

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酸高密度構造における高プロトン伝導性の発現と伝導機構の解明
Title(English)	
著者(和文)	小川敬也
Author(English)	takaya ogawa
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9417号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:山口 猛央,小坂田 耕太郎,山元 公寿,穴戸 厚,田巻 孝敬, 牛山 浩
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9417号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

「酸高密度構造における高プロトン伝導性の発現と伝導機構の解明」

東京工業大学 総合理工学研究科 化学環境学

小川敬也

酸を伴うプロトン(H^+)伝導は生体内のプロトンチャンネルにおける酸や、触媒表面の連続したルイス酸など、物質科学から生命化学まであらゆる分野に存在する現象である。しかし、酸のプロトン伝導への影響の詳細は未だ解明されていない点が多い。

H^+ 伝導には一般的には、酸と水が必要であり、水は H^+ キャリアとして水和し、Grotthuss 機構を引き起こす。Grotthuss 機構とは、水素結合を介して水などの間を移動する Hopping と、その水素結合が切れる Reorientation という H^+ が移動するための2つのステップを介して、玉突きのように H^+ が押し出される形で伝導していく機構を示す。バルク水中では H^+ は特異的に高い拡散係数を示すが、Grotthuss 機構によって説明される。このバルク水中の H^+ 伝導機構の詳細は Structural diffusion と呼ばれ、Grotthuss 機構とほぼ同義で用いられ、バルク水以外に H^+ 伝導体で支配的であると考えられている。Structural diffusion では $H_5O_3^+$, $H_9O_3^+$ が形成され、水が Fluctuation して、 H^+ と水で構成されるクラスターの水が入れ替わりながら、クラスター全体が動いていく、という機構である。この機構は Reorientation が律速段階であり、熱ゆらぎによる水の動きで Reorientation が解消される。このため、Structural diffusion には水が不可欠であり、一般的な H^+ 伝導体では、湿度が下がると H^+ 伝導性は激減する。また、酸は H^+ を放出して H^+ 伝導を促進する役割があるが、 H^+ 放出後は負電荷を持つために静電気力で H^+ 伝導を阻害すると一般的に考えられている。しかし、プロトンチャンネル中の酸高密度構造における水がない経路や、チャンネル入口付近の酸高密度構造における高いプロトン拡散係数といった実験的な事実と矛盾する。

本研究では酸高密度構造で起こる新たなプロトン伝導機構を解明した。有機ポリマーの Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES) を無機層状結晶の Zirconium Sulphophenylphosphonate (ZrSPP)に絡みつかせる Capping 法を用いて、ZrSPP-SPES 界面を実験的に形成した (Capping-ZrSPP-SPES)。FT-IR 結果より、ZrSPP-SPES 界面ではスルホン酸基の非対称伸縮振動(O-S-O)が高波数側へシフトしていることがわかった。このシフトは、後述する量子化学計算による解析より、スルホン酸基の酸高密度構造の形成を示すことがわかった。Capping-ZrSPP-SPES の H^+ 伝導性を測定したところ、Capping-ZrSPP-SPES は SPES や ZrSPP 単体と比べて高い伝導性を示した。高伝導性の原因は ZrSPP-SPES 界面の酸高密度構造であると考えられる。更に、 H^+ の挙動を温度変化させた NMR 測定によって調べた。低温では、単体の SPES では水が凍って H^+ のピークが消失するが、Capping-ZrSPP-SPES では水が凍っても H^+ が移動性を保つことが確認された。水の動きがなくとも伝導することから、既往の伝導機構ではこの H^+ の動きは説明できない。新たな H^+ 伝導機構が生じていることを示している。

続いて、量子化学計算を用い、Zirconium Phosphate(ZrP)や、ZrSPP-SPES 界面をモデル化

して酸のプロトン伝導への影響を解析した。以下の計算結果の説明に H^+ ドナー(SO_3H や H_3O^+)と H^+ アクセプター(SO_3^- や H_2O)を定義する。酸低密度構造、すなわち H^+ ドナーが H^+ アクセプターに囲まれている構造での H^+ の挙動を示す。 H^+ ドナーは H^+ アクセプター対して強く水素結合し、「水素結合された水(Bound Water)」が他の水と形成する水素結合も強い水素結合であることがわかった。強い水素結合は切れにくいいため、同じ酸素原子の間を往復する“Pseudo-shuttling”が生じてしまって H^+ が移動しない。つまり、 H^+ ドナーは単体だと強い水素結合ネットワークを作り、水素結合が切れるステップの Reorientation を阻害している。以上は Structural diffusion の挙動や、 H^+ 放出後の酸が H^+ 伝導を阻害するという一般的な考えと一致する。

一方、酸高密度構造では、同様に Pseudo-shuttling は発生するが、酸高密度であるが故に Pseudo-shuttling の隣に H^+ ドナーが現れ、 H^+ ドナーが Pseudo-shuttling に H^+ を供与して「 H^+ ドナーと H^+ アクセプター」の水素結合は「 H^+ ドナーと H^+ ドナー」の水素結合へと変わる(H^+ アクセプターの H_2O や SO_3^- は H^+ を受取ると H^+ ドナーの H_3O^+ や SO_3H になる)。 H^+ ドナーは H^+ との親和力が低いために水素結合をあまり受容せず、「 H^+ ドナーと H^+ ドナー」は切れやすい弱い水素結合となる。弱い水素結合によって律速段階の Reorientation が解消されて、 H^+ 移動が促進されて伝導していく。この酸高密度で起こる H^+ 伝導機構を“Packed-acid mechanism”と名付けた。Packed-acid mechanism では水の Fluctuation を必要とせず、水の動きが不可欠ではないという特徴がある。また、計算モデルで、酸が高密度に存在するほどこの弱い水素結合が生じ、O-S-O がより高波数へシフトすることが理論的に示された。

以上をまとめると、Capping-ZrSPP-SPES では、酸高密度構造に起因する弱い水素結合が生じることが示された。そして弱い水素結合は律速段階である Reorientation を解消するため、Capping-ZrSPP-SPES の高い H^+ 伝導性が説明される。また、弱い水素結合は水の動きを伴わない酸同士の相互作用で起こる Packed-acid mechanism によって生じるため、NMR の水が動かなくともプロトンのみが動き続ける現象が説明された。これより、酸高密度構造における H^+ 伝導現象 Packed-acid mechanism を理論的・実験的に解明した。

更に解析を進め、前述の Bound water が強い水素結合を作る (H^+ ドナー性を持つ)ため、量子化学計算によって H^+ ドナー同士が幾つかの水素結合を介しても、 H^+ ドナー同士の弱い水素結合を生じさせ、Packed-acid mechanism を生じることを示した。この間接的に Packed-acid mechanism を発生させる効果に対して酸官能基や修飾基を変えて計算を行い、どの種類の酸官能基がどの程度の密度で並ぶべきであるかを理論的に示し、高 H^+ 伝導性のための材料設計指針を示した。

そして上記材料設計指針を満たす材料を合成したところ、設計指針に見合う物性を持っており、かつ湿度にほぼ依存しない高い H^+ 伝導性を発現した。水の制御等が不要になり、幅広い用途で使えるために、産業上、価値のある伝導体であると言える。これより理論的に導かれた材料設計指針を実証し、Packed-acid mechanism の実験的な性質を示した。

また、Zirconium Sulfate を用いて無加湿の状況での H^+ 伝導を実験的・計算的に解析した。

結果より、 H^+ が同一分子内を伝導し、その H^+ 伝導が分子内の電気伝導性によって補助されることが判明した。これより、無加湿での高い H^+ 伝導には「伝導体内の分子が結合し、かつ電気伝導性を持つ物性が有用」という材料設計指針が示された。

総括すると、酸高密度構造におけるプロトン伝導現象 **Packed-acid mechanism** を理論的・実験的に解明した。**Packed-acid mechanism** は水の動きが不要であるために、この伝導機構が支配的になれば湿度依存性の無いプロトン伝導材料が合成されることを実験的に示した。これらは生体内におけるプロトン伝導とも相似性があり、生体内のプロトン伝導現象の理解にも貢献できる他、湿度依存性の無いプロトン伝導材料は産業上価値が高い。以上から、**Packed-acid mechanism** を解明することによって、生命科学から物質科学まで幅広い分野の発展に貢献した。