

研究成果報告書

研 究 題 目		ナノクラスター内における電子のオーダー/ディスオーダーを利用した電子材料創製	実 施 年 度
			25・26 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院 理工学研究科 環境共生系化学分野	
	氏 名	網 島 亮 印	

1. 研究の目的・背景

低消費電力と高機能を両立可能な目指す次世代記憶素子に強誘電体メモリが挙げられる。また、通信周波数の高周波化や他の応用分野においても、誘電材料への期待が年々増加している現状にある。それにより、より高難易度な課題の要求は必須で、例えば、実装のイオン分極型強誘電体よりも高速応答が可能な、電子分極型誘電体や素子のナノスケール化は解決すべき急務な課題になった。

従来の誘電体は、イオンのオーダー/ディスオーダーによる分極を原理とし、さらなる高周波応答やナノ化には原理的に達成困難な壁がある。現状の無限格子からなる誘電性固体を切り刻むことでナノスケール化することは、もはや、分子を作ることと等しく莫大なエネルギーが作製に必要となる。また、イオンを担体とする以上、さらなる高周波数応答はより小さな担体が不可欠で、電子を用いることが解決方策となる (*Nature*, 2005,436,1136)。これら二つの課題に対し、本提案は、ナノクラスター内でディスオーダーしている電子を用いることを着想した。これにより、高速で且つ、1 nm スケールでも機能が保持可能な究極の誘電材料になりうる。具体的には、分子性の金属酸化物クラスター(ポリ酸)を用いた。

ポリ酸は $M-O-M$ ($M=Mo^{VI}, W^{VI}$ など) 骨格を持つ直径 1-3 nm 程度のアニオンで、水溶液中で化学反応により 2-3 日で合成できる。化学的に容易に還元され、還元電子はナノクラスター内でホッピングによりディスオーダーしている。この 電子のオーダー/ディスオーダーを二極小ポテンシャルで制御できれば、究極の強誘電体になると着想した。

物質内での電子のディスオーダー（早い運動）を制御する例としては、モリブデンナトリウムブロンズなどで達成している。ポリ酸と類似の Na_xMoO_3 ($0 < x < 1$) の組成を持つものの、無限格子を持つ。 Mo^{VI} の一部が Mo^V と還元された混合原子価状態のバルク酸化物で、結晶内を非局在化する還元電子（伝導電子）は Na^+ の正電場に引きずられて偏在し、電子輸送特性が低い。そこで、クラスター内に閉じ込められた電子のオーダー/ディスオーダー制御に向け、本提案で分子設計の礎を築く。具体的には、非局在化している還元電子が、外部電場に応答して局在する常誘電性を実験的に示し、常誘電性の設計に対してどのようなクラスター形状や組成が最適なのかを明らかにすることを目指した。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

混合原子価状態にあるポリ酸を調整し、様々な対カチオンとの塩を作製した。得られた試料について、単結晶 XRD、赤外吸収スペクトル、UV-VIS 吸収スペクトル、酸化還元滴定、NMR、元素分析から組成を決定し、表 1 にまとめた。作製した 1-8 の塩について、交流インピーダンス法により誘電率を測定した。尚、誘電率は真空下で 20-300 K の温度範囲で測定を行った。

表 1 作製した塩の組成

Entry	ポリ酸	対カチオン	塩の組成
1	$[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]$
2	$[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$	PPh_4^+	$(\text{PPh}_4)_4[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{DMF}$
3	$[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$	PPh_4^+	$(\text{PPh}_4)_4\text{H}[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{DMF}$
4	$[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$	TTF^+PyH^+	$(\text{TTF}^+\text{PyH}^+)_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
5	$[\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{4-}$	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]^+$	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_4[\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
6	$[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5\text{H}[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$
7	$[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$	$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$	$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_5\text{H}[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$
8	$[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$

DMF; dimethylformamid, TTF⁺PyH⁺; pyridyl-tetrathiafulvalen

試料 1-4 と 5-8 はポリ酸の構造が異なり、それぞれ 12 核、18 核である。また、1-4 については、酸化された Mo(V) の数を 0-2 の間で調整した。誘電率測定の結果、試料 6-8 についてのみ、図 1 に示すように 50-100K 付近で複素誘電率に異常が見られた。周波数によって温度ピークが異なり、類似の挙動は系内に運動性のある双極子を持つ系で報告されている。6-8 は用いたポリ酸が同じであり、カチオンの大きさが異なる。また、同形のポリ酸で還元を受けていない試料 5 では、図 1 に見られたような誘電異常は観察されなかった。以上から、クラスター内を非局在化する電子の存在に由来した誘電異常であることが示唆された。分子構造レベルでの双極子や分極構造に関する知見は現在検討中である。

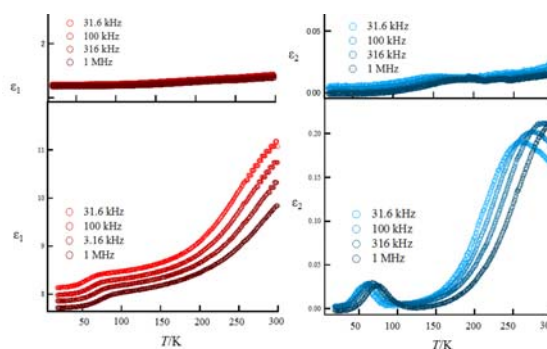


図 1 6 の複素誘電率の温度依存性

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の計画 申請額 200 万円

設備備品： 50 万円

消耗品費： 薬品（80 万）、ガラス器具（70 万）

使用状況

薬品とガラス器具については試料調整に必要なものを消耗品として使用した。また、室温より高い温度での誘電率測定を行うための温度制御システムを自作しそのための治具類や電子部品の購入を、設備備品費として使用した

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

当初期待したような誘電応答が試料 6-8 で観察され、その誘電メカニズムの解明が今後の課題となった。併せて、二極小ポテンシャルを実現できるような設計を行いながら、目指す誘電体の創成は、今後 5 年をめどに基礎研究レベルで実現できると期待する。

一方試料 4 について、誘電率測定を行ったところ、誘電性よりも電気伝導性が高いことが明らかになった。固体構造から考えるに、電気伝導性は全く期待できなかったものの、実際に直流電気伝導度の温度依存性評価から半導体 Si に匹敵する電気伝導性であった。同成果は、従来絶縁体と考えられていた系で電気伝導性を見出した点が目新しく、既に学術論文として発表した。化学分野における最高峰の雑誌（Angew Chem Int Ed）の表紙として採択され、高い評価を得た。ポリ酸は直径 1 nm のナノ粒子であり、例えば、金属のナノ粒子が規則的に配列した系は量子伝導性を示す。現在、導電性にも着目した研究を平行に行っており、ポリ酸を用いた新たな誘電体、伝導体などの電子材料とした発展が見込める。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

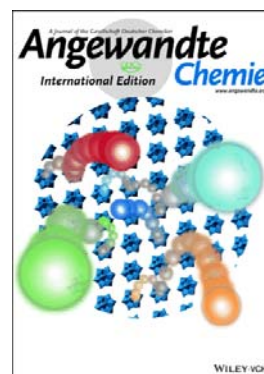
2013 年度以降

★学術雑誌 全 8 報

Electrical Network of Single-Crystalline Metal Oxide Nanoclusters Wired by π -Molecules

Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 42, 11228-11231(cover picture)

R. Tsunashima,* Y. Iwamoto, Y. Baba, C. Kato, K. Ichihashi, S. Nishihara, K. Inoue, K. Ishiguro, Y.-F. Song, T. Akutagawa



★招待講演 全 3 件

R. Tsunashima, “Designs and Characteristics of Polyoxometalate-Based Functional Materials”, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, **2013**, 28-30th September, Sendai, Japan. (invited)

★学会発表 全 13 件

○I. Nakamura, N. Hoshino, T. Akutagawa, R. Tsunashima, “Electron delocalization in mixed-valence molecular metal oxides”, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, **2013**, 28-30th September, Sendai, Japan. **(Poster Award)**