

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H05344・20K20360

研究課題名（和文）自由金属イオンをもつ革新的ナノ構造体の創製

研究課題名（英文）Construction of Innovative Nanostructures with Free Metal Ions

研究代表者

今野 巧（Konno, Takumi）

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：50201497

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 18,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、対カチオンである金属イオン種が結晶格子中を自由に動き回るように設計したイオン性金属超分子ナノ構造体を開発するとともに、金属イオン交換によるナノ構造体の構造と物性の自在変換を目指した。その結果、非配位カルボキシルをもつアニオン性金属クラスターをカリウムイオンと組み合わせることにより、強固なアニオン性フレームワーク中をカリウムイオン種が自由に流動する前例のないイオン結晶の構築に成功した。また、このイオン結晶を別の金属イオンを含む溶液に浸すと速やかにカチオン交換が起こり、得意な構造と性質をもつイオン結晶へと変換されることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体状態でイオン種の拡散/移動現象を示すイオン性固体はこれまでいくつか知られている。しかし、それらのほとんどは、無機固体を高温に加熱して得られており、作動温度も極めて高い。一方、本研究において開発した金属超分子を構成単位とするイオン性固体においては、アルカリ金属イオン、特にカリウムイオンが固体中、室温でも自由に流動することが示された。また、このイオン性固体は、異なるイオン種を含む溶液に浸すだけで別のイオン性固体へと容易に変換され、特異な機能性の負荷も可能であることがわかった。今後、この種のイオン性固体は、手軽に室温でも利用可能な全固体二次電池や熱電素子などの機能性材料への応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this work, we investigated the development of unique ionic nano-supramolecular structures, in which counter cationic species of metal ions are freely moveable in a crystal lattice, together with the rational conversion of their structures and properties via the replacement of metal ions. As a result, we succeeded in the creation of a novel ionic solid, in which potassium ions flow freely in a rigid anionic framework, by the combination of potassium ions and anionic metal clusters bearing non-coordinating carboxylates. In addition, we found that the ionic solid thus obtained is convertible to other ionic solids that show unique structures and properties by immersing its crystals in a solution containing different metal ions.

研究分野：錯体化学

キーワード：イオン結晶 超分子化学 結晶工学

## 1. 研究開始当初の背景

イオンの固体中における拡散/移動現象は、「ヨウ化銀(AgI)を420 K以上に加熱した際に電気抵抗が大きく下がる現象」として1914年に初めて報告された。この現象は、後に、 $\text{Ag}^+$ イオンの結晶格子中での運動に起因することがわかり、「固体イオニクス材料」として認知されている。現在でもこの研究は盛んに続けられており、 $\text{Ag}^+$ 以外にも、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{O}^{2-}$ などの比較的軽量のイオンが運動する固体イオニクス材料が開発されている。しかしながら、これらの固体イオニクス材料のほとんどは、無機固体を高温に加熱した際に生じる高温結晶相を利用したものであり、作動温度が600以上と極めて高い。そのため、現在の固体イオニクス材料の用途は、事業用の燃料電池や自動車の排気ガス中のガスセンサーなど、高温での使用に耐える応用に限られている。

もし、「金属イオンが固体中、低温でも自由に運動するイオン結晶」が構築されれば、高温条件でのみ利用されている固体二次電池やガスセンサーなどの産業用技術が、より手軽に室温でも利用可能となる。また、イオンの自由運動に起因する様々な物性研究も容易となり、未知の新現象の発見にもつながる。これまで申請者は、様々なイオン性金属錯体の固体状態における集積挙動について研究を進めており、その過程で、対イオンであるカチオンやアニオンが固体中でディスオーダーし、100 Kないし200 Kの極低温であっても結晶格子中で運動している様子を観測している。しかしながら、いずれの場合でも、イオン性固体中のイオン種が、格子幅を超えて運動する様子は観察されておらず、固体中で室温でも自由に動き回る「自由金属イオン」を含むイオン性固体の形成は認めていない。

## 2. 研究の目的

金属ハロゲン化物や金属酸化物に代表されるように、カチオン種とアニオン種から構成されるイオン結晶は自然界の至る所にあり、強誘電素子、非線形光学材料、超伝導体などとして幅広く利用されている。このようなイオン結晶中では、クーロン力(静電気力)の束縛が強く、「カチオンとアニオンが格子中に強く固定される」のが常識であり、カチオンあるいはアニオンが金属自由電子のように結晶格子中を自由に動き回することは通常では考えられない。本研究では、このような物質化学の常識を打ち破るべく、配位化学に基づく「巨大なイオン性金属超分子の構築」、ならびにナノ構造化学に基づく「金属超分子のイオン結晶中への特異配列」を達成する。これにより、クーロン引力の低減化による対イオン種の流動化および流動経路の確保を図り、前例のない「自由金属イオンをもつナノ構造体」を創製することを目的とする。さらには、金属イオン交換による「ナノ構造体の構造と物性の自在変換」、ならびに「自由金属イオンをもつイオン結晶に潜む未知の現象」の発見を目指す。

## 3. 研究の方法

金属中で電子が自由電子として振る舞う原因は、(1)原子核の電荷が内殻電子により遮蔽され、クーロン束縛が小さいこと、(2)電子のサイズが小さく(古典半径： $2 \times 10^{-15}$  m)、金属イオンの格子の隙間を自由に動き回れること、の2点である。金属中での電子をイオン結晶中での金属イオンに置き換えて考えると、「自由金属イオン」の状態を達成するためには、(1)対イオンに対するクーロン束縛の極小化、および(2)対イオンが自由に通れる隙間空間の形成、が鍵となる。そのため、イオン種のナノサイズ化とクーロン引力を遮蔽するような化学修飾が有効であると考えられる。このことをふまえ、本研究では、以下に示す3段階のプロセスを経て研究を遂行する。

### (1) 配位子として機能する金属錯体(錯体配位子)の合成:

最終的に構築される多核金属錯体が負電荷をもつよう、マイナス2価の電荷をもつシステインを配位子として用いる。この配位子をN,S-二座で八面体性金属イオン( $\text{Co}^{\text{III}}$ 、 $\text{Rh}^{\text{III}}$ 、 $\text{Ir}^{\text{III}}$ )に配位させることにより、3つの配位チオラト基と3つの非配位カルオキシル基をもつマイナス3価の八面体型錯体配位子を合成する。

### (2) ナノメートルサイズのイオン性金属クラスターの合成とアルカリ金属イオンとの結晶化:

上記で得られる錯体配位子を四面体性金属イオン( $\text{Zn}^{\text{II}}$ 、 $\text{Ag}^{\text{I}}$ 、 $\text{Cu}^{\text{II}}$ )と水中で反応させることにより、多価の負電荷をもち、非配位カルオキシル基で囲まれた球状のアニオン性金属クラスターを合成する。次に、各種アルカリ金属イオンを対カチオン種として用いて、この金属クラスターを構成単位とするナノ構造体の単結晶を作成する。

### (3) 超分子ナノ構造をもつイオン結晶の物性と機能性の評価:

ナノ構造体中のイオン移動度は、LCR メーターを用いた交流インピーダンス測定法により評価する。特に、300Kでの固体伝導率 ( $\sigma_{300K}$ )に着目し、室温固体イオニクスとしての機能発現を確認する。大きな  $\sigma_{300K}$  値を示すナノ構造体については、種々の金属イオンを含む溶液に浸潤し、イオン交換反応を試みる。自由金属イオンに由来する高い固体イオン移動度は、熱輸送に関わる新現象のプラットフォームとしても魅力的である。そのため、本研究計画で得られるナノ構造体に期待されるイオン輸送に関わる伝熱現象を調査する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 超分子ナノ構造体の合成とイオン伝導特性：

L-システインと  $\text{RhCl}_3$  を水中で反応させ、反応液を酸で処理することにより、錯体配位子として働く八面体型のロジウム(III)単核錯体 ( $[\text{Rh}(\text{L-Hcys})_3]$ ) を合成、単離した。この錯体に、AOH ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 存在化、水中で  $\text{Zn}^{2+}$  イオンと反応させることにより、6 価の負電荷をもつ硫黄架橋  $\text{Rh}^{\text{III}}_4\text{Zn}^{\text{II}}_4$  八核錯体のアルカリ金属塩 ( $\text{A}_6[\text{Rh}_4\text{Zn}_4(\text{L-cys})_{12}\text{O}]$ ;  $\text{A}_6[1]$ ) を合成し、単結晶として単離した。単結晶 X 線構造解析の結果、結晶  $\text{A}_6[1]$  は、アルカリ金属の違いにかかわらず同形であることが判明した。アルカリ金属イオンの大部分は、多数の水分子とともに、アニオン  $[1]^{6-}$  が作る 3 次元フレームワーク中で激しくディスオーダーしており、流動状態にあることが示唆された。得られた化合物のイオン伝導率を単結晶およびペレットにて評価したところ、イオン伝導率は、 $\text{Li}_6[1] < \text{Na}_6[1] < \text{K}_6[1]$  の順に大きくなることが分かった。固体 NMR 解析の結果などを考慮して、結晶  $\text{A}_6[1]$  における運動イオン種は、水和状態にあるアルカリ金属イオンと帰属した。特に、 $\text{K}^+$  を対カチオンとしてもつ単結晶は、260 K 以上の温度領域において超イオン伝導に分類される伝導度 ( $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  以上) を示した。これは、水和カリウムイオン伝導体として、超イオン伝導を示した初めての例である。

結晶  $\text{K}_6[1]$  における 3 次元フレームワークの形成は、アニオン性クラスター ( $[1]^{6-}$ ) 同士の水素結合によるものであり、このフレームワーク形成がイオン伝導経路を確保するための鍵となっている。この結果を踏まえ、この種のイオン性固体の合成指針を次のように設定した：(i) 水素結合によるフレームワーク形成が可能であり、かつ大きな負電荷をもつアニオン性クラスターを設計し合成する。(ii) このクラスターを水中において金属カチオン種と複合させ、多数の水分子を取り込んだイオン結晶を合成する。この指針を元に、2 価の亜鉛イオンの代わりに、1 価の銀イオンを用いて、全体として 8 価の負電荷をもつ  $\text{Rh}^{\text{III}}_4\text{Ag}^{\text{I}}_4$  八核錯体 ( $[\text{Rh}^{\text{III}}_4\text{Ag}^{\text{I}}_4(\text{L-cys})_{12}]^{8-}$ ) ( $[2]^{8-}$ ) を合成した。次に、この  $\text{Rh}^{\text{III}}_4\text{Ag}^{\text{I}}_4$  クラスターをナトリウムイオンと複合化させることにより、 $\text{K}_6[1]$  の類似体である  $\text{K}_8[2]$  の単結晶を単離した。X 線解析により、 $[2]^{8-}$  は  $[1]^{6-}$  と類似の八核構造を有しており、8 価のアニオンクラスターであることが確認された。また、結晶全体のパッキング構造も  $\text{K}_6[1]$  と似ており、八核錯体アニオン同士の水素結合により、強固な三次元フレームワークが形成されていることも判明した。交流インピーダンス法により伝導率を求めたところ、 $\text{K}_8[2]$  の単結晶伝導率は、 $\text{K}_6[1]$  よりも 200 倍程度大きく、室温におけるイオン伝導率 ( $\sigma_{300K}$ ) は、 $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  に近い値であることが分かった。

##### (2) 超分子ナノ構造体の電荷密度調整によるイオン伝導性能制御：

さらに大きな負電荷をもつアニオン性クラスターの合成を目的として、錯体  $[2]^{8-}$  と還元力の強い  $\text{NaBH}(\text{OMe})_3$  との反応を行った。その結果、ただちに反応溶液は赤色から黄色へと変化し、黄橙色ブロック状結晶 ( $\text{Na}_9[3]$ ) が析出した。単結晶 X 線解析により、 $\text{Na}_9[3]$  は、四面体型  $\text{Ag}_4$  コアをもつクラスターであることが分かった。そのクラスター構造とパッキング構造は、 $[2]^{8-}$  とよく似ているが、平均  $\text{Ag-Ag}$  間距離は、 $3.08 \text{ \AA}$  から  $3.03 \text{ \AA}$  へと収縮している。錯体  $[3]^{9-}$  の DFT 構造最適化計算、および含まれるナトリウムイオンの数から、 $[3]^{9-}$  は、中心に 1 つのヒドリドイオン ( $\text{H}^-$ ) を内包し、 $\{\text{Ag}_4\text{H}\}^{3+}$  コアをもつマイナス 9 価の  $\text{Rh}^{\text{III}}_4\text{Ag}^{\text{I}}_4$  八核錯体であると決定した。

このヒドリド含有錯体  $\text{Na}_9[3]$  の固体ペレットサンプルを作成し、疑似 4 端子交流インピーダンス法により、そのイオン伝導率を評価した。その結果、温度 300 K、湿度 60% の条件下で、伝導率は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  と見積もられ、超イオン伝導の水準に到達することがわかった。同条件で類似物質の伝導率と比較したところ、マイナス 8 価の電荷をもつ  $\text{Na}_8[2]$  ( $4.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ) の約 2 倍、マイナス 6 価の電荷をもつ  $\text{Na}_6[1]$  ( $5.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ) の約 20 倍の値であり、電荷の上昇によるイオン伝導率の向上が確認された。

##### (3) 超分子ナノ構造体におけるイオン交換特性：

イオン流動性を示す  $\text{K}_6[1]$  の単結晶を酢酸ナトリウム水溶液に浸潤したところ、単結晶性を保持したまま、30 分以内に、結晶中のほぼ全ての  $\text{K}^+$  が  $\text{Na}^+$  イオンへと交換されることが判明した。また、 $\text{Li}^+$  から  $\text{Cs}^+$  までのアルカリ金属イオンについて調査したところ、全てのイオンについて同様のイオン交換反応が進行することも分かった。この簡便な金属イオン交換法により、 $\text{K}_6[1]$  の単結晶をもとに  $\text{A}_6[1]$  の各種単結晶を得ており、それらの全ての単結晶 X 線構造解析に成功した。

$\text{K}_6[1]$  の黄色単結晶を酢酸コバルト溶液に浸し、室温に数日間静置したところ、結晶の色が橙色へと変化した。この変化の過程を原子吸光測定と蛍光 X 線測定を用いて追跡したところ、結晶中の  $\text{K}^+$  イオンの全てが 1 日以内に  $\text{Co}^{2+}$  イオンへと置換されることが分かった。この  $\text{Co}^{2+}$  イオンを

導入した単結晶を、アンモニア溶液に浸したところ、約 4 モル当量のアンモニアの吸着が確認された。類似の実験を、様々な側鎖をもつアルキルアミン類を用いて実験したところ、嵩高い *tert*-ブチルアミンやベンジルアミンをも吸着しうることがわかった。このような吸着挙動は  $K_6[1]$  では見られず、遷移金属導入によりもたらされた新たな機能である。さらに、同様の単結晶イオン交換反応を、 $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  をそれぞれ含む溶液に浸して行ったところ、 $Fe^{2+}$  のみ非常に小さい吸着量 (0.3 mol/mol) を示した。上記イオンを混合した競争反応を実施した場合にも同様の結果が得られ、 $K_6[1]$  が鉄イオン以外の第一周期遷移金属イオンを素早く吸着する特性を有することが分かった。

希土類イオン溶液に浸した場合には、希土類がキュバクラスタを自発的に形成し、これがアニオンクラスタを連結することにより、イオン結晶が MOF 構造へと変換されることがわかった。このような「イオン結晶の MOF 構造への単結晶変換」は前例がなく、今後、固体構造化学の進展に大きく寄与する成果であると考えられる。また、この結晶中に存在する希土類クラスタは互いに大きく隔離されており、希土類の磁気的特性の精密解析が可能になるほか、磁気冷却効果やルイス酸触媒活性などを示すことも見出した。

#### (4) 超分子ナノ構造体における非平衡物性の開拓：

$K_6[1]$  の結晶に外部から 20-30 V の直流バイアスを印加すると、 $K^+$  イオン濃度勾配が引き起こされ、固体状態でありながら、熱的勾配を引き起こす Dufour 効果を生じさせる可能性があることを見出した。これは、絶縁体でありながら、電圧の印加のよって  $K^+$  イオンの移動が起こり、これにより濃度勾配を反映した非平衡熱力学特性が生じる初めてのイオン固体系である。同様の現象は、 $K^+$  塩と同程度のイオン流動性をもつ  $Cs_6[1]$  や  $Na_6[1]$  においても観測された。単結晶だけでなく、粉末を 1.5mm のペレット状に加圧成型した試料でも、同様の濃度勾配が起こることもわかった。さらに、試料の両端に 10-20 K 程度の温度差をつけると、5 mV/K 程度の起電力が発生し、Dufour 効果の逆効果である Soret 効果が生じる可能性も見出した。これは、電子やホール移動ではなく、イオンの移動で生じる全く新しいタイプの熱電効果である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 N. Yoshinari, S. Yamashita, Y. Fukuda, Y. Nakazawa, T. Konno	4. 巻 10
2. 論文標題 Mobility of Hydrated Alkali Metal Ions in Metallosupramolecular Ionic Crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 587-593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc04204g	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 U. Yamashita, N. Yoshinari, R. Sodkhomkhum, N. Meundaeng, T. Konno	4. 巻 22
2. 論文標題 Hydrogen-bonded Metallosupramolecular Helices Composed of a Nona-protonated Spherical RhIII4ZnII4 Cluster with Twelve Carboxylate Arms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Cryst. Eng. Commun.	6. 最初と最後の頁 2700 ~ 2704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ce00133c	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 N. Yoshinari, N. Meundaeng, H. Tabe, Y. Yamada, S. Yamashita, Y. Nakazawa, T. Konno	4. 巻 59
2. 論文標題 Single-Crystal-to-Single-Crystal Installation of Ln4(OH)4 Cubanes in an Anionic Metallosupramolecular Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 18048-18053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202008296	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 Y. Fukuda, N. Yoshinari, T. Konno	4. 巻 60
2. 論文標題 Insertion of a Hydride Ion Into a Tetrasilver(I) Cluster Covered by S-Donating Rhodium(III) Metalloligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 468 ~ 475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03267	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 N. Yoshinari, T. Konno	4. 巻 50
2. 論文標題 Lithium-, Sodium-, and Potassium-Ion Conduction in Polymeric and Discrete Coordination Systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 697 ~ 710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200857	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 Y. Fukuda, N. Yoshinari, K. Yamagami, T. Konno	4. 巻 57
2. 論文標題 Transformations of Empty Cu <sub>14</sub> core to Cu <sub>12</sub> Cu <sub>11</sub> 20 and Cu <sub>16</sub> S Cores via Oxide and Sulfide Insertions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 5386 ~ 5389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07490J	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6件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Takumi Konno
2. 発表標題 "Metalloligand Approach That Leads to the Construction of Metallosupramolecular Architectures"
3. 学会等名 The 143th International Congress on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takumi Konno
2. 発表標題 Non-Coulombic Ionic Crystals with Unusual Arrangement of Complex Cations and Inorganic Anions
3. 学会等名 The 8th International Conference of the Indonesian Chemical Society (ICICS2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Konno
2. 発表標題 Creation of Metallosupramolecular Compounds from Gold(I) Metalloligands with Amino Acids
3. 学会等名 7th International Conference for Young Chemists (ICYC 2019), (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Konno
2. 発表標題 Coordination Chemistry of Gold(I) Metalloligands with Thiol-containing Amino Acids
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Coordination Ionic Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Konno
2. 発表標題 Construction of Metallosupramolecular Architectures from Gold(I) Metalloligands with Penicillaminat
3. 学会等名 7th Asia Coordination Chemistry Conference (ACCC7) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuto Yoshinari, Takumi Konno
2. 発表標題 "Creation of a series of lanthanide cubane clusters inside single-crystals of an anionic Rh <sub>4</sub> Zn <sub>4</sub> complex with L-cysteinate"
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 金属有機構造体、及びその製造方法	発明者 今野巧、吉成信人	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-122934	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 固体電解質を用いた二次電電池	発明者 坂本遼、ほか	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-185715	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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