

水素イオンの反応と伝導 -燃料電池とベックマン転位反応-

水素イオン(プロトン) H^+ は、その濃度(正確には活量)がpHとして表現され、私たちの周りのさまざまなところで重要な役割をはたしています。自動車のエネルギー源として有望な固体高分子形燃料電池では、正極と負極を分離する水素イオン選択透過膜に高い導電性と長寿命が要求されています。

プロトンリレー

水素イオンの特異的な性質として、その水溶液中のイオン伝導度がほかのイオンと比べて1桁ほど大きいことが知られています。

これは、水素イオンのサイズが小さいからでなく、図1のように周囲の水分子との間で H^+ を交換して実質的に非常に高速に移動するからです。プロトンリレーやプロトンホッピングとよばれるこのアイデアは、201年前にグロタスが提案しました^[1]。

このようなグロタス機構によるプロトン移動のダイナミクスを実際に目で見たように示されたのは約10年前のことです。これは、第一原理シミュレーションによるものです^[2]。私たちは、3年前にこのようなプロトンが超臨界水の中で、ナイロンの原料であるε-カプロラクタムの製造工程におけるベックマン転位反応を誘起することを第一原理シミュレーションで示しました^[3]。そして、現在燃料電池の重要な要素である電解質膜(ナフィオン)中の水素イオン伝導について、第一原理シミュレーションを行って、水素イオンの動きを見えています。

このような流体やその中での化学反応では、原子レベルのダイナミクスが

重要なので第一原理分子動力学計算が有効です。

超臨界水中のベックマン転位反応と水素結合ネットワーク

常温常圧の水の密度は、約 1 g/cm^3 であり、この中では水分子同士は水素結合で結ばれています。水素結合は、水分子の水素原子が隣の水分子の酸素原子と弱く結合(化学結合より弱い、普通の分子間力よりは強い)するもので、水中ではこの水素結合で結ばれたネットワークができています。水素イオンは水溶液中では、水分子が1個付加してヒドロニウムイオン(H_3O^+)の形で存在していますが、この周りには同じように、水素結合ネットワークができていて、水素イオンは安定な状態にあります。

超臨界水中では水の密度は 1 g/cm^3 より小さいので、図2のように水素結合のネットワークは不完全になります。そのため、水素イオンのトリガーでベックマン転位反応が起こることをシミュレーションで確認しました。しかし、熱力学的には超臨界状態の温度であっても密度が 1 g/cm^3 の場合には(実験は困難ですが)、水素結合ネットワークはできていて、ベックマン転位反応が起こらないことも確認しました。超臨界状態という高温での反応ですが、温度が反応を起こす因子でなく、密度が重要な要因であることが第一原理シミュレーションで確認できました。超臨界点以下では、液体と気体に相分離して、プロトンは液体水中で安定化されるか、存在しない(気体中)かです。工業的に、濃硫酸が使われることがありますが、

そのような危険な物質を使わなくても、水素結合のコントロールで反応を制御できることも、第一原理シミュレーションからわかります。

このようにして、私たちは産総研東北センターの故 生島氏らが発見した超臨界水中でのベックマン転位反応^[4]を第一原理シミュレーションによりコンピュータ上で再現しその反応機構を明らかにしました。

ナフィオンの第一原理シミュレーション

燃料電池では、負極に水素が供給されて水素イオンが生成し、それがイオン透過膜を通して正極に移動してそこに供給された酸素と反応して水が生成します。この正極と負極を分離するイ

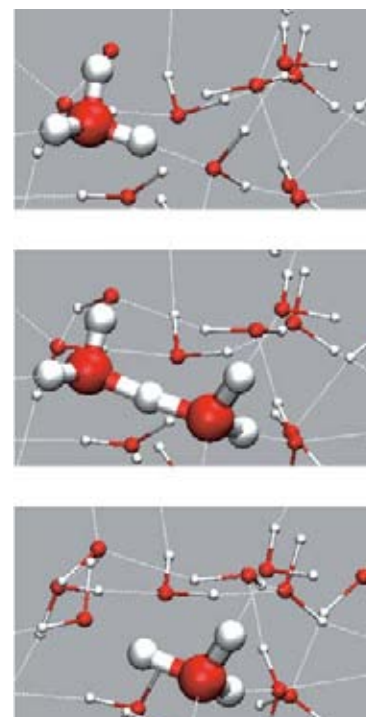


図1 グロタス機構によるプロトン伝導の模式図
●: 酸素 ○: 水素

オン透過膜としては、デュポン社製のナフィオンに代表されるフッ素系の高分子電解質膜が使われています。さらに大きな温度範囲で動作でき、長寿命、低価格の膜が求められています。フッ素系に限らず、炭化水素系の膜も注目されています。このような膜の中では水素イオンはどのように伝導するのでしょうか？その機構を知ることは、これからの新たな膜の開発に重要なことです。

フッ素系の電解質膜は、水の集まった部分と高分子の骨格の部分に相分離したようなメゾ構造をもっています。これをそのまま第一原理でシミュレーションすることは、サイズの不可能です。そこで、そのメゾ構造の一部分をぬきだしたような構造をもつ原子配置を、メゾ領域のシミュレーションの経験のある株式会社豊田中央研究所で古典分子動力学計算から作りました。水の含有率が異なる2種類のナフィオン膜の原子配置を作り、20 psほどの第一原理分子動力学計算を行いました。計算には、5ページで紹介したFEMTECKという私たちが開発している有限要素基底の第一原理分子動力学プログラムを使いました。全原子数は400前後であり、しかも電子数の多いフッ素原子を多く含むので、かなり負荷の高い計算です。AIST スーパークラスP32の49ノード(98CPU)を用い、1週間で約2 psのシミュレーションが

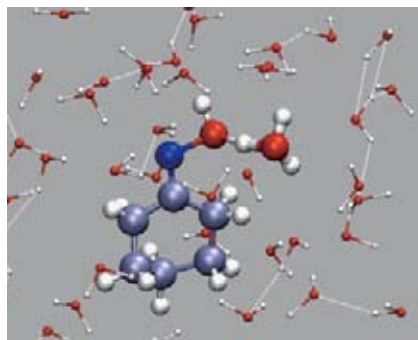


図2 超臨界水中のシクロヘキサノンオキシムとその周りの水素結合
●：酸素 ○：水素 ●：炭素 ●：窒素

可能でした。

その結果、電解質膜の中で水素イオンが、水素結合ネットワークの中をどのようにに拡散するかがわかりました。FEMTECKでは均一な電場をかけた計算も可能で、イオンの動きを直接に追いかけることができます。そのシミュレーションの結果、水素イオンがどのように硫酸基と相互作用しながら伝導するかなどがわかりました。この移動は含水量に影響されていました。さらに、燃料電池の水管理で問題となる随伴水の挙動もわかります。

ここで紹介したうち超臨界水中の反応シミュレーションは筑波大学 マウロ・ボエロ准教授らとの共同研究であり、ナフィオンについては、JST-CRESTの研究課題「電極二相界面のナノ領域シミュレーション」として、株式会社豊田中央研究所、NECナノエレクトロニクス研究所、東京大学物性研

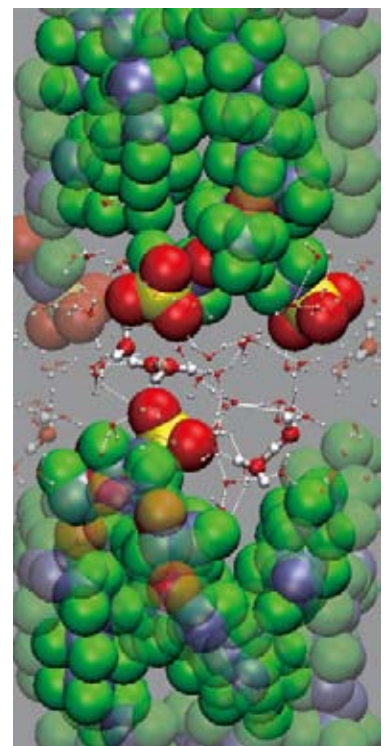


図3 ナフィオン中の水素イオン伝導のスナップショット
●：酸素 ●：硫黄 ●：フッ素 ●：炭素 ○：水素。水分子は小さな球で示した。その中で、ヒドロニウムイオンの原子はやや大きな球で示している。薄い色の部分は周期境界条件の繰り返しのイメージである。

究所、大阪大学産業科学研究所との共同研究の成果です。この共同研究では、電位を制御した電極反応の第一原理シミュレーションにも成功しています。

計算科学研究部門
池庄司 民夫

参考文献

- [1] C.J.T. von Grotthuss, *Annals de Chimie* 58, 54 (1806).
- [2] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, *J. Phys. Chem.* 99, 5749–5752 (1995), *J. Chem. Phys.* 103, 150–161 (1995).
- [3] M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, and M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 6280–6286(2004).
- [4] Y. Ikushima, K. Hatahara, O. Sato, T. Yokoyama, and M. Arai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 2910 (1999).