

## 分子性ナノ多孔質結晶に閉じ込められた電解質含有水クラスターの性質

(東理大理)○土肥千明, 杉尾友理恵, 鈴木 陽, 亀渕 萌, 田所 誠

Behavior of Water Cluster with Electrolyte  
Confined to Molecule-based Nanoporous Crystal

(TUS)○Chiaki Dohi, Yurie Sugio, You Suzuki, Hajime Kamebuchi,

Makoto Tadokoro

【緒言】 Clathrate Hydrate (CH) は水分子が水素結合によってかご状の構造体をつくり、その中に気体分子やイオンなどが内包されてできる氷の結晶である。代表的な CH であるメタンハイドレートや水素ハイドレードなどは環境に優しく、高いガス貯蔵効率などから、有益なエネルギー源として期待

されている。しかし、準安定な氷の構造であるため CH の生成には低温・高圧という厳しい条件が必要であった。

本研究では電解質イオンがゲストとして取り込まれる Ion Clathrate Hydrate (ICH) に注目した。ICH は常温常圧下に近い条件で安定化され、高いイオン伝導性をもつことからガスの貯蔵・分離のほか、固体電解質などへの応用も検討されている。当研究室では、まず水素結合型金属錯体  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$  ( $\text{H}_2\text{bim} = 2,2'$ -biimidazole) と水素結合スパーサーの  $\text{TMA}^{3-}$  (= trimesate) を水溶液中で自己組織化させることにより、内部にナノチューブ型の水分子クラスター

(water nanotube: WNT) を閉じ込め、多孔質結晶  $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{bim})_3] (\text{TMA}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**) の合成に成功した。一方、電解質を導入した ICH の構築には、3 mol% の  $\text{Me}_4\text{NCl}$  水溶液中で結晶 **1** と同様にナノ多孔質結晶を成長させたところ、WNT の構成単位に平均で 0.5 個の  $\text{Me}_4\text{NCl}$  を内包した緑色単結晶として  $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{bim})_3]_2 (\text{TMA})_2 \cdot 31.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Me}_4\text{NCl}\}_n$  (**2**) を得た。結晶 **2** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、ディスオーダーした  $\text{Cl}^-$  イオンが WNT の水素結合骨格に組み込まれ、また  $\text{Me}_4\text{N}^+$  イオンは WNT 中心の空孔空間へ取り込まれていることが分かった。(図 1) 今回、このチャンネル内の  $\text{Me}_4\text{NCl}$  の濃度を変化させるため、1, 3, 5, 7 mol% の濃度に調整した 4 種類の  $\text{Me}_4\text{NCl}$  電解質水溶液中で合成を行い、それぞれの単結晶  $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{bim})_3]_2 (\text{TMA})_2 \cdot (32-m)\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{Me}_4\text{NCl}\}_n$  を得ることに成功した。内包された

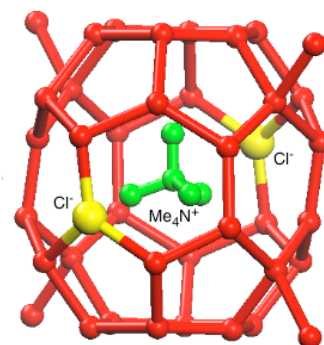
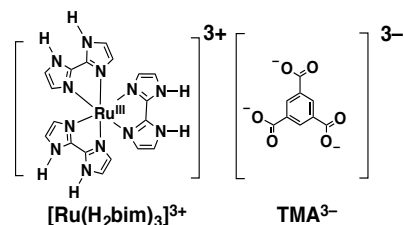


図1 3の内部に構築されたICHの図

Me<sub>4</sub>NCl の正確な濃度は、イオンクロマトによる Cl<sup>-</sup> イオンの定量によって正確に決定した。また、7 mol% の電解質水溶液から得られた単結晶は、WNT の構成単位に平均で 1 個の Me<sub>4</sub>NCl が含まれており、カチオンのディスオーダーのない構造であるため、X線構造解析やイオン伝導性、WNT の運動性を調べた。

【結果と考察】 Me<sub>4</sub>NCl 水溶液の濃度を 1, 3, 5, 7 mol% に分けてそれぞれ成長させた結晶をイオンクロマトで Cl<sup>-</sup> イオンの定量を行った。その結果、WNT の構成単位中にそれぞれ 0.31, 0.54, 0.80, 1.00 個の Me<sub>4</sub>NCl が内包されていた。電解質濃度が高いほど結晶内に取り込まれる Me<sub>4</sub>NCl 量が増加することが分かった。さらに、得られた結晶について、298 K で交流インピーダンス測定を行い、伝導度の算出を行った。結晶 1 では、WNT し

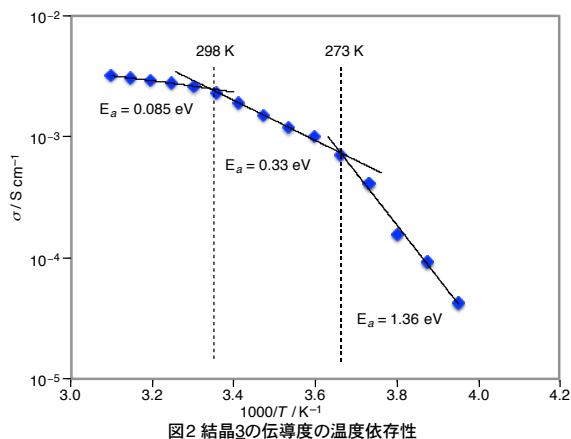


図2 結晶3の伝導度の温度依存性

か含まれていないが、バルク水 ( $5.70 \times 10^{-8}$  S/cm) よりも 3 桁も伝導度が高い  $2.45 \times 10^{-5}$  S/cm を示した。3 mol% の Me<sub>4</sub>NCl 濃度から析出した結晶 2 では、さらに 2 桁も高い  $2.6 \times 10^{-3}$  S/cm の伝導度を、7 mol% からの結晶では、 $5.1 \times 10^{-3}$  S/cm の伝導度を観測した。内包される Me<sub>4</sub>NCl 量の増加とともに伝導度も増加した。また、Me<sub>4</sub>NCl が 1 個含まれる 7 mol % 水溶液から得られた単結晶 3 の伝導度の温度依存性を調べた。交流周波数を 10 MHz ~ 1 Hz、温度変化は 253 K ~ 323 K まで 5 K ずつ昇温させながら測定した。(図 2) 273 K と 298 K を境に伝導度の傾きに変化が見られた。273 K から 298 K の中間領域における伝導度の活性化エネルギーは 0.33 eV であり、これは典型的な Grotthuss 機構のプロトン伝導度の活性化エネルギーに相当する。一方、298 K から 323 K

の高温および 273 K 以下の低温では、それぞれ 0.085 eV と 1.36 eV の活性化エネルギーを得た。273 K 付近で WNT の構造相転移が起こり、プロトンが動きやすくなる変化が起きる。298 K からは主に Cl<sup>-</sup> イオンによる伝導性が関係しているものと考えられる。一方、D<sub>2</sub>O を導入した結晶 3 の <sup>2</sup>H-NMR の緩和時間 T<sub>1</sub> の温度変化を測定した。(図 3) この活性化エネルギーは、3 つに分かれ活性化エネルギーが、それぞれ低温領域から 0.02 eV, 0.22 eV, 0.45 eV となっており、伝導度の変化と関係していることが明らかになった。当日は、この各種電解質の濃度変化させた単結晶についての電導性の起源について議論していきたいと考えている。

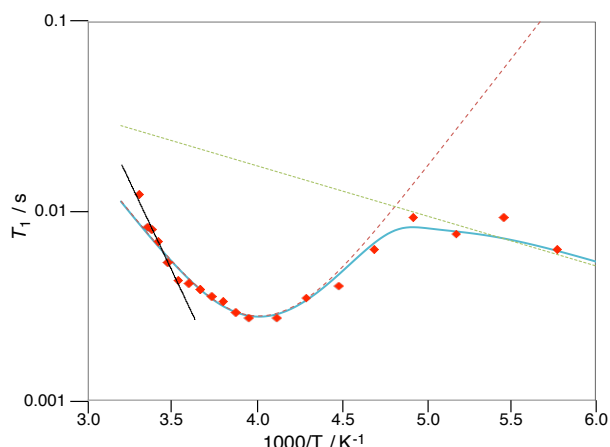


図3 結晶3の固体<sup>2</sup>H-NMRによる緩和時間T<sub>1</sub>