

プレスリリース: 溶液に浸すだけで結晶内に金属クラスターを形成 ～イオン固体を反応場とする新合成技術～

2020 年 8 月 21 日に大阪大学大学院理学研究科の今野教授らのグループによる研究“新規のイオン固体を用いた反応技術及び合成された希土類水酸化物クラスターを有する錯体結晶の物性”についてのプレスリリースが行われました。本プレスリリースに関する研究では、物性物理化学研究室の中澤康浩教授，山下智史助教が参加し，低温の磁気熱容量測定および磁気熱量効果測定を行い，新物質の磁気冷凍効果について確認しました。

本研究では，新規錯体である非クーロン力支配型イオン性固体 (Non-Coulombic-Ionic-Solid) のうち，結晶内で水和イオンが自由に動き回る高いイオン伝導度を持つイオン流動型 NCIS に分類される $X_6[Rh_4Zn_4O(L-cys)_{12}]$ ($X = K^+, Na^+, Li^+, \text{etc.}$) を出発物質としています。本物質では，カチオン＋水和イオンのクラスターがキャリアとして動作しますが，カチオンがカリウムイオンやナトリウムイオンである場合には超イオン伝導体級のイオン伝導度が実現します。本系には水和イオンによる高いイオン伝導度と空乏領域が大きい結晶構造により，他のカチオン溶液（結晶生成時の母液・酢酸溶液など）に浸すと結晶内部のイオンと水溶液中のイオン交換が生じ，結晶性を保ったままイオン種を変化が可能であるという珍しい特性があります (Fig. 1)。このイオン交換は， K^+ や Na^+ などのイオン伝導性が高いカチオン間では可逆であり，母物質として 1 種類の結晶が合成できれば容易に多種多様なカチオンを有するイオン流動型 NCIS の結晶が得られるという特性があります。一方， Gd^{3+} や Tb^{3+} などの希土類元素が結晶内に取り込まれた場合には，希土類元素が結晶内でキューバン型の金属クラスターを形成し，安定化するとともにイオン伝導度が失われます。この特性を利用することで，通常では複雑な合成過程を必要とするキューバン型の希土類水酸化物クラスターを非常に簡便な方法で合成することが可能になりました。現在では 8 種類の元素についてキューバン構造が形成されることが確認されており，それぞれ元素で磁性などが異なることがわかっています。種々の物性測定の結果，不均一触媒としての動作や大きな磁気熱量効果が確認できています。簡便な合成手法と併せて，実用面も踏まえた高機能希土類クラスター材料の合成手法の新しい選択肢として期待が出来ます。本研究における低温磁気熱容量については，化学熱学レポート本号の研究紹介にて報告しています。

(山下智史)

プレスリリースサイト: https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2020/20200821_3

論文: N. Yoshinari *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 18048–18053 (2020)

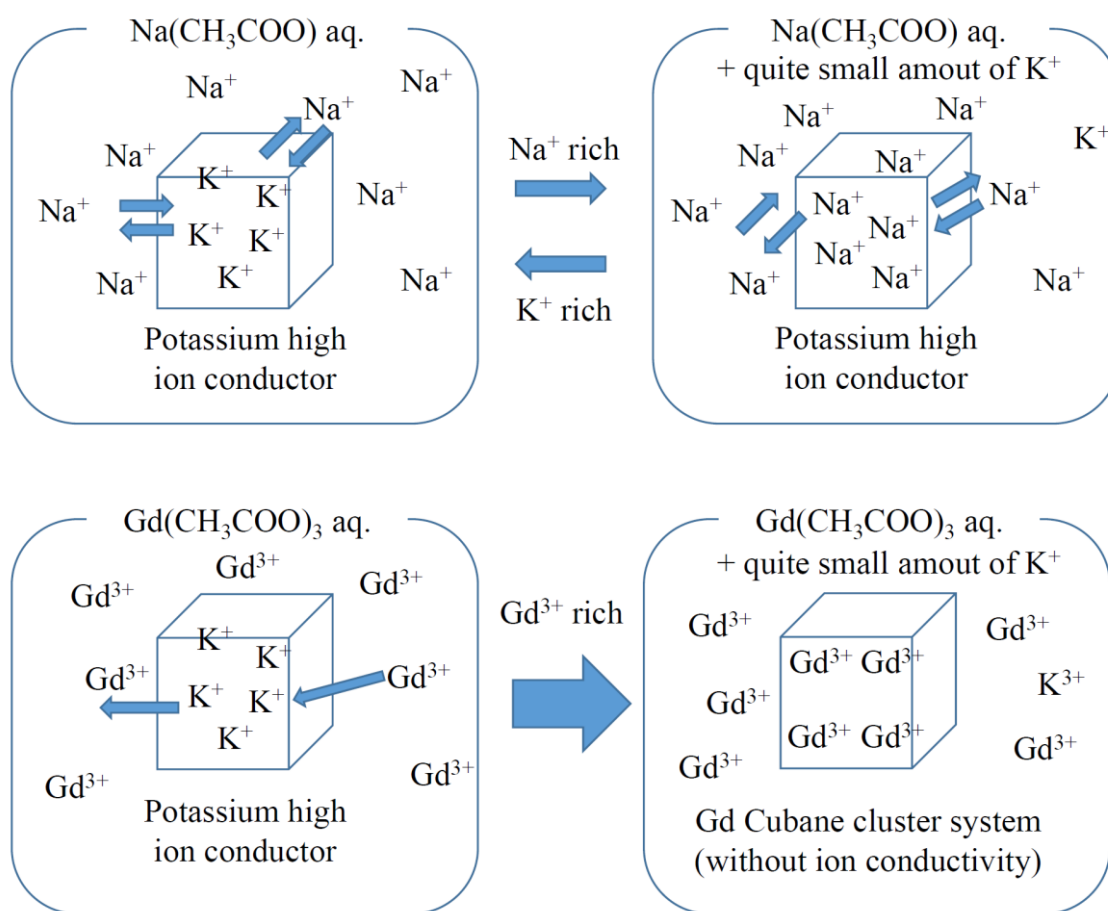


Fig. 1. Schematic illustrations of a cation exchange reaction of novel type high ion conductive material $\text{K}_6[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]$. This is cost-effective method to get Ln ions (Gd^{3+} , Tb^{3+} , etc.) cubane structures in the crystals.