

研究紹介 7

強誘電性ポリオキソバナジン酸のプロトンの動的挙動

ポリオキソ酸とは化学式が $M_xO_y^{n-}$ (M は前周期遷移金属) で表される金属酸化物クラスターイオンです。このポリオキソ酸は①ナノスケールの閉じた構造を有すること、②同一クラスター内で複数の金属イオンが酸素原子によって架橋されているために金属イオン間に強い相互作用が生じること、③可逆的に多電子酸化還元を行うこと、④分子サイズ、構造、イオン電荷量、金属を分子レベルで制御できることなどの通常の酸化物に無い多くのユニークな特徴を持っているため、基礎研究のみならず光電子材料や触媒などの応用的な観点からも注目されている化合物です。今回とりあげた 18 核バナジウムポリオキソ酸 $K_{10}[HV_{16}O_{48}X] \cdot 16H_2O$ ($X = Cl$ (1), Br (2) and I (3)) (図 1) は次のような特徴があります。すなわち、1) 4 価と 5 価の混合原子価バナジウムより形成される球状のケージ状の構造を有する、2) ケージ内にはハロゲンイオンを内包する、3) 系中に遊離のプロトンが存在する、などです。本研究ではこのようなポリオキソ酸の外場に対する動的挙動を調べるために誘電測定を中心とした各種物性測定を行いました。

Fig. 1 に臭素体(2)の比誘電率の温度依存性を示します。それぞれの周波数において比誘電率は 100 K 付近から温度の上昇に伴い徐々に大きくなり始め 200 K 以上で急激に増大し始めます。340 K においては 100 Hz で比誘電率は最大で約 5 万にも達しています。340 K 以上の温度では比誘電率はそれぞれ急激な減少を示しました。塩素体(1)、およびヨウ素体(3)もほぼ同様の挙動を示しました。そこで、このようなポリ酸の誘電挙動のメカニズムを解明するために、熱容量、赤外吸収スペクトルの温度依存性を測定しました。

Fig. 2 は臭素体(2)の熱容量測定の結果です。200 K 付近と 345 K 付近に熱容異常が観測されました。まず、この 200 K 付近にピークを持つ非常にブロードな熱異常に関して、この過剰熱容量を積分するとエントロピーとして

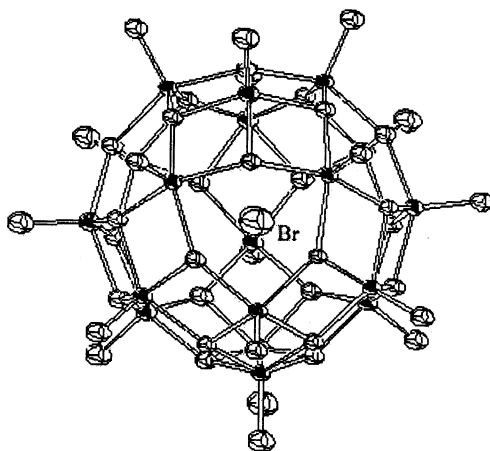


Fig. 1. Molecular structure of polyoxovanadate, $K_{10}[HV_{16}V_2O_{42}Br]16H_2O$.

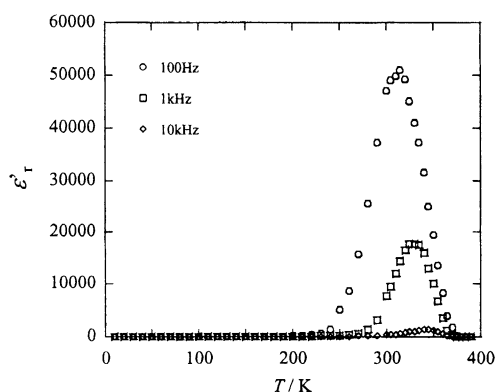


Fig. 2. Temperature dependence of relative dielectric constant (ϵ'_r) of $K_{10}[HV_{16}V_2O_{42}Br]16H_2O$.

$6 J K^{-1} mol^{-1}$ という値が得られました。これは秩序—無秩序相転移において期待される $R \ln 2$ ($\approx 5.8 J K^{-1} mol^{-1}$) に誤差範囲で一致しています。また、赤外 (IR) 吸収スペクトルの温度変化を測定したところ、熱異常の起こり始めの温度である、100 K より高温側で $3200 cm^{-1}$ の OH 振動のショルダーピークが消えることがわかりました。比誘電率も 100 K

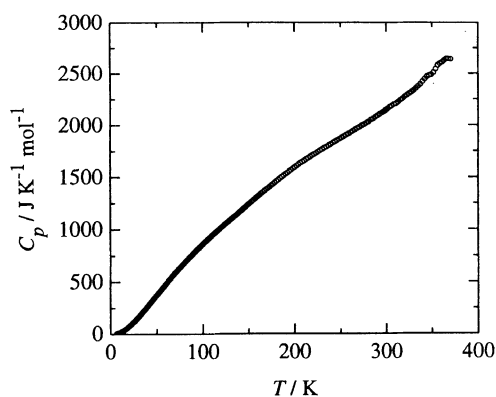


Fig. 3. Heat capacities of $\text{K}_{10}[\text{HV}^{16}\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{42}\text{Br}]16\text{H}_2\text{O}$.

付近から増加しはじめることを考慮すると、この熱異常および誘電率の増大はポリ酸に含まれるプロトンの秩序－無秩序相転移に関係した現象であると考えられます。すなわち、100 K 以下ではトラップされ動けなかったプロトンが、秩序－無秩序相転移に伴い交流電場に応答して2つのサイト間で動けるようになった事が誘電率の増大に寄与していると考えられます。ただし、共鳴周波数は通常プロトンが共鳴する領域よりかなり低いことから、これらプロトンはお互いに相互作用をし、電場に対して共同的に応答することで強誘電性が発現していると考えています。また、345 K 付近では脱水が起こり

始めている事がTGの測定からわかっているため、はっきりした事は言えませんが、345 K 以上で誘電率が極端に減少し始め、なおかつIRスペクトルにおいてOH振動のシグナルがブロードになり始めることから、この温度領域以上では水分子の熱運動が大きくなりすぎてプロトンの強誘電秩序が保持できなくなり、常誘電体に転移した結果、誘電率が減少したものと考えられます。

以上、バナジウムポリオキソ酸においてプロトンの運動に起因する強誘電的な現象が観測されました。強誘電体に関する研究は古くから行われていますが、最近では強誘電メモリ(FET)への応用などの観点から再び注目され始めています。また、この様なポリオキソ酸は、電子－プロトン－格子がカップルした新しい物性が観測される可能性があり、そのような意味で誘電測定のような固体内の動的な挙動を観測できる手法は益々重要になってくるものと思われます。この研究は北陸先端大学院大学の三谷洋興教授のグループとの共同研究です。

(大久保貴志、齋藤一弥)

発表

大久保貴志, 小塚恒, 川尻陵, 三谷洋興, 山村泰久, 辻利秀, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第52回錯体化学討論会(東京), 2p-E175. (2002).

Proton Dynamics in Ferroelectric Polyoxovanadates

AC dielectric measurements for the polyoxovanadates $\text{K}_{10}[\text{HV}^{16}\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{42}\text{X}]16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2) and I (3)) were carried out with an LCR meter. The temperature dependence of the relative dielectric constant (ϵ'_r) revealed that the complexes showed ferroelectric property due to the resonance of the proton in the polyoxovanadates. The ϵ'_r value for the compound 2 increased dramatically with increasing temperature and reached about 50000 at 340 K in 100 Hz. Heat capacities of the compound 2 were measured to investigate the dielectric phase transition. The entropy change due to the phase transition at about 200 K was estimated to be $6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, which is reasonably close to $R \ln 2$ expected for the order-disorder phase transition.

(by T. Okubo & K. Saito)