


藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2023年 5月 24日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 岐阜大学
職 名 准教授
氏 名 植村 一広 

【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

太陽電池利用を目指した酸化チタン上への二次元 POM 集積体の成膜化

(2)本研究の期間

(西暦) 2022年4月～2023年3月

(3)本研究の目的

ポリオキソメタレート(POM)とは19世紀後半に発見された多核金属クラスターで、高酸化状態の金属が酸素で連結された物質である。球形の構造をもち、球の中には PO_4^{3-} 等のイオンが取り込まれ、金属種、金属核数、イオンの種類によって性質が異なることが知られている。固体酸化物の断片ともいえる分子構造をもつ POM は、高酸化状態の金属を複数もつため還元能が高く、オレフィン水和反応における酸触媒、メタクリル酸合成の酸化触媒として工業的に利用され、水の酸化触媒等の多電子移動反応触媒の有望な候補となっている。我々は、最近、モリブデン複核錯体と白金四核錯体を空気中で混合すると、モリブデン複核錯体が分解して、POMのMo12核クラスターとなり、白金複核錯体と会合した二次元 POM 集積体が生成することを発見した。本研究では、この二次元 POM 集積体を単離し、その固体電子物性を明らかにするとともに、太陽電池への応用を検討することを目的とする。固体酸触媒として広く認知されている POM であるが、電子物性の材料としては未開拓である。

太陽電池は、環境を配慮したクリーンエネルギー源として期待され、盛力的に研究開発が進行している。太陽電池中の電荷分離相に適応できる物質は、電極に対する適切な酸化還元電位をもつこと、バンドギャップをもつ半導体であること、比較的高い電子(ホール)輸送能を有することが、必要である。この代表的な候補として、現在、ペロブスカイトが最も注目されているが、太陽光変換効率が20%と高いだけでなく、簡便に合成できるため、塗布で太陽電池を作成可能で、多岐にわたる用途が期待されている。また、太陽光変換効率は、地球上に降り注ぐ太陽光の波長と量に強く依存し、紫外-可視-近赤外域に吸収のある物質が求められている。分子を集積化させた固体物質は、ボトムアップ的に合成できるため、セラミックスや酸化物の無機固体に比べ、電子構造を柔軟に制御可能である。物性物理の理論と物質合成は新物質相創製の両輪であり、当該研究の学術的な発展のためにも、本研究における、分子性化合物の物質合成の知見は意義がある。

本研究は、電子アクセプター性の POM と、電子ドナー性の白金多核錯体を集積化し、伝導性発現を狙った、他に類の無いオリジナルな研究である。POM は古くから研究され、今もなお新しい構造体の合成研究が進行している。混合原子価状態の POM は近赤外域光を強く吸収する。POM が電荷輸送材料として扱えることがみいだされれば、太陽電池への応用も期待でき、新しい産業の芽になる可能性がある。電極に対する適切な酸化還元電位、太陽光の応答するバンドギャップ、比較的電気が流れやすいことが、太陽電池の電荷分離相に必要である。我々が見出した POM 集積体は、これらの条件を満たし、太陽電池の電荷分離相となる可能性がある。また、この POM 集積体は、2つの調整可能な物質を混合して得られることから、組み合わせによってバンドギャップを制御し、電気伝導度と光吸収帯をチューニングできる化合物群であることも大きな特徴である。

(4)本研究の概要

本研究は、二次元 POM 集積体の太陽電池利用を目指し、以下の手順で実験を進めようとした。

1. Keggin 型 POM の Mo₁₂ 核クラスターと白金四核錯体からなる二次元 POM 集積体の単離条件を明らかにし、固体電子物性を明らかにする。POM は強い酸化剤として働き、比較的酸化しやすい多核金属錯体と混合し、異種金属錯体間で、酸化還元反応がおきながら、固体として POM 集積体が析出する。Keggin 型 POM の Mo₁₂ 核クラスター(H₃[PMo₁₂O₄₀])と白金四核錯体の[Pt₂(NHCO'Bu)₂(NH₃)₂]₂X₄(X = アニオン)を溶媒中で混合すると、青色粉末が析出し、2 種類の単結晶が析出することがわかっている。単結晶 X 線構造解析の結果、一方は、POM と白金四核錯体が繰り返し並んだ一次元状、もう 1 つは、POM を節に網目構造をもつ二次元状の POM 集積体であることを確認している。

1-1. H₃[PMo₁₂O₄₀]と[Pt₂(NHCO'Bu)₂(NH₃)₂]₂X₄ の反応で、溶媒の種類、濃度、カウンターアニオン、温度を変えて、結晶性の POM 集積体の単離条件をつきとめる。合成条件による析出の仕方を精査し、結晶化度もしくは膜化等の析出条件を明らかにする。

1-2. X 線光電子分光と電子スピン共鳴により、二次元 POM 集積体中の電荷分布、および金属の酸化状態を見積もる。また、拡散反射スペクトル測定で吸収波長を確認するとともに、第一原理計算により、二次元 POM 集積体のバンド構造を明らかにする。常磁性の場合、POM 集積体の磁化率と電子スピン共鳴の温度依存性を測定し、磁気物性およびスピンドYNAMIXSを追跡する。

1-3. 二次元 POM 集積体をペレット状にし、インピーダンス測定により伝導度を評価する。さらに、光励起・時間分解マイクロ波伝導度測定で、二次元 POM 集積体のキャリア移動度を評価する。

2. 二次元 POM 集積体の酸化チタン(TiO₂)上への析出条件を明らかにし、成膜し、太陽電池特性用のデバイスを作成する。溶媒、温度、濃度に依存した析出具合を明らかにする。負極として酸化チタン表面上に POM 集積体を析出させた後、ヨウ素電解質、正極を積層させたデバイスを作成し、太陽電池特性を評価する。その際、酸化チタン表面上への析出具合を、溶媒の種類、濃度、温度を変えて検討し、粉末 X 線回折と SEM を用いて、析出具合を評価する。

3. 成膜された二次元 POM 集積体の太陽電池特性を明らかにする。

POM の歴史は古く、発見は 1900 年代初頭で、今もなお酸化物の断片分子として合成と機能が研究され、酸化剤として固体酸触媒に産業利用されている。学術的には、POM が集積する際にできる空孔での吸着能や、Preyssler 型 POM での誘電応答、カチオン性の有機化合物や単核金属錯体との集積体が報告され、集積体内の空孔を利用した触媒、吸着、プロトン伝導の機能性も見出されている。一方、POM の骨格自体を伝導体として検討しているものは、ほとんど無く、電子ドナー性の強いテトラチアフルバレンとの集積体、1 例のみである。一方で、もう 1 つのモジュールである白金四核錯体の一電子酸化体は白金ブルーとよばれ、こちらも 1900 年初頭に発見され、構造の決定は 1980 年と古い物質である。本研究では、歴史ある双方の物質を組み合わせ、新しい伝導体を形成している点が本研究の大きな特徴であり、それぞれの物質で見過ごされてきた機能性の発現を狙っている。

(5)本研究の内容及び成果

Keggin 型モリブデン 12 核に、市販のリン酸が内包した $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ および $\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ を、既報を参考に白金四核錯体の $[\text{Pt}_2(\text{NHCO}^t\text{Bu})_2(\text{NH}_3)_2]_2\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CF_3CO_2^-) を合成した。POM と白金四核錯体を、1 mM : 1 mM もしくは 1 mM : 2 mM で、40 mM の NaX を加えた場合も含め、4 つの条件で混合した。溶媒には、メタノール、エタノール、アセトン、THF、アセトニトリル、水の 6 種類を選び、合計 144 通りの条件を検討した。POM 溶液は薄黄色、白金四核錯体溶液は透明に近い薄青色で、両者を混合すると、瞬時に濃青色懸濁液となり、両間で酸化還元反応が起こり、会合することを確認した。いずれの条件下の混合溶液を、2 週間かけてゆっくり蒸発させて、析出条件を確認した。

$\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ で、メタノール中、 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と白金四核錯体を 1 mM : 2 mM で、40 mM の NaCF_3SO_3 を加え混合したとき、紫色の金属光沢を呈する暗緑色単結晶の 1 が、 $\text{X} = \text{PF}_6^-$ で、メタノール中、 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と白金四核錯体を 1 mM : 2 mM で混合したとき、暗青色単結晶の 2 が析出した。

単結晶 X 線構造解析の結果、1 は $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{6n}$ で、POM と白金四核錯体が 1:2 で含まれた二次元構造を形成していた。末端白金と POM の架橋酸素は、3.1 から 3.3 Å と近接していた。白金四核錯体中の白金間距離は、2.828(2)、2.842(2) Å であり、二次元格子同士は、face-to-face で積層していた(図 1)。二次元格子間の、POM 同士の距離は、約 4 Å だった。また、face-to-face で積層することで、 $12 \times 18 \text{ \AA}^2$ のチャンネルができ、POM 1 つにつき、 CF_3SO_3^- が 6 つ内包していた。

2 は、単結晶 X 線構造解析の結果、 $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{PF}_6)_{6n}$ で、1 と同様に、POM と白金四核錯体が 1:2 で含まれた二次元構造を形成していた。末端白金と POM の架橋酸素は、3.1 から 3.4 Å と近接し、白金四核錯体中の白金間距離は、2.7786(5)、2.8618(4) Å であった。二次元格子同士の積層の仕方は、1 と異なり、シートがずれ、チャンネルを塞ぐように積層していた(図 2)。2 も、POM 1 つにつき、 PF_6^- が 6 つ内包していた。

1 と 2 の赤外吸収スペクトルを、 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ とともに測定したところ、 965 cm^{-1} にある $\text{Mo}(+6)=\text{O}$ の伸縮振動が、1 と 2 では 950 cm^{-1} 付近にシフトし、還元が示唆された。また、1 と 2 の磁化率測定をしたところ、 $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]$ あたりの 300 K における χT 値は、1 が $1.79 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ 、2 が $1.98 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ と、不対電子が 3 つ分 ($1.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$) に相当することがわかった。また、 χT 値は低温になるにつれ、2 では、なだらかに減少し、1 では、100 K 付近でステップを踏みながら減少し、2 K で、不対電子 1 つ分に相当する値となった。

1 と 2 の、4 K から常温までの電子スピン共鳴測定をした。1 では、常温の、 $g = 2.12$ のブロードなシグナルが、100 K 以下で先鋭化し、より低温になると、 $g_{\perp} = 2.46$ 、 $g_{\parallel} = 1.97$ の軸対称シグナルと、 $g = 1.95$ の等方的シグナルへと、分裂する様子がみられた(図 3)。一方、2 では、多少の線幅の変化はあるものの、全温度領域で、 $g_1 = 2.40$ 、 $g_2 = 2.24$ 、 $g_3 = 2.16$ の三軸異方性のシグナルを示した(図 3)。

144 の合成条件検討の結果、水中で混合すると、すぐに濃青色不溶固体が析出し、攪拌を継続すると、紫色へと変色する傾向がわかった。また、THF とアセトニトリルでは、芳しい反応がみられず、白色粉末が析出したり、アセトニトリルが白金に配位した金属錯体が生成する様子がみられた。アセトンでは、Pt(+3)-ケトン錯体と POM の緑色共晶錯体が大量に生成し、POM が白金錯体を酸化している様子がみられた。本系で目的の集積体を得るには、メタノールもしくはエタノールのアルコール系溶媒がよく、特に、 $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- で、メタノール中、POM と白金四核錯体を 1 mM : 1 mM を混合した際には、濃青色溶液のままであることをつきとめた。

(6)本研究の考察

本研究の目的である二次元構造をもつ 1 は $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{6n}$ 、2 は $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{PF}_6)_{6n}$ の組成をもつので、 $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}$ と 2 つの $\{\text{Pt}_4(\text{NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{NH}_3)_8\}$ の電荷は +6 となる。白金四核錯体の HOMO は、白金 d^2 軌道の重ね合わせによる σ 性軌道のため、白金の酸化数により、白金間距離が顕著に変わり、距離を比較することで、価数を見積もることができ、過去の文献と比較して、1 と 2 中の白金四核錯体は、ともに、 $\text{Pt}_4(+2.25)$ に近い。すなわち、白金四核錯体の電荷は +5 となり、組成で電荷分布を考えると、 $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}$ の価数は、原料から一電子還元した -4 であると考えられる。この還元は、赤外吸収スペクトルにおける $\text{Mo}=\text{O}$ の伸縮振動が低波数シフトしていることと一致している。よって、 $\text{Mo}_{12}(+5.92)$ の酸化数をもつと考えられる。

$\text{Pt}_4(+2.25)$ では、白金四核上に 1 つの d^2 スピンが非局在化し、 $\text{Mo}_{12}(+5.92)$ では、モリブデン 12 核上に 1 つの d_{xy} スピンが非局在しているはずで、 $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}$ と 2 つの $\{\text{Pt}_4(\text{NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{NH}_3)_8\}$ あたり、3 つの不對電子が存在しており、磁化率測定の結果と一致する。以上より、1 と 2 は、2 種類の二次元状 POM 集積体を作り分け、 $-\text{Mo}_{12}(+5.92)-[\text{Pt}_4(+2.25)]_2-$ の混合原子価状態であり、常磁性であることを明らかにした。

1 の 4 K から常温までの電子スピン共鳴では、常温の、 $g = 2.12$ のブロードなシグナルが、100 K 以下で先鋭化し、より低温になると、 $g_{\perp} = 2.46$ 、 $g_{\parallel} = 1.97$ の軸対称シグナルと、 $g = 1.95$ の等方的シグナルへと分裂し(図 4)、温度依存性がみられた。軸対称シグナルは、 g 値と細かな超微細構造から、白金四核上を非局在化した白金 d^2 スピン、等方的シグナルは、文献から POM のモリブデン d_{xy} スピンと考えられる。4 K では、これらの不對電子がわかれて観測されるが、温度上昇とともに、コアレスし、1 本のシグナルとなり、さらに共鳴線がブロードニング化していると説明できる。すなわち、スピンドイナミクスが観測されており、不對電子が、二次元格子状を運動しているがわかった。

1 のコアレスしたシグナルを、シミュレーションすると、4 K から、25 K まで、 g 値が減少しながら、シャープになることがわかった。これは、打ち消し合っていた電子が、温度上昇とともに不對電子となり運動し始める、モーショナルナロウイングのためで、25 K 以上になると、その運動性は激しくなり、電子スピン共鳴のタイムスケールである 10 の 8 乗ヘルツを超え、シグナルはブロードニングすると考えられる。30 K 以上の線幅を、アレニウスプロットすると良好な直線関係が得られ(図 5)、不對電子が POM と白金錯体間を移動するための活性化エネルギーは、0.01 eV と、非常に小さな値であることがわかった。一方、2 では、全温度領域で、 $g_1 = 2.40$ 、 $g_2 = 2.24$ 、 $g_3 = 2.16$ の三軸異方性のシグナルであり、平均した g 値は 2.27 であり、1 でみられた白金 d^2 スピンの平均した g 値の 2.30 よりも小さく、モリブデン d_{xy} スピンの $g = 1.95$ よりも大きいので、両スピンの平均化したシグナルが観測されていると考えている。

現在、単結晶四端子法での直流伝導度測定を検討中であるが、類似した一次元集積体の $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{NH}_3)_8\}]_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では、ペレット二端子法で、常温での抵抗率は $3.8 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ 、活性化エネルギーが 0.6 eV の半導体で、比較的良好に電気が流れることがわかっており、1 と 2 でも電気が流れやすいと考えている。また、1 と 2 は、合成時にすぐ析出する混合条件で得られており、 TiO_2 上への成膜には成功していない。しかしながら、X が ClO_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- で、メタノール中、POM と白金四核錯体を 1 mM : 1 mM を混合した場合は析出が抑えられ、濃青色溶液のままであるので、今後はこの混合系で条件検討をおこなっていく予定である。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

- ・ 岐阜大学大学院自然科学技術研究科、M2、大鹿桃果
- ・ 岐阜大学大学院自然科学技術研究科、M1、伊藤悠真

(8)本研究の成果の公表先

- ・ 植村一広、長谷川遥、大鹿桃果、高森敦志、第 72 回錯体化学討論会、2022. 9.26-28、九州大学
Mixed-valence one-dimensional assemblies consisting of polyoxometalate and multinuclear platinum complexes
- ・ 大鹿桃果、高森敦志、植村一広、第 72 回錯体化学討論会、2022. 9.26-28、九州大学
3 種類の Keggin 型モリブデン酸と白金-パラジウム三核錯体からなる混合原子価集積体の性状
- ・ 植村一広、長谷川遥、大鹿桃果、高森敦志、ICPAC Kota Kinabalu 2022、2022. 11.22-27、Malaysia
Molecular Conductors with Polyoxometalates and Multinuclear Complexes
- ・ 大鹿桃果、高森敦志、植村一広、日本化学会第 103 春季年会、2023. 3.22-25、東京理科大学
Keggin 型モリブデン酸と白金-パラジウム三核錯体からなる一次元状混合原子価集積体の合成と構造
- ・ 伊藤悠真、高森敦志、植村一広、日本化学会第 103 春季年会、2023. 3.22-25、東京理科大学
Keggin 型モリブデン酸と白金四核錯体の二次元状混合原子価集積体の合成と構造

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。

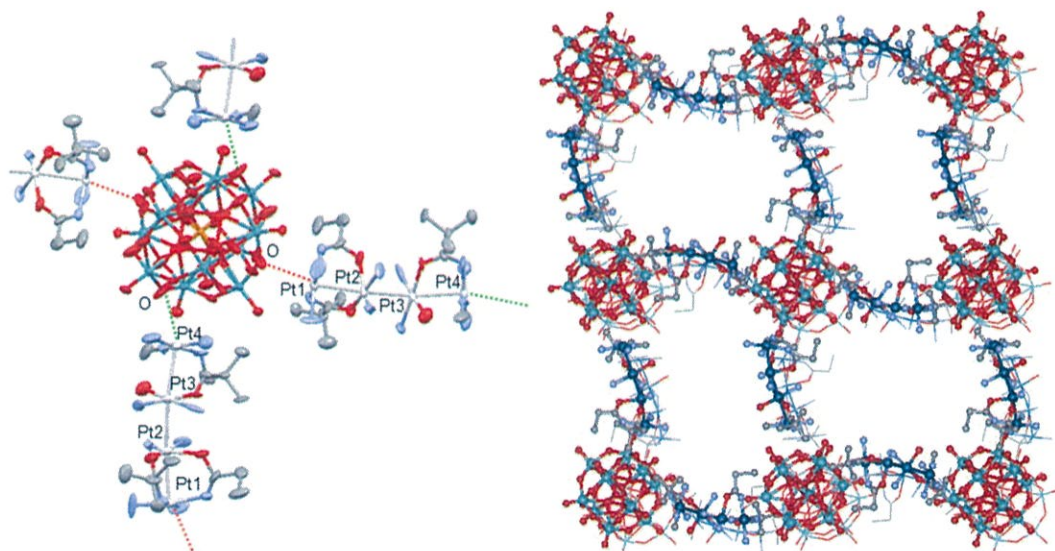


図 1. face-to-face で二次元格子が積層した 1 の結晶構造.

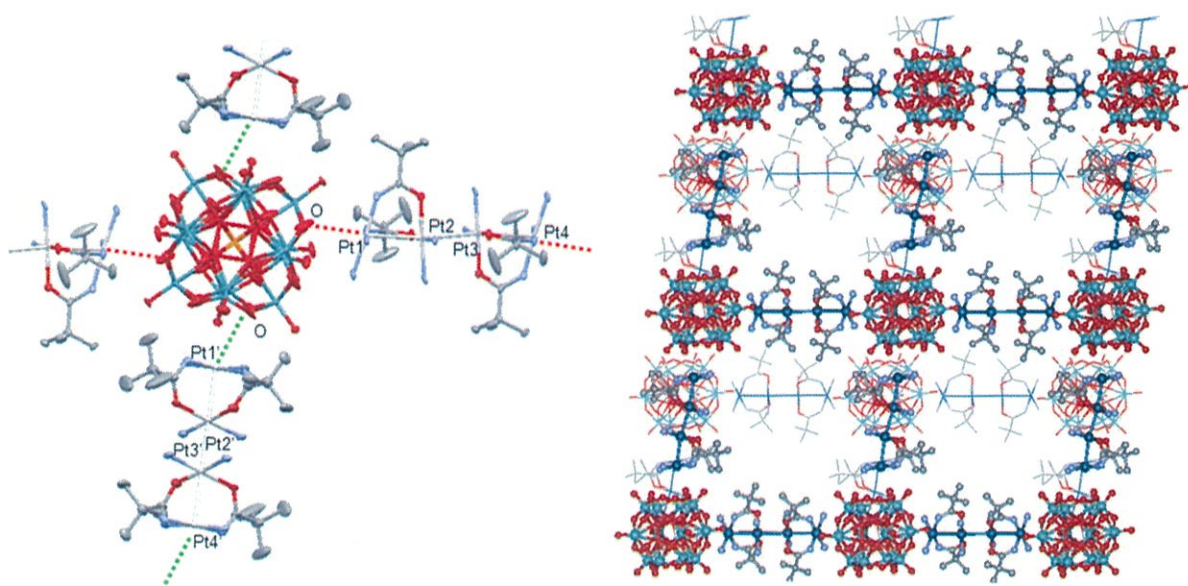


図 2. チャンネルを塞ぐように二次元格子が積層した 2 の結晶構造.

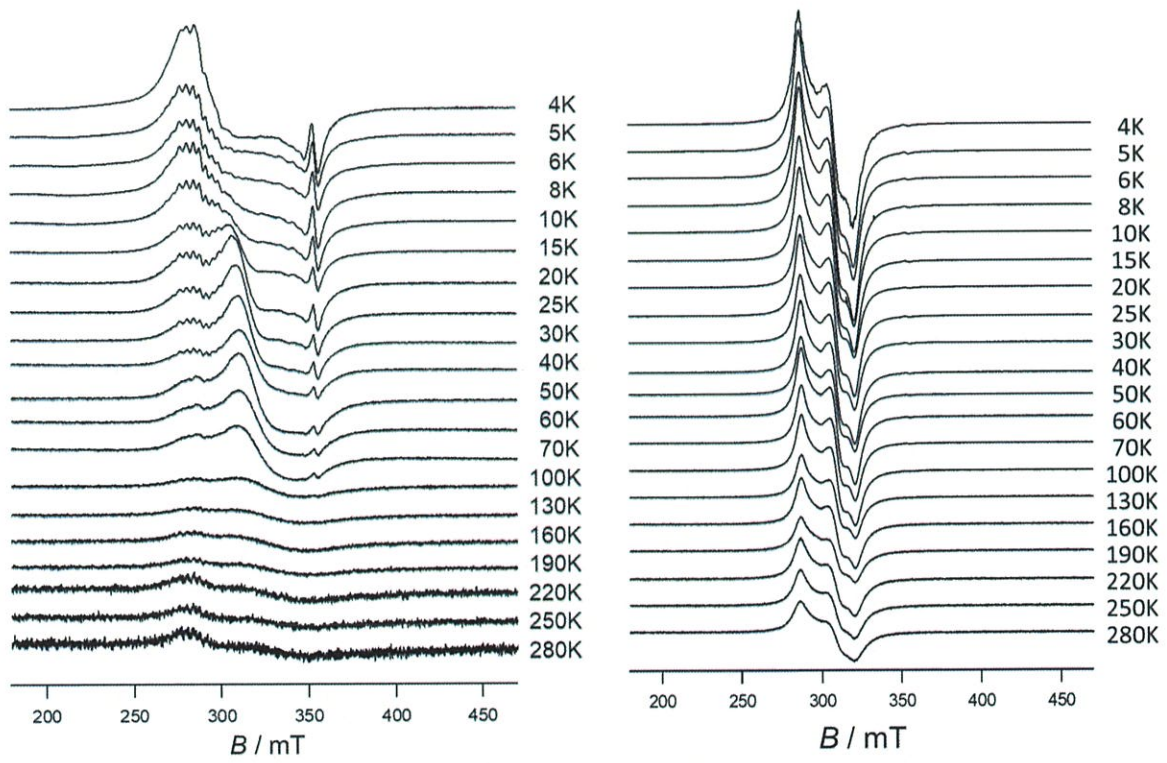


図 3. 1 (左)と 2 (右)の 4K から 280K までの電子スピン共鳴.

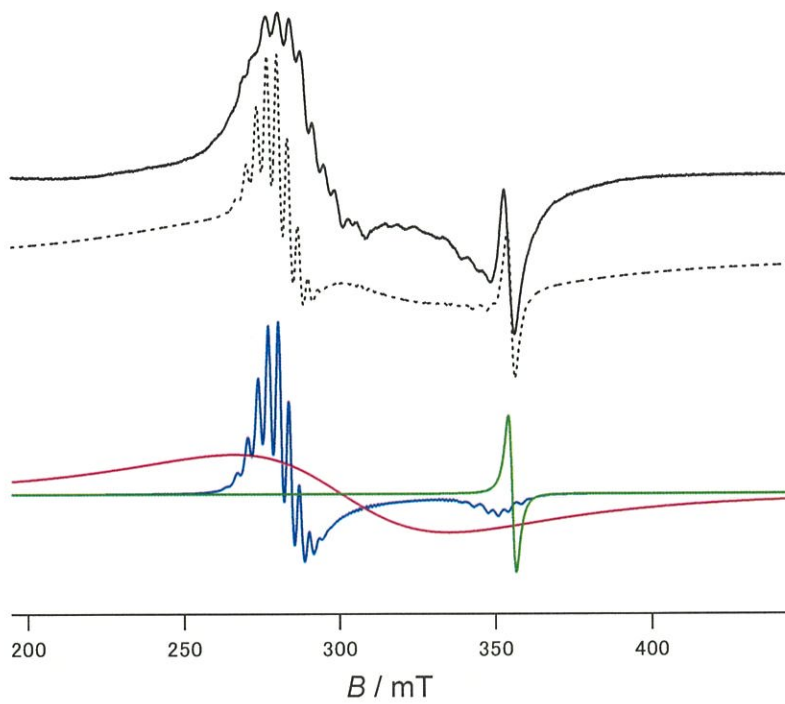


図 4. 1 の 4K での電子スピン共鳴のシミュレーション(破線).

青色の白金 d^2 スピン、緑色のモリブデン d_{xy} スピン、紫色のコアレスしたシグナルに分割される.

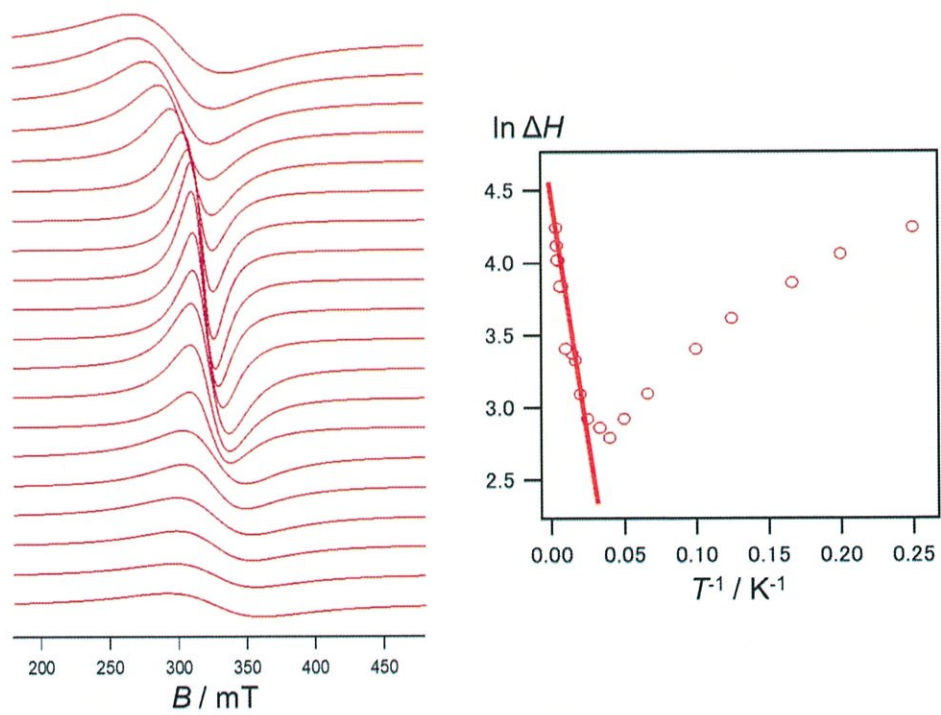


図 5. 図 4 中の紫色のコアレスしたシグナルのシミュレーション(左)と、アレニウスプロット(右).