

理論化学による無水水素イオン伝導プロセス機構の 解明および材料開発への理論提案

堀 優 太*

Elucidation of Anhydrous Hydrogen Ion Conduction Process Mechanism
by Theoretical Chemistry and Theoretical Proposal for Materials Design

Yuta HORI*

This study focuses on advancing a sustainable, clean energy future by exploring fuel cells that utilize hydrogen energy, emphasizing the development of solid electrolytes that function in dry environments at temperatures between 100 to 300°C. These materials, particularly those containing heterocyclic compounds such as imidazole and triazole, demonstrate promise in improving fuel cell efficiency and durability due to their ability to conduct protons at high temperatures. This work investigates the molecular-level proton conduction mechanisms within these materials using first-principles calculations, spotlighting compounds such as imidazolium succinate, imidazolium methanesulfonate, and 1,2,4-triazolium methanesulfonate. The calculations revealed the role of molecular motion and intermolecular proton transfer in facilitating conduction, highlighting the significant impact of proton defect formation on conductivity. This work not only deepens the understanding of proton conduction dynamics but also provides crucial insights for designing next-generation solid electrolytes for fuel cells, contributing to the pursuit of fossil fuel-independent energy solutions.

1. 背景

化石資源に依存しない持続可能なクリーンなエネルギー社会の確立に向けて、水素エネルギーを直接利用可能な燃料電池は、効率的なシステムとして注目が集まっている。特に 100~300 度の温度範囲において湿度ゼロの環境下で作動する固体電解質は、燃料電池のエネルギー効率や耐久性の向上の点でその開発が求められている。燃料電池は、電解質上をプロトンが伝導することにより動作する（図 1）。これまでに、水の代替物質として、融点が高くプロトンの授受が可能なイミダゾールなどの複素環式化合物（図 2）が取り上げられ、100 度以上でプロトン伝導性を示すことが報告されている。したがって、複素環式化合物を含むこれらのプロトン伝導物質は、固体燃料電池の次世代電解質材料として注目されている。

一方でプロトン伝導の微視的メカニズムはいまだ解明されておらず、学術的関心が高いだけでなく、プロトン伝導物質の構造や伝導メカニズムの理解が進むことは、高性能なプロトン伝導物質の設計指針を立てる上でも極めて重要である。

本研究では、複素環式化合物を含むプロトン伝導物質に対して、局所構造、プロトン移動、分子運動を第一原理計算を軸とする理論化学解析からプロトン伝導物質中のプロトン伝導メカニズムを分子レベルで解明することを目的とする。

2. 方法

本研究では、コハク酸イミダゾリウム (Im-Suc)、メタンスルホン酸イミダゾリウム (Im-Met)、メタンスルホン酸 1,2,4-トリアゾリウム (Tri-Met) を取り上げて計算を行った。各構造は X 線結晶構造を用いた。周期境界条件のもとで、密度汎

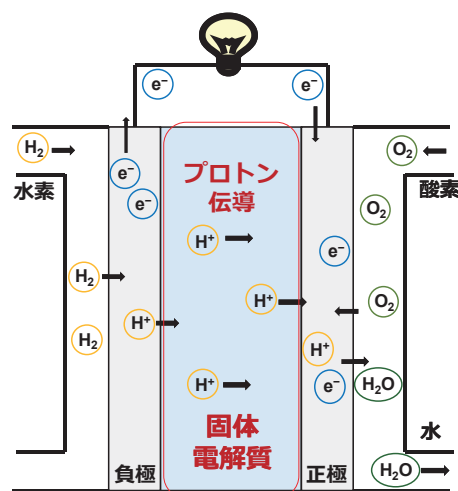


図 1 燃料電池中のプロトン伝導。

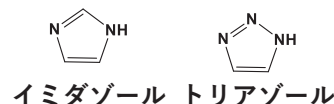


図 2 複素環式化合物。

関数法 (DFT) の計算を行える VASP ソフトウェアを使用し、計算を行った。汎関数としては GGA (PBE) を使用し、k 点サンプリングは、Monkhorst-Pack 法を用いて自動生成した。エネルギーカットオフは 800 eV に設定した。

3. 結果

これまでに、量子化学計算により Im-Suc において、イミダゾールとコハク酸のプロトン移動とイミダゾールの回転運動による、隣接するイミダゾール間のプロトン輸送過程を仮定したポテンシャルエネルギーダイアグラムの計算を行っている⁽¹⁾。計算の結果、隣接するイミダゾール間のプロトン輸送過程は、イミダゾールの回転とイミダゾールとコハク酸間の分子間プロトン移動が連動して起こることにより生じることがわかった。そこで、結晶としての性質を計算に取り入れるために、周期境界条件のもとで、同様に DFT 計算を行い、ポテンシャルエネルギーの構築を行った。

図 4 に計算によって得られたポテンシャルエネルギーダイアグラムを示す。計算の結果、量子化学計算の時と同様に、Im-Suc 中のプロトン伝導は、イミダゾールの回転運動とイミダゾールとコハク酸間の分子間のプロトン移動によって記述できることがわかった。また、その活性化エネルギーは 1.17 eV であることがわかった。さらに、プロトン欠陥構造の安定性を評価すると、プロトン伝導に必要なプロトン欠陥の形成エネルギーが大きく、プロトン欠陥の形成がプロトン伝導性に大きな影響を与えていることが示唆された。

本研究ではさらに酸塩基分子性結晶中のプロトン伝導機構の統一的な理解を目指すために、Im-Met およ

び Tri-Met のプロトン伝導機構の考察に向け、DFT 計算によるポテンシャルエネルギー解析を行った。得られたポテンシャルエネルギーから、Im-Met と Tri-Met 中では、それぞれ隣接するイミダゾール間とトリアゾール間で 1.44 eV と 0.92 eV の活性化エネルギーが得られ、Im-Suc の時と同様の結果が得られた。したがって、Im-Suc 中と同様に分子の回転運動と分子間プロトン移動によりプロトン伝導が生じることが示された。

4. 今後の展望

本研究では、いくつかのプロトン伝導性有機結晶中における構造やプロトン移動の活性化エネルギーが DFT 計算によって得られた。今後はさらに、得られた計算値と実験や文献値をデータとして、有機結晶を記述する種々の物理量や化学的性質を特徴量として、プロトン伝導度の回帰モデルを作成していく。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成のご支援によって行われました。関係各位に深く感謝いたします。また、異分野若手交流会において、豊田理研スカラーを助成頂いた多くの研究者と交流することができ、共同研究に発展することができました。このような交流の場を設けていただいたことにも深く感謝いたします。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

REFERENCE

- 1) Y. Hori, S. Dekura, Y. Sunairi, T. Ida, M. Mizuno, H. Mori and Y. Shigeta, *J. Chem. Phys. Lett.*, **12** (2021) 5390.

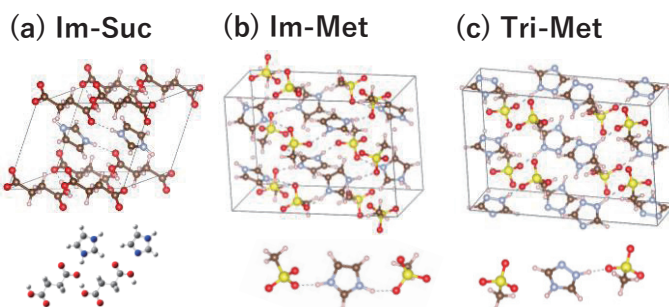


図3 (a) コハク酸イミダゾリウム (Im-Suc), (b) メタンスルホン酸イミダゾリウム (Im-Met), (c) メタンスルホン酸 1,2,4-トリアゾリウム (Tri-Met) の結晶構造。

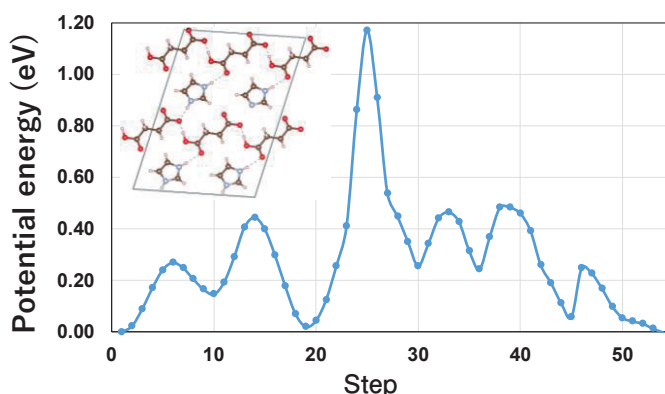


図4 計算により得られたコハク酸イミダゾリウム内のプロトン移動のポテンシャルエネルギー。