

分子性ナノ多孔質結晶における準1次元プロトン伝導

ナノ空間に閉ざされた水分子は、タンパク質や DNA などの生体物質、岩石や鉱物、燃料電池材料など多くの実用的な物質内に存在し、その構造、或いは機能性と密接に関係しており、学際的な研究が進んでいる。2006年、田所らは、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ ($\text{H}_2\text{bim} = 2,2'$ -ビイミダゾール)の錯体分子と TMA^{3+} (トリメシジン酸)をスペーサーにして相補的に水素結合させることで、直径約 1.5 nm の1次元ナノチャンネルを有する分子性ナノ多孔質結晶 $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$ の合成に成功した。中性子線および X 線による詳細な構造解析から、親水性の1次元ナノチャンネル内に3層の水和構造をもつ水ナノチューブの形成が判明した (図

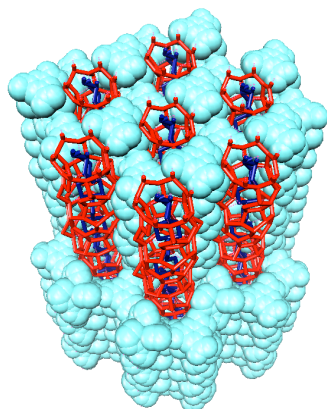


図1 水ナノチューブの構造

1)。 $T_2 \sim 240 \text{ K}$ 以上の水ナノチューブと呼ばれる状態では、チャンネルの壁面付近に存在する第1水和圏の水分子の動きは遅いが、中心付近(第2,3水和圏)の水分子は通常の水(自由水)と同程度の速さで並進運動することが明らかにされた。 T_2 で一次相転移を起こすと、各水分子の並進運動は止まり、その位置は特定され、アイス・ナノチューブと呼ばれる状態になる。純良単結晶の形状は針状であり、数 mm のものが得られている。水ナノチューブを形成する水分子は水素結合により互いに結びつき、この水ネットワークを介したプロトン伝導の出現が期待される。燃料電池材料のナフィオンにおいて3次元的な高プロトン伝導率が知られているが、1次元的な高プロトン伝導の報告はこれまでにない。

最近、東北大学大学院理学研究科物理学専攻と、東京理科大学理学部第一部化学科の共同研究グループは、分子性ナノ多孔質結晶 $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$ において、水ナノチューブの構造的、そして、電気的な特性を調べるために、顕微赤外分光とマイクロ波電気伝導率測定を行った。その結果、ナフィオンに匹敵する高い電気伝導率の観測に成功するとともに、顕著な電気伝導率の異方性を見出した。これらの測定から、規則性の高い構造を有する水ナノチューブを媒介して、準1次元的なプロトン伝導が起きることを結論した。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2010 年 10 月号に掲載された。

水分子の OH 伸縮振動に帰属されるブロードなバンドが 3500 cm^{-1} 付近に観測されている。このバンドは、基本的に3個のローレンツ曲線で再現され、水ナノチューブが基本的に3種

類の特性を有することを示している。1) I_h 水を構成する水素結合ネットワークのように、局所構造が水分子の正四面体配置からなっており、約 80% を占める第 1 水和圏の水分子の寄与によること。2) 水素結合距離が通常の水の場合より長いこと。3) 水ナノチューブがペンタマー、ヘキサマー、オクタマーのような水クラスターの集合体から構成されていることである。また、これら 3 つのバンドは T_2 の前後で顕著な温度変化を示さないことから、水ナノチューブの第 2, 3 水和圏の水分子は規則的な位置を占有し、それらの間を水分子が移動すると結論している。

次に、空洞共振器摂動法に基づいた非接触なマイクロ波電気伝導率の温度変化を測定している (図 2 の H_2O -WNT と示された曲線)。チューブ方向の電気伝導率は熱活性型となり、その絶対値もナフィオン(NE-115)と同程度の大きい値をとる。水分子の代わりに重水に置換した試料(D_2O -WNT)でも同様な実験をしているが、電気伝導率は半分程度に減少する。この顕著な同位体効果は、プロトンが伝導に寄与することの実験的証拠といえる。また、マイクロ波電場をチューブ方向とそれに垂直方向に印加して得たプロトン伝導率では、1桁弱の異方性を示している。これらの実験事実から、水格子とも呼ぶべき、秩序度の高い水ネットワークに沿って、準 1 次元的なプロトン伝導が生じていることが結論された。

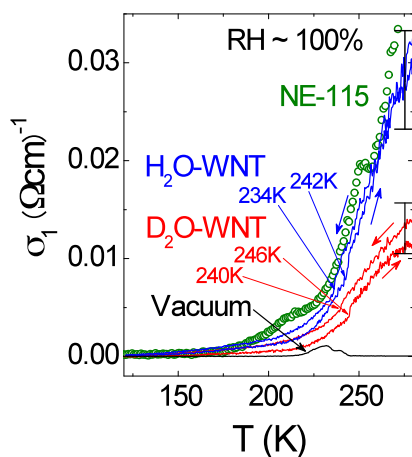


図 2 プロトン伝導率の温度変化

この系は、準 1 次元的な水ネットワークを研究する上で、典型物質といえる。今後、プロトン水和物の寄与、そして、水ナノチューブにおけるプロトン伝導機構の解明を期待する。また、層構造を利用して、ガスハイドレートのようなガス吸蔵、分子を選択的に通すような分子フィルターなどへの応用に向けた基礎研究も期待したい。

論文掲載誌 J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) No.10, p. 103601

電子版 <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/79/103601> (10月12日公開済)

<情報提供：松井広志 (東北大学大学院理学研究科)、田所誠 (東京理科大学理学部) >