

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	小川 敬也	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	山口 猛央	教授	牛山 浩	准教授
	審査員	小坂田 耕太郎	教授	田巻 孝敬	講師
		山元 公寿	教授		
		宍戸 厚	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、酸高密度構造におけるプロトン伝導機構の解明を目的とし、実験的および計算化学的アプローチにより研究した内容であり、7章より構成されている。

第1章「緒論」では、人工材料および生体内でのプロトン伝導現象に関する既往の研究を概説し、従来のプロトン伝導機構では説明できない酸高密度構造におけるプロトン伝導現象を示し、本研究の目的を述べている。

第2章「酸低密度構造における酸の水への相互作用とプロトン伝導への影響」では、無機層状結晶である Zirconium Phosphate (ZrP) について解析を行い、水との相互作用を明らかにしている。プロトン伝導性を左右する要因は、移動するプロトンが関与する水素結合の距離、各原子の電荷であり、周囲を水に囲まれた酸は、第一水和殻、及び第二水和殻まで強い水素結合を形成することを明らかにしている。

第3章「酸高密度構造におけるプロトン伝導機構」では、無機 Zirconium Sulpho-phenyl-phosphonate (ZrSPP) および主鎖にベンゼンスルホン酸(BS)を持つ Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES) ポリマーを用い、ZrSPP と SPES の界面量を大きくすることにより酸高密度構造を形成することに成功している。得られた材料は、スルホン酸基に対して弱い水素結合が存在することを FTIR 測定により明らかにし、高いプロトン伝導性を示すことを電気化学解析より、O 原子の運動が弱くなる低温においても、プロトンの運動は維持されることを固体 NMR 測定により示している。量子化学計算により ZrSPP-SPES 界面モデルを構築し、酸高密度構造で特異的に現れる伝導機構(Packed-acid mechanism)を提案することで、実験結果を説明している。酸高密度構造では、プロトンドナー同士の間で弱い水素結合を生じ、弱い水素結合によってプロトン伝導の律速段階である Reorientation を解消できることを提案し、実験結果を説明している。

第4章「酸高密度構造におけるプロトン伝導機構の諸性質」では、Packed-acid mechanism について量子化学計算により詳細な解析を行い、Packed-acid mechanism が支配的となるプロトンに対する水和水量を予想し、4 Å 程度の間隔で酸官能基が並ぶことが望ましい構造であることを示している。パーフルオロスルホン酸基、ベンゼンスルホン酸基、ホスホン酸基に関して解析し、Packed-acid mechanism が起こりやすい材料の設計指針を提案している。

第5章「酸高密度構造のパーコレーション」では、第4章で示した材料設計指針に基づき、Packed-acid mechanism が支配的になると予想される、リン酸基を持ち、4 Å 以内に酸が存在しやすい改質 Zirconium Hydroxy-ethylidene-diphosphonate (ZrHEDP) の合成を行い、改質 ZrHEDP は各湿度において第4章で示した Packed-acid mechanism が支配的となる水和水を持ち、湿度にほぼ依存しないプロトン伝導性を示すことを明らかにしている。

第6章「無加湿条件におけるプロトン伝導」では、無加湿条件における酸・塩基を介したプロトン伝導性について解析している。プロトンを供与・授受する官能基を共に持ち合わせた Zirconium sulphate (ZrS) について実験的・理論的に解析を行い、無水状態でのプロトン伝導では、分極を低減するために酸・塩基が電気伝導性を持った分子で結合する構造が望ましいことを示している。

第7章「本論文の総括及び今後の展望」では、得られた結果を総括し、今後の展望を述べている。

以上要するに、本論文では酸高密度構造でのプロトン伝導現象を、実験的・計算的に明らかにしたもので、理學上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。