

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02729

研究課題名(和文)電気化学的ドーピングによるレドックスMOFsの連続的キャリア制御

研究課題名(英文)Continuous carrier control of redox MOFs by electrochemical doping

研究代表者

高石 慎也 (Takaishi, Shinya)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：10396418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではレドックス活性なMOFsとして、2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (dhbq) 配位子およびその類縁体からなるMOFおよび、希土類フタロシアニン誘導体からなるMOFの開発を行った。dhbq配位子からなるMOFに関しては、 $\text{Fe}(\text{dhbq})(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{dhbq})_3$ および $\text{M}(\text{dhbq})(\text{bpy})$ という3種の新規MOFの合成に成功した。希土類フタロシアニン錯体においては単結晶構造を保ったまま電気化学的に金属-半導体相互変換に成功した。とくに、セリウムイオンからなるMOFにおいて $\text{Ce}^{3+}$ と $\text{Ce}^{4+}$ の相安定性に起因する現象を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、酸化還元特性と多孔性を併せ持つMOFがもつ特異な性質を明らかにすることが出来た。特に、電気化学的手法を用いることで、MOFのバンドフィリングを連続的に変化することが可能になった。これらの結果により、レドックスMOFをエネルギー貯蔵、スイッチング、熱電変換などに応用するための指針を得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed metal-organic frameworks (MOFs) with redox-active properties, including MOFs composed of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (dhbq) ligands and their analogues, as well as MOFs composed of lanthanide phthalocyanine derivatives. Regarding the MOFs composed of dhbq ligands, we successfully synthesized three novel MOFs:  $\text{Fe}(\text{dhbq})(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{dhbq})_3$ , and  $\text{M}(\text{dhbq})(\text{bpy})$ . In the case of lanthanide phthalocyanine complexes, we achieved an electrochemical metal-semiconductor transformation while maintaining the single crystal structure. Particularly, we discovered a phenomenon attributed to the phase stability of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  in the MOF composed of cerium ions.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属有機構造体 酸化還元 リチウムイオン電池 熱電変換

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

近年、金属有機構造体(Metal-Organic Frameworks: MOFs)と呼ばれる多孔性の金属錯体が注目されている。MOFsは、無限ともいえる構造多様性とその構造設計性を活かして、従来の多孔性物質では成し得なかった様々な機能を実現するに至っている。一方、MOFsが有する機能性は構造由来の機能性がほとんどであり、電子状態に起因する機能性についてはあまり注目されていない。申請者は、元来MOFsが有する構造設計性(=空間自由度)に加えて酸化還元という新たな自由度(=電子自由度)を導入することにより、MOFsはもとより従来の物質では出来なかったことを実現できるのではないかと考え、10年以上前から酸化還元活性なMOFs(レドックスMOFs)の開発やその電子伝導性や磁性など固体物性に関する研究を行ってきた。本系の最大の特長は、固体でありながら多孔性であるために固体内部にまでゲスト分子がアクセス可能である点である。したがって、細孔に入ることの出来るサイズの酸化剤や還元剤を用いることで結晶中のすべてのサイトに対して酸化あるいは還元を行うことが可能である。すなわち、本物質系は結晶作成後にキャリアドーピングが可能な稀有な系であると言える。

一方、固体物理学の分野で電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor: FET)、電気二重層トランジスタ(Electric Double Layer Transistor: EDLT)、電気化学トランジスタ(ElectroChemical Transistor: ECT)が新たなキャリアドーピング手法として注目されている。これらの手法は、ゲート電極に印可する電圧によりドーピング量を精密に制御できるという利点がある反面、結晶表面にしかドーピングされないという欠点がある。しかしながら、EDLTやECTでは図1のように電解液と対象物質の界面に生じる電気二重層や電気化学反応をそれぞれ利用するため、電解液・電解質が固体内部にアクセス可能なMOFsでは同手法(特にECT)で結晶内部までドーピングできるのではないかとというのが本研究の着想につながる学術的問いである。

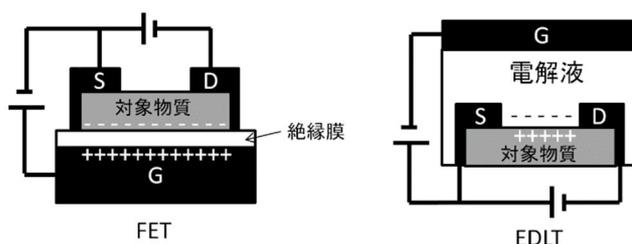


図1. FET および EDLT の模式図

### 2. 研究の目的

本研究ではレドックスMOFsに対してECTのコンセプトを導入することで電気化学的にキャリアドーピングを実現すること、またそれによりエネルギー変換、あるいはエネルギー貯蔵に資する固体材料を創製することを目的とする。

MOFsに酸化剤や還元剤を導入することでキャリアドーピングを行い電子伝導性を向上させたという研究は、数例の報告例があるが(詳細は後述)、これらは単にドーピングを行うことで電子伝導性が向上したというある種のデモンストレーションをしたに過ぎない。本研究で提案する電気化学的ドーピングでは蓄えられた電気量をモニターすることでドーパント量(濃度)を正確に知ることが可能であるため精密にドーパント量を制御することが可能である。

### 3. 研究の方法

本研究では、二つの物質系を対象とする。一つ目は2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (dhbq)配位子およびその類縁体に着目する。dhbqは脱プロトン化することで金属イオンにbis-bidentate様にキレート配位可能である上、配位子の軌道と金属イオンのd軌道( $t_{2g}$ 軌道)の重なりが期待されるため、d-バンドを形成することが期待される。さらには、この分子は2電子還元し1,2,4,5-tetrahydroxybenzene (thb)となるため、金属イオンの酸化還元も含め、電気化学的キャリアドーピングが可能になる。本研究課題では、以下に述べる2つの手法でdhbq配位子からなるMOFの合成を行う。

二つ目の物質系は、希土類フタロシアニンダブルデッカー型錯体である。この錯体のtop-viewを見ると1D Ln(PC)<sub>2</sub>鎖間に4Åの空隙が存在しこの空隙にI<sup>-</sup>が入ることで1D Ln(PC)<sub>2</sub>にキャリアがドーピングされていることが明らかとなった。また、この錯体を作用電極に固定化し、サイクリックボルタムメトリーを測定したところ、可逆な酸化還元波が観測され、1D Ln(PC)<sub>2</sub>の可逆な酸化還元とそれに伴うアニオンの脱挿入が観測された。これは、電気化学的にバルク結晶のドーピングレベルを連続的に変化させたことに他ならず、本研究で掲げる電気化学的にキャリアドーピングを連続的に行うという第一の目的をすでに果たしていると言える。そこで、本研究では、本物質の熱電変換材料として可能性を明らかにする。

### 4. 研究成果

#### 4 - 1 Fe(dhbq)の脱水に伴う電気伝導度向上とリチウムイオン電池の大容量正極

多孔性配位高分子(Metal-Organic Frameworks (MOFs))は、気体の吸着、分離、触媒、化学センサーなどへの応用が期待されるため、近年盛んに研究が行われています。しかしながら、その電子物性についてはほとんど未開拓でした。私はMOFsに電気伝導性を付与することができれば、

MOFs が有する表面積や触媒能を活かした**機能性電極として新たな可能性を拓くことができる**と考え、電気伝導性 MOF の開発を行った。二電子レドックスを示す 2,5-dihydroxy- 1,4-benzoquinone (dhbq)(図 2(a))を配位子とした MOF、 $\text{Fe}(\text{dhbq})(\text{H}_2\text{O})_2$  を合成し(図 2(b))、本錯体の配位水を脱離することで電気伝導度が  $10^4$  倍向上する現象を見いだした。また、本錯体をリチウムイオン電池の正極として使い、 $270 \text{ mAh g}^{-1}$  という高い電極容量を実現しました。これは現在実用化されている  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$  の容量を遥かに超える値であり、本研究戦略の有用性を示す結果といえる。

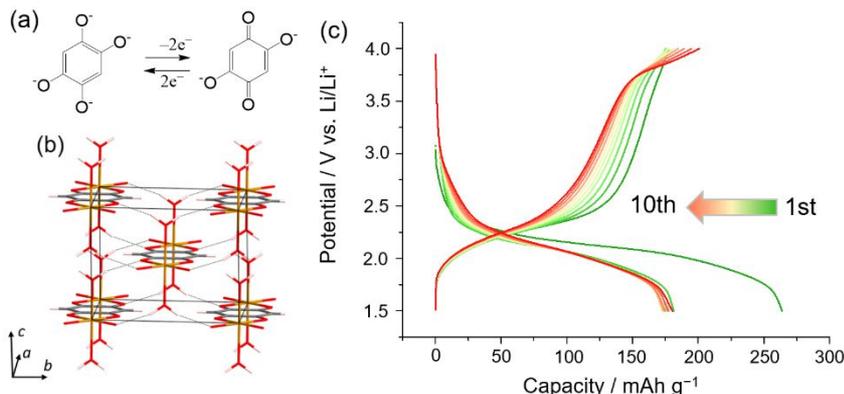


図 2. (a) dhbq 配位子の構造 (b)  $\text{Fe}(\text{dhbq})(\text{H}_2\text{O})_2$  の結晶構造  
(c)  $\text{Fe}(\text{dhbq})$  を正極としたリチウムイオン電池の充放電特性

#### 4 - 2 金属イオンと有機配位子のレドックスを活用可能にした新規 MOF $\text{Fe}_2(\text{dhbq})_3$ の開発

キノイド系三次元有機金属骨格 [ $\text{Fe}_2(\text{dhbq})_3$ ] を開発した。この MOF は、他の報告されている dhbq 系配位高分子とは異なり、カチオンを鋳型として用いることなく合成された。単結晶 X 線回折により結晶構造を決定した(図 3(a))。結晶構造は、他に報告されている [ $\text{Fe}_2(\text{X}_2\text{dhbq}_3)$ ] $^2$  とは異なり、3 つの独立した 3 次元高分子が相互に入り組んで全体構造を形成していました。カチオンが存在しないため、マイクロポラス構造となっており、 $\text{N}_2$  吸着等温線により調べた。電気伝導度の温度依存性を測定したところ、3 次元ネットワークにおける拡張  $d$ - $\pi$  共役により、 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  ( $E_a = 212 \text{ meV}$ ) という比較的高い電気伝導度を示すことがわかった。熱起電力測定により、電子を電荷キャリアの大半とする  $n$  型半導体であることがわかった。構造解析および SXRD、メスbauer、UV-vis-NIR、IR、XANES 測定などの分光分析から、金属と配位子に基づく混合原子価が存在しないことが証明された。 [ $\text{Fe}_2(\text{dhbq})_3$ ] をリチウムイオン電池の正極材料として用いた場合、 $322 \text{ mAh/g}$  という極めて大きい初期放電容量が得られた(図 3(b))。

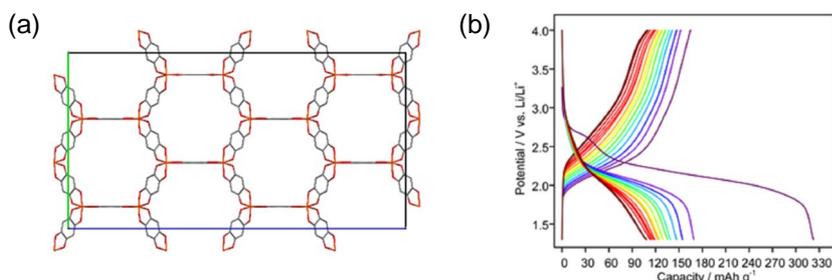


図 3. (a)  $\text{Fe}_2(\text{dhbq})_3$  の構造 (b)  $\text{Fe}_2(\text{dhbq})_3$  正極としたリチウムイオン電池の充放電特性

#### 4 - 3 ピラーリガンドを導入した新規レドックス MOF, $\text{M}(\text{dhbq})_2(\text{bpy})_2$ の開発

Metal-organic Frameworks (MOF) は、ガス貯蔵、ガス分離、センシング、触媒などへの応用が期待され、分子多孔体として注目されている。特に、酸化還元活性を持つ MOFs は、その顕著な電子の性質から、多くの関心を集めている。2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン ( $\text{H}_2\text{DHBQ}$ 、図 1 の  $\text{R} = \text{H}$ ) およびその誘導体は、CP 合成のための酸化還元活性配位子として広く用いられ、顕著な磁気特性および導電性が報告されている。DHBQ とその誘導体を用いて、1 次元鎖、2 次元八ニカムシート、3 次元 (10,3)-a net など様々な構造モチーフが報告されているが、さらなる研究のためには、より多様な構造が求められている。構造的な多様性を得るための有用なアプローチとして、補助的な配位子を導入することが挙げられるがこれまで dhbq 配位子からなる MOF において補助配位子の導入に成功した例はなかった。本研究では、DHBQ の前駆体として 2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinone (DMBQ) を用いて、加水分解と同時に結晶化することで、DHBQ と

4,4'-ビピリジル (bpy) を用いた二元系 CP の構造モチーフとして、M = Mn、Zn の場合の cis-[M(DHBQ)(bpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> の 1 次元ジグザグ鎖 (cis-1D-M) を 3 種類得ることに成功した。特に、M = Co、Cu、Ni の場合、trans-[M(DHBQ)(bpy)]<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O) の 2 次元直方体ネットの連結からなる 3 次元多孔質構造が得られた (図 4)。

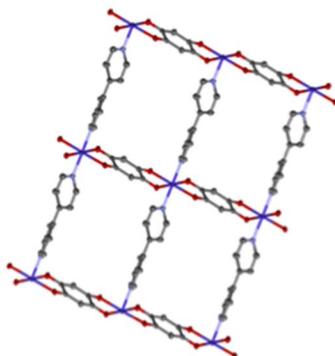


図 4. M(dhbq)(bpy) の構造

#### 4 - 4 . 希土類フタロシアニンにおける電気化学的キャリア注入

最近、申請者らが開発した部分酸化型希土類フタロシアニンダブルデッカー型錯体の構造を図 4 に示す。1D Ln(PC)<sub>2</sub> 鎖間に 4Å の空隙が存在していることが分かる (図 5(a))。この空隙に I<sup>-</sup> が入ることで 1D Ln(PC)<sub>2</sub> にキャリアがドーピングされていることが明らかとなった。また、この錯体を作用電極に固定化し、サイクリックボルタメトリーを測定したところ、図 5(b) に示したように可逆な酸化還元波が観測され、1D Ln(PC)<sub>2</sub> の可逆な酸化還元とそれに伴うアニオンの脱挿入が観測された。これは、電気化学的にバルク結晶のドーピングレベルを連続的に変化させたことに他ならず、本研究で掲げる電気化学的にキャリアドーピングを連続的に行うという目的を果たしたと言える。また、M = Ce においては、錯体を 400 度 C で加熱することでヨウ素を脱離し、構造を維持したまま中性体を単離することに成功した。中性体が半導体的な特性を示すことを明らかにした。XANES スペクトル及び磁化率測定の結果、中性体ではセリウムが 4 価から一部還元されて 3 価になっていることが明らかとなった (図 5(c))。これは、局在 f 電子がレドックスに参与している、すなわちセリウムの f 軌道の準位とフタロシアニンの 軌道の準位がエネルギー的に拮抗していることを意味しており、f 電子と π 電子が絡み合った新規 f-π 電子系の創製に成功したといえる。

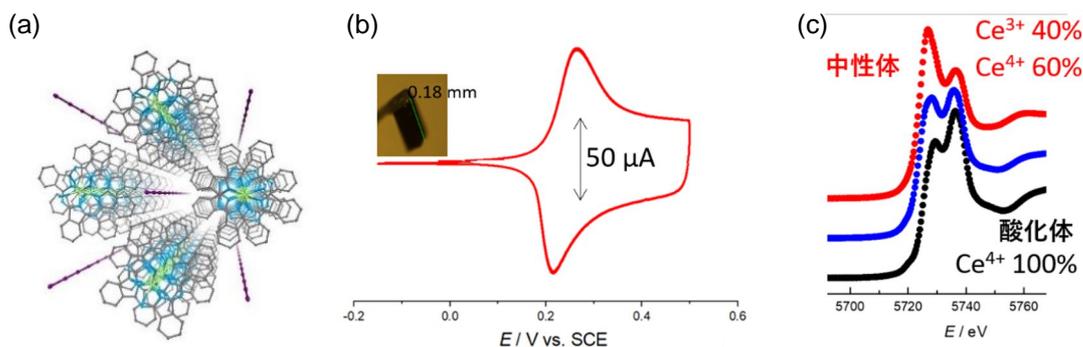


図 5. (a) LnPcI<sub>x</sub> の構造 (b) TbPcI<sub>x</sub> 単結晶を作用極としたサイクリックボルタモグラム (c) Ce(Pc)<sub>x</sub> の XANES スペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計33件（うち査読付論文 33件/うち国際共著 15件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Mian Mohammad Raseel, Wakizaka Masanori, Yoshida Takefumi, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Afrin Unjila, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Tanaka Hisaaki, Kuroda Shin-ichi, Breedlove Brian K., Yamashita Masahiro	4. 巻 50
2. 論文標題 An unusual Pd(III) oxidation state in the Pd-Cl chain complex with high thermal stability and electrical conductivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1614 ~ 1619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt03848b	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 Koyama Shohei, Kawai Morio, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Kanno Manabu, Iguchi Hiroaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis, Structure and Physical Properties of (trans-TTF-py <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> (PF <sub>6</sub> ) · EtOH: A Molecular Conductor with Weak C-H···N Hydrogen Bondings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1081 ~ 1081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10121081	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 Koyama Shohei, Tanabe Tappei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Preliminary chemical reduction for synthesizing a stable porous molecular conductor with neutral metal nodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13109 ~ 13112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc03541f	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 Fuku Kentaro, Miyata Momoka, Takaishi Shinya, Yoshida Takefumi, Yamashita Masahiro, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Iguchi Hiroaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Emergence of electrical conductivity in a flexible coordination polymer by using chemical reduction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8619 ~ 8622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc03062g	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 Mian Mohammad Rasel, Afrin Unjila, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Yoshida Takefumi, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Tanaka Hisaaki, Kuroda Shin-ichi, Yamashita Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Conductive zigzag Pd(iii)?Br chain complex realized by a multiple-hydrogen-bond approach	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3999 ~ 4004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/DOCE00332H	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 Fujihara Yui, Kobayashi Hiroaki, Takaishi Shinya, Tomai Takaaki, Yamashita Masahiro, Honma Itaru	4. 巻 12
2. 論文標題 Electrical Conductivity-Relay between Organic Charge-Transfer and Radical Salts toward Conductive Additive-Free Rechargeable Battery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 25748 ~ 25755
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c03642	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 Shen Yongbing, Cosquer Goulven, Ito Hiroshi, Izuogu David C., Thom Alex J. W., Ina Toshiaki, Uruga Tomoya, Yoshida Takefumi, Takaishi Shinya, Breedlove Brian K., Li Zhao Yang, Yamashita Masahiro	4. 巻 59
2. 論文標題 An Organic?Inorganic Hybrid Exhibiting Electrical Conduction and Single Ion Magnetism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2399 ~ 2406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201910523	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 M. Rasel Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, U. Afrin, T. Miyamoto, H. Okamoto, M. Yamashita	4. 巻 58
2. 論文標題 Smallest Optical Gap for Pt(II) - Pt(IV) Mixed-Valence Pt - Cl and Pt - Br Chain Complexes Achieved by Using a Multiple-Hydrogen-Bond Approach	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 114-120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b01910	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 Liyuan Qu, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Faiza Habib, Chanel F. Leong, Deanna M. D' Alessandro, Takefumi Yoshida, Hitoshi Abe, Eiji Nishibori, and Masahiro Yamashita	4. 巻 141
2. 論文標題 Porous Molecular Conductor: Electrochemical Fabrication of Through-Space Conduction Pathways among Linear Coordination Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 6802-6806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b01717	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 Shohei Koyama, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Goulven Cosquer, Shohei Kumagai, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto, Masahiro Yamashita	4. 巻 48
2. 論文標題 Formation of Pores and $\pi$ -Stacked Columns in Benzothienobenzothiophene-Based Linear Coordination Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 756-759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190276	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 Unjila Afrin, Hiroaki Iguchi, Mohammad Raseel Mian, Shinya Takaishi, Hiromichi Yamakawa, Tsubasa Terashige, Tatsuya Miyamoto, Hiroshi Okamoto, Masahiro Yamashita	4. 巻 48
2. 論文標題 MX-type single chain complexes with aromatic in-plane ligand: incorporation of aromatic interactions for stabilizing chain structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Trans	6. 最初と最後の頁 7828 ~ 7834
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT00784A	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 H. Murasugi, S. Kumagai, H. Iguchi, M. Yamashita, S. Takaishi	4. 巻 25
2. 論文標題 Organic-Inorganic Hybrid Gold Perovskites: Structural Diversity through Cation Size	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem.- Euro. J.,	6. 最初と最後の頁 9885-9891
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901288	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 Takefumi Yoshida, Shinya Takaishi, Shohei Kumagai, Hiroaki Iguchi, Mohamad Rassel Mian, Masahiro Yamashita	4. 巻 48
2. 論文標題 Observation of charge bistability in quasi-one-dimensional halogen-bridged palladium complexes by X-ray absorption spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 11628-11631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT01684H	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 Sakamoto Ryota, Fukui Naoya, Maeda Hiroaki, Toyoda Ryojun, Takaishi Shinya, Tanabe Tappei, Komeda Joe, Amo-Ochoa Pilar, Zamora Felix, Nishihara Hiroshi	4. 巻 472
2. 論文標題 Layered metal-organic frameworks and metal-organic nanosheets as functional materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214787 ~ 214787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214787	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 Wakizaka Masanori, Kumagai Shohei, Wu Hashen, Sonobe Takuya, Iguchi Hiroaki, Yoshida Takefumi, Yamashita Masahiro, Takaishi Shinya	4. 巻 13
2. 論文標題 Macro- and atomic-scale observations of a one-dimensional heterojunction in a nickel and palladium nanowire complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1188
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-28875-8	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 Shen Yongbing, Cui Mengxing, Takaishi Shinya, Kawasoko Hideyuki, Sugimoto Kunihisa, Tsumuraya Takao, Otsuka Akihiro, Kwon Eunsang, Yoshida Takefumi, Hoshino Norihisa, Kawachi Kazuhiko, Kasama Yasuhiko, Akutagawa Tomoyuki, Fukumura Tomoteru, Yamashita Masahiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Heterospin frustration in a metal-fullerene-bonded semiconductive antiferromagnet	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 495
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-28134-w	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 Koyama Shohei, Horii Yoji, Sato Tetsu, Takaishi Shinya, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Iguchi Hiroaki	4. 巻 23
2. 論文標題 Benzenetriimide Based Molecular Conductor with Antiferro to Ferromagnetic Switching Induced by Structural Change of stacked Array	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 e202200322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202200322	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 Yoshida Takefumi, Takaishi Shinya, Guerin Laurent, Kojima Tatsuhiro, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Kato Kenichi, Takata Masaki, Hosomi Yuka, Yoshida Shoji, Shigekawa Hidemi, Tanaka Hisaaki, Kuroda Shin-ichi, Iguchi Hiroaki, Breedlove Brian K., Li Zhao-Yang, Yamashita Masahiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Hydrogen Bonding Propagated Phase Separation in Quasi-Epitaxial Single Crystals: A Pd?Br Molecular Insulator	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14067 ~ 14074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c02078	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 Wakizaka Masanori, Wu Hashen, Li Zhao-Yang, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro	4. 巻 95
2. 論文標題 Trimetallic Mixture of Ni(III), Pd(III) and Au(III) Ions in a Molecule-Based Bromide-Bridged MX-Chain Compound	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1032 ~ 1038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220137	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 Wakizaka Masanori, Mian Mohammad Rasel, Yoshida Takefumi, Sato Tetsu, Tanaka Hisaaki, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Takaishi Shinya, Iguchi Hiroaki, Yamashita Masahiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Ni(III) Mott-Hubbard-like State Containing High-Spin Ni(II) in a Semiconductive Bromide-Bridged Ni-Chain Compound	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9504 ~ 9513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00473	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 Yamazui Daiki, Uchida Kaiji, Koyama Shohei, Wu Bin, Iguchi Hiroaki, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi, Takaishi Shinya	4. 巻 7
2. 論文標題 Syntheses, Structures, and Properties of Coordination Polymers with 2,5-Dihydroxy-1,4-Benzoquinone and 4,4'-Bipyridyl Synthesized by <i>In Situ</i> Hydrolysis Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 18259 ~ 18266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c07077	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 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tappei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki	4. 巻 13
2. 論文標題 An electrically conductive metallocycle: densely packed molecular hexagons with $\pi$ -stacked radicals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4902 ~ 4908
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sc00447j	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 Guerin Laurent, Yoshida Takefumi, Zatterin Edoardo, Simonov Arkadiy, Chernyshov Dmitry, Iguchi Hiroaki, Toudic Bertrand, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Elucidating 2D Charge Density Wave Atomic Structure in an MX <sub>2</sub> Chain by the 3D Pair Distribution Function Method**	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 e202100857
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202100857	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 Gupta Shraddha, Tanaka Haruki, Sato Tetsu, Ye Shen, Breedlove Brian K., Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya	4. 巻 61
2. 論文標題 Bromine Vapor Induced Continuous p- to n-Type Conversion of a Semiconductive Metal/Organic Framework Cu[Cu(pdt) <sub>2</sub> ]	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4414 ~ 4420
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c03933	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 Kumagai Shohei, Iguchi Hiroaki, Yamashita Masahiro, Takaishi Shinya	4. 巻 24
2. 論文標題 Thermally induced electron/hole dissociation dynamics in quasi-one-dimensional bromo-bridged palladium( $\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}$ )( $\text{Suc-C}_2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O} = \text{dialkylsulfosuccinate}$ ; $n = 5$ and $6$ ))	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 7978 ~ 7982
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp00051b	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 Kumagai Shohei, Iguchi Hiroaki, Yamashita Masahiro, Takeda Sadamu, Takaishi Shinya	4. 巻 51
2. 論文標題 Charge-density-wave Amplitude in Quasi-one-dimensional Halogen-bridged Palladium Complex, [ $\text{Pd}(\text{N-en})_2\text{Br}$ ]( $\text{Suc-C}_5\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Suc-C}_5 = \text{Dipentylsulfosuccinate}$ ), Estimated by $^{15}\text{N}$ Solid-state NMR	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 281 ~ 283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210804	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 Yoshida Takefumi, Shabana Ahmed, Izuogu David Chukwuma, Fuku Kentaro, Sato Tetsu, Zhang Haitao, Yamamoto Yukina, Kamata Jun, Ohmagari Hitomi, Hasegawa Miki, Cosquer Goulven, Takaishi Shinya, Kaneko Takuma, Uruga Tomoya, Iwasawa Yasuhiro, Yamashita Masahiro	4. 巻 126
2. 論文標題 Hidden Heterometallic Interaction Emerging from Resonant Inelastic X-ray Scattering in Luminescent Tb/Pt Molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7973 ~ 7979
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01396	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 Yoshida Takefumi, Shabana Ahmed, Zhang Haitao, Izuogu David Chukwuma, Sato Tetsu, Fuku Kentaro, Abe Hitoshi, Horii Yoji, Cosquer Goulven, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Thom Alex J. W., Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro	4. 巻 95
2. 論文標題 Insight into the Gd-Pt Bond: Slow Magnetic Relaxation of a Heterometallic Gd/Pt Complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 513 ~ 521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210429	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 Afrin Unjila, Fuku Kentaro, Cui Mengxing, Iguchi Hiroaki, Mian Mohammad RaseI, Nakanishi Ryo, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro	4. 巻 50
2. 論文標題 Interdigitated Pt?Br chains with -stacking: an approach toward Robin?Day class I mixed valency in MX-chain complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14125 ~ 14129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt02996g	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 Wakizaka Masanori, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro	4. 巻 16
2. 論文標題 Surface Ohmic Conductivity on a Mott Insulator Based on a One dimensional Bromide bridged Nickel(III) Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry ? An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2947 ~ 2951
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100637	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 Uchida Kaiji, Kishimoto Naoki, Noro Shin-ichiro, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya	4. 巻 50
2. 論文標題 Reversible hydrogen adsorption at room temperature using a molybdenum?dihydrogen complex in the solid state	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12630 ~ 12634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt01404h	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 Kon Kazuki, Uchida Kaiji, Fuku Kentaro, Yamanaka Shuntaro, Wu Bin, Yamazui Daiki, Iguchi Hiroaki, Kobayashi Hiroaki, Gambe Yoshiyuki, Honma Itaru, Takaishi Shinya	4. 巻 13
2. 論文標題 Electron-Conductive Metal?Organic Framework, Fe(dhbq)(dhbq = 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone): Coexistence of Microporosity and Solid-State Redox Activity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 38188 ~ 38193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c06571	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 Tanabe Tappei, Sato Tetsu, Fuku Kentaro, Uchida Kaiji, Yamauchi Tamon, Takaishi Shinya, Iguchi Hiroaki	4. 巻 50
2. 論文標題 Bluish Hydrochromic Naphthalenediimide Salt: Change of Hydrogen-bond Interactions as the New Mechanism of Vapochromism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1479 ~ 1482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210275	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21件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 高石 慎也
2. 発表標題 電子伝導性を有する多孔性配位高分子のキャリア制御とエネルギー貯蔵・変換
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kaiji Uchida, Hiroaki Iguchi, Naoki, Kishimoto, Shinichiro Noro, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Development of Hydrogen Adsorbing Material with using Metal-Dihydrogen Complex
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 陽樹, 内田 海路, 山瑞 大貴, 井口 弘章, 高石 慎也
2. 発表標題 2,5-dihydroxy-3,6-dipyridyl-1,4-benzoquinone (H2-DHBQ-Py) を用いたリチウムイオン二次電池における新規正極材料の開発
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mengxing Cui, Ryuichi Murase, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Emergence of Face-Centered-Cubic-Like Stacking of Hexagonal Units in a Porous Molecular Conductor
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山神 光平, 石井 賢司, 山本 航平, 岡本 淳, DiJing Huang, 山岸 弘奈, 井口 弘章, 高石 慎也, 山下 正廣, 和達 大樹
2. 発表標題 軟X線吸収と共鳴非弾性軟X線散乱を用いた擬一次元ニッケル錯体の電子状態探索
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shraddha Gupta, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Effect of halogen doping on electrical conductivity and Seebeck coefficient of metal-organic framework Cu[Cu(pdt) <sub>2</sub> ] (pdt = 2,3-pyrazinedithiol)
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山瑞 大貴, 内田 海路, 井口 弘章, 小林 弘明, 雁部 祥行, 本間 格, 高石 慎也
2. 発表標題 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinoneの系中発生による酸化還元活性な配位高分子の合成
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shohei Koyama, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Syntheses of Benzenetriimide-based molecular conductors
3. 学会等名 The 101st CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shraddha Gupta, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Effect of halogen doping on electrical conductivity and Seebeck coefficient of metal-organic framework Cu[Cu(pdt)2] (pdt = 2,3-pyrazinedithiol)
3. 学会等名 The 101st CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tappei Tanabe, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Exploration of a new molecular conductor by chemical reduction method using N, N'-bisalkylnaphthalenediimide.
3. 学会等名 The 101st CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaito Hirakawa, Liyuan Qu, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Development of high dimensional Porous Molecular Conductors (PMCs) with sulfate as a pillar ligand
3. 学会等名 The 101st CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tetsu Sato, Keiichi Katoh, Brian Breedlove, Shinya Takaishi, masahiro yamashita
2. 発表標題 Elucidation of ion insertion/desertion behavior using one-dimensional lanthanoid-phthalocyaninato double-decker complexes
3. 学会等名 The 101st CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tamon Yamauchi, Kaiji Uchida, Hiroaki Iguchi, Naoki Kishimoto, Shinichiro Noro, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Exploration of Cationic Dihydrogen Complex for Room-Temperature Hydrogen Storage
3. 学会等名 The 101st CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原優衣、小林弘明、高石慎也、山下正廣、本間格
2. 発表標題 界面電荷移動型有機複合活物質の正極特性とレドックス反応
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yui Fujihara, Hiroaki Kobayashi, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Itaru Honma
2. 発表標題 Development of Conductive Organic Cathode Using Interface Charge-Transfer
3. 学会等名 MRS Fall Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高石慎也
2. 発表標題 Control of Redox Bistability in One-Dimensional MX-type Coordination Polymers
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中島裕隆、吉田健文、井口弘章、高石慎也、山下正廣
2. 発表標題 三方両錘型磁性アニオンを有するMX型一次元鎖錯体の構造と磁気物性
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中陽樹、高石慎也、井口弘章、山下正廣
2. 発表標題 酸化還元活性なdhbq類縁体を利用した新規MOFの合成
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山瑞大貴、高石慎也、井口弘章、小林弘明、雁部祥行、本間格、山下正廣
2. 発表標題 新規2次元MOFを用いた高サイクル性正極の開発
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shinya Takaishi
2. 発表標題 Chromatography Separation of Hydrogen Isotopes at Ambient Temperature using Dihydrogen Complexes
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinya Takaishi
2. 発表標題 Chromatographic separation of hydrogen isotopes at ambient temperature using dihydrogen complexes
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 重水素含有ガスの製造方法、およびガス分離装置	発明者 高石慎也、岸本直樹、内田海路、野呂真一郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/010068	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	井口 弘章 (Iguchi Hiroaki) (30709100)	東北大学・理学研究科・助教  (11301)	
研究分担者	加藤 恵一 (Katoh Keiichi) (80374742)	東北大学・理学研究科・助教  (11301)	

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