

ポリオキソメタレートからなるフレームワーク構造体における溶媒脱離過程

(山口大理¹・山口大院創科²)○和多 陸斗¹・松本 大輝²・鈴木 敦子²・綱島 亮²
 Solvent Desorption Process Observed for Polyoxometalate-based Framework Structure
 (¹Faculty of Science, Yamaguchi University, ²Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University) ○Rikuto Wada¹, Daiki Matsumoto², Atsuko Masuya-Suzuki², Ryo Tsunashima²

We have investigated phase change and endothermic process of dehydration induced crystal-to-amorphous-to-crystal transformation in polyoxometalate-based framework structures. In this study, we report the structure and thermal properties during structural transformation of polyoxometalate-based $X_6[M^{II}_3V_{18}O_{42}(H_2O)_{12}(YO_4)] \cdot nH_2O$ ($M = Ni, Zn, Co, Mn, Cd$).
 Keywords : Phase change materials; Thermal property; Polyoxometalate

{V₁₈}型ポリオキソメタレートを遷移金属イオン M($M = Ni, Zn, Co, Mn, Cd$)で架橋したフレームワーク構造体 $X_6[M^{II}_3V_{18}O_{42}(H_2O)_{12}(YO_4)] \cdot nH_2O$ ($X = H, N_2H_5, Y = V, S$)(**1**)は、結晶水の脱離に伴った結晶からアモルファスへの相変態を示し、その過程で 900 kJ/mol の大きな吸熱を伴うことが明らかになった。架橋金属のアキシャル位には {V₁₈}が配位し、エクアトリアル位に水分子が配位した構造であり、この結晶構造は M に寄らず同形である。しかし、格子長や配位水の熱力学的パラメーターは M に依存する。そこで今回、**1** の架橋金属を固溶化させ、変態過程の構造的な理解や物性制御を試みた。

1 の架橋金属について様々な組み合わせを試行した結果、Ni_{1-x}Zn_x($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$)について、良質な結晶を得ることに成功した。ICP 測定から求めた固溶体の組成比と仕込み比は比較的線形の関係にあり、グラフを図 1 に示した。また、SEM-EDS 測定から単結晶内における Ni と Zn イオンの分布が均一であった。P-XRD 測定の結果では、固溶体はすべて同形構造であり、Zn の比に従い回折ピークが低角側にシフトし、格子長が大きくなる変化が示された。

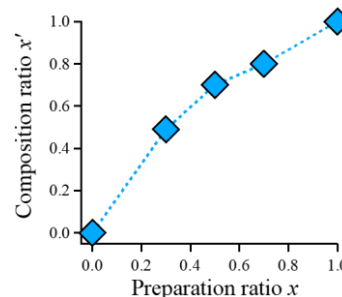


Fig1. 固溶体の組成比と仕込み比のプロット

試料調製時の架橋金属とのモル比から、結晶内での固溶比と格子長を制御が可能な全率固溶体であり、当日は固溶体の結晶相変態、熱分析の結果について議論する予定である。