

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 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21655001

研究課題名（和文） 非対称な結晶チャンネル中でのプロトンポンプ

研究課題名（英文） Proton pumping in asymmetric channels in crystals

研究代表者

武田 定 (TAKEDA SADAMU)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：00155011

研究成果の概要（和文）：水素イオン（プロトン）などのイオンを一つの向きのみで輸送することは平衡状態におけるランダムな熱運動では不可能である。微少な（エコノミック）外部刺激により、人工的にイオンを一つの向きのみで輸送することができれば、効率が高い「人工イオンポンプ」を創成でき、学術的に極めて重要であると同時に応用の路も開ける。本研究では、右向きと左向きの坂道勾配が異なるナノサイズのトンネル構造を持つ一連の結晶中で、プロトンを一方にのみ運ぶ基礎研究を行った。その結果、温和な条件で、これまでの物質以上にプロトンが動きやすい物質群を見だし、また一方にのみプロトンを運ぶ実質的な手がかりを得た。

研究成果の概要（英文）：Unidirectional motion of a proton is completely impossible by the random fluctuation under the thermal equilibrium. It is a breakthrough of science and technology that artificial small perturbation induces a long range unidirectional transport of proton in solids. In this research project, we found a series of materials that exhibit very high proton conductivity in asymmetric nano channel under moderate condition. And we have obtained an evidence of unidirectional proton transfer under small alternate current voltage ($\sim 0.1\text{V/mm}$).

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2009年度 | 1,800,000 | 0 | 1,800,000 |
| 2010年度 | 900,000 | 0 | 900,000 |
| 2011年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 150,000 | 3,350,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：結晶内プロトンポンプ、プロトン伝導、ラチェット機構、固体 NMR、誘電特性

1. 研究開始当初の背景

一つの向きに粒子を移動させることができるいくつかの可能性が、比較的マクロな系について、Astumian によって報告されている (SCIENCE 276 (1997) 917)。その一つはラチェットに似ていて極端に書けば図 1 のような機構である。Astumian による報告では、10 μm 程度大きさの帯電粒子を楕形電極を利用して移動させるものであり、このアイデアを分子・原子の大きさまで拡張された例はなかった。

2. 研究の目的

本研究では、これと類似のアイデアを分子・原子の大きさまで拡張して、人工的なプロトンポンプ (一方にプロトンを運ぶ) の先駆的基礎研究を行うことを目的とする。

ここで、図 1 の横軸は一次元ナノチャンネル方向であり、結晶およびナノチャンネルの構造を設計することにより、右向きと左向きでプロトンの動きを束縛するポテンシャルエネルギーの勾配を非等価にすることができる。

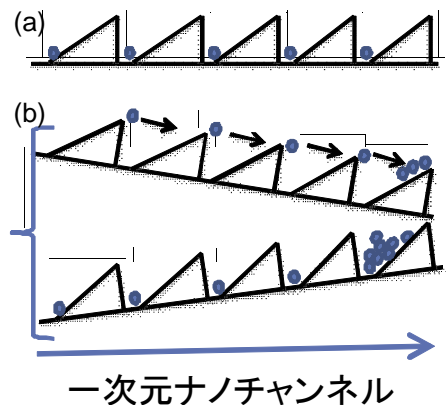


図 1 ラチェット機構のモデル

図 1 の(a)は、外部刺激がない状態であり、この熱平衡状態でプロトンはランダムにポテンシャル障壁を越えて移動できる結晶を用意する必要がある。この一次元チャンネルの両端に電極を取り付け、微弱な交流電場によってポテンシャルを揺らしてやることを、誇張して(b)に記している。実際には交流の周波数などは、物質に合わせて最適条件を探す必要がある。この、微弱な外部刺激と熱運動によって、次第にチャンネルの片方にプロトンを寄せることができると考えられる。その結

果、チャンネルの向きにプロトンの濃度勾配が発生するため、それ以上プロトンは移動しなくなると考えられるが、図 1(b)のチャンネル右端の電極をプロトン電極にして、プロトンを結晶チャンネルから取り出し、反対側のプロトン電極からプロトンを入れればよい。

3. 研究の方法

(1) まず始めに、図 1 に模式的に示したように右向きと左向きでポテンシャル勾配が異なって良いナノチャンネル構造を持つ結晶を準備する必要がある。まずは膨大な文献調査を行い機知物質からヒントを得た。結晶学的な対称心がないポーラーな結晶である。

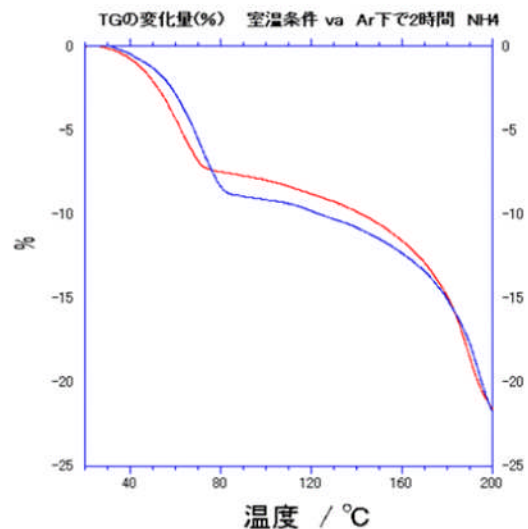
(2) 本研究で導入した高性能 LCR メータにより、インピーダンスの温度変化と相対湿度変化を同時に測定できるプローブチャンバーと相対湿度センサー回路を作製した。相対湿度の調整には、超音波加湿器と乾燥した窒素ガスを用いて、任意に調節できるようにした。測定プローブチャンバーは粉末ペレット試料測定用と単結晶試料測定用の 2 種類を用意した。伝導度測定用電極の形状を変えるためである。構築した粉末ペレット試料測定プローブチャンバーのチェックにはプロトン伝導性を持つ NAFION のフィルムを用いた。

(3) 一連の結晶のナノチャンネル中に取り込まれる水分子の量を求めるために熱重量分析を行った。

(4) NH_4^+ 塩についてはアンモニウムイオン重水素化し、重水素核固体 NMR によって運動性を調べた。

4. 研究成果

(1) 対称とする結晶試料として $\{(\text{NH}_4)_2(\text{Fe}_2\text{O}(\text{ox})_2\text{Cl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ および数種類の陽イオン置換体を合成した。合成は、温度



および湿度を順次調整しながら行い、単結晶試料を得た。また、単結晶の外形に対するナノチャンネルの方向を決定するために単結晶 X 線結晶構造解析を行った。

合成を行った試料は、 NH_4^+ 塩、 Li^+ 塩、 Na^+ 塩、 MeNH_3^+ 塩、 EtNH_3^+ 塩である。

(2) まずは、チャンネル中の水分子がプロトン伝導に与える影響は重要と考え、水分子の抜けやすさを調べるために熱重量分析を行った結果を、 NH_4^+ 塩について図 2 に示す。

図 2 NH_4^+ 塩の乾燥 Ar 気流下における熱重量分析

青線は室温大気中に放置した試料、赤線は室温で乾燥 Ar 気流下で 2 時間放置後の測定結果である。室温でも乾燥雰囲気下では、一部水分子が抜けること、またすべての水分子は約 80°C までで抜けることを見いだした。伝導度の値は、一定温度でも雰囲気相対湿度に大きく依存した。このため、乾燥雰囲気下では、長距離のプロトン伝導は起こりにくいと考えられるが、水分子やイオンの局所的な運動も、プロトン伝導にとって重要と考えられるので、まずは局所的な運動を誘電緩和によって調べた。 NH_4^+ 塩の真空雰囲気下での様々な温度における $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ の周波数依存性を図 3 に示す。

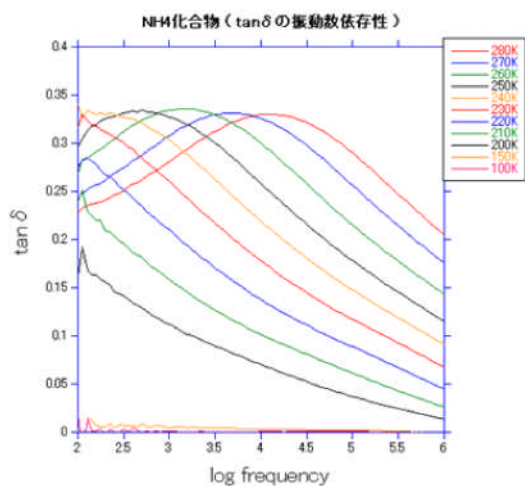


図 3 NH_4^+ 塩の $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ の周波数依存性

これは水分子の回転運動をみていると考えられる。各温度における緩和時間 ($\tan \delta$ が極大を与える周波数の逆数) はアレニウスの活性化過程でよく説明でき、活性化エネルギーは 60kJ/mol となった。陽イオンを変えてもこの値は大きくは変化しないため、局所的な水分子の回転運動に対応していると考えられる。

重水素化したアンモニウム塩 (ND_4^+ , D_2O) の室温における重水素核固体 NMR スペクトルを図 4 に示す。

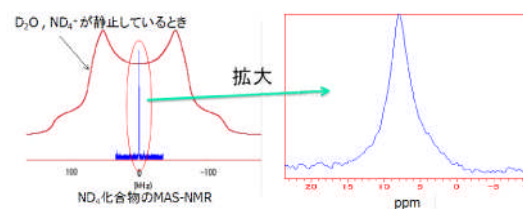


図 4 重水素化アンモニウム塩の重水素核固体 NMR スペクトル (室温)

この結果から室温では、水分子もアンモニウムイオンも極めて速くほぼ等方的な回転運動を起こしていることが解る。また、マジック角回転法を用いて高分解能化したスペクトルを図 4 右に示しているが、水とアンモニウムイオンの重水素原子が区別できないことが解る。

(3) 次に、伝導度の相対湿度依存性を詳細に調べた。本研究で構築した、粉末ペレット試料の雰囲気相対湿度と温度を共に制御するプローブチャンバーの内部を図 5 に示す。

■ 粉末ペレット用電極

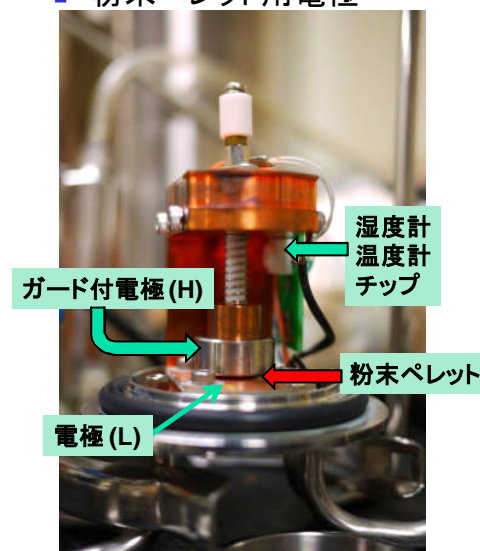


図 5 粉末ペレット試料用電極。相対湿度と温度を共に制御するプローブチャンバーの内部。

図 6 にプローブチャンバーの外観を示す。

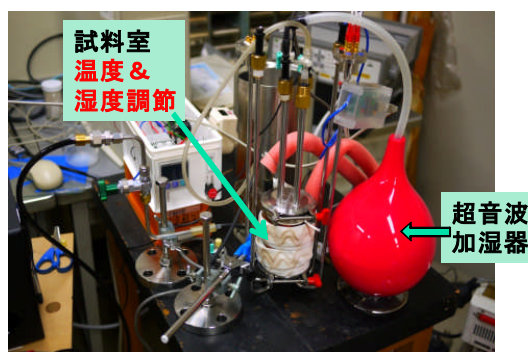


図 6 相対湿度と温度を共に制御するプローブチャンバーの外観

図 7 にアンモニウム塩の粉末ペレットの代表的な交流インピーダンス測定結果を示す。温度は 76°C、相対湿度 83% における測定結果である。交流インピーダンス測定のための交流電圧は ~10mV で周波数は 200Hz ~ 2MHz である。低周波数領域 (図の右下) は白金電極と粉末試料ペレットとの接触抵抗が寄与するため、この部分を除いて、ナイキストプロットにフィッティングを加えたものを図 8 に示す。

周波数 0Hz に外挿したところのインピーダンスの実成分 Z' の値がペレット試料の抵抗値であり、比抵抗に換算すると約 300 Ω cm である。温度 76°C、相対湿度 25% における比抵抗は約 $2 \times 10^8 \Omega$ cm であるため、伝導度は試料雰囲気相対湿度に極めて敏感であることを見いだした。

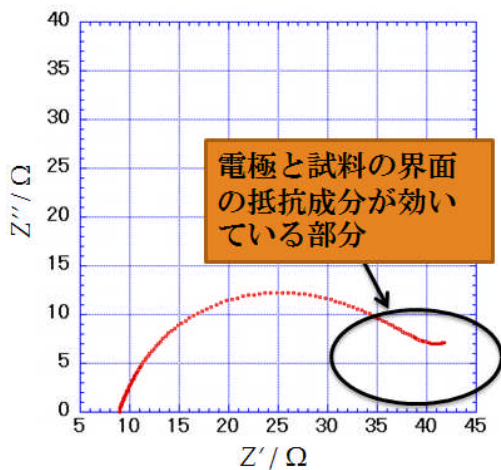


図 7 アンモニウム塩の粉末ペレットの交流インピーダンス測定結果 (温度 76°C、相対湿度 83%)

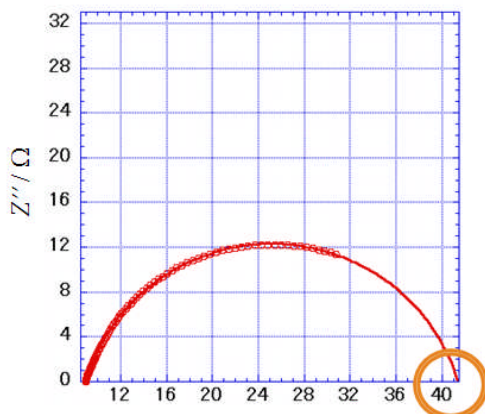


図 8 ナイキストプロットのフィッティング

(4) さらに詳細に、交流インピーダンス測定時の印可電圧依存性を調べた結果、印可電圧を 1 ~ 2V と大きくして、同じ温度、同じ相対湿度の条件で連続して測定を繰り返すと、見かけ上比抵抗が大きくなっていくことを見いだした。印可電圧を小さくすると、ほとんど変化はみられない。

この結果は、粉末試料のペレットにおいても、一つ一つの小さな微結晶では、一次元チャンネル中でプロトンの濃度勾配が生じ、微結晶界面付近でプロトンがトラップされたために、測定を繰り返すとプロトン移動が妨げられて、比抵抗が次第に大きくなったと考えている。この様子を模式的に示したものが図 9 である。

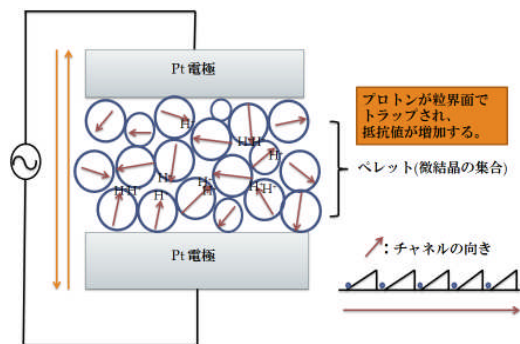


図 9 微結晶内でのプロトンの濃度勾配の模式図

この結果は、プロトンポンプが実現していることを示唆していると考えており、より確実な証拠を示すまで、論文発表を控えている。

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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 定 (TAKEDA SADAMU)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：00155011

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし