

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03851

研究課題名(和文)人工ガスハイドレートと電解質ナノ流体の分子化学

研究課題名(英文)Molecular Chemistry of Electrolytic Nano-fluids and Artificial Gas Hydrate

研究代表者

田所 誠 (Tadokoro, Makoto)

東京理科大学・理学部第一部化学科・教授

研究者番号：60249951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子性細孔をもつナノポーラス結晶中で安定化された巨大な1次元水ナノクラスターにメタンやXeなどを閉じ込めると、室温でもガスハイドレートを形成し、20気圧ぐらいの高圧では、ハイドレートの中に多量のXeやメタンのガスを可逆的に吸蔵できることが分かった。一方、ナノ細孔中の水クラスターに電解質イオンを導入すると、そのイオン伝導性はバルクの水溶液と同じぐらい高くなり、恐らくナノ細孔中を規則正しくイオンが並んだことによるコヒーレントな相互作用が発現するものと考えている。

研究成果の概要(英文)：The 1-D water nanotube-like cluster (WNT) stabilized by channel pores in a nanoporous molecular crystal can confine some gases as methane and xenon. Their WNT forms a gas hydrate stabilized even at room temperature and in the high pressure. At ~20 atm, we have found that they reversibly can take and release a great deal of methane and xenon gas. Meanwhile, when the electrolytic ions are confined to WNT, the ionic conductivity is as high as that in bulk aqueous solution. That is the reason why the coherent interaction would be probably caused of the electrolytic ions with 1-D regular arrays.

研究分野：錯体科学

キーワード：nanoporous crystal water cluster gas hydrate methane hydrate nanofluidics ionic conductivity Solid-state NMR nanoporous crystal

1. 研究開始当初の背景

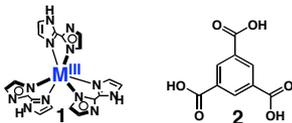
分子で作られた親水性ナノ細孔に閉じ込められた水分子クラスターは、階層的な構造をもち、Xe や CH₄ の加圧で、室温でも安定なガスハイドレート構造をとることが明らかになった。これは、疎水性のカーボンナノチューブなどに閉じ込められた水クラスターではハイドレート構造をとらないため、室温で安定な水素ハイドレートなどの創成を目指すものである。また、このような分子性ナノ細孔に閉じ込められた水クラスターは電解質イオンを導入することで、単結晶のためコヒーレントなイオン伝導を起こす可能性がある。このような“Nanofluid”の分野に関連して、ナノ細孔を通るイオン伝導性を構造科学的に解明することを提案した。

2. 研究の目的

親水性分子多孔質結晶内部に安定化された水のハイドレートクラスターにエネルギーガスなどの気体を可逆的に貯蔵させると共に、この階層的水クラスターを通した水溶液中の電解質イオンの伝導を調べることを目的にあげた。

3. 研究の方法

分子性ゼオライトとして、[Ru^{III}(H₂bim)₃]³⁺ (H₂bim: 2,2'-biimidazole) (1)と TMA³⁻ (trimesate) (2) から作られる単結晶 [[Ru^{III}(H₂bim)₃](TMA)]_n (3) は、ある条件で 3 次元的なナノ多孔質骨格へ水素結合し、内部に巨大な 1 次元ナノチューブ型の水クラスター (Water Nanotube: WNT) を安定化することが分かった。この階層性のある水クラスターの中心部分の水分子は、他の水分子よりも抜けやすく、湿度を 55%RH に調製することで取り除くことが可能である。この中空構造をもつ水クラスターの中へ Xe、および CD₄ の圧力を約 4~12 atm かけ、固体の ¹²⁴Xe-NMR や ²H-NMR を

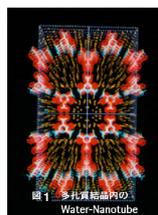


測定することで、その気体の運動挙動を明らかにして、ガスを導入できるか否かを判断した。一方、電解質イオンの導入では、水溶液中で各種濃度に溶かした NMe₄Cl, HNMe₃Cl, H₂NMe₂Cl, H₃NMeCl, NH₄Cl, などの一連のアンモニウムイオンや KCl, NaCl, Mg₂Cl₂ などの、通常の電解質塩を溶かして、単結晶を成長させるか、水のみを含むものを電解質水溶液に浸すことで取り込ませることに成功した。

研究成果

(1) 中空構造をもつ水ナノチューブクラスター (WNT) の創成

[[Ru^{III}(H₂bim)₃](TMA)]_n の組成式をもつ分子性ナノ多孔質結晶は水素結合で連結された 2 次元シート構造を積層し、水クラスターの入る空孔を作っている。しかし、THF 共存下で単結晶を組み上げると 3 次元的な水素結合ネットワーク構造をとり、中心付近に THF の分子を取り込んだ人工 THF ハイドレートを構築することが分かった。



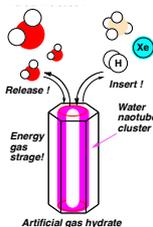
この単結晶を湿度 55%RH 下・常温常圧で静置しておくとも THF のみ希散して、中空構造をもつ WNT が安定に単離された。この構造は 243 K で凝固-融解の相転移挙動をもつことが分かった。低温では X 線結晶構造解析により、その中空構造を確認することに成功したが、室温でも同様な構造が得られ、構造水としての挙動が現れているものと考えている。

(2) 人工クラスレートハイドレートの創成

この中空構造をもつ WNT は、種々の有機溶媒の共存下で、再結晶したり、つけ込んだりすることで、人工的なクラスレートハイドレート (CH) を合成することに成功した。この中空構造が構築する CH の構造単位は、天然には存在しない “4⁶7³” 型のクラスター構造をもち、このカゴ型のクラスターの空孔部分は、種々の有機溶媒を取り込むことが分かった。面白いことに THF や MeOH のような親水性の溶媒では CH クラスター構造との水分子との交換が NMR によって観測されるが、ヘキサンのようなものは温度変化しても水分子の交換は起こらなかった。これはミクロの疎水性・親水性相互作用を示しているものと考えている。

(3) 固体 ¹²⁴Xe-NMR による Xe ガスの取り込みと ¹H-NMR による CD の取り込み

中空構造を有する WNT に気体分子の導入を試みた。55%RH で処理した結晶と Xe ガスまたは CD₄ ガスを φ = 5 mm のガラスキャピラリー管に導入し、液体窒素で凍結させて、焼き切ってサンプリング試料とした。それぞれ固体の ¹²⁴Xe-NMR または ¹H-NMR を用いて、その動的挙動を解析した。¹²⁴Xe-NMR では、Xe ガス自身のシフト値で管内の圧力を見積もることができる。6.5 atm で 225 ppm の



低磁場のところに Xe ハイドレートに由来するピークが観測された。これら CH に取り込まれた Xe は、低温で WNT が凝固するにつれて増加してくる。~11 atm では単位クラスターあたり 4 つの Xe が最高だが、~25 atm のような高圧では 249 ppm に観測された積分値が 20 原子以上になることが分かった。WNT 構造も同時に変形して取り込み能を増加していた。一方、CD₄ の ¹H-NMR による測定では、やはり CD₄ ガスの部分 (-7.1 ppm) と異なるところ (16.7 ppm) にピークが現れており、ちょうど WNT の凝固温度で激しくブロードニングしていた。このピークが CH に吸収された CD₄ であると考えている。室温付近でも吸着が観測されることから、室温でも安定なメタンハイドレートを形成しているものと考えている。(但し、取り込み量は少ない)

(4) 電解質 NH₄Cl および NMe₄Cl 水溶液を取り込んだ WNT の構造と伝導性

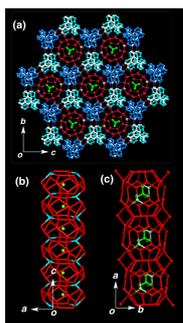


図2 WNTの中に取り込まれた電解質水溶液の結晶構造

分子多孔質結晶によって安定化された WNT に電解質を導入して、そのイオン伝導度を測定することを目標に挙げた。通常のパルクの電解質溶液は 3 次的にイオンが動けるために、1 次元ナノ細孔で閉じ込められたイオン系では、伝導度が低下することが予想された。しかし、実際のイオン伝導度はバルクの伝導と同じぐらい増加している。

NH₄Cl と NMe₄Cl の電解質イオンを導入した結晶は、それぞれ異なった WNT 構造をもつことが分かった。水素結合性の NH₄⁺ カチオンをもつ NH₄Cl では、図 2(a) のように WNT に NH₄⁺ が水素結合したネットワーク構造をもち、Cl⁻ イオンは中心部分の空孔に位置していた。一方、NMe₄Cl では図 2(b) のように NMe₄⁺ カチオンが中心の空孔に位置しており、Cl⁻ イオンが外側の水クラスター部分に水素結合していることをもっていた。NMe₄Cl を導入した結晶の場合、室温で交流伝導度が 2.6×10^{-3} S/cm となった。 -25°C から 50°C までの伝導度の測定では、3 種類の活性化エネルギー E_a に別れており、 -10°C までは 1.47 eV と明らかに大きな E_a をもつが、 25°C までは 0.32 eV と Gröttuss 機構の伝導性を示唆しているが、これより高温側では 0.084 eV とプロトン伝導よりも E_a が低く、移動しやすいキャリアを持っていることが分かった。この高温側で現れている伝導メカニズムが、プロトン移動よりも速いイオン伝導であると考えている。WNT 中を 1 次元にすき間なく配列した NMe₄⁺ あるいは Cl⁻ イオンがコヒーレントの伝導に参与しているものと考えている。

(5) KCl を導入した直流伝導度の測定

KCl や NaCl などはよく知られた電解質塩であるが、溶液中の直流イオン伝導度の標準物質として使われることが知られている。KCl (1M・ 25°C) で、 20 mS/cm である。通常、イオン伝導度は濃度に対してある程度比例するが、希薄溶液中では一定になることが知られている。本研究で用いた $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3(\text{TMA})_n]$ の多孔質結晶に KCl 水溶液につけ込むことで KCl を導入し、その直流伝導度を測定することに成功した。セル使用に関しては、自分たちで設計している。その結果、1M KCl 水溶液を導入した多孔質結晶は、

12.9 mS/cm の伝導をもつことが分かった。これは $2\sim 3\text{ nm}$ の空孔サイズをもつメソポーラス

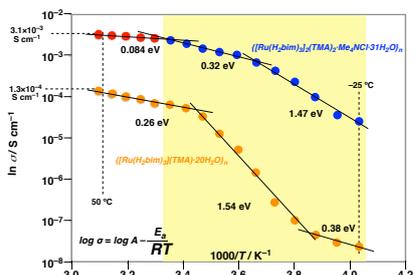


図3 NMe₄Cl を含んだWNTのイオン伝導度の温度変化

シリカでは、 0.14 mS/cm (*Lab on a Chip*, 16-

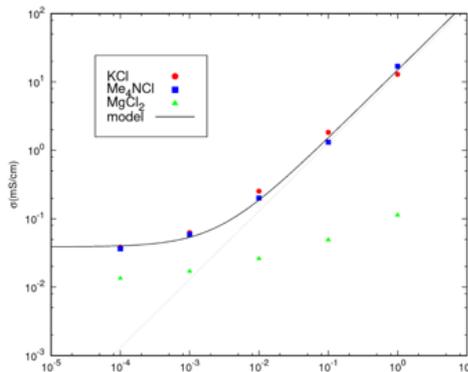


図4 電解質の濃度変化による直流伝導度変化

19(2016), 3824)や $\sim 6.7\text{ nm}$ の空孔サイズのメソポーラスカーボンでは 0.14 mS/cm (*JACS*, 136, (2014), 35) に比較して 2 桁も大きい値であった。さらに、大きな伝導度を示すイオンがないかどうか、あるいはこのように速くイオンが動ける伝導性メカニズムについて実験していきたいと考えている。

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 10 件)

- “親水性一次元ナノ細孔中の水クラスターの抜けやすい水”, 田所誠, 日本結晶学会誌 (Journal of Crystallographic Society of Japan), 59, 275-276, 2017 (査読有) doi.org/10.5940/jcersj.59.275
- “Possible Tomonaga-Luttinger spin liquid state in the spin-1/2 inequilateral diamond-chain compound K₃Cu₃AlO₂(SO₄)₄”, M. Fujihala, H. Koorikawa, S. Mitsuda, K. Morita, T. Tohyama, K. Tomiyasu, A. Koda, H. Okabe, S. Itoh, T. Yokoo, S. Ibuka, M. Tadokoro, M. Itoh, H. Sagayama, R. Kumai & Y. Murakami, *Sci. Rep.* 7, 16785(1-9), 2017 (査読有) DOI:10.1038/s41598-017-16935-9
- “Analyses of sizable ZFS and magnetic tensors of high spin metallocomplexes”, T. Yamane, K. Sugisaki, T. Nakagawa, H. Matsuoka, T. Nishio, S. Kinjyo, N. Mori, S. Yokoyama, C. Kawashima, N. Yokokura, K. Sato, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Toyota, D. H. Dolphin, W. C. Lin, C. A. McDowell, M. Tadokoro and T. Takui, *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.* 19, 24769-24791, 2017 (査読有) DOI: 10.1039/c7cp03850j
- “Energy-Storage Applications for a pH Gradient between Two Benzimidazole-Ligated Ruthenium Complexes That Engage in Proton-Coupled Electron-Transfer Reactions in

Solution”, D. Motoyama, K. Yoshikawa, H. Ozawa, M. Tadokoro, and M. Haga, INORG. CHEM. 56, 6419-6428, 2017(査読有)DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00518

5. “Synchronized Collective Proton-Assisted Electron Transfer in Solid State by Hydrogen-Bonding Ru(II)/Ru(III) Mixed-Valence Molecular Crystals”, M. Tadokoro, H. Hosoda, T. Inoue, A. Murayama, K. Noguchi, At. Iioka, R. Nishimura, M. Itoh, T. Sugaya, H. Kamebuchi, and M. Haga, INORG. CHEM. 56, 8513-8526, 2017(査読有)DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01256

6. Dipole-Driven Self-Organization of Liquid-Crystalline N-Heteroacene Derivatives Showing Redox-Properties, Chem. SELECT, 2, 300-303 (2017) K. Isoda, I. Kawamoto, A. Seki, M. Funahashi, and M. Tadokoro, 審査有 DOI: 10.1002/slct.20160190

7. Proton Conduction through the Nanochannel Water in Weak-Acidic Nanoporous Crystals [Cu₂(phen)₂(AcO)₂(H₂O)₂][Al(OH)₆Mo₆O₁₈]^{M+}(nH₂O) (M⁺ = H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺) SOLID STATE IONICS, 285, 165-169 (2016), H. Matsui, M. Tadokoro 審査 doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.020

8. D_{3h}-Symmetric Porphyrin-Based Rigid Macrocyclic Ligands for Multicofacial Multinuclear Complexes in a One-Nanometer-Sized Cavity, Chem. Eur. J., 21, 11745-11756 (2015) Y. Ohkoda, A. Asaishi, T. Namiki, T. Hashimoto, M. Yamada, K. Shirai, Y. Katagami, T. Sugaya, M. Tadokoro, A. Satake, 審査有 DOI: 10.1002/chem.201501854

9. Liquid-Crystalline and Electronic Properties of Racemic-Alkoxy Chains-Substituted Tetraazaphthalene, MOL. CRYST. LIQ. CRYST., 615, 70-77 (2015) T. Abe, M. Matsuzaka, K. Isoda, M. Tadokoro, 審査有 DOI: 10.1080/15421406.2015.1066963

10. Transpiration of Water Molecules through Molecule-Based Porous Crystals with One-dimensional Nanochannels, Bull. Chem. Soc. Jp., 88, 1707-1715 (2015) M. Tadokoro, T. Suda, T. Shouji, K. Ohno, K. Honda, A. Takeuchi, M. Yoshizawa, K. Isoda, H. Kamebuchi and H. Matsui, 審査有 doi.org/10.1246/bcsj.20150285

[学会発表](計 64 件)招待講演 6 件含

1. 第 17 回ガスハイドレート産業創出イノベーション講演会 (第 18 回メタンハイドレート研究アライアンス講

演会) ガスハイドレートに関する最近の基礎物性研究, 産業技術総合研究所 臨海副都心センター本館 4 階 第 1 会議室 (つくば) 田所 誠, 2017 年 3 月 21 日

2. S5-03 Anomalous Water Molecules and Mechanistic Effects of Water Nanotube Clusters Confined to Molecular Porous Crystals, The 66th JSCC Symposium Fukuoka University, Fukuoka, 2016 年 9 月 10 日~12 日, M. Tadokoro

3. Anomalous Water Molecules and Mechanistic Effects of Water Nanotube Clusters Confined to Molecular Porous Crystals, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, Borneo Convention Center

Kuching, Malaysia, 2016 年 8 月 15 日~20 日, M. Tadokoro

4. 2851 - Anomalous water molecules and mechanistic effects of water nanotube clusters confined to molecular porous crystals, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015) Honolulu Convention Center (Hawaii) America, 2015 年 12 月 15 日~20 日, M. Tadokoro

5. 分子性ナノ多孔質結晶に閉じ込められた巨大水クラスター, 錯体化学若手の会 夏の学校 2015, 会場セントコア山口 (山口) 2015 年 8 月 6 日~8 日, 田所 誠

6. 分子性多孔質結晶に閉じ込められた水クラスターの科学, 第 6 5 回錯体化学会討論会 シンポジウム S6, 奈良女子大学 (奈良) 2015 年 9 月 21 日~21 日, 田所 誠

[図書](計3件)

1. 理工系の基礎, 教養化学丸善出版株式会社, 教科書, 田所 誠他 教養化学編集委員会, 2016 年 8 月 30 日

2. 親水性準 1 次元ナノ細孔に閉じ込められた水の奇妙な振る舞い, 月刊「理大フォーラム」単著 2017 年 8 月 20 日, 田所 誠

3. プロトン共役型電子移動錯体の単結晶中性子構造解析, 中性子産業利用推進協議会季報「四季」第 28 号, 調査報告書, 単著, 2015 年 9 月 25 日, 田所 誠

[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://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tadokoro/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

田所 誠 (TADOKOR Makoto)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：60249951

(2)研究分担者

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

(3)連携研究者

磯田 恭祐 (ISODA Kyouzuke)

東京理科大学・理学部・助教

研究者番号：20568620

(4)研究協力者

鈴木 陽 (YOU Suzuki)