

非対称一次元チャネルを有する結晶中でのプロトン伝導

(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) 宮崎賢太郎¹, 景山義之², 丸田悟朗², 武田定²

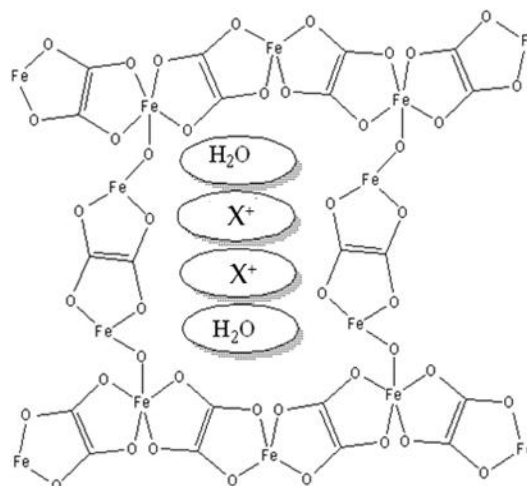
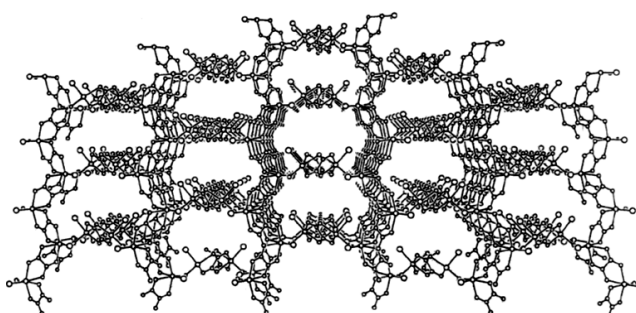
Proton conduction in microporous crystal with one-dimensional asymmetric channel

(Hokkaido Univ.) Kentaro Miyazaki, Yoshiyuki Kageyama, Goro Maruta,
Sadamu Takeda

【序】生体内にはプロトンポンプと称される、プロトン濃度勾配を発生させるタンパク質がある。本研究ではこのようなプロトン濃度勾配を人工的に作り出すことを目的としている。電圧等の外部刺激を与え、非対称なポテンシャル全体の傾きを変化させると、片方に微粒子が集まるという現象が、理論的に可能であると過去に報告されている(文献¹)。今回とりあげた高分子型錯体のLi⁺塩とNH₄⁺塩の空間群はFdd2であり、対称心がない非対称一次元チャネルを有している。この構造がプロトンの移動における、ポテンシャル勾配の非対称性を作り出すと考えている。また、プロトン濃度勾配を作り出すには、ポテンシャル勾配のどちらの向きにも、ランダムに素早くプロトンが移動できる必要がある。そこで、今回は試料に対して様々な温度、湿度で複素インピーダンス測定を行い、プロトンの動的挙動を調べた。

【実験】試料の合成は文献²を参考に行なった。市販の試薬を水に溶かし、恒温槽に静置した。ゆっくり溶液を蒸発させることで試料を得た。試料の同定には粉末X線回折を用いた。錯体結晶のチャネル中に存在する水分子は、熱重量測定を行うことで、その水分量を確かめた。複素インピーダンス測定は、

LCRメーターを用いた。LCRメーターに接続する測定容器は密閉可能で、容器の周りに温度コントローラー付きの電熱線を巻きつけて容器の外部から加熱し、温度コントロールを行った。測定容器上部には開閉可能な穴があり、そこから、市販の加湿器を用いて加湿、乾燥窒素ガスを用いて除湿し、湿度コントロールを行った。容器内には温度湿度センサーを取り付けてあり、測定試料の実際の温度と湿度が測定可能となっている。実験中は測定容器を大きめのデュワー瓶に入



{(X)₂(Fe₂O(ox)₂Cl₂) · pH₂O}_n (X = NH₄, Li; p = 2, 4)の結晶構造と部分構造式(ox: シュウ酸イオン)

れ、断熱材を詰めることで、外気の温度の影響を少なくした。また、今回の試料は酸性が強く、金属を腐食するので、対策として電極には白金を用いた。粉末試料をペレットに成形し測定を行った。40°C、58°C、75°Cの三点の温度に対し、様々な相対湿度の条件で測定を行った。得られた測定結果に対し、ナイキスト線図を描き、円弧フィッティングを施すことで直流抵抗値を得た。得られた抵抗値から比抵抗値を算出し、それぞれの水蒸気量に対してプロットし、解析を行った。このような実験を行う中で、複素インピーダンス測定時の印加電圧によって、測定結果に変化が見られることがわかった。そこで、温度湿度の条件はほぼ同じで、印加電圧だけを変化させ連続して測定を行い、印加電圧の効果についても調べた。印加電圧を10 mVと2 Vの2種類と定めた。始めに10 mVで数回、時間を空けずに2 Vで数回、最後にもう一度10 mVで数回測定を行い、印加電圧の違いによる効果を調べた。同様の実験を、プロトン伝導を示すNafionに対しても行い、試料の結果と比較した。

【結果】両塩の熱重量測定の結果が Fig.1 である。昇温速度は10 °C / min で行った。両塩共にチャンネル中の水分子は140°Cまでには抜け切ることがわかった。また、今回の実験温度範囲内(40°C~75°C)においても、水がチャンネル中から抜け始めようとしていることがわかった。

比抵抗値の相対湿度依存性を Fig.2 に示した。縦軸には比抵抗の対数を、横軸には相対湿度とった。NH₄⁺塩では40°C、58°C、75°Cとどの温度でも指数関数的な依存性を示した。つまり、水蒸気量の増加に伴い、比抵抗値が桁違いに小さくなっていることがわかった。しかし、温度依存性に関しては、どの温度もほぼ同じ傾きと切片を持っていることがわかった。このように、チャンネル中のプロトン伝導が湿度に鋭敏に反応し、高湿状態でごく小さい比抵抗を示し、さらには指数関数的な依存性を示したのは非常に面白い結果であるといえる。

(1) R. Dean Astumian *SCIENCE* **1997**, 276, 917-922.

(2) Donatella Armentano, Giovanni De Munno, Francesc Lloret, Andrei V. Palii, and Miguel Julve *Inorg. Chem.*, **2002**, 41 (8), 2007-2013

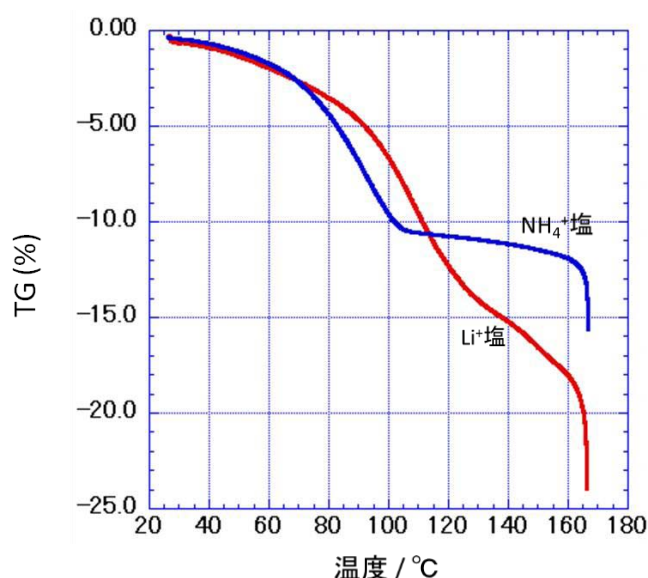


Fig.1 両塩のTG測定の結果

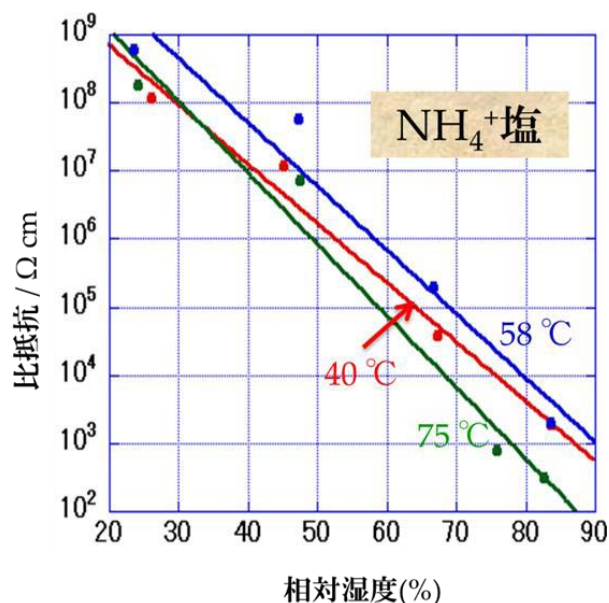


Fig.2 NH₄⁺塩の比抵抗値の相対湿度依存性