

ナノ細孔内の水に溶解した電解質の構造とその性質

東京理科大学理学部第一部化学科

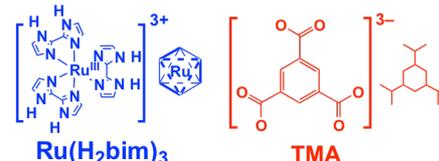
磯田 恭佑

1. 背景および目的

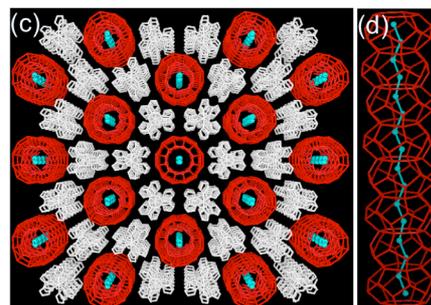
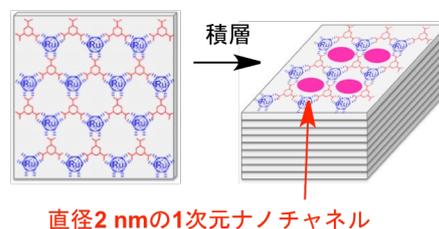
本研究室では金属錯体を自己組織化させることで、約 2 nm の細孔を有する分子性多孔質材料 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) の合成に成功している。この結晶 **1** は、水素結合型金属錯体 $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3^{3+}$ ($\text{H}_2\text{bim} = 2,2'$ -biimidazole) と水素結合スパーサー TMA^{3-} (trimesate) (図 1a) が 2 次元のシート構造を形成し(図 1b 左)、これらのシート構造が縦方向の水素結合により積層することで直径 2 nm の 1 次元ナノチャンネルを持つ多孔質構造体を形成する(図 1b 右)。近年、この多孔質結晶 **1** は結晶成長時に水を用いて結晶化を行うことで、2 nm の細孔内に人工のクラスレート水素化物(CH)である WaterNanoTube(WNT)が形成できることを単結晶 X 線構造解析(図 1c,d)より解明している(*ChemPhysChem.*, **2012**, *13*, 3267)。このナノ細孔内で、水は水素結合を介したクラスター構造を形成することで本来 0 °C である水の融点が、錯体との界面での分子間相互作用により約 -70 °C まで減少することを報告している(Tadokoro *et al.* *Chem. Commun.*, **2006**, 1274; *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 186.)。この WNT は、様々な温度での X 線構造解析および -100 ~ 25 °C での示差熱分析測定を行えるほど安定な構造を有することを発見している。

本研究では、これらの独創性を有する技術を用いることで新たな WNT の合成、その WNT の単結晶 X 線構造解析による構造解明、WNT のイオン伝導性材料への応用とイオン伝導の解明を目標とする。新たな WNT の合成として、我々はイオンクラスレート水素化物(ICH)に注目した。CH はメタンなどの疎水性の期待や溶媒分子を内部に取り込んだ天然に存在する氷の多形で、メタン水素化物や水素水素化物などは高い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、CH の形成には不安定な氷の構造であるため、海底などの低温・超高压という厳しい条件が必要であった。CH と比較し、ICH は常温・常圧下に近い条件で存在でき、高い伝導度を持つことからガス貯蔵、分離や固体電解質などへの応用が期待されている。本研究では主に WNT 内に電解質である Me_4NX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) を取り込んだ ICH をナノ多孔質結晶内に合成し、イオンの包摂による水や Me_4N^+ の挙動、プロトン伝導性について研究を行ったので報告する。

(a) ナノ細孔の構成材料



(b) 水素結合によるシート構造と積層構造



単結晶X線構造解析と水分子クラスター
白: H_2bim / TMA が作成する多孔質骨格
赤、青: WaterNanoTube

図1 本研究で用いる分子性多孔質結晶 **1** の構造解析結果

2. 結果および考察

目的の ICH を有する結晶 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 31\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_4\text{NX}\}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) は、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{NO}_3)_3$ と K_3TMA および $(\text{CH}_3)_4\text{NX}$ を H_2O または D_2O 中でゆっくりと拡散することで、緑色六角柱状針状結晶として得ることに成功した。化合物の同定は元素分析により行った。次に得られた結晶の 113 K での単結晶 X 構造解析を行ったので示す(図 2a)。結晶構造解析の主な結果は、*Triclinic P-1* (#2), $Z = 2$, $a = 9.928(3) \text{ \AA}$, $b = 16.935(4) \text{ \AA}$, $c = 17.025 \text{ \AA}$, $\alpha = 60.243(2)^\circ$, $\beta = 86.465(3)^\circ$, $\gamma = 89.985(3)^\circ$, $V = 2478.8(11) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 0.0617$, $wR_2 = 0.1809$, $\text{GOF} = 0.712$ である。約 1.6 nm の大きさの 1 次元チャネルを形成する $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\}_n$ 内の WNT は電解質である $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ を包摂されていることが確認された(図 2b)。 Cl^- イオンは、ICH が形成する H_2O の水素結合ネットワーク内に存在していることが確認された。 Cl^- は寄与率 0.5 で 2 カ所にアサインされた。また、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ は ICH の内側に包摂されていることが解明された。

次に、 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ と WNT の H_2O の運動を解明するために、 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 31\text{D}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_4\text{NX}\}_n$ および $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 31\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CD}_3)_4\text{NX}\}_n$ の固体 $^2\text{H-NMR}$ 測定を行った。 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 31\text{D}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_4\text{NX}\}_n$ の測定結果より、193 K までは D_2O が凍結したブロードなピークが確認されました。また、213 K 以上ではピークが鋭くなったことから D_2O が流動性を得たことが確認された。一方、 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 31\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CD}_3)_4\text{NX}\}_n$ の測定を行ったところ、173 K から 293 K においてピークの線幅が徐々に狭くなる挙動が確認され、 D_2O とは異なる挙動が確認された。これらの活性化エネルギーを算出したところ WNT の D_2O は 0.28 eV、 $(\text{CD}_3)_4\text{N}^+$ は 0.12 eV であることが分かった。これらの結果より、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ は周りに存在する WNT の融解凝固の相転移に関係なく運動していると考えられる。

最後に WNT のプロトン伝導性を調べるために交流インピーダンス測定を行った。サンプルはペレットで加湿条件下にて測定を行った。室温において、WNT の伝導度は $1.89 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ で、 D_2O 置換したところ $1.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ と同位体効果が観測されたことから伝導のキャリアはプロトンであることが確認された。一般的な H_2O の伝導度は 10^{-8} S/cm であることから、非常に高い伝導度を示すことが分かった。

以上の結果より、我々は分子性多孔質 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\}_n$ を用いることで新規 ICH の合成に成功した。また、包摂された電解質 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ の運動性を固体 $^2\text{H-NMR}$ 測定により明らかにした。さらに、WNT のプロトン伝導度を明らかにした。

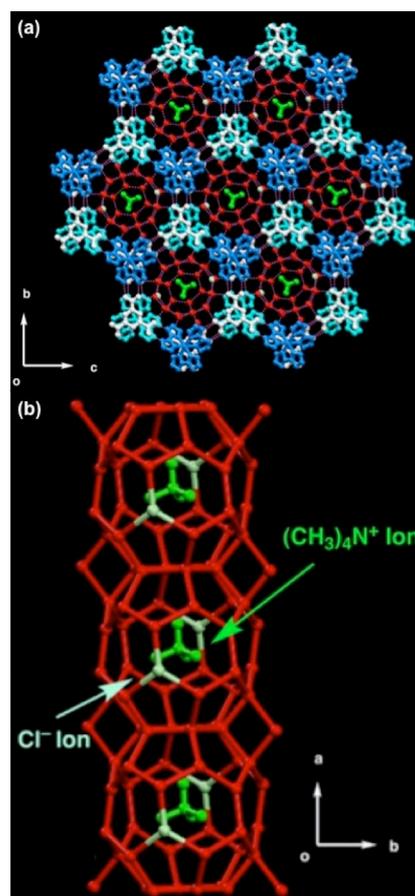


図 2 (a) $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_4\text{NCl}\}_n$ の結晶構造解析結果および (b) WNT が形成する ICH の構造解