

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05089

研究課題名（和文）マグネシウムイオン含有配位高分子におけるゲスト誘起超イオン伝導現象の機構解明

研究課題名（英文）Study on Mechanism of Guest-Induced Superionic Conduction of Magnesium Ion in Metal-Organic Frameworks

研究代表者

貞清 正彰 (Sadakiyo, Masaaki)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・准教授

研究者番号：40635885

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、マグネシウムイオン含有配位高分子におけるゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導現象について、その発現機構を解明することを目的としたが、マグネシウムイオン含有配位高分子のイオン伝導度のゲスト分子のサイズ依存性、およびマグネシウムイオン含有配位高分子のイオン伝導度のホスト骨格の細孔（伝導経路）のサイズ依存性、を明らかにすることにより、ゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導の発現機構を強く支持する実験的な証拠を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、ゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導の発現機構を強く支持する実験的な証拠が複数得られた。これは、従来性の固体では起こり得ないものであり、配位高分子を母体として用いることで、新たな高マグネシウムイオン伝導体を創出できることを示したという点で、重要な学術的意義を持っている。また、温和な温度条件において固体中で高マグネシウムイオン伝導性を発現するための一つの手法が明確となったことで、今後、更なる新規イオン伝導体の創出を通じて二次電池材料等への応用も期待できることから、重要な社会的意義を持った研究成果であると言える。

研究成果の概要（英文）：We tried to elucidate the mechanism of guest-induced super magnesium ion conduction in metal-organic frameworks (MOFs). We successfully obtained the experimental evidences that strongly support the proposed mechanism. The the size dependence of guest molecules on the ion conductivity, as well as the size dependence of the MOF's pores on the ion conductivity, were clearly revealed.

研究分野：無機化学

キーワード：配位高分子 イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

近年、資源量の豊富なマグネシウムイオン (Mg^{2+}) を利用した二次電池の開発が期待されているが、常温において、二価イオンであるマグネシウムイオンがキャリアとなり、実用領域の超イオン伝導性を示す固体材料は報告されていない。これは、マグネシウムイオンが隣接アニオンとの強い静電相互作用により、固体中では低い移動度しか示さないことに起因していると考えられている。しかし、どのような手法を用いればこの問題が解決し、高い移動度を持つマグネシウムイオンキャリアが固体内で生成するのか、という点に関しての学術的知見は不足していた。

他方、配位高分子 (PCP または MOF) は有機配位子と金属イオンからなる設計性に優れた結晶性固体であり、規則的なナノ細孔を有している。これまでに、配位高分子のナノ細孔をイオン伝導経路として用いることにより、プロトンや水酸化物イオンなどの一価イオンをキャリアとするイオン伝導体が数多く報告され、 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の超イオン伝導性を示す化合物の合成法や、それらのイオン伝導性の発現機構が明らかにされてきた。しかしこれまでに、マグネシウムイオン伝導性配位高分子の報告例は限られており、そのイオン伝導度も高くない上、イオン伝導機構に関する知見、および高イオン伝導性発現への設計指針も明らかにされていなかった。

我々はこれまでに、多孔性材料である配位高分子を用いた新規なマグネシウムイオン伝導体の開発に取り組んできた。その中で、マグネシウムイオンを一次元細孔内に含有する配位高分子において、試料をゲスト分子の有機蒸気に曝すことにより、そのイオン伝導度が劇的に上昇する、ゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導現象を見出した。配位高分子をゲスト分子の蒸気に曝露することによりそのイオン伝導度が劇的に上昇する現象は、これまでにプロトン伝導性配位高分子などで多く観測され、その機構解明が進んでいた。一方で、ゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導については、その詳細な発現機構は不明であり、その機構に関する知見が得られれば、更なる高イオン伝導度を示すマグネシウムイオン伝導材料の開発が可能になると期待された。

2. 研究の目的

本研究では、マグネシウムイオン含有配位高分子におけるゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導現象について、その発現機構を解明することを目的とした。具体的には、ゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導の発現機構について、我々が提唱している「細孔内のマグネシウムイオンがゲスト分子と配位性のイオンキャリアを形成することにより静電相互作用が抑えられ、マグネシウムイオンの移動度が向上する」という仮説について、これが正しいかどうかを実験的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

イオンキャリアがマグネシウムの錯体である場合、そのサイズは配位するゲスト分子に依存する。また、通常のイオンのイオン半径より圧倒的に大きいため、イオン伝導度は、イオンキャリアが通過する伝導経路のサイズにも強く依存すると予想される。そこで本研究では、ゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導の発現機構について検証するため、以下の2つの点に着目して研究を行った。

(1) マグネシウムイオン含有配位高分子のイオン伝導度について、導入するゲスト分子のサイズ依存性を明らかにする。

(2) マグネシウムイオン含有配位高分子のイオン伝導度について、ホスト骨格の細孔 (伝導経路) のサイズ依存性を明らかにする。

マグネシウムイオンを含有した同じ骨格を用いて、イオン伝導度のゲスト分子サイズ依存性を評価した。また、次元性・細孔サイズが異なる配位高分子に同様にマグネシウムイオンを包接した化合物を合成し、そのイオン伝導度を系統的に比較した。

4. 研究成果

マグネシウムイオン含有配位高分子のイオン伝導度のゲスト分子のサイズ依存性を明らかにするために、Mg-MOF-74 にマグネシウム塩である $Mg(\text{TFSI})_2$ ($\text{TFSI}^- =$ ビストリフルオロメタンスルホニルイミド) を導入した配位高分子 $Mg\text{-MOF-74} \supset \{Mg(\text{TFSI})_2\}_{0.15}$ (図 1 上) において、有機ゲスト分子の蒸気を導入し、イオン伝導度を測定した (図 1 下)。その結果、イオン伝導度は概ねゲスト分子の分子サイズに依存することがわかった。分子サイズの大

きな炭酸プロピレン (PC) や炭酸ジエチル (DEC) の蒸気存在下ではほとんどイオン伝導性を示さないのに対し、分子サイズの小さな MeOH, EtOH, MeCN の蒸気存在下では、室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高イオン伝導性を示した。中でも、最適なゲスト分子である MeOH の蒸気存在下では、最大で $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の超イオン伝導性を室温で示すことを明らかとした。極性やプロトン性など、ゲスト分子の基礎的物性を考慮したところ、ゲスト分子の分子サイズに最も相関性が見られたことから、分子サイズがゲスト誘起マグネシウムイオン伝導における主要な因子の一つであることを明らかにすることができた。これは、当初提唱されたゲスト誘起マグネシウムイオン伝導の発現機構を支持するものであり、ゲスト分子のマグネシウムイオンへの配位により高イオン伝導性が発現していることを強く示唆する結果が得られた。

次に、ホスト骨格の細孔のサイズや次元性がどのようにイオン伝導度に影響しているかを明らかにするため、小口径の一次元細孔を持つ上述の Mg-MOF-74 と、細孔の次元性とサイズが大きく異なる、大口径の三次元細孔を有する MIL-101 を母骨格として用いたマグネシウムイオン含有配位高分子 MIL-101 \rightarrow {Mg(TFSI) $_2$ } $_{1.6}$ を合成し (図 2 上) そのイオン伝導度を評価した。様々なゲスト分子の蒸気下でイオン伝導度を評価した結果 (図 2 上) Mg-MOF-74 の場合と同様、そのイオン伝導度は概ね導入するゲスト分子の分子サイズに依存することがわかった。一方で、最適な環境におけるイオン伝導度は大きく異なり、最適なゲスト分子である MeCN の蒸気下では、最大で $1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の超イオン伝導性を室温で示すことを明らかとした。これは、マグネシウム含有結晶性固体の中で最高値であった。また、吸着等温線測定とイオン伝導度の分圧依存性測定より得られるイオン伝導度の吸着分子数依存性 (図 2 下) より、含有したマグネシウムイオンがゲスト分子と概ね 6 配位錯体を形成する前後でイオン伝導度が劇的に上昇することがわかった。さらに、赤外吸収分光より、MeCN 蒸気下では MeCN がマグネシウムイオンに配位した構造であることがわかった。以上より、当初提唱されたゲスト誘起マグネシウムイオン伝導の発現機構が支持された。

さらに、小口径の三次元細孔を持つ UiO-66 \rightarrow {Mg(TFSI) $_2$ } $_{1.0}$ を合成し、同様にイオン伝導度測定を行ったところ、そのイオン伝導度は Mg-MOF-74 と MIL-101 を母骨格に用いた試料の概ね中間の値であり、ゲスト誘起マグネシウムイオン伝導におけるイオン伝導度は概ね、細孔径が大きいと高まり、細孔の次元性が高いと高まる傾向があることがわかった。

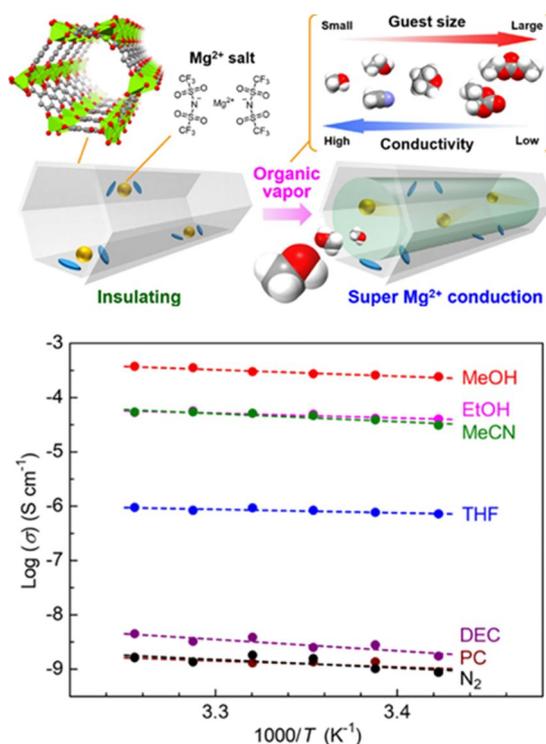


図 1. (上) マグネシウム含有配位高分子 Mg-MOF-74 \rightarrow {Mg(TFSI) $_2$ } $_{0.15}$ におけるゲスト誘起超イオン伝導の概念図 (下) イオン伝導度のゲスト分子依存性

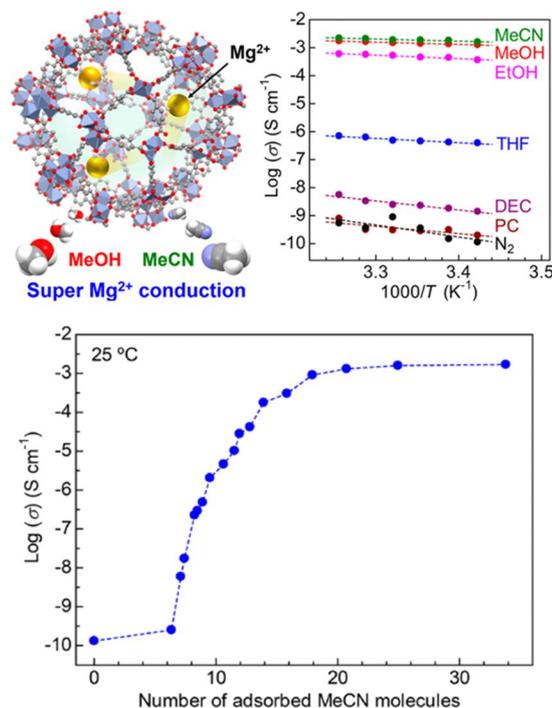


図 2. (上) マグネシウム含有配位高分子 MIL-101 \rightarrow {Mg(TFSI) $_2$ } $_{1.6}$ におけるゲスト誘起超イオン伝導の概念図とイオン伝導度のゲスト分子依存性 (下) イオン伝導度の吸着ゲスト (MeCN) 分子数依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Kouhei Aoki, Kenichi Kato, Masaaki Sadakiyo	4. 巻 52
2. 論文標題 High Mg ²⁺ conduction in three-dimensional pores of a metal-organic framework under organic vapors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15313-15316
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3DT00768E	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 -

1. 著者名 Runa Shimazaki, Masaaki Sadakiyo	4. 巻 7
2. 論文標題 Ethidium tetraphenylborate acetonitrile disolvate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x220951
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S2414314622009518	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 -

1. 著者名 Runa Shimazaki, Masaaki Sadakiyo	4. 巻 7
2. 論文標題 Ethidium heptafluorobutyrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x220884
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S2414314622008847	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 -

1. 著者名 Shintaro Niwa, Masaaki Sadakiyo	4. 巻 51
2. 論文標題 Preparation of a Mg ²⁺ -containing MOF through ion exchange and its high ionic conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12037-12040
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2DT02166H	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 -

1. 著者名 Yuto Yoshida, Teppei Yamada, Yuan Jing, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, Masaaki Sadakiyo	4. 巻 144
2. 論文標題 Super Mg ²⁺ Conductivity around 10 ⁻³ S cm ⁻¹ Observed in a Porous Metal-Organic Framework	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8669-8675
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c01612	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 -

1. 著者名 Yuto Yoshida, Kenichi Kato, Masaaki Sadakiyo	4. 巻 125
2. 論文標題 Vapor-induced superionic conduction of magnesium ion in a metal-organic framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21124-21130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c05250	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 -

1. 著者名 Tsukasa Kobayashi, Kouhei Aoki, Masaaki Sadakiyo	4. 巻 131
2. 論文標題 Synthesis of a porous MOF, UiO-67-NS02CF3, through post-synthetic method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	6. 最初と最後の頁 108794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.inoche.2021.108794	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 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Masaaki Sadakiyo
2. 発表標題 Superionic Conduction of Multivalent Ions in Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 6th World Chemistry Conference and Exhibition (WCCE-2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 貞清正彰
2. 発表標題 配位高分子中におけるゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導
3. 学会等名 東京大学物性研究所2023年度前期客員所員講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丹羽真太郎、貞清正彰
2. 発表標題 イオン交換によりマグネシウムイオンを導入した結晶性アニオン性配位高分子の合成とイオン伝導性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 丹羽真太郎、貞清正彰
2. 発表標題 マグネシウムイオンを導入したアニオン性配位高分子の合成とイオン伝導度の系統的比較
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江利川貴大、貞清正彰
2. 発表標題 配位高分子中でのゲスト誘起イオン伝導における伝導経路の最適化による新規超多価イオン伝導体の創出
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丹羽真太郎、貞清正彰
2. 発表標題 マグネシウムイオンを含有するアニオン性配位高分子の合成とイオン伝導度の系統的比較
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江利川貴大、貞清正彰
2. 発表標題 大細孔径の配位高分子中におけるゲスト誘起超マグネシウムイオン伝導機構の検証
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江利川貴大、貞清正彰
2. 発表標題 大細孔径の配位高分子中におけるマグネシウムイオン伝導機構の検証
3. 学会等名 日本科学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷口香、貞清正彰
2. 発表標題 マグネシウム含有配位高分子における水蒸気下超イオン伝導
3. 学会等名 日本科学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木航平、貞清正彰
2. 発表標題 マグネシウムイオン含有配位高分子におけるイオン伝導度と構造的特徴の関係
3. 学会等名 日本科学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 江利川貴大、貞清正彰
2. 発表標題 配位高分子中のマグネシウムイオン伝導における細孔サイズ依存性
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丹羽真太郎、貞清正彰
2. 発表標題 イオン交換によりマグネシウムイオンを導入したアニオン性配位高分子の合成とイオン伝導性
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 江利川貴大、貞清正彰
2. 発表標題 配位高分子中でのマグネシウムイオン伝導性における細孔サイズ依存性の検証
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丹羽真太郎、貞清正彰
2. 発表標題 イオン交換によりマグネシウムイオンを導入したアニオン性配位高分子の合成とイオン伝導性
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木航平、貞清正彰
2. 発表標題 三次元細孔を有する配位高分子のマグネシウムイオン伝導性
3. 学会等名 錯体化学若手の会夏の学校2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 貞清正彰
2. 発表標題 結晶性多孔体中における超多価イオン伝導性
3. 学会等名 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会新分野開拓研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masaaki Sadakiyo
2. 発表標題 Ion-Conductive Porous Crystals
3. 学会等名 Asian International Symposium - Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry - on The 102nd CSJ Annual Meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 貞清正彰
2. 発表標題 結晶性多孔体を用いた超多価イオン伝導体の創出
3. 学会等名 九州錯体化学懇談会第263回例会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 貞清正彰
2. 発表標題 結晶性ナノ多孔体における超多価イオン伝導
3. 学会等名 第16回分子性固体オンラインセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 貞清正彰
2. 発表標題 配位高分子および金属-配位高分子複合体のエネルギー関連機能の開拓
3. 学会等名 錯体化学討論会第71回討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuto Yoshida, Masaaki Sadakiyo
2. 発表標題 Vapor-Induced Superionic Conduction of Magnesium Ion in Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田悠人、貞清正彰
2. 発表標題 超マグネシウムイオン伝導性配位高分子におけるゲスト分子の役割
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京理科大学プレスリリース https://www.tus.ac.jp/today/archive/20220721_0325.html 東京理科大学プレスリリース https://www.tus.ac.jp/en/mediarelations/archive/20220803_0325.html
--

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
---------	---------