

2021年6月8日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学

国立大学法人金沢大学

## 有機固体電解質中のプロトン伝導メカニズムを解明 ～高効率な燃料電池の設計指針に～

水素エネルギーを利用する燃料電池は、電解質上をプロトン ( $H^+$ ) が伝導することにより動作するもので、効率的なクリーンエネルギーシステムとして注目されています。しかしプロトンは非常に小さく軽いため、位置や動きを実験的に観測するのが難しく、伝導メカニズムはよく分かっていませんでした。

本研究では、水分子を含まない無水プロトン伝導物質として、コハク酸とイミダゾールから成るプロトン伝導性有機結晶(コハク酸イミダゾリウム)を対象に、分子中のプロトンの位置や動きを可視化し、分子レベルでのプロトン伝導メカニズムを解明することに成功しました。理論計算と実験を組み合わせ、結晶内のプロトン伝導に関わる「分子構造変化」、「分子運動」、「プロトン移動」の関係性を調べたところ、結晶内での整列された分子構造中で、イミダゾール分子の回転運動とイミダゾール-コハク酸間のプロトン移動が連動することによって、結晶内で効率的にプロトンが輸送していく様子が明らかになりました。

今回の結果から、燃料電池の固体電解質材料として、高いプロトン伝導性を示す無水プロトン伝導物質を設計するためには、分子の回転運動やプロトン移動を効率的に引き起こす材料の探索が重要であることが示唆されました。

### 研究代表者

筑波大学計算科学研究センター

堀 優太 助教

金沢大学理工研究域物質化学系

井田 朋智 准教授

## 研究の背景

水素エネルギーを直接利用することが可能な燃料電池は、効率的なクリーンエネルギーシステムとして注目が集まっています。燃料電池は、電解質上をプロトン(H<sup>+</sup>)が伝導することにより動作します。特に100~300度の温度範囲において伝導性を示す固体電解質の開発は、燃料電池のエネルギー効率や耐久性の向上をはかる上で求められています。近年では、100度以上で高い伝導性を示す無水プロトン伝導物質<sup>注1)</sup>が次世代の固体電解質中の材料として注目されています。

一方で、物質中のプロトン伝導メカニズムには不明な点が多く、高性能なプロトン伝導物質を設計するための指針はよく分かっていません。その大きな要因としては、プロトンの大きさが小さく、重さが非常に軽いために、プロトンの位置や動きを実験によって観測するのが難しいという点が挙げられます。そこで、理論計算を用いて無水プロトン伝導物質中の水素を含む構造や運動性を解析し、プロトン伝導メカニズムの考察・提案を行いました。

## 研究内容と成果

本研究では、無水プロトン伝導物質として、コハク酸分子とイミダゾール分子を組み合わせたプロトン伝導性コハク酸イミダゾリウム結晶を対象としました。コハク酸イミダゾリウムは、剛直な結晶でありながら、100度以上で $10^{-3}$  S/cm<sup>注2)</sup>と無水プロトン伝導物質の中では比較的高いプロトン伝導度を持っており、結晶構造も得られていることから、分子中のプロトン伝導メカニズムを理解するためのモデル物質となります(図1)。そこで、コハク酸イミダゾリウム結晶内の「分子構造変化」、「分子運動」、「プロトン移動」の様子を、理論計算と赤外分光測定<sup>注3)</sup>実験を用いて調べました。理論計算と実験を組み合わせることにより、結晶内に、異なる水素結合<sup>注4)</sup>様式を持つ2つの領域が存在することが明らかとなりました。

さらに、これらの構造と、イミダゾール分子-コハク酸分子の間で起こるプロトン移動、および、イミダゾール分子の回転運動を結びつけるために、量子化学計算<sup>注5)</sup>によるポテンシャルエネルギーダイアグラム<sup>注6)</sup>を構築しました。得られた最大エネルギーバリアの値3.0 eVは、プロトン伝導の温度依存性から求められる活性障壁3.2 eVと定量的に一致しており、本理論研究は実験結果を上手く再現しています。結晶中のプロトン伝導における構造変化は、まずイミダゾール分子が回転して隣接するコハク酸分子へプロトンを渡し、続いてコハク酸分子から隣接するイミダゾール分子へプロトンが移り、さらに再びイミダゾール分子が回転します(図2)。このプロセスが繰り返し起こり、プロトンが結晶内を伝導していくと考えられます。このメカニズムは、水中をプロトンが伝導するグロッタス機構<sup>注7)</sup>と類似していますが、プロトン伝導物質の運動が関与するという点で、より複雑な過程といえます。以上のように、プロトンが固体内を流れていく際のエネルギー変化とミクロな構造変化を可視化することで、この有機結晶におけるプロトン伝導の本質を理解することができました。また、高効率な無水プロトン伝導物質を探索するための指針として、結晶内での回転運動やプロトン移動が効率的に引き起される物質が重要であることが示唆され、新たな固体電解質材料の開発が期待されます。

## 今後の展開

結晶内の水素の位置や状態、分子の運動の特定は、結晶構造だけからでは困難でしたが、本研究では、理論計算と赤外分光測定を併用することにより、固体内での局所的な水素の位置の変化、分子の運動、プロトンが移っていく様子の可視化に成功しました。このような手法は、他の有機結晶中のプロトン伝導解析にも応用が可能です。今回は、結晶中の分子レベルでのプロトン輸送の挙動に注目しましたが、この解

析手法を結晶全体に渡るプロトン伝導プロセスへ展開すれば、有機結晶内で起こるプロトン伝導の全体像が明らかになると考えられます。

参考図

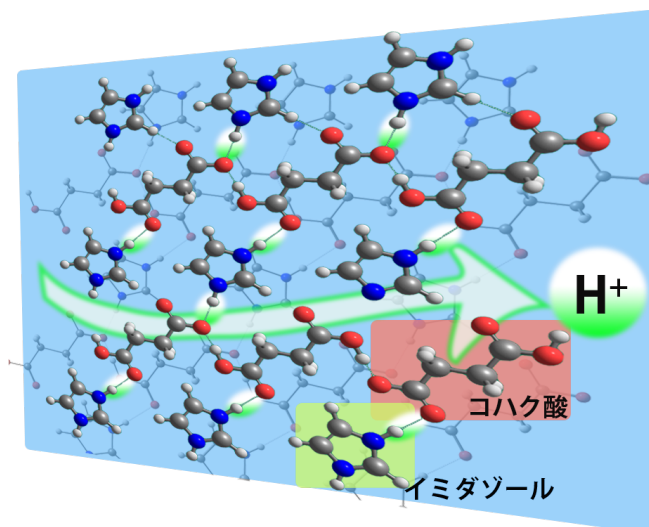


図1 コハク酸イミダゾリウム結晶中のプロトン伝導の様子

コハク酸イミダゾリウム結晶は、コハク酸分子とイミダゾール分子によって構成される。イミダゾール分子の回転によって作られる通路に沿ってプロトンが移動する。赤は酸素、青が窒素、灰色が炭素、白が水素を表す。

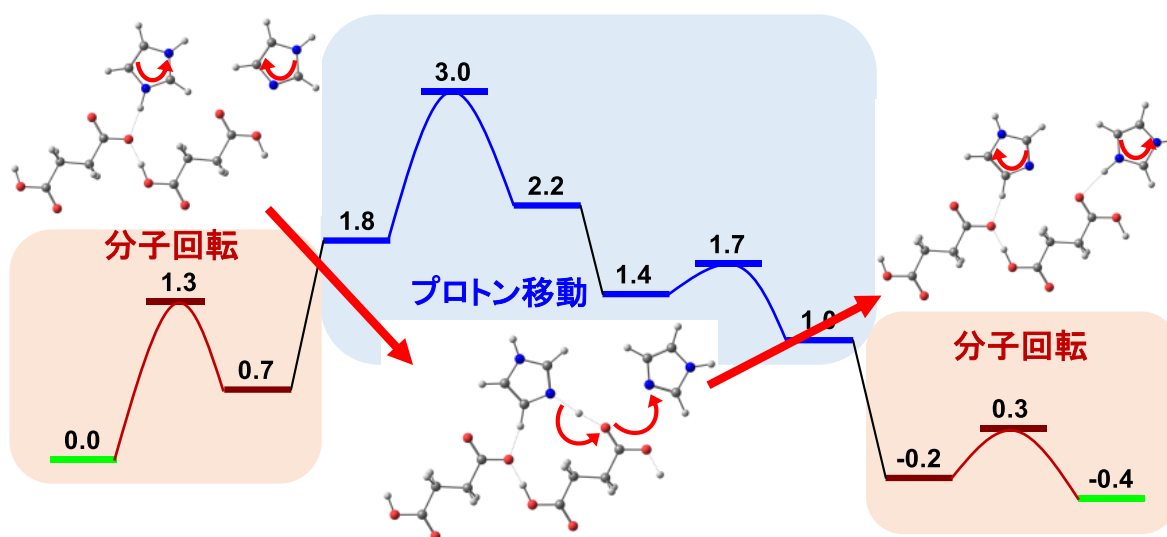


図2 ポテンシャルエネルギーダイアグラム（グラフ部分）および、イミダゾール分子の回転とプロトン移動の関係

用語解説

注1) 無水プロトン伝導物質

水分子を含まない、外部電場を印加したときにプロトンが長距離に伝導する物質。

#### 注2) S/cm

電気伝導度の単位。1 S/cm は、1 cm あたり 1 S (ジーメンズ) の電気伝導率と定義される。S は電気抵抗の逆数であり、電気の流れやすさを表す。

#### 注3) 赤外分光測定

赤外線を利用して物質中の分子の振動状態を調べる手法。水素の状態や運動を調べることができる。

#### 注4) 水素結合

水素原子が、近傍に位置した窒素や酸素とつくる引力的な相互作用。コハク酸イミダゾリウム結晶中では、コハク酸分子とイミダゾール分子が水素結合している。

#### 注5) 量子化学計算

量子力学に基づいて原子や分子などの構造やエネルギーなどを理論的に計算する手法。

#### 注6) ポテンシャルエネルギーダイアグラム

横軸に反応座標 (本研究ではイミダゾールの回転運動やプロトン移動の様子)、縦軸に反応座標に対するエネルギーを示した図。プロトンが流れていく際の一連の構造変化に対するエネルギー変化を理論的に説明できる。

#### 注7) グロッタス機構

プロトンが水素結合を介して、ジャンプしながら順次移動する機構。水中のプロトン伝導機構として提案されている。

### 研究資金

本研究は、科研費 (JP17H06928、18H05225、JP19K15524、JP20K15240)、新学術領域 (ハイドロジェノミクス) (JP18H05516、JP19H05047、JP21H00014)、(公財) マツダ財団研究助成によって実施されました。また、本計算の一部は、九州大学情報基盤研究開発センター研究用計算機システムを利用しました。

### 掲載論文

【題名】 Proton Conduction Mechanism for Anhydrous Imidazolium Hydrogen Succinate Based on Local Structures and Molecular Dynamics.

(局所構造と分子運動に基づく無水コハク酸イミダゾリウムのプロトン伝導機構)

【著者名】 堀 優太 (筑波大学)、出倉 駿 (東京大学)、砂入 允哉 (東京大学)、井田 朋智 (金沢大学)、水野 元博 (金沢大学)、森 初果 (東京大学)、重田 育照 (筑波大学)

【掲載誌】 The Journal of Physical Chemistry Letters

【掲載日】 2021年6月3日

【DOI】 10.1021/acs.jpcllett.1c01280

### 問合わせ先

【研究に関すること】

堀 優太 (ほり ゆうた)

筑波大学 計算科学研究センター 助教

E-mail: hori@ccs.tsukuba.ac.jp

URL: <https://trios.tsukuba.ac.jp/researcher/0000004283>

井田 朋智 (いだ ともり)  
金沢大学理工研究域物質化学系 准教授  
E-mail: ida@se.kanazawa-u.ac.jp

【取材・報道に関すること】

筑波大学 計算科学研究センター広報・戦略室  
TEL: 029-853-6260  
E-mail: pr@ccs.tsukuba.ac.jp

金沢大学 理工系事務部総務課総務係  
TEL: 076-234-6951  
E-mail: s-somu@adm.kanazawa-u.ac.jp