

イオン伝導度の理論的定量予測手法の開発と各種電解質への応用

○古山通久¹、川越聡¹、鈴木康之¹、坪井秀行¹、三浦隆治¹、遠藤明¹、久保百司^{1,2}、Carlos A. Del Carpio¹、宮本明^{3,1}¹ 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)² 科学技術振興機構さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)³ 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

1. 緒言

イオンの動的特性を知ることは、電解質材料、酸性・塩基性溶液などの基礎特性を理解する上で不可欠である。本研究では、イオンの動的特性の理論予測のための新規計算化学手法を開発し、各種電解質のイオン伝導度の定量予測へと応用した。

2. 方法

イオン伝導の予測は、統合化分子動力学プログラム NEW-RYUDO に基づき行った。イオンの中でもプロトンの伝導には、図 1 に示すようにプロトンが H_3O^+ として移動する Vehicle Mechanism と周囲の水分子やスルホン酸基を介したホッピングにより移動する Grotthus Mechanism があることが知られている。通常の古典分子動力学法では、前者を計算することは可能であるが、後者は化学結合の切り替えを伴うため取り扱うことができない。そこで、化学反応を確率論的に取り入れた新規アルゴリズムを用いて H^+ の伝導度を予測した。

3. 結果

NEW-RYUDO のプロトンホッピング機能を用いて、 H_2SO_4 、 HCl 、 HF およびの各水溶液のイオン伝導率を計算した。シミュレーションには、 H_2SO_4 、 HCl 、 HF を各一分子と溶媒水分子を含むモデルを用意し、密度フィッティングのための分子動力学計算を行った。その後、 25°C 、積分時間 0.2fs の条件で 50 万ステップの分子動力学計算を行った。シミュレーション中の各イオンの平均二乗変位から拡散係数を計算し、得られた拡散係数に基づき Nernst の式からイオン伝導率を算出した。得られたイオン伝導率を表 1 に示す。実験的なイオン伝導率を定量的に良く再現しており、本手法がイオン伝導率の定量予測手法として有効であることが示された。発表当日には、より詳細な結果とあわせて、本手法を図 2 に示すような複雑なプロトン交換膜内のプロトン伝導特性評価へと応用した結果についても報告する。

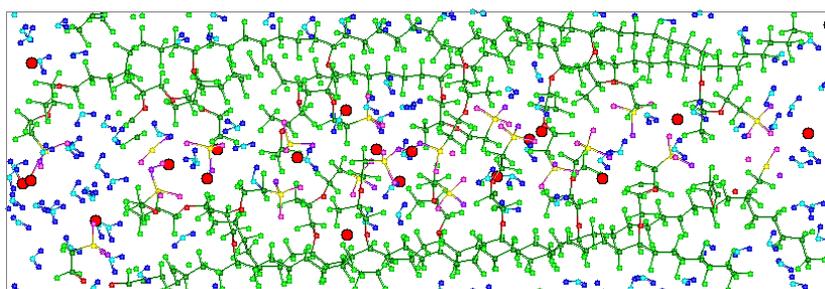


図 2 プロトン交換膜におけるプロトン伝導特性評価のための計算モデル

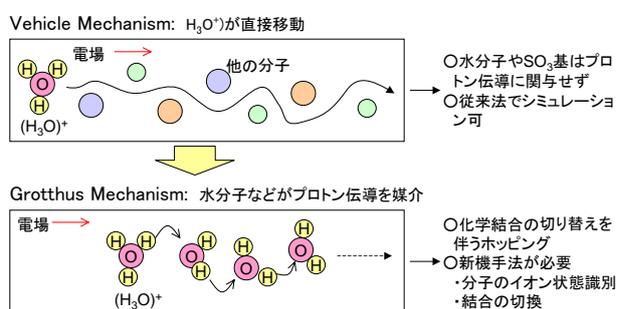


図 1 プロトン伝導機構模式図

表 1 イオン伝導率の計算結果

溶液	イオン種	イオン伝導率 / $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ (Calc.)	イオン伝導率 / $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ (Exp.)
$\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{aq}}$	H^+	35.69×10^{-3}	34.96×10^{-3}
	SO_4^{2-}	18.16×10^{-3}	16.00×10^{-3}
HCl_{aq}	H^+	37.41×10^{-3}	34.96×10^{-3}
	Cl^-	6.99×10^{-3}	7.635×10^{-3}
HF_{aq}	H^+	34.96×10^{-3}	34.96×10^{-3}
	F^-	9.54×10^{-3}	5.54×10^{-3}
KBr_{aq}	K^+	7.12×10^{-3}	7.35×10^{-3}
	Br^-	8.11×10^{-3}	7.81×10^{-3}
$\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$	NH_4^+	8.91×10^{-3}	7.35×10^{-3}
	Cl^-	8.48×10^{-3}	7.635×10^{-3}
AgBr_{aq}	Ag^+	5.92×10^{-3}	6.19×10^{-3}
	Br^-	9.63×10^{-3}	7.81×10^{-3}