

令和 4 年 5 月 28 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05060

研究課題名(和文)電子状態の異なる分子状金属酸化物の混晶化による化学ドーピングと物性制御

研究課題名(英文)Chemical doping and property tuning in the solid-solution of polyoxometalates

研究代表者

綱島 亮 (Ryo, Tsunashima)

山口大学・大学院創成科学研究科 ・准教授

研究者番号：70466431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子状のMoやW酸化物であるポリオキソメタレートについて、電子状態の異なる複数のクラスターからなる混晶を作製し、組成比に応じてマクロスコピックな性質が変わるような系を実現する。固体中のポリオキソメタレートの対カチオンとなる無機イオンや有機カチオンに取り囲まれており、カチオンの大きさ・価数・酸化還元活性などをパラメーターとして様々な結晶性試料を調整し、溶解性・酸化還元活性・電気伝導性・誘電性を表す物性値を組成比でプロットした状態図を作製する。得られた結果を基に、不均一触媒・固相電解質・電池材料・エレクトロニクス材料としてのパフォーマンスの向上や新奇性を開拓する研究を展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Siや金属酸化物などの原子性結晶では、ホスト化合物中の原子Aと類似の大きさだが電子状態が異なる原子Bをゲストとして結晶中に導入する。また、遷移金属イオンなどの異なる原子価が可能な場合、酸化還元的過程を介して混合原子価状態にできる。また、合金は置換・混合する量が不純物程度を超える点でドーピングとは異なるが類似の化学である。そこで、触媒や電子材料として注目されている分子性の金属酸化物であるポリオキソメタレートの結晶性固体について、化学的・物理的性質を固溶化により制御できるような可能性を探索した。

研究成果の概要(英文)：For polyoxometalates, molecular Mo and W oxides, mixed crystals consisting of multiple clusters with different electronic states are prepared to realise systems with macroscopic properties that vary with the composition ratio. Various crystalline samples were prepared with parameters such as cation size, valence and redox activity, and physical properties such as solubility, redox activity, electrical conductivity and dielectric properties were investigated with composition ratio. Based on the results obtained, we aimed development in the materials field of heterogeneous catalysts, solid-phase electrolytes, battery materials and electronics materials.

研究分野：分子結晶

キーワード：固溶体 分子結晶 ポリオキソメタレート

1. 研究開始当初の背景

Si や金属酸化物などの原子性結晶では、ホスト化合物中の原子 A と類似の大きさだが電子状態が異なる原子 B をゲストとして結晶中に導入する。また、遷移金属イオンなどの異なる原子価が可能な場合、酸化還元的過程を介して混合原子価状態にできる。また、合金は置換・混合する量が不純物程度を超える点でドーピングとは異なるが類似の化学である。これらはいずれも、電子状態が異なる原子 A と原子 B を任意の組成比 x で混合して得られた化合物 $A_{1-x}B_x$ の物性・機能が A や B の固体とも異なる新しい化合物にする化学反応という点で類似している。原子性固体ではバンドフィリング制御として成功した方法であり、個々の原子 A と B は 固体中でランダムに存在、ホスト原子と電子的な相関が必要で、これにより両者が融合した「シナジー効果」が現れる。加えて、組成比 x を連続的に変化させる、ことにより物性のチューニングが達成できる。この点で分子性結晶中の分子は孤立性が強いいため、の達成が困難になる。例外として、分子の軌道の重なりが十分な場合、ドーピングにより カラムに沿った方向の電気伝導性が劇的に変わる。他にもスピンの有無を活かした磁気希釈など、分子性結晶においてもドーピングは新奇な物性の開拓に成功してきた。

2. 研究の目的

ポリオキシメタレートはアニオン性の分子で、例えば $[P\text{Mo(V)Mo(VI)}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ は $[\text{SiMo(VI)}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ と同形・同価数であるが前者のみが混合原子価状態にある。混合原子価において、分子中で非局在化している電子がある。中心のヘテロ原子は S(VI), P(V), Si(IV), B(III) と可変で、形状・価数を変えずに電子状態を変えることができる。

これまで予備的な成果として、同形・同価数な $[P\text{Mo(V)Mo(VI)}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ は $[\text{SiMo(VI)}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の混晶の作製に成功するとともに、その固体の電気伝導性が混合比に応じて変化することを見出した。

今回、詳細を明らかにするとともに、電気伝導性のみならず、ポリオキシメタレートに広く注目されている機能である触媒・固相電解質などの機能性にも着目する。そして、異なる電子状態にあるクラスター分子との混晶について、対カチオンを様々に変えながら組成比と物性・機能を調査することで、パフォーマンスの向上や、合金のように全く新しい相が出現し新奇機能創出につながるのでは？と着想した。

本提案の目的は、混合比に応じてマクロスコピックな固体の性質・物性として溶解性・酸化還元活性・電気伝導性・誘電性が変化するような「超原子ドーピング・分子性合金」による機能性の向上や新奇現象の開拓で、そのための本提案は、様々な対カチオンを用いて電子状態のみが異なるポリオキシメタレートの混晶を作製し、組成比と諸性質の相関を調査した。

3. 研究の方法

本研究では、混合比に応じてマクロスコピックな固体の性質・物性として溶解性・酸化還元活性・電気伝導性・誘電性が変化するような系を実現するところまで達成することを目指した。これらの性質は、固体としての触媒活性、エレクトロクロミズム、イオン伝導、電子伝導、誘電分極、の物性・機能に直結する。特にこれを、ヘテロ原子を S(VI), P(V), Si(IV), B(III)、骨格金属種を Mo(V/VI) を W(V/VI) と変えることでケギン型クラスターを用いた 4×2 周期表に対応する超原子を対象とした。任意に選んだ二種類のクラスター A と B の混合系 AB について、混合様の評価と諸性質については物性値と組成比の状態図作製を目指した。カチオンを変えながら、以下の評価を行う。特にカチオン性の 共役分子がこれまでの研究から高伝導性を示唆しており、電子系の融合に適していると考えた。

混晶状態の評価：主に中心のヘテロ原子による違いを評価することで混合様を評価

- ・単結晶、粉末 XRD 測定：A と B が同形結晶を与える場合、混晶 AB が見込める
- ・顕微 FTIR：中心のヘテロ原子と酸素の伸縮振動が異なることを利用し、単結晶中で A と B が存在することを確認
- ・単結晶での組成解析：単結晶を用い EPMA や XPS を測定し、単結晶中で A、B の両者がランダムに存在するのか、ドメイン構造を作っているのかを分解能の可能な範囲で評価
- 性質の評価：物性・機能性評価に向けたブラッシュアップ
- ・UV-VIS-NIR スペクトル(透過・拡散反射)：組成比と混合原子価吸収、LMCT 吸収のシフト
- ・溶解性：可溶性溶媒種や溶解度を組成比に応じて評価
- ・酸化還元活性：カーボンブラックに分散した固体状態での電気化学的 CV 測定
- ・電気伝導度と誘電性：直流伝導度、インピーダンス測定からイオン伝導と電子伝導を評価
- ・固相 ^{31}P -NMR 測定：P を内包したクラスターの場合、常磁性な還元種であっても M-O 骨格の電子状態に応じて中心の P 原子のケミカルシフトは大きく変化することが知られている。これを活かし、組成比に応じてケミカルシフトが大きく変化する系は電子系が融合した本提案で目指す物質である。

4. 研究成果

$[P\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ と同型同価数を持ちつつ還元されていない $[\text{SiMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ のテトラプロピルアンモニウム(TPA)の塩が同形結晶を与えることがこれまでに分かっている。そこで、両者の混晶を新たに作製し、定性・定量方法の確立、そして物性評価をおこなった。両者の混合溶液に対カチオンとなるテトラプロピルアンモニウム(TPA)を加えることで生じた沈殿を DMF

溶媒で再結晶することで、単純な合成法で良質な単結晶を得ることに成功した。単結晶 1 粒を用いた IR、EPMA 測定から、結晶 1 つの中で{PMo12}と{SiMo12}が混合していることを確認した。また、UV-vis-NIR 測定から検量線法を用いて混晶中の存在比を割り出した。結晶作製時での混合比は、概ね結晶中の組成比と良く対応していることを、UV-VIS スペクトルと ICP 元素分析を用いて定量的に評価した。また、FT-IR スペクトルを単結晶ごとに行い、Si-O と P-O 伸縮振動のピークを用いて、{PMo12}と{SiMo12}の組成比を定性的に比較することを試みた。同じ混合比で結晶化させて場合でも、20%程度は固溶比がずれている結晶が存在していることがわかった。

また、単結晶試料、多結晶粉末試料、アモルファス状態の粉末試料を用いて電気物性測定では直流電気伝導度を行った。いずれの試料においても、{PMo12}の存在率が増加するにつれて電気伝導度が増加することを明らかにした。ここから、今回の系中で電子輸送において還元電子は POM と POM の間に存在するカチオンを乗り越えるだけで活性化エネルギーのほとんどを消費しており、電気伝導性を支配する因子は還元により POM に導入された電子である可能性が新たに示された。POM の多段階な電子受容過程から見積もられるオンサイトクーロン反発は溶液中での電気化学測定から 0.1 eV のオーダーであり、今回の系よりはより小さいか、同程度であり、電子相関を利用した電子輸送系の構築にはよりキャリア輸送に適した設計が必要であると示唆された。

以上から、酸化状態の異なるポリオキシメタレートからなる固溶体を作製可能、組成比は混合比に 1:1 で概ね対応、固溶比は均一ではなく分布幅が広い、バルクな電気伝導性は、PMo12 のみでの $10^{(-12)}$ Scm から、還元された SiMo12 のみでの $10^{(-9)}$ Scm まで、連続的に固溶比に応じて増加することがわかった。

また、並行して進めていた V を骨格とした POM が 3d 遷移金属イオンで架橋された 3 次元ネットワーク構造に関する研究から、可逆な結晶-アモルファス転移を示すことを見出した。既報に従い調整した V - POM からなる 3 次元ネットワーク構造について、X 線回折実験および赤外分光法、ICP 発光分光分析法から結晶格子の一致を確認したが、架橋部の Ni が部分的に欠損している構造と分かった。単結晶について複素誘電率測で伝導率の温度依存性と周波数依存性を調べたところ、大気中で測定した場合、320 K 付近で誘電異常が観測された。TG-DTA、温度可変 X 線回折実験の結果と併せ、一分子あたり 2.4 個の配位水が脱離することによって結晶格子が崩壊したと理解した。また、一度加熱した結晶を用いた吸着実験では、X 線光電子分光法および赤外分光法より結晶構造の回復したことから、再び水分子が配位し結晶格子が形成されたことが示唆された。以上より誘電異常は Ni の配位水の脱離に起因し、結晶構造が変化していることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9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 Fujibayashi Masaru, Watari Yu, Tsunashima Ryo, Nishihara Sadafumi, Noro Shin ichiro, Lin Chang Gen, Song Yu Fei, Takahashi Kiyonori, Nakamura Takayoshi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Structural Phase Transitions of a Molecular Metal Oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22446 ~ 22450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010748	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 Uezu Yuta, Tsunashima Ryo, Tanaka Chiaki, Fujibayashi Masaru, Manabe Jun, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya	4. 巻 93
2. 論文標題 Spin Crossover between the High-Spin and Low-Spin States and Dielectric Switching in the Ionic Crystals of a Fe(II) [2 × 2] Molecular Grid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1583 ~ 1587
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200207	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 Morita Hagino, Tsunashima Ryo, Nishihara Sadafumi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Doping of metal-free molecular perovskite with hexamethylenetetramine to create non-centrosymmetric defects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2279 ~ 2282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CE00173B	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 Morita Hagino, Tsunashima Ryo, Nishihara Sadafumi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Doping of metal-free molecular perovskite with hexamethylenetetramine to create non-centrosymmetric defects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2279 ~ 2282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CE00173B	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 Zheng Qi, Kupper Manuel, Xuan Weimin, Oki Hirofumi, Tsunashima Ryo, Long De-Liang, Cronin Leroy	4. 巻 141
2. 論文標題 Anisotropic Polyoxometalate Cages Assembled via Layers of Heteroanion Templates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 13479 ~ 13486
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b04533	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 Morita Hagino, Tsunashima Ryo, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya, Omura Yuriko, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Ferroelectric Behavior of a Hexamethylenetetramine Based Molecular Perovskite Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9184 ~ 9187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201905087	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 Oki Hirofumi, Shiga Misaki, Nakamura Ippei, Nishida Kazuki, Ichihashi Katsuya, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya, Akutagawa Tomoyuki, Tsunashima Ryo	4. 巻 2019
2. 論文標題 Structural Phase Transition Behavior Observed for a Single Crystal of the Tetrabutylammonium Salt of a Mo18 Polyoxometalate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 492 ~ 495
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201801044	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 Shiga Misaki, Kawaguchi Shogo, Fujibayashi Masaru, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya, Akutagawa Tomoyuki, Noro Shin-ichiro, Nakamura Takayoshi, Tsunashima Ryo	4. 巻 47
2. 論文標題 Chemo-chromism in an orthogonal dabco-based Co(ii) network assembled by methanol-coordination and hydrogen bond formation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7656 ~ 7662
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01220B	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 Fujibayashi Masaru, Shiga Misaki, Tsunashima Ryo, Nakamura Takayoshi	4. 巻 92
2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of [Na(SO ₃) ₂ (RPO ₃) ₄ MoV ₄ MoVI ₁₄ O ₄₉] ₅ - (R = Propyl or t-Butyl)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 918 ~ 922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180347	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11件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 網島亮
2. 発表標題 Exploring a Macroscopic Solid-state Property of Polyoxometalate-based Hybrids
3. 学会等名 錯体化学討論会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤川 奈緒美、高橋 仁徳、中村 貴義、網島 亮
2. 発表標題 Co-DABCO一次元鎖からなるK[Co(dabco)(OCN) ₃]の構造相転移
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本田 弘樹、網島 亮、森田 萩乃
2. 発表標題 ヘキサメチレンテトラミンを用いた分子性ペロブスカイト化合物ABI3の構造と誘電物性
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 知念 真妃郎、網島 亮
2. 発表標題 光連結異性を示すCo(III)ニトリト錯体の誘電特性
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中千晶、網島亮、中村貴義、高橋仁徳
2. 発表標題 アンモニウムを内包した四面体型錯体の結晶構造と誘電特性
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 網島亮
2. 発表標題 球状 系有機分子の高自由度を活かす電子・機能材料の開発
3. 学会等名 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Tsunashima
2. 発表標題 Molecular metal-oxide; exploring the fine synthetic method and designing solid state property
3. 学会等名 13th Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Tsunashima
2. 発表標題 Solid-state Properties of Molecular Metal Oxide; Functionality Designed by Inter-cluster Space
3. 学会等名 7th Asian Conference On Coordination Chemistry (ACCC7) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 綱島亮、森田萩乃、芥川智行
2. 発表標題 プロトン化したhexamethylenetetramineとdabcoからなるイオン性置換型固溶体における結晶構造と誘電性
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 綱島亮
2. 発表標題 分子断片化した金属酸化物が示す固体物性
3. 学会等名 日本化学会中国・四国支部大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Tsunashima
2. 発表標題 Macroscopic Electrical Properties of the Mixed-valence Polyoxometalate
3. 学会等名 43th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 森田萩乃、網島亮	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエヌシー出版	5. 総ページ数 8
3. 書名 機能材料	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 安全無害なペロブスカイト型強誘電体材料およびその製造方法	発明者 網島亮、森田萩乃	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-158713	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

網島研 http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~ryotsuna/tsunashima/index.html 研究室HP http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~ryotsuna/tsunashima/index.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
---------	---------