

## 研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	2019-J-086	報告者氏名	張 中岳
------	------------	-------	------

研究課題名 水性亜鉛電池のカソード材料としてのトリプチセン系金属有機構造体の開発

&lt;代表研究者&gt; 機関名：名古屋大学 職名：講師 氏名：張中岳

&lt;共同研究者&gt; 機関名：兵庫県立大学 職名：准教授 氏名：山口 明

機関名：Univ. of Manchester 職名：Reader 氏名：Sihai Yang

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

## 1. 既知の金属有機構造体(MOF)の量子物性測定

既知の MOF Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>は、2D ハニカム構造を持っていると報告されています。金属カチオンはカゴメ格子に配置されているため、特殊な物性を示す可能性があります。そのため、この MOF の磁性と比熱を名古屋大学の超低温物理研究室に測定し、超低温下での MOF の量子挙動を明らかにした。MOF Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>の磁性と比熱は、38mKまで測定された。どちらの場合も、磁気長距離秩序と相転移は観察されなかった。反磁性 MOF Zn<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>の比熱と比較して、Cu (II) カチオンのスピニ比熱が得られた、これは、S = 1/2 ハイゼンベルク反強磁性体の理論的に予測された比熱と非常によく似ていた。したがって、この MOF は量子スピン液体基底状態を持つと考えられている。(J.Am. Chem. Soc.に発表された)

## 2. Triptycene 誘導体を用いた新規 MOF の合成と物性測定

2種類のトリプチセン配位子から、これまでに5つの新しい MOF が合成され、それらの結晶構造が解明された(図 1)、それらの物理的特性はまだ研究している。MOF の中で、Ni<sub>3</sub>(TripMe)<sub>2</sub>とCo<sub>3</sub>(TripMe)<sub>2</sub>の単結晶プロトン伝導率が測定された。これらの MOF では、3.0 mS/cm の高い室温プロトン伝導率が達成された。この結果によると、水性亜鉛電池のカソード材料としての MOF の適用も測定した。残念ながら、NiTripMe の場合、亜鉛が Ni<sub>3</sub>(TripMe)<sub>2</sub>に取って代わり、MOF を分解し、電池のサイクル寿命が大幅に短くなる。(論文作成中)

3. MOF 相転移の *in situ* プロトン伝導性研究

MFM-722 (Pb)-DMA は、単結晶から単結晶 (SCSC) への変換を受け、水蒸気にさらされると配位子置換を介して MFM-722 (Pb)-H<sub>2</sub>O を生成する。*In situ* 単結晶インピーダンス測定は、この構造転移によるプロトン伝導性の増加を明らかにし、MFM-722 (Pb)-H<sub>2</sub>O は 50°C および 98% RH で  $6.61 \times 10^{-4}$  Scm<sup>-1</sup> のプロトン伝導性を示します。低い活性化エネルギー (E<sub>a</sub> = 0.21 eV) は、プロトン伝導が Grotthuss メカニズムに従っていることを示しています。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 口頭

- 導電性 2 次元 MOF Cu-CAT-1 の超低温物性, 三角 勇氣, 張 中岳, 阿波賀 邦夫, 山口 明, 土射津 昌久, 松下 琢, 和田 信雄. 第 13 回分子科学討論会、名古屋市（名古屋大学）、2019 年 9 月 17-20 日
- A new series of catechol containing Metal Organic Frameworks and their proton conductivity, Zhongyue Zhang, Jian Li, Junliang Sun, Yunsheng Ma, Ryotaro Matsuda, Kunio Awaga, 第 13 回分子科学討論会、錯体化学国際シンポジウム QSCC2019 名古屋市（名古屋大学）、2019 年 9 月 17-20 日
- Monitoring the intermediate states in Electrochemistry: New Avenue to Functional Materials. Zhongyue Zhang. China-Japan Joint Interdisciplinary Symposium on Molecular Magnetic Materials" South China University of Technology, China, December27–29, 2019.
- Topology Derived Quantum Spin Liquid State in a 2D Metal-Organic Framework, Zhongyue Zhang (Nagoya Univ.) The 3rd Workshop of the Reaction Infography (R-ing) Unit, Nagoya, Dec. 10-11, 2020.

## ポスター

- カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の超低温物性(II) 三角勇氣, 張中岳, 阿波賀邦夫, 山口明, 土射津 昌久, 松下琢, 和田信雄, 日本物理学会第 75 回年次大会
- 導電性 2 次元 MOF Cu-CAT-1 の超低温物性 三角 勇氣, 張中岳, 阿波賀 邦夫, 山口 明, 土射津 昌久, 松下 琢, 和田 信雄 第 5 回統合物質国内シンポジウム、札幌市（北海道大学）、2019 年 11 月 18-19 日
- ビアントロンシングレットジラジカルの熱励起状態の EPR 測定 山本 祥平, 張 中岳, 松下 未知雄, 阿波賀 邦夫 第 13 回分子科学討論会、名古屋市（名古屋大学）、2019 年 9 月 17-20 日
- Electrochemical tuning the magnetism of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Li-ion Battery Qi Chen, Zhongyue Zhang, Kunio Awaga 第 13 回分子科学討論会、名古屋市（名古屋大学）、2019 年 9 月 17-20 日

## 論文

- Quantum Spin Liquid State in a Two-Dimensional Semiconductive Metal–Organic Framework. Yuki Misumi, Akira Yamaguchi\*, Zhongyue Zhang\*, Taku Matsushita, Nobuo Wada, Masahisa Tsuchiizu, and Kunio Awaga\* *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 39, 16513–16517.
- Enhanced proton conductivity in a flexible metal–organic framework promoted by single-crystal-to-single-crystal transformation. Xi Chen, Zhongyue Zhang,\* Jin Chen, Sergei Sapchenko, Xue Han, Ivan da-Silva, Ming Li, Inigo J. Vitorica-Yrezabal, George Whitehead, Chiu C. Tang, Kunio Awaga, Sihai Yang \* and Martin Schröder \* *Chem. Commun.*, 2021, 57, 65-68.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 研究目的

機能性金属有機構造体(MOF)は、ガス吸着、化学分離、触媒作用など、さまざまな用途を持つ優れた材料と見なすことができる。近年、科学者たちは、電気センサー、コンデンサーの活物質、電池の電極およびセパレーター材料などの電子材料の分野での応用を模索し始めた。私たちの研究は、強く相関する電子構造と酸化還元活性を備えた新しい金属有機構造体の開発と、それらの電気的、磁気的、量子的物理的特性の理解に焦点を当てている。この研究プロジェクトでは、報告された2D半導体金属有機構造体の量子物理的特性を調査し、プロトン伝導特性と電気化学的エネルギー貯蔵アプリケーションに向けた一連の新しい金属有機構造体を合成する。

### 研究テーマ1：既知の金属有機構造体(MOF)の量子物性測定

#### 研究経過

名古屋大学物理学部の物理学者と連携し、導電性2次元MOFの超低温磁気特性を調べることにした。導電性2D MOFとして、配位子に2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene(HHTP)を用いているCu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>が知られており、2次元に広がった格子を持ち、室温で8.0×10<sup>-3</sup> S/cmという高い伝導度を示す。Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>中のCu<sup>2+</sup>イオンはS=1/2のスピンを持ち、その位置に着目するとカゴメ格子を形成するため、磁性スピンのフラストレーション系としても興味が持たれる。Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>は報告されている方法に従って水熱合成により作成した。2Kまでの磁気特性の評価にはSQUID磁気測定とEPRを用いた。2-20 Kでの比熱測定は、Quantum Design社の物理特性測定装置(PPMS)を用いた。2 K以下の磁化率と比熱測定には<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He希釈冷凍機を使用し、測定の最低温は0.038 Kであった。同構造の反磁性MOF Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>も同様に合成および測定し、これら2つのMOFの比熱を比較して、Cu(II)スピンの比熱とエントロピーを求めた。

#### 研究結果、考察

2 Kまでの磁化率測定より、Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>中のCu<sup>2+</sup>イオン間には反強磁性相互作用が働いており、ワイズ温度はθ=-3.4 Kであることが分かった。さらに0.038 Kまで磁化率を測定すると、ワイズ温度の約1/100という超低温域まで長距離秩序が働いていないことと、最低温で有限な磁化率を持つことが分かった。比熱測定結果より、Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>

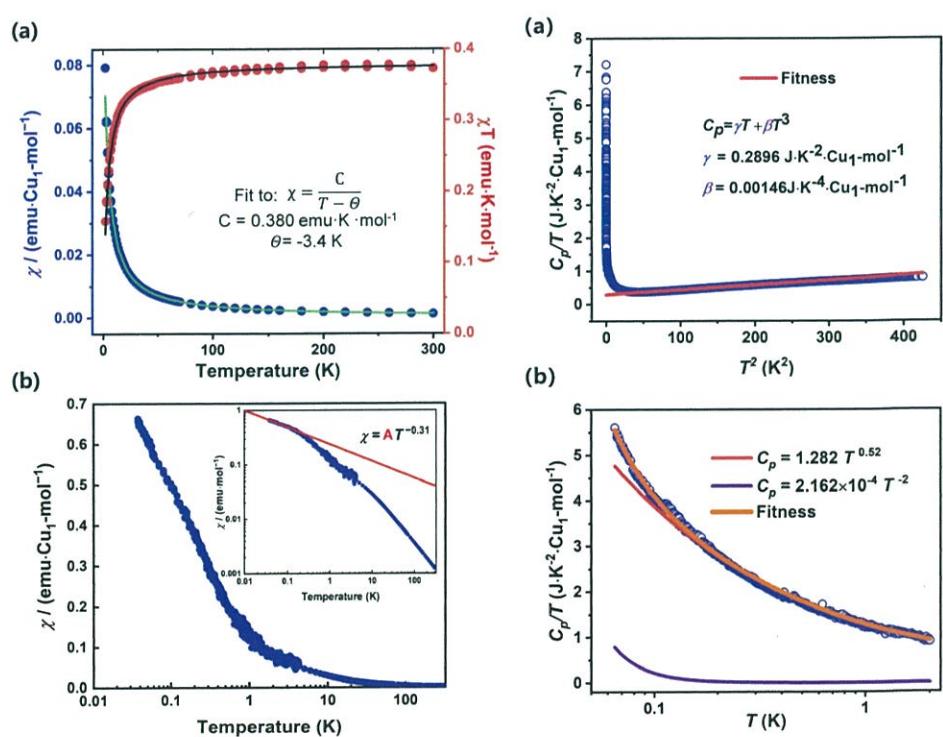


図1. Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>の超低温磁気特性と比熱

はワイス温度の約1/50である0.065 Kという超低温域まで、磁気相転移に伴うピークの出現といった熱異常を示さないことが分かった。この結果は、超低温域まで  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  中の  $\text{Cu}^{2+}$  イオン間に長距離秩序が働いていないことを意味している。また0.1-2 Kという広い範囲で、比熱は約  $T^{0.5}$  に比例し、さらに0.08 K以下の温度領域で、 $1/T^2$  に比例することも分かった。比熱の  $T^{0.5}$  に比例する項はスピン液体状態の比熱由来、 $1/T^2$  に比例する項は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの Cu 核比熱由来だと考えられる。これらの結果は磁化率測定結果と同様に、量子スピン液体状態を示唆するものであり、 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  はギャップレス量子スピン液体物質の新規候補であることが期待される。このように、 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  は導電性 2D MOF では初めてのスピン液体であり、そのほとんどが室温では絶縁体であるスピン液体物質には珍しく、導電性とスピン液体を兼ね備えた特異な物質であることが分かった。この研究はまた、特別なトポロジーを持つ強く相關した MOF 内のユニークな量子物理的特性を発見することが可能であることを強調し、結晶工学的アプローチによってこれらの量子材料を準備する可能性を示唆した。

## 研究テーマ2: Triptycene 誘導体を用いた新規 MOF の合成と物性測定

### 研究経過

金属カテコール構造はその複数の原子価と電気化学的活性でよく知られているため、ヘキサヒドロキシトリプチセン分子は機能性 MOF を合成するための優れた配位子と見なすこともできる。したがって、ヘキサヒドロキシトリプチセンや 9,10-ジメチルヘキサヒドロキシトリプチセンなどのいくつかの機能性配位子を合成しました。さらに、これらの配位子を使用した一連の新しい MOF を合成した。MOF の単結晶を成長させ、X 線回折法によって構造を決定し、それらの電気化学的特性とプロトン伝導性をテストした。さらに、MOF は亜鉛電池の正極材料としてテストされた。

### 研究結果、考察

$\text{M}_3(\text{TripMe})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  と Cu-Trip MOF の 2 種類の MOF が合成された。 $\text{M}_3(\text{TripMe})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  シリーズの場合、単結晶は、Ni (II)、Co (II)、および Zn (II) を含む 3 つの遷移金属カチオンで得られた。これらの MOF の構造は予想どおりハニカムではありませんが、3D 構造には局所的な金属カテコール構造が存在し、ネットワークは水素結合を介してリンクされている。これらの MOF は水中で安定しており、結晶構造により 1D チャネルに多くの水分子が存在することが明らかになったため、それらの単結晶プロトン伝導性が特徴づけられる。単結晶プロトン伝導度測定により、 $\text{Ni}_3(\text{TripMe})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  および  $\text{Co}_3(\text{TripMe})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  は、室温 (298K) で  $2.4 \times 10^{-3}$  S/cm および  $3.0 \times 10^{-3}$  S/cm の高いプロトン伝導率を示すことが明らかになりました。残念ながら、40°C を超えると、結晶は大幅に酸化され、徐々に分解され、導電率が低下し始めた。温度依存測定は、プロトンの非常に小さな活性化エネルギーを示し、Grotthuss メカニズムを示唆し、10°C のような低温でも、 $\text{Ni}_3(\text{TripMe})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  は  $1.7 \times 10^{-3}$  S/cm のプロトン伝導性を持っています。これらの MOF は熱安定性が低いため、プロトン伝導性が高くても、燃料電池セパレーターには適していません。したがって、電気

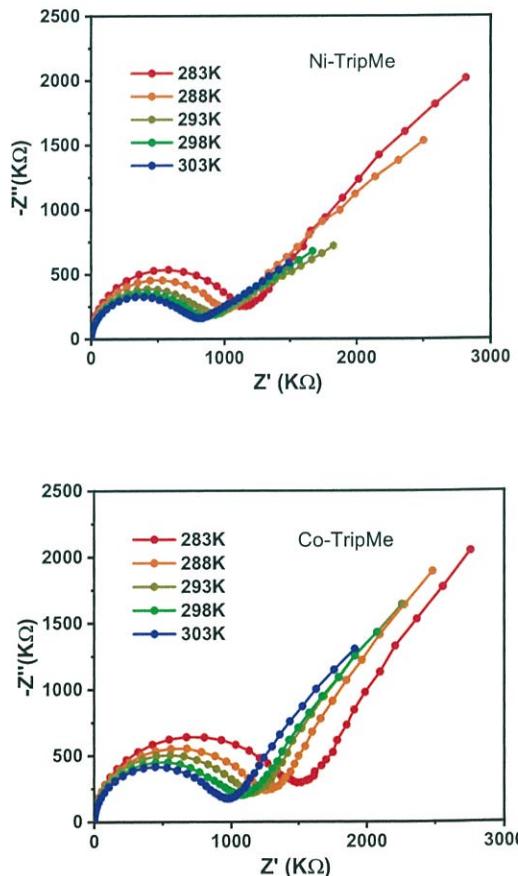


図2.  $\text{M}_3(\text{TripMe})_2$  のプロトン伝導率

化学的安定性をテストし、水性亜鉛電池のカソード材料としての材料を評価した。残念ながら、 $\text{Ni}_3(\text{TripMe})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  MOF は亜鉛電池での 2 段階の還元反応示したが、サイクル性能はかなり悪く、容量は 20 サイクル以内に急速に低下した。完全に放電したカソードでの XAFS 測定は、Ni (II) カチオンがカソードで消失し、Zn (II) カチオンに置き換わったことを示唆した。したがって、ここで電気化学反応は置換反応であり、MOF は電極材料には適していません。MOF を固体プロトン電池のセパレーターとして使用する可能性についてさらに検討する。

### 研究テーマ3 MOF 相転移の *in situ* プロトン伝導性研究

#### 研究経過

この研究は、マンチェスター大学の Sihai Yang 教授との共同研究である。鉛ベースの MOF、MFM-722(Pb)-DMA は、Yang 教授のグループによって合成された。この MOF は、単結晶から单結晶 (SCSC) への変換を受け、水蒸気にさらされると配位子置換を介して MFM-722(Pb)- $\text{H}_2\text{O}$  を生成する。*In situ* 単結晶インピーダンス法は、この構造転移によるプロトン伝導性の増加を明らかにする。

#### 研究結果、考察

MFM-722(Pb)-DMA は、DMA 中の  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  とビフェニル-3,3',5,5'テトラカルボン酸 (H4L) のソルボサーマル反応により 90°C で 3 日間合成され、無色棒状の単結晶として単離された。MFM-722(Pb)-DMA の単結晶を水に 3 時間浸漬するか、25 °C で 10 時間水蒸気にさらすことにより、リガンド置換による SCSC 変換が観察され、MFM-722(Pb)- $\text{H}_2\text{O}$  が得られた。単結晶 AC インピーダンス法を使用して、SCSC 変換中の MFM-722(Pb)-DMA のプロトン伝導性の変化を *in situ* で監視しようとした。25 °C および 98% RH(相対湿度)で、単結晶のプロトン伝導率は  $3.64 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  (0 時間) から  $8.09 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  (9 時間) に徐々に増加した。その後、30 時間で  $1.33 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  に安定した。導電率の増加は、MFM-722(Pb)-DMA から MFM-722(Pb)- $\text{H}_2\text{O}$  への相転移に起因する。MFM-722(Pb)- $\text{H}_2\text{O}$  の単結晶プロトン伝導率の温度依存性は、伝導率が温度の上昇とともに増加し、98%RH、50 °C で  $6.61 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  に達することを示した。50°C を超える温度では、MFM-722(Pb)- $\text{H}_2\text{O}$  のプロトン伝導率は 75°C でわずかに  $3.55 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  に低下する。これは、表面/格子間水分子が部分的に失われたためと考えられる。MFM-722(Pb)- $\text{H}_2\text{O}$  では、98%RH で 25~75°C の間で明らかな構造変化は観察されず、25°C に冷却するとプロトン伝導率は  $1.16 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  に戻る。MFM-722(Pb)- $\text{H}_2\text{O}$  の活性化エネルギーは、可変温度インピーダンススペクトルから 0.21 eV と計算され、プロトン拡散が水素結合ネットワークに沿ってホップする Grotthuss メカニズムによって支配されていることを示唆する。この研究は、相転移時のプロトン伝導性の向上を示す柔軟な非多孔質 MOF の将来の設計を促進する。

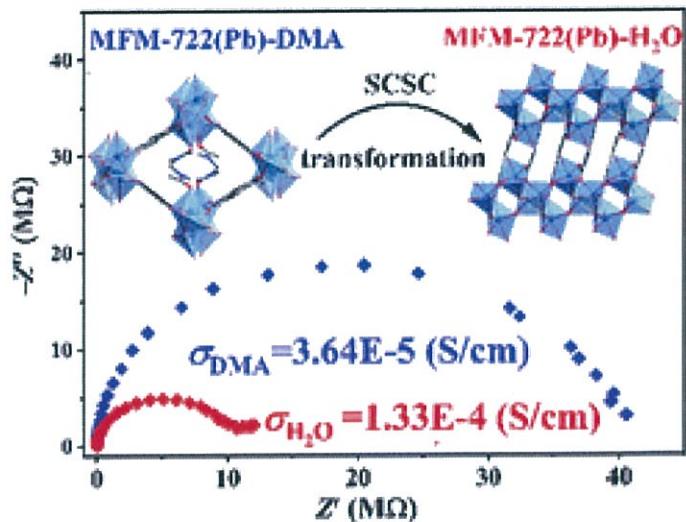


図 3. MFM-722(Pb)の相転移とプロトン伝導率の変化