

極性ポリオキソメタレートからなる多孔質結晶における超プロトン伝導特性

(東理大理) ○大宅隼司・小林文也・田所 誠

Superprotonic Conduction in a POM-Based Porous Framework (*Department of Chemistry Faculty of Science, Tokyo University of Science,*) ○Shunji Oya, Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro

We have investigated a lacunary POM $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) constructing 1D hexagonal chiral channel structure. Herein, we demonstrated an ultrahigh superprotonic conduction behavior for a single crystal of **1**. At 298 K, the proton conductivity value along *c*-axis was found to be $2.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Upon increasing temperature, the proton conductivity reached in the order of $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, indicating the ultrahigh superprotonic conduction.

Keywords : Polyoxometalate, Proton Conduction, Water Molecule, Chiral

金属オキソ酸の集合体であるポリオキソメタレート (POM) は、極めて高いプロトン伝導特性を示すことから電解質材料等への応用が期待され、近年精力的に研究されている化合物群である。本研究では、非対称極性ユニットが螺旋状に集積することにより一次元のキラルナノチャンネルを形成する Keggin 型 POM の 3 核欠損体である $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) の、キラル結晶構造と超プロトン伝導特性およびチャンネル内に存在する水分子の相転移挙動について報告する。

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 および HClO_4 を H_2O 中にて混合し数週間静置させることにより、欠損型 POM である $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) を合成し、六角柱状結晶として得た。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、**1** はキラルな空間群 $P6_3$ で結晶化しており、自然分晶していることが明らかとなった (図 1)。また、アニオン性の $[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{3-}$ が *c* 軸方向に向きを変えて集積することにより、キラルな一次元チャンネルを形成していた。単結晶サンプルによる交流インピーダンス測定の結果、一次元チャンネル方向 (*c* 軸) に対して、 25°C 、 $85\% \text{ RH}$ の条件下で $2.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の超プロトン伝導を示すことが明らかとなった。さらに、**1** は $30\% \text{ RH}$ の低湿度条件下においても超プロトン伝導性を維持することが明らかとなった。当日は、分子集積構造およびプロトン伝導特性の詳細、チャンネル内に存在する水分子の挙動と構造物性相関について報告する。

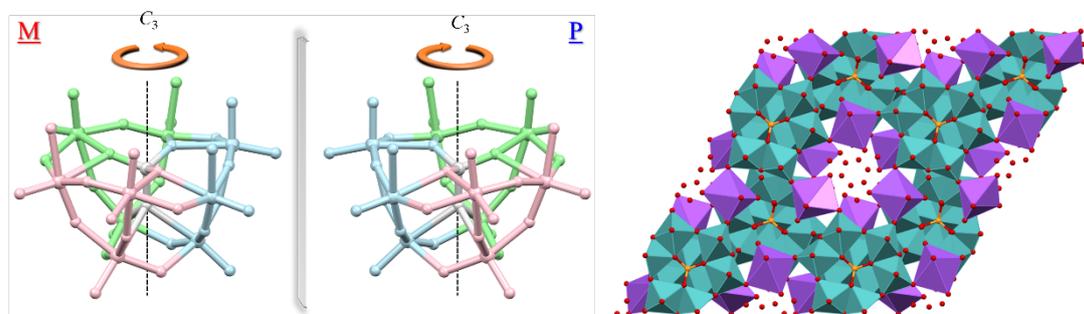


図 1. 欠損型 POM $[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{3-}$ の鏡像異性体 (左) および結晶構造 (右)