

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：54701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05412

研究課題名(和文) 四級オニウム塩をゲストとする準包接水和物型イオン伝導体の創製とガスセンシング

研究課題名(英文) Preparation and gas sensing of ionic conductors based on semicltrahrate hydrates containing guest quaternary onium salts

研究代表者

綱島 克彦 (Tsunashima, Katsuhiko)

和歌山工業高等専門学校・生物応用化学科・教授

研究者番号：90550070

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：四級オニウム塩をゲスト、水分子からなるケージをホストとする準包接水和物のイオン伝導体としての挙動を交流インピーダンス法を用いて解析し、ガスセンサーとしての可能性を見出すこととした。まず、四級オニウム塩としては、一般的なアンモニウム塩だけでなくホスホニウム塩にも注目し、不飽和結合や環状構造を有するホスホニウムカチオン類を設計して新たなゲスト物質の一群を創製した。加えて、これらの準包接水和物の相平衡挙動や結晶構造を解析し、基礎物性データを集積した。さらに、準包接水和物単結晶のイオン伝導挙動を解析したところ、交流印加による電気伝導性の応答性が観測され、センサーとしての可能性も見出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

四級オニウム塩型準包接水和物は潜熱蓄熱材料として応用されることが多いが、センサーよとしての応用についてはこれまでほとんど事例がなかった。また、このたびデザインして合成した不飽和結合や環状構造を側鎖に有するホスホニウム塩をゲストとして用いる試みも当該学術分野においても先例がなく、新しい準包接水和物の一群を提案できたと考えている。また準包接水和物をイオン伝導体として用いるセンサーへの応用についても新しい切り口の研究であり、準包接水和物の電気化学および導電材料としての新たな応用が拓けたとも考えられる。

研究成果の概要(英文)：Semicltrahrate hydrates containing guest quaternary onium salts and host water cages have been examined by ac impedance spectrometry as ion conductors used for gas sensors. The phosphonium salts as well as ammonium salts were employed as guest quaternary onium salts. We have already designed and synthesized a new class of phosphonium cations based on a carbon-carbon unsaturated bond and cycloalkyl groups, investigating their phase equilibrium behaviors and crystal structures to collect the basic physicochemical property data. It was found that the electrical conductivity response of the single crystals of semicltrahrate hydrates were observed at ac impedance spectrometry measurements, which indicates that the semicltrahrate hydrate crystals could be regarded as potential candidates of novel ionic conduction materials for gas sensors.

研究分野：電気化学

キーワード：準包接水和物 オニウム塩 イオン伝導 交流インピーダンス法 ガスセンシング

1. 研究開始当初の背景

電解質として用いられる四級オニウム塩(四級アンモニウム塩,四級ホスホニウム塩等)のうち、水溶性のものは、ある特定の濃度の濃厚水溶液を冷却することにより準包接水和物(セミクラレートハイドレート)と呼ばれる固体状の包接化合物を生成することが知られている。この準包接水和物は、十数個以上の水分子からなる複数のケージの中心に、四級オニウムカチオンがゲストとして包接された構造を形成している。この包接構造の解離/会合の際の吸発熱量は大きく、この特徴から準包接水和物は蓄熱/蓄冷システムの媒体として開発が進んでいる。加えて、準包接水和物中にはゲストカチオンが包接されていない空のケージも点々と存在しており、その中に別種のゲスト分子、たとえばメタンや二酸化炭素のようなガス分子を包蔵できることもよく知られている。このような特性から、準包接水和物はガス貯蔵や運搬など新たな材料としても注目されている。

2. 研究の目的

四級オニウム塩をゲストとする準包接水和物においては、ゲストカチオンは水和物ケージの中心に位置するが、対アニオンはケージの水分子の一部と置換して存在しているといわれている。この対アニオンは、ケージ中のゲストカチオンのように強く束縛されておらず、それゆえにケージ中あるいはケージ近傍にて多かれ少なかれ移動できる状態となっている。つまり、準包接水和物はアニオン種を可動イオンとするイオン伝導体として挙動する可能性がある。にもかかわらず、これまでに準包接水和物のイオン伝導性や、イオン伝導性を利用する応用例については、ほとんど報告されていない。さらに、準包接水和物のイオン伝導性は、空ケージ近傍でのガスの包蔵/脱離に少なからず影響を受けるとも考えられる。

そこで本研究では、準包接水和物構造中のアニオンが可動イオンとなる可能性に着目し、これまでに報告例のない新たな準包接水和物型イオン伝導体の創製を試みる。ゲストカチオンとしては、準包接水和物に最も典型的に用いられる四級アンモニウムカチオン(NR_4^+)および報告例は少ないが安定性の高いことで知られる四級ホスホニウムカチオン(PR_4^+)を選定し、これに可動アニオンとしてハライドアニオンや水酸化物アニオン等を組み合わせることによって準包接水和物をデザインして合成する(図1)。新規に得られた準包接水和物については、相平衡挙動や結晶構造を解析して基礎データを集積する。さらに、得られた準包接水和物のイオン伝導性を交流インピーダンス測定により評価し、ガスの包蔵をセンシングするイオン伝導体としてのポテンシャルを評価する。

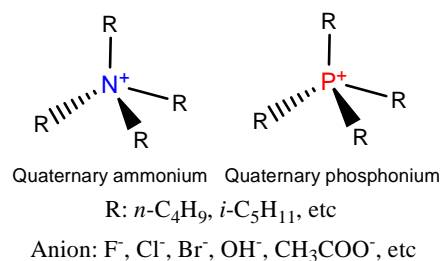


図1. ゲスト四級オニウム塩の化学構造

3. 研究の方法

(1) ゲスト四級オニウム塩の合成

四級アンモニウム塩ゲスト物質については、市販品の試薬をそのまま用いた。四級ホスホニウム塩ゲスト物質については、トリブチルホスフィンを出発物質とし、種々のハロゲン化アルキルとの求核反応(窒素下, トルエン溶媒中, 60~80℃, 24h)により合成した。得られたホスホニウム塩のほとんどは常温で白色の結晶であり、再結晶および減圧加熱脱水により精製した。合成確認は、¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMRにより行った。得られた四級ホスホニウム塩について、融点(DSC)および熱分解温度(TGA)の測定を行った。

(2) 準包接水和物の相平衡挙動および結晶構造の解析

ゲスト物質の水溶液を恒温槽に入れて-3℃にて準包接水和物結晶を析出させ、その後0.1 K/stepの速度で昇温させて結晶が完全に融解した温度を平衡温度とした。準包接水和物の融解エンタルピーの測定は、マイクロ示差走査熱量計(Setaram, μDSC evo)により大気圧条件下で測定を行った。準包接水和物の結晶構造は、粉末X線解析法(PXRD)により0.1 MPaおよび150 K条件下で測定を行って解析した。環状構造導入型四級ホスホニウム塩については、ラマン分光(Jasco社製, NRS-1000)により環状構造の有無を確認した。

(3) 準包接水和物のイオン伝導性の評価

ガラス製のT字管(VIDTEC社製)の両側にPtディスク電極(電極面積0.283cm²)を設置したセルに、ゲスト物質の水溶液を入れ、これを冷却して準包接水和物結晶を析出させた。このセルの両極に、10 μHz~1 MHzの範囲で交流を印加し、インピーダンスを測定した(Biologic社製, SP-150)。

4. 研究成果

(1) 新規四級ホスホニウム塩ゲスト物質の設計と合成

まず、イオン伝導性を発現する四級オニウム塩型準包接水和物のデザインと合成を行うことを主眼とし、まずはゲストカチオンの化学構造のデザインを行った。既存の四級アンモニウムカチオンについては先行研究例を参考にして最も一般的なテトラブチルアンモニウムカチオン (N_{4444}^+) を選定し、これに対応するテトラブチルホスホニウムカチオン (P_{4444}^+) をデザインの基準として設定した。実際に、テトラエチルホスホニウムカチオン、テトラプロピルホスホニウムカチオン、テトラペンチルホスホニウムカチオンのような対称型の四級ホスホニウムカチオンの臭化物に関して準包接水和物生成挙動を調査したところ、テトラブチルホスホニウムおよびテトラペンチルホスホニウムカチオンが準包接水和物の生成に適したカチオン構造であることが見いだされた。ただし、テトラペンチルホスホニウムカチオンについては前駆体の入手が困難であることから、主たる検討はテトラブチルホスホニウムカチオンおよびその誘導体とすることとした。特に、置換基を導入した誘導体カチオンにおいては、通常の無置換型のオニウム塩に比べて特異な準包接水和物生成挙動および相平衡挙動を示す可能性がある。本研究にて新たに設計したゲストカチオンとしては、炭素-炭素二重結合を側鎖に導入した不飽和型のカチオンおよびシクロブタン環を導入した脂環構造型カチオンであり、いずれもそれらの臭化物の合成に成功している (図2)。

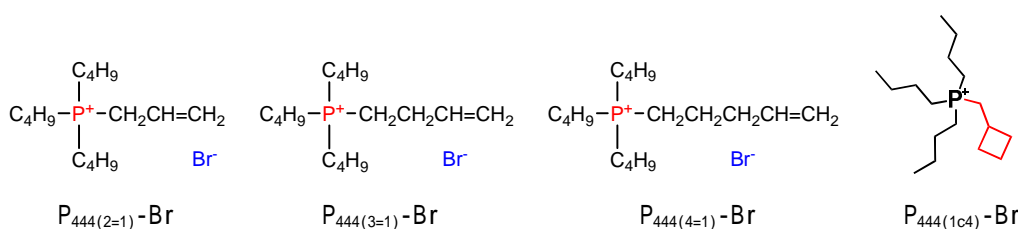


図2. 不飽和結合および脂環構造を有する四級ホスホニウム塩

(2) 新規準包接水和物の相平衡挙動および結晶構造の解析

図2にて列挙されている四級ホスホニウム塩について、まずは目視観察により、準包接水和物を生成することを確認した。

まず、不飽和結合導入型の3種のホスホニウム塩を用いて調製された準包接水和物の相平衡挙動を調査したところ、いずれも対応する飽和型ホスホニウム塩 ($P_{4444}-\text{Br}$) を用いた場合 (平衡温度: 9.3) よりもやや低い水和物生成平衡温度を示した。その中では、不飽和結合を有する鎖長として炭素数4である $P_{444(3=1)}-\text{Br}$ が最も高い平衡温度を示し (図3, 4.3) かつ融解エンタルピーも $P_{444(3=1)}-\text{Br}$ が最も高い値を示すことが分かった。加えて、これらの準包接水和物の粉末X線構造解析の回折パターンから、 $P_{4444}-\text{Br}$ の場合と同様に斜方晶系の結晶となっていることも明らかとなった。これらの知見から、不飽和結合導入型ホスホニウム塩による準包接水和物は、対応する飽和型ホスホニウム塩と同じ結晶系を維持しつつも、それらの水和物ケージの安定性はやや低下していると考えられる。

次に、脂環構造導入型ホスホニウム塩である $P_{444(1c4)}-\text{Br}$ を用いて調製された準包接水和物の相平衡挙動を調査したところ、対応する飽和型ホスホニウム塩 ($P_{4444}-\text{Br}$) を用いた場合 (平衡温度: 9.3) よりもやや低い水和物生成平衡温度 (図4, 6.4) を示した。これは、不飽和結合型の $P_{444(3=1)}-\text{Br}$ の場合での平衡温度 (4.3) よりも高い温度であった。加えて、この準包接水和物の粉末X線構造解析の回折パターンから、 $P_{4444}-\text{Br}$ の場合と同様に斜方晶系の結晶となっ

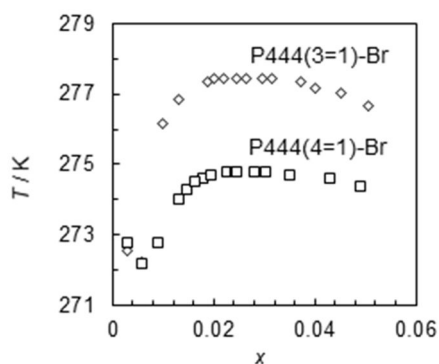


図3. $P_{444(3=1)}-\text{Br}$ および $P_{444(4=1)}-\text{Br}$ を用いた準包接水和物の温度-組成平衡相関図。

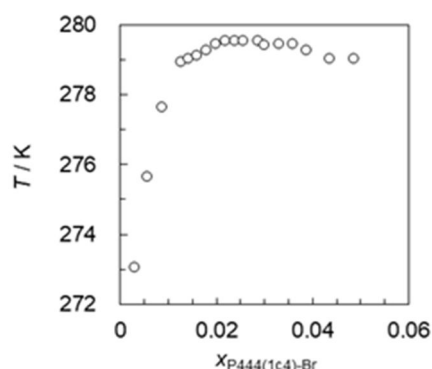


図4. $P_{444(1c4)}-\text{Br}$ を用いた準包接水和物の温度-組成平衡相関図。

ていることも明らかとなった。これらの知見から、脂環構造導入型ホスホニウム塩による準包接水和物は、不飽和結合導入型ホスホニウム塩と同様に、対応する飽和型ホスホニウム塩と同じ結晶系を維持しつつも、それらの水和物ケージの安定性はやや低下していると考えられる。

以上のように、不飽和結合および脂環構造いずれを導入した場合でも、準包接水和物は生成することが分かったが、準包接水和物の生成平衡温度はやや低下することから水和物ケージの安定性はやや低下していると考えられる。ケージの安定性が低下するということはイオン伝導性の向上につながるとも考えられるため、不飽和結合や脂環構造を導入した四級ホスホニウム塩はイオン伝導性を向上させる新たなゲスト物質となる可能性があることも想起させられる。

(3) 準包接水和物のイオン伝導性の評価

準包接水和物の結晶を T 字型セルに成長させ、その両端の電極を用いて 2 端子での交流インピーダンス測定により電気伝導性の評価を行った。図 5 に、 $N_{4444}\text{-Br}$ を用いた準包接水和物結晶について交流インピーダンス測定により得られたナイキストプロットを示す。得られた円弧の内径が、準包接水和物結晶のインピーダンス(抵抗)を示している。このインピーダンス値は、温度が上昇するに伴って増加することが分かった。このインピーダンス値をセル定数を用いて電気伝導率に変換し、その温度依存性を検証するとアレニウス型のプロットとなることも分かっており、典型的なイオン伝導挙動を示すことが明らかとなった。現時点では、可動イオンやイオン伝導のメカニズムの詳細については調査中ではあるが、緩和時間を精査することによって、可動イオンはハライドアニオンよりはプロトン (H^+ または H_3O^+) が主体となっていることが示唆されている。

以上のように、イオン伝導性が発現することがわかり、準包接水和物の学術分野では新しい知見となったと考えられる。四級ホスホニウム塩での検討も進めているが、結晶性に関する技術的問題が完全に解決されておらず、現時点でも条件最適化を行っている。とはいえ、イオン伝導性が明確になったので、ガス包蔵/脱離に伴うインピーダンス変化によるガスセンシングの可能性は高まったと言える。

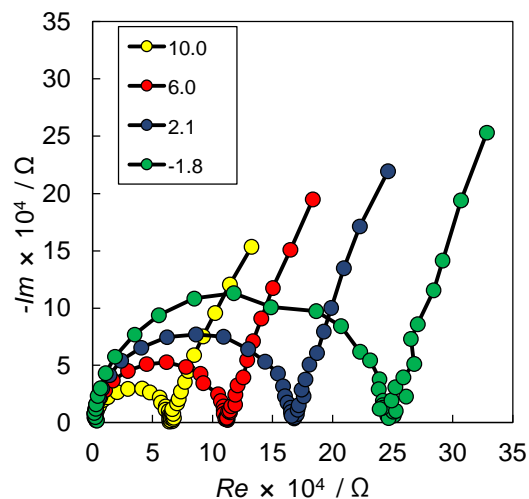


図 5 . $N_{4444}\text{-Br}$ を用いた準包接水和物結晶のナイキストプロット。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 J. Shimada, T. Sugahara,* A. Tani, T. Ueda, R. Tsugaya, K. Tsunashima, T. Hirai	4. 巻 38
2. 論文標題 Effects of halide anions on the electrical conductivity in single-crystalline tetra-n-butylammonium salt semiclathrate hydrates	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 6471-6477
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.4c00161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Shimada, Y. Takaoka, T. Ueda, A. Tani, T. Sugahara,* K. Tsunashima,* H. Yamada, T. Hirai	4. 巻 393
2. 論文標題 Proton Conduction in Tetra-n-butylammonium Bromide Semiclathrate Hydrate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 116188
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ssi.2023.116188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Shimada, M. Shimada, S. Azuma, T. Sugahara,* K. Tsunashima,* T. Hirai	4. 巻 567
2. 論文標題 Peritectic phase behavior of tetra-n-butylphosphonium trifluoroacetate semiclathrate hydrate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 113727
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.fluid.2023.113727	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Azuma, J. Shimada, K. Tsunashima,* T. Sugahara,* T. Hirai	4. 巻 47
2. 論文標題 Effect of introducing a cyclobutylmethyl group to an onium cation on the thermodynamic properties of ionic clathrate hydrate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 231-237
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2nj04361k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Azuma, J. Shimada, K. Tsunashima,* T. Sugahara,* A. Tani, T. Hirai	4. 巻 67
2. 論文標題 Equilibrium Phase Relations and Dissociation Enthalpies of Tri-n-butylalkenylphosphonium Bromide Semiclathrate Hydrates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 1415-1420
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.2c00146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. Shimada, M. Shimada, T. Sugahara, K. Tsunashima, Y. Takaoka, A. Tani	4. 巻 236
2. 論文標題 Phase equilibrium temperature and dissociation enthalpy in the tri-n-butylalkylphosphonium bromide semiclathrate hydrate systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 116514
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ces.2021.116514	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Jin Shimada, T. Sugahara, A. Tani, T. Ueda, K. Tsunashima, T. Hirai
2. 発表標題 Proton conduction in tetra-n-butylammonium bromide semiclathrate hydrate
3. 学会等名 10th International Conference on Gas Hydrates (ICGH10) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嶋田仁, 菅原武, 谷篤史, 上田貴洋, 綱島克彦, 平井隆之,
2. 発表標題 セミクラスレートハイドレート結晶におけるプロトン伝導度のゲストイオン依存性
3. 学会等名 第32回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名	J. Shimada, T. Sugahara, A. Tani, T. Ueda, T. Yamada, T. Okuchi, K. Tsunashima, T. Hirai
2. 発表標題	Proton conduction mechanism in TBAB semiclathrate hydrate obtained by NMR and QENS measurements
3. 学会等名	The 15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (国際学会)
4. 発表年	2023年

1. 発表者名	K. Minamikawa, J. Shimada, T. Sugahara, K. Tsunashima, T. Hirai
2. 発表標題	Effect of functional group in dicarboxylate anions on the latent heat storage properties of semiclathrate hydrates
3. 学会等名	The 15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (国際学会)
4. 発表年	2023年

1. 発表者名	川畑慶悟, 東さくら, 網島克彦, 嶋田仁, 土田裕介, 菅原武, 谷篤史
2. 発表標題	脂環式炭化水素基を有する四級ホスホニウム塩の合成と準包接水和物生成挙動
3. 学会等名	2023年電気化学秋季大会
4. 発表年	2023年

1. 発表者名	嶋田仁, 菅原武, 谷篤史, 網島克彦, 平井隆之
2. 発表標題	ゲストイオンの異なるセミクラスレートハイドレートの電気伝導特性
3. 学会等名	化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年	2023年

1. 発表者名 川畑慶悟, 東さくら, 網島克彦, 嶋田仁, 土田裕介, 菅原武, 谷篤史
2. 発表標題 脂環式炭化水素基を有する4級ホスホニウム塩をゲスト物質とした準包接水和物の熱力学的性質
3. 学会等名 第33回日本MRS年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川畑慶悟, 東さくら, 網島克彦, 土田裕介, 嶋田仁, 菅原武, 谷篤史
2. 発表標題 脂環式炭化水素基を有する四級ホスホニウム塩の合成とイオン性包接水和物の熱力学的特性
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 東さくら, 網島克彦, 嶋田仁, 菅原武, 谷篤史
2. 発表標題 ホスホニウム型準包接水和物の相平衡挙動と蓄熱特性
3. 学会等名 第11回JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東さくら, 網島克彦, 嶋田仁, 土田裕介, 菅原武, 谷篤史
2. 発表標題 四級ホスホニウム型準包接水和物の熱力学特性におよぼすカチオン構造依存性
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Azuma, K. Tsunashima, J. Shimada, T. Sugahara, A. Tani
2. 発表標題 Phosphonium Salts As Potential Guest Substances for Ionic Semiclathrate Hydrates
3. 学会等名 242nd The Electrochemical Society Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東さくら, 網島克彦, 嶋田仁, 菅原武, 谷篤史, 土田裕介
2. 発表標題 ホスホニウム型準包接水和物の熱力学的特性に及ぼすカチオン構造変化の影響
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Tsunashima, S. Hasegawa, H. Akamatsu, Y. Tsuchida, Y. Okuno, H. Yamada
2. 発表標題 Preparation and Physicochemical Characterization of Hydrophilic Alkanesulfonate-Based Phosphonium Ionic Liquids
3. 学会等名 The 1st KOSEN Research International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嶋田仁, 高岡祐太, 菅原 武, 谷篤史, 網島克彦, 山田裕久, 平井隆之
2. 発表標題 単結晶TBABセミクラスレートハイドレートのインピーダンス特性における同位体効果
3. 学会等名 第30回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東さくら, 綱島克彦, 嶋田仁, 菅原武, 谷篤史
2. 発表標題 不飽和型ホスホニウムカチオンをゲストとする準包接水和物の相平衡挙動と結晶構造の解析
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嶋田仁, 山田萌恵, 菅原武, 綱島克彦, 谷篤史, 平井隆之
2. 発表標題 テトラブチルホスホニウムジカルボキシレートからなるセミクラスレートハイドレートの熱力学特性
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東さくら, 綱島克彦, 嶋田仁, 菅原武, 谷篤史
2. 発表標題 準包接水和物のゲスト物質としての不飽和型四級ホスホニウム臭化物の熱力学的特性
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東さくら, 綱島克彦, 嶋田仁, 菅原武, 谷篤史
2. 発表標題 シクロブタン環を有する四級ホスホニウム塩の合成と準包接水和物生成挙動
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東さくら, 網島克彦, 嶋田仁, 谷篤史, 菅原武
2. 発表標題 不飽和型四級ホスホニウムカチオンをゲストとする準包接水和物の調製と熱力学特性
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嶋田大海, 嶋田仁, 菅原 武, 網島克彦, 谷篤史, 鶴我佳代子, 青山千春
2. 発表標題 トリフルオロカルボン酸アニオンがセミクラスレートハイドレートに及ぼす影響
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田仁, 谷篤史, 嶋田大海, 菅原 武, 網島克彦
2. 発表標題 セミクラスレートハイドレートの相平衡と結晶構造の変化に与える四級ホスホニウム塩およびその側鎖の影響
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田仁, 三輪泰大, 嶋田大海, 菅原武, 網島克彦, 佐藤春実, 谷篤史
2. 発表標題 トリブチルアルキルホスホニウムカチオンを内包したセミクラスレートハイドレートの物理化学特性
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田仁, 嶋田大海, 菅原 武, 網島克彦, 谷篤史
2. 発表標題 異なるアルキル鎖を有するホスホニウムプロミドセミクラスレートハイドレートの相平衡挙動
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田大海, 嶋田仁, 菅原 武, 網島克彦, 谷篤史, 鶴我佳代子, 青山千春
2. 発表標題 ホスホニウム型セミクラスレートハイドレートをを用いたガス貯蔵材のデザイン
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田仁, 嶋田大海, 菅原 武, 網島克彦, 谷篤史
2. 発表標題 セミクラスレートハイドレートの平衡温度や潜熱に及ぼすホスホニウムカチオンの影響
3. 学会等名 第9回潜熱工学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高岡祐太, 嶋田仁, 網島克彦, 菅原武, 谷篤史, 山田裕久
2. 発表標題 テトラブチルアンモニウムプロミドからなる準包接水和物の交流インピーダンス特性に及ぼす結晶状態の影響
3. 学会等名 2019年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高岡祐太, 嶋田仁, 網島克彦, 菅原武, 谷篤史, 山田裕久
2. 発表標題 四級オニウム塩をゲストとする準包接水和物の調製と導電特性
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ https://tsunaken.wixsite.com/tsunaken
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	菅原 武 (Sugahara Takeshi)	大阪大学	
研究協力者	谷 篤史 (Tani Atsushi)	神戸大学	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------