

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21550007

研究課題名（和文） プロトニクスを展開：プロトン透過膜と光触媒反応への応用

研究課題名（英文） Development of Protonics: applications to proton penetrate membrane and photo catalysts

研究代表者

牛山 浩 (USHIYAMA HIROSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：40302814

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、プロトン移動反応に焦点を当て、ゆっくりとした周り原子の運動や早い電子の運動が、プロトン移動反応に及ぼす影響について研究を進めてきた。特に、上述の研究を基礎として、エレクトロニクスの次世代技術として期待されるプロトン工学（プロトニクス）への展開を目指し、基礎科学・工学的応用双方の面で注目されている燃料電池で用いられるプロトン透過膜におけるプロトン移動ダイナミクスの反応機構の解明をおこなった。その結果、強固な水素結合ネットワークがプロトンの移動度に大きく影響を及ぼすことを示し、具体的に置換基を導入することで効率アップが期待されることを提案した。

研究成果の概要（英文）：

Proton transfer (PT) is one of the most fundamental and important reactions in chemistry and biology. It has been considered that PT is simple reaction and the reaction mechanism can be understood along the one-dimensional reaction coordinate. However, recent development of experimental and molecular dynamics simulation techniques lead to detailed investigations on PT and show that PT couples strongly with both the other slow skeleton motion and fast electronic motion. In this project, we examined the reaction mechanism of proton transfer reaction in proton penetrate membranes. As the results, it has been clearly shown that strong hydrogen bond network is important for proton transfer rate and proposed a new material with high proton transfer rate by introducing a substituent.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：理論化学, プロトン移動, 燃料電池, プロトン透過膜

1. 研究開始当初の背景

プロトン移動反応は、酸・塩基反応や生体内反応など、最も基本的かつ重要な反応の一

つであるばかりでなく、近年では水素吸蔵材料や燃料電池のプロトン透過膜などに関連して工学的応用面からも注目されている。従来、こうしたプロトン移動の反応機構に関しては、“プロトンの運動は、骨格や溶媒分子の運動に比べて極めて速いため断熱的取り扱いができ、1次元の反応座標に沿って理解できる”と考えられてきた。ところが、我々のグループの理論計算や超高速時間分解分光法などによる実験で、“プロトンの運動は、骨格の振動や溶媒分子の回転等のゆっくりとした運動やアト秒スケールの電子の速い動きとも相互に影響しあい、単純な1次元の断熱ポテンシャル面上の力学として理解できない”ことが指摘され、プロトン移動反応における多次元・多体効果の重要性が認識されるようになってきた。

プロトン移動の理論的な研究では、通常は断熱近似を適用して少数自由度の断熱ポテンシャル面を構築し、化学反応を記述する核の運動はその上のダイナミクスとして取り扱う方法が用いられる。しかしこの方法では、どの自由度を採用するかで反応機構が制限されてしまうため、本質的に多自由度の問題である協同現象の研究には不向きである。我々は、電子構造を量子力学で扱い核の全自由度の運動を古典力学で取り扱う“第一原理MD法”を採用して、5-メチルトロポロンにおける分子内プロトン移動やギ酸二量体における分子間二重プロトン移動の反応機構を詳細に調べてきた。5-メチルトロポロンでは、実験で指摘されている分子内プロトン移動とメチル基の回転の強い相互作用のメカニズムを詳細に調べ、量子力学的な長距離相互作用によりプロトン移動がメチル基の回転を引き起こすことを発見した。また、反応メカニズムの解明だけでなく、こうした反応機構を利用した分子機械の提案も行ってきた。

また、ゆっくりとした他の原子の運動だけでなく、早い電子の運動とプロトンの運動も同時に扱うため、Ehrenfest法に基づき、核の運動を古典的に、また、電子の運動を量子論的に取り扱いながら核と電子を同時に時間発展する方法を採用し、水分子とオキソニウムイオンの衝突に伴う分子間のプロトン・電子移動反応や励起状態のジボランにおける分子内電子移動反応に応用した。水分子とオキソニウムイオン間のプロトン移動反応に関しては、プロトンの運動と速い電子の運動が相互に及ぼし合う影響に注目して研究を進め、電子基底状態ではプロトン移動が、電子励起状態では水素原子移動がそれぞれ起こることを明らかにした。また、励起状態における水素原子移動では、水分子とオキソニウムイオンの酸素の π 軌道間の波動関数の重なりを利用して電子の移動も水素原子

の移動と同時に起こり、断熱近似のレベルでは理解できないことを示してきた。

2. 研究の目的

このように、プロトン移動反応に焦点を当て、ゆっくりとした周り原子の運動や早い電子の運動が、プロトン移動反応に及ぼす影響について研究を進めてきた。本研究課題では、上述の研究を基礎として、エレクトロニクスの次世代技術として期待されるプロトン工学(プロトニクス)への展開を目指し、基礎科学・工学的応用双方の面で注目されているA燃料電池で用いられるプロトン透過膜におけるプロトン移動ダイナミクスとB光触媒反応、特に酸化チタン表面での有機物の分解反応における表面における光化学反応へ研究を展開し、それぞれの反応機構の解明を目指す。

燃料電池の高効率化には、プロトン透過膜におけるプロトン移動速度の向上が欠かせない。こうしたプロトン透過膜における移動メカニズムについては、プロトン又はオキソニウムイオンが並進移動するメカニズムと水酸基、水、スルホン基間をプロトンが飛び移りながら移動するグローサス機構の2つの機構が提案されている。固体酸化物型電解質やプロトン伝導性ポリマー電解質に関する理論研究によると、固体酸化物型電解質ではグローサス機構が、一方、ポリマー電解質では含水率の違いにより移動機構が異なることが各論的に示されている。本研究では、プロトン伝導性ポリマー電解質と固体酸化物型電解質を組み合わせた界面利用型のプロトン透過膜を取り上げ、プロトン移動の反応機構の解明を目指すだけでなく、どのような条件がプロトン移動反応機構を支配し、その移動速度を向上させることができるのかを、できる限り一般論として理解することを目指す。

光触媒表面における光化学反応[6]は、表面への分子の吸脱着、光励起、電子移動・緩和、化学反応といった、理論的に取り扱い難しい問題が組み合わさって起こる。表面、又は、吸着分子が吸収した光は、どのように電子分布を変化させ、どのようなタイミングで吸着分子や触媒へと移動し、そして緩和して行くのだろうか。こうした問いかけに答えるべく、核の運動と同時に、表面や吸着分子における電子の動き(励起過程や緩和過程)を直接的に電子核同時ダイナミクスの手法で扱い、表面化学反応の物理化学的過程を統合的に取り扱うシミュレーション手法の確立を目指して研究を進めていく。本研究課題では、特にその基礎となる①表面モデル、及び、表面吸着分子の電子状態を記述する理論の開発、②表面吸着系における励起状態電子ダイナ

ミクス理論の開発、に集中して研究を行う。こうした研究に際しては、単なる数値計算に終わらず、独自の方法論を構築し、新しい現象を見出しながら、物質科学全体の知識として後世に残る研究を目指していきたいと考えている。さらに、こうした研究を通して、理論化学の持っている可能性を広げ、周辺分野への応用を進めていきたいと考えている。

3. 研究の方法

第一原理 MD 法、電子核同時ダイナミクスの手法を時間的にも空間的にもマルチスケールなプロトン移動反応や表面化学反応 (④燃料電池で用いられるプロトン透過膜におけるプロトン移動ダイナミクスと⑤光触媒反応) へ応用し、それぞれの反応機構の解明を目指して以下の手順で研究を進めていく。

具体的なターゲットとして、東工大の山口研究室で開発されたプロトン伝導性ポリマー電解質と固体酸化物型電解質の界面で起こるプロトン移動の反応機構の解明を目指して研究を進める。この界面を利用する新しいタイプのプロトン電解質は、ポリマー電解質と固体酸化物型電解質を組み合わせることにより、それぞれの持つプロトン伝導度を超える高い伝導度を実現している。本年度は、始めに固体酸化物型電解質と水分子のみからなる系を取り上げ、プロトン伝導度と湿度の関係に注目して研究を行う。吸着水分子数の変化とイオン伝導度を決定する活性化エネルギーの変化を調べ、エネルギー論の観点から表面でのプロトン移動の反応機構を議論する。具体的には、X線構造解析の結果を基にスラブモデルを用いた固体酸化物の表面モデルを作成し、表面構造を最適化する。作成した表面モデルに水分子を配置し、プロトン又はオキソニウムイオンが並進移動する場合と、水酸基・水間を順番にプロトンが飛び移りながら移動する場合とで、どちらの活性化エネルギーが小さいか、また、それを下げるにはどうしたら良いかを検討する。

光触媒に関しては、今年度は主に表面モデル、及び、表面吸着分子の電子状態を記述する理論の開発に関して研究を進める。一概に触媒表面といっても、伝導体と半導体では、その表面電子状態は異なるし、特殊な構造に起因する電子状態も存在する。しかしながら、「表面状態をきちんと記述する、どんな物質に対しても適応できる一般的な表面モデルや理論」は現時点では存在しない。本研究では、具体的なモデル触媒として金属酸化物である酸化チタンを取り上げ、少なくともイオン結晶である金属酸化物の表面電子状態をきちんと記述できる表面モデル、及び、理論の開発を目指す。はじめに表面であることをきちんと反映するためにスラブモデルを用

いた計算を実行し、結晶構造、表面構造、電荷分布を決定する。こうして決定された表面状態を再現するように、表面のクラスターモデルを作成する。本研究で取り上げる金属酸化物は、イオン結晶性の物質であるため、小さく切り取ったクラスターの周りに点電荷を置くマデリングポテンシャルモデルを採用する予定である。実験結果も参考にしつつ、表面らしさを出来る限り反映したクラスターモデルを完成させる。できれば、埋め込み型の表面電子状態理論の開発にチャレンジし、新しいタイプの表面モデルを提案したいと考えている。

上述の基礎的な研究に引き続き、プロトン透過膜におけるプロトン移動に関しては、第一原理 MD 計算を行い、プロトン移動の反応機構に対してダイナミクスの立場から考察を始める。また、プロトン伝導性ポリマー電解質と固体酸化物型電解質の界面で起こるプロトン移動反応のメカニズムの解明へと研究を展開するため、表面上に水分子だけでなくポリマー電解質の持つスルホン基も導入して、それぞれの反応機構に対応する活性化エネルギーや反応機構の変化を調べる。本質的に表面での化学反応は、分子の拡散過程などの非常にゆっくりとした運動も絡んでくるため、時間・空間的にマルチスケールの問題である。近年、こうした多くの時間スケールの現象が関わった系の動力学計算を可能にするメタ・ダイナミクスと呼ばれる方法がパリネロらによって発表された。この方法では、ギブスの自由エネルギーの高い障壁を乗り越えさせるために、シミュレーションの時系列に応じた仮想的なポテンシャルを加えることにより、長時間の現象を比較的短時間で実現させる。我々も、メタ・ダイナミクスの手法を導入し、固体表面の化学反応の統合的理解を目指した、時間-空間マルチスケールの計算スキームの開発を進め、多体系ならではの現象の発見や集団運動の可能性を調べていき、プロトニクスの基礎とする。

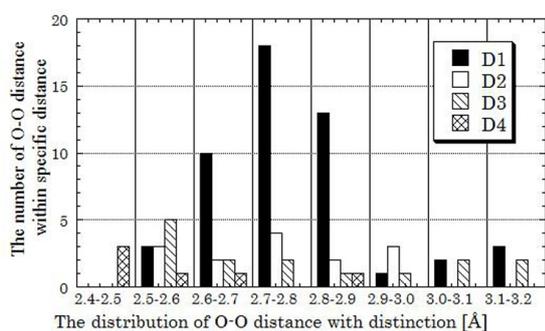
光触媒への応用に関しては、電子動力学法を上述の表面吸着系に適応するため、多次元化に向けた理論とプログラムの開発へと研究を展開する。その際、現時点で電子ダイナミクスを実行できる分子はその大きさが限られてしまうことと、多くの計算時間が必要なために長時間の時間発展が行いにくいという点を克服する必要がある。こうした問題点に関して、我々は電子波動関数の時間発展を行う際に必要になる波動関数を展開する電子配置関数を最低限必要な数に限定し、電子波動関数の核座標微分を数値微分に置き換えることで、計算手法の大規模系の長時間時間発展へ研究を展開したいと考えている。具体的な問題として最初に H_2D^+ 系へ適応して量子計算と比較し、計算精度やプログラム

のチェックをしつつ、電子移動と化学反応の取り扱いについて検討する。

最終的には、酸化チタン表面における光励起分解反応の理解を目指し、「酸化チタン表面が吸収した光が、どのように電子分布を変化させ、どのようなタイミングで有機物等の吸着分子へと移動し、そして分解反応を起こしていくのだろうか」を明らかにしていきたいと考えている。

4. 研究成果

本研究課題では、第一原理動力学法や電子ダイナミクスの方法論の開発と、そうした方法を化学反応に応用する研究を行ってきた。特に我々はプロトン移動反応に焦点を当て、ゆっくりとした周り原子の運動や早い電子の運動が、プロトン移動反応に及ぼす影響について研究を進めてきた。特に、上述の研究を基礎として、エレクトロニクスの次世代技術として期待されるプロトン工学（プロトニクス）への展開を目指し、基礎科学・工学的応用双方の面で注目されている燃料電池で用いられるプロトン透過膜におけるプロトン移動ダイナミクスの反応機構の解明をおこなった。その結果、強固な水素結合ネットワークがプロトンの移動度に大きく影響を及ぼすことを示した。



図：水素結合における O-O 距離の割合

図に水素結合における O-O 距離の割合を、液体の水とプロトン透過膜の系で比較したものを示す。液体の水（黒棒）では、平均的な結合距離として 2.7-2.8 Å なのに対して、プロトン透過膜ではより短い水素結合を形成していることが分かる。こうした短い水素結合を形成することで、透過率の向上が見込まれると考えられ、具体的に置換基を導入することで効率アップが期待されることを提案した。

また、電極触媒表面での反応機構の解明を目指して理論的側面から研究も進めた。具体的な材料として、窒化タンタルを取り上げ、表面酸化や表面欠陥の存在による触媒能力の違いや、物性の違いを詳しく調べた。

研究の第一ステップとして、Ta₃N₅ の表面の

安定性および反応性を考察し、Ta₃N₅ の触媒活性として酸素置換が重要であることを明らかにした。次に、表面の安定性について、Ta₃N₅ の(100), (010), (001)面のそれぞれについて表面エネルギーを計算することで、(100)面が再安定であることが分かった。次に、(100)面における表面の反応性として、清浄表面・酸素置換表面の状態密度を計算し比較した。清浄表面は、伝導体は主に N の 2p 軌道で構成され、価電子体は主に Ta の d 軌道で構成されているのに対して、酸素置換表面においては、不純物準位が生じることでフェルミ近傍に Ta の d 軌道が分布するようになり、Ta の反応性が上がったことが分かった。清浄表面・酸素置換表面の反応性の違いをさらに明らかにするために、清浄表面・酸素置換表面それぞれについて酸素の分子状吸着の吸着エネルギーを計算したところ、酸素置換表面では様々なサイトに酸素が吸着したのに対して、清浄表面では酸素が吸着しなかった。酸素との反応性の違いから、酸素置換表面における不純物準位が表面の反応性に大きく寄与していることが明らかになった。

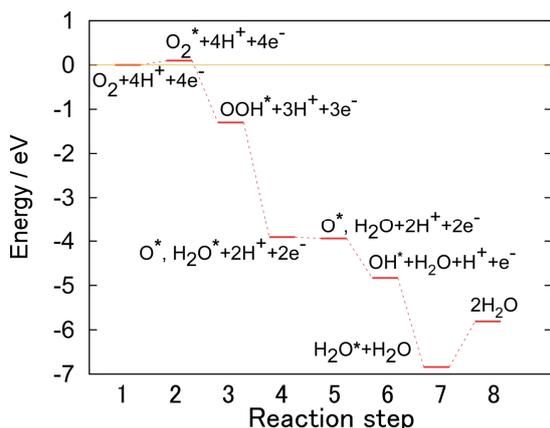
次に、反応の最初の素過程である、酸素の分子状吸着を検討した。表面の Ta を吸着サイトとし、酸素の分子状吸着について 3 種類の構造を検討した。Ta-O 結合が 1 つしかない Pauling 型吸着に比べて、Ta-O 結合が 2 つある Griffiths 型吸着や Yeager 型吸着は比較的酸素が強く吸着することが分かった。また、Griffiths 型吸着は吸着サイトごとに吸着エネルギーはほとんど変わらないのに対して、Yeager 型吸着は表面の Ta-Ta 間距離が短いサイトに強く吸着することが分かった。酸素二置換表面において酸素の解離吸着の活性化エネルギーを計算したところ、0.8 eV と比較的高いエネルギーが得られた。以上の計算および考察から、酸素の吸着構造は、

1. Ta-Ta 間距離が短いサイトへの Yeager 型吸着
2. 置換酸素に隣接していないサイトへの Griffiths 型吸着

が主であることを明らかにした。これら 2 種類の構造が ORR の最初の素過程であるとして、以下反応のエネルギーダイアグラムを計算した。

ORR のメカニズムとして、酸素が Yeager 型吸着した場合と Griffiths 型吸着した場合それぞれについて、清浄表面と酸素置換表面におけるエネルギーダイアグラムを計算した。まず、酸素が Yeager 型吸着した場合のメカニズムを図に示す。清浄表面においては、酸素は H⁺e⁻とともに表面に吸着し、OOH* に H⁺e⁻が遷移する過程で O-O 結合が解離する。1 つ目の水の生成は発熱的に進行するが、2 つ目の水の脱離に 1.0 eV 程度の高いエネルギーが必要である。また、酸素と比べて水の

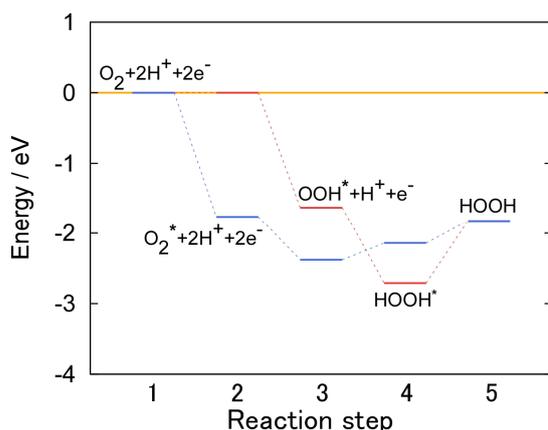
吸着が強いいため、表面の反応サイトが水によって覆われており、活性を低下させている要因となっていることも明らかになった。酸素置換表面においては、酸素は表面に強く吸着し、 OOH^* が生成する過程でO-O結合が解離する。反応は OH^* や H_2O^* によって妨げられ、水の脱離には1つ目の水の脱離に0.6 eV、2つ目の水の脱離にさらに0.7 eV程度のエネルギーを必要とする。清浄表面と酸素置換表面を比較すると、水の脱離エネルギーはほぼ同じであり、酸素が吸着しやすい酸素置換表面の方が反応は進行すると考えられる。



図：清浄表面でのメカニズム

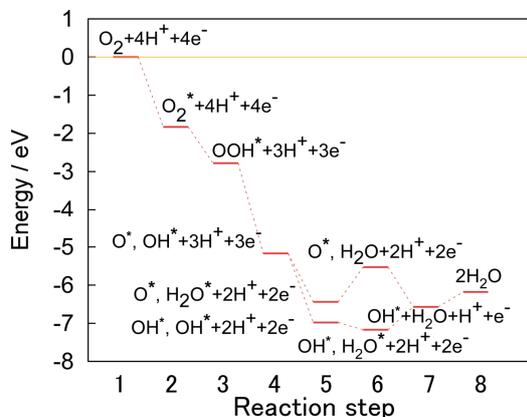
図：酸素置換表面でのメカニズム

次に、酸素がGriffiths型吸着した場合のメカニズムを調べた。清浄表面・酸素置換表面ともに、O-O結合が解離するサイトがないため、 H_2O_2 が生成した。清浄表面においては、酸素は H^+e^- とともに表面に吸着し、 H_2O_2 の脱離にも0.89 eV程度のエネルギーを必要とす



るのに対して、酸素置換表面においては、酸素が表面に強く吸着し、 OOH^* から H_2O_2 の生成まで0.56 eV程度のエネルギーで反応は進行した。このことから、 H_2O_2 の生成は酸素置換表面の方が起こりやすいことが明らかになった。以上のことから、酸素がYeager型吸

着すると4電子反応が進行し、Griffiths型吸着すると2電子反応が進行することが分かった。 Ta_3N_5 表面において酸素が強くYeager型吸着するような、Ta-Ta間距離の短いサイトは限られており、Ta密度が高い表面を作ることが4電子反応を進行させる上で重要であることも明らかになった。



図：反応ダイアグラム

最後に、ORR触媒として使用されているPtとの反応性の違いを比較するために、主要な吸着種である $\text{O}_2\cdot\text{OH}$ について Ta_3N_5 とPtにおける吸着エネルギーを比較した。酸素置換数の影響も考慮するため、清浄表面に加えて酸素一置換表面・酸素二置換表面について計算を行った。その結果、 O_2 の吸着エネルギーは清浄表面の0.0 eVから酸素二置換表面の-2.0 eVまで表面構造によって幅広い値を持ち、表面構造を制御することによって酸素の吸着エネルギーも制御できることが分かった。それに対して、OHの吸着エネルギーはどの表面構造の Ta_3N_5 においても-2.3 eV以上の吸着エネルギーを持ち、Pt表面における吸着エネルギーよりも大きい値となった。このことから、 Ta_3N_5 はOH基が非常に安定して吸着することが、Ptと比べて活性が低い原因となっていることが明らかになった。

上述のように、本研究では、表面の欠陥が反応を促進させるうえで重要な役割を担っていることを明らかにした。さらには、現在利用されているプラチナとの比較を行うことにより、こうした不純物の存在を巧みに利用した新しい材料の提案を行った。こうした研究は、化学反応の基礎的な研究として重要なだけでなく、具体的な応用への橋渡しをしたものと位置づけられる。今後は、こうした研究を基礎に、マテリアルデザインという展開へとつながっていくものと信じている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕（計 3 件）

1. Ogawa, Takaya; Ushiyama, Hiroshi; Lee, Ju Myeung; Yamaguchi, Takeo; Yamashita, Koichi, Theoretical Studies on Proton Transfer among High Density of Acid Groups: Surface of Zirconium Phosphate with Adsorbed Water Molecules, The Journal of Physical Chemistry C, 115 pp 5599-5606 (2011)

2. Eisuke Ohta, Hiroyasu Sato, Shinji Ando, Atsuko Kosaka, Takanori Fukushima, Daisuke Hashizume, Mikio Yamasaki, Kimiko Hasegawa, Azusa Muraoka, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita and Takuzo Aida, Redox-responsive molecular helices with highly condensed π -clouds, Nature Chemistry, Vol.3, No.1, pp.68--73, (2011)

3. Kimura, Riichiro; Elangovan, S. P.; Ogura, Masaru; Ushiyama, Hiroshi; Okubo, Tatsuya, Alkali Carbonate Stabilized on Aluminosilicate via Solid Ion Exchange as a Catalyst for Diesel Soot Combustion, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 115 14892-14898 (2011)

〔学会発表〕（計 1 件）

Hiroshi Ushiyama, Theoretical Studies on Metal Oxide Nanosheet Solid Acids, 13th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, June 21-25, 2010, Matsushima, Japan.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牛山 浩 (USHIYAMA HIROSHI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40302814

(2) 研究分担者

なし
研究者番号：

(3) 連携研究者

なし
研究者番号：