

Lindqvist 型ポリオキソメタレートを含む結晶の作製と物性評価

(広島大院先進理工¹・広島大キラル国際研究拠点²・広島大先進セ³・広島大キラル
ノット超物質拠点⁴・JST さきがけ⁵) ○宮代 一志¹・藤林 将¹・加藤 智佐都¹・
Cosquer Goulven^{1,2}・井上 克也^{1,2,3,4}・西原 禎文^{1,2,3,5}

Preparation and physical properties of crystals containing Lindqvist-type polyoxometalates
(¹*Grad. Sch. Adv. Sci. Eng.*; ²*CResCent*; ³*IAMR*; ⁴*SKCM*², *Hiroshima Univ.*, ⁵*PRESTO, JST*)
○Kazushi Miyashiro,¹ Masaru Fujibayashi,¹ Chisato Kato,¹ Goulven Cosquer,^{1,2} Katsuya
Inoue,^{1,2,3,4} and Sadafumi Nishihara,^{1,2,3,5}

Proton transfer phenomena based on hydrogen bonding has much attention because of their wide application for proton conductors and ferroelectrics. In this study, we aimed to construct a proton network crystal by using Lindqvist-type polyoxometalate as the acid and 4,4'-bipyridine as the base. In this work, we newly prepared two kinds of single-crystal with different proton network feature in both crystals. We will discuss about the details of crystal structures and electrical properties of both crystals.

Keywords : Polyoxometalate; Dielectrics; Single-molecule electret

結晶内の水素結合に基づくプロトン輸送現象は、燃料電池における固体電解質やプロトン変位型の強誘電体への応用の観点から注目されている¹⁾。本研究では、金属酸化物クラスターである Lindqvist 型ポリオキソメタレート (POM) に着目した。この POM は高対称構造を有しており、構造末端の酸素を介して多彩な水素結合ネットワークを形成することが期待される。そこで、4,4'-ビピリジンと POM を組み合わせた新規結晶の作製を行い、結晶内のプロトン輸送特性について評価した。

拡散法を用いて結晶作製を行ったところ、2 種類の単結晶を得た (**1 塩**、及び **2 塩**)。単結晶 X 線構造解析の結果、**1 塩**では POM と 4,4'-ビピリジンが各軸方向に交互に配列しており、*c* 軸方向に 1 次元の水素結合ネットワークを形成していた。POM とビピリジンの窒素原子間の最近接距離 (O-N 距離) は 2.585 Å であった (図 1)。一方、**2 塩**では POM と 4,4'-ビピリジンがそれぞれ *c* 軸方向に積層したカラム構造を形成しており、**1 塩**と異なる水素結合ネットワークを形成していた。当日は詳細な結晶構造とプロトンの動的挙動について評価した結果を報告する。

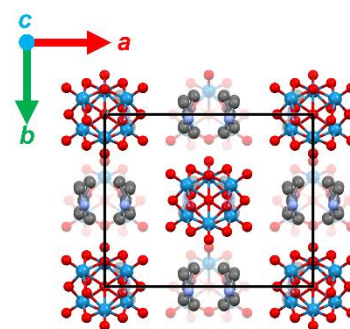


図 1. 1 塩の *c* 軸投影図

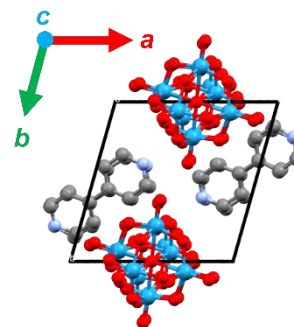


図 2. 2 塩の *c* 軸投影図

1) Horiuchi, S., Tokura, Y. *Nat. Mater.* 7, 357-366 (2008).