質の持つダイナミクスを分光やX線によって解析し、構造とイオン伝導特性の相関を明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石燃料に代わるエネルギー源として二次電池や燃料電池の性能向上がますます望まれている。これら電気デバイスの性能において、リチウムイオンや水素イオンなど、イオンを伝導する固体電解質材料が必要である。本研究では有機物からなる高次構造材料を用い、その内部に高い運動性を持つ部位を導入し、新たなイオン伝導性材料を合成した。これらは高いイオン伝導度や幅広い作動温度などを兼ね備え、新たな電池システムの設計において有望な材料であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Materials with high internal mobility in the solid state are expected to act as ionic conductors. We have designed materials for the development of ionic conductors (i.e., electrolytes), which are indispensable for lithium secondary batteries and fuel cells. Covalent organic frameworks (COFs) with long-chain substituents having high mobility were systematically synthesized, and their ionic conductivity based on the dynamics of the substituents was evaluated. Substituents and guest molecules were introduced into the COFs, which exhibit lithium and proton conduction, and high ionic conductivity was obtained. We have also analyzed the conduction mechanism and the dynamics of the material by spectroscopy and X-rays, and clarified the correlation between the structure and the ionic conduction properties.

研究分野：無機化学、錯体化学、固体イオニクス、ガラス

キーワード：イオン伝導 結晶性有機構造体 プロトン

## 1. 研究開始当初の背景

結晶性を有する共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework, 以後 COF) は近年急激に発展しており、様々な結合を利用した高次構造が報告されている。その多くは多孔性を有し、高い比表面積や化学特性を制御できることから、吸着材や不均一触媒などの検討が行われてきた。一方、高い空隙率を有すること、また構造内部に様々な置換基を高密度に導入できることから、多孔性材料以外の用途も期待が持たれてきた。しかし COF が作るチャンネルの内部を機能性部位で十分に満たすことによる新たな機能はほとんど行われてこなかった。この背景のもと、本研究では COF の内部空間に高い運動性を有する置換基を充填し、その共同的な運動性を利用した機能性物質の創出を目指した。

## 2. 研究の目的

固体中において内部で高い運動性を実現できれば、特に輸送機能 (電子輸送、イオン輸送、物質輸送) が期待できる。本研究では COF 内部の置換基の運動性を用い、特にイオン伝導特性の実現を目的とした。リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ )、プロトン ( $\text{H}^+$ ) を固体中で輸送・伝導する材料は二次電池や燃料電池の電解質として働く。高いイオン伝導と材料としての成形加工性を兼ね備えれば、セラミックスでは難しい柔らかい電解質として機能することが期待される。

## 3. 研究の方法

COF は二次元構造あるいは三次元構造に分けられるが、二次元構造のほうがポピュラーであり、また内部空間における置換基制御が容易である。そのため二次元構造をターゲットとして利用した。イミン結合からなる二次元 COF は構造が安定であり、ハニカム状の二次元細孔 (細孔径数 nm) を形成する。そのチャンネル内部に高密度のイオンホッピング置換基およびドーパントを導入することで、イオン伝導性の発現を狙った。本研究の方法は特に以下の 3 つについて実施した。

(1) 置換基として長鎖ポリエチレングリコール (PEG) を有する COF の合成、およびその内部における  $\text{Li}^+$  伝導性の評価

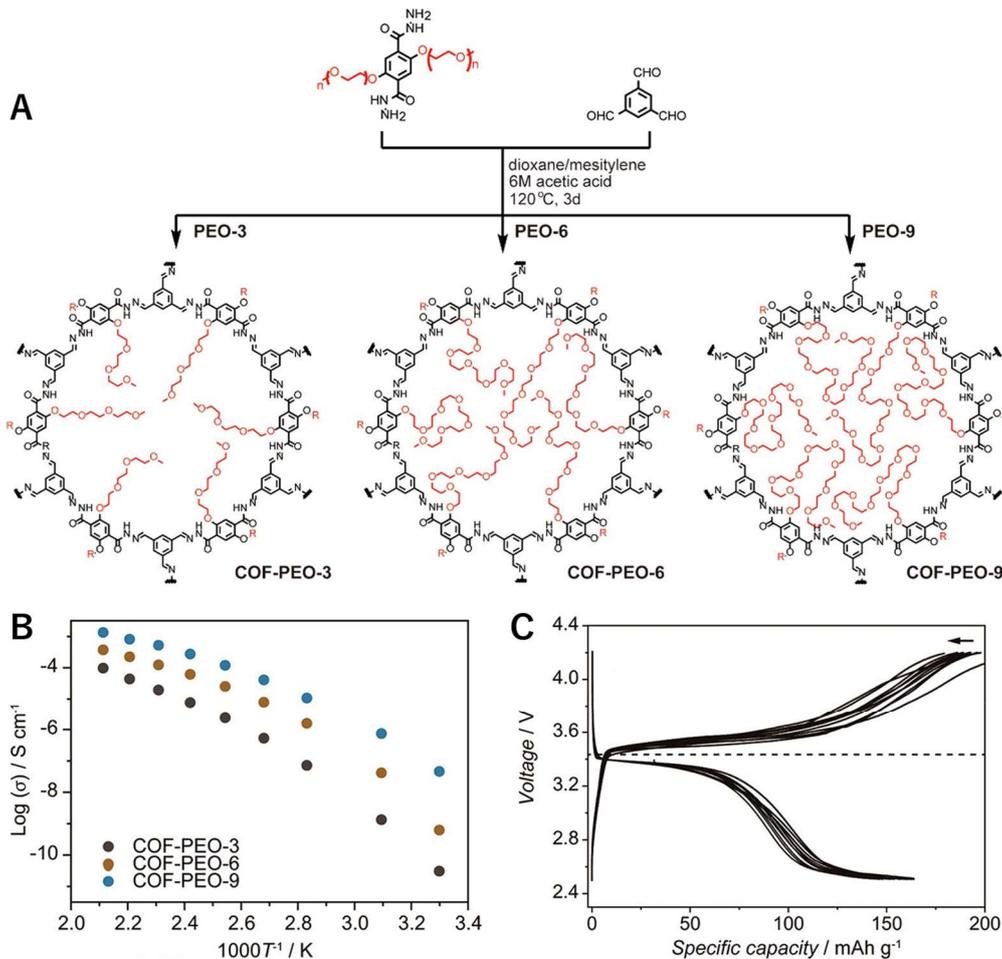
(2) 置換基としてパーフルオロアルキル基を有する COF の合成、およびその内部における  $\text{H}^+$  伝導性の評価

(3) 上記 1,2 で得られるイオン伝導性 COF の構造や熱安定性の評価

イオン伝導度測定は交流インピーダンス測定、また  $\text{Li}^+$  伝導体についてはリチウム金属を用いたハーフセルコイン電池を用いた電解質特性評価を行った。 $\text{H}^+$  伝導体については無加湿環境における伝導性を評価し、COF 内部の運動のみで発現する伝導特性について検討した。構造解析と熱安定性には放射光も含めた温度可変 X 線回折、固体 NMR、熱分析 (TGA、DSC)、IR 等を用い実施した。

## 4. 研究成果

長鎖ポリエチレングリコール (PEG) 鎖を有するモノマーを合成し、アルデヒドと反応させ、イミン結合で連結させることによって、十分高分子化した COF の合成を行った (Fig 1A)。PEG ユニットが 3,6,9,12 のモノマーを用いると、長さ 9 までは COF の結晶構造を形作ることが粉末 X 線回折、IR、DSC 等解析よりわかった。なおユニットが 12 の PEG を利用した場合は、非晶質のゲル状の物質が得られ、IR 測定などから十分なイミン結合が形成されておらず、置換基が大きすぎるのがその原因と推定した。得られた COF の熱安定性を TG により測定すると、 $300^\circ\text{C}$  以上まで安定であることが分かった。一方で固体 NMR 測定を行うと、フリーのモノマーは存在せず、十分なネットワークが構築されていること、また内部の PEG 部位が比較的高い運動性を有すると同時に、それらは COF の骨格に近い箇所に局在化していることがわかった。これら COF に  $\text{LiPF}_6$  や  $\text{LiTFSI}$  などのリチウム塩を液相法によって導入したところ、結晶性が低下し、全体構造に変化があることが示唆された。なおこの  $\text{Li}^+$  導入 COF に対してクラウンエーテルを液相で共存させたところ、 $\text{Li}^+$  の脱離が起こり、結晶構造は回復する。次に  $\text{Li}^+$  伝導特性の評価を行ったところ、室温においては  $\text{Li}^+$  伝導は低いものの、温度を上げることで上昇し、 $100^\circ\text{C}$  以上では  $10^{-4} \text{ S/cm}$  の高い伝導度を示すことが明らかとなった (Fig 1B)。これら  $\text{Li}^+$  伝導性構造を固体電解質として Li 全固体電池を作成し、その充放電特性測定を行ったところ (Fig 1C)、高い開回路電圧と良好なサイクル特性を示す電池として作動することがわかった。



**Figure 1 | (A) 異なるPEG鎖を有するCOFの合成と構造スキーム (B) それぞれのLi<sup>+</sup>伝導特性 (C) COF電解質を用いた全固体Li電池特性**

次に COF の内部に運動性の高い長鎖置換基を導入するという、初年度の合成戦略を拡張し、パーフルオロアルキル基を高密度で導入し、イミン結合からなる COF の合成、およびプロトン (H<sup>+</sup>) 伝導性の評価を行った。パーフルオロアルキル鎖の長さが異なる三種類の COF を合成し (Fig. 1A)、その構造や動的評価を X 線回折、DSC、固体 NMR から行った (Fig. 1B-1D)。その結果、温度を上げることでよりそれら導入置換基が等方的な運動を示すことが分かった。この結果をもとに、リン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) を浸漬法によって内部に導入し、得られた固体材料の H<sup>+</sup>伝導度を測定したところ、無加湿かつ 100°C 以上で 10<sup>-2</sup> S/cm 以上の高い伝導度を安定に示すことが分かった (Fig. 1E-1G)。またこれら COF は動的粘弾性測定から、一般的な H<sup>+</sup>伝導性無機材料と比べて大幅に低いヤング率を有することも確認され、それを踏まえ膜化を実施した。2 年目-3 年目においては、合成した COF の構造解析およびダイナミクス解析にも注力した。Li<sup>+</sup>および H<sup>+</sup>伝導を示すイミン結合からなる二次元 COF において、高速 MAS (80kHz) を用いた <sup>1</sup>H 固体 NMR 測定を行ったところ、ドーピングした Li<sup>+</sup>塩や H<sup>+</sup>伝導を担う酸が COF の置換基からみて 1 nm 以下の近傍に存在していることが分かった。またダイナミクスを理解するため、交流インピーダンス測定に加え、ラマン分光およびテラヘルツ分光を実施し、COF の構造自体の揺らぎについての検討を行った。Li<sup>+</sup>伝導や H<sup>+</sup>伝導を担う置換基やドーパントの導入により COF の構造揺らぎは大きく変化し、特に Li 塩を導入した際は COF 内部の置換基と強く相互作用することにより、主鎖の揺らぎはより抑えられることが示唆された。一方で H<sup>+</sup>伝導を担う H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> などのキャリアは COF 内部においても高いダイナミクスを保持し、その運動性はある一定のドーピング量に達すると飽和することが分かった。これら成果より、高いイオン伝導性を有する COF においては、導入した置換基が適切な密度と運動性を両立する適切なサイズの細孔と、ドーパントが占有する体積比率、そしてそれぞれの相互作用が特に効果的に働くことを確認した。

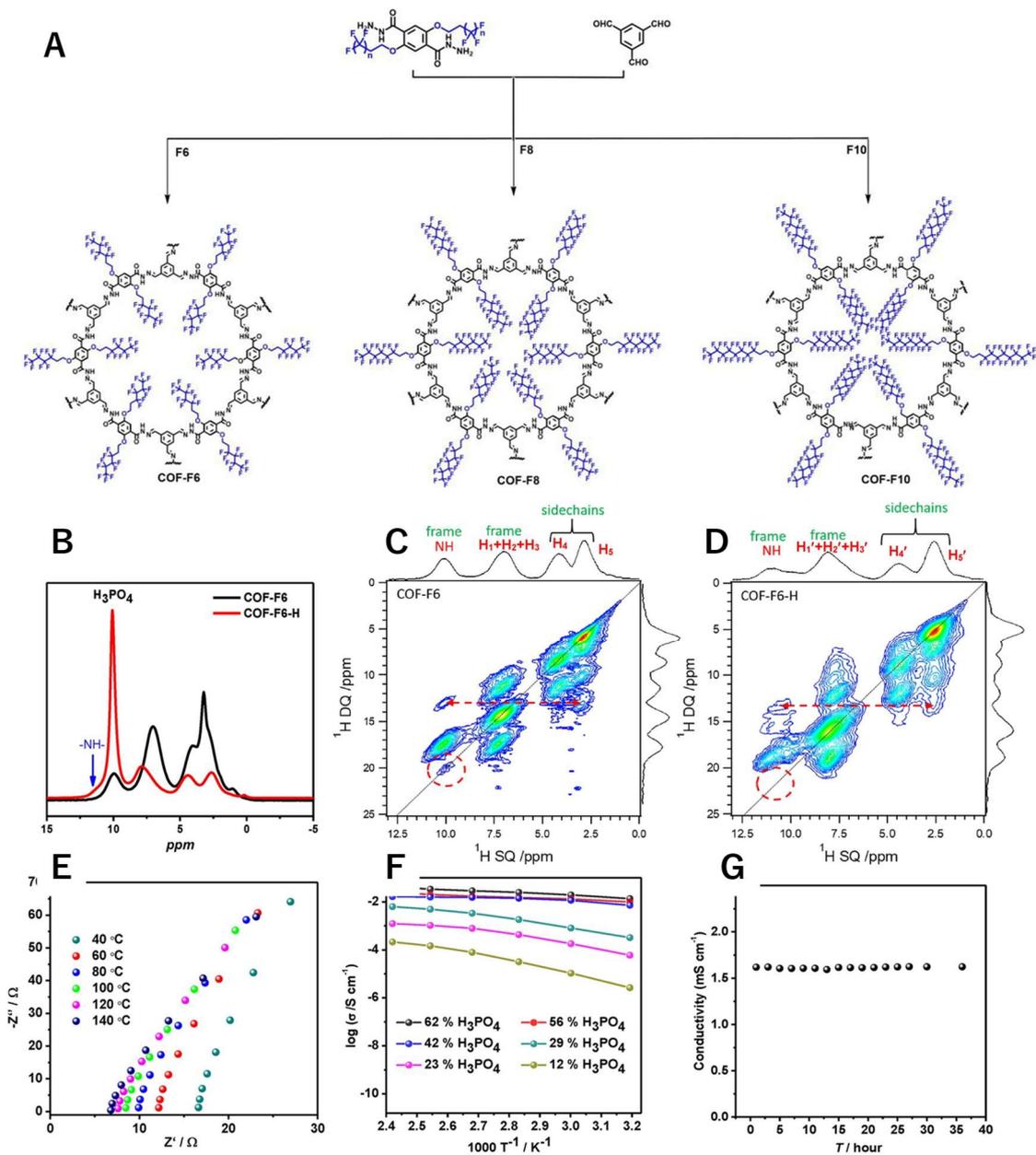


Figure 2 | (A) 異なるパーフルオロ鎖を有するCOFの合成と構造スキーム (B) リン酸導入前後の固体 $^1\text{H}$  NMR (C) リン酸導入前 (D) 導入後の $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DQ NMR (E)  $\text{H}^+$ 伝導特性 (F) リン酸導入量を変えたときの $\text{H}^+$ 伝導特性 (G)  $\text{H}^+$ 伝導の安定性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zhang Gen, Hong You-lee, Nishiyama Yusuke, Bai Songyan, Kitagawa Susumu, Horike Satoshi	4. 巻 141
2. 論文標題 Accumulation of Glassy Poly(ethylene oxide) Anchored in a Covalent Organic Framework as a Solid-State Li+ Electrolyte	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1227 ~ 1234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b07670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagarkar Sanjog S., Kurasho Haruna, Duong Nghia Tuan, Nishiyama Yusuke, Kitagawa Susumu, Horike Satoshi	4. 巻 55
2. 論文標題 Crystal melting and glass formation in copper thiocyanate based coordination polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5455 ~ 5458
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc02172h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lee Jet-Sing M., Sarawutanukul Sangchai, Sawangphruk Montree, Horike Satoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Porous Fe-N-C Catalysts for Rechargeable Zinc-Air Batteries from an Iron-Imidazolate Coordination Polymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 4030 ~ 4036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.8b05403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Lee Jet-Sing M., Fujiwara Yu-ichi, Kitagawa Susumu, Horike Satoshi	4. 巻 31
2. 論文標題 Homogenized Bimetallic Catalysts from Metal/Organic Framework Alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 4205 ~ 4212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b01093	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Itakura Tomoya, Matsui Hiroshi, Tada Tomofumi, Kitagawa Susumu, Demessence Aude, Horike Satoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 The role of lattice vibration in the terahertz region for proton conduction in 2D metal-organic frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1538 ~ 1541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC05757A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Das Chinmoy, Ogawa Tomohiro, Horike Satoshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Stable melt formation of 2D nitrile-based coordination polymer and hierarchical crystal-glass structuring	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8980 ~ 8983
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03691A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wu Xiaowei, Hong You-lee, Xu Bingqing, Nishiyama Yusuke, Jiang Wei, Zhu Junwu, Zhang Gen, Kitagawa Susumu, Horike Satoshi	4. 巻 142
2. 論文標題 Perfluoroalkyl-Functionalized Covalent Organic Frameworks with Superhydrophobicity for Anhydrous Proton Conduction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14357 ~ 14364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c06474	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Lee Jet-Sing M., Kurihara Takuya, Horike Satoshi	4. 巻 32
2. 論文標題 Five-Minute Mechanosynthesis of Hypercrosslinked Microporous Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7694 ~ 7702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c01726	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shan Zhen, Wu Xiaowei, Xu Bingqing, Hong You-lee, Wu Miaomiao, Wang Yuxiang, Nishiyama Yusuke, Zhu Junwu, Horike Satoshi, Kitagawa Susumu, Zhang Gen	4. 巻 142
2. 論文標題 Dynamic Transformation between Covalent Organic Frameworks and Discrete Organic Cages	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 21279 ~ 21284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

#### 8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
タイ	VISTEC			
中国	Nanjing Univ. of Science and Technology			