

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18975

研究課題名（和文）金属酸化物クラスターを基盤とした固体プロトニクス の創出

研究課題名（英文）Solid-State Protonics Based on Metal-Oxide Clusters

研究代表者

内田 さやか（Uchida, Sayaka）

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：10361510

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：近年、結晶工学の分野で同一組成で異なる結晶構造を持つ結晶多形が注目されている。本研究では単核ビスマス錯体とポリオキソメタレート（POM）からなるイオン結晶の合成と機能評価を行った。POMと単核ビスマス錯体を複合化した結果、結晶多形を含む7種類のイオン結晶が得られた。これらの結晶のプロトン伝導度を測定した結果、加湿した際により多くの水分子を細孔内に取り込むことが出来る空隙体積が大きい結晶が高いプロトン伝導度を示すことを見出した。また、第3級アミンがプロトンアクセプターとして機能すると考えられるDMF配位子を含むイオン結晶は高いプロトン伝導性を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石燃料への依存度の少ない低炭素社会の実現に向け、水素をエネルギー源として使いこなす科学技術の重要性が高まっている。固体中のプロトンのふるまい（固体プロトニクス）に関する研究は「プロトン解離の容易さ・水素（プロトン）の電子密度の低下・プロトンキャリア密度の増加」すなわち、液体酸における「酸解離定数の増加」に代表される酸機能向上に重点がおかれてきた。一方、本研究により、結晶多形の利用により固体中のプロトン伝導性を変調できることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：In recent years, crystal polymorphs with the same composition but different crystal structures have attracted much attention in the field of crystal engineering. In this study, we synthesized ionic crystals composed of a mononuclear bismuth complex and polyoxometalate (POM). The proton conductivity of the crystals have shown that crystals with a large pore volume, which can accommodate more water molecules into the pore when humidified, show higher proton conductivity. Ionic crystals containing DMF ligands, in which tertiary amines are thought to function as proton acceptors, were also found to exhibit high proton conductivity.

研究分野：無機化学

キーワード：プロトン伝導 結晶多形 金属酸化物クラスター ビスマス錯体

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料への依存度の少ない低炭素社会の実現に向け、水素をエネルギー源として使いこなす科学技術の重要性が高まっている。水素は、生体のみならず、広範囲の化合物に存在し、周囲の状況に応じ、原子状態 / 共有結合性 / イオン性の状態をとり、高い移動性や量子性、特異な反応性を示す。水素イオンのなかでもヒドリド ( $H^-$ ) が注目を浴びているが、プロトン ( $H^+$ ) は「水素イオンを供与する化合物が酸、受容する化合物が塩基」と定義されてから 100 年の歴史を有し、触媒や電気化学反応、生体内のプロトンポンプに代表されるエネルギーキャリアとしての役割を担い、基礎科学～工学において、現在も重要な地位を占める。

固体中のプロトンのふるまい(固体プロトニクス)に関する研究は「プロトン解離の容易さ・水素(プロトン)の電子密度の低下・プロトンキャリア密度の増加」、すなわち、液体酸における「酸解離定数の増加 ( $pK_a$  の減少)」に代表される酸機能向上に重点がおかれてきたが、この方針に沿った機能向上は飽和期を迎えつつある。固体の酸機能の応用先として、炭化水素のクラッキング等の酸触媒反応プロセス、プロトン伝導を利用した固体電解質が挙げられる。しかし、装置の腐食、部材に耐酸性は高いが希少な貴金属を使用、硫黄やフッ素を含む材料の廃棄、等に問題があり、強酸性に頼らない材料開発が求められる。

一方、近年では、結晶工学の分野で結晶多形が注目されている。結晶多形は同一組成で異なる結晶構造を持つ固体のことで、構成要素の分子配列を変えることで、物理的または化学的性質を制御できるため、分子設計の観点から高いポテンシャルを有していると言える。以前、金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレート (POM) とアルミニウムポリカチオンからなる細孔サイズの異なるイオン結晶の合成に成功し、酸触媒活性の違いを観測している。

## 2. 研究の目的

本研究では結晶多形合成を目指し、ランタノイドイオンやビスマスイオンを用いた単核錯体に注目した。先行研究において、これらの金属イオンに DMSO や DMF などが配位した単核錯体が報告されている。特に DMSO を配位子に用いた単核錯体は 2 種類の配位様式が観測されており、結晶多形への応用が期待できる。

## 3. 研究の方法

DMSO と DMF を配位子に持つ単核ビスマス錯体と POM ( $\alpha$ -Keggin 型( $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$ )と  $\alpha$ -Dawson 型( $[\alpha-P_2X_{18}O_{62}]^{6-}$ ;  $X=W$  or  $Mo$ ) ) からなるイオン結晶を合成した。得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析を行い、交流インピーダンスを測定によりプロトン伝導性を評価した。

## 4. 研究の成果

POM と単核ビスマス錯体を複合化した結果、3 種類の結晶多形を含む 7 種類のイオン結晶の合成に成功した(図 1)。特に、Keggin 型 POM からなるイオン結晶は、水や DMSO などの溶媒を浸すことにより、結晶構造を変化させることが出来る(図 2)。また、プロトン伝導度は、構成要素が同一の結晶多形の間では、加湿した際により多くの水分子を細孔内に取り込むことが出来る空隙体積が大きいイオン結晶が高いプロトン伝導度

を示すことを見出した。また、第3級アミンがプロトンアクセプターとして機能すると考えられる DMF 配位子を含むイオン結晶は、DMSO を含むイオン結晶よりも高いプロトン伝導性を示すことが明らかとなった。

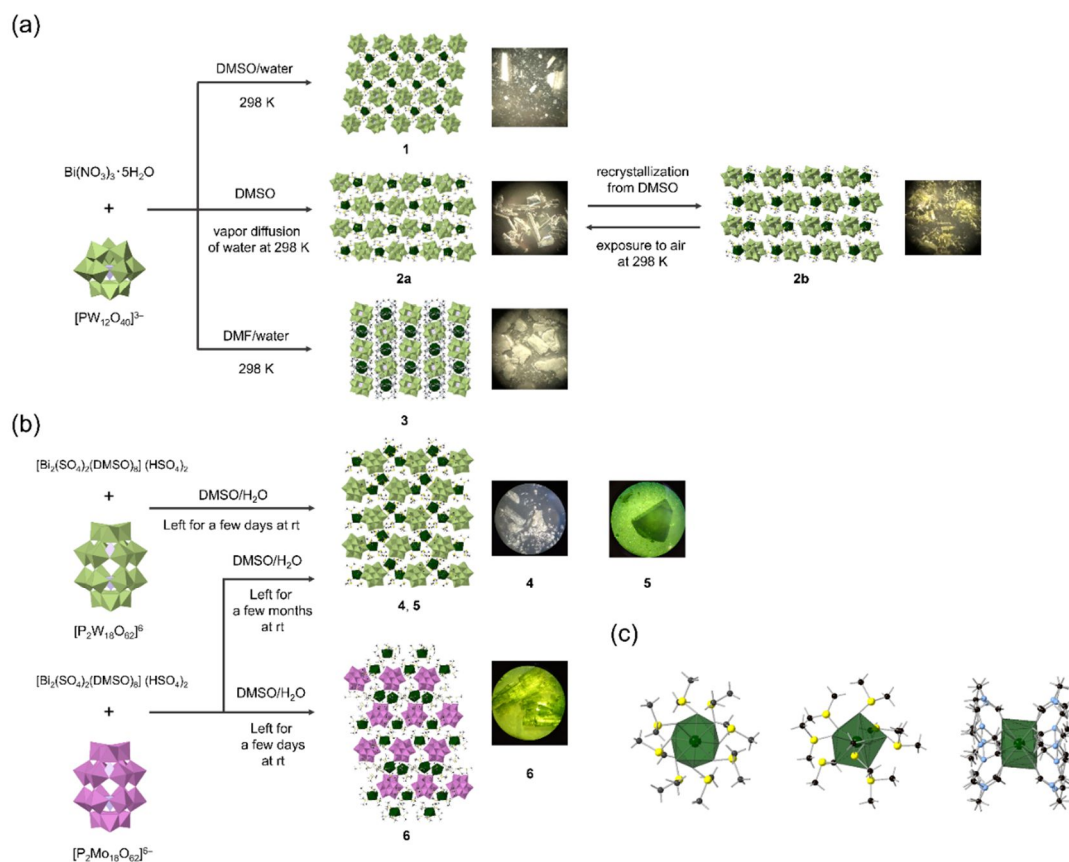


図 1 . 本研究で得られた 7 種の結晶の合成スキームと結晶構造 .

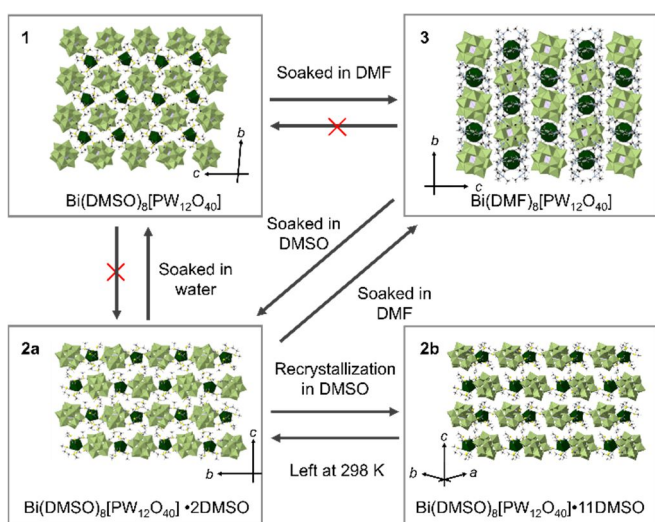


図 2 . 結晶多形間の構造変化 .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Iwano, D. Akutsu, Z. Weng, N. Ogiwara, S. Uchida	4. 巻 8
2. 論文標題 Syntheses, Polymorphic Transformations, and Functions of Ionic Crystals Based on Mononuclear Bismuth(III) Complexes and Polyoxometalates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 e202100479
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cnma.202100479	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0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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	菊川 雄司  (Kikukawa Yuji)  (10637474)	金沢大学・物質化学系・准教授    (13301)	

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