

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651127

研究課題名(和文) ナノ空間内の14面体水分子ケージを活用したガス吸蔵の研究

研究課題名(英文) Gas sorption into the nanochannel water cage

研究代表者

松井 広志 (Matsui, Hiroshi)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30275292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)： 相対湿度、圧力を制御するガスハンドリングシステムを立ち上げ、フーリエ変換型赤外分光器用加圧セルを利用してCO₂、N₂、Xeガスの吸蔵実験を行った。ケージ内に存在する水分子の脱水に適した相対湿度を見出した。ナノ空間における水和効果、骨格分子中の電荷サイトによる界面相互作用による電荷の偏りを示唆する新たな赤外吸収バンドを見出した。また、詳細なマイクロ波伝導率と赤外分光実験から、ナノ空間に閉ざされた水分子ネットワークにおけるプロトンとプロトンホールは局所的に歪んだアイゲン型の水和物を形成し、こうしたキャリアは、骨格分子に直接水素結合する水分子の自己解離により生じることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： The gas handling apparatus was made to control relative humidity and pressure inside the pressure cell, which is equipped in our Fourier transformed infrared spectrometer. Employing the system, we tried the experiments on gas sorption of CO₂, N₂, Xe into the 14- and 18-sided cavities consisting of water molecules in the nanochannel. The appropriate relative humidity was determined to dehydrate the water molecules inside the water cage. In spite of infrared inactive molecular vibrations, noble infrared band due to the gas molecule hydrated in the water cage seems to appear, because charge polarization may be induced owing to strong hydrations and interfacial interactions. From the microwave conductivity and infrared spectra, we clarified that proton and protonic hole in the water network form an Eigen-type hydrate with a local distortion. The proton and protonic hole are generated by the self-dissociation of water molecules directly hydrogen bonded to the framework molecule.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ガス吸蔵 ナノ多孔質 水分子 ナノ空間 プロトン伝導 水和物 赤外分光 マイクロ波

1. 研究開始当初の背景

新たな代替エネルギーを目指したガス貯蔵の研究が、ゼオライト、金属有機構造体(MOF)などの高表面積材料において精力的に進んでいる。特に水素の吸蔵は、自動車、ガスタービンによる発電などにおいて、需要が期待される。また、メタンは日本周辺の深海に大量に埋蔵されており、メタンハイドレートを効率的に採掘できれば、日本が資源大国に換わる転機が訪れるかもしれない。採掘だけでなく、同時にガスの安全な輸送、および大量に貯蔵する技術の開発が急がれている。

申請者は、これまで TMA^{3+} (トリメシ酸) と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ (2,2'-ビイミダゾール Co 錯体) からなる分子性ナノ多孔質結晶 $\{\text{Co}(\text{H}_2\text{bim})_3\}(\text{TMA})_{20}\text{H}_2\text{O}\}_n$ (以後 Co-WNT と表記する) のナノチャンネル中に形成された水ナノチューブにおいて、赤外分光実験と、マイクロ波伝導率測定を行ってきた。その結果、水ナノチューブを媒介とした準 1 次元高プロトン伝導性を見出すことができた。この成果は、*J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 79 (2010) 103601 に掲載され、注目論文賞を受賞し、科学新聞(2010年10月22日第3313号第2面)に記事が掲載された。Co を Ru に置き換えた結晶(以下では Ru-WNT 結晶と記述する)の水分子ネットワークも同様に高プロトン伝導体であるが、I 型ガスハイドレートにみられる水分子 14 面体ケージが 1 次元的に連なった特徴的な構造をもつ。しかし、こうした水分子ネットワークをプロトンがどのような水和物を形成し、どのように伝搬するか、分かっていなかった。

一般に、ガスハイドレートは低温高圧下で生成され、かつ、そうした環境下でなければ構造的に不安定となる。一方、Ru-WNT 結晶中のナノチャンネルに内包された水分子 14 面体ケージは、常温常圧で安定している。試料は溶液中で、自己組織化することで水分子、骨格分子を取り込みながら徐々に成長する。こうしてできた 14 面体ケージには、ケージ 1 個当たり 2 個の水分子が内部に含まれる。こうした水分子は第 3 水和圏に分類され、水素結合が第 1, 2 水和圏に比べて弱い。したがって、脱水しやすいはずである。14 面体ケージを構成する水分子を残すように脱水ができれば、ガス分子を内包できる空間が出現するはずである。分子性ナノ多孔質結晶は省エネルギーで合成できるため、ガスを安定的に常温常圧で水和できる環境を整えば、エネルギー問題の観点から重要な貢献ができるはずである。また、ナノ空間にガスを閉じ込めることができれば、ガスポンベのような高圧充填よりも高密度の貯蔵が可能になる。14 面体の水分子ケージはすでに形成済みなので、低圧力におけるガス吸蔵の可能性も期待される。

2. 研究の目的

本研究では、相対湿度、圧力、時間、ガス

の種類をパラメータとして、フーリエ変換型赤外分光器(FT-IR)用ガス加圧セル(加圧セル)を利用してガス吸蔵に向けた基礎研究を試みた。ガス吸蔵にともない、14 面体ケージを形作る水分子の OH 伸縮振動と OH 変角振動に変化が現れるはずである。したがって、ガス分子が 14 面体ケージ中に導入されると、水素結合する水分子間の酸素原子間距離が変化することが期待される。

水分子 14 面体ケージ中に、ガス分子が水和することにより、プロトン伝導性にどのような影響が生じるかにも興味がある。しかしながら、ナノ空間に閉ざされた水分子ネットワークにおいて、どのようにプロトンが移動するか、基礎物性が解明できていない。この機構が分からずして前に進むことができないため、通常の水分子 14 面体ケージについて、マイクロ波伝導率、および赤外分光実験を詳細に研究する必要があった。水分子系を介したプロトン伝導性は、それ自体、センサー応用、神経伝達などとも関係する学際的に重要な研究テーマである。

THF 分子($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)を含む水溶液中で成長させた試料(Ru-WNT(THF)試料)についても研究を行った。この系の水分子ケージは 14 面体から 18 面体に形状が変化し、ケージ内の空間の体積も増加する。合成の際、THF はケージ内に収まっているが、試料が入った水溶液を大気中に放置しておくと、THF が蒸発することが分かっている。THF が抜けた後は、ケージの構造を保ったまま、その内部に水分子が存在することが X 線結晶構造解析から分かっている。ケージ構造の違いにより、ケージの安定性、ケージ中の水分子の脱水に適した相対湿度や、ガス吸蔵の行われやすさなどのように変化するか調べた。

以下、テーマごとに目的を述べる。

- ・ 加圧セルのガス操作を行うためのガスハンドリングシステムを構築する。加圧セル内部の相対湿度の調節は、微小流量用温湿度制御装置で行う。各種ガスに対応した高圧用ガスレギュレータを、ガスハンドリングシステムに接続できるようにする。また、加圧セルの温度を $-5 \sim 30$ の範囲で制御できるようにするため、加圧セルに不凍液を循環させる。
- ・ 水分子 14 面体ケージにおけるプロトン伝導率の起源を、空洞共振器摂動法に基づくマイクロ波測定、および赤外分光スペクトルの研究から明らかにする。

- ・ Ru-WNT 結晶について、二酸化炭素、窒素、キセノンなどのガス吸蔵に適した相対湿度、ガス圧、温度を調べる。次に、同様な実験を、Ru-WNT(THF)試料についても行う。

3. 研究の方法

本研究で取り上げた Ru-WNT の水分子ケージ、および Co-WNT の水ナノチューブの構造を図 1 と 2 に示す。図 1 では、第 1, 2 水和圏の水分子を赤丸、図 2 では第 1 水和圏を赤丸としている。また、図 3 に Ru-WNT(THF)

試料に形成された 18 面体ケージの構造を示す。なお、本研究で使した試料は、すべて東京理科大学・理学部・化学科の田所誠教授から提供を受けた。

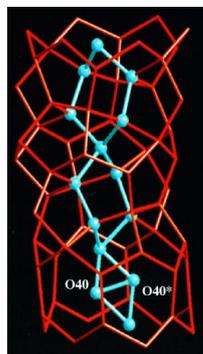


図 1

既存の FT-IR 分光器の試料室内に、加圧セルを設置することで、最高 14 MPa の環境下で赤外域(800 ~ 7800 cm^{-1})の透過スペクトルの計測を可能にした。図 4 に示すように、粉末状の試料を、表面にシリコングリスを塗ったシリコン基板(直径 6mm) 上に、均一にまき散らした。相対湿度とガス圧を調節するガスハンドリングシステムは 1/8 インチのステンレス管を使用して配管を行った(図 5 の左図に示す。右図は加圧セルである)。配管の接続には、スウェージロックの付いたバルブ、および継ぎ手類を用いた。また、安全弁を付けることで、過度の加圧を避け、配管等の破裂などの事故防止対策を施した。加圧することにより、O リングにプリスター現象と呼ばれる破損が多発した。試行錯誤の結果、解決は困難であることから、減圧は時間を掛けて行い、また、1 度加圧を経験した O リングは交換することにした。さらに、実験のたびに、O リング箇所、配管接続部に石鹼水を掛けてガス漏れ試験を行い、爆発事故

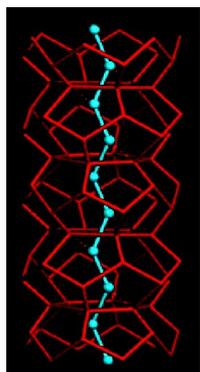


図 2

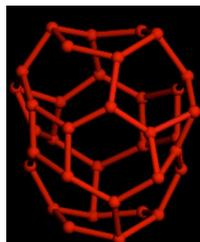


図 3

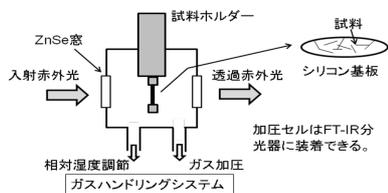


図 4

等起きないように細心の注意を払った。ガスハンドリングシステムには、1 種類のガスボンベのみを、実験ごとに接続するようにした。研究計画の初年度、加圧セル内の相対湿度調節は、所定の塩を溶かした水溶液を利用していた。しかし、この方法ではガス循環が不十分なため加圧セル内の相対湿度が不正確であることが判明した。その状況を改善するために、2 年度目には、微小流量用温湿度制

御装置をガスハンドリングシステムに組み合わせた。相対湿度調節したガスを加圧セルに循環させることにより、正確に相対湿度を調節できるようにした。

マイクロ波空洞共振器摂動法は非接触で、微小な試料の電気伝導率、プロトン伝導率を測定できる。大気圧における実験は、共振周波数 16 GHz の円筒形空洞共振器を利用した。共振周波数が低いほど、共振器サイズが大きくなる。安全性を考慮して、加圧用には、共振周波数 50 GHz の小型銅製円筒形空洞共振器を製作した。円筒部分の写真を図 6 に示す。



図 5



図 6

発信器と検出器から、円筒形空洞共振器までのマイクロ波伝送には矩形導波管を利用した。ガス加圧により円筒形空洞共振器からガス

漏れが起きないようにするため、導波管と共振器の境はテフロンシートと O リングを利用してシールした。これにより、5 MPa まで加圧できるようになった。

マイクロ波発生器の周波数は、2-20 GHz の掃引に限られているため、スーパーヘテロダイン方式を採用することで、50 GHz 付近の計測をできるようにした。また、システムの制御はパソコンで自動計測する。

4. 研究成果

今回ガス吸蔵を試みた試料は、Ru-WNT 結晶と Ru-WNT(THF)結晶の 2 種類の分子性ナノ多孔質結晶である。赤外分光実験では粉末状の試料を、マイクロ波測定では長さ 1 mm 程度の大さめの単結晶試料を使用した。

(1) Ru-WNT 結晶のプロトン伝導特性

ガス吸蔵の研究を着手するにあたり、ナノチャンネル中に閉ざされた水分子ネットワークの構造的特性、および水分子を媒介したプロトン伝導性を十分に抑えておく必要がある。それは、ガス吸蔵による赤外分光スペクトルやマイクロ波伝導率の変化を判断するために必要不可欠だからである。

マイクロ波空洞共振器摂動法に基づき、試料を円筒形空洞共振器内の電場最大の位置に配置して、その内部をほぼ 100%に近い相対湿度に保った。このとき、ナノチャンネルは完全に水和した状態にある。試料の置き方を換えて、水分子 14 面体ケージが連なる c 軸方向、および、それに垂直方向のマイクロ波伝導率を測定することに成功した。図 7 にその結果を示す。図中の赤丸と青色の四角が、それぞれ c 軸方向と、垂直方向のマイクロ波伝導率の温度変化を表す。黒色の三角は共振器内を真空排気して試料を完全に脱水した状態における伝導率の温度変化である。このとき、ほとんど温度変化せず、かつ、マイクロ波伝導率はゼロに近い値になる。つまり、水分子ネットワークを囲む骨格分子は、絶縁体であることが分かる。したがって、水和しているときのマイクロ波伝導率は、水分子の応答であることは明らかである。

図 7 の c 軸方向のマイクロ波伝導率は、熱活性化型の振る舞いを示している。活性化エネルギーは約 0.3 eV であり、以前報告した Co-WNT における値とほぼ等しい。熱活性化型の温度変化の

起源を実験的に明らかにするために、ナノチャンネル中に重水分子で水和した試料についても、 c 軸方向のマイクロ波伝導率測定を行った。その結果を、図 7 の緑色の四角で示す。X 線結晶構造解析から、重水分子においても、水分子とほぼ等価な 14 面体ケージを形成することが分かっている。水分子と重水分子では電気双極子の大きさはほぼ等しい。自由水であればマイクロ波域に水分子双極子に起因した集団励起が観測されるが、同位体効果はほとんど生じない。270 K 付近で比較すると、水分子からなる 14 面体ケージの方が、2.6 倍ほど重水分子からなる場合よりも大きいことが分かる。このことは、マイクロ波伝導率に明確な同位体効果が観測されたことを示している。つまり、プロトン伝導が Ru-WNT の水分子ネットワークを媒介して起きていることの実験的な証拠といえる。ただし、古典的なプロトン伝導の場合は、伝導率の比が 1.4 になるはずだが、それよりも今回の値は大きいため、プロトンが単独で移動するのではなく、水分子ネットワークと絡んだ移動であることを表している。

Ru-WNT の赤外スペクトルには、1600 と 3400 cm^{-1} 付近に、水分子に起因した HOH 変角振動と OH 伸縮振動を観測した。OH 伸縮振動バンドは、3 個のローレンツ曲線で再現できる。最も低波数(3200 cm^{-1} 付近)の成分が、

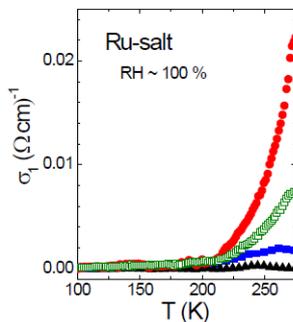


図 7

全体の 60%ほどの積分吸光度を有する。OH 伸縮振動バンドが出現する波数は、水素結合で結ばれた水分子の酸素原子間距離を反映している。X 線結晶構造解析から、約 60%の酸素原子間距離が、2.7~2.8 Å にあることが分かっており、3200 cm^{-1} 付近の吸収バンドの割合と矛盾しない。氷の場合は、2.75 Å であり、この場合も 3200 cm^{-1} 付近に吸収バンドが現れる。

特徴的な吸収バンドを 2200 cm^{-1} 周辺に観測した。このバンドの吸光度は、HOH 変角振動と同程度であり、フェルミ共鳴には帰属できない。さらに、 c 軸方向に平行方向と垂直方向に赤外光を偏光させた実験を行ったところ、2200 cm^{-1} の吸収バンドは平行方向にのみ観測されることが分かった。マイクロ波伝導率から、 c 軸方向はプロトン伝導が起きる方向であり、2200 cm^{-1} のバンドがプロトン移動に関係することを示している。

水分子に関する 2200 cm^{-1} の吸収バンドは OH 伸縮振動に帰属することができる。14 面体ケージを構成する水分子の酸素原子間距離は 2.7 Å 以上ある。しかし、2200 cm^{-1} の OH 伸縮振動バンドの出現は、2.56 Å という狭い酸素原子間距離の存在を証拠づけている。水分子ネットワーク中で、伝導に寄与するプロトンが配置することで、その周辺に水素結合する水分子が引きつけられ、局所的に歪むことを示している。これは、正電荷をもつプロトンが水分子をまとった、いわゆるプロトン水和物の出現を表している。プロトン

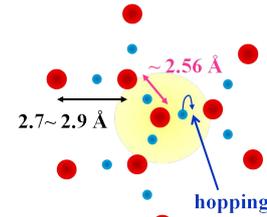


図 8

水和物には、アイゲン型とツンデル型の 2 タイプが提案されている。解析の結果、プロトンは 2.56 Å 離れた 2 つの酸素原子の中心位置から 0.25 Å だけ離れた等価な 2 点に配置できることが分かった。この結果から、図 8 のようなアイゲン型のプロトン水和物($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$)と同定できた。

それでは、プロトンはどこから来たのだろうか？ 試料提供者の田所らは、中性子線結晶構造解析を行い、骨格を形成するトリメシンのカルボキシレート(COO^-)に水素結合する水分子を観察した。この水素結合に寄与する水分子の水素原子の位置は特定することができた。しかし、この水分子のもう一方の水素原子は揺らぎが大きいと観測できなかった。このことは、この水分子からプロトンが自己解離する傾向が強いことを示している。プロトンが自己解離すると、OH が残ることになるが、カルボキシレートの負電荷と反発することになる。周りにある水分子からプロトンを受け取ることで、水分子に戻り、負電荷をもつプロトンホールが放出されることになる。結局、プロトンとプロトンホー

ルが同時に生成されることが分かった。

ナノチャンネル中で、水分子ネットワークが安定化される原因についても調べた。分子性ナノ多孔質結晶が有するナノチャンネルは親水性である。その起源は、負電荷を帯びたカルボキシレート、正電荷をもつ Ru^{3+} イオンによる。前者は直接水分子に結合するが、後者はクーロン場を介して間接的に水分子に影響を与える。こうした静電的なクーロン相互作用は、水分子間に作用する水素結合を増強する働きをもつ。こうした相互作用を、界面相互作用と呼んでいる。ナノチャンネルは基本的に6回対称な場を提供しており、 c 軸に対して垂直な面内に対しては、ほぼ等方的である。高次の水和殻ほど界面相互作用は減少することが期待できるが、規則性が発達した水分子系が実現していることから、その影響は十分に及んでいることになる。よりナノチャンネルが狭い分子性ナノ多孔質結晶 $\{\text{Co}(\text{H}_2\text{bim})_3\}(\text{TATC})\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ についても、異方的な界面相互作用の研究に着手した。界面相互作用は、ナノ空間の機能性、或いはプロトン伝導を利用したデバイス作りに役立つだろう。

(2) Ru-WNT 結晶と Ru-WNT(THF)結晶の相対湿度依存性とプロトン伝導性

赤外分光スペクトルから、Ru-WNT 結晶中に内包された水分子は、相対湿度 80%以下では徐々に脱水が始まるということが分かった。Ru-WNT(THF)結晶における赤外スペクトルの相対湿度変化も測定した。3500 cm^{-1} 付近に出現する OH 伸縮振動は、相対湿度 50%以上では積分吸光度に変化がなく、脱水が起きないことが分かった。50%以下では積分吸光度が減少するため、脱水が起きる。しかし、相対湿度 15%においても、OH 伸縮振動が観測されることから、骨格壁への水和が Ru-WNT 結晶に比較して強いことが分かった。HOH 変角振動バンドは、50%までは観測されるが、それ以下の相対湿度では強度が減少するために、明確な吸収ピークを観測できない。

Ru-WNT(THF)結晶の OH 伸縮振動バンドは、3530 と 3640 cm^{-1} に共鳴周波数をもつ 2 つのローレンツ曲線で再現できる。3530 cm^{-1} の成分が 6 割近くを占める。これとは対照的に、Ru-WNT の場合には、3300 cm^{-1} のバンドのウェイトが最も大きい。この相違は、Ru-WNT(THF)結晶では、単に水分子が増えてケージが大きくなるだけでなく、酸素原子間距離も増加することを意味する。3640 cm^{-1} の成分が、相対湿度 50%以下で、急速に減少することから、主にケージの内部に含まれる水分子に関係することが分かった。

以上のことから、ケージの内部にある水分子を取り除くには、Ru-WNT 結晶、Ru-WNT(THF)結晶で、相対湿度をそれぞれ 80%、50%程度に調節して行うとよいことが分かった。

Ru-WNT 結晶と Ru-WNT(THF)結晶のマイ

クロ波伝導率を比較すると、両者の活性化エネルギーはほぼ同じ 0.3 eV だが、後者の伝導率は 270 K 付近で約半分程度に低下する。自己解離の具合に多少の変化が生じたのかもわからないが、酸素原子間距離の増加により、プロトンの周りに励起される局所的な歪みが入り辛くなったと考えられる。また、Ru-WNT(THF)結晶における 2200 cm^{-1} 付近のバンドは、Ru-WNT 結晶に比べてブロード化しており、プロトン水和物の移動は妨げられる結果を示している。

(3) ガス加圧下における赤外分光とマイクロ波実験

ケージサイズが大きい Ru-WNT(THF)結晶について、二酸化炭素ガスを吸蔵させる試みをまず行った。相対湿度 70%で、最高 4 MPa まで加圧した環境下で実験を行った。二酸化炭素の分子振動、その高調波などに起因する強い強度の吸収バンドが多数観測された。水分子の OH 伸縮振動バンドにも重なって現れるため、水分子の状態変化をこのバンドから調べることはできなかった。1600 cm^{-1} 付近のスペクトルに注目すると、3 MPa 以下では吸収バンドを見出すことはできないが、4 MPa にすると明確な吸収バンドが出現する。OH 伸縮振動バンドの積分吸光度には増加する傾向は見出せないため、ケージ内の水分子数が増加することは考えられない。今のところ原因はよく分からないが、ケージ中に二酸化炭素分子が取り込まれたことにより、水和効果による束縛を強く受けることで二酸化炭素の C=O に電荷の偏りが生じ、気体では赤外不活性な振動モードが活性化され、新たな吸収バンドが成長した可能性が考えられる。Ru-WNT 結晶についても同様な実験を行ったが、1600 cm^{-1} 付近には吸収バンドの成長は観測されず、ケージ内に二酸化炭素分子が取り込まれ難いことが分かった。この結果は、ケージのサイズと形状が二酸化炭素の吸蔵に関係することを示唆している。マイクロ波測定についても、二酸化炭素ガスで加圧した環境下で試みたところ、プロトン伝導率に低下がみられた。現状では室温だけの実験に限られるため、冷却することで、活性化エネルギーがどのように変化するか研究する必要がある。そうすれば、二酸化炭素分子水和物が、プロトン水和物の形成に対して、どのように影響するか分かるはずである。

研究計画 2 年目の中盤から、窒素ガスを用いたガス吸蔵の実験も試みた。一般に、窒素ガスハイドレートは、二酸化炭素に比べてより低温高圧が必要であるが、冷却実験、および微小流量用温湿度制御装置の扱いに習熟するために安全性の高いガスを選んだ。-5 ~ 20 °C で、最高 8 MPa の圧力下で実験を行った。温度を一定に保ち、ガス圧をレギュレータで階段状に増加させた。各圧力で数時間保持してスペクトルの変化を観察したが、特に明確な変化は見出せなかった。ナノ空間中に、

窒素ガスを閉じ込めることで、本来赤外不活性な N-N 振動が、水素結合等により電荷の偏りが生じることで活性化されることが報告されている。加圧セル内にわずかに大気中の二酸化炭素ガスが混じるために、その分子振動に重なってしまうが、2300 cm⁻¹ 付近のバンドがわずかな変化を示す。これは、ガス吸蔵を示唆する結果である。ガスがナノ空間に閉ざされることにより、水和効果、および界面相互作用が働くことで、赤外活性化される分子振動モードが存在することは、ガス吸蔵全般の研究にとって大変有益である。

予備的な実験ではあるが、年度末キセノンガスの吸蔵を試みた。キセノンガスは高価なため、加圧することはできず、キセノンガスと、相対湿度を調節した空気の混合ガスを加圧セル内に封入した状態で赤外分光実験を行った。室温だけの実験であり、顕著なスペクトル変化を見出すまでには至っていない。今後継続して、温度、および相対湿度を変化させて、水分子の分子振動、並びにマイクロ波伝導率の変化を実験する。そして、キセノン水和物とプロトン水和物がどのように関連するかを明らかにするつもりである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

H. Matsui, Y. Suzuki, H. Fukumochi, and M. Tadokoro, Defect Dynamics of the Dipole Ordered Water Chain in a Polar Nanochannel, *Journal of The Physical Society of Japan* **83** 巻, p. 054708 (10 ページ), 2014 年。(査読有)

H. Matsui, Dynamics of protonic transport through the nanochannel water in molecular porous crystals, *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* **4** 巻, pp.4-4, 2013 年。(査読有)

H. Matsui and M. Tadokoro, Eigen-like hydrated protons travelling with a local distortion through the water nanotube in new molecular porous crystals {[M (H₂bim)₃](TMA) · 20H₂O}_n (M = Co, Rh, Ru), *The Journal of Chemical Physics* **137** 巻, p. 144503 (10 ページ), 2012 年。(査読有)

H. Matsui and M. Tadokoro, Proton dynamics in water nanotube of new molecular porous crystal, *Key Engineering Materials* **508** 巻, pp. 257-260, 2012 年。(査読有)

S. Yamanaka, K. Umemoto, Z. Zheng, Y. Suzuki, H. Matsui, N. Toyota and K. Inumaru, Preparation and superconductivity of intercalation compounds of TiNCl with aliphatic amines, *Journal of Materials Chemistry* **22** 巻, pp. 10752-10762, 2012 年。(査読有)

[学会発表](計 10 件)

H. Matsui, Dynamics of protonic transport through the nanochannel water in molecular porous crystals, 3rd International Conference on

Nanotek&Expo (Nanotek-2013), 2013 年 12 月 2 日、ラスベガス、アメリカ。(招待講演)

松井広志、ナノ細孔中水分子鎖の高周波伝導ダイナミクス、第 39 回固体イオニクス討論会、2013 年 11 月 21 日、熊本。

岩本慧、望月大、長田師門、朝倉裕介、黒田一幸、松井広志、低次元シリケート CsHSi₂O₅ のテラヘルツ時間領域分光、日本物理学会秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学。

松井広志、鈴木雄太、福持裕之、田所誠、ナノ細孔に内包された水分子チェーンの伝導ダイナミクス、日本物理学会秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学。

本田恭平、濱野雄広、田所誠、松井広志、分子性ナノ多孔質結晶におけるプロトンと水分子の低周波応答、日本物理学会秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学。

福持裕之、松井広志、田所誠、新規レニウム錯体におけるプロトンと電子の電磁波応答、日本物理学会秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学。

松井広志、ナノ空孔中プロトンの高周波伝導ダイナミクス、第 63 回固体イオニクス研究会、第 16 回超イオン導電体物性研究会、2013 年 7 月 11 日、日立。(招待講演)

H. Matsui, A. Sugawara, J. Fujikake, M. Tadokoro, Proton conduction and NH₄⁺-Intercalation effect in water nanotube of molecular porous crystal, 17th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC17), 2013 年 5 月 13 日、仙台。

松井広志、藤掛洵朗、田所誠、分子性ナノ多孔質結晶 {[M(H₂bim)₃](TMA) · 20H₂O}_n (M = Co, Ru, Rh) のプロトン伝導、日本物理学会秋季大会、2012 年 9 月 18 日、横浜国立大学。

H. Matsui, Proton conducting mechanism in water nanotube of new molecular porous crystal, 16th Solid State Protonic Conductor Conference (SSPC16), 2012 年 9 月 12 日、グルノーブル、フランス。

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://ldp.phys.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松井 広志 (Matsui Hiroshi)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号： 30275292

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし