

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学環境学	専攻	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested	（ 理学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	小川 敬也		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	山口 猛央
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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を解明することを目的としたものである。実験的に酸高密度構造を形成して物性を解析し、かつ量子化学計算による理論的解析を行って、酸高密度構造におけるプロトン伝導機構を実験的・理論的に解明している。この解明は、生体内の反応機構の理解や、新たなプロトン伝導材料の設計指針を提案し、プロトン伝導現象に関わる幅広い分野への発展へ貢献するもので、7章により構成される。

第1章「緒論」ではプロトン伝導現象の既往の研究について示している。これまでの研究で提案されているプロトン伝導機構や、プロトン伝導に関する一般的な知見として、酸や水の重要性について紹介する。そしてプロトン伝導が生体組織で果たす役割や、触媒表面や電解質といった産業界で応用されている例を示すことによってプロトン伝導性の汎用性を示している。一方で、生体内の水の動かないプロトンチャネルや、酸高密度構造で起こる高い拡散係数は、従来のプロトン機構では説明ができないことを示している。

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、無機層状結晶の Zirconium Phosphate (ZrP) について解析を行い、これまで議論されてこなかった水への相互作用などを解明している。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、各原子の電荷が影響することを示している。酸は周囲の水に囲われた場合に、酸と水素結合する水(Bound water)と強い水素結合を形成し、かつその Bound water からの水素結合も強めることを示している。なお、このモデルは酸が低密度に存在している系であり、第3章で解析する酸高密度構造の準備段階として、酸の一般的な性質を解析している。

第3章「酸高密度構造におけるプロトン伝導機構」では、Zirconium Sulphophenylphosphonate (ZrSPP)と主鎖にベンゼンスルホン酸(BS)を持つ有機ポリマー Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES)が ZrSPP に巻きつけて、ZrSPP と SPES の界面で酸高密度構造を形成している。そして酸高密度構造を多く含む材料ほど高いプロトン伝導性を示し、酸高密度構造において高プロトン伝導性が発現することを示している。さらに酸高密度構造では、NMR 測定によって従来の伝導機構では不可欠となる水の動きがなくともプロトンのみが動き続ける現象が示されている。これは既往のプロトン伝導機構では説明ができない現象であり、酸高密度構造での新たな伝導機構の存在することを示している。続いて ZrSPP と SPES をモデル化した BS で、実験的な FTIR 結果と整合性もある ZrSPP-SPES 界面モデルを構築し、量子化学計算による解析を行い、酸高密度構造で特異的に現れる伝導機構(Packed-acid mechanism)を解明している。計算結果から、酸高密度構造ではプロトンドナー(H_3O^+ , SO_3H 等)同士が隣り合い、プロトンを受容する力が弱いために、切れやすい(弱い)水素結合を生じていることを示している。なお、この弱い水素結合の存在は FTIR によって実験的に確認している。これより、通常のプロトン伝導機構の律速段階である水素結合が切れるステップが解消され、酸高密度構造の高プロトン伝導性を説明している。また、既往の伝導機構では水の熱ゆらぎによる動きで水素結合が切れるが、Packed-acid mechanism はプロトンドナー同士の水素結合で結合を切るため、水の動きが不要であるので NMR の結果を説明できる。これより、Packed-acid mechanism を実験的、理論的に解明している。

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を用いて詳細な解析を行っている。これにより、Packed-acid mechanism が支配的になるために望ましい材料設計指針を示している。

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を基に、Packed-acid mechanism が支配的になる材料の合成を行っている。この材料は湿度に依存しないプロトン伝導性を示し、Packed-acid mechanism が支配的な場合に現れる実験的物性を示している。

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 について実験的・理論的に解析を行い、水がない場合に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してい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、本論文の総括と今後の展望を示している。本論文より、汎用性のある酸高密度構造のプロトン伝導現象を解明し、生命科学から物質科学までの幅広い分野の発展へ貢献した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : 化学環境 専攻
Department of
学生氏名 : 小川 敬也
Student's Name

申請学位 (専攻分野) : 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主) : 山口 猛央
Academic Advisor(main)
指導教員 (副) :
Academic Advisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Proton conduction due to acid–acid interactions is an important topic in a variety of fields, from materials science to biochemistry. This thesis reports a distinctive proton conduction phenomenon when a structure packed with acids at the interface of zirconium sulfophenylphosphonate (ZrSPP) and sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES) was generated. The proton in the composite was active, whereas water, a general proton carrier, was immobile. Moreover, the conductivity of the composite was higher than the sum of the individual conductivities of ZrSPP and SPES owing to the packed acids at the interface. The behavior of protons in packed acids is explained by a “packed-acid mechanism” based on the results of *ab initio* calculations. The calculation results show that a proton normally shuttles between proton donors and acceptors, disrupting reorientation, an important process in common proton conduction (pseudo-shuttling). The acid–acid interaction in packed acids eliminates pseudo-shuttling (interception) and facilitates reorientation, resulting in successive proton conduction. The facilitation of reorientation is confirmed experimentally. This property can explain the proton behaviour and the high proton conductivity of the ZrSPP–SPES composite. Therefore, packed-acid mechanism was clarified experimentally and theoretically.

Furthermore, the detail criterions to cause packed-acid mechanism were investigated. A material, which meets above conditions was synthesized and demonstrates proton conductivity with extremely low dependence on relative humidity. Moreover, this thesis clarified that the interaction between the proton donor and the acceptor through chemical bonding is able to compensate for polarization caused by charge (H^+) migration. This result suggests that adjacent atoms connected through conductive compounds facilitate packed-acid mechanism.

The packed-acids mechanism is proposed in this thesis as a key step towards deeper understanding of biochemistry and development of proton-conducting materials.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).