

# 無水プロトン伝導材料設計に向けた計算化学による機能解析

## Functional Analysis by Computational Chemistry for Design of Anhydrous Proton Conducting Materials

研究代表者 筑波大学計算科学研究センター 助教 堀 優太

Yuta Hori

Anhydrous proton-conducting materials (PCMs) containing imidazole (Im) molecules are attracting attention as next-generation electrolyte materials for solid fuel cells. Understanding the proton conduction mechanism of these materials is not only of great academic interest, but is also essential to provide guidance for the development of efficient PCMs. In this study, we analyzed the proton conduction mechanism in polymer composites and organic crystals using quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations. The calculations revealed that the proton conduction in each material is caused by the interplay of the changes in hydrogen bond structure, intermolecular proton transfer, and molecular motion involving Im. The results were fed back to the experiments, and the design of high-performance PCMs is being achieved.

### 要旨

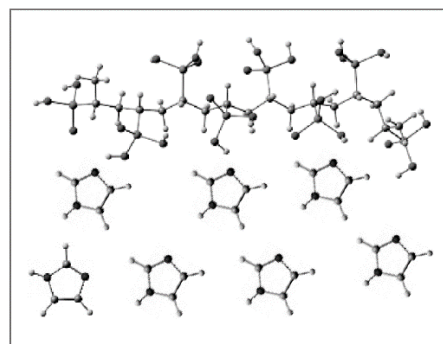
イミダゾール(Im)分子を含む無水のプロトン伝導物質(PCM)は、固体燃料電池の次世代電解質材料として注目されている。そのプロトン伝導機構の理解は、学術的関心が高いだけでなく、これらの物質を実用化レベルまで導くうえで必要不可欠な課題である。本研究では、高性能なPCMの理論的設計を目指し、高分子複合体や有機結晶のPCMについて、量子化学計算と分子動力学シミュレーションを用いてプロトン伝導機構の解析を行った。計算により、各物質中では、Imによる水素結合構造の変化、分子間プロトン移動、分子運動の連動によりプロトン伝導が引き起こされることを明らかにした。実験との共同研究により、これらの結果は実験へとフィードバックすることができ、高性能なPCM設計へと進展した。

### 1. まえがき

クリーンなエネルギー社会の確立に向けて、水素エネルギーを直接利用可能な燃料電池は、効率的なシステムとして注目が集まっている。プロトン伝導物質は固体燃料電池の電解質材料として注目されており、高性能なプロトン伝導物質の開発が盛んに行われている。従来のプロトン伝導物質はプロトン伝導媒体として水分子が用いられるが、100℃以上では急激にプロトン伝導度が減少するという問題があった。そこで、水の代替物質としてイミダゾール(Im)などの窒素含有複素環分子がプロトンキャリアとして提案されている。Imは、カルボキシ基やホスホン酸基を持つ高分子中に取り込むと複合体(高分子複

合体)を形成し<sup>(1)</sup>、高いプロトン伝導性を示す。またImをジカルボン酸に混ぜると有機結晶を作り同様に高い伝導性を示す(図1)<sup>(2)</sup>。水を含まない無水プロトン伝導物質の開発には、これらのプロトン伝導物質中のプロトン伝導機構の理解が重要となる。

(a) PVPA-xIm



(b) Im-Suc

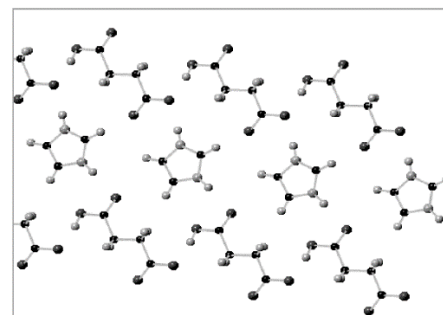


図1 イミダゾール(Im)の高分子複合体と有機結晶。(a)ポリビニルホスホン酸とイミダゾール複合体(PVPA-xIm)と(b)コハク酸イミダゾリウム(Im-Suc)

Im 単体のプロトン伝導は、水素結合を形成した Im の「分子間プロトン移動(PT)」と「分子運動」によって発現すると考えられている(図2)<sup>(3)</sup>。一方で、Im の高分子複合体や有機結晶は水素結合構造が多様であるため、水素結合上の PT と分子運動の絡み合いによって発現するとされるプロトン伝導機構の詳細は明らかではない。この複雑なシステムを理解するためには、PT や分子運動、伝導経路など異なる時間や空間スケールで解析するマルチスケール解析が求められる。

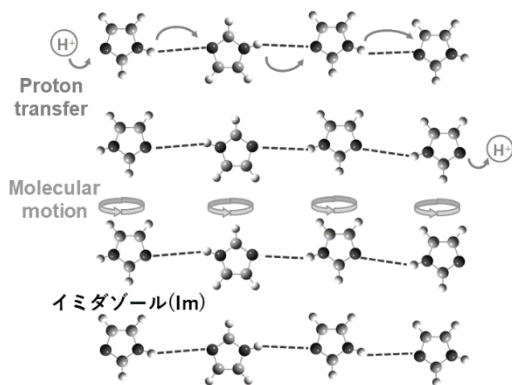


図2 Im単体のプロトン伝導機構

本研究では、Im の高分子複合体と有機結晶に対して、Im の局所構造、分子間プロトン移動(PT)、分子運動の理論計算によるマルチスケール解析を行い、プロトン伝導物質中のプロトン伝導機構を解明することを目的とする。得られた知見から、高分子複合体と有機結晶のプロトン伝導機構の相違・類似点について考察し、高性能なプロトン伝導物質設計のための指針を提案する。

## 2. 研究の方法

本研究では、ホスホン酸基を持つポリビニルホスホン酸(PVPA)と Im との複合体である PVPA-*x*Im と、ジカルボン酸であるコハク酸と Im の有機結晶であるコハク酸イミダゾリウム(Im-Suc)を取り上げ(図1)、それぞれのプロトン伝導機構の解明に向けた理論解析を行った。以下にそれぞれの計算方法を示す。

### 2.1 PVPA-*x*Im 中におけるプロトン伝導機構の解明に向けた解析

分子動力学(MD)シミュレーションにより PVPA-*x*Im

(*x*はホスホン酸基と Im のモル比)中の水素結合構造を調べるために、Im 間および Im と PVPA 間の局所構造を反映した動径分布関数を求めた。さらに、Im の分子ダイナミクスを調べるために、Im の拡散係数および回転の相関時間を求めた。拡散計算 *D* は、Einstein の関係式から以下の式を用いて求めた。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

また、回転の相関時間  $\tau$  は、時間相関関数  $C_R^{(2)}(t)$  を指数関数でフィッティングすることにより求めた。相関時間  $\tau$  と時間相関関数  $C_R^{(2)}(t)$  は以下の式で与えられる。

$$C_R^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \langle 3\{u_i(t)u_i(0)\}^2 - 1 \rangle \quad (2)$$

$$C_R^{(2)}(t) = a \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

PVPA として *n* = 16 の鎖長モデルを用いた。PVPA と Im の混合比が *x* = 1, 2, 3 になるような PVPA-*x*Im 複合体モデルに対してシミュレーションを行った。また、温度による違いを調べるために、350, 400, 450 K においてシミュレーションを行った。各分子の分子内及び分子間の相互作用を記述する力場には、general Amber force fieldを用いた。

MD シミュレーションは、GROMACS パッケージ(version 5.1.4)を用いた<sup>(4)</sup>。温度は Nose-Hoover 法を用い、圧力は Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein 法を用いて制御した。

### 2.2 コハク酸イミダゾリウム(Im-Suc) 中におけるプロトン伝導機構の解明に向けた解析

密度汎関数理論(DFT)に基づく量子化学計算により、Im-Suc 中の水素結合構造を調べるために、振動解析による赤外分光スペクトルシミュレーションを行い、実験により得られているスペクトルの結果と比較した。また、Im の回転と PT に対するポテンシャルエネルギー曲面(PES)の構築を行った。PES の計算には Im-Suc の結晶構造からクラスターモデルを構築し、結晶環境を考慮するために ONIOM 法<sup>(5)</sup>を用いて、より大きなクラスターモデルを考慮した(図3)。さらに、第一原理バンド計算も行い、結晶モデルとクラスターモデルの違いについても議論した。結晶モデルには、Im-Suc のユニットセルに対して、

2×2×2のスーパーセルを用いた(図4).

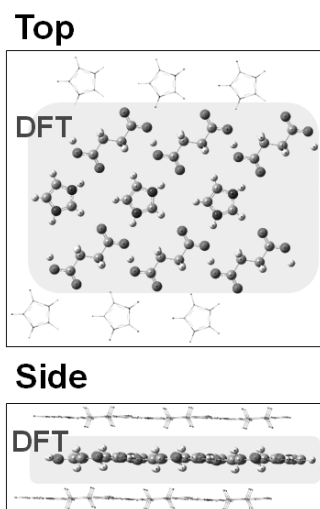


図3 ONIOM法の計算モデル

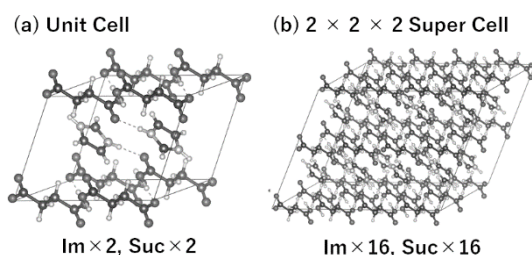


図4 Im-Sucの(a)ユニットセルと(b)2×2×2スーパーセル

量子化学計算は、Gaussian 16 パッケージを用いて<sup>(6)</sup>、DFTの汎関数にはB3LYP、基底関数にはaug-cc-pVDZを用いた。第一原理バンド計算にはVASP 6.2.0 パッケージ<sup>(7)</sup>を用いて、DFTの汎関数にはPBEを用いた。PESの構築には、Nudged Elastic Band法を用いた。

### 3. 研究成果

以下では、PVPA-*x*ImとIm-Sucの解析結果に分けて示す。

#### 3.1 PVPA-*x*Im中におけるプロトン伝導機構の解明に向けた解析

PVPA-*x*Im(図1(a))は、150℃で $7 \times 10^{-3}$  S/cmのプロトン伝導度を示す<sup>(1)</sup>。これまでにPVPA-*x*Im中の固体<sup>31</sup>H-NMR測定から、Im分子の回転運動がプロトン伝導に関与することがわかっている<sup>(8)</sup>。しかし、局所

構造に関する知見はなく、プロトン伝導機構の詳細を明らかにする上でImの水素結合環境やImの運動との関係性を調べることは重要である。

そこで本研究では、MDシミュレーションによりまず水素結合構造を調べた。PVPA-*x*ImにおけるPVPAのP原子とImH<sup>+</sup>のN原子(N3)およびImのN原子(N1, N2)間の動径分布関数(RDF)の結果を求めた。計算の結果、ImH<sup>+</sup>やImとPVPA間の水素結合構造に起因するピークが得られた(図5)。また、N3-Pの方がN1-P(N2-P)よりRDFのピーク強度が大きいため、PVPAとIm間に比べPVPAとImH<sup>+</sup>間の方が強い水素結合を形成することがわかった。また、Im単体中のRDFについても調べた。計算の結果、Im間の水素結合構造とIm間のπ-スタック構造を反映したピークが得られた。PVPA-*x*Im中のN原子間のRDFは、Im単体中のピークと同様の位置に現れた。これにより、PVPA-*x*Im中においても系内ではIm単体と同じ局所構造を持った領域が存在していることを明らかにすることができた。また、そのピーク強度は*x*の値が増加するにつれて大きくなった。したがって、Imの量が増えるにつれて、PVPA-*x*Im中ではIm単体と同様の局所構造を持つ領域が形成されていくことを予想することができた。

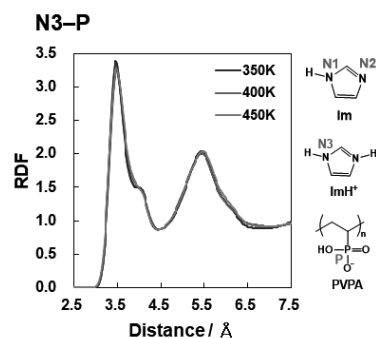


図5 PVPA-2ImにおけるN3-P間の動径分布関数

次に、MDシミュレーションにより拡散係数を求めた(表1)。Im単体の拡散係数に比べてPVPA-*x*Im中の各分子の拡散係数が著しく減少することがわかった。これは、ImやImH<sup>+</sup>とPVPA間での強い水素結合に起因するものだと考えられる。ImH<sup>+</sup>とPVPAの拡散係数は同様の値を示しており、ImH<sup>+</sup>とPVPA間の水素結合が特に強固であり、運動が制限されていることが示唆された。また、*x*の値が増加するにつれてImの拡

散係数が増加するので、PVPA- $x$ Im 中では、Im の濃度が Im の運動をコントロールする重要な因子になり得ると予想された。さらに、Im と ImH<sup>+</sup>の回転相関時間を求めた(表 2)。Im 単体中では、ps オーダーの速い回転運動をしていることがわかった。一方、PVPA- $x$ Im 中では、二成分(fast, slow)の回転運動を持つことがわかった。Fast 成分は、数 ps の速さであり、その割合は、 $x$  の値が増加するにつれて増加した。したがって、fast 成分の運動は、単体中の Im と同様な運動であることが予想された。一方、slow 成分は、ns オーダーの速さを持ち、slow 成分を持つ分子の数は  $x$  の値に関わらず一定であった。したがって、slow 成分の運動は、PVPA に束縛された Im や ImH<sup>+</sup>であることが予想された。

表 1 350 K における PVPA-1Im, PVPA-2Im, PVPA-3Im, Im 単体中の

	Im, ImH <sup>+</sup> , PVPA の拡散係数(10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s) <sup>[1]</sup>			
	PVPA-1Im	PVPA-2Im	PVPA-3Im	Pure Im
$D_{Im}$		0.0148	0.1800	1.7520
$D_{ImH^+}$	0.0019	0.0018	0.0231	
$D_{PVPA}$	0.0019	0.0016	0.0222	

表 2 400 K における PVPA-1Im, PVPA-2Im, PVPA-3Im, Im 単体中

		の Im と ImH <sup>+</sup> の回転相関時間 <sup>(9)</sup>			
		PVPA-1Im	PVPA-2Im	PVPA-3Im	Pure Im
Im	Fast (ps)	—	1.70	2.01	1.83
	Slow (ns)	—	4.02	3.87	—
ImH <sup>+</sup>	Fast (ps)	3.25	2.59	2.49	—
	Slow (ns)	37.4	15.2	16.3	—

PVPA-2Im 中の Im の拡散運動と回転運動に対して、350-450 K における活性化エネルギーを求めると(表 3, 表 4)、回転運動の活性化エネルギーのほうが拡散運動に比べて低く、Im は回転運動の方が起こりやすい事が示唆された。

表 3 350-450 K の温度範囲における Im 単体および PVPA-2Im 中の

Im, ImH <sup>+</sup> , PVPA の並進運動の活性化エネルギー(kJ/mol) <sup>(10)</sup>	Pure Im			
	Im	Im	ImH <sup>+</sup>	PVPA
	15.17	25.33	37.99	39.00

表 4 350-450 K の温度範囲における Im 単体および PVPA-2Im 中の

Im, ImH <sup>+</sup> の回転運動の活性化エネルギー(kJ/mol) <sup>(10)</sup>				
Pure Im		PVPA-2Im		
Im	Im	ImH <sup>+</sup>	ImH <sup>+</sup>	ImH <sup>+</sup>
Fast	Fast	Slow	Fast	Slow
9.30	7.22	10.13	4.94	7.40

以上より、PVPA- $x$ Im 複合体中では、PVPA と Im 間の強い水素結合のために、Im や ImH<sup>+</sup>は PVPA 周辺で凝集した状態にあり、PVPA は、プロトン供給源として ImH<sup>+</sup>を安定化させることが示唆された。また、Im の分子運動は、PVPA 周辺ではなく、Im 間のみの水素結合上で促進されると考えられた。よって、プロトン伝導は、PVPA と Im 間および Im と Im 間の水素結合が関わる Grotthuss 型機構で発現することを理論的に示すことができた<sup>[1]</sup>。

Im の量( $x$ )を調整することにより、プロトン移動経路の確保と Im の分子運動を促進するナノ空間を作り出すことが、高効率なプロトン伝導物質の設計の一つの指針となることが示唆される。

### 3.2 コハク酸イミダゾリウム (Im-Suc) 中におけるプロトン伝導機構の解明に向けた解析

Im-Suc(図 1(b))は無水の有機結晶であり、イミダゾール(Im)とコハク酸(Suc)が作る二次元の水素結合上をプロトンが伝導し、127 °Cで1×10<sup>-3</sup> S/mのプロトン伝導度を示す<sup>(11)</sup>。また、Im-Suc は 80 °C以上で構造転移を示し、Im の分子配向が無秩序(ディスオーダー)化するとともに、伝導度が顕著に増大することを明らかにされている<sup>(2)</sup>。また、固体<sup>2</sup>H NMR 測定により、Im が結晶内で分子回転運動をしていることを観測している<sup>(12)</sup>。したがってプロトン伝導には水素結合構造や分子運動が関与していることが予想されるが、その詳細なメカニズムは未だ明らかになっていない。

そこで、まず Im-Suc 中の水素結合構造を調べるために、結晶構造から構築したオーダー構造とディスオーダー構造を反映したクラスターモデル(図 6)に対して量子化学計算による振動数解析を行った。計算の結果、Im のオーダー/ディスオーダーによる水素結合環境の変化により、Im の N-H 振動が高波数側にシフトすることがわかった。実験によると、オー

ダー構造のみからなる 30 °Cにおける結晶とオーダー/ディスオーダー構造を持つ 100 °Cの結晶に対する赤外分光スペクトルは、3100  $\text{cm}^{-1}$ 付近で温度による明らかなピークシフトが得られた(図 7)。したがって、Im-Suc はオーダーとディスオーダーの構造間相転移により Im 周りの水素結合構造が変化することが理論計算により明らかにすることができた<sup>[2]</sup>。

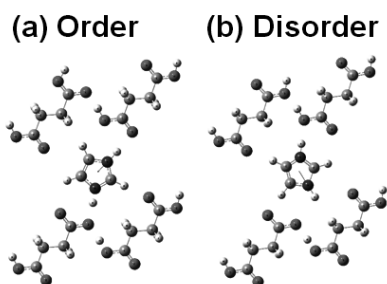


図6 Im-Suc の(a)オーダー構造と(b)ディスオーダー構造のクラスターモデル

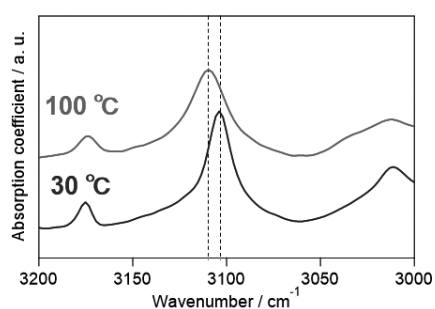


図7 Im-Suc の 30 °Cと 100 °Cにおける赤外吸収スペクトル

次に、Im-Suc 中のプロトン伝導機構の解明を目指し、量子化学計算によって Im-Suc 中の水素結合構造、プロトン移動、分子運動を結びつけるために PES を構築した(図 8)。

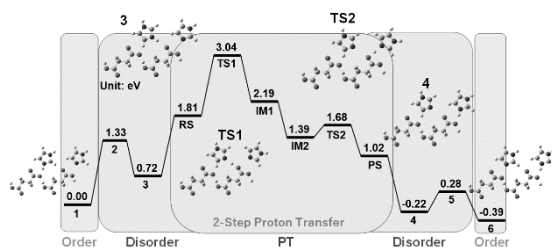


図8 量子化学計算により得られた Im-Suc 中の Im の分子回転と PT によるプロトン伝導に対する PES

得られた PES の結果によると、隣接する Im 間のプロトン輸送過程における構造変化は、まず Im が回転して隣接する Suc へプロトンを渡し、続いて Suc から隣接する Im へプロトンが移り、再び Im 分子が回転する。したがって、このプロセスが繰り返し起こることにより、プロトンが結晶内を伝導していくと予想され、プロトン移動と Im の回転運動がカップリングすることによりプロトン伝導が促進することが示唆された。また、隣接する Im 間のプロトン輸送過程における律速は、Im と Suc 間のプロトン移動過程であることがわかった。したがって、プロトン伝導度を向上させるためには、プロトンのドナーとアクセプターの強さを調整し、プロトン移動の活性化エネルギーを下げることを理論的に提案することができた<sup>[2]</sup>。

さらに、第一原理バンド計算による結晶モデルに対する同様の PES の構築を試みた。得られた PES の形状は、量子化学計算によるクラスターモデルの結果と同様の傾向を示した。一方で、全体のポテンシャルエネルギーのバリアは小さくなった。これは、量子化学計算と第一原理バンド計算の計算精度の違いが反映されている可能性もあるが、クラスターモデルと結晶モデルの違いを反映している可能性が高いことが示唆された。したがって、Im-Suc 中におけるプロトン伝導は結晶全体の競争的な過程として進行することが示唆され、今後のさらなる詳細な伝導機構の解明に向けた足がかりとなる結果が得られた。

Im-Suc のプロトン伝導度測定によると、プロトン伝導度の異方性が観測されており、水素結合ネットワークを構成する平面内をプロトンが伝導しやすいことがわかっている。また、平面内においても伝導度の異方性が観測されており、[14-9]軸方向に比べて[100]軸方向(図9)にプロトン伝導度が高いことがわかっている<sup>[2]</sup>。



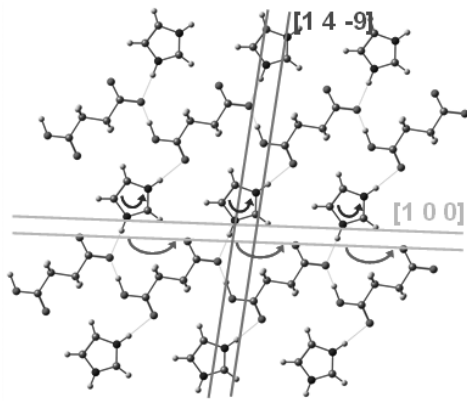
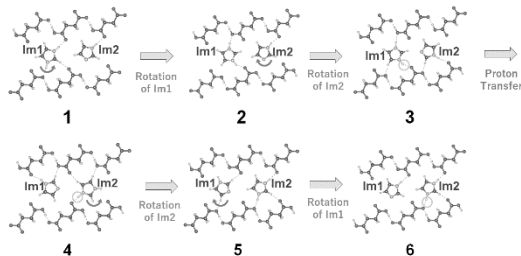


図9 Im-Suc の水素結合ネットワーク上の2つのプロトン伝導経路

そこで、[100]軸および[14-9]軸方向のプロトン伝導機構とその伝導度の異方性の原因を探るために、第一原理計算により各軸に対するプロトン伝導に対応する PES を構築した。計算により、どちらも活性化エネルギーがおおよそ 1.2 eV であることがわかった。図 10 に各軸に対するプロトン伝導を引き起こす構造変化および PT の様子を示す。[100]軸方向のプロトン伝導は、2つの Im が面内回転し、その後 Im と Suc 間で 2 段階の PT を起こした後、再び 2 つの Im が面内回転することによって効率的にプロトンが伝導できることがわかった。一方で、[14-9]軸方向のプロトン伝導は、[100]軸に比べて多段階に渡る構造変化および PT が起こっていることがわかった。どちらの軸もプロトン伝導には、Im の面内回転運動と PT がカップリングすることによって効率的にプロトンが伝導することが示唆された。

(a) [100]



(b) [14-9]

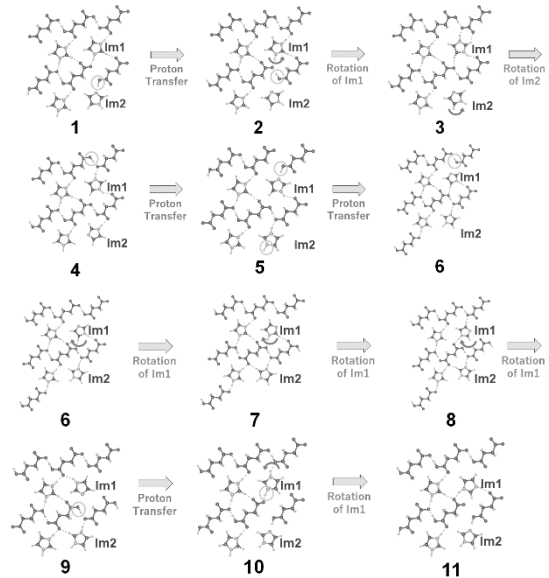


図 10 (a) [100]軸と(b) [14-9]軸方向のプロトン伝導に対応した構造変化および PT の様子

2 つのプロトン伝導軸の伝導度の異方性の原因を調べるために、プロトン欠陥構造の相対エネルギーに注目した。[100]軸方向のプロトン伝導は、Im と Suc 間の水素結合を形成するプロトン欠陥の形成が必要であるのに対し、[14-9]軸方向のプロトン伝導は、Suc と Suc 間の水素結合を形成するプロトン欠陥の形成が必要であることがわかった。そこで、2 つのプロトン欠陥構造の相対エネルギーを比較すると、Suc と Suc 間の水素結合を形成するプロトン欠陥構造は、Im と Suc 間の水素結合を形成するプロトン欠陥構造に比べて 0.25 eV 不安定であることがわかった。したがって、プロトン欠陥構造の安定性が 2 つの軸のプロトン伝導度の異方性を決める一つの要因になり得ることが示唆された。

#### 4. まとめ

本研究では、高性能な無水プロトン伝導物質の設計を目指し、PVPA-xIm と Im-Suc 中のプロトン伝導機構の解明に向けた理論解析を行った。Im の局所構造、分子間プロトン移動、分子運動に注目することにより、各物質中のプロトン伝導機構を分子レベルで明らかにすることができた。特に、高分子複合体である PVPA-xIm では、Im の分子運動がプロトン伝導を支配していることがわかり、高分子複合体では

Imの分子運動を効率的に引き起こすための水素結合環境の構築が高性能なプロトン伝導物質の設計には重要であることがわかった。

一方、有機結晶である Im-Suc は、分子間のプロトン移動(PT)がプロトン伝導の律速であることがわかり、PTを引き起こしやすい分子の組み合わせを考慮することが重要であることがわかった。これに基づき、現在実験研究者と共同研究を行っており、PTを引き起こす指標として、プロトンのドナーとアクセプター間の酸解離定数の差に注目している。特に、Imの代わりにトリアゾールを導入することにより、よりプロトン伝導度の高い有機結晶の構築に成功している。今後、理論と実験との更なる連携により、高性能なプロトン伝導物質の設計が進展することが期待できる。

## 謝辞

本研究に対して多大なご支援を頂いた貴財団に心より感謝申し上げます。本研究では、実験との共同研究へとつなげることができ、実験値の提供および材料に対する様々な知見を提供頂いた金沢大学の水野元博教授および東京大学の出倉駿助教と森初果教授に感謝申し上げます。

## 発表論文

- [1] **堀 優太**, 末武 鋭也, 井田 朋智, 水野 元博, 重田 育照, プロトン伝導性 PVPA-xIm 複合体のプロトン伝導機構の理論的解析, *J. Comp. Chem., Jpn.*, **19**, 131 (2020). “Selected Paper”
- [2] **Y. Hori**, S. Dekura, Y. Sunairi, T. Ida, M. Mizuno, H. Mori, Y. Shigeta, Proton Conduction Mechanism for Anhydrous Imidazolium Hydrogen Succinate Based on Local Structures and Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 5390 (2021). “Selected as a supplementary cover”
- [3] S. Dekura, Y. Sunairi, K. Okamoto, F. Takeiri, G. Kobayashi, **Y. Hori**, Y. Shigeta, H. Mori, “Effects of mechanical grinding on the phase behavior and anhydrous proton conductivity of imidazolium hydrogen succinate”, *Solid State Ionics*, **372**, 115775 (2021).
- [4] **Y. Hori**, H. Nakamura, T. Sakawa, N. Watanabe, M. Kayanuma, M. Shoji, M. Umemura, Y. Shigeta, “Theoretical Investigation into a Possibility of Formation of Propylene Oxide Homochirality in Space”, *Astrobiology*, **22**, 1330

(2022).

## 口頭発表

- [1] **堀 優太**, 末武 鋭也, 井田 朋智, 水野 元博, 重田 育照, プロトン伝導性 PVPA-xIm 複合体の分子ダイナミクス, 日本コンピュータ化学会 2020 年秋季年会, 2020 年 11 月
- [2] **堀 優太**, 末武 鋭也, 井田 朋智, 水野 元博, 重田 育照, 分子動力学計算によるプロトン伝導性 PVPA-xIm 複合体の局所構造と分子ダイナミクス, 日本化学会 第 101 春季年会, 2021 年 3 月
- [3] **堀 優太**, 出倉 駿, 井田 朋智, 水野 元博, 森 初果, 重田 育照, コハク酸イミダゾリウム結晶中のプロトン伝導機構の理論的解析, 第 15 回分子科学討論会, 2021 年 9 月
- [4] **堀 優太**, 出倉 駿, 井田 朋智, 水野 元博, 森 初果, 重田 育照, 量子化学計算による有機結晶中のプロトン伝導機構の理論的解析, 第 15 回 物性科学領域横断研究会(領域合同研究会), 2021 年 11 月 (招待講演)
- [5] **堀 優太**, 出倉 駿, 井田 朋智, 水野 元博, 森 初果, 重田 育照, 量子化学計算によるコハク酸イミダゾリウム結晶中のプロトン伝導機構解析, 日本化学会 第 102 春季年会, 2022 年 3 月
- [6] **堀 優太**, 水素機能性物質・タンパク質のための計算化学によるアプローチ, ハイドロジェノミクス第 9 回若手育成スクール, 2022 年 9 月 26 日 (招待講演)
- [7] **堀 優太**, 重田 育照, 第一原理計算によるコハク酸イミダゾリウム結晶中のプロトン伝導異方性の解析, 日本化学会第 103 春季年会(2023), 2023 年 3 月 24 日
- [8] **Y. Hori**, Computational Approach to the Mechanism of Proton Conduction Materials, 2022 CCS-EPCC Workshop, March 30, 2022.
- [9] **Y. Hori**, Computational Chemical Approaches to the Microscopic Mechanism of Anhydrous Proton Conduction Materials, Asia Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry APATCC-10, February 22, 2023. (invited)

## プレスリリース

- [1] 2021 年 6 月 8 日, 共同プレスリリース(筑波大学, 金沢大学), 「有機固体電解質中のプロトン伝導メカニズムを解明〜高効率な燃料電池の設計指針に〜」

## 参考文献

- (1) M. Yamada, I. Honma, *Polymer*, **46**, 2986-2992 (2005).
- (2) Y. Sunairi, A. Ueda, J. Yoshida, K. Suzuki, H. Mori, *J.*

- Phys. Chem. C*, **122**, 11623 (2018).
- (3) W. Münch, K. D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert, *Solid State Ionics*, **145**, 437-443 (2001).
- (4) M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, *SoftwareX*, **1**, 19-25 (2015).
- (5) S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *Theochem-J. Mol. Struct.* **461**, 1-21 (1999).
- (6) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, *et al.* Gaussian 16 Rev. A. 03, Wallingford, CT, 2016.
- (7) G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993); *ibid* **49**, 14251 (1994); G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996); G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev.*, **59**, 1758 (1999).
- (8) M. Mizuno, A. Iwasaki, T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, *Macromolecules*, **47**, 7469 (2014).
- (9) **Y. Hori**, T. Suetake, Y. Shiota, K. Yoshizawa, Y. Shigeta, T. Ida, M. Mizuno, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 1561-1568 (2020).
- (10) **Y. Hori**, T. Suetake, Y. Shigeta, T. Ida, M. Mizuno, *Chem Lett.*, **50**, 17-20 (2021).
- (11) K. Pogorzalet-Glaser, C. Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, *J. Power Sources*, **173**, 800 (2007).
- (12) T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, M. Mizuno, *Chem Lett.*, **42**, 1323 (2013).