



# 金属有機構造体を利用した 固体マグネシウムイオン 伝導体の開発

貞清 正彰

東京理科大学 理学部第一部応用化学科 准教授

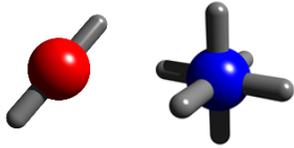
2025年1月22日 14:30~15:10

第42回無機材料に関する最近の研究成果発表会 @ 住友会館  
(日本板硝子材料工学助成会)

# 研究对象(専門: 固体化学)

## 結晶性多孔体: Metal–Organic Frameworks (MOFs)

### Metal ion



e.g.

$\text{Cu}^+$

$\text{Cu}^{2+}$

$\text{Ag}^+$

$\text{Cr}^{3+}$

$\text{Mn}^{2+}$

$\text{Al}^{3+}$

$\text{Fe}^{2+}$

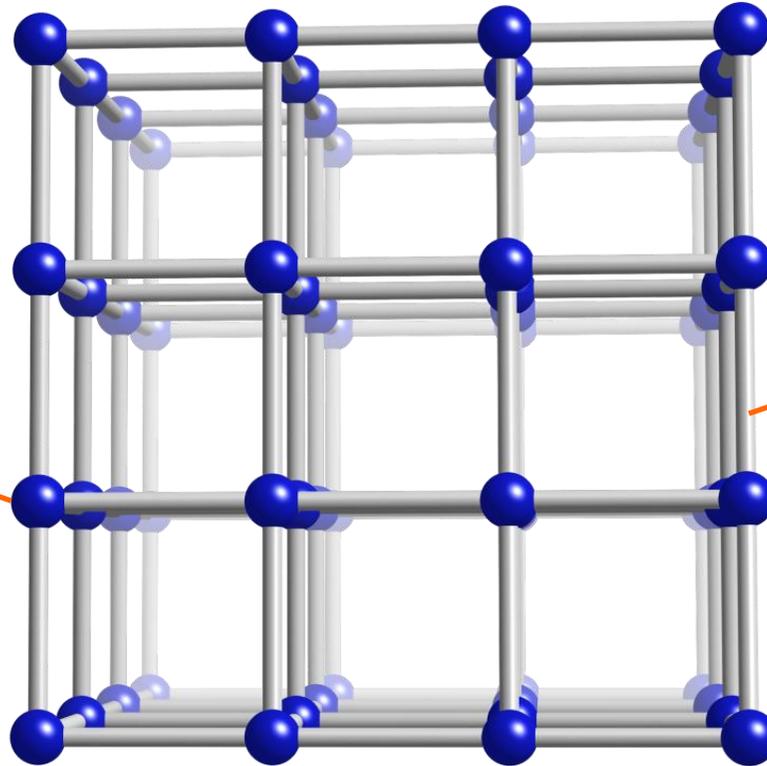
$\text{V}^{3+}$

$\text{Co}^{2+}$

$\text{Zr}^{4+}$

$\text{Ni}^{2+}$

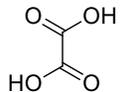
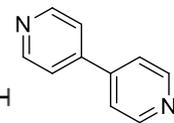
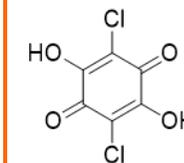
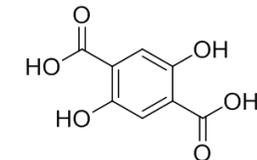
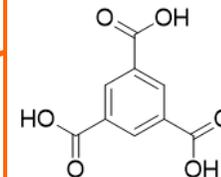
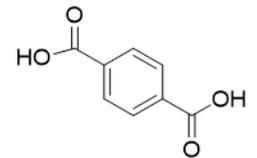
$\text{Ti}^{4+}$



### Bridging ligand



e.g.



□ Gas storage

□ **Catalysis**

□ Drug delivery

□ **Separation**

□ Magnetism

□ **Conductive material**

# 自己紹介・研究経歴

2006

九州大学(学士・修士)  
(北川宏教授)

2009

京都大学(博士)  
(北川宏教授)

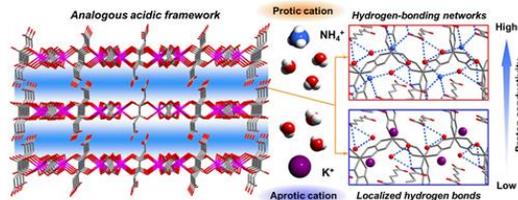
2012

九州大学  
カーボンニュートラル・  
エネルギー国際研究所  
(WPI-I<sup>2</sup>CNER)  
助教

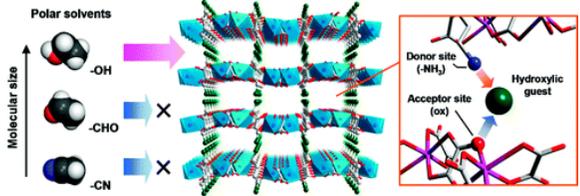
2019

東京理科大学  
理学部第一部  
応用化学科  
講師～准教授

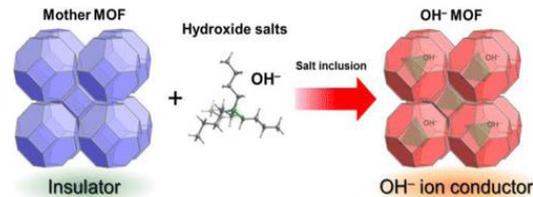
## H<sup>+</sup>伝導性MOF



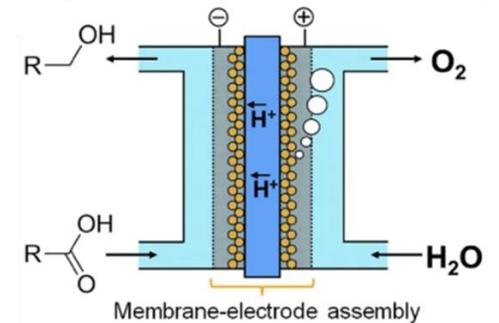
## MOFの選択吸着



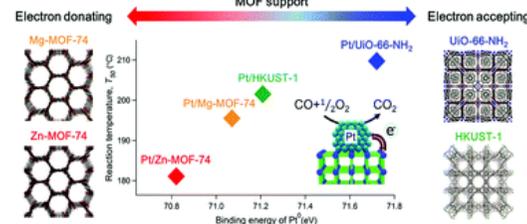
## OH<sup>-</sup>伝導性MOF



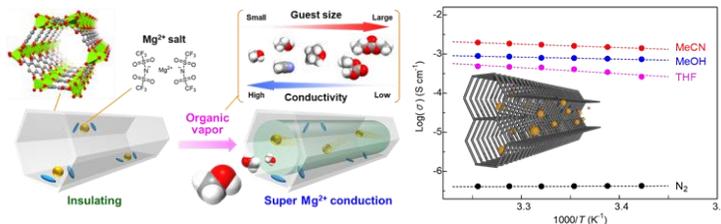
## 有機電解合成・燃料電池



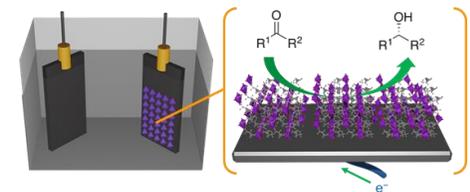
## Metal/MOF触媒



## Mn<sup>+</sup>伝導性MOF・COF



## MOF/Metal触媒



# 研究室の紹介

- ▶ 東京理科大学 理学部第一部応用化学科 貞清研究室 (2019年4月～)  
 ( 神楽坂キャンパス ・ 葛飾キャンパス ・ 野田キャンパス )

## Group members (2024)



教員(貞清)1名、学生17名

<https://www.rs.tus.ac.jp/sadakiyo/>

E-mail: [sadakiyo@rs.tus.ac.jp](mailto:sadakiyo@rs.tus.ac.jp)

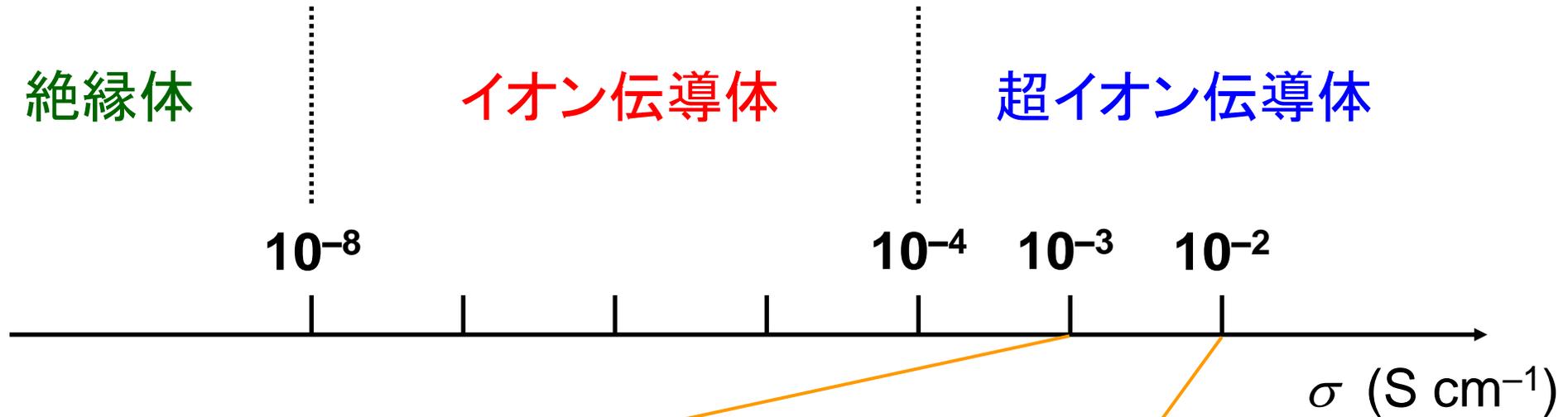


市ヶ谷駅・飯田橋駅より徒歩(@東京)

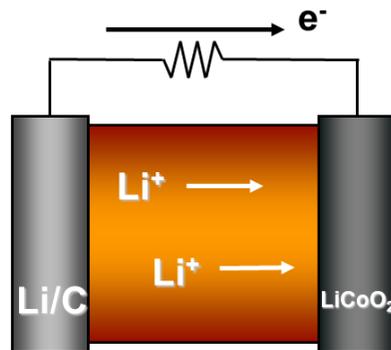
# 背景・目的: イオン伝導体

$$\text{イオン伝導度 } \sigma = zen\mu \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$$

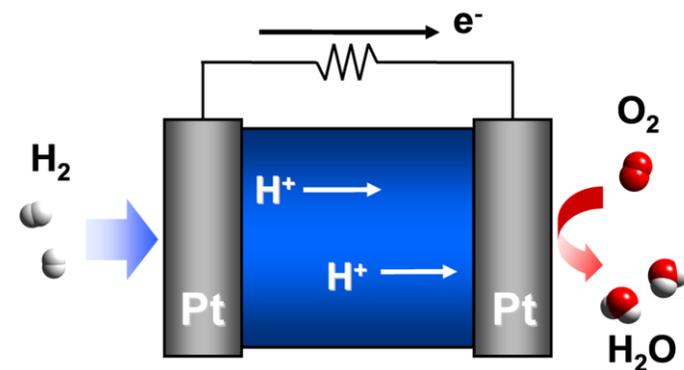
( $z$ : キャリア価数,  $e$ : 電気素量,  $n$ : キャリア濃度,  $\mu$ : キャリア移動度)



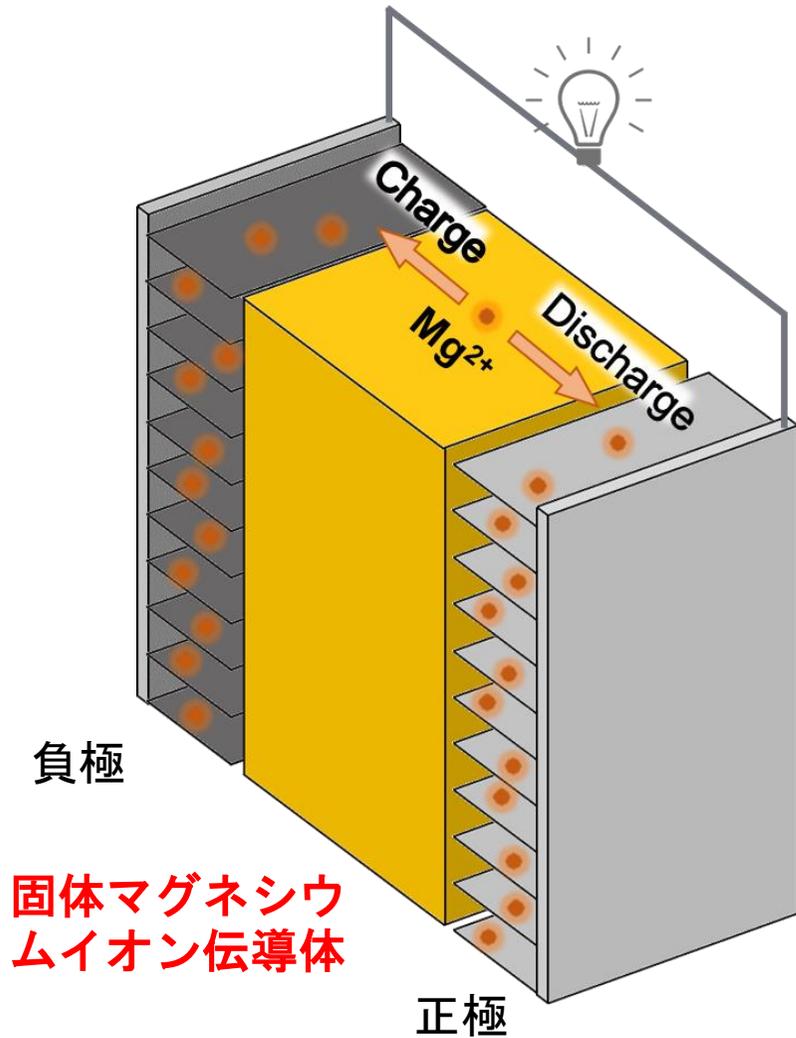
二次電池 (e.g. Li<sup>+</sup>)



燃料電池 (e.g. H<sup>+</sup>)



# 背景・目的：固体マグネシウムイオン二次電池



## Liイオン伝導体 (Li<sup>+</sup> : 一価)

- 報告例 多数
- 高イオン伝導性<sup>1)</sup> ( $> 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )
- × 高コスト
- × 低 (体積) エネルギー密度

## Mgイオン伝導体 (Mg<sup>2+</sup> : 二価)

- 低コスト
- 高 (体積) エネルギー密度
- × 報告例 少数
- × 低イオン伝導性<sup>2)</sup> ( $< 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ )

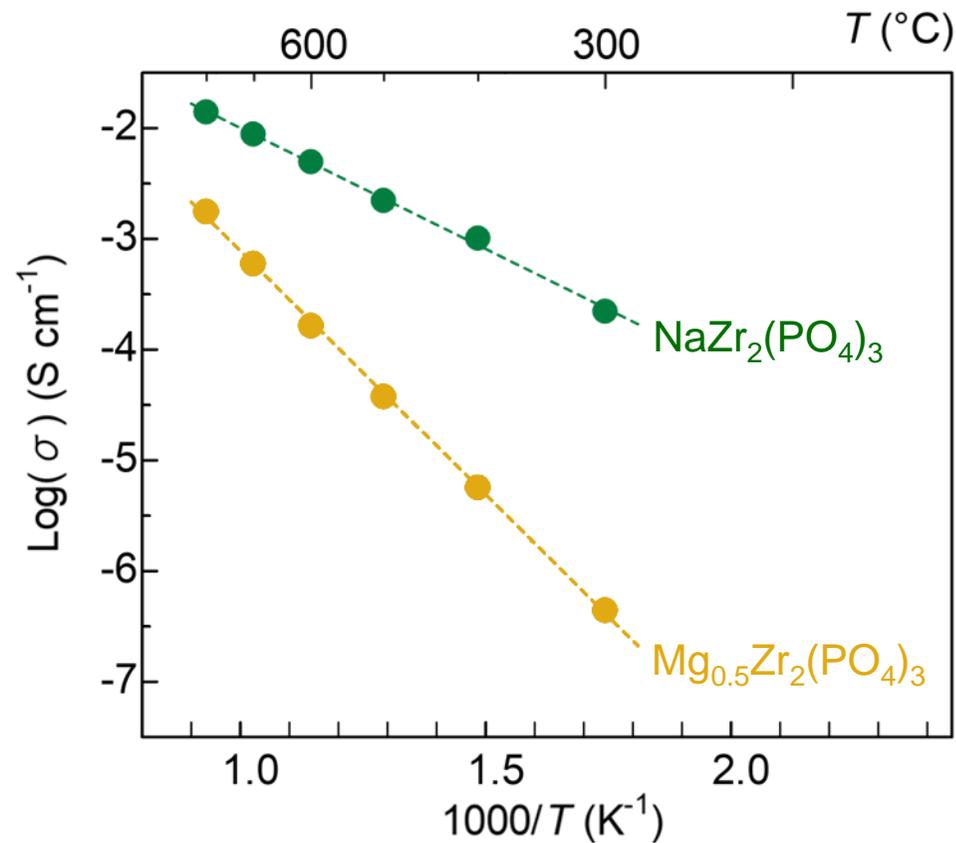
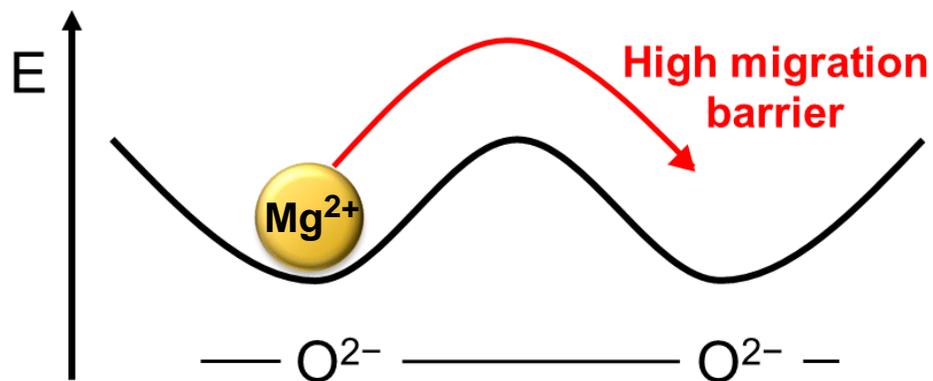
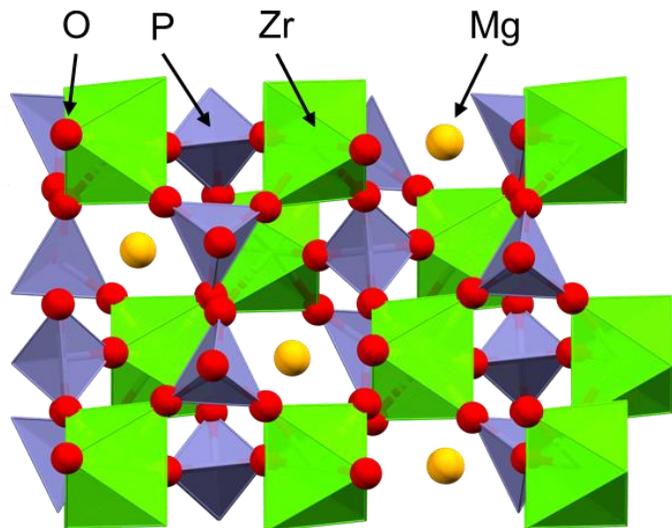
安価・安全・高エネルギー密度

1) Y. Kato, S. Hori, R. Kanno *et al.*, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16030.

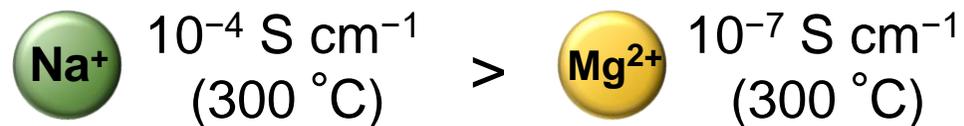
2) P. Canepa *et al.*, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 1759

# 背景・目的：従来の固体中でのマグネシウムイオン伝導

例:  $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (M = Na or  $\text{Mg}_{0.5}$ )



*Solid State Ionics* 1987, 23, 125-129.

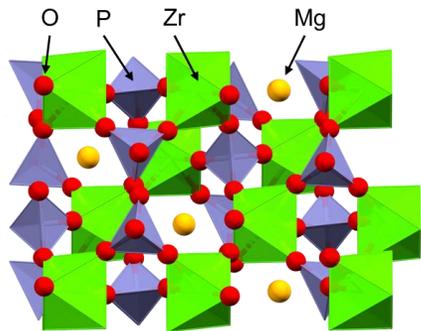


隣接イオンとの強い静電相互作用により著しく低いイオン伝導性

# 背景・目的：配位高分子を用いた多価イオン伝導

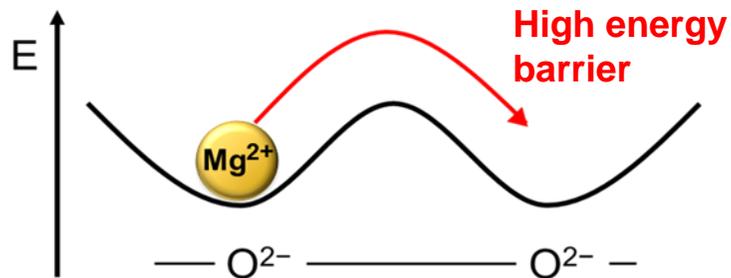
Li<sup>+</sup>  $1.2 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> (27 °C)  
(Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>)

Mg<sup>2+</sup>  $1.0 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> (25 °C)  
(MgSc<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>)

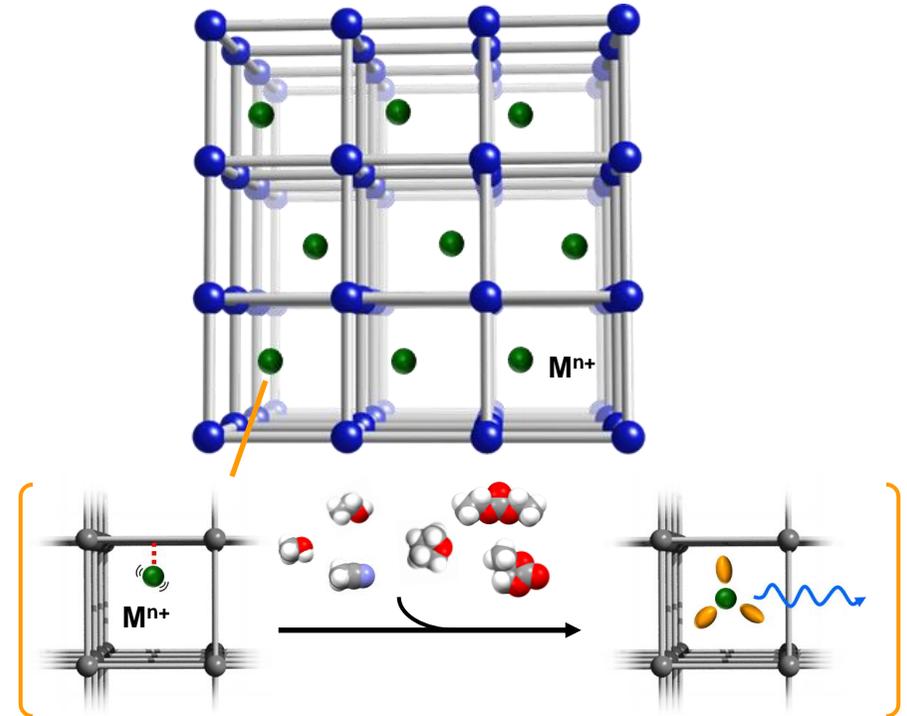


密な構造

静電相互作用



## 配位高分子 (MOFまたはPCP)

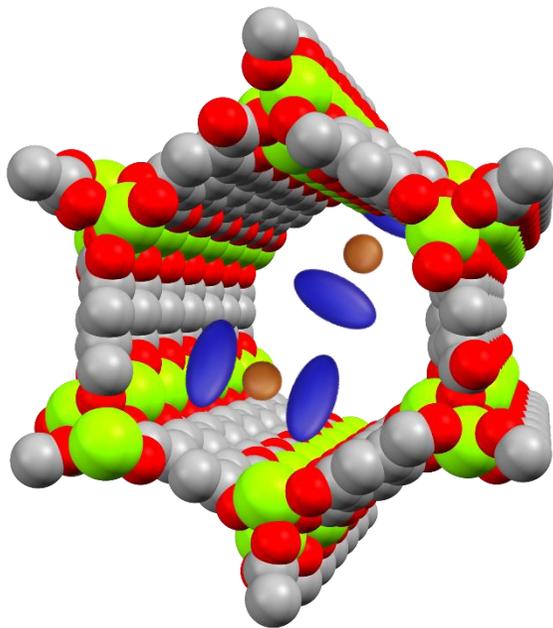


- ① 隙間が大きい構造  
静電ポテンシャルの緩和
- ② ゲスト分子  
配位結合・錯形成の利用  
(遮蔽効果、分子運動)

# 背景・目的: ゲスト誘起Mg<sup>2+</sup>イオン伝導性

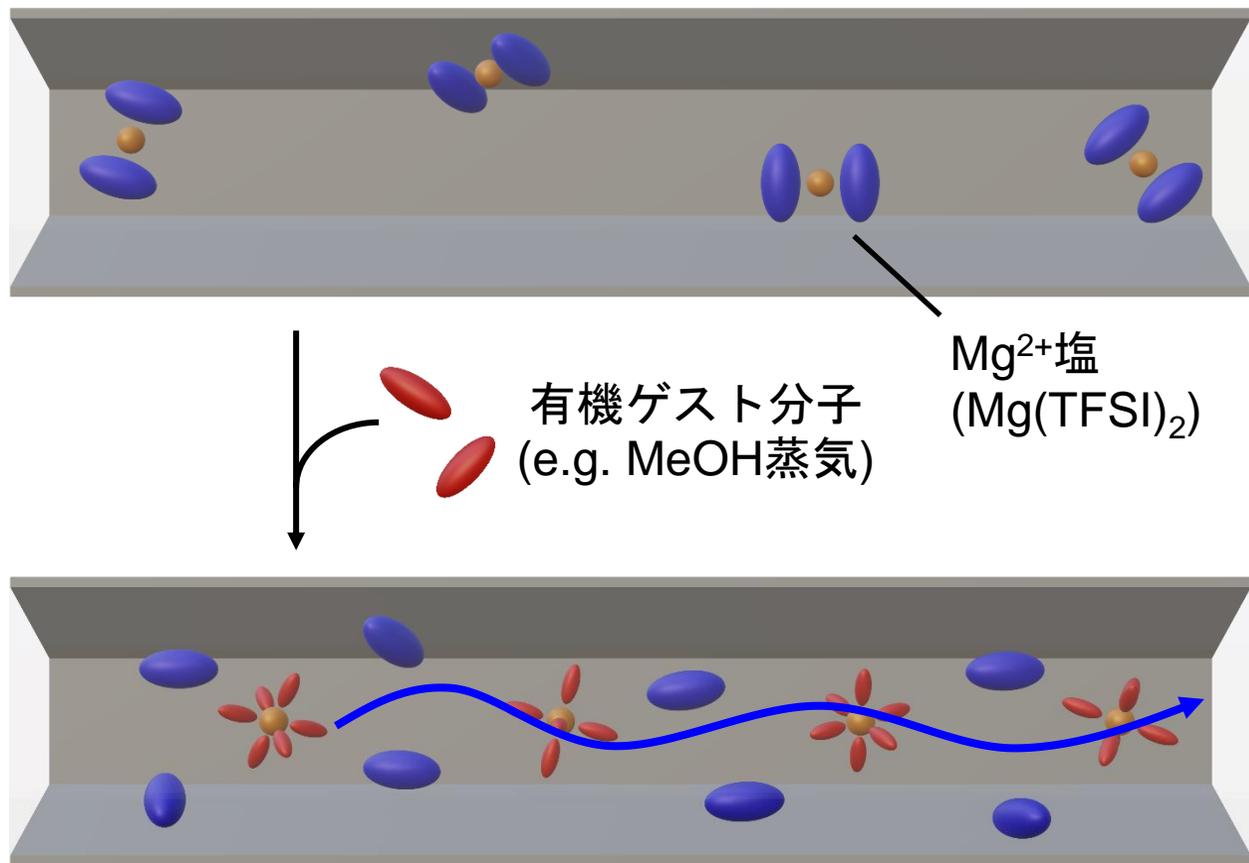
## Mg<sup>2+</sup> 含有 MOF

$$\sigma > 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$$



$$\text{Mg-MOF-74} \supset \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_{0.15}$$

$$2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1} (25 \text{ }^\circ\text{C})$$



Mg<sup>2+</sup>の錯形成（溶媒和）による超Mg<sup>2+</sup>伝導性

ゲスト分子とMg<sup>2+</sup>の錯形成（溶媒和）による高Mg<sup>2+</sup>伝導性の発現

Y. Yoshida, **M. Sadakiyo**\* et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 19, 8669–8675.

Y. Yoshida, K. Kato, **M. Sadakiyo**\*, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 21124–21130.

# 本発表の内容

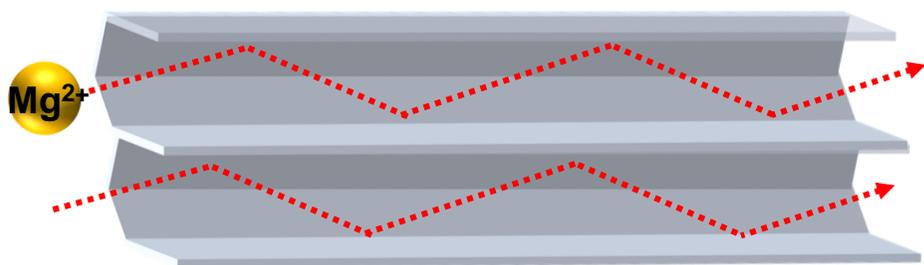
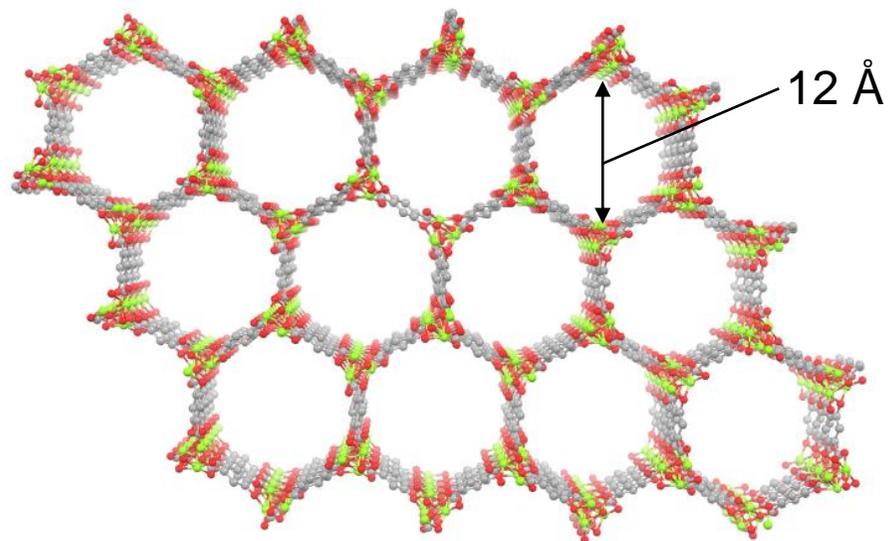
- マグネシウム塩含有MOFにおける**ゲスト誘起Mg<sup>2+</sup>イオン伝導**
- 母骨格の**細孔径**および細孔の**次元性**に関する検証  
(1次元～3次元、小細孔径～大細孔径)
- 母骨格の**電荷**に関する検証  
(アニオン性骨格、中性骨格)

# 本発表の内容

- マグネシウム塩含有MOFにおける**ゲスト誘起Mg<sup>2+</sup>イオン伝導**
- 母骨格の細孔径および細孔の次元性に関する検証  
(1次元～3次元、小細孔径～大細孔径)
- 母骨格の電荷に関する検証  
(アニオン性骨格、中性骨格)

# イオン伝導経路となる母骨格

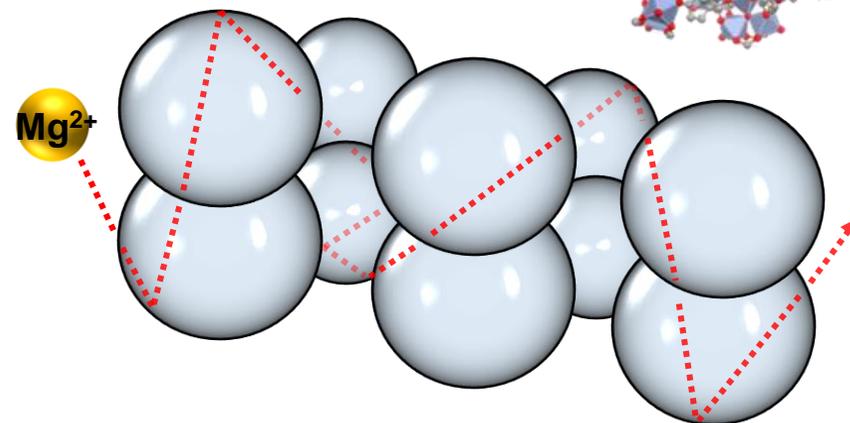
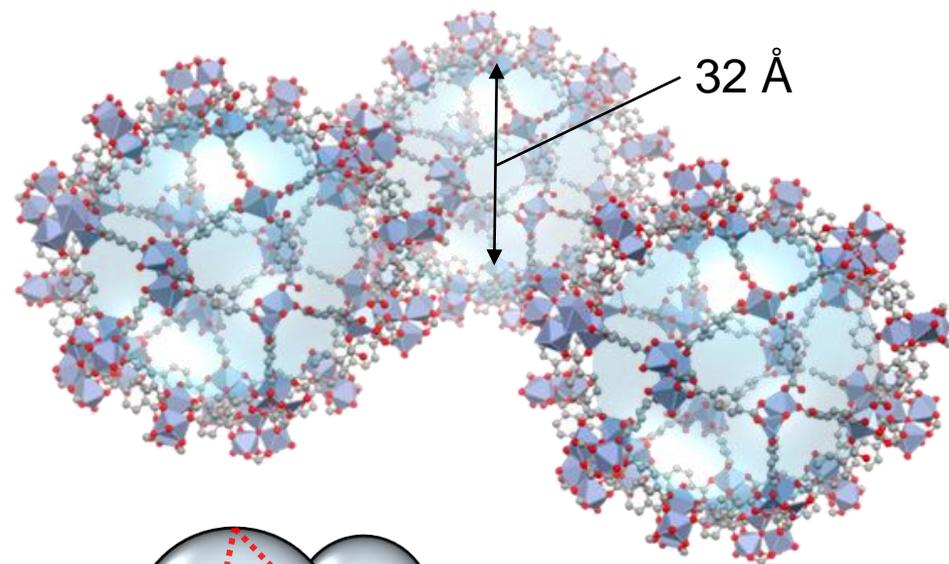
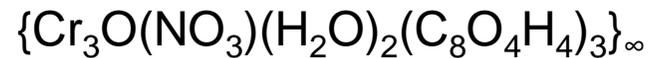
## Mg-MOF-74



▶ 一次元 & 小細孔径

J. R. Long, et al., *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 667.

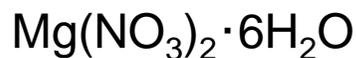
## MIL-101



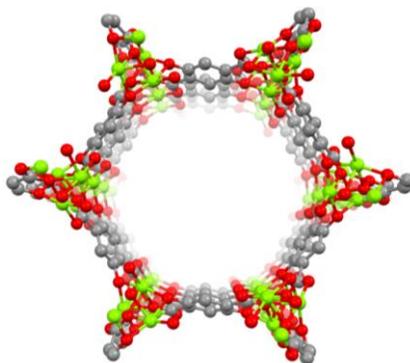
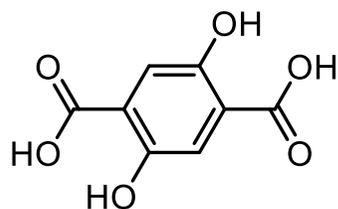
▶ 三次元 & 大細孔径

C. Férey, et al., *Science* **2005**, 309, 2040.

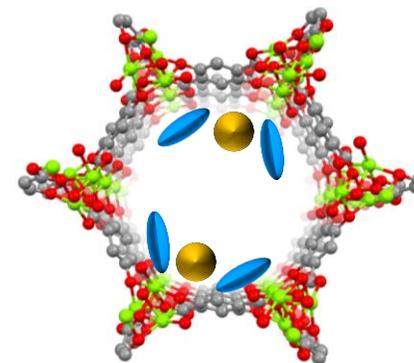
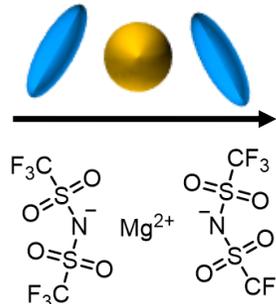
# MOFs $\supset \{Mg(TFSI)_2\}_{x,y}$ の合成



+



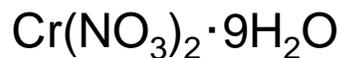
**Mg-MOF-74**  
 $\{Mg_2(C_8H_2O_6)\}_\infty$



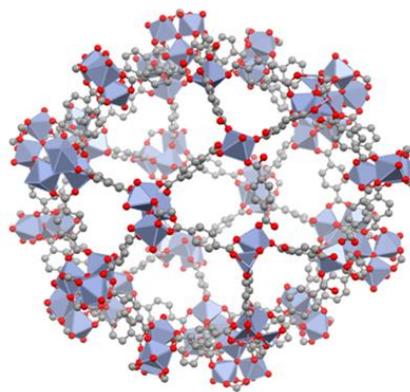
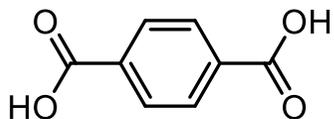
**Mg-MOF-74**  $\supset$   
 $\{Mg(TFSI)_2\}_x$

( $x = 0, 0.07, 0.13, 0.15, 0.17$ )

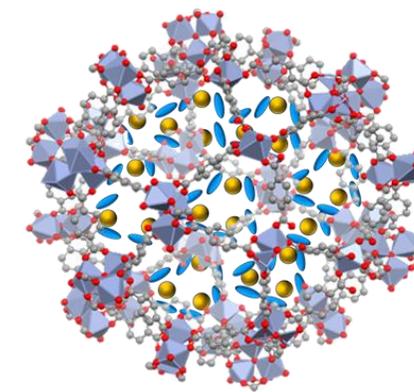
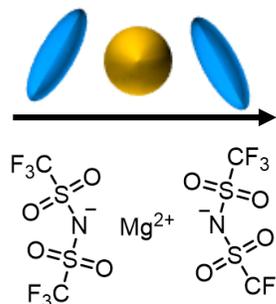
D. A. Yang, et al., *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6465-6473.



+



**MIL-101**  
 $\{Cr_3O(OH)(H_2O)(C_8O_4H_4)_3\}_\infty$



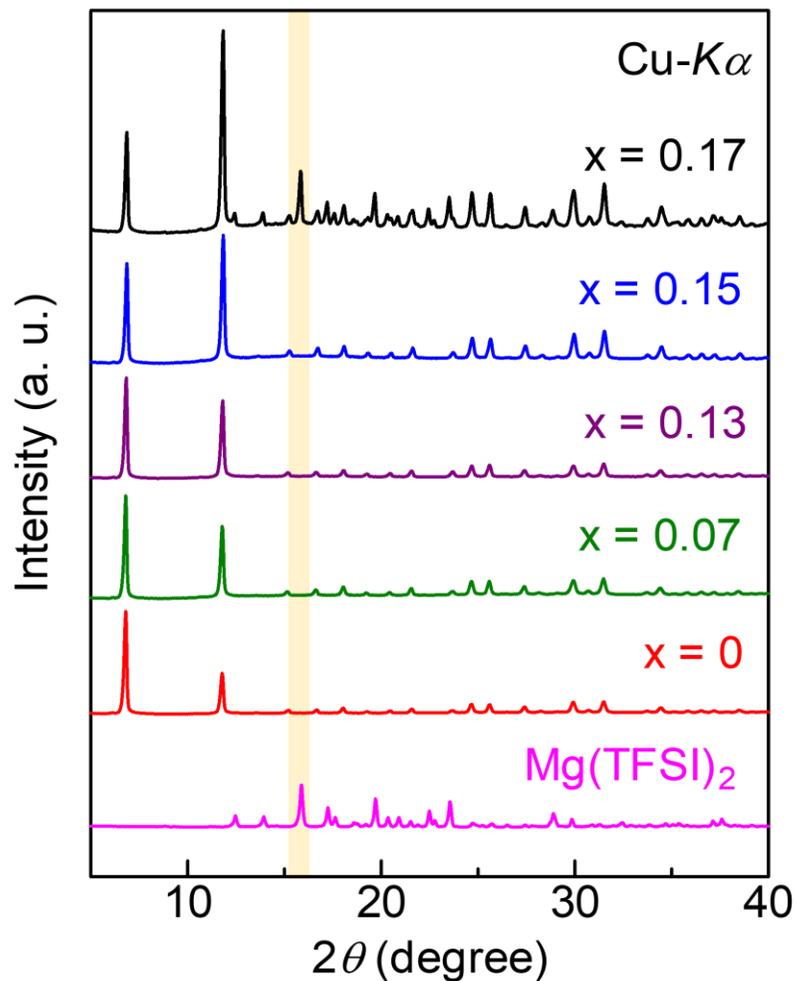
**MIL-101**  $\supset$   
 $\{Mg(TFSI)_2\}_y$

( $y = 0, 0.5, 1.1, 1.6, 1.7$ )

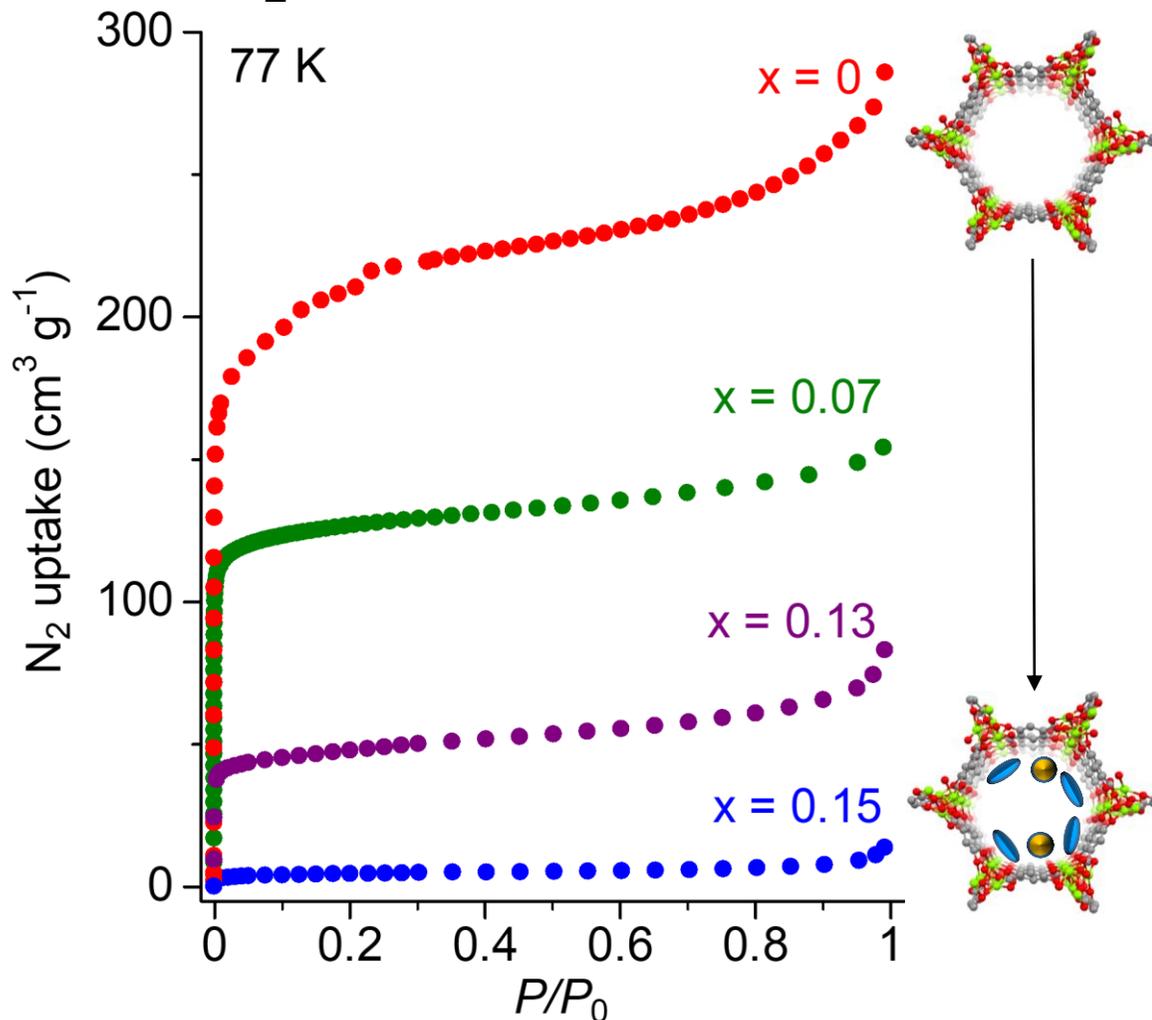
L. Bromberg, et al., *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1664.

# XRPD および N<sub>2</sub>吸着 (Mg-MOF-74)

## XRPD

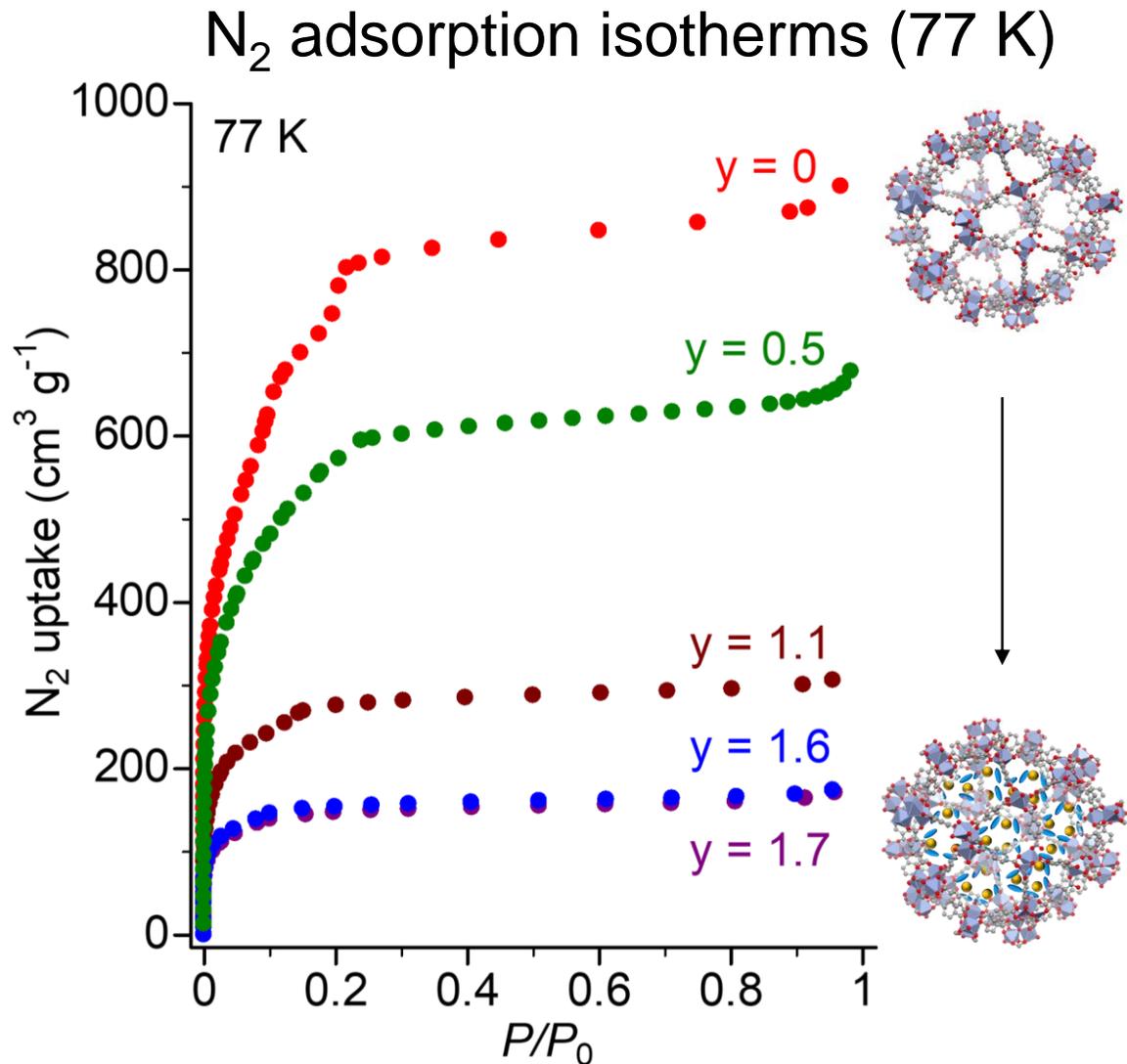
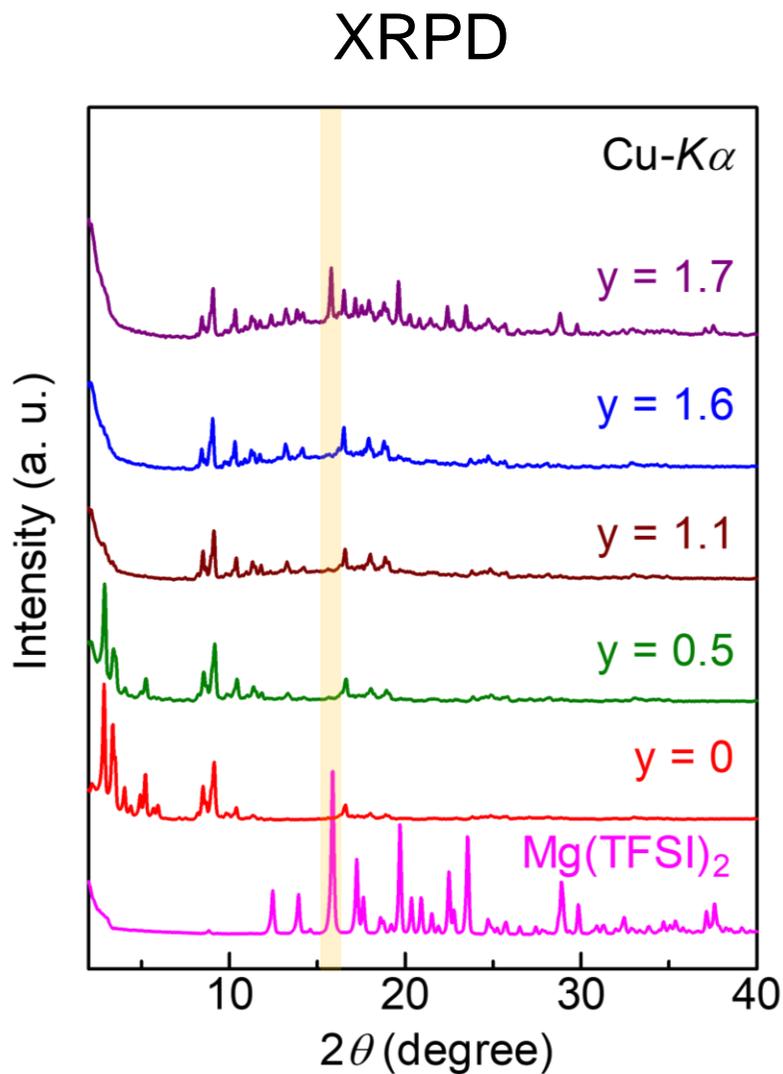


## N<sub>2</sub> adsorption isotherms (77 K)



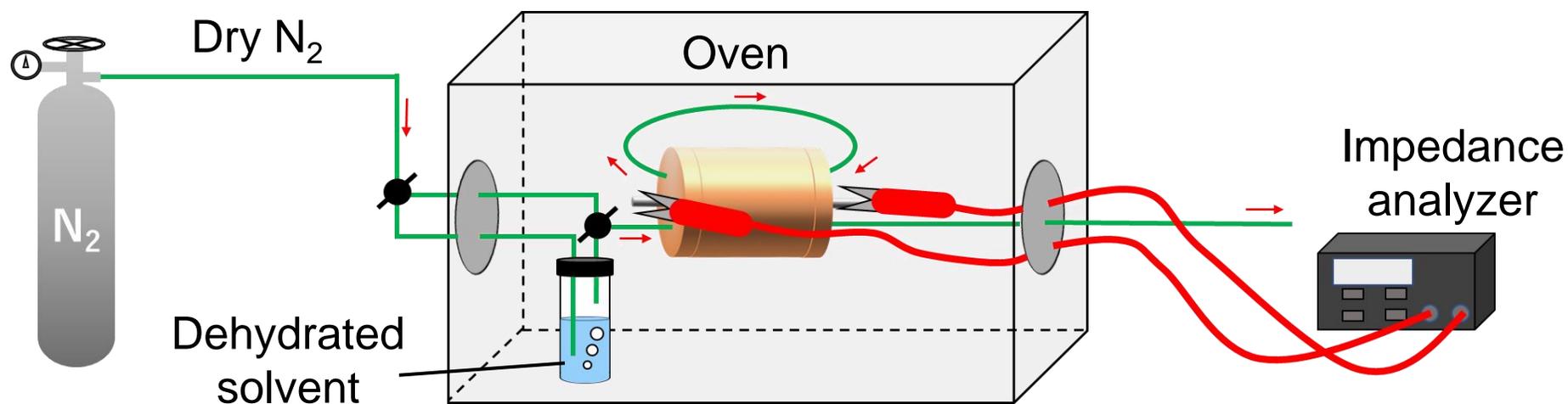
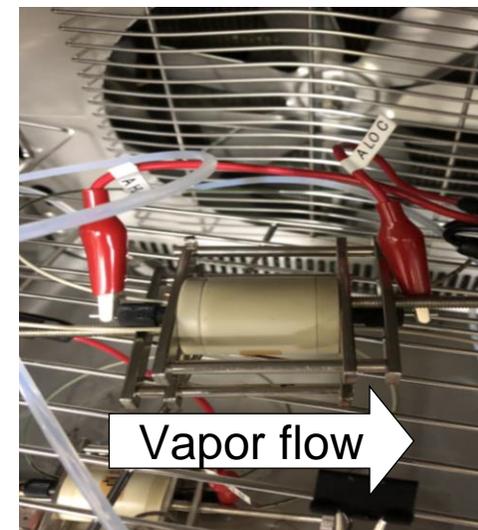
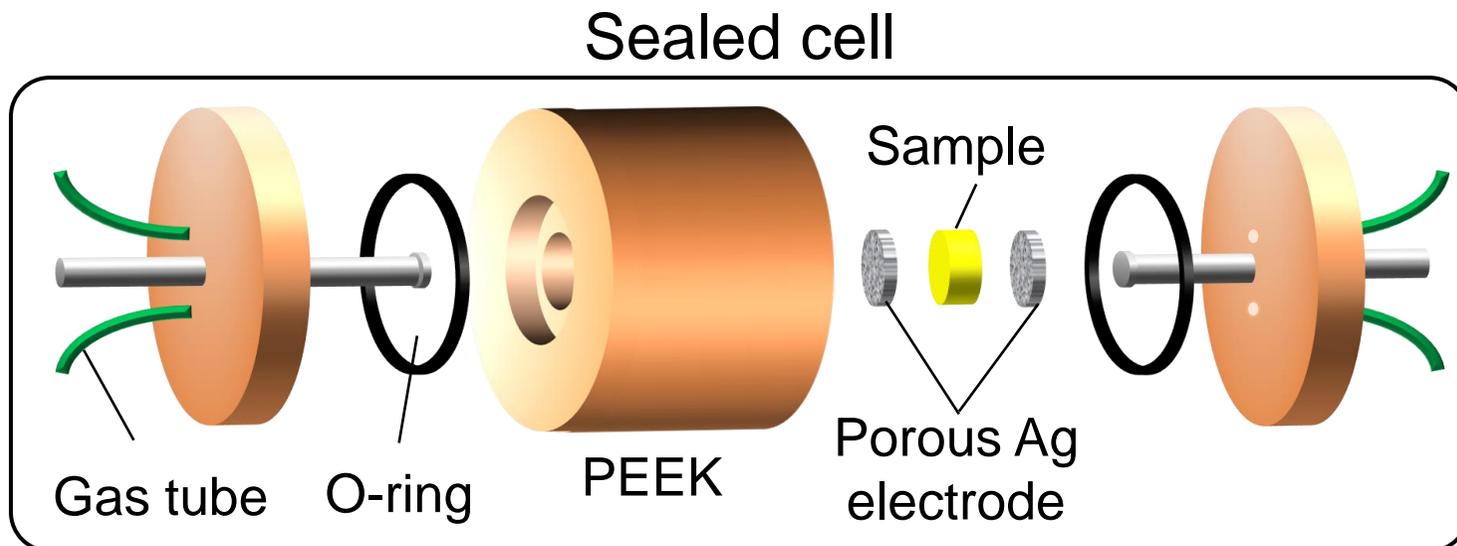
Mg(TFSI)<sub>2</sub> was successfully included in the pores below  $x = 0.15$ .

# XRPD および N<sub>2</sub>吸着 (MIL-101)



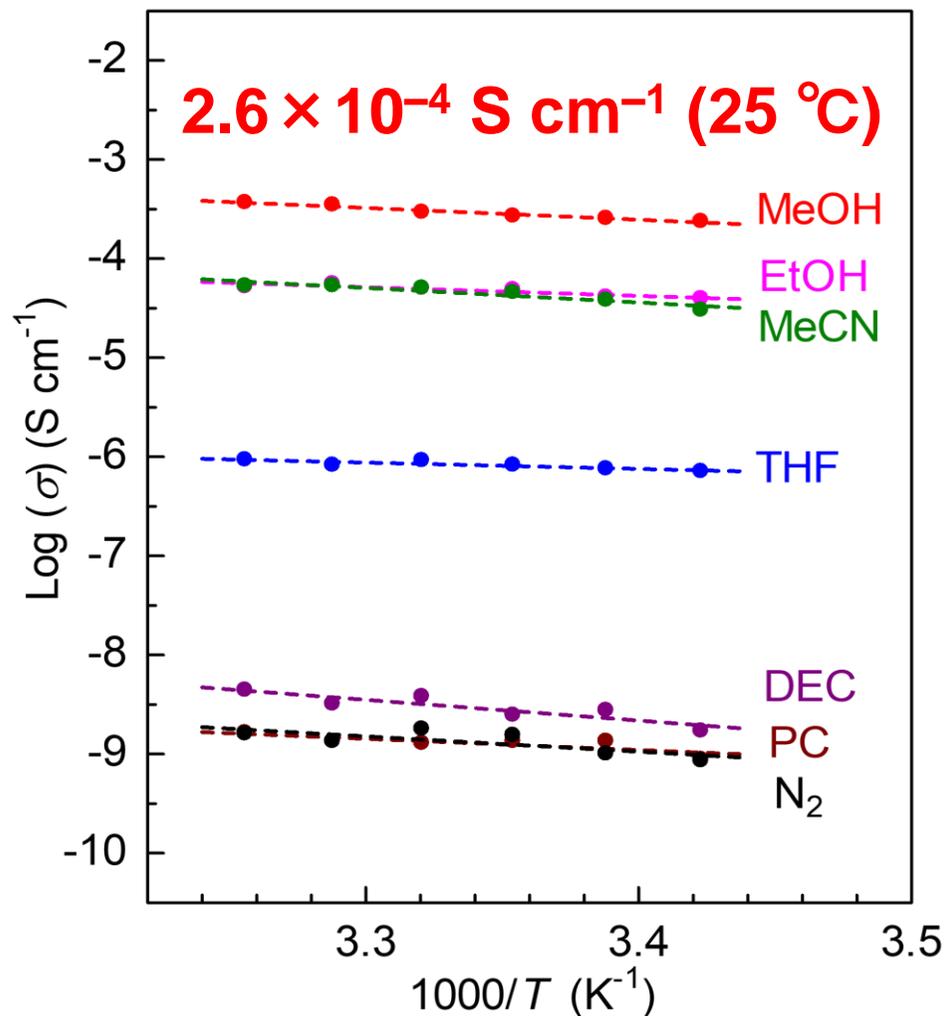
Mg(TFSI)<sub>2</sub> was successfully included in the pores below  $y = 1.6$ .

# 雰囲気制御下でのイオン伝導度測定

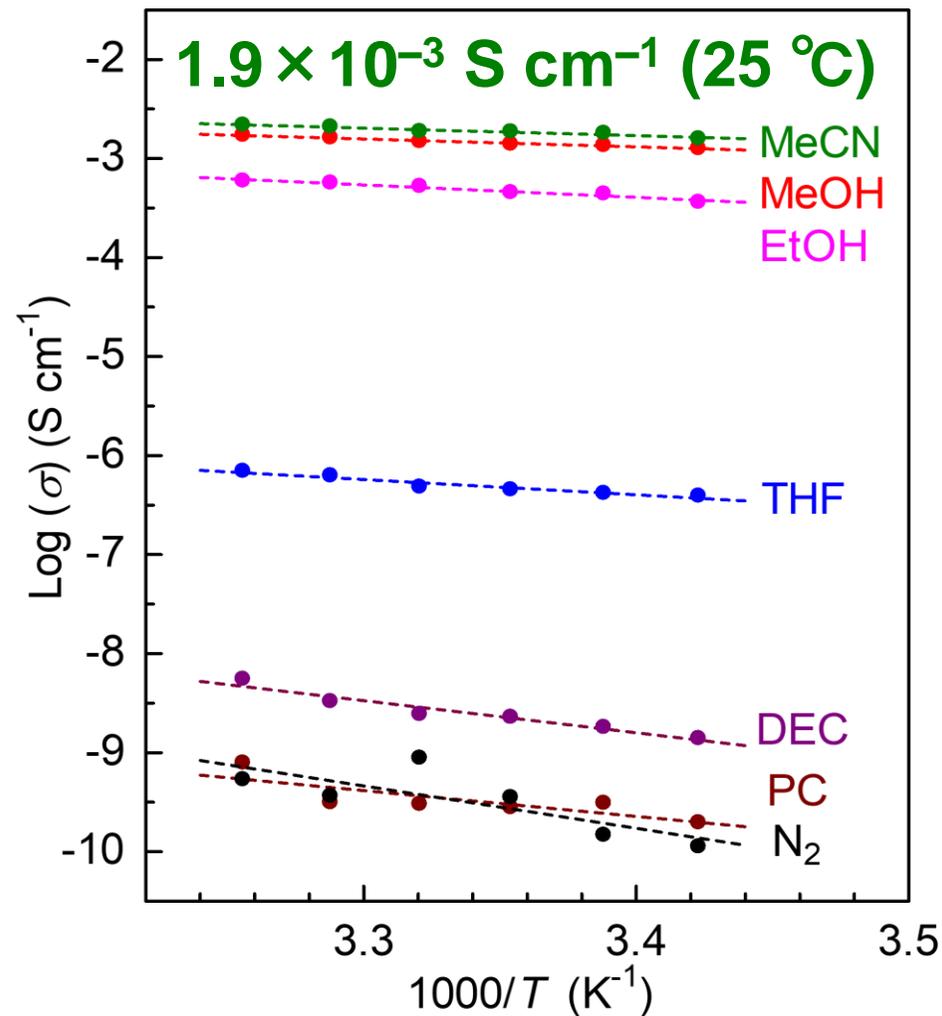


# イオン伝導度

Mg-MOF-74 ( $x = 0.15$ )



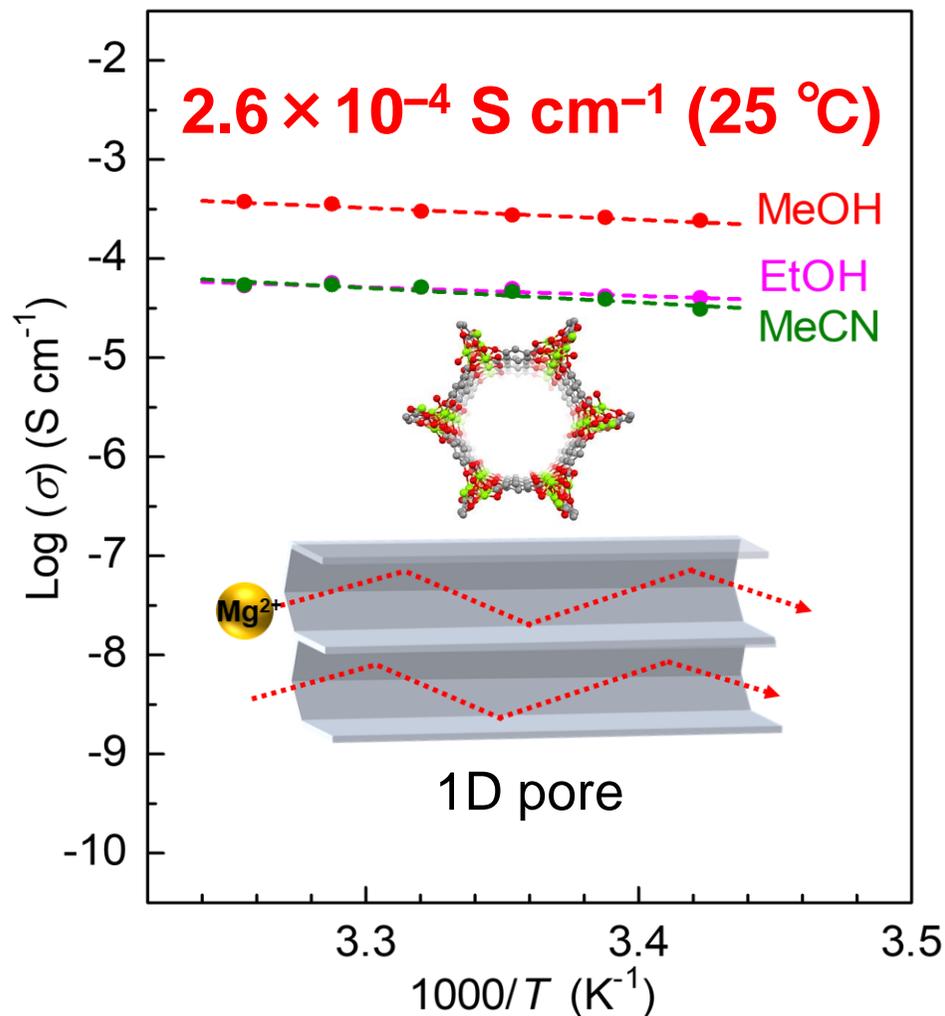
MIL-101 ( $y = 1.6$ )



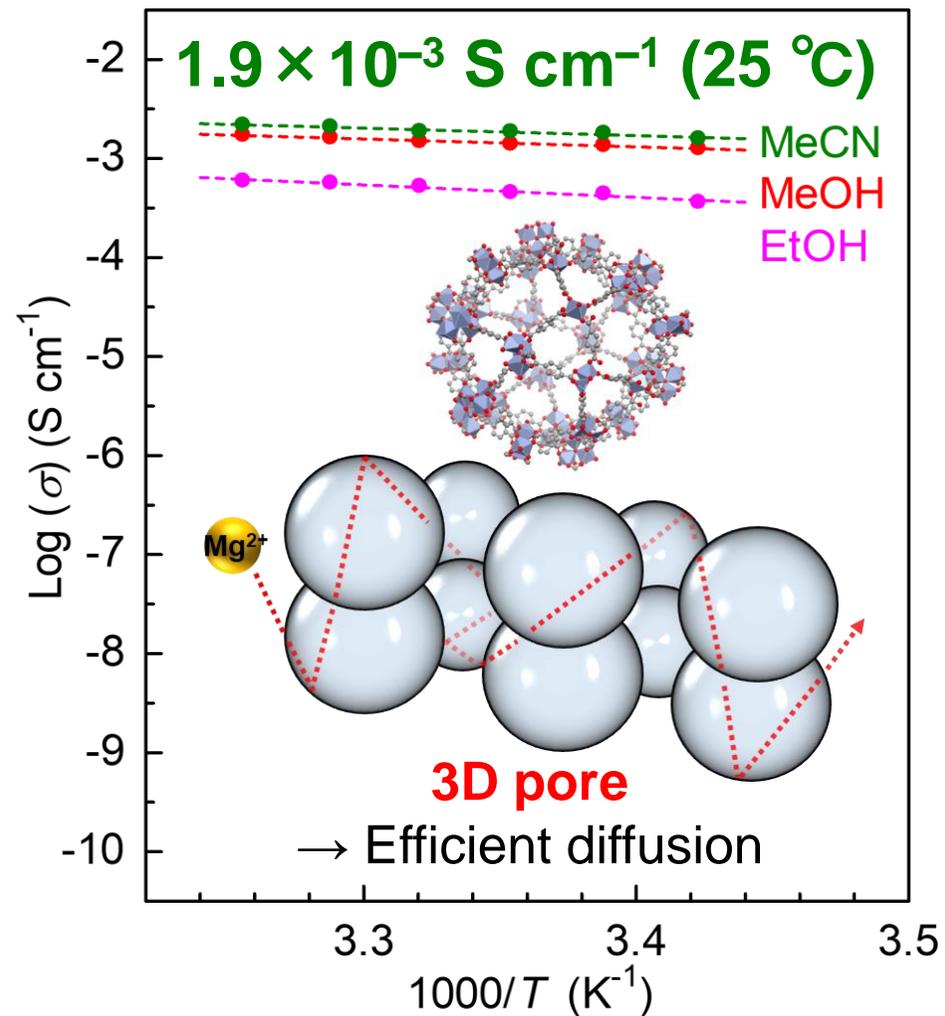
ゲスト分子の蒸気存在下で著しい伝導度の向上

# イオン伝導度

Mg-MOF-74 ( $x = 0.15$ )

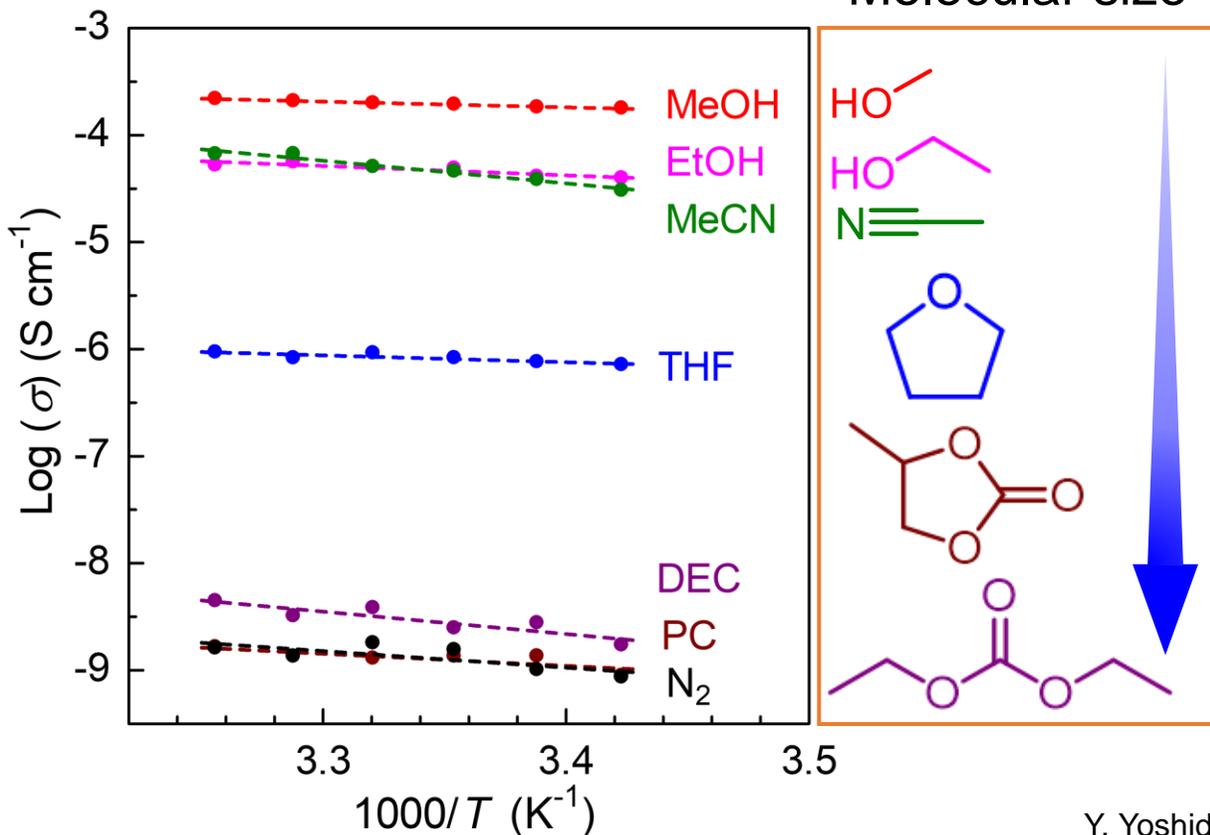
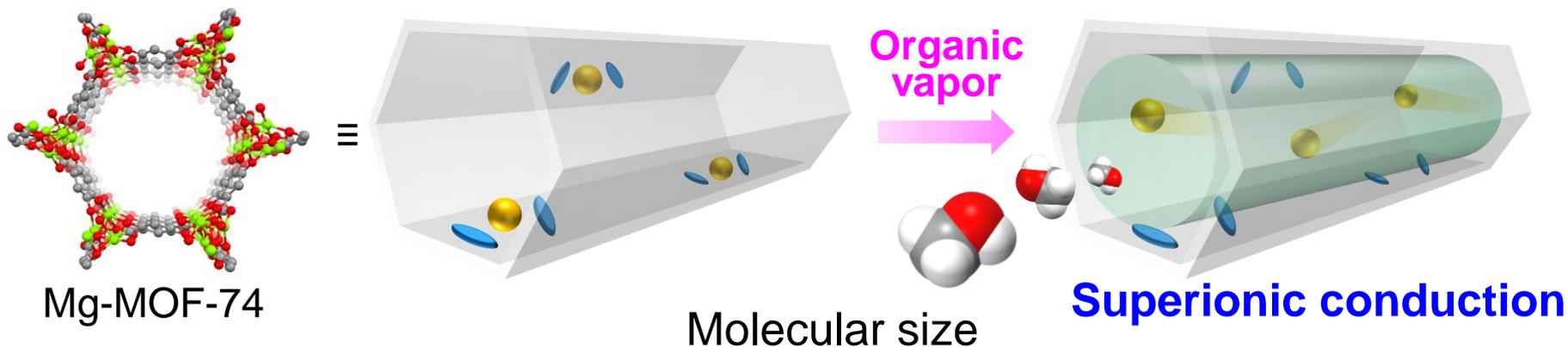


MIL-101 ( $y = 1.6$ )

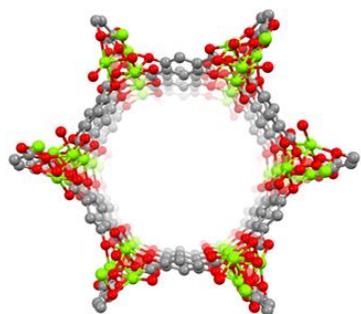


室温で実用領域の  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  のイオン伝導度

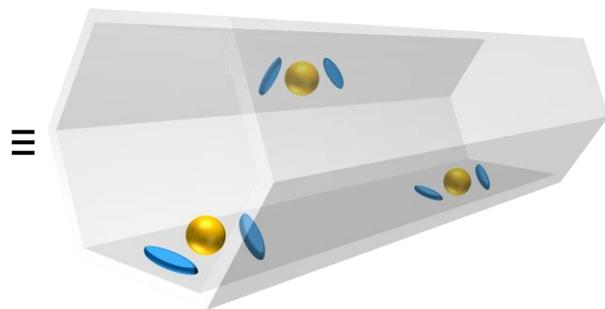
# Mg-MOF-74 ( $x = 0.15$ ) におけるゲスト誘起イオン伝導



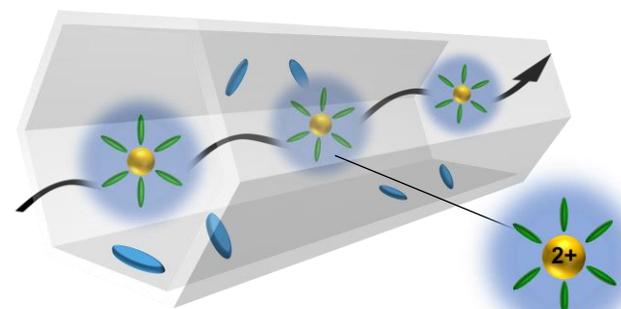
# Mg-MOF-74 ( $x = 0.15$ ) におけるゲスト誘起イオン伝導



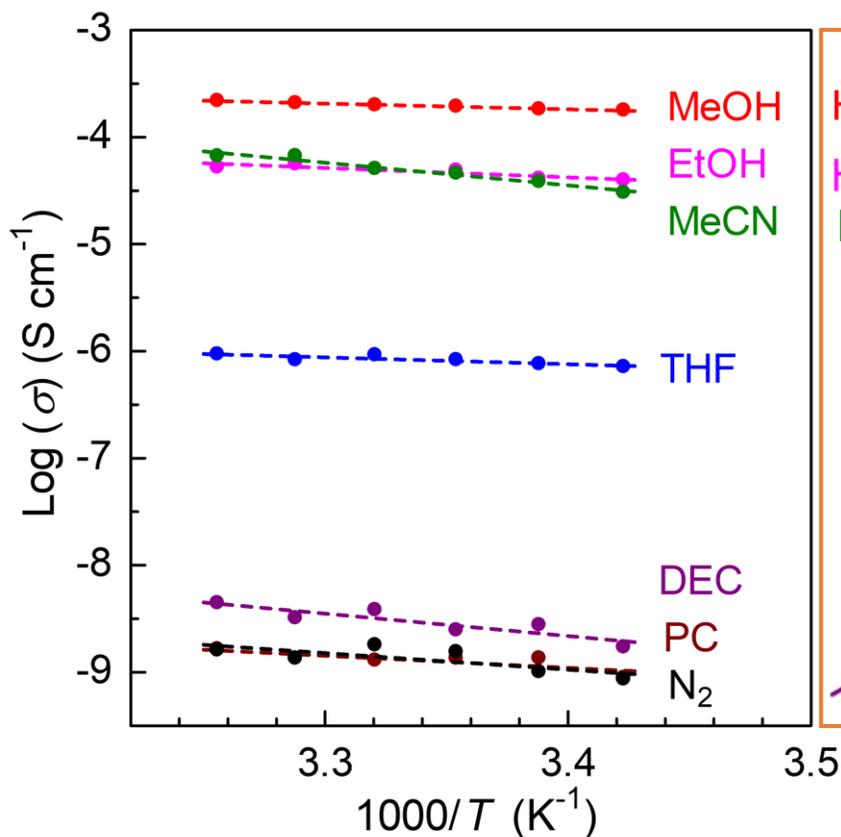
Mg-MOF-74



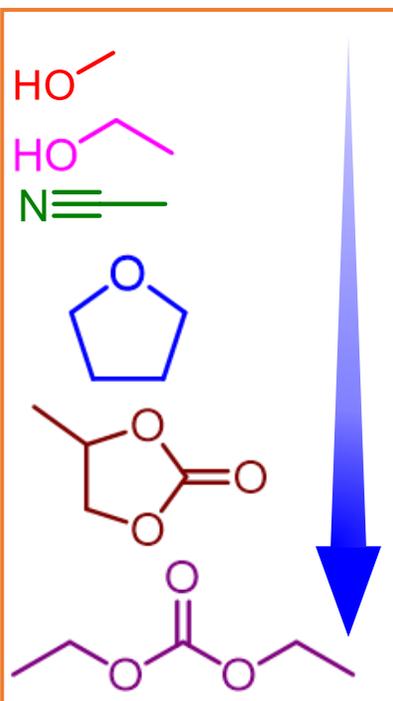
Organic vapor



Solvated carrier



Molecular size



High **Conductivity** Low

MeOH

MeCN

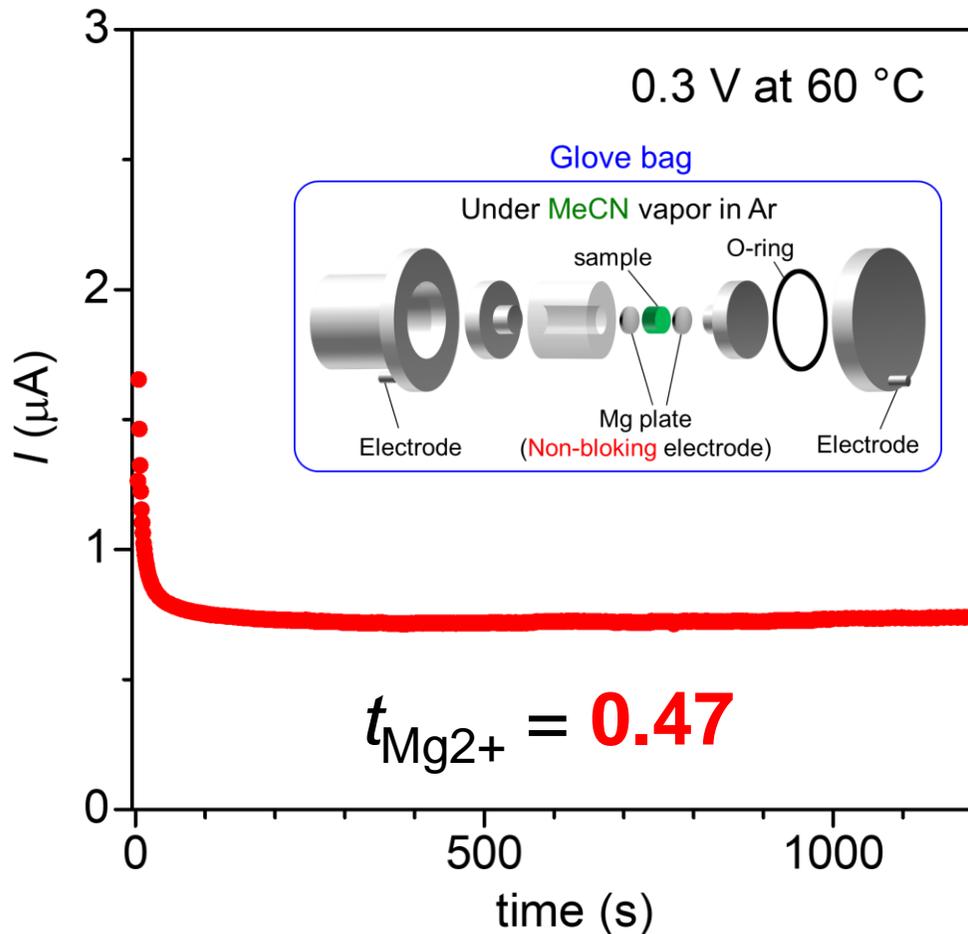
Small

**Carrier size**

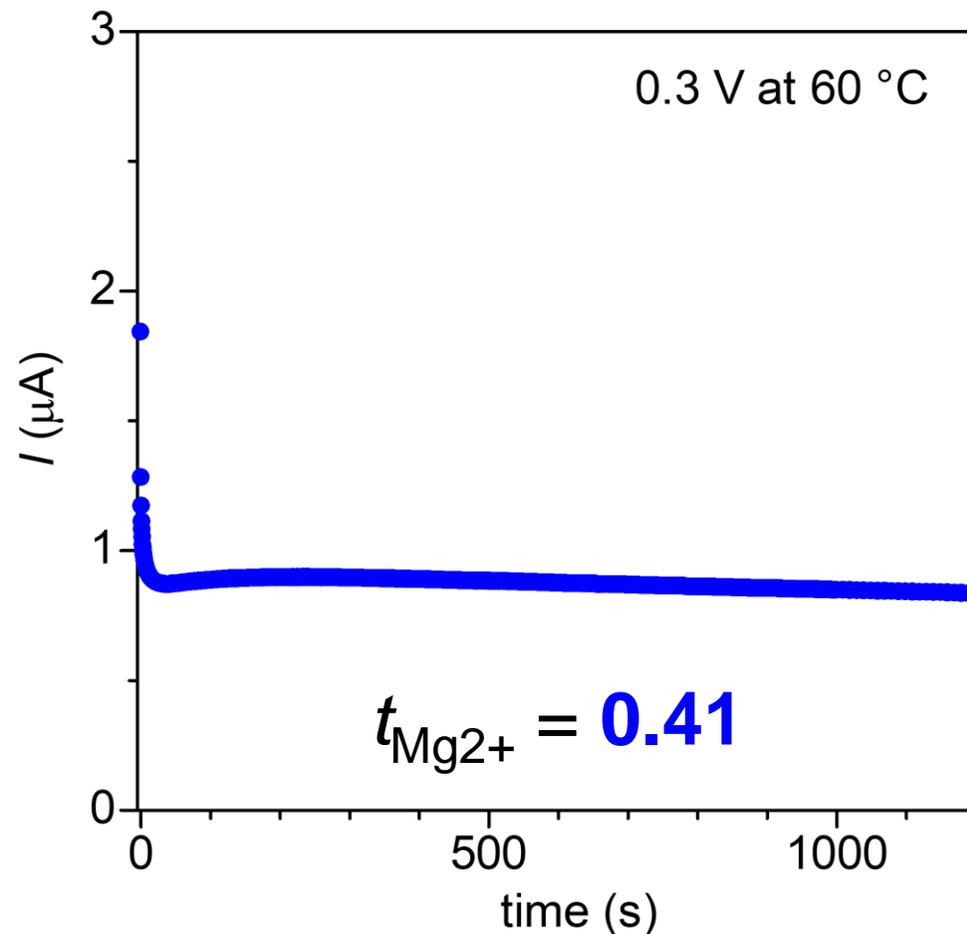
Large

# Mg<sup>2+</sup>輸率測定

Mg-MOF-74 ( $x = 0.15$ )



MIL-101 ( $y = 1.6$ )



MOF中でのMg<sup>2+</sup>の伝播を確認

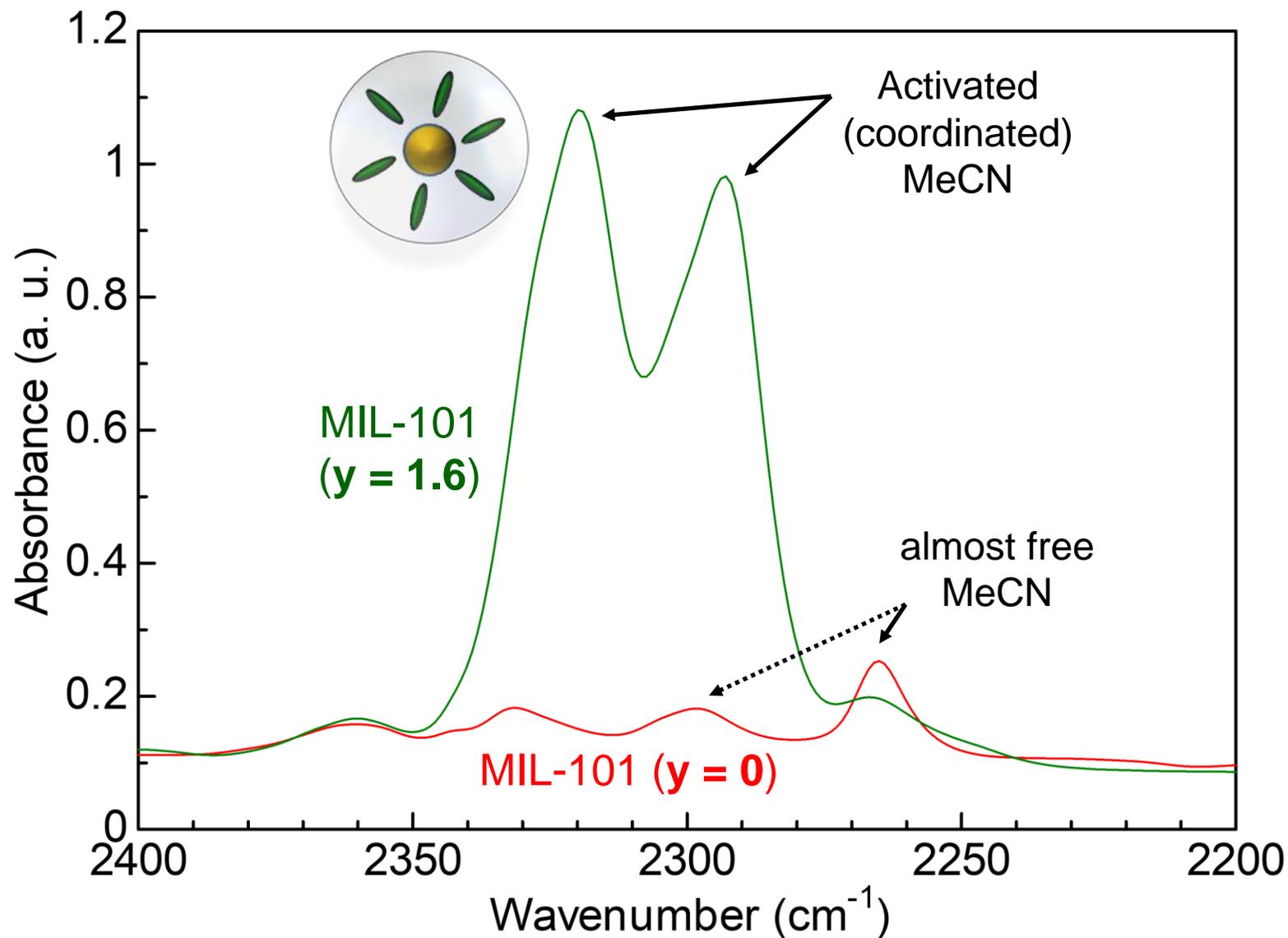
# Mg<sup>2+</sup>含有化合物との比較

Material	Compound	Temperature (°C)	Conductivity (S cm <sup>-1</sup> )	$t_{\text{Mg}^{2+}}$	Ref.
Phosphate	Mg <sub>0.5</sub> Zr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	400	$2.9 \times 10^{-5}$	—	(1)
Borohydride	Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub> )	30	$1.3 \times 10^{-5}$	—	(2)
Chalcogenide	MgSc <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	RT	$1.0 \times 10^{-4}$	—	(3)
MOF	Mg <sub>2</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )·[Mg(TFSI) <sub>2</sub> ] <sub>0.46</sub> · {Mg(OPhCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>0.21</sub>	RT	$2.5 \times 10^{-4}$	—	(4)
MOF	Cu <sub>4</sub> (tppm) <sub>2</sub> ·(CuCl <sub>2</sub> ) <sub>0.6</sub> ·(MgBr <sub>2</sub> ) <sub>0.7</sub>	RT	$1.3 \times 10^{-4}$	—	(5)
MOF	MIT-20-Mg	RT	$8.8 \times 10^{-7}$	—	(6)
MOF	MIL-100·(Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>1.6</sub>	RT	$1.0 \times 10^{-3}$	—	(7)
MOF	Mg-MOF-74 ⊃ {Mg(TFSI) <sub>2</sub> ] <sub>0.15</sub> Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., <i>J. Phys. Chem. C</i> <b>2021</b> , 125, 21124.	RT	$2.6 \times 10^{-4}$	0.47	This work
MOF	MIL-101 ⊃ {Mg(TFSI) <sub>2</sub> ] <sub>1.6</sub> Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., <i>JACS</i> <b>2022</b> , 144, 8669-8675.	RT	$1.9 \times 10^{-3}$	0.41	This work

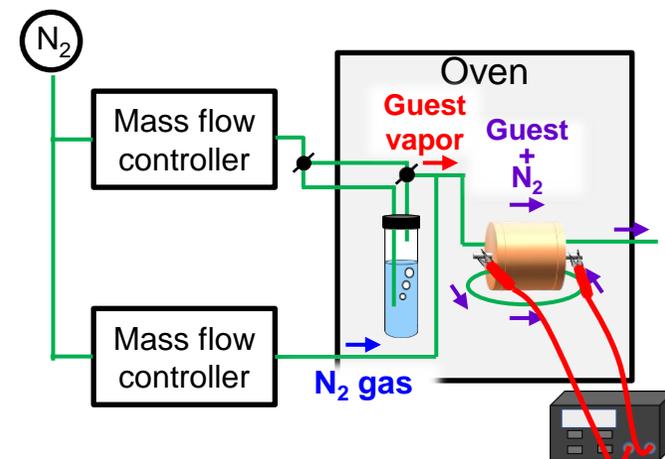
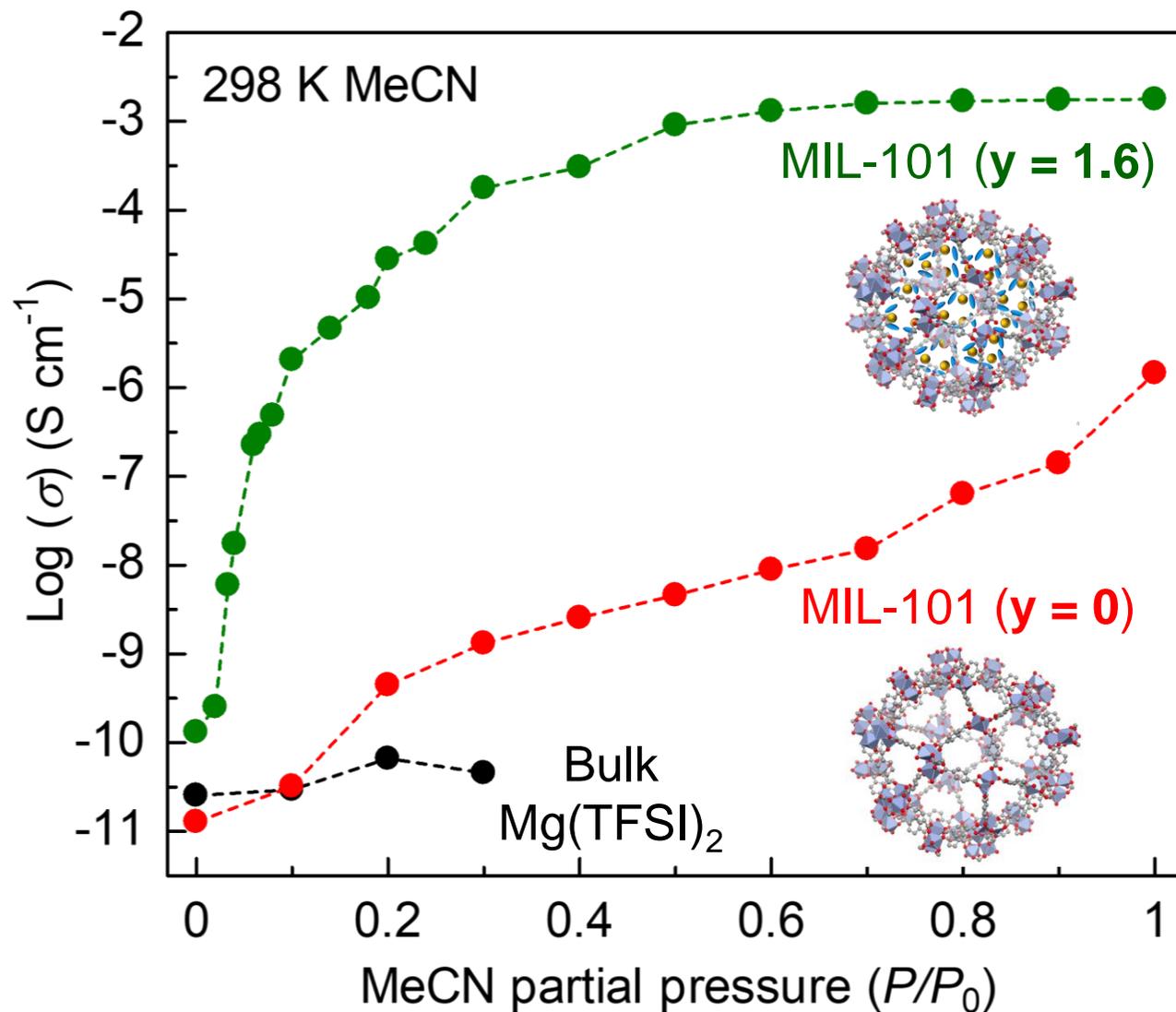
Mg<sup>2+</sup>含有結晶性固体の中で**世界最高値のイオン伝導度**を達成



# MeCN蒸気下でのFT-IR測定 (MIL-101)



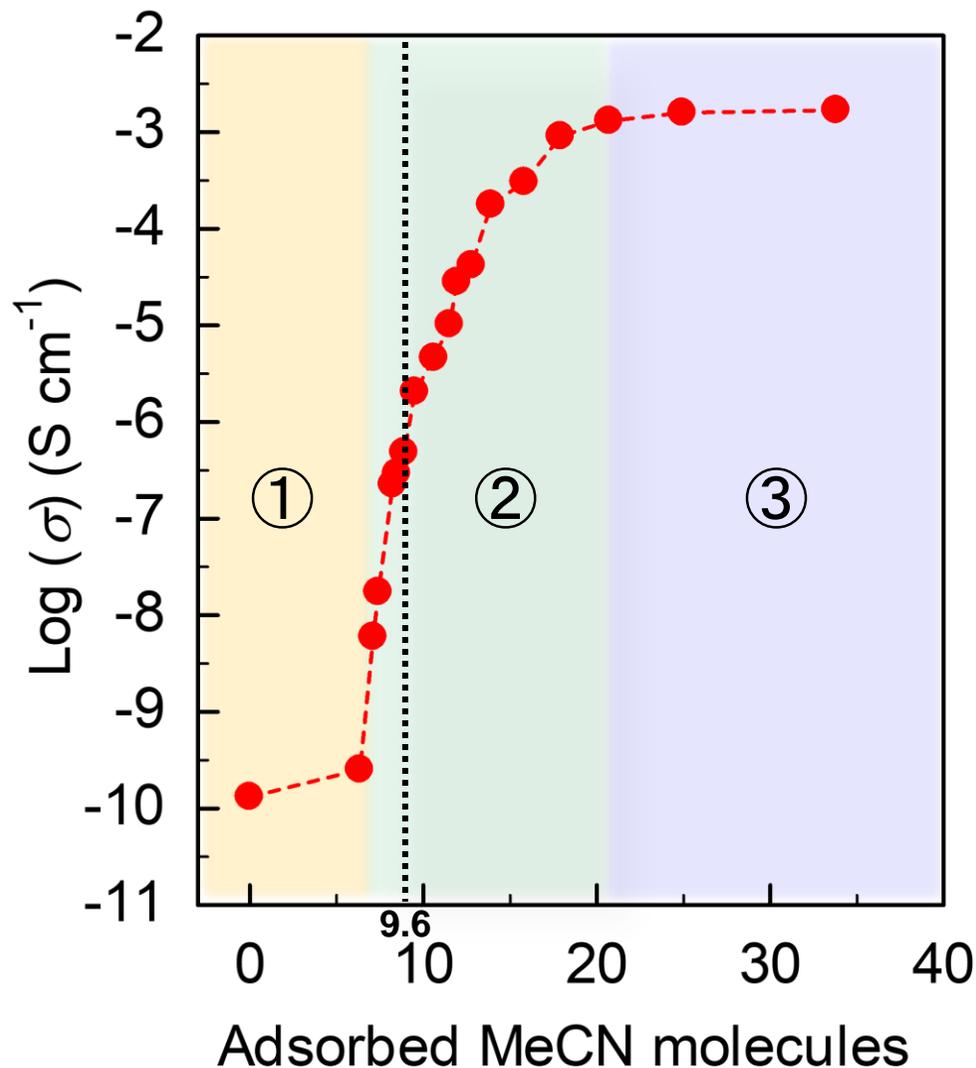
# イオン伝導度のゲスト蒸気分圧依存性



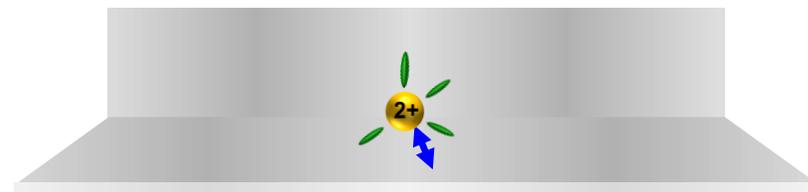
低圧領域からイオン伝導度が劇的に上昇

# イオン伝導度 vs. 吸着ゲスト分子数 (MIL-101)

Ionic conductivity vs.  
number of adsorbed molecules

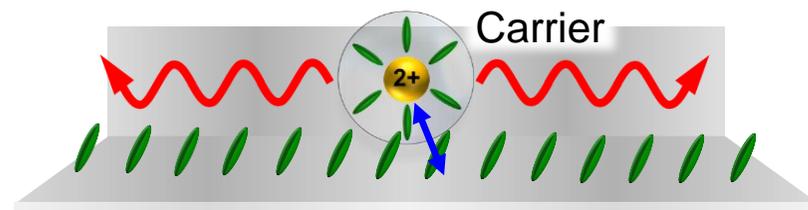


① Before complex formation



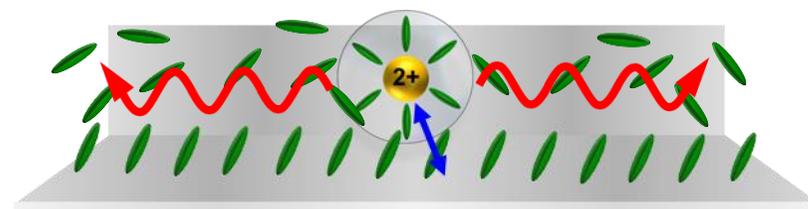
✗ Short  $\text{Mg}^{2+}$  – framework distance

② After complex formation



○ Long  $\text{Mg}^{2+}$  – framework distance  
→ Increased conductivity

③ Additional adsorption

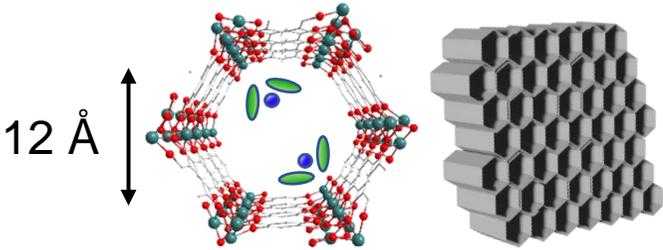
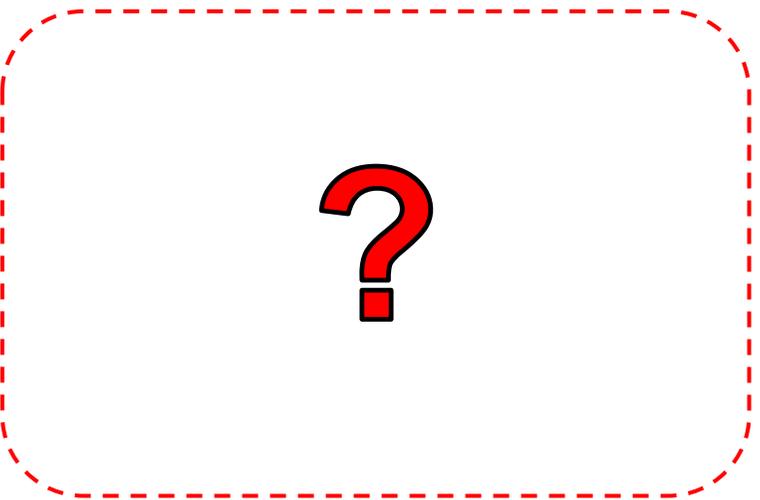
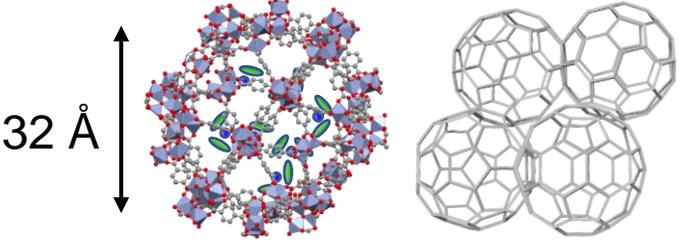


No contribution for  $\text{Mg}^{2+}$  conduction

# 本発表の内容

- マグネシウム塩含有MOFにおけるゲスト誘起Mg<sup>2+</sup>イオン伝導
- 母骨格の**細孔径**および細孔の**次元性**に関する検証  
(1次元～3次元、小細孔径～大細孔径)
- 母骨格の電荷に関する検証  
(アニオン性骨格、中性骨格)

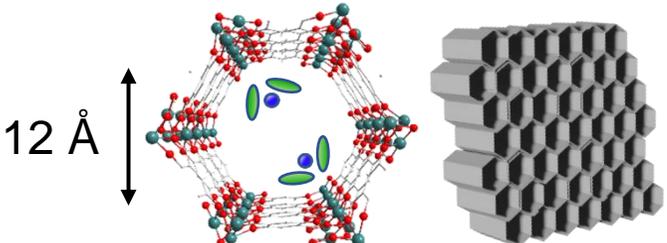
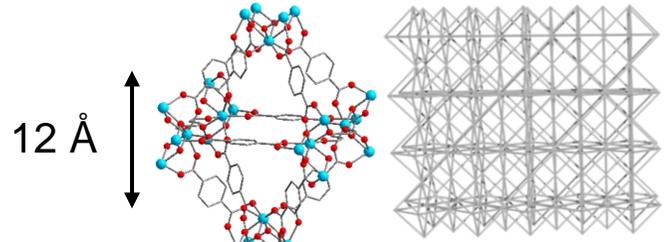
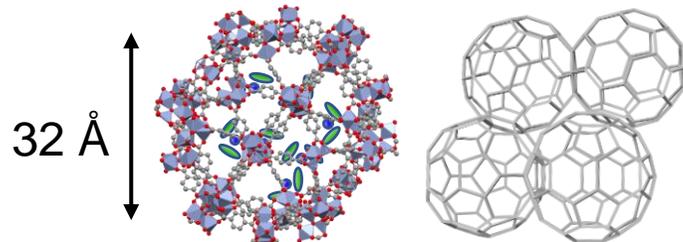
# 構造とイオン伝導度の関係の解明

		Pore size	
		Small	Large
Dimension	1-D	<p>Mg-MOF-74 <math>\supset \{Mg(TFSI)_2\}_{0.15}</math></p>  <p><math>12 \text{ \AA}</math></p> <p><math>\sigma = 2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}</math> (<math>t_{Mg^{2+}} = 0.47</math>)</p> <p>Y. Yoshida, <u>M. Sadakiyo</u>* et al., <i>J. Phys. Chem. C</i>. 2021</p>	
	3-D		<p>MIL-101 <math>\supset \{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}</math></p>  <p><math>32 \text{ \AA}</math></p> <p><math>\sigma = 1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}</math> (<math>t_{Mg^{2+}} = 0.41</math>)</p> <p>Y. Yoshida, <u>M. Sadakiyo</u>* et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2022</p>

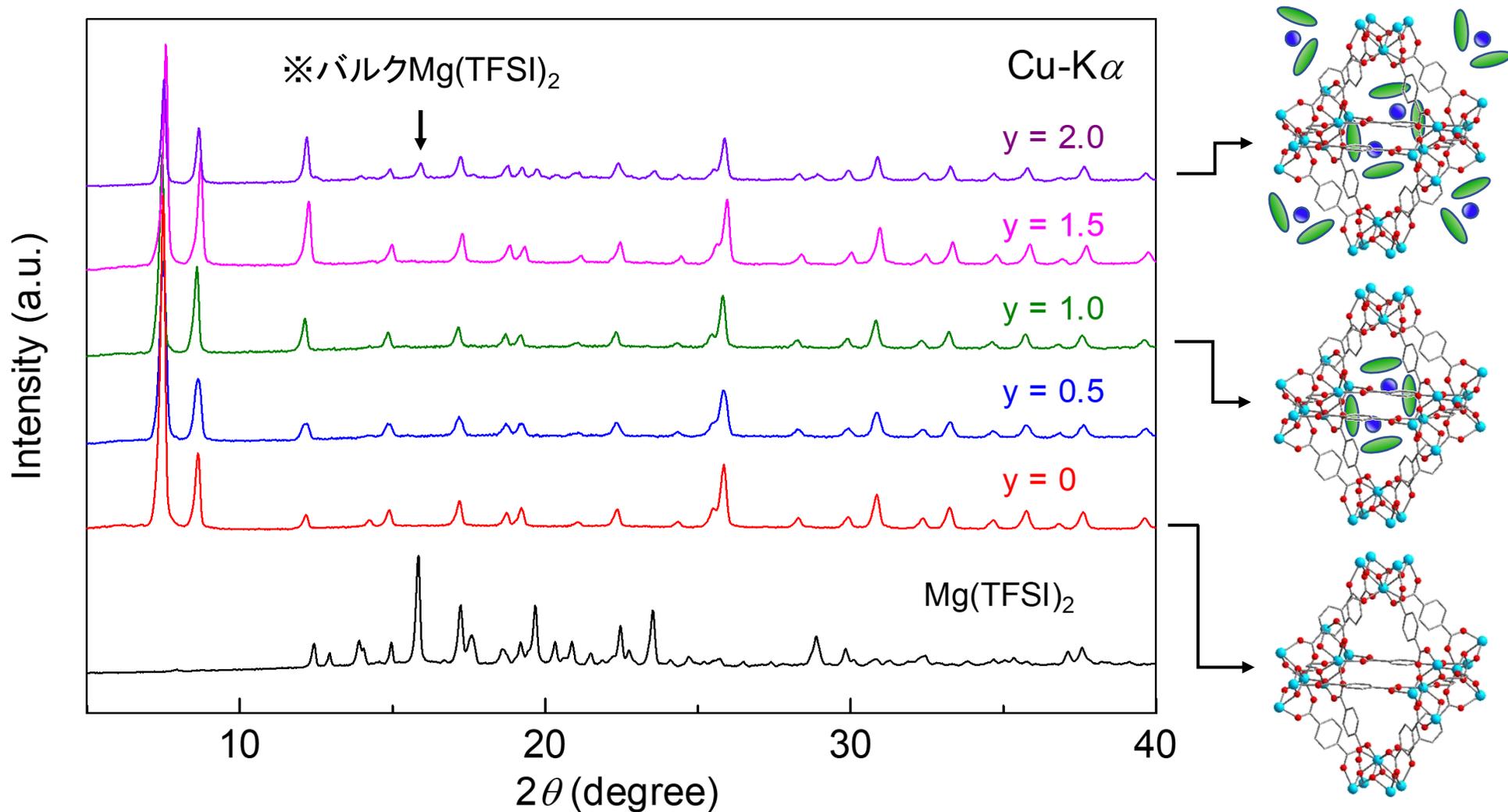
# 構造とイオン伝導度の関係の解明

Dimension

Pore size

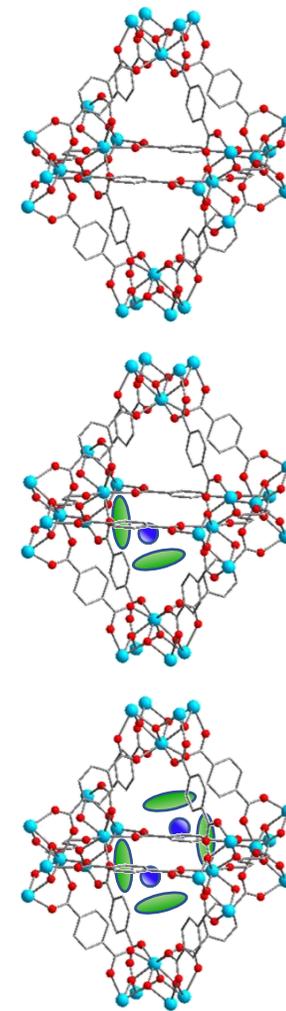
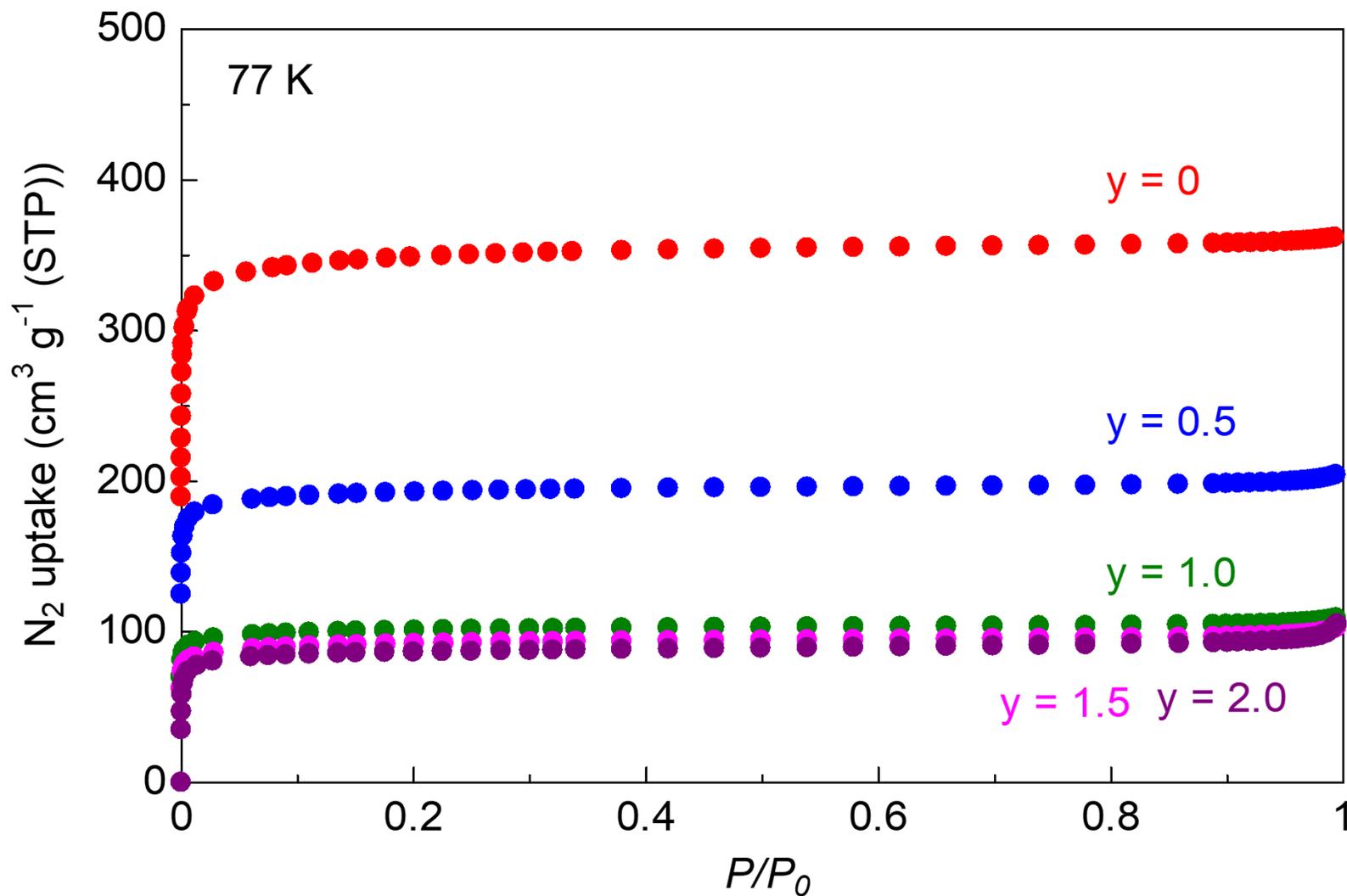
	Small	Large
1-D	<p>Mg-MOF-74 <math>\supset \{Mg(TFSI)_2\}_{0.15}</math></p>  <p><math>12 \text{ \AA}</math></p> <p><math>\sigma = 2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}</math> (<math>t_{Mg^{2+}} = 0.47</math>)</p> <p>Y. Yoshida, <b>M. Sadakiyo*</b> et al., <i>J. Phys. Chem. C</i>. 2021</p>	
3-D	<p><b>UiO-66</b></p>  <p><math>12 \text{ \AA}</math></p> <p><math>\sigma = ?</math></p>	<p>MIL-101 <math>\supset \{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}</math></p>  <p><math>32 \text{ \AA}</math></p> <p><math>\sigma = 1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}</math> (<math>t_{Mg^{2+}} = 0.41</math>)</p> <p>Y. Yoshida, <b>M. Sadakiyo*</b> et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2022</p>

# XRPD ( $\text{UiO-66} \rightarrow \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_y$ )



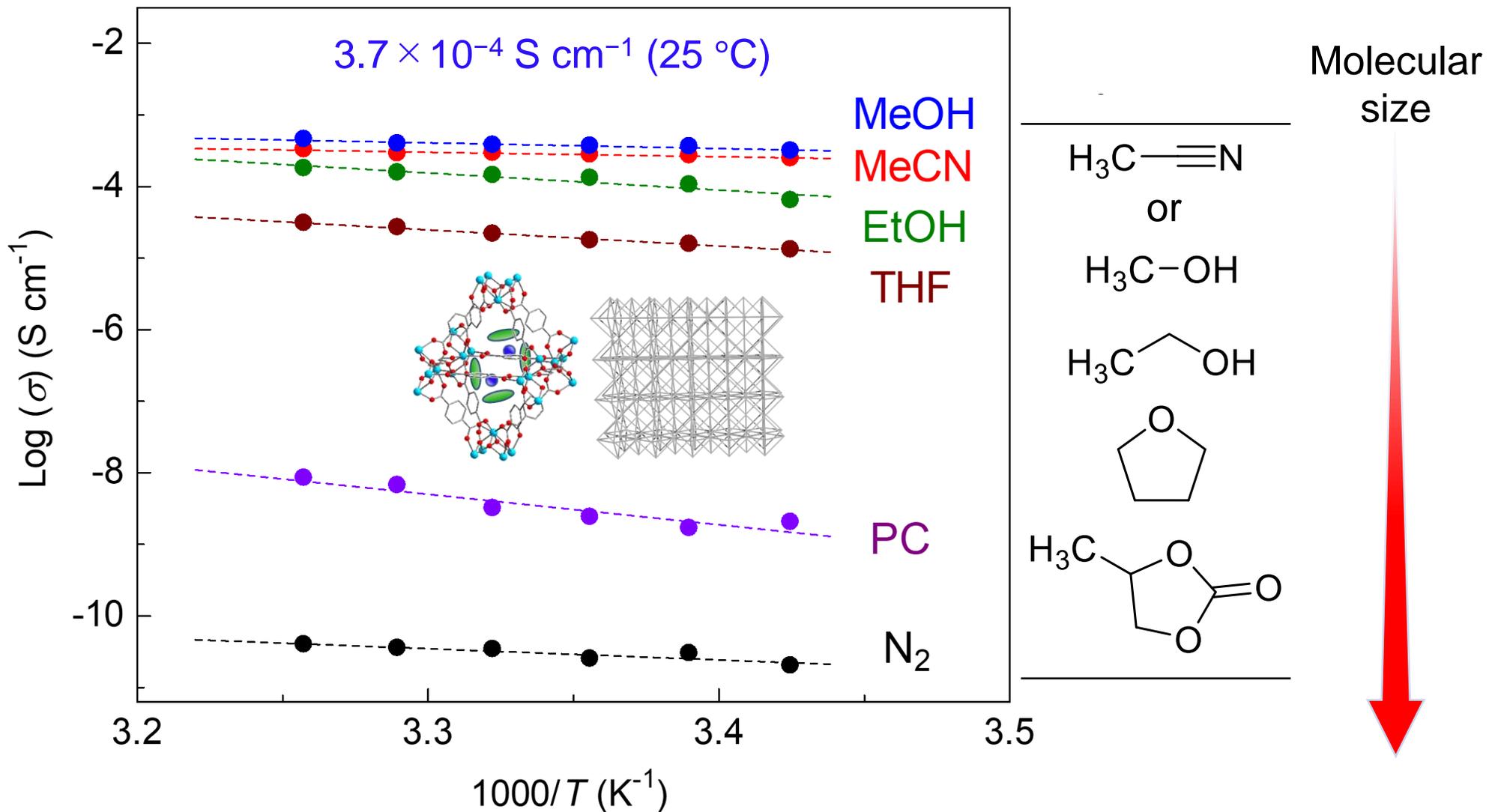
骨格を保持したまま、ナノ細孔内への  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  の導入を示唆

# N<sub>2</sub>吸着等温線 (UiO-66 $\supset$ {Mg(TFSI)<sub>2</sub>}<sub>y</sub>)



ナノ細孔内への Mg(TFSI)<sub>2</sub> の導入を確認

# イオン伝導度 (UiO-66 $\rightarrow$ {Mg(TFSI) $_2$ } $_{1.0}$ )



ゲスト蒸気下で最大  $3.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  の超イオン伝導性

# 構造とイオン伝導度の関係の解明

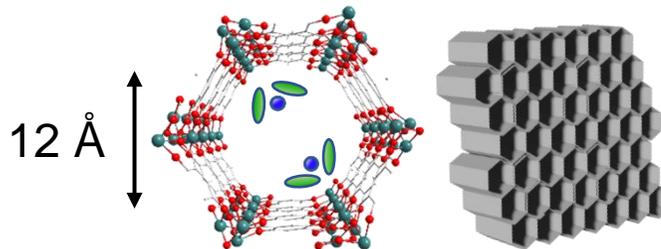
Pore size

**Small**

**Large**

**1-D**

Mg-MOF-74  $\supset \{Mg(TFSI)_2\}_{0.15}$



$$\sigma = 2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$$

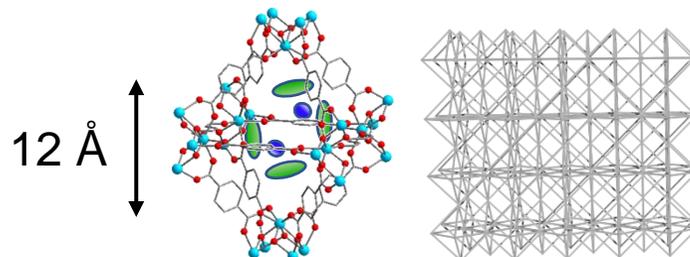
$$(t_{Mg^{2+}} = 0.47)$$

Y. Yoshida, **M. Sadakiyo\*** et al., *J. Phys. Chem. C*. 2021

Dimension

**3-D**

UiO-66  $\supset \{Mg(TFSI)_2\}_{1.0}$

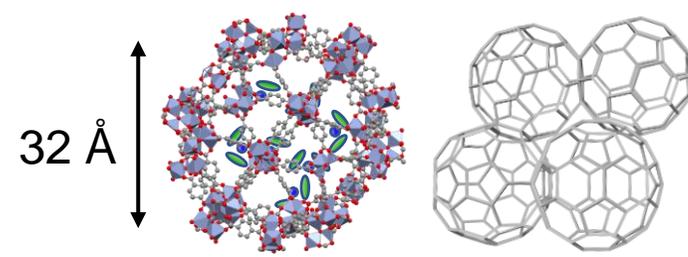


$$\sigma = 3.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$$

$$(t_{Mg^{2+}} = 0.42)$$

K. Aoki, **M. Sadakiyo\*** et al., *Dalton Trans.* 2023

MIL-101  $\supset \{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}$



$$\sigma = 1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

$$(t_{Mg^{2+}} = 0.41)$$

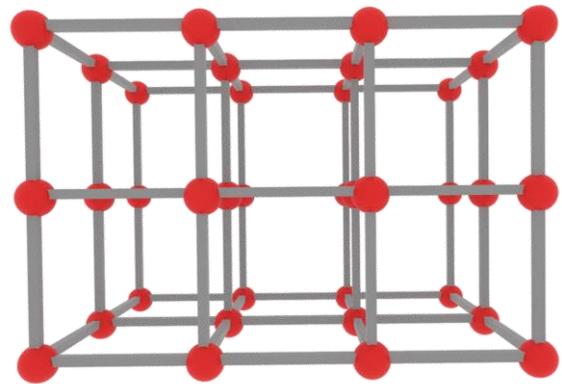
Y. Yoshida, **M. Sadakiyo\*** et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2022

# 本発表の内容

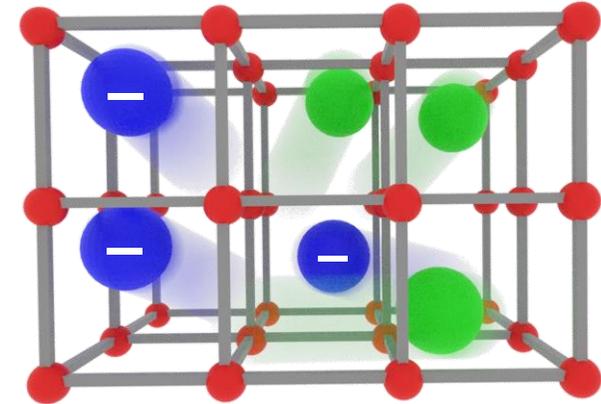
- マグネシウム塩含有MOFにおけるゲスト誘起Mg<sup>2+</sup>イオン伝導
- 母骨格の細孔径および細孔の次元性に関する検証  
(1次元～3次元、小細孔径～大細孔径)
- 母骨格の電荷に関する検証  
(アニオン性骨格、中性骨格)

# Mg<sup>2+</sup>をMOFに導入する方法

## ① Mg<sup>2+</sup>塩包接

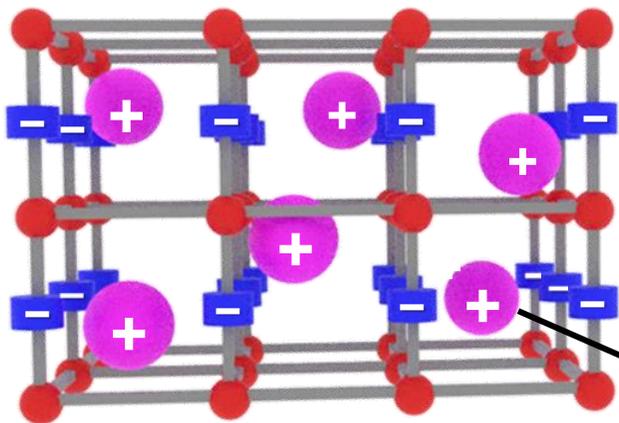


中性 (or カチオン性) MOF

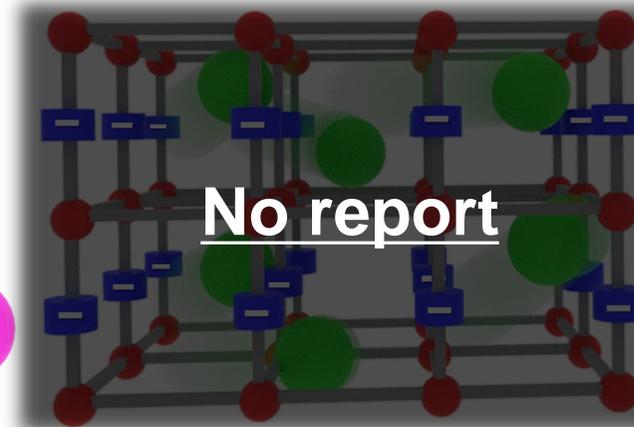


△ アニオンも伝導

## ② アニオン性骨格を用いたイオン交換 → Mg<sup>2+</sup> シングルイオン伝導体



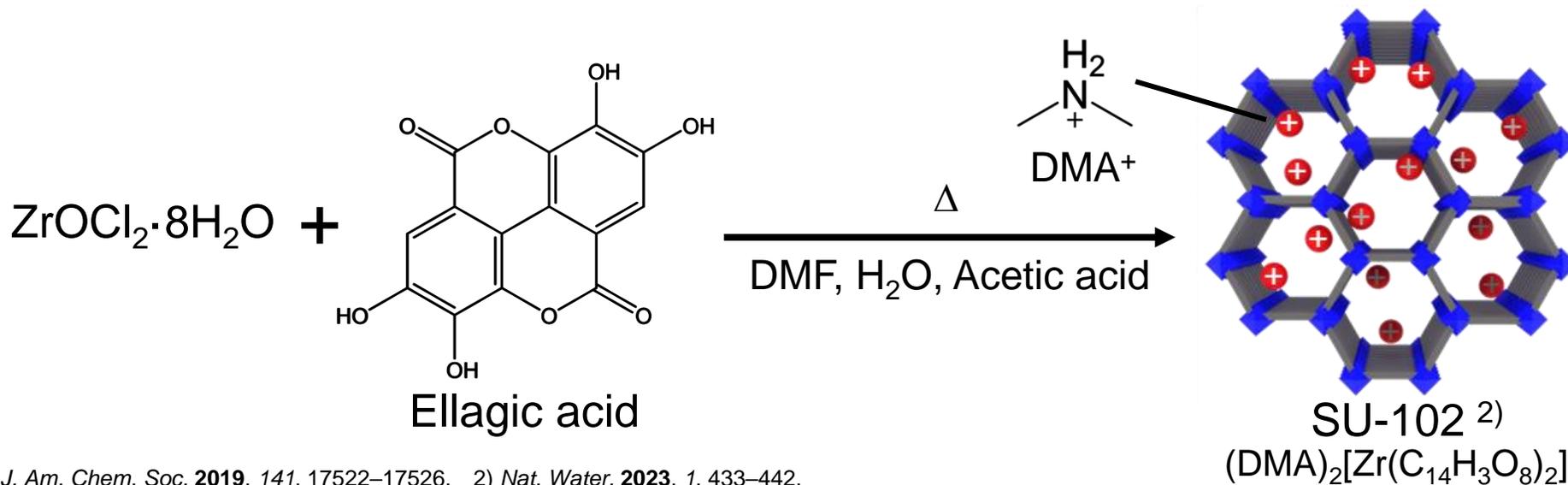
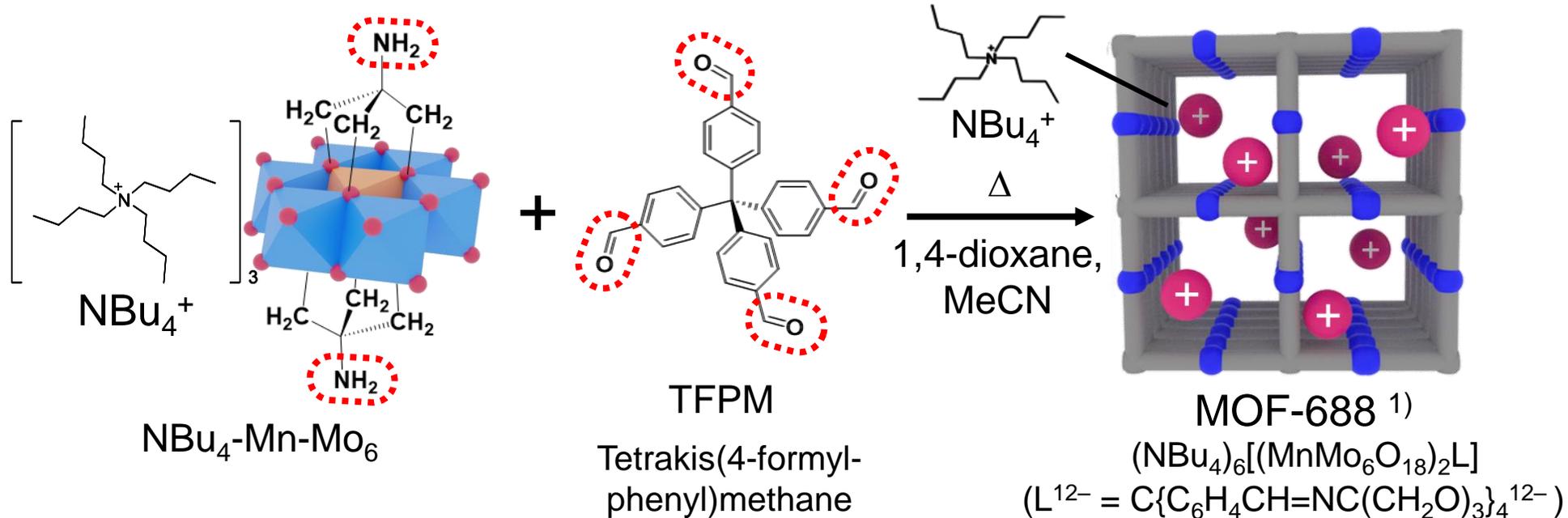
アニオン性MOF



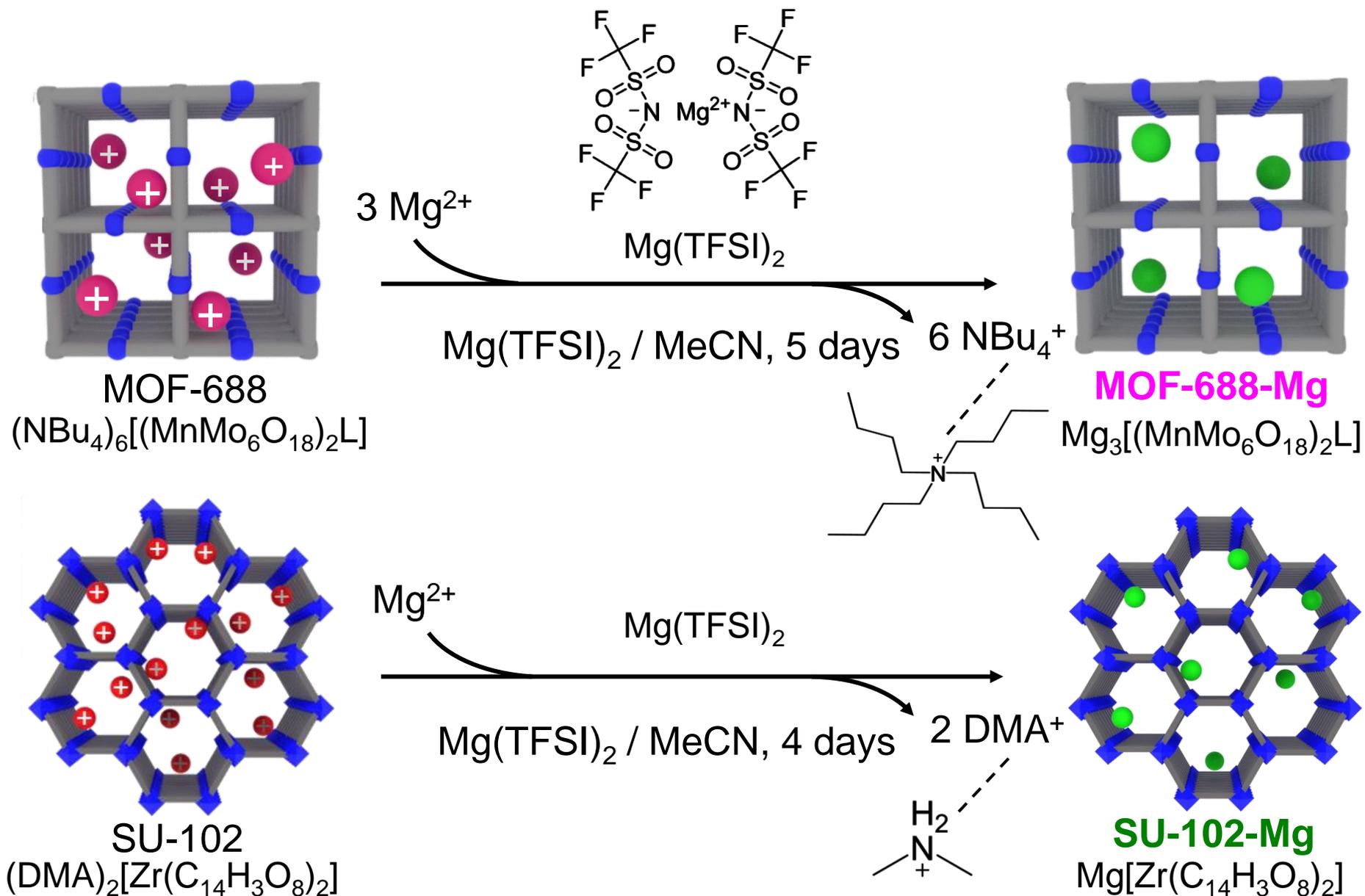
○ カチオンのみが伝導



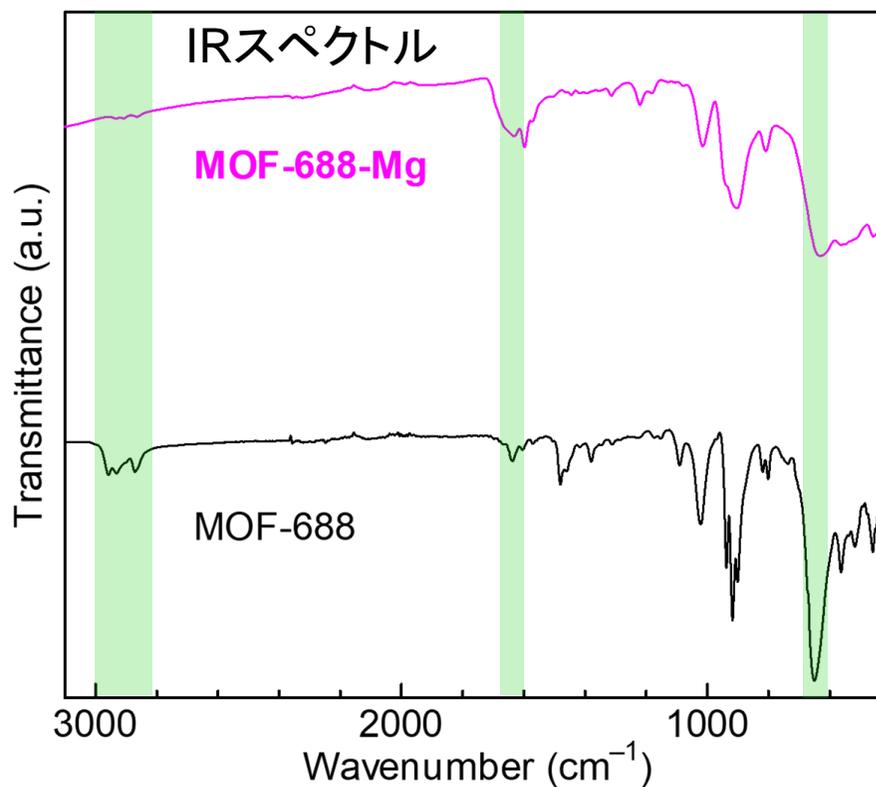
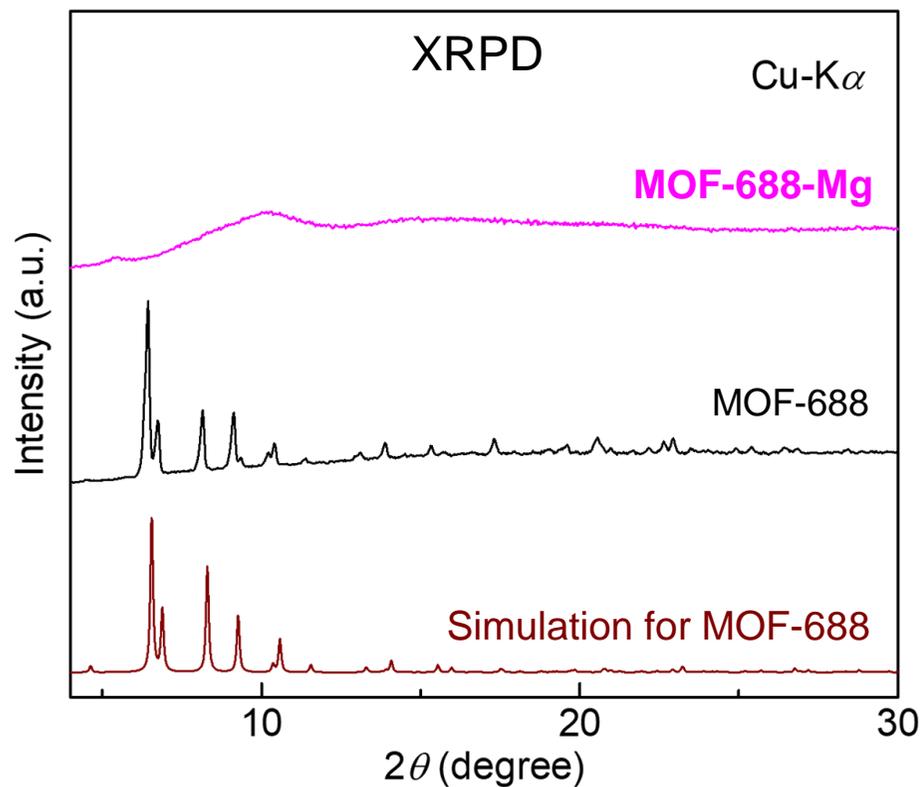
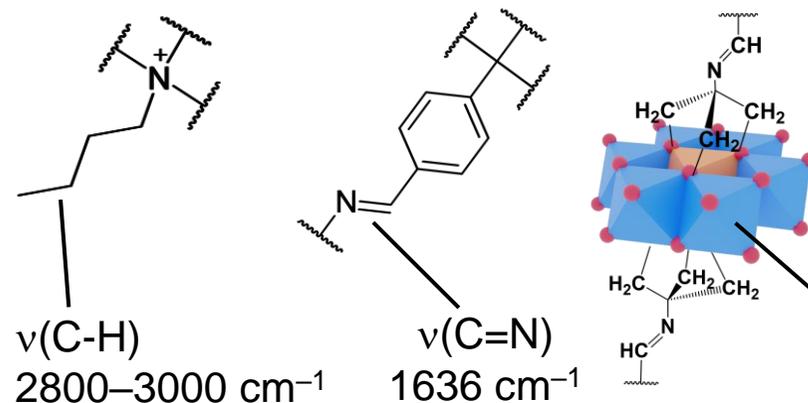
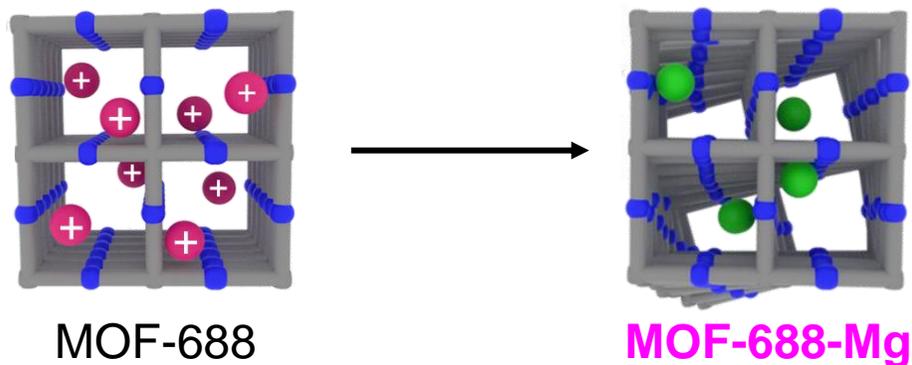
## 合成



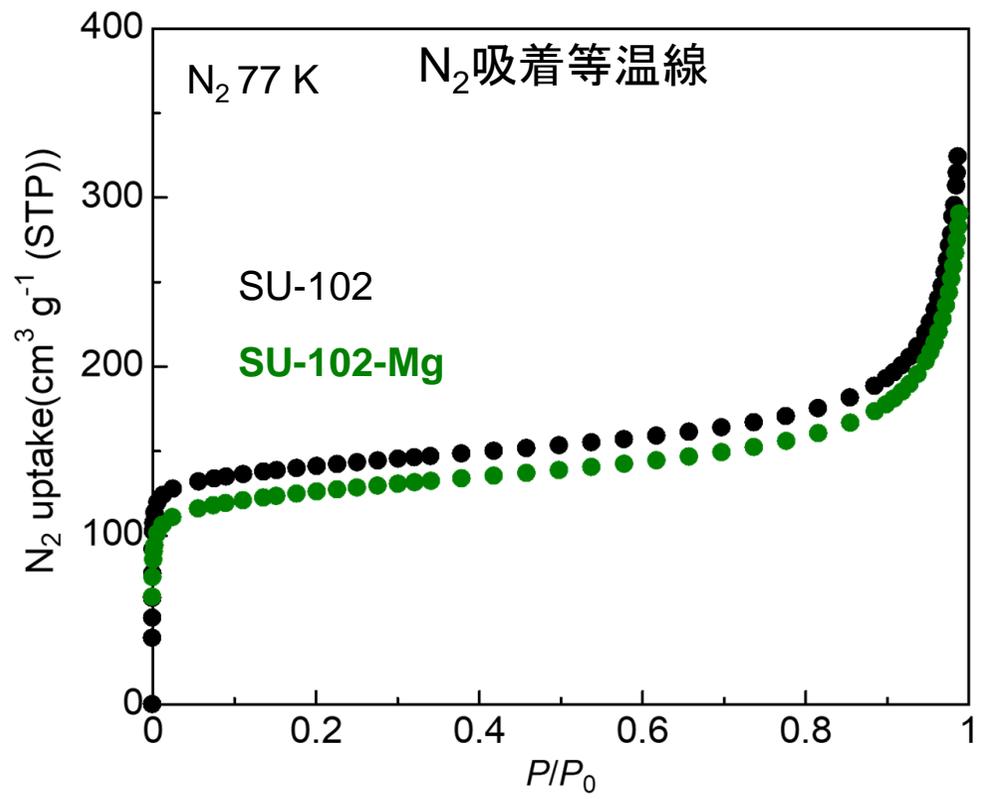
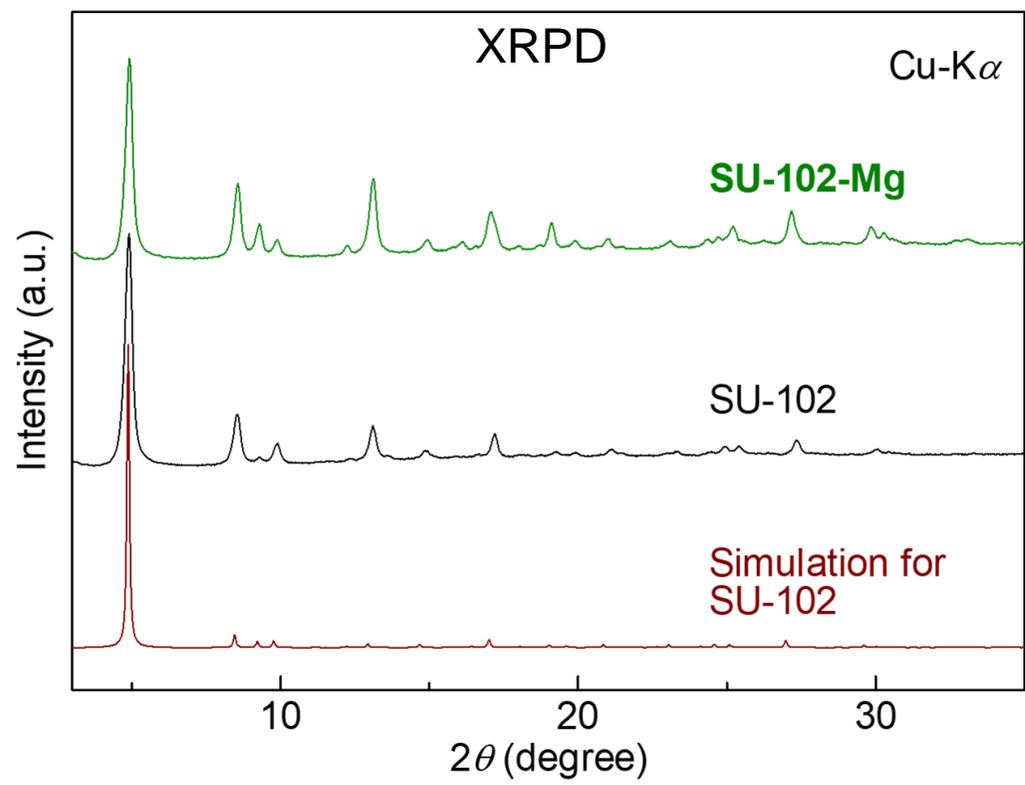
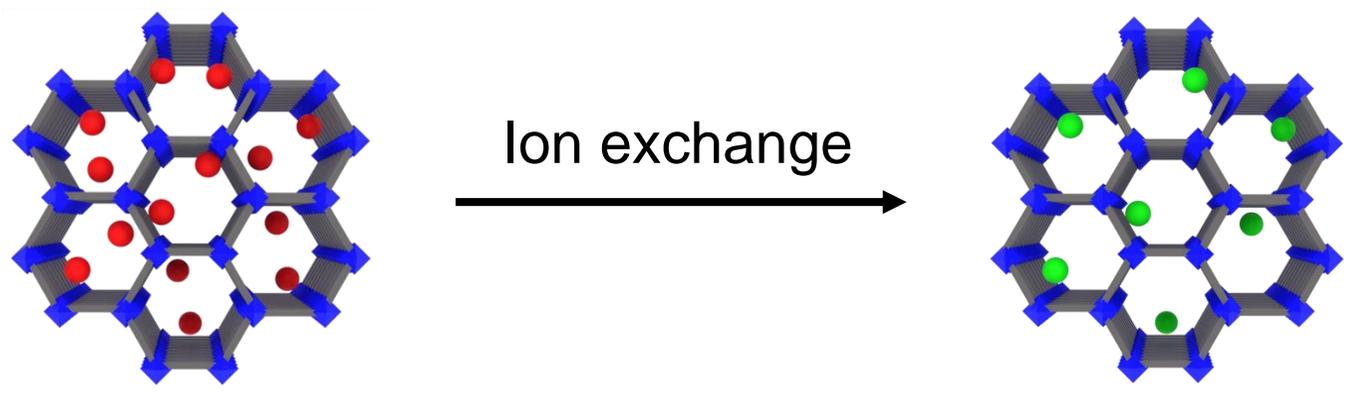
# 合成 (イオン交換による $Mg^{2+}$ 導入)



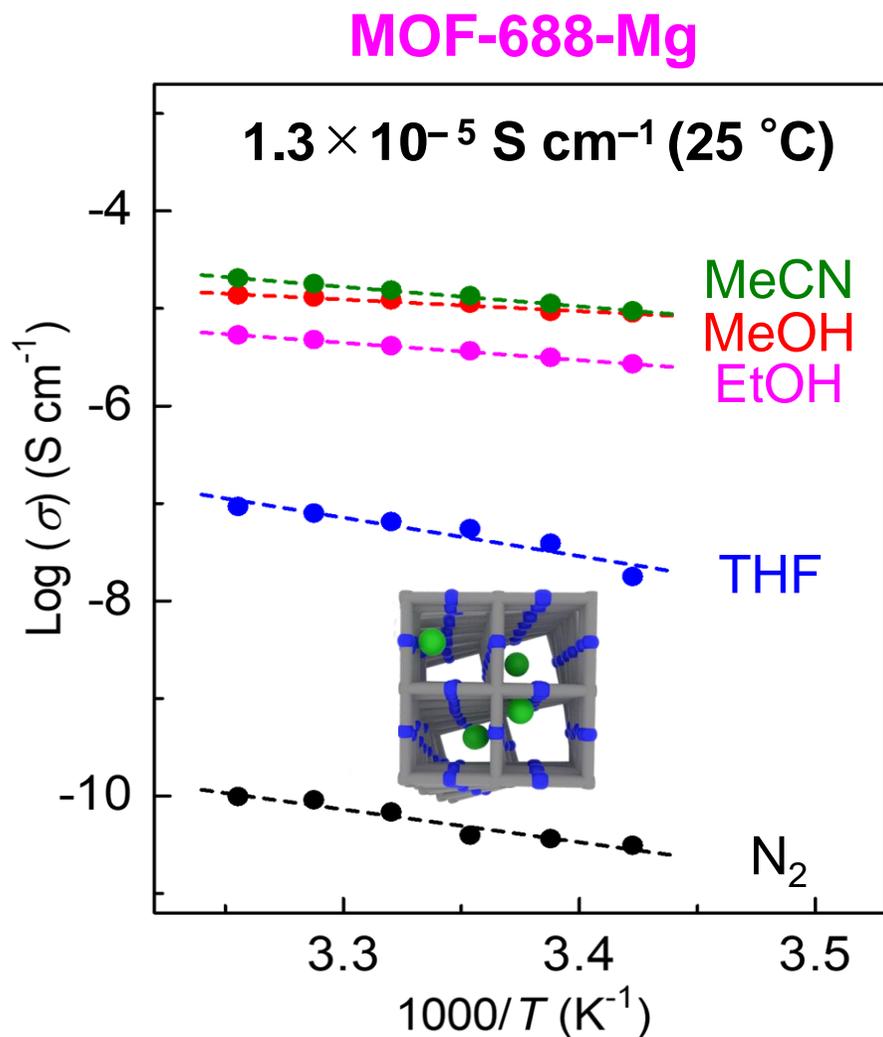
# 同定 (MOF-688-Mg → 非晶質)



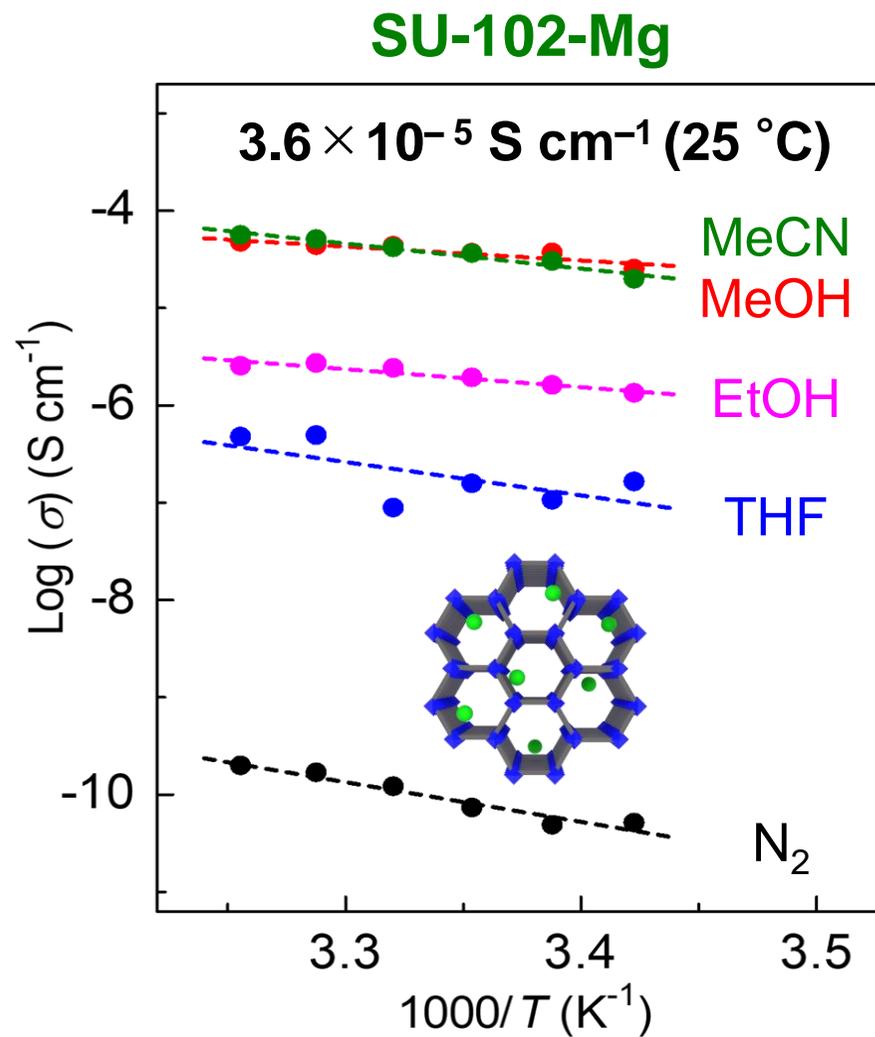
# 同定 (SU-102-Mg → 非晶質)



# イオン伝導度



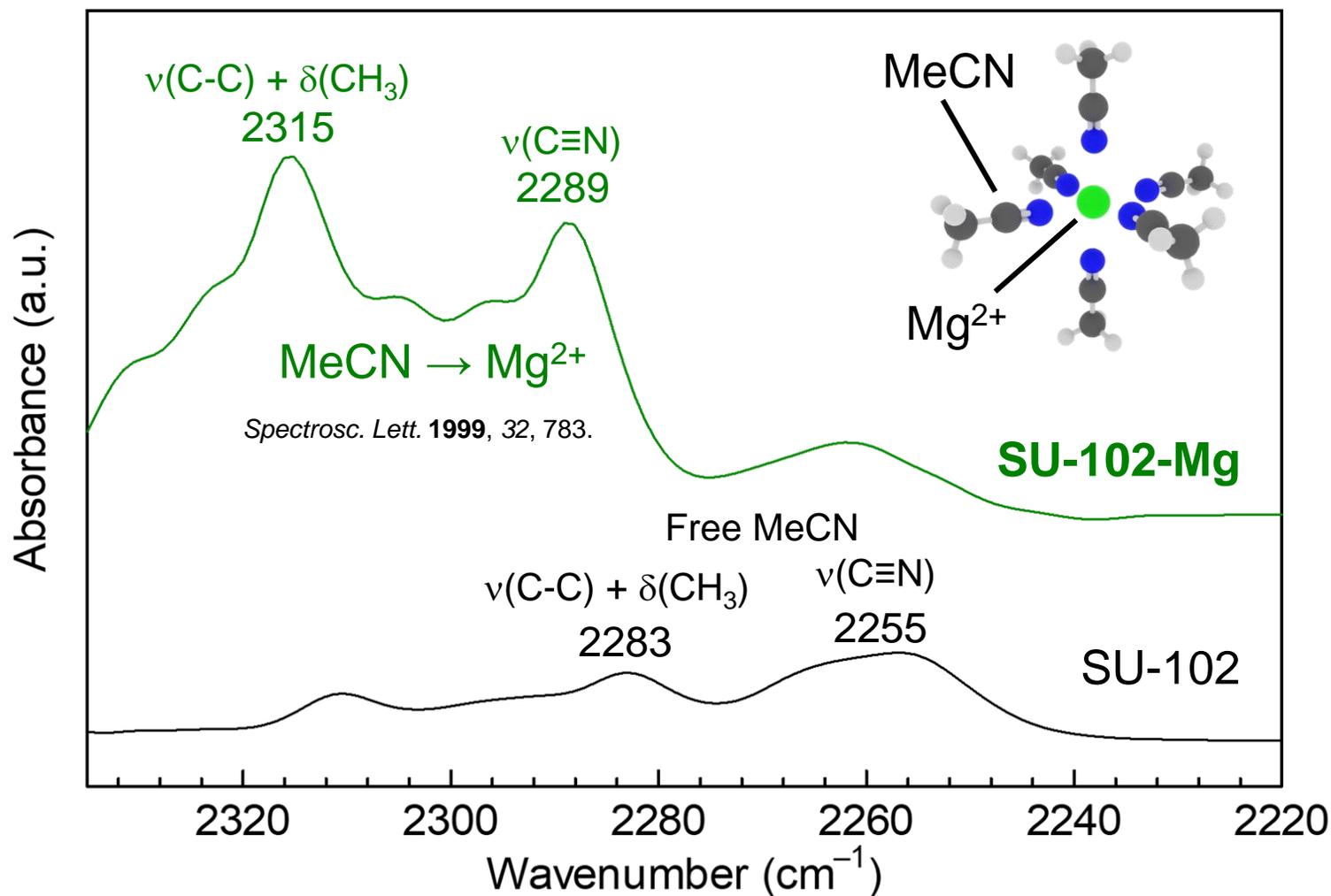
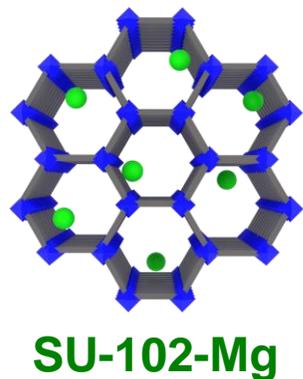
S. Niwa, M. Sadakiyo\*, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 12037.



S. Niwa, M. Sadakiyo\* et al., *Dalton Trans.* **2024**, 53, 12043.

ゲスト蒸気下で高イオン伝導性を示すが、骨格との強い静電相互作用を示差

# MeCN蒸気下でのFT-IR測定 (SU-102-Mg)



Mg<sup>2+</sup>塩の場合と同様に、配位性イオンキャリアの形成を確認

# まとめ

## ① ゲスト誘起Mg<sup>2+</sup>伝導による世界最高値のMg<sup>2+</sup>伝導体を創出

Y. Yoshida, K. Kato, **M. Sadakiyo\***, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 21124–21130.

Y. Yoshida, **M. Sadakiyo\*** et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 19, 8669–8675.

## ② ゲスト誘起Mg<sup>2+</sup>伝導における細孔のサイズ・次元性の影響を解明

K. Aoki, K. Kato, **M. Sadakiyo\***, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 15313–15316.

## ③ アニオン性MOFを用いた新規Mg<sup>2+</sup>シングルイオン伝導体を創出

S. Niwa, **M. Sadakiyo\***, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 12037–12040.

S. Niwa, S. Hashimoto, D. Chen, T. Toyao, K. Shimizu, **M. Sadakiyo\***, *Dalton Trans.* **2024**, 53, 12043–12046.

## 今後の展望

- 新規な高Mg<sup>2+</sup>伝導体の開発（高Mg<sup>2+</sup>シングルイオン伝導体、等）
- 固体電解質としてのマグネシウムイオン二次電池への応用展開