

電解質中での OH⁻ダイナミクスと 局所水和構造に関する理論解析

(九大稲盛セ)

○石元孝佳・古山通久

【序論】

バイオ燃料を直接利用した燃料電池は水素製造を必要とせず、バイオマスを用いて得られるグルコースやエタノールなどの燃料をそのまま使用することが出来るという利点がある。しかし、これらの燃料は水素に比べて反応性に乏しく、燃料極に適した触媒の開発や反応機構の解明が求められている。近年の研究でアルカリ溶液を電解質として使用したアルカリ形燃料電池(AFC)で高いエタノール酸化能を有することが実験により示された[1]。また、酸性条件下で動作する固体高分子形燃料電池(PEFC)とは異なり、アルカリ環境下にある金属触媒は OH⁻により被覆されている可能性も示唆されている[2]。これらの結果はアルカリ溶液が反応機構に大きな影響を及ぼしていることを意味している。以上の観点から、我々は金電極触媒上でのグルコースの酸化反応を解析した結果、アルカリ溶液中の OH⁻が直接反応に関与することによりグルコン酸がスムーズに生成することを見出した[3]。AFC の高性能化のためには電極反応はもちろんのこと、アルカリ環境下での OH⁻自身の拡散挙動や OH⁻を含んだ局所水和構造を正しく理解することが不可欠である。本研究では、量子化学計算を用いて OH⁻の拡散挙動や局所水和構造の解析を行った。

【方法】

本研究では、図 1 に示すような(H₂O)₉₉と OH⁻からなるクラスターを取り上げた。水の拡散挙動および動径分布関数は HF/STO-3G レベルの非経験的分子動力学計算より解析した。

また、OH⁻を含んだ局所水和構造の詳細を解析するために、プロトンの波動性を考慮した量子化学計算を実行した。全ての計算は B3LYP レベルで行い、電子の基底関数には 6-31G^{**}、プロトンの基底関数には [1s]GTF を用いて PCM 法によりクラスター周辺の溶媒効果を考慮した。

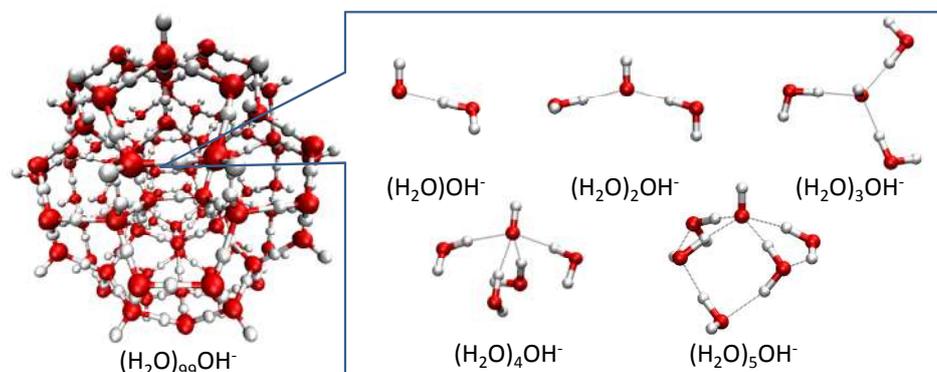


図 1 OH⁻含有水クラスター((H₂O)₉₉OH⁻)と局所水和構造モデル((H₂O)_nOH⁻, n = 1 ~ 5)

【結果】

まず、 $(\text{H}_2\text{O})_{99}\text{OH}^-$ クラスタ中での拡散挙動を解析した。図 2 には得られた最小二乗変位(MSD)をプロットしたグラフを示す。ここでは比較のために $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ クラスタと重水モデル $(\text{D}_2\text{O})_{99}\text{OD}^-$ 、 $(\text{D}_2\text{O})_{100}$ の計算結果も合わせて示した。水のみからなる $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ クラスタよりも $(\text{H}_2\text{O})_{99}\text{OH}^-$ の方が大きな MSD をとっており、水クラスタ中に OH^- が加わることで拡散係数が大きくなった。また水素(H)の同位体である重水素(D)からなる D_2O モデルでは H_2O に比べて拡散係数が小さくなった。これは質量の違いに起因するものである。酸素間距離に関する動径分布関数を解析すると、 $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ クラスタよりも $(\text{H}_2\text{O})_{99}\text{OH}^-$ ではブロードなピークが得られ、乱雑な水素結合ネットワーク構造をとっていた(図 3(a))。一方、 $(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-$ 、 $(\text{D}_2\text{O})\text{OD}^-$ モデルではピーク構造はほぼ一致しており、本計算手法では水素結合強度の違いによる構造変化が十分に記述できていないことがわかる(図 3(b))。

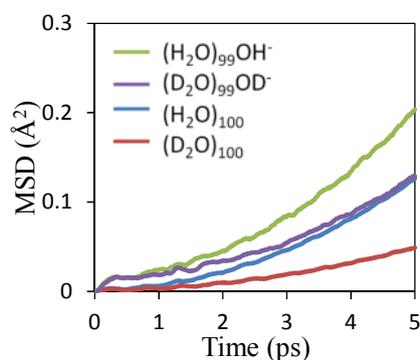


図 2 OH^- 含有水クラスタの MSD

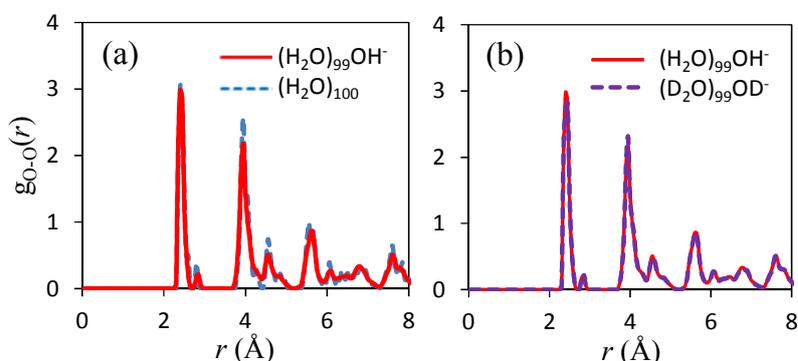


図 3 酸素間距離に関する動径分布関数

次に H/D の波動性の違いが安定化エネルギーや水素結合構造に与える影響を解析するために、局所水和構造モデルを解析対象とした。 OH^- と水からなるモデル構造の安定化エネルギーを表 1 に示す。ここでは比較のため、通常の量子化学計算で得られた値も示している。H/D の波動性を考慮することで水素結合強度の違いが適切に記述され、従来法より大きな安定化エネルギーが得られた。水分子の数が增加することで安定化エネルギーは大きくなっている。水 4 分子までは OH^- (OD^-) に直接相互作用した構造が最も安定な構造となっていた(図 1)。

これら 2 種類の解析手法により得られた詳細な解析結果については当日報告する。

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。また本研究の一部は「産学官地域連携による水素実証研究」および科研費(25709012)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] Y. Kwon, S. C. S. Lai, P. Rodriguez, and M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6914 (2011).
- [2] P. Rodriguez, Y. Kwon, and M. T. M. Koper, *Nat. Chem.*, **4**, 177 (2011).
- [3] T. Ishimoto, H. Kazuno, T. Kishida, and M. Koyama, *Solid State Ionics*, submitted.

表 1 局所水和構造モデルの安定化エネルギー (kJ/mol)

$(\text{X}_2\text{O})_n\text{OX}^-$	X = H	X = D	X = H(conv.)
1	-118.5	-114.5	-105.0
2	-193.6	-188.1	-175.3
3	-255.7	-249.7	-235.9
4	-331.3	-323.1	-306.2
5	-393.5	-382.0	-357.8