

酸高密度構造におけるプロトン伝導機構

The proton conduction mechanism in a material consisting of packed acids

京都大学 小川 敬也



プロトン伝導は生体内であれば生命活動に必須のアデノシン三リン酸 (ATP)の合成に不可欠なプロトンチャネルや、工業利用であれば酸触媒表面の水素化反応等、基礎から応用科学まで幅広い分野で起こる現象である。この重要さのために盛んに研究は行われているが、日進月歩の進捗である。これはプロトンが最も軽い元素であり、fs (10⁻¹⁵ 秒)のオーダーで起こる現象であるため、実験的な観測が非常に難しいからである。常温の水中におけるプロトンは非常に研究が行われ、ある程度の理解は進んだと言える。例えば常温の水中ではプロトンは、水クラスター(H₉O₄⁺, H₅O₂⁺)を形成し、プロトンが玉突き形式で伝導していく **Structural diffusion** で伝導することがわかっている。このため、プロトン伝導には水が不可欠であることが一般的である。

一方、酸が密集した構造における解析はあまり行われていない。上述したプロトンチャネルは酸塩基が連なった細孔中でプロトン伝導が起こり、酸触媒表面も水素結合を介して酸同士の影響が及ぼすはずである。酸高密度構造におけるプロトン伝導を解析することによって、生体から工業応用まで幅広い分野の発展に貢献できる。小川は酸高密度構造で起こる新規プロトン伝導機構 **Packed-acid mechanism** を提案し、第一原理計算によって水の動きが不要であることを理論的に突き止めた。そして酸高密度構造を有するプロトン伝導膜を合成し、水が凍結する温度以下でもプロトンのみ動き続ける特異的な挙動を実証した^[1]。

この特性に小川は注目し、**Packed-acid mechanism** が起こりやすい条件を第一原理計算から特定し^[2]、その条件を満たす材料の合成を行った。一般的なプロトン伝導電解質は、低湿度条件でプロトン伝導度が 1/100 程度に激減してしまうのに対し、合成した材料は低湿度であっても伝導度（高湿度の 2/3 程度）を維持した^[3]。この物性は燃料電池分野で利用されるプロトン伝導膜に求められており、現在はそちらへの応用用途への開発を進めている。ここで合成した材料は無機粒子であり、応用には膜の形状が必要であった。それを受けて小川は無機粒子を多孔質膜に大量（50-80wt%）に充填する手法を開発した^[4]。より具体的には、無機粒子の前駆体をアセチルアセトンでキレートし、多孔質ポリエチレン薄膜の疎水性と相互作用させることによって膜化した。これは通常のポリマーで、機械的強度の問題から無機粒子は 10wt%程度しか含有させられないのに対し遥かに高い含有量であると言える。そしてそのため、無機粒子の特性を十分に発揮できる膜となり、**Packed-acid mechanism** が支配的に起こる膜の開発に成功した。本講演では主にこの物性・用途について詳述する。

この膜は燃料電池以外にも用途が考えられ、例えば水の電気分解による水素発生である。酸が高密度状態であると、重水素よりも軽水素の方が、遥かに拡散係数が高くなることがわかっており、これはトンネル効果の可能性がある^[5]。さらに酸素への水素付加反応において、トンネル効果が常温でも起こることが知られているため^[6]、酸高密度構造を利用した触媒反応が、水電解等にも役立つ可能性がある。本講演では、この可能性についても触れる。

【キーワード】プロトン伝導、酸高密度構造

【参考文献】

[1] Chem. Sci. 2014, 5 (12), 4878-4887, [2] Phys Chem Chem Phys 2021, 23 (41), 23778-23786, [3] Mater. Chem. Front. 2022, 6 (21), 3271-3278 [4] Int. J. Hydrog. Energy 2023, 48 (80), 31337-31349. [5] Phys Rev Lett 2016, 117 (15), 156001 [6] Phys Rev Lett 2018, 121 (23), 236001