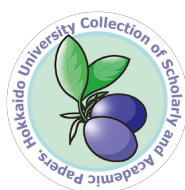




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	単結晶テトラ-n-ブチルアンモニウム塩セミクラスレートハイドレートの電気伝導
Author(s)	津ヶ谷, 璃子; 嶋田, 仁; 菅原, 武 他
Citation	低温科学, 84, 205-211
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.205
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99032
Type	departmental bulletin paper
File Information	21_p205-211_LT84.pdf



単結晶テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩セミクラスレートハイドレートの電気伝導

津ヶ谷 璃子, 嶋田 仁, 菅原 武, 平井 隆之

2025 年 9 月 29 日受付, 2025 年 10 月 16 日受理

セミクラスレートハイドレート (SCH) は, 導電材料やエネルギー貯蔵材料としての応用が期待されている. 交流インピーダンス法により, 様々なアニオン種を含む単結晶SCHの電気伝導率を測定し, 電気伝導に及ぼすアニオン種の影響を明らかにした. 電気伝導に影響する因子のうち, 伝導キャリアであるプロトンの濃度が主として電気伝導を大きく支配した. 一方で, プロトンの拡散係数と関連する水分子の再配向運動は電気伝導に影響する因子ではあるが, その影響は相対的に小さかった. これらの結果は, SCHの水素結合ネットワーク内でプロトン濃度を高めるための欠陥形成を促進することが電気伝導率を高める上で重要な役割を果たしていることを示している.

Electrical conductivity in single-crystalline tetra-*n*-butylammonium salt semiclathrate hydrates

Riko Tsugaya, Jin Shimada, Takeshi Sugahara, Takayuki Hirai

Semiclathrate hydrates (SCHs) are crystalline inclusion compounds that hold promise for applications as conductive materials and energy storage media. Electrical conductivity of single-crystalline SCHs with various guest anions has been measured using electrochemical impedance spectroscopy. We have revealed the effect of anions on the conduction: differences in conductivity between anions are not attributed to the reorientation motion of water molecules (related to the diffusion process of protons as conduction carriers) but rather to variations in the concentration of protons. These findings indicate that defect formation, to increase the proton concentration in the hydrogen-bonding network of SCHs, plays a critical role in enhancing electrical conductivity.

キーワード: セミクラスレートハイドレート, 交流インピーダンス法, プロトン伝導, 単結晶

Semiclathrate hydrate, electrochemical impedance spectroscopy, proton conduction, single crystal

1. はじめに

セミクラスレートハイドレート (SCH) とは, 水分子と第四級オニウム塩から形成される包接水和物の一種である. 水分子はかご構造を形成し, その中にゲストカチオンが包接される (Shimada et al., 2005; Muromachi et al., 2014;

Rodionova et al., 2022). 一部の水分子は対アニオンに置き換えられる. SCHは, ice Ihより高い電気伝導率を示し (Lee and Kang, 2021; Glen and Paren, 1975; Stern et al., 2021; Shimada et al., 2023), 高い電気伝導率を持つ固体電解質として, センシングやモニタリング技術にも利用できる可能性がある (Kim et al., 2022; Kim et al., 2022).

連絡先
菅原 武
大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域
〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3
Tel&Fax: 06-6850-6293
Email: sugahara.takeshi.es@osaka-u.ac.jp

1) 大阪大学 大学院基礎工学研究科
Graduate School of Engineering Science, The University of
Osaka, Toyonaka, Osaka, Japan

これまでにOpalloらは、様々なゲストイオンから形成される多結晶SCHの電気伝導率を体系的に報告してきたが (Borkowska et al., 1996; Opallo et al., 1997; Prokopowicz and Opallo, 2001; Opallo et al., 1994; Opallo et al., 1995; Prokopowicz and Opallo, 2003; Opallo and Prokopowicz, 2000), キャリアイオンや伝導機構を明らかにしなかった。多結晶SCHの電気伝導率は、粒界、疑似液層、準安定相の影響を受ける可能性があり、非常に複雑である。したがって、新しいプロトン伝導体を開発するため、あるいはモニタリング手法を高度化するためには、様々な単結晶SCHにおける真の伝導機構を理解することが不可欠である。この課題に対し、単結晶のtetra-*n*-butylammonium bromide (TBA-Br) SCHを対象に電気化学インピーダンス測定 (EIS) を行うことで、SCHのキャリアイオンがプロトンであることを示した (Shimada et al., 2023)。また、Brの他にさまざまなアニオン種の電気伝導率を測定し、SCHの伝導メカニズムに関する理解が深まりつつある。

本稿では、TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F SCHに加えて、TBA-OH SCHのハライド系SCHとは異なる超イオン伝導的な伝導特性 (Shimada et al., 2024) について述べる。さらに、現在、カルボキシラートをアニオンとした単結晶SCHの伝導特性評価も進めており、これまで報告した我々の測定結果を中心に、単結晶SCHの電気伝導特性とその機構について紹介する。

2. SCHの伝導キャリアと水分子のダイナミクス

2.1 単結晶SCHの電気伝導率測定方法

SCHにおける伝導キャリアを明らかにするために、単結晶のTBA-Br SCHのEIS測定の結果を報告した (Shimada et al., 2023)。285 Kで作製した単結晶および多結晶のSCHのインピーダンススペクトルを測定した (図1)。多結晶SCHは、粒界 (Gerstl et al., 2011)、疑似液層 (Colomban and Novak, 1988; Colomban et al., 1989)、準安定相 (Borkowska et al., 1996; Kuriyama et al., 1990) の影響があるため、EISを用いた正確なイオン伝導特性の評価には適さない。この影響を排除するため、対向する2つの電極間の空間内に単結晶のSCHを作製した。単結晶試料は、各SCHの平衡温度より0.2~0.3 K低い温度に保ったプロピレングリコール溶液中で作製した。まず、別バイアルで育成した種結晶を対応する量論組成の水溶液に添加し、Pt電極間に置いて単結晶を成長させた。成長は、電極間に置かれた小さな種結晶から始まり、単結晶が電極表面を覆うまで徐々に進めた。なお、有効測定領域外に存在する他の結晶や亀裂はEIS測定に影響を

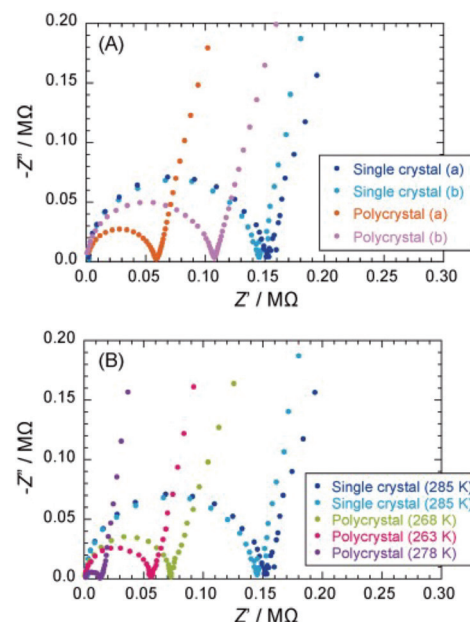


図1 : (A) 285 Kで作製した単結晶および多結晶TBA-Br SCHのナイキストプロット。すべてのスペクトルは283 Kで測定した。単結晶および多結晶SCHにおける(a), (b)の表記は、同じ手順で調製した異なる結晶を示している。(B) 285Kで作製した単結晶TBA-Br SCHおよび263 K, 268 K, 278 Kで形成した多結晶TBA-Br SCHの典型的なナイキストプロット。すべてのスペクトルは283 Kで測定した。

Figure 1: (A) Typical Nyquist plots of TBA-Br SCH single crystals and polycrystals prepared at 285 K. All spectra were measured at 283 K. Notations of (a) and (b) in single crystals and polycrystals indicate different crystals prepared with the same procedure. (B) Typical Nyquist plots of TBA-Br SCH single crystals prepared at 285 K and TBA-Br SCH polycrystals prepared at 263, 268, and 278 K. All spectra were measured at 283 K.

Reprinted with permission from (Shimada et al., *Solid State Ionics* 2023, 393, 116188). Copyright (2023) Elsevier B. V.

を与えない。この方法により、複数回の測定で再現性のある結果を得ることができた (Shimada et al., 2023)。単結晶が温度変化で割れるのを防ぐためには、徐冷が不可欠である。粒界のない透明な結晶を電極間に作製した後、温度を0.1 K/hの速度で徐々に下げた。熱膨張などにより単結晶に亀裂が入った場合、電気伝導率が急激に変化するため、その発生は容易に確認することができ、亀裂の入った測定データは棄却した。TBA-Br SCH以外のSCH系においても、各SCHの量論組成をもつ水溶液から単結晶SCH調製し、同様の方法で測定した。

EIS測定は、大気圧下、1 Hz ~ 1 MHzの周波数範囲でインピーダンスアナライザー (Hz-Pro S4, Hokuto Denko Co., Ltd.) を用い、100 mVの正弦波信号を印加して測定した。インピーダンス測定結果は、0.1 mmol/Lから0.1 mol/LのKCl水溶液で求めたセル定数を用いて校正した。

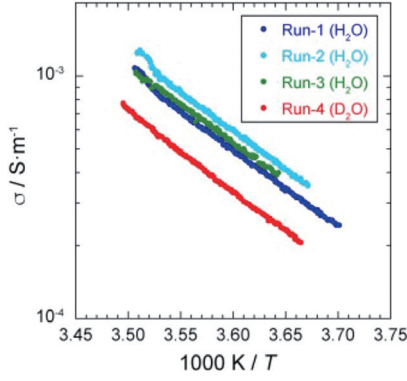


図2：TBA-Br SCHおよびTBA-Br SCDの電気伝導率のアレニウスプロット。

Figure 2: Arrhenius plots of the electrical conductivity in TBA-Br SCH and TBA-Br SCD.

Reprinted with permission from (Shimada et al., *Solid State Ionics* 2023, 393, 116188). Copyright (2023) Elsevier B. V.

インピーダンスデータの解析には、以下の等価回路 (1) を用いた (Borkowska et al., 1996; Opallo et al., 1997)。

$$Z = R_{\text{sol}} + \frac{R_{\text{hyd}}}{1 + (j\omega)^{p_{\text{hyd}}} R_{\text{hyd}} Q_{\text{hyd}}} + \frac{1}{(j\omega)^{p_{\text{dl}}} Q_{\text{dl}}} \quad (1)$$

ここで、 Z , R , j , ω , p および Q は、それぞれインピーダンス、抵抗値、虚数単位、角周波数、定数位相素子 (CPE) の分数指数、および CPE の係数である。添字の sol, hyd, dl は、それぞれ水溶液、SCH、電気二重層を表す。本研究では、水溶液中の抵抗 R_{sol} は無視できるほど小さかったため、解析には以下の等価回路 (2) を用いた。

$$Z = \frac{R_{\text{hyd}}}{1 + (j\omega)^{p_{\text{hyd}}} R_{\text{hyd}} Q_{\text{hyd}}} + \frac{1}{(j\omega)^{p_{\text{dl}}} Q_{\text{dl}}} \quad (2)$$

静電容量 (C) は、次式 (3) により求めた。

$$C_{\text{hyd}} = Q_{\text{hyd}} \frac{1}{p_{\text{hyd}}} (R_{\text{hyd}})^{\frac{1-p_{\text{hyd}}}{p_{\text{hyd}}}} \quad (3)$$

電気伝導率 (σ) と緩和時間 (τ) は、抵抗 (R) と静電容量 (C) から以下の式 (4), (5) により算出した。

$$\sigma = \frac{1}{R_{\text{hyd}}} \frac{d}{A} \quad (4)$$

$$\tau = 2\pi R_{\text{hyd}} C_{\text{hyd}} \quad (5)$$

ここで、 d は 2 枚の Pt 電極間の距離、 A は電極面積を表す。

2.2 SCHの伝導キャリアの特定

単結晶の TBA-Br SCH (TBA-Br·26H₂O) とその重水 (D₂O) 体 (TBA-Br·26D₂O) を同一セルで比較し、EIS 測定により得られた電気伝導率の温度依存性 (アレニウスプロット) を図 2 に示す。電気伝導率は H₂O 系が D₂O 系の約 1.5 倍高く、対応して緩和時間は H₂O 系が D₂O 系の約 1.5 倍長いという同位体効果が温度域全体で観測されている (Shimada et al., 2023)。同位体効果の比は、単純なプロトンホッピング伝導を仮定した古典的運動論モデルから、プロトンとデューテロンの質量比に基づいて導かれる理論値、式 (6) に近い (Kek and Bonanos, 1999; Agmon, 1995; Nowick and Vaysleyb, 1997; Stub et al., 2017)。

$$\frac{\sigma_{\text{H}}}{\sigma_{\text{D}}} = \frac{\tau_{\text{D}}}{\tau_{\text{H}}} = \left(\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{D}}}\right)^{-1/2} = \sqrt{2} \quad (6)$$

ここで m_{H} と m_{D} はそれぞれプロトンとデューテロンの質量である。この結果は、水分子中の水素原子の質量がキャリアの移動度に大きく影響する、つまり水分子中の水素原子が TBA-Br SCH の伝導機構に寄与していることを示している。

2.3 SCHの水分子のダイナミクス

このようなプロトン伝導において、水分子の再配向運動は、氷およびクラスレート系におけるプロトン拡散の律速段階として知られている (Lee and Kang, 2021; Shimada et al., 2023; Agmon, 1995)。この再配向運動時間を評価するため、固体 ²H NMR を用い、スピン-格子緩和時間 (T_1) を測定し水分子のダイナミクスを調べた。測定は Bruker 社 AVANCE 400 (磁場 9.4 T, ²H 共鳴周波数 61.441 MHz) を用いた。試料は重水を用いて、semiclathrate deuterate (SCD) を約 250 K で作製し、平衡温度よりわずかに低い温度でチューブ内アニールを行い、準安定相の共存を抑制した。 T_1 緩和時間は、反転回復法 [$180^\circ - t - 90^\circ$] により測定し、 90° パルスと 180° パルスのパルス長はそれぞれ 5 μs と 10 μs とした。測定結果については 3 章で解説する。

3. 単結晶SCHの電気伝導率とそのメカニズム

3.1 単結晶SCHの電気伝導率

単結晶の TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F および TBA-OH SCH の電気伝導率を EIS により測定した (Shimada et al., 2024)。各種単結晶 SCH の電気伝導率の温度依存性 (アレニウスプロット) を図 3 に示す。電気伝導率の序列は TBA-OH $\gg$ TBA-Br $>$ TBA-Cl $\gg$ TBA-F、活性化エネルギーの序列は

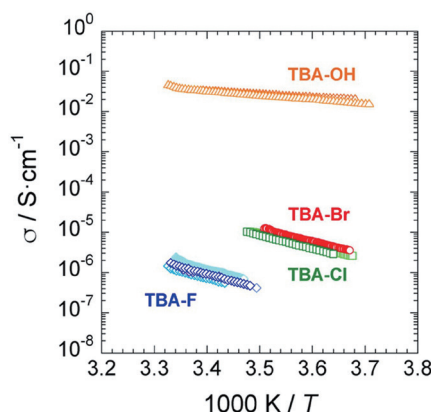


図3: 単結晶TBA-Br (赤の円), TBA-Cl (緑の四角), TBA-F (青のひし形), TBA-OH (オレンジの三角) SCHの電気伝導率のアレニウスプロット. 各サンプルは, 数回測定し, それぞれ似たような色で示している.

Figure 3: Arrhenius plots of the electrical conductivity in the single-crystalline TBA-Br (red circles), TBA-Cl (green squares), TBA-F (blue diamonds) and TBA-OH (orange triangles) SCHs. Each sample was measured several times, as shown by the symbols with slightly different colors.

Reprinted with permission from (Shimada et al., *Energy Fuels* **2024**, 38, 6471-6477). Copyright (2024) American Chemical Society.

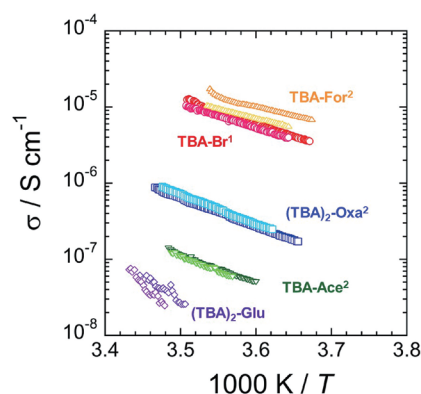


図4: 単結晶TBA-Br (赤の円), TBA-For (オレンジの三角), (TBA)₂-Oxa (青の四角), TBA-Ace (緑の三角), (TBA)₂-Glu (紫のひし形) SCHの電気伝導率のアレニウスプロット. 各サンプルは, 数回測定し, 似たような色で示している. (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025)

Figure 4: Arrhenius plots of the electrical conductivity in the single-crystalline TBA-Br (red circles), TBA-For (orange triangles), (TBA)₂-Oxa (blue squares), TBA-Ace (green triangles) and (TBA)₂-Glu (purple diamonds) SCHs. Each sample was measured several times, as shown by the symbols with slightly different colors. (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025)

TBA-F > TBA-Cl > TBA-Br ≫ TBA-OH であった.

TBA-OH SCHは273.3 Kにおいて 2.0×10^{-2} S/cmの電気伝導率を示し, TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F SCHを大きく上回る超イオン伝導体であった. TBA-OH SCHの活性化エネルギーは約17 kJ/molで, ハライド系SCH (約60 kJ/mol) よ

表1: 各温度で測定されたTBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-OH, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, (TBA)₂-Glu SCHの電気伝導率 (σ) および活性化エネルギー (E_a)

Table 1: Electrical conductivity (σ) measured at each temperature (T) and estimated activation energy (E_a) in TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-OH, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace and (TBA)₂-Glu SCHs.

compound	σ / S·cm ⁻¹	E_a / kJ·mol ⁻¹
TBA-Br·26H ₂ O	4.1×10^{-6} (at 273.2 K) ^a	60.5 ± 0.3 ^a
TBA-Cl·30H ₂ O	2.6×10^{-6} (at 273.2 K) ^a	61.1 ± 0.3 ^a
TBA-F·28H ₂ O	8.3×10^{-7} (at 293.2 K) ^a	66.0 ± 0.8 ^a
TBA-OH·28H ₂ O	2.0×10^{-2} (at 273.3 K) ^a	17.4 ± 0.5 ^a
TBA-For·32H ₂ O	$(6.3 \pm 1.2) \times 10^{-6}$ (at 273.2 K) ^b	45.6 ± 0.3 ^b
(TBA) ₂ -Oxa·58H ₂ O	$(3.5 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ (at 280.2 K) ^b	72.7 ± 0.3 ^b
TBA-Ace·31H ₂ O	$(6.0 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ (at 280.2 K) ^b	73.6 ± 0.8 ^b
(TBA) ₂ -Glu·55H ₂ O	$(3.4 \pm 0.7) \times 10^{-8}$ (at 287.8 K)	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^2$

^aShimada et al., 2024 ^bTsugaya et al., 2025

りも著しく低い. この小さな値は, TBA-OH SCHにおけるプロトン伝導機構が他のハライド系SCHとは異なる可能性を示唆する. ただし, その詳細なメカニズム解明には今後の研究が必要である. TBA-OH SCHの電気伝導率が, 既知の固体電解質である α -Li₃PS₄ (298 Kで $<10^{-3}$ S/cm) (Kimura et al., 2023)やLi₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ, 298 Kで 1.2×10^{-3} S/cm) (Hayashi et al., 2023)を上回っている. このことから, TBA-OH SCHのような超イオン伝導性SCHの発見は, 低温で機能する新しい固体電解質の開発に向けた大きな可能性を秘めているといえる.

さらにカルボキシラートをアニオンとするTBA-Formate (For), (TBA)₂-Oxalate (Oxa), TBA-Acetate (Ace) (Tsugaya et al., 2025), および(TBA)₂-Glutarate (Glu) SCHについても同様に単結晶SCHのEIS測定を行った. 電気伝導率の測定結果を図4に示す. 各種単結晶SCHの電気伝導率 (σ) とその活性化エネルギー (E_a) を表1にまとめる. (TBA)₂-OxaおよびTBA-Ace SCHにおける電気伝導率の活性化エネルギーは約75 kJ/molであり, ハライド系SCHの活性化エネルギー (約60 kJ/mol) よりやや高かった. 一方, TBA-For SCHにおける活性化エネルギーは約45 kJ/molであり, (TBA)₂-Glu SCHは約160 kJ/molであった. TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace SCHでは, カルボキシラートアニオン1つのカルボキシ基中の2個の酸素原子が2個の水分子と置き換わり, (TBA)₂-Glu SCHではカルボキシラートアニオンの2つのカルボキシ基中の4個の酸素原子が4個の水分子と置換され, ハイドレートケージの一部を形成している (Dyadin et al., 1984; Aladko and Dyadin, 2004). この差異は, カルボキシ基の酸

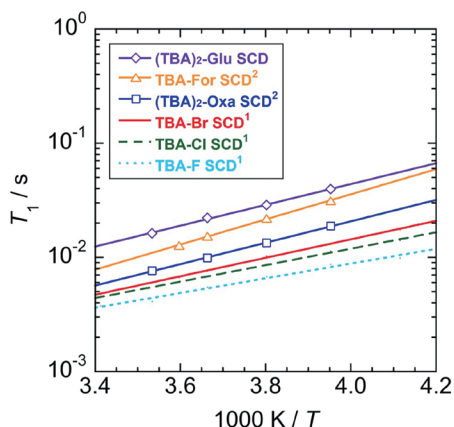


図5：TBA-For（オレンジの三角）， $(\text{TBA})_2\text{-Oxa}$ （青の四角）， $(\text{TBA})_2\text{-Glu}$ （紫のひし形），TBA-Br（赤線），TBA-Cl（緑破線），TBA-F（水色点線）SCDのスピン-格子緩和時間（ T_1 ）における温度依存性（¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025）。

Figure 5: Temperature dependence of spin-lattice relaxation times (T_1) in TBA-For (orange line with triangles), $(\text{TBA})_2\text{-Oxa}$ (blue line with squares), $(\text{TBA})_2\text{-Glu}$ (purple line with diamonds), TBA-Br (red line), TBA-Cl (green broken line) and TBA-F (aqua dotted line) SCD. (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025)

素原子が水分子の酸素原子に代わりにハイドレートケージに置き換わっていることに起因し，TBA-carboxylate SCHのプロトン伝導がTBA-ハライド系SCHの場合よりも複雑であることを示唆している。

3.2 SCHの電気伝導率を支配する要因

電気伝導率(σ)が単一キャリアで表される場合，Nernst-Einstein式(7)で記述できる。

$$\sigma = \frac{Dce^2}{kT} \quad (7)$$

ここで D は電荷キャリアの拡散係数， c は電荷キャリア濃度， e は電気素量， k はボルツマン定数， T は温度を表す。先に述べたように，TBA-Br SCHの同位体効果実験から，SCH中のキャリアはプロトンである。このプロトン伝導機構を解明するためには，Nernst-Einstein式の変数である，SCH中の拡散係数 D とプロトン濃度 c を推定する必要がある。

プロトンの見かけ拡散係数を推定するために²H NMRを用いて水分子のダイナミクスを調べた。TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-For, $(\text{TBA})_2\text{-Oxa}$, $(\text{TBA})_2\text{-Glu}$ semicathrate deuterate (SCD)の単パルススペクトルでは， D_2O 分子の再配向運動に由来するピークが観測された。スピン-格子緩和時間(T_1)の温度依存性(図5)を見ると，ハライド系SCD

表2：TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-For, $(\text{TBA})_2\text{-Oxa}$, $(\text{TBA})_2\text{-Glu}$ SCHにおけるスピン格子緩和時間(T_1)の推定活性化エネルギー(E_{T_1})

Table 2: Estimated Activation Energy (E_{T_1}) of Spin-lattice Relaxation Times (T_1) in TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-For, $(\text{TBA})_2\text{-Oxa}$ and $(\text{TBA})_2\text{-Glu}$ SCHs.

compound	$E_{T_1} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
TBA-Br·26H ₂ O	16±1 ^a
TBA-Cl·30H ₂ O	14±1 ^a
TBA-F·28H ₂ O	12±1 ^a
TBA-For·32H ₂ O	22±1 ^b
$(\text{TBA})_2\text{-Oxa} \cdot 58\text{H}_2\text{O}$	18±1 ^b
$(\text{TBA})_2\text{-Glu} \cdot 55\text{H}_2\text{O}$	18±1

^aShimada et al., 2024 ^bTsugaya et al., 2025

では243 ~ 293 Kの範囲で T_1 緩和時間はほぼ同じであり，活性化エネルギー(E_{T_1})もほぼ同じであった(表2)。TBA-carboxylate SCDについてはハライド系SCDよりも T_1 緩和時間が長い傾向にあった。これもカルボキシ基による影響と考えられる。しかし，このわずかな T_1 緩和時間の違いだけで，電気伝導率の大きな差を説明することはできない。

また， T_1 の活性化エネルギー(E_{T_1})は，電気伝導率の活性化エネルギー(E_a)よりも小さい。これは E_a が水分子再配向だけでなく，イオン欠陥生成エネルギー，イオン間相互作用エネルギー，プロトン拡散の活性化エネルギーなども含むためである。

次に，電気伝導率に影響を与えるもう一つの要因としてプロトン濃度を考察する。SCH中に取り込まれたプロトン濃度を直接測定することは非常に困難である。Uritski et al. (2009)の報告によれば，水溶液とice IhのpH値は同一ではないが，類似した傾向を示す。これを参考にして，本研究では，SCH水溶液のpH値がSCH中のプロトン濃度と相関していると仮定した。pH測定用のSCH水溶液は，母液から取り出した単結晶SCHを分解させることで得た。図6には，TBA-Br, TBA-F, TBA-For, $(\text{TBA})_2\text{-Oxa}$, TBA-Ace, $(\text{TBA})_2\text{-Glu}$ SCHの273.2 Kにおける電気伝導率とpHの関係を示す。TBA-Cl SCHの電気伝導率を測定した後の水溶液のpH値は6.5であったが，後にTBA-Cl水溶液のpH値は5.0 ~ 6.5の範囲で変動し安定しなかったため，図6には含まなかった。図6の結果から，電気伝導率とpH値の間には相関があることがわかる。pH値が低い(より酸性の)SCHほど電気伝導率が高い。これは水素結合ネットワーク内のプロトン濃度が増加すると，SCHの電気伝導率は向上すると示唆される。式(7)からもわかるように，プロトン濃度

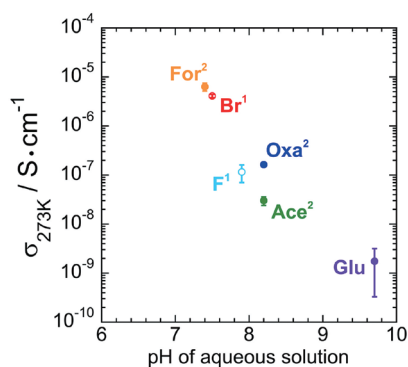


図6 単結晶TBA-Br, TBA-F, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, (TBA)₂-Glu SCHの溶解により得られた, 273.2 Kにおける電気伝導率(σ)と水溶液のpHとの関係. 273.2 KにおけるTBA-F, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, (TBA)₂-Glu SCHの電気伝導率は, 図3, 4に示すアレニウスプロットの extrapolation から推定した (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025).

Figure 6. Relationship between the electrical conductivity (σ) at 273.2 K and the pH level of the aqueous solution obtained by the dissociation of single-crystalline TBA-Br, TBA-F, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, and (TBA)₂-Glu SCHs. The conductivities of TBA-F, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace and (TBA)₂-Glu SCHs at 273.2 K were estimated from the extrapolation of Arrhenius plot shown in Figures 3 and 4. (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025)

はこれらのSCHにおける電気伝導率を決定する重要な因子である。

4. おわりに

これまでの研究により, 各種単結晶SCHの電気伝導率を明らかにし, キャリアがプロトンであること, アニオン種に依存して電気伝導率が変化することを明らかにした. 固体²H NMR測定から得られた, 水分子の再配向運動時間に関連する T_1 緩和時間には大きな差はなく, キャリアの拡散係数の差異は小さかった. Nernst-Einstein式より, その主な要因はキャリア濃度, すなわちプロトン濃度にあると考えられる. 実際, 電気伝導率とSCH溶液のpHの相関がみられている. TBA-carboxylate SCHでは電気伝導率の活性化エネルギー (E_a) がTBA-ハライドSCHと異なる挙動を示しており, カルボキシラートアニオンが水素結合ネットワークの再配向運動やプロトン移動に与える影響があると考えられ, さらなる検討が必要である. しかしながら, プロトン濃度の電気伝導率への寄与から, 水素結合ネットワーク内における欠陥生成が電気伝導率を大きく向上させることが示唆され, この現象がSCHにおけるプロトン伝導機構の主要な支配因子であると考えられる. これらの結果は, SCHの電気化学的特性に関する重要な知見で

あり, 低温域における次世代の固体電解質や熱エネルギー利用材料としての応用可能性を開くものである.

謝辞

固体NMR測定は, 大阪大学 大学院理学研究科 附属分析機器センターにて実施した. 本研究においては, 大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 化学工学領域のガスハイドレート解析システム (GHAS) からの科学的支援を受けた.

参考文献

- Agmon, N. (1995) The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456–462.
- Aladko, L. S., and Y. A. Dyadin (2004) Clathrate hydrates of tetrabutylammonium dicarboxylates. System tetrabutylammonium adipate–water. *Russ. J. Gen. Chem.*, **74**, 214–216.
- Borkowska, Z., A. Tymosiak, and M. Opallo (1996) Conductivity of stoichiometric (CH₃)₄NOH clathrate hydrates. *J. Electroanal. Chem.*, **406**, 109–117.
- Colomban, Ph., and A. Novak (1988) Proton transfer and superionic conductivity in solids and gels. *J. Mol. Struct.*, **177**, 277–308.
- Colomban, Ph., J. C. Badot, M. Pham-Thi, and A. Novak (1989) Defects, phase transitions and dynamical disorder in superionic protonic conductors H₃OUO₂PO₄·3H₂O and CsHSO₄. *Phase Transit.*, **14**, 55–68.
- Dyadin, Y. A., L. A. Gaponenko, L. S. Aladko, and S. V. Bogatyryova (1984) Clathrate hydrates of tetrabutylammonium carboxylates and dicarboxylates. *J. Incl. Phenom.*, **2**, 259–266.
- Gerstl, M., E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens, and J. Fleig (2011) The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers. *Solid State Ionics*, **185**, 32–41.
- Glen, J. W., and J. G. Paren (1975) The electrical properties of snow and ice. *J. Glaciol.*, **15**, 15–38.
- Hayashi, N., K. Watanabe, T. Ohnishi, K. Takada, and K. Shimanoe (2023) Impact of intentional composition tuning on the sintering properties of Ca–Bi co-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ for co-fired solid-state batteries. *J. Mater. Chem. A*, **11**, 15681–15690.

- Kek, D., and N. Bonanos (1999) Electrochemical H–D isotope effect at metal–perovskite proton conductor interfaces. *Solid State Ionics*, **125**, 345–353.
- Kim, H., J. Zheng, Z. Yin, S. Kumar, J. Tee, Y. Seo, and P. Linga (2022) An electrical resistivity-based method for measuring semi-clathrate hydrate formation kinetics: application for cold storage and transport. *Appl. Energy*, **308**, 118397.
- Kim, H., J. Zheng, P. Babu, S. Kumar, J. Tee, and P. Linga (2022) Key factors influencing the kinetics of tetra-*n*-butylammonium bromide hydrate formation as a cold storage and transport material. *Chem. Eng. J.*, **446**, 136843.
- Kimura, T., T. Inaoka, R. Izawa, T. Nakano, C. Hotehama, A. Sakuda, M. Tatsumisago, and A. Hayashi (2023) Stabilizing high-temperature α -Li₃PS₄ by rapidly heating the glass. *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 14466–14474.
- Kuriyama, N., T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, and H. Ishikawa (1990) High conductivity and phase transitions of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, (CH₃)₄NOH·5H₂O. *Solid State Ionics*, **40/41**, 906–909.
- Lee, D. H., and H. Kang (2021) Proton transport and related chemical processes of ice. *J. Phys. Chem. B*, **125**, 8270–8281.
- Muromachi, S., S. Takeya, Y. Yamamoto, and R. Ohmura (2014) Characterization of tetra-*n*-butylphosphonium bromide semiclathrate hydrate by crystal structure analysis. *CrystEngComm*, **16**, 2056–2060.
- Nowick, A. S., and A. V. Vaysleyb (1997) Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics*, **97**, 17–26.
- Opallo, M., Z. Borkowska, P. Zoltowski, and A. Tymosiak (1994) Electrical properties of ionic conductor below and above melting point. Tetraalkylammonium cation hydrate. *Solid State Phenom.*, **39**, 321–326.
- Opallo, M., A. Tymosiak, and Z. Borkowska (1995) Conductivity of tetramethylammonium fluoride tetrahydrate. *J. Electroanal. Chem.*, **387**, 47–52.
- Opallo, M., A. Tymosiak-Zielinska, and Z. Borkowska (1997) Tetra-alkylammonium cation clathrate hydrates as novel proton conductors. *Solid State Ionics*, **97**, 247–252.
- Opallo, M., and A. Prokopowicz (2000) Electrochemical hydrogen evolution in hydroxide hydrate down to 110 K. *Electrochem. Commun.*, **2**, 23–26.
- Prokopowicz, A., and M. Opallo (2001) Electrical and electrochemical processes in solid tetrabutylammonium hydroxide hydrate. *Solid State Ionics*, **145**, 407–413.
- Prokopowicz, A., and M. Opallo (2003) Electrochemical hydrogen evolution from solid tetraalkylammonium hydroxide hydrates. *Solid State Ionics*, **162**, 231–236.
- Rodionova, T. V., I. S. Terekhova, and A. Y. Manakov (2022) Ionic clathrate hydrates of tetraalkylammonium/phosphonium salts: structures, properties, some applications, and perspectives. *Energy Fuels*, **36**, 10458–10477.
- Shimada, J., T. Sugahara, A. Tani, T. Ueda, R. Tsugaya, K. Tsunashima, and T. Hirai (2024) Effects of halide anions on the electrical conductivity in single-crystalline tetra-*n*-butylammonium salt semiclathrate hydrates. *Energy Fuels*, **38**, 6471–6477.
- Shimada, J., Y. Takaoka, T. Ueda, A. Tani, T. Sugahara, K. Tsunashima, H. Yamada, and T. Hirai (2023) Proton conduction in tetra-*n*-butylammonium bromide semiclathrate hydrate. *Solid State Ionics*, **393**, No. 116188, 1–8.
- Shimada, W., M. Shiro, H. Kondo, S. Takeya, H. Oyama, T. Ebinuma, and H. Narita (2005) Tetra-*n*-butylammonium bromide-water (1/38). *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **61**, o65–o66.
- Stern, L. A., S. Lu, R. Constable, W. L. Du Frane, and J. J. Roberts (2021) Electrical properties of carbon dioxide hydrate: implications for monitoring CO₂ in the gas hydrate stability zone. *Geophys. Res. Lett.*, **48**, e2021GL093475.
- Stub, S. O., E. Vollestad, and T. Norby (2017) Mechanisms of protonic surface transport in porous oxides: example of YSZ. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 12817–12825.
- Tsugaya, R., J. Shimada, T. Sugahara, and T. Hirai (2025) Electrical conductivity in tetra-*n*-butylammonium formate, acetate, and oxalate semiclathrate hydrates. *ACS Appl. Energy Mater.*, **8**, 15212–15218.
- Uritski, A., I. Presiado, Y. Erez, R. Gepshtein, and D. Huppert (2009) Classification of acids and acidities in Ih ice II: reversible photoacids as a probe for proton concentration. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12901–12910.