

量子化学計算によるコハク酸イミダゾリウム結晶中のプロトン伝導機構解析

(筑波大計算セ¹・東大物性研²・金沢大院自然³) ○堀 優太¹・出倉 駿²・井田朋智³・水野元博³・森 初果²・重田育照¹

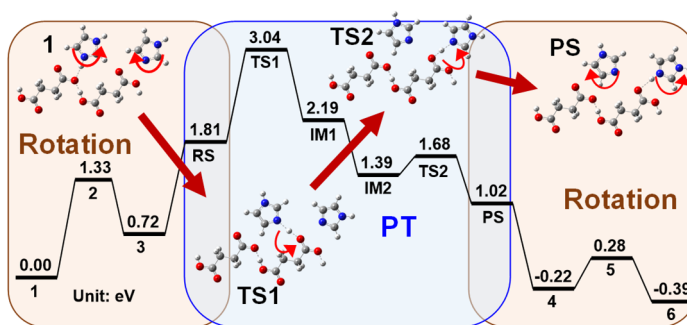
Proton conduction mechanism for anhydrous imidazolium hydrogen succinate investigated by quantum chemical calculation (¹*Center for Computational Sciences, University of Tsukuba*, ²*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo*, ³*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) Yuta Hori,¹ Shun Dekura,² Tomonori Ida,³ Motohiro Mizuno,³ Hatsumi Mori,² Yasuteru Shigeta¹

Anhydrous imidazolium hydrogen succinate (Im-Suc) exhibits high proton conduction even at temperatures exceeding 100 °C despite its crystalline nature. Proton conduction mechanisms are attractive for elucidating toward the development of solid electrolytes for fuel cells. Quantum chemical calculations are utilized for proton conduction mechanism in terms of the change of hydrogen bonds and molecular rotation in Im-Suc. The dominant proton conduction pathway and vibrational frequencies showed that the N–H stretching of imidazolium were identified as key factors for promoting efficient proton conduction in Im-Suc. The calculated potential energy surface involving proton transfer (PT) and rotational motion of imidazole showed that PT between imidazole and succinic acid was a rate-limiting step for proton transport in Im-Suc and proton conduction proceeded via the successive coupling of PT and rotational motion of imidazole based on a Grotthuss-type mechanism.

Keywords: Proton Conduction; Quantum Chemistry; Imidazole; Succinic Acid

コハク酸イミダゾリウム(Im-Suc)は、結晶でありながら比較的高いプロトン伝導性を示しており、そのプロトン伝導機構に興味を持たれている。本研究では、赤外分光測定と量子化学計算による振動解析から温度変化に伴う水素結合構造の変化を調べた。また、量子化学計算によって Im-Suc 中の水素結合構造、プロトン移動、分子運動を結びつけるためにポテンシャルエネルギーダイアグラム（下図）を構築した。

実験との比較により、Im-Suc 中では温度上昇に伴い、Im のディスオーダーによる水素結合環境の変化が起きていることがわかった。また、ポテンシャルエネルギーから Im-Suc 中のプロトン伝導は、Im の面内回転運動と Im と Suc 間の分子間のプロトン移動のカップリングにより効率的に引き起こされることが明らかとなった。



1) Proton Conduction Mechanism for Anhydrous Imidazolium Hydrogen Succinate Based on Local Structures and Molecular Dynamics. Y. Hori, S. Dekura, Y. Sunairi, T. Ida, M. Mizuno, H. Mori, and Y. Shigeta, *J. Chem. Phys. Lett.*, **2021**, 12, 5390.