

## 分子動力学法を用いたイミダゾール有機酸複合体の プロトン伝導に関する研究

<sup>1</sup>金沢大院・自然, <sup>2</sup>金沢大・新学術

○末武鋭也<sup>1</sup>, 杉澤宏樹<sup>1</sup>, 井田朋智<sup>1</sup>, 水野元博<sup>1,2</sup>

### Proton Conduction of Imidazole Mixed with Organic Acid Using Molecular Dynamics Simulation

○Toshiya Suetake<sup>1</sup>, Hiroki Sugisawa<sup>1</sup>, Tomonori Ida<sup>1</sup>, Motohiro Mizuno<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

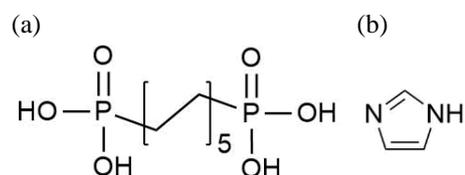
<sup>2</sup> Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa Univ.

**【Abstract】** Organic acid impregnated with imidazole (Im) are promising composite materials for next-generation fuel cells due to their high electrical conductivity at temperature ranges (100-200 °C) where water evaporates. In order to develop materials with high proton conductivity, it is important to have an understanding of the mechanism by which protons conduct within these materials. In general, proton conduction by imidazole molecules is thought to occur through the Grotthuss proton-hopping mechanism. However, this mechanism does not consider the effects of molecular motion. Thus, to elucidate the mechanism of proton conductivity, we must use methods which probe dynamic behavior. Molecular Dynamics (MD) simulation can easily track molecular motion of Im molecules with fs-ps resolution which is difficult to confirm through experimental approaches. Therefore, in this study, we examine the influence of the mobility of Im molecules on the mechanism of proton conduction by using MD simulation.

**【序】** 次世代の燃料電池の開発において、水が使用できない高温領域で高いプロトン伝導性を示すイミダゾール(Im)と有機酸の複合体が注目を集めている。その一例として、Im とデシルジホスホン酸(DDPA)の複合体結晶(図 1)は、DDPA 分子に対する Im 分子の当量増加により、1:2 当量、117°C で  $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と高いプロトン伝導性を示すことが報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、当量変化とプロトン伝導性の変化との関連性は未だ明らかになっていない。

分子動力学(MD)法は、分子運動や局所構造を解析することにより、プロトン伝導性を議論することができる数値的手法として、様々な Im と有機酸の複合体に用いられてきた<sup>[2]</sup>。本研究では、DDPA と Im の複合体に注目し、MD 法を用いて Im 分子の局所構造と分子運動を解析することにより、DDPA 分子に対する Im 分子の当量変化とプロトン伝導性との関連性を調べる。

**【計算方法】** DDPA 分子と Im 分子をランダムに配置し、両分子のモル比が 1:1, 1:2, 1:3 となる系を作成した。また、Im 単体系を同様に作成した。これらを順に DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im, Im と称する。NPT アンサンブルを用いて、これらの密度が実験値と一致するまで加熱圧縮し、初期構造とした。エネルギー平衡化を行った後、1 気圧で 300 K, 350 K, 400 K の NPT アンサンブルを用いて、時間刻み 0.1 fs で 10 ns のサンプリングを行った。電荷には B3LYP/6-31G(d,p)で算出した RESP 電荷、力場には



**Fig. 1.** Two structures of  
(a) Decyldiphosphonic acid (DDPA),  
(b) Imidazole (Im)

GAFF を使用し、周期境界条件を全方位に課した。NPT アンサンブルの温度制御には V-rescale 法、圧力制御には Berendsen 法を使用した。全ての MD 計算には Gromacs5.1.4 を使用した。

**【結果・考察】** 2ns 間のサンプリング結果を示す。400K における Im 分子の窒素間の動径分布関数を図 2 に示す。3.0 Å 付近に現れるピークは隣接する Im 分子間の窒素(N-N)の距離に対応する。DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im は、Im 単体に比べて 3.0 Å 以降で広く分布している。これは Im 分子が DDPA 分子と相互作用し、空間的に広く分布するためであると考えられる。また、複合体では、DDPA 分子に対する Im 分子の当量が減少するにつれ広く分布する。これは、DDPA 分子の近傍に存在する Im 分子の割合が多く、単体では形成し難い配置をとる Im 分子の割合が大きいためであると考えられる。

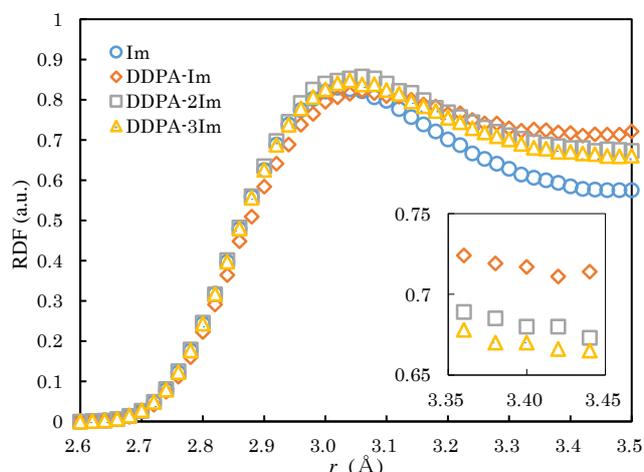
Im 分子の芳香環に垂直な方向のベクトルにおける回転角の自己相関関数を図 3 に示す。Im 単体では自己相関関数が急激に減少する。一方、DDPA と複合体を形成する Im 分子は自己相関関数の減少が抑制されている。これは、Im 分子は Im 分子よりも DDPA 分子と強く相互作用し、回転運動が制限されるためであると考えられる。また、DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im の順で回転運動が制限され、緩和時間( $\tau$ )が長い。これは DDPA 分子の近傍に存在し、回転運動の運動性が低い Im 分子の割合が大きいためであると考えられる。

表 1 に 400K における Im, DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im の Im 分子の拡散係数を示す。DDPA と複合体を形成する Im 分子の拡散係数は Im 単体と比べて小さい。これは、複合体中では DDPA によって並進運動の運動性が制限されるためであると考えられる。

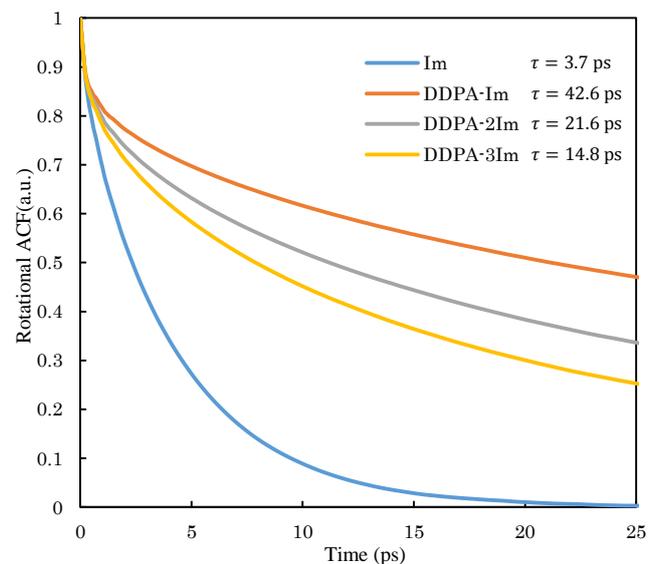
詳細な結果については当日ポスターにて報告する。

### 【参考文献】

- [1] 畷, 不破, 雨森, 井田, 水野, 第11回分子科学討論会, 2P028, (2017)  
 [2] L.Yan, L.Xie, Molecular Interactions, A.Meghea (Ed.), InTech, (2012)



**Fig. 2.** Normalized radial distribution functions (RDF) for intermolecular N-N distance ( $r$ ) of Im, DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im at 400K



**Fig. 3.** Normalized rotational autocorrelation functions (ACF) for cross product of N-C-N atoms in Im, DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im at 400K

**Table 1.** Diffusion constants for Im molecules of Im, DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im at 400K

Im	DDPA-Im	DDPA-2Im	DDPA-3Im
2.10	0.08	0.21	0.30