課題番号 02304 / 補助事業番号 JPMXP0723833151

２０２３年度　各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	ポリオキソメタレートの物性予測システム構築を基盤とした高効率物質変換反応の開発
重点課題	Ⅲ－Ａ（省エネルギーとプロセス），Ⅲ－Ｂ（省エネルギーと構造），Ⅲ－Ｃ（省エネルギーと物性）
新規・継続	新規
研究代表者氏名	ウエダ　タダハル 上田　忠治
所属機関・部局・職名	高知大学 教育研究部 総合科学系 複合領域科学部門

研究目的

ポリオキソメタレート(POM)の組成および構造を制御した高機能性環境触媒材料を合成するとともに，その化学的性質を計算化学による理論的な解析と実験的なデータとの比較によって，POM の物性予測可能なシステムを構築する。これによって，目的の反応に対して適切な触媒を理論的に選択することが可能となることから，本研究は省エネルギーに資する研究を展開する。

高い酸性度および高い酸化力を示す POM を利用した触媒反応開発は，活発に行われているが，使用されている POM の種類は非常に限定されている。本共同研究によって創出される POM の物性予測システムを使えば，目的の化学反応に最適な POM を選択出来るようになるとともに，その触媒反応効率も飛躍的に向上することが予想される。つまり，高い酸性度と高い酸化力を有する触媒が必要不可欠な物質変換反応が含まれるバイオマス，創薬化学，石油化学等の分野の研究との融合が推進できる。

実験内容と研究成果

下記の通り，今年度の研究計画（灰色部分）と，実際に得られた研究成果を示す。

（A）新規 M-S-POM の電気化学的酸化還元測定および定量的解析

新規 M-S-POM ($[S_2MW_{17}O_{61}]^{n-}$, $[SMW_{11}O_{40}]^{n-}$)を，有機溶媒およびイオン性液体などの溶媒に溶かし，その電気化学的酸化還元挙動を，サイクリックボルタンメトリー(CV)やフーリエ変換交流ボルタンメトリー(FT-ACV)によって詳細に調べる。それらのデータから，各 M-S-POM の電子移動速度等の電気化学パラメータを算出する。さらに，POM の組成および測定に使用した電極材料と各種パラメータとの関連性を明らかにする。

アセトニトリル中における，$[SVW_{11}O_{40}]^{3-}$, $[VVW_{11}O_{40}]^{4-}$, $[VW_{12}O_{40}]^{3-}$の電気化学酸化還元における電子移動速度定数を，フーリエ変換交流ボルタンメトリー(FT-ACV)の測定と解析によって算出した。これらの POM は，第 1 還元と第 2 還元で，還元される部位が異なる。つまり，電位移動速度が還元部位によって異なるのかどうかを明らかにすることを目的として研究を行った。これらの 3 つの POM について FT-ACV の測定結果とシミュレーションの結果から算出した電位移動速度速度定数を図 1 に示す。第 1 還元については，最終的に還元される部位が異なるとは言え，電極から POM に電子が移動するときは POM の表面を通過するため，その移動速度については，それほど差がなかったと考えられる。一方，第 2 還元については，一つ目の電子が入っているため，静電反発から全体的に移動速度が，1 電子目に比べて遅くなっている。特に，$[VV^{IV}W_{11}O_{40}]^{4-}$については，骨格部分のバナジウムが V(IV)に還元された後で，2 電子目が中心のバナジウムに到達するには，他の 2 つの POM 以上の負電荷の反発を受けるため，特に速度が遅くなっていると考えられる。

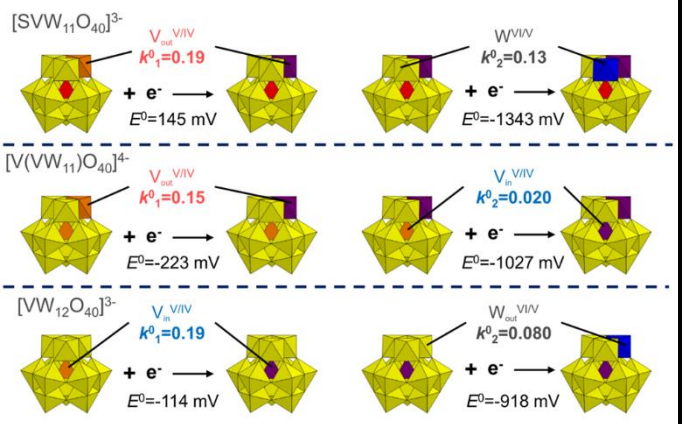

図 1 $[SVW_{11}O_{40}]^{3-}$, $[VVW_{11}O_{40}]^{4-}$, $[VW_{12}O_{40}]^{3-}$の第 1 還元と第 2 還元の電位と電子移動速度定数

（B）POM の量子化学計算による電気化学的酸化還元反応機構の解析

M-S-POM 自身の量子化学計算を行って，M-S-POM の電子状態を明らかにする。POM の組成および構造による酸化還元電位の差，各種イオンおよび分子との相互作用する部位の特定を行う。これらの量子化学計算は，実験から得られるデータを最大限利用して行う。

, Keggin 型構造の$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$(X=B, Al, Ga, Si, Ge, P, As, S; W=Mo, W)の α 体と β 体（図 2）の DFT 計算によって，H^+が最も相互作用しやすい酸素位置を算出するとともに，酸化還元電位と POM の電荷および結合次数との相関関係を明らかにすることを試みた。計算条件としては，SDD/pp-cVDZ を使用した。$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$の各酸素部位に H^+を着けて生成エネルギーを計算し，自身の生成エネルギーとの差を H^+の吸着エネルギーとして計算した。α 体については，骨格部分が Mo および W に関係なく X=P, As S の POM の場合は，O_c 位置に H^+がある場合が安定であった。一方 β 体については，骨格部分が Mo の場合は，すべて O_{12} 位置に H+がある場合が安定であった。骨格部分が W の場合は，X=B, Al, Ga の POM が O_{22e} の位置に H^+がある場合が安定であったが，それ以外の POM については O_{12} の位置に H^+がある場合が安定であった。また，各 POM の HOMO-LUMO のバンドギャップを計算した。X=B 以外は POM の電荷が小さくなるにつれてバンドギャップの値が小さくなった。また同じ組成の POM の場合は，α 体よりも β 体のバンドギャップの値が小さくなった。この計算結果は，実際に観測される酸化還元電位の変化を再現している。中心原子と結合している酸素と骨格金属との結合次数および POM の電荷と H^+の最安定化吸着エネルギーおよび HOMO-LUMO のバンドギャップとの関係を調べた結果，それぞれ高い相関を示した。このことは，合成単離が困難な β 体の物性を予測できることを示している。同じ手法を用いて他の POM へも適用することで，POM の物性を理論的に解明できると期待できる。

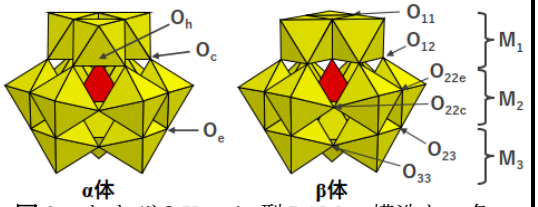

図 2 α および β-Keggin 型 POM の構造と，各酸素部位の名称

研究成果の公表状況（論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財）

1) H. Sampei, H. Akiyama, K. Saegusa, M. Yamaguchi, S. Ogob,, H. Nakai, T. Ueda, Y. Sekine, Factors Governing Protonation of Keggin-type Polyoxometalates: Influence of Core Structure in Clusters, *Dalton Trans.*, 投稿中

2) S. Azuma, Y. Eguchi, N. Yamasaki, S. Ogo, S-X. Guo, A.M. Bond, J. Zhang, T. Ueda, Electrode Kinetics for the Reduction of Central Hetero V_{in}^{V} and Framework Addenda V_{out}^{V} and W^{VI} atoms in the $[V_{in}V_{out}W_{11}O_{40}]^{4-}$ Polyoxometalate: Comparisons with $[SV_{out}W_{11}O_{40}]^{3-}$ and $[V_{in}W_{12}O_{40}]^{3-}$, Electrochim. Acta, 投稿中