

共有結合性有機構造体に包接されたキャリアの イオン伝導機構の解明

¹名大院・理, ²名大WPI-ITbM, ³北陸先端科学技術大学院大学, ⁴早大理工研, ⁵早大先進理工, ⁶JST-CREST, ⁷京大ESICB, ⁸Oak Ridge National Laboratory
○林拓¹, 土方優^{1,2}, 江東林³, 西村好史⁴, 中井浩巳^{4,5,6,7}, Stephan Irle⁸

Investigation of ion conductive mechanisms of carriers in covalent organic frameworks

○Taku Hayashi¹, Yuh Hijikata^{1,2}, Donglin Jiang³, Yoshifumi Nishimura⁴, Hiromi Nakai^{4,5,6,7},
Stephan Irle⁸

¹Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ. ²WPI-ITbM, Nagoya Univ. ³JAIST ⁴RISE, Waseda Univ. ⁵Sch. Advanced Sci. Eng., Waseda Univ. ⁶JST-CREST ⁷ESICB, Kyoto Univ. ⁸ORNL

【Abstract】 Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline porous polymers consisting of organic molecules connected by covalent bonds. They can show ion conductivity when ion carriers are introduced into their pores and have been proposed as electrode-active materials in batteries and fuel cells. However, besides the lack of systematic design guidelines for COFs with high conductivity, the ion conduction mechanism and effects of the frameworks are still unclear. We therefore attempted to reveal the conduction mechanism using quantum mechanical molecular dynamics (MD) simulations. We employed the combination of density-functional tight-binding (DFTB) and divide-and-conquer (DC) methods, named DC-DFTB to perform long time simulations of large systems to analyze ion conduction mechanisms in a proton-conductive COF using imidazole as the ion carrier and an anion-conductive COF using water as the ion carrier. We will discuss the ion conduction mechanisms in the COFs, and effects of the frameworks on the mechanisms.

【序】

近年、電池や燃料電池の性能向上のため、高いイオン伝導性と熱的・化学的安定性を兼ね備えた電解質の開発が求められている。最近では共有結合性有機構造体 (COF) を用いたイオン伝導系が注目されてきている。COF は有機分子が共有結合を介して形成した結晶性多孔性物質であり、細孔内にイオンキャリア分子を導入することでイオン伝導性を示すという報告がなされている。COF は化学的安定性が高い上、骨格を構成するユニットやゲスト分子の多様な選択が可能であり、設計の自由度が高いことから伝導度と安定性の高い新たな電解質として期待されている。その一方で、高い伝導性を示す COF の設計指針は未解明である。さらに、COF 空間内部におけるキャリア分子の伝導機構や、COF 骨格が伝導機構に与える影響についても未だ明らかになっていない。機構解明には COF 骨格およびゲスト分子の原子レベルでのダイナミクスが重要であるが、実験によって得られる情報は限られている。本研究では、量子化学シミュレーションを用いて伝導機構の解明を行った。

【計算方法】

キャリア分子と骨格の両方のダイナミクスを考慮した伝導機構の解明には、1000原子以上を含む大規模系に対する十分に長時間のシミュレーションが必要である。そこで、計算コストが低く高速計算が可能な量子化学的手法として、Density-Functional Tight-Binding (DFTB) 法と Divide-and-Conquer (DC) 法を組み合わせた DC-DFTB 法を選択し、量子化学計算を用いた Molecular Dynamics (MD) シミュレーションを行った。[1] 計算対象の系としては、イミダゾールをキャリア分子とするプロトン伝導性 COF (Fig. 1a) と、水をキャリア分子とするアニオン伝導性 COF (Fig. 1b) を選択した。[2] これらの COF は 2 次元状構造の積層集積体であり、1 次元の細孔を有する。本研究では周期境界条件のもとで、プロトン伝導性 COF とアニオン伝導性 COF について実験における測定温度である 403 K と 353 K でそれぞれ DC-DFTB-MD シミュレーションを行った。プロトン伝導性 COF では、プロトンを一つ追加した系での検討を行った。

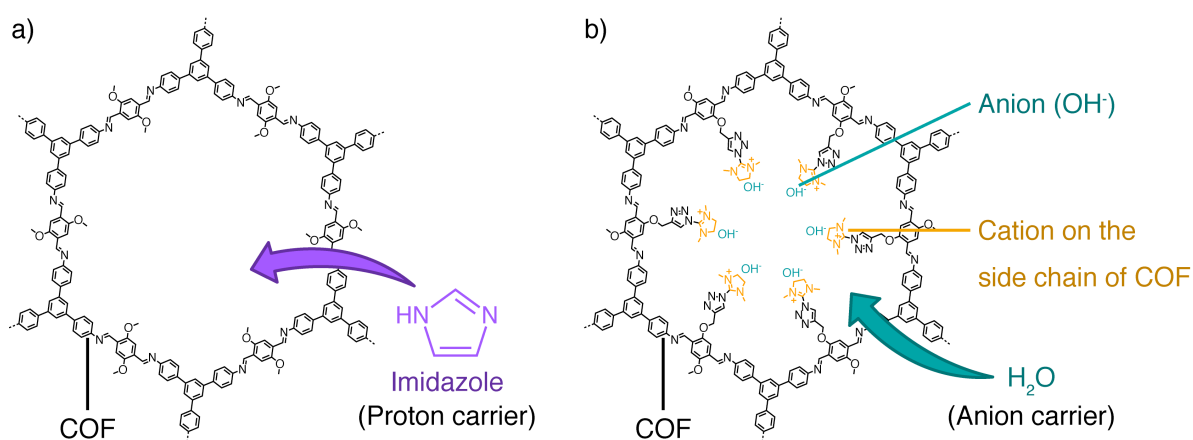


Fig. 1. a) Scheme of the Proton-conductive COF. b) Scheme of the Anion-conductive COF.

【結果・考察】

COF 中におけるキャリア分子の分散に基づく vehicle 機構と、キャリア分子間のプロトン移動に基づく Grotthuss 機構について解析した。キャリア分子の平均二乗変位 (MSD) の時間変化を Fig. 2 に示す。この傾きから得られた拡散係数はプロトン伝導性 COF では $1.39 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 、アニオン伝導性 COF では $1.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ となった。後者の値は純粋な水の拡散係数 $6.59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ より小さく [3]、COF の細孔内で水分子の分散が制限されたことが示唆される。また、キャリア間のプロトン移動頻度はプロトン伝導性 COF では 95 ps 中に 2 回、アニオン伝導性 COF では 27 ps 中に 66 回と、系によって大きく異なることが確認された。

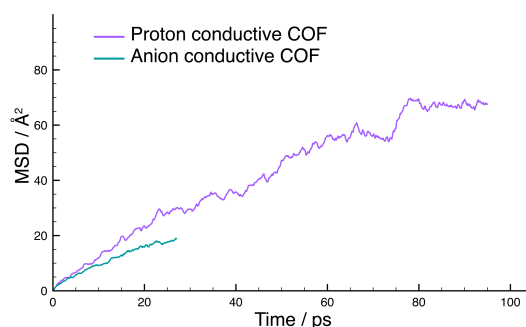


Fig. 2. MSD of the Carrier Molecules in the COFs.

【参考文献】

- [1] H. Nishizawa *et al.*, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016).
- [2] H. Xu *et al.*, *Nat. Mater.* **15**, 722 (2016)
- [3] A. J. Eastale *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 1091 (1989)