

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17894

研究課題名(和文) 分子性金属酸化物を用いた単電子輸送材料の創出

研究課題名(英文) Exploring single electron transport system in molecular metal oxide

研究代表者

綱島 亮 (tsunashima, ryo)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：70466431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：混合原子価にある $\text{PMo(V)2Mo(VI)10040}$ アニオンについて、対カチオンの大きさを替えながらクラスター間距離を制御し、直流電気伝導度がクラスター間距離とともに指数関数的に減少することを明らかにした。また、同型同価数であるが最高原子価にある $\text{SiMo12040}$ との混晶を作製し、電気伝導度は混合原子価化合物の方が2桁以上大きくなることを見出した。混晶について、混合原子価POMの割合が増加するに従い電気伝導度も上昇した。以上から、POMの電子状態はマクロスコピックな電気伝導性に大きな影響を与えることを導いた。

研究成果の概要(英文)：Details of the charge transport properties of mixed-valence metal oxide clusters are investigated with changing intercluster distance by employing their counter cation. Crystallographic analysis revealed relation between  $n$  and inter-cluster distances and the conductivities were found to decrease with increasing alkyl chain length of the counter cation, which was explained by considering the conductivity as a function of both temperature and inter-cluster distances.

研究分野：固体化学

キーワード：ポリオキソメタレート

1. 研究開始当初の背景

導体や半導体、磁性体などの無機物質を1nmオーダーのナノ構造として作製し集積させる技術は、電子・電池・光・磁気を初めとした多岐に渡る分野から求められている急務な課題である。中でも、ナノ構造体間で起こる量子的電子輸送を原理とした単一電子デバイスは、低消費電力や高密度集積化への期待がある。

1nmは分子のスケールで、もはや「加工により分子を作製する」ことになる。この点で、分子をボトムアップ的に「合成」する化学分野からのアプローチが重要になる。例えば、タンパク質や分子集合体ナノ構造などは、1nmスケールの分子性材料である。一方で、短所として高次構造や電子の授受に対する不安定さ、物性材料としてのパフォーマンスなどが挙げられる。一般的な無機化合物にはない「分子性」に基づく特徴を利用しながら、短所を解決する方策が進められている。これに対し本提案は、分子性の無機化合物を用いることで、新たな解決方策を着想した。

2. 研究の目的

トップダウン的製法では困難な1-5nmのサイズからなる粒子を用い、導電性ネットワーク構造を作製すると共に、電子輸送の分子論的理解・高伝導性・量子伝導性を旨とする。ナノスケールでの電子輸送は、単一電子輸送を初め次世代エレクトロニクスに向けて重要な現象が多い。しかし、既存の超微細加工やコロイド系ナノ粒子では、同スケールの構造体を均一に作製しつつ規則的に並べることが容易ではない。この点で、金属酸化物を分子断片化したポリオキソメタレート(POM)を用いた解決を目指した。これまで、POMは固体中で孤立しがちなため電気的絶縁体と言われていたが、対力チオン次第で半導体Siに匹敵する伝導率を明らかにした。本提案で対力チオンやPOMを様々に変えながら電子輸送特性を評価し、目的の達成を試みた。

3. 研究の方法

POMを量子ドットとした高次元・高規則配列からなるネットワーク構造の実現に向け、その電子伝導を分子論的に理解するアプローチから高伝導性の達成と量子輸送の開拓を進める。

【研究A】電子輸送特性と分子の性質の相関解明：POMと対力チオンについて、分子の特徴を表す因子(電子構造・活性、サイズ、形状、価数など)をきめ細かく変えつつ試料を調整し、単結晶X線構造解析などから構造を決定する。電子輸送特性の因子(伝導率、活性化エネルギー、ホッピングの減衰因子)とのプロットから相関を理解する。

【研究B】同様に分子や構造をチューニングしながら量子伝導性(単一電子伝導)を示す系を探索する。

4. 研究成果

平成28年度では、対力チオンとして鎖長の異なるテトラアルキルアンモニウムをもちいた試料について、構造と電気物性を評価した。鎖長の伸長とともにクラスター間距離が大きくなることを単結晶XRD測定から明らかにし、同時に、直流電気伝導度がクラスター間距離とともに指数関数的に減少することを明らかにした。

平成29年度では、混合原子価にある $\text{PMo(V)2Mo(VI)10040}$ アニオンについて、同型同価数であるが最高原子価にある $\text{SiMo12040}$ との混晶を作製し、混合比により電気物性がどの様に変化するかを調査した。テトラプロピルアンモニウムを用いることで両者での

同型結晶が得られることを明らかにし、電気伝導度は混合原子価化合物の方が2桁以上大きくなることを見出した。混晶について、混合原子価POMの割合が増加するに従い電気伝導度も上昇した。以上から、POMの電子状態はマクロスコピックな電気伝導性に大きな影響を与えることを導いた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1. R. Tsunashima,\* I. Nakamura, R. Oue, S. Koga, H. Oki, S.-i. Noro, T. Nakamura and T. Akutagawa, "Inter-cluster Distance Dependence of Electrical Properties in Single Crystals of a Mixed-valence Polyoxometalate" *Dalton Trans.* 46, 12619-12624 (2017). (査読有り)
2. I. Nakamura, R. Tsunashima,\* S. Nishihara, K. Inoue and T. Akutagawa "A dielectric anomaly observed for doubly reduced mixed-valence polyoxometalate" *Chem. Comm.*, 53, 6824-6827 (2017). *back cover* (査読有り)
3. C. Kato, K. Y. Maryunina, K. Inoue,\* S. Yamaguchi, H. Miyaoka, A. Hayashi, M. Sadakane, R. Tsunashima, and S. Nishihara\* "Synthesis, Characterization, and Structure of a Reduced Preyssler-type Polyoxometalate" *Chem. Lett.*, 46, 602-604 (2017) (査読有り)
4. T. Kanetou, R. Tsunashima,\* N. Hoshino, T. Akutagawa "Solid-state Structure and Electronic States of Hydrogen Bonded-dimer of Pyridyl-substituted Tetrathiafulvalene Salted with  $\text{PF}_6^-$ " *RSC Advances*, 7, 6236-6241 (2017) (査読有り)
5. Y. Baba, R. Tsunashima,\* N. Hoshino, T. Akutagawa, S.-i. Noro and T. Nakamura, Solvent Triggered Transition of Electrical Conductivity of Polyoxometalate-based hybrid with Ni-pyridyl-tetrathiafulvalene, *Current Inorganic Chemistry*, 7, 8-12 (2017) (査読有り)
6. M. Fujibayashi, Y.-F. Song, L. Cronin\* and R. Tsunashima\* "Exploring the solvent mediated assembly and redox activity of a POM-organic hybrid  $[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ " *New J. Chem.* 40, 8488-8492 (2016) (査読有り)

[学会発表](計28件)

1. ○上江洲佑太、網島亮 ピリジル基を有する混合原子価鉄[2x2]グリッド型錯体のプロトン化による構造と電気化学的性質への影響 2018年3月、日本化学会春季年会、船橋(口頭)
2. ○森田秋乃、網島亮 Hexamethylenetetramineを用いた水素結合性結晶の構造と物性 2018年3月、日本化学会春季年会、船橋(口頭)

3. 網島亮, “混合原子価な分子状金属酸化物の物性化学” 2017年12月, 熊本大学
4. R. Tsunashima, “Dielectric Relaxation Observed for Ionic Crystals of Mixed-Valence Molybdenum-Oxide Cluster” Network Joint Research Center for Materials and Devices and Japan-China JSPS Bilateral Joint Research Project Symposium on Material Science, December 26, 2017, Sapporo, Japan
5. H. Morita and R. Tsunashima, “Structure and Dielectric Property of Hydrogen Bonding Crystals of Hexamethylenetetramine” Network Joint Research Center for Materials and Devices and Japan-China JSPS Bilateral Joint Research Project Symposium on Material Science, December 26, 2017, Sapporo, Japan
6. 志賀美咲、網島亮 DABCO を架橋配位子とした水素結合と配位結合からなる二次元格子構造の結晶相ケモクロミズム 2017年9月、分子科学討論会、仙台(口頭)
7. 〇森田萩乃、網島亮 ヘキサメチレンテトラミンで水素結合架橋された  $\text{Co}(\text{II})$  イソチオシアネート錯体の構造 2017年9月、分子科学討論会、仙台(ポスター)
8. 〇原田裕美、網島亮 DABCO を配位子とした異種金属錯体からなる水素結合鎖の合成と構造 2017年9月、分子科学討論会、仙台(ポスター)
9. R. Tsunashima, “Electronically wired polyoxometalate-based networks”, 24<sup>th</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2017年8月, ハイデラバード(インド)
10. M. Shiga and R. Tsunashima, ‘‘DABCO-based lattice framework for reversible chromic behaviors’’ 24<sup>th</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, August 2017, Hyderabad (India).
11. M. Mori and R. Tsunashima, “Preparation, structure and electric property of the mixed crystal between fully-oxidized and mixed-valence Keggin-type polyoxometalates” 6<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry, 2017, 23-28<sup>th</sup>, July, Melbourne, Australia
12. R. Tsunashima, “Electrical properties of mixed-valence POM clusters; dielectric anomaly observed for doubly reduced Keggin cluster”, 5<sup>th</sup> International symposium of Frontiers in Metal Oxide Cluster Science, 2017年8月、長春(中国)
13. R. Tsunashima, “Macroscopic electrical property of POM-based assemblies”, Frontiers in Metal Oxide Cluster Science: From Fundamentals to Environmental Applications, 2017年8月, 北京(中国)
14. R. Tsunashima, “‘Blue electron’ in molecular metal-oxide for macroscopic electric properties”, 2017年7月, Fujian institute of Research on the Structure of Matter, 福州(中国)
15. 網島亮, “分子状金属酸化物のテンプレート合成”, 東北大学, 2017年1月, 仙台
16. R. Tsunashima, “Mixed-valence Polyoxometalate; a molecular nanoparticle for macroscopic electrical properties”, Frontiers in Metal Oxide Cluster Science IV, 2016年7月, ニューカッスル(イギリス)
17. R. Tsunashima, “Dielectric anomaly observed for mixed-valence metal-oxide cluster”, 2nd Japan-China Joint Meeting on the Exploring a Frontier in Molecular Ferroelectric Material (JSPS-NSFC Cooperative Project), September 1st, 2016, Nagoya, Japan
18. Y. Harada and R. Tsunashima, “Temperature dependent structural analysis and dielectric behavior of the DABCO based hydrogen bonding coordination polymer”, 2nd Japan-China Joint Meeting on the Exploring a Frontier in Molecular Ferroelectric Material (JSPS-NSFC Cooperative Project), September 1st, 2016, Nagoya, Japan
19. R. Tsunashima, “Electric networks based on polyoxometalate clusters wired by counter cation”, 42<sup>nd</sup> International Conference on Coordination Chemistry, 4, July, 2016, Brest, France
20. R. Tsunashima, “Electrical Properties of Mixed-valence Polyoxometalate Clusters Wired by Organic Molecules”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), 28 June 2016, Guang Zhou, China
21. T. Kanetou, Y. Takahashi, S. Noro, K. Kubo, T. Nakamura and R. Tsunashima “Synthesis and crystal structure of Werner-type  $\text{Cu}(\text{II})$  complex with methyltrifluoroborate” ICMM2016 Satellite Meeting New Frontier of Multi-functional Magnets, 2016, 10-11th, September, Hiroshima, Japan
22. M. Shiga, Tomoaki Kanetou, Yumi Harada Yuki Nakayama Chisato Kato Sadafumi Nishihara Katsuya Inoue and R. Tsunashima, “Thermochromic characteristic of the crossed lattice structure constructed of coordination and hydrogen bonds with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane” ICMM2016

Satellite Meeting New Frontier of Multi-functional Magnets, 2016, 10-11th, September, Hiroshima, Japan

23. Ippei Nakamura, Chisato Kato, Norihisa Hoshino, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Tomoyuki Akutagawa, Ryo Tsunashima, "Electron delocalization and dielectric behavior of mixed-valence  $[P\text{Mo}^V_n\text{Mo}^{VI}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$  cluster" ICMM2016 Satellite Meeting New Frontier of Multi-functional Magnets, 2016, 10-11th, September, Hiroshima, Japan
24. Y. Harada, I. Nakamura, T. Kanetou, C. Kato, S. Nishihara, K. Inoue and R. Tsunashima "Dielectric anomaly observed for hydrogen bonding coordination polymer of  $[M^{II}Cl_3(\text{DABCO})(\text{H}^+\text{DABCO})]$  (DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, M = Mn or Co)", ICMM2016 Satellite Meeting New Frontier of Multi-functional Magnets, 2016, 10-11th, September, Hiroshima, Japan
25. T. Kanetou, Y. Takahashi, S. Noro, K. Kubo, T. Nakamura and R. Tsunashima "Synthesis and structure of Cu(II) complex axially substituted with methyltrifluoroborate" The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets 2016, 4-8th, September, Sendai, Japan
26. M. Shiga, T. Kanetou, Y. Harada and R. Tsunashima, "Coordination Frameworks Constructed of 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]Octane and Thiocyanate: Exploiting a Functionality Actuated by Dynamic Motion" The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets 2016, 4-8th, September, Sendai, Japan
27. Y. Harada, I. Nakamura, T. Kanetou, C. Kato, S. Nishihara, K. Inoue, R. Tsunashima, "Temperature dependent structure and dielectric behavior of DABCO-based supramolecular polymer  $[MCl_3(\text{DABCO})(\text{H}^+\text{DABCO})]$ ", ICMM2016, June 26<sup>th</sup>-July 1<sup>st</sup>, 2016, Guangzhou, China
28. M. Fujibayashi, I. Nakamura and R. Tsunashima, "Understanding of formation process of  $[\text{Na}(\text{PhPO}_3)_4(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^V_4\text{Mo}^{VI}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$  characterized by  $^{31}\text{P}$ -NMR" Frontiers in Metal Oxide Cluster Science IV, 11 July 2016, Newcastle, UK

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

<http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~ryotsuna/tsunashima/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

網島 亮 (Ryo Tsunashima)  
山口大学・大学院・創成科学研究科・准教授

研究者番号：70466431

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )