

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「新機能創出を目指した分子技術の構築」
研究課題「新物質観をもつイオン性固体の創製と
新機能創出を導く錯体分子技術の開拓」

追加支援報告書

研究期間 2019年4月～2020年3月

研究代表者：今野 巧
(大阪大学大学院理学研究科 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

当該 CREST プロジェクト研究では、錯体のもつ多彩な分子間相互作用を活用する「錯体分子技術」を開拓し、クーロン力ではなく非クーロン相互作用がイオン種の空間配列を支配する、全く新しいタイプのイオン性固体群（非クーロン力支配型イオン性固体；NCIS）の創製と物質科学の革新的な進展をもたらす新機能の創出を目的とした。当初研究計画（平成 25 年 10 月～平成 30 年 3 月）の最終年度までに、3 種の NCIS 物質群（電荷分離型 NCIS、低充填型 NCIS、イオン流動型 NCIS）の新規開発ならびに NCIS 固有の機能探索を進めた。

本追加支援では、最終年度に大きな進展が見られた低充填型 NCIS とイオン流動型 NCIS に焦点を絞り、主に、それらの機能開拓を進めるとともに用途開拓を目指した。

低充填型 NCIS に属する、巨大ケージが集積した NCIS（巨大ケージ集積型 NCIS）の開発と機能開拓は、今野 G が担当した。今年度は、単結晶→単結晶変換反応を利用して、構成イオン種の異なる新たな巨大ケージ集積型 NCIS の合成を行うとともに、NCIS 結晶をモリブデン酸イオンを含む溶液に浸すと、モリブデン酸イオンが結晶内間隙空間に取り込まれることを見出した。さらに、取り込まれたモリブデン酸イオンは、浸透溶液の pH 調整によりポリモリブデン酸イオンへと縮合され、このポリモリブデン酸イオンを包接した NCIS 結晶は、スルホキシド類のスルホン類への酸化反応を触媒することを明らかにした。これにより、巨大ケージ集積型 NCIS は、結晶間隙空間への外部イオン種の取り込み、取り込んだイオン種自身の反応、および取り込んだイオン種に基づく触媒反応を可能とする「結晶性分子フラスコ」として機能することを示した。

イオン流動型 NCIS については、今野 G と中澤 G が分担し、(i) 全固体二次電池の固体電解質としての応用可能性（今野 G）、(ii) 熱電変換素子への応用可能性（中澤 G）、および (iii) 金属交換によるイオン結晶のクラスター間化合物への単結晶変換（今野 G、中澤 G）、について研究を実施した。

(i) イオン流動型 NCIS のプロトタイプ（カリウム塩）を用いて、全固体電池の試作を行った。この際、NCIS を固体電解質とする全固体電池に適した負極材料の開発を検討した。具体的には、コバルト(III)多核錯体を数種合成し、固体電気化学測定により、酸化還元電位とその可逆性の両面で優れた負極活物質を選定した。選定した負極活物質にイオン流動型 NCIS のプロトタイプを固体電解質として組み合わせ、起電力と放電容量の評価を実施した。また、イオン流動型 NCIS の類似体を用いた全固体電池の試作も行った。これにより、イオン流動型 NCIS が、全固体二次電池の固体電解質として応用可能であることが示された。正負極素材の見直しと成型圧力の向上による全固体電池の性能改善も達成した。

(ii) 前年度までに実施したイオン流動型 NCIS プロトタイプの評価に加えて、数種の類似体におけるイオンゼーベック効果の定量評価を行うとともに、アレイ構造構築による起電力の向上について検討した。この研究の過程で、プロトタイプ NCIS のペレットの陽極側を母液に浸して電圧を印可すると、陰極側からカリウムイオンを含む溶液が流出する現象を見出した。これは、電圧印加により溶液から特定の物質が分離、流出するという新現象である。これらの現象を元に、温度差を電流に変換できる仮想回路を提案した。

(iii) イオン流動型 NCIS のプロトタイプ結晶をランタノイドイオンを含む溶液に浸すと、単結晶性を保ったまま、イオン結晶がランタノイドイオンで連結されたクラスター間化合物へと変換されることを見出した。特に、後周期ランタノイドを用いた場合は、ランタノイドキュバン構造が結晶内部で自動構築されることを明らかにした。得られたクラスター間化合物については、それらの磁性、発光特性、および固体触媒活性を検討し、磁気冷凍効果、固体発光、および加水分解触媒活性を見出した。

(2) 顕著な成果

<優れた分子技術としての特筆すべき成果>

1. イオン結晶内部におけるランタノイドキュバンクラスタの構築

概要：イオン流動型 NCIS の単結晶をランタノイドイオン (Ln^{3+}) を含む溶液に浸潤させたところ、単結晶性を保持したまま、固体内部で4つの Ln^{3+} イオンと4つの OHイオンからなるキュバンクラスタが形成されることを見出した。このキュバンクラスタは、アニオン性八核クラスタを3次元状に連結しており、イオン結晶構造が MOF 構造へと変換されていた。これは、イオン性固体から MOF 構造への構造変換の初めての例である。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. イオン流動型 NCIS におけるイオンゼーベック効果

概要：イオン流動型 NCIS のプロトタイプに加えて、幾つかの類似体のペレットを作成し、ペレット両端への温度差付与による起電力の発生を検討した。その結果、値に多少の違いはあるものの、いずれの NCIS においても比較的大きな起電力の発生 (~ 1 mV/K) が認められ、イオン流動型 NCIS におけるイオンゼーベック効果の発現を確定した。また、2重のアレイ構造を作成して同様の実験を行ったところ、起電力の向上が認められた。

<代表的な論文>

1. Kento Imanishi, Wahyudianto Benny, Tatsuhiro Kojima, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, "A 116-Nuclear Metallosupramolecular Cage-of-Cage Showing Multistep Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation", *Chem. Eur. J.* Vol. 26, No. 8, pp. 1827-1833 (2020). DOI: 10.1002/chem.201904275.
2. Misaki Ueda, ZiLang Goo, Katsue Minami, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, "Structurally Precise Silver Sulfide Nanoclusters Protected by Rhodium(III) Octahedra with Aminothiulates", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 58, No. 41, pp. 14673-14678 (2019). DOI: 10.1002/anie.201906425.
3. Akari Hashimoto, Nobuto Yoshinari, Motohiro Nakano, Takumi Konno, "Counter - Anion - Regulated Mixed - Valency of Cobalt(II/III) Centers in a Metallosupramolecular Framework", *Chem. Asian. J.*, Vol. 14, No. 22, pp. 4013-4016 (2019). DOI: 10.1002/asia.201900743.

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「今野」グループ

研究代表者：今野 巧（大阪大学大学院理学研究科 教授）

研究項目

- ・ NCIS の前駆体となる錯体配位子ならびにイオン性多核金属錯体/金属クラスターの合成
- ・ NCIS の合成、構造決定、および基礎物性の調査

② 「中澤」グループ

研究代表者：中澤 康浩（大阪大学大学院理学研究科 教授）

研究項目

- ・ NCIS 結晶に適する測定手法の開発と物性解明

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

(希土類導入イオン流動型 NCIS の酸加水分解特性評価)

- ・ 山田裕介教授、田部博康助教（大阪市立大学大学院工学研究科）
- (カリウムイオン電池作成、性能評価)
- ・ 駒場慎一教授、久保田圭講師（東京理科大学総合研究機構）
- ・ 岡田重人教授、猪石篤助教（九州大学先導物質化学研究所）