

1P033

混合原子価分子性モリブデン酸化物 $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ の

バルク電気伝導性に与えるクラスター間距離の影響

(山口大理¹,山口大院理工²) ○大上莉佳¹,野中友紀子¹,綱島亮²

Effect of intermolecular distance to the bulk electric conduction

of the mixed-valence polyoxometalate $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ cluster

(Faculty of science Yamaguchi Univ.¹,Graduate School of Science and Engineering Yamaguchi Univ.²)

○Rika Oue¹,Yukiko Nonaka¹,Ryo Tsunashima²

【序】

ナノ粒子のネットワーク構造は、巨視的スケールで量子的な電気物性が発現可能な系として注目されている。金ナノ粒子の規則配列や結晶化、有機化合物との複合系は、単電子トンネリングなどの興味深い電子輸送特性を示す。[1] 次世代デバイスの実現に向け、大容量化、大面積化が課題として挙げられるが、コロイドである金属ナノ粒子には、サイズ分布や形状の不均一性は避けられない。

そこで、分子性の金属酸化物であるポリオキソメタレートに着目した。MoやWなどの遷移金属イオンに酸化物イオンが4-7配位した多面体が基本骨格となり、6-368個縮合した直径1-5 nmのアニオン性多核錯体を形成する。[2] 主な特徴として、安定な多電子酸化還元、クラスター形状やサイズの均一性、高い結晶性が挙げられる。ポリオキソメタレートは、コロイド系ナノ粒子にはない特徴を有するが、クラスター間の相互作用が極めて弱いために絶縁体である。一方、我々は最近、還元されたポリオキソメタレートとTTFPy(ピリジルテトラチアフルバレン)の交互積層構造($[\text{TTFPyH}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]$)について、クラスターを介した電子ホッピングによる伝導性を示すことを明らかにした。[3] 今回、より高電気伝導性の達成や伝導機構の解明に向け、還元されたポリオキソメタレートと様々な大きさからなるテトラアルキルアンモニウムとの塩を調整し、対カチオンが与える電子伝導性への影響について系統的な評価を試みた。

【実験】

既報に従い合成した $(\text{TEAH})_6[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4]を用い(TEAH:トリエタノールアンモニウム)、東京化成から購入した $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{NBr}$ とのイオン交換反応の後、アセトニトリルから再結晶し精製した。IR、UV-Vis-NIR、酸化還元滴定、元素分析から組成を $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}]_5\text{H}[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$ (TBA- $\{\text{Mo}_{18}\}$ (2e))と決定し、加圧錠剤成型したペレットを用いて、直流2端子法により300-330 Kで電気伝導率を測定した。

【結果と考察】

(1) 合成と構造決定

これまでに、様々な還元体ポリオキシメタレートが報告されてきたが、今回は合成が容易な $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ を用いた(図1)。 Mo の18核錯体で、クラスター中央部にふたつの SO_3^{2-} イオンを内包する。今回調整した $\text{TBA-}\{\text{Mo}_{18}\}(2\text{e})$ について、IRスペクトルを測定し、 966 cm^{-1} における吸収が二重結合性の $\text{Mo}=\text{O}$ 結合の伸縮振動、 895 cm^{-1} と 756 cm^{-1} は単結合性の $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ の伸縮振動に由来する吸収と帰属した(図2)。何れの吸収もイオン交換前の $(\text{TEAH})_6[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と対応していた。

また電子状態について Ce^{III} を用いた酸化還元滴定から $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{4-}$ が2電子還元を受けた塩で、組成を CHN 元素分析から $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}]_5\text{H}[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$ と確認した。

(2) 電気物性評価

$\text{TBA-}\{\text{Mo}_{18}\}(2\text{e})$ について評価した電気伝導率の温度依存性を図3に示した。300 Kにおける電気伝導率は $6.6\times 10^{-13}\text{ S cm}^{-1}$ で温度とともに上昇する半導体的な温度変化を示した。アレニウスプロットから見積もった活性化エネルギーは0.39 eVで、これまでに報告した $[\text{TTFPyH}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]$ の0.42 eVと同程度であった。一般的に、結晶中におけるポリオキシメタレートクラスターは、対カチオンにより取り囲まれるため、クラスター間における電子相関は低い。バンド的な電気伝導ではなく、クラスター間での熱活性型ホッピングによる機構と考えられる。

今後、ほかのカチオンについても同様の評価を行いながら、カチオンサイズと電気伝導性の相関を明らかにする予定である。

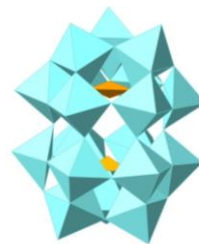


図1. $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ の構造

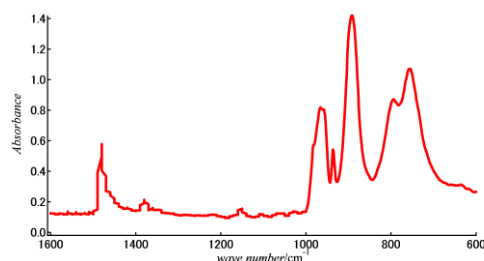


図2. $\text{TBA-}\{\text{Mo}_{18}\}(2\text{e})$ のIRスペクトル

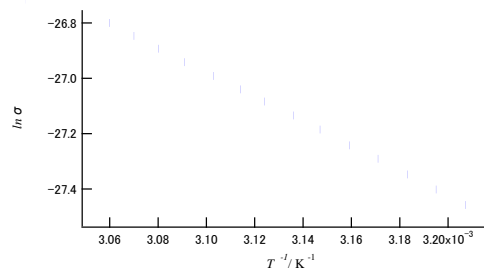


図3. $\text{TBA-}\{\text{Mo}_{18}\}(2\text{e})$ の電気伝導率の温度依存性

引用文献

- [1] Y. Noda, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Scientific Reports*, **2014**, 4, 3758.
- [2] (a) Y. -F. Song and R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7384-7420. (b) D. -L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1736-1758.
- [3] R. Tsunashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, accepted.
- [4] D. -L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1817-1820.