

ポリベンゾイミダゾールとリン酸の相互作用の DFT 計算

○白田 圭、川内 進

東京工業大学理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-6)

【緒言】

高温固体高分子型燃料電池の電解質膜としてリン酸(PA)をドーピングしたポリベンゾイミダゾール(PBI)膜が使われている。PA ドープ膜は低加湿下でも高いプロトン伝導率が得られる一方で、PA の浸出や高温酸性環境による膜の物理的耐久性が問題とされている。これらの問題は PA の使用量を抑えることである程度解消できるが、PA の減量に応じてプロトン伝導率を可能な限り維持することが課題である。これまでの研究で同じ膜で PA の含有率を変えた場合、プロトン伝導性と相関がみられるが、^[1] PA 含有率そのものとプロトン伝導度に相関は見られない。^[2] ドープ量の減量に向けて PA とポリマーの相互作用と、プロトン移動を調べるのが重要である。Fig. 1 に示す ABPBI のモデル分子を用いて、PA の配位とポリマーの相互作用、及びプロトン解離エネルギーの解明を試みた。

【方法】 Fig.1 b) の会合体で最適な汎関数法を検討した。PA を考えられる全ての配位に配置し、同手法で最適化された構造にゼロポイント補正と Counterpoise 法による BSSE の補正を行い、PA と ABPBI の会合体構造の安定化エネルギーを計算した。また、ABPBI のイミダゾール環についているプロトンを除いてイオン会合体の構造エネルギーと比較することでプロトン解離エネルギーの計算を行った。量子化学計算には Gaussian09 を、結合解析には AIM2000 を用いて行った。

【結果】

計算の結果水素結合を介した適切な配位は 3 種類あることがわかり、(Fig. 1)中でもイミダゾール環が電子を供与したものが最安定ということがわかった。また Fig. 2 に OH-type の安定構造を示す。イミダゾール環と相互作用のない PA の OH がベンゼン環の π 電子と相互作用しており、これにより多数の相互作用サイトが高い安定エネルギーを得るのに重要だということがわかった。

[1] Lobato, J. *et al. J. Membr. Sci.* **2007**, *306*, 47.

[2] Zhang H. *et al. Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2780

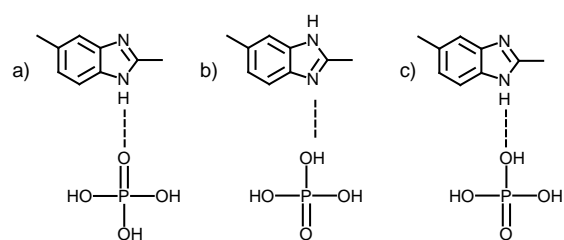


Fig. 1 Molecular structure of ABPBI and a)O-type, b)N-type, c)OH-type conformations

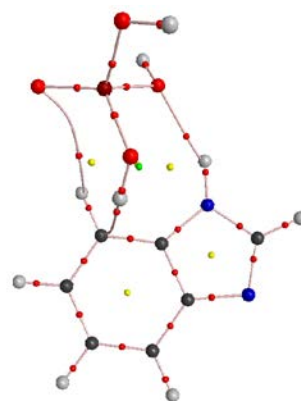


Fig. 2 Bonding analysis of OH-type