

疎水性ナノチャンネルにおける

水分子の一次元水素結合鎖の構築とプロトン伝導

(阪大院理¹, 阪大博物館², 京大院理³, 東京電機大工⁴)中西 亨¹, 上田 貴洋^{1,2}, 小林 広和³, 森 孝則¹, 飯嶋 彩⁴,
宮久保 圭祐¹, 石丸 臣一⁴, 江口 太郎^{1,2}

【序】 Tris(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene (C₁₈H₁₂N₃O₆P₃) (以下 TPP と略す)と Tris(ethylenediamine)cobalt(III)chloride ((±)-[Co(en)₃]Cl₃) の結晶はいずれも細孔径がおよそ 0.5 nm の均一な疎水性一次元ナノチャンネルを形成する。これらの一次元チャンネルはさまざまな有機分子を包接することが知られており、機能性分子の一次元配列のためのテンプレートとして期待されている。我々はこれまで有機ラジカルによる一次元スピン鎖の構築に成功している[1]。さらに、プロトン輸送や誘電特性のスイッチング機能が期待される水素結合性分子の一次元配列を目指している。本研究では、水素結合性分子の中で最も典型的な水分子を取り上げ、これらのホスト物質のナノチャンネルによる一次元水素結合ネットワークの構築を試みた。もし、このようなネットワークが形成されれば、巨視的性質としてバルクの水とは異なる高いプロトン伝導率を発現する可能性が期待される。そこで、TPP および(±)-[Co(en)₃]Cl₃ の粉末試料について、温度と相対湿度を制御した環境下において電気伝導率を測定し、水分子による一次元水素結合ネットワークの形成とプロトン伝導機構について考察した。

【実験】既報[1,2]に従って合成した TPP と(±)-[Co(en)₃]Cl₃ の粉末試料を円盤状のペレットに加工し、電極として金ペーストを塗布して複素インピーダンス法によって電気伝導率を測定した。測定電極は疑似 4 端子法を用いた。測定周波数は 4 Hz - 1 MHz で、温度および湿度調整ができる環境で行い、伝導率の温度および湿度依存性を調べた。

【結果と考察】

1) TPP が示す伝導率の湿度依存性

298 K で相対湿度 0%のもとに置かれたゲストフリーの TPP は非常に大きな抵抗を示したため、既存の装置では有限の抵抗値を測定できなかった。一方、相対湿度 95%では、吸着時間とともに抵抗が減少し

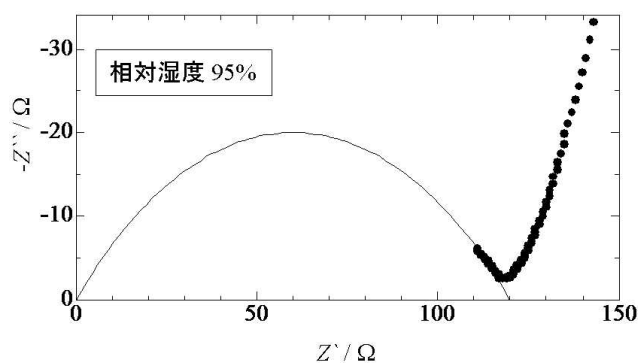


図1 TPP に対するコール・コールプロット

定の値で飽和した。飽和に達したときのコール・コールプロットを図1に示す。複素インピーダンスの高周波数部分を外挿して求めた電気伝導率は $8.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。これは代表的なプロトン伝導体である Nafion 117 [3]が示す値 $7.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ に匹敵する高い値である。図2はTPPが示す伝導率の湿度依存性である。相対湿度とともに伝導率も高くなる。また、伝導率は相対湿度の増減に対して可逆的に応答した。これから、TPPが示す伝導率は、TPP細孔へ吸着した水分子が関与するプロトン移動によって支配されていることが示唆される。TPPの細孔構造と高いプロトン伝導性を考慮すると、TPPの一次元細孔内において水分子の一次元水素結合鎖が構築されている可能性が高い。

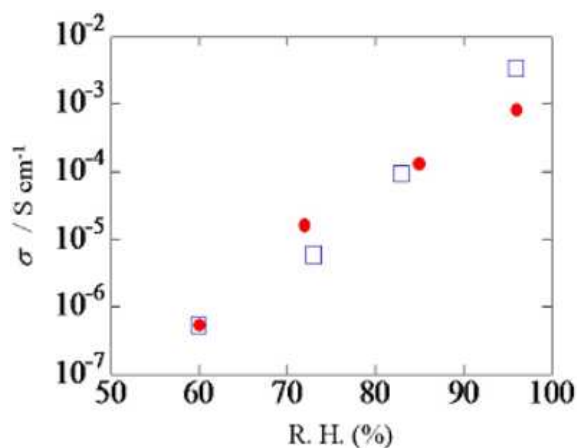


図2 TPPが示す電気伝導率の湿度依存性
加湿方向での測定値(●)と除湿方向での測定値(□)

2) (±)-[Co(en)₃]Cl₃ が示す伝導率の湿度依存性

(±)-[Co(en)₃]Cl₃ 粉末試料についても、相対湿度 96%において比較的高い伝導率が観測された ($7.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)。これは 293 K におけるバルクの水の伝導率 $5.5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ と比べると 2 桁ほど大きな値である。(±)-[Co(en)₃]Cl₃ が示す伝導率の相対湿度依存性を図3に示す。TPPと

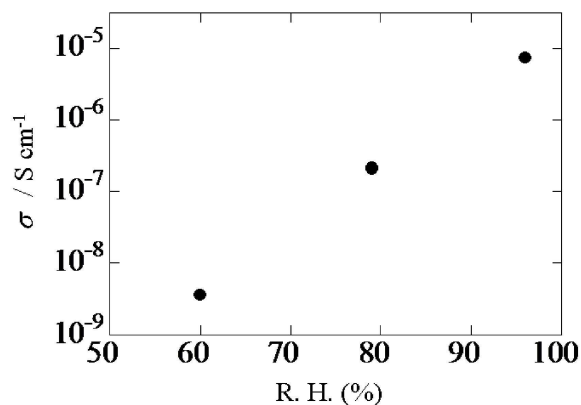


図3 (±)-[Co(en)₃]Cl₃が示す電気伝導率の湿度依存性

同様の湿度依存性が観測された。すでに、(±)-[Co(en)₃]Cl₃チャンネル内では、水分子による水素結合ネットワークの形成が結晶構造から明らかになっている。したがって、この結果は水素結合ネットワークによって結ばれた水分子集団において、高いプロトン伝導性が発現する可能性を示唆している。

References

- [1] H.Kobayashi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 711-720(2007).
- [2] H. R. Allcock et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5140-5144(1964).
- [3] K.Nakatsu et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 428-434(1956).
- [4] M. Maréchal et al., *Electrochem. Comm.*, **9**, 1023-1028(2007).