

# $^2\text{H}$ NMR による ,ナノ層状シリケート Na-RUB-18 内部に閉じ込められた 水分子の微視的構造とダイナミクスの研究

東京工業大学大学院理工学研究科, Universität Stuttgart Institut für Physikalisch Chemie  
渡辺 啓介, Klaus Müller, 小國 正晴

The nano layer silicate, Na-RUB-18,  $\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , accommodates Na-ions and water molecules. Na-RUB-18 has a high proton conductivity with water molecules. We carried out  $^2\text{H}$  NMR of the deuterated Na-RUB-18 for the line shape study and the  $T_1$  relaxation analysis to investigate the dynamics of the water molecules confined between the nano layers. The results indicate that the water molecules are highly mobile and jump each site. Then, we suggest a model that proton conducts via the water molecular translation. The model explains the anomaly of the proton conductivity at the high temperature because the high mobility of the water molecules can interfere a process of the proton conduction via 1-D hydrogen-bond network partially and temporarily.

[序] 制限細孔内の水の性質は,バルクの水に比べ一見特殊であり,生命活動と地球輪廻に重要でないと思われるかもしれない.しかし,そうではない.物質輸送,化学反応場,たんぱく質の3次構造形成などにおいて重要な役割を果たしている.

水の役割はプロトン輸送機構においても重要である.多くのプロトン伝導性の固体電解質膜やプロトン伝導体ガラスにおいて,水は欠かせない存在であるが,これらの物質に共通する問題点として,高温でプロトン伝導度が安定しないことが挙げられる.この理由としては,一般に伝導体界面の水が高温での脱離が原因であると説明がなされているが,その詳細は明らかではない.そこで本研究では,高いプロトン伝導性を持つ層状シリケート Na-RUB-18 結晶を取り上げた. Na-RUB-18 の構造は,層間 1.1 nm の隙間に層状薄膜水を有しており,これがプロトン輸送の役割を担っている.(Fig. 1 参照) Na-RUB-18 は,ヒドロキシオンが層間を伝導することにより,見かけ上プロトンが伝導しているようにみえると強く示唆されており,大変ユニークな伝導体である.界面の構造がよくわかっている結晶性の Na-RUB-18 を対象とすることで,水分子のダイナミクスをより深く議論し,かつ高温における層状薄膜水分子ダイナミクスとプロトン伝導機構に関する統一した,詳細な説明が期待される.

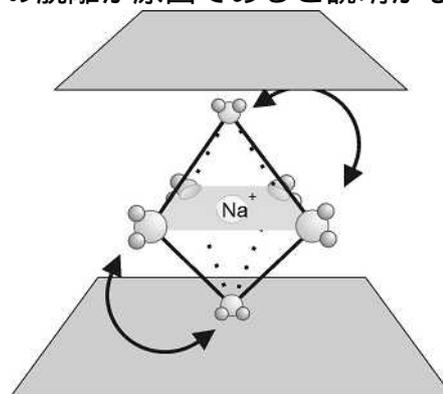


Fig. 1 the structure of the hydrated sodium ion between the layers of Na-RUB-18

キーワード 層状シリケート, 層状薄膜水, 水分子ダイナミクス

著者ふりがな わたなべけいすけ, くらうす・みゅらー, おぐにまさはる

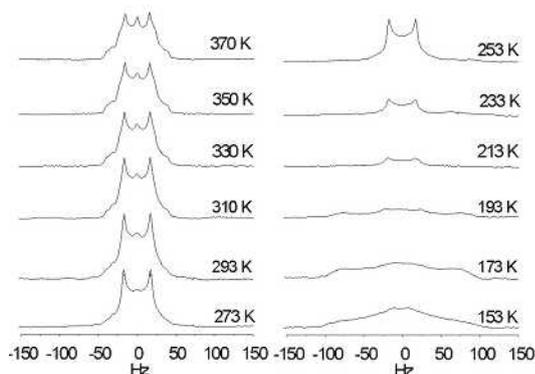


Fig.2 Variable temperature  $^2\text{H}$  NMR of Na-RUB-18 spectra

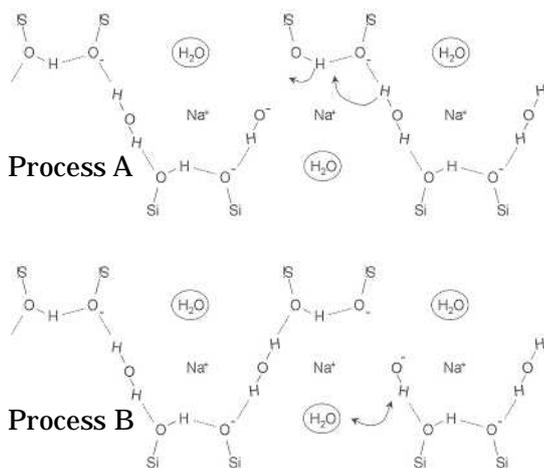


Fig. 3 Two models on the mechanism of the proton conduction ; a, the process via a one-dimensional hydrogen bond network; b, the process via a water molecular translation

以上における  $^2\text{H}$  NMR スペクトルの積分強度の変化は小さい。仮に、層間水の脱離が進行するとすれば、センターピークはよりシャープで強度の大きいものになるはずであるが、シグナルとして観測されたセンターピークは、全体の数%である。したがって、290 K 以上での、プロトン伝導の異常性は、水の脱離によるものではなく、水の運動性による配置交換運動が大きく寄与していると結論づけた。

これまで考えられてきたプロトン伝導機構は、Fig. 3 に示すような、層間水分子と界面シラノール基で形成される一次元水素結合ネットワークを介してヒドロキシオンが移動することにより、見かけ上、プロトンが伝導する（プロセス A）と考えられてきた。しかし、290 K 以上での水分子の高い配置交換運動は、当然プロセス A を担う一次元水素結合ネットワークを瞬間的に断ち切り、プロトン伝導の異常性に寄与することが考えられる。そこで、高温域では、プロトン伝導水分子そのものがキャリアとなってプロトンが伝導する（プロセス B）というモデルを提唱するにいたった。プロセス B の水分子がジャンプする配置間の距離は、Na-RUB-18 内部の水分子の並進拡散定数より見積もった平均自由行程( $\langle x^2 \rangle = 6Dt$ )とよく一致する。したがって、高温域にプロトン伝導度の異常性は、水分子ダイナミクスが、競合するプロセス A と B の間のクロスオーバーによるものであると考えられる。

[実験・結果] 重水置換した Na-RUB-18 層間の  $^2\text{H}$  NMR 測定を行い、 $^2\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性と線形解析を行い、さらに  $T_1$  緩和時間を反転回復方により測定した。

Fig. 2 に、 $^2\text{H}$  NMR スペクトルの 370 K から 153 K における温度依存性を示す。すべての温度域において、層間水の重水素によるシグナルが観測された。

高温域（370 K から 293 K）において、センターピークと 1 成分のペークダブレット（分裂幅 34 kHz）が観測された。層間水分子の一部が、早い等方的な回転運動をしていることが示唆され、ペークダブレットの線形解析より、層間水は、Na イオンの周りで、配置交換を行っていることがわかった。

中温域（293 K から 213 K）において、1 成分のペークダブレットが観測され、その積分強度は温度の低下とともに減少していった。

低温域（213 K から 153 K）においては、ブロードなペークダブレット（分裂幅 150 kHz）が観測された。

中温域へと温度を下降させていくと、その運動の相関時間が長くなっていき、低温域ではついに、運動の凍結現象がブロードなペークダブレット（分裂幅 150 kHz）として観測された。Na-RUB-18 のプロトン伝導度は、290 K 以上で異常性を示すことがわかっているが、290 K