

3P057

## 量子分子動力学法によるパーフルオロスルホン酸系高分子の プロトン伝導シミュレーション

(三菱電機先端総研) ○信時英治、鵜崎晋也

**【序】** 固体高分子型燃料電池 (PEFC) は環境に優しいクリーンな発電システムであり、自動車や定置用、モバイル用など幅広く応用が可能であるため大きな注目を集めている。PEFCの実用化・普及に向けた最重要課題の一つに電解質膜があり、これは高プロトン伝導性および高耐久性の観点から現在精力的に研究開発が行われている。これまでに報告されている電解質膜の中で、ナフィオン膜に代表されるパーフルオロスルホン酸系電解質膜は加湿下において高いプロトン伝導性を示す。このプロトン伝導機構はポリマー側鎖末端のスルホン酸基に束縛された水クラスターのチャンネルを通じたプロトンの移動と考えられている。水中のプロトン移動は水分子間の水素結合を介したプロトンホッピングが本質的であることから、プロトン伝導性を理解するためには原子・分子レベルの視点に基づいた評価・解析が必要である。このような観点から計算化学的手法による電解質膜のプロトン伝導シミュレーションが期待されており、量子分子動力学計算による水中プロトンの拡散過程に関する報告例がある。しかし、膜中プロトン伝導度の評価は巨大分子系に対して長時間スケールのシミュレーションが必要であることから、従来の電子状態計算に基づく量子分子動力学法では計算負荷の問題から困難である。そこで、本研究ではこれらの問題を克服可能な独自の量子分子動力学法をパーフルオロスルホン酸系高分子に適用し、プロトン伝導性について理論的検討を行った。

**【計算方法】** 量子分子動力学法における計算負荷のボトルネックは電子状態の計算である。我々の電子状態計算法では局在化軌道をベースにしているが、着目した局在化軌道とそれ以外の局在化軌道間の相互作用を分子場として取り扱い、占有軌道および空軌道上の電子数を最適化する。本方法は基本的に系を構成するフラグメントを計算対象とするオーダーN法であり、系全体のハミルトニアン行列について大きな計算負荷を要する厳密対角化を行うことなく、電子状態を比較的精度良く求めることができる。また、本研究ではより一層の計算負荷軽減を達成するために、タイトバインディングハミルトニアンに基づいて電子状態の計算を行った。[1]

図1は計算に用いたパーフルオロスルホン酸系高分子のモデル構造である。量子分子動力学計算は周期境界条件を適用しており、単位セルは6本のモデルポリマーから構成されている。また、計算モデルは0、20、50、80、および100%の相対湿度に対する5種類である。例えば、相対湿度0%と100%における単位セル当たりの全原子数は、各々、1524個および2532個である。プロトン伝導度はプロトンの平均2乗変位の時間依存性から拡散係数を導出し、これからネルスト・アインシュタインの関係式を用いて算出した。量子分子動力学シミュレーションはNVTアンサンブル、時間間隔0.1fs、積算時間1psの条件の下、パソコンを使用して実行した。

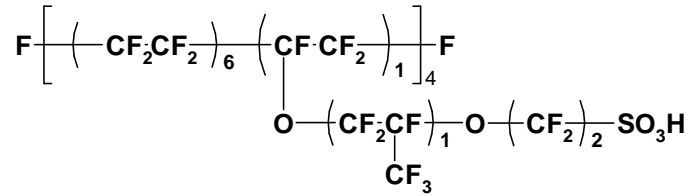


Fig. 1 Model perfluorosulfonate polymer studied.

【結果と考察】 図2はプロトン伝導度の相対湿度依存性と材料平均構造を示したものである。ここで、材料平均構造は相対湿度が0%と100%の場合について示しており、いずれも計算から得られたものである。図2より、相対湿度0%で原子数が1524個、相対湿度100%で原子数が2532個のレベルでシミュレーションを行った結果、計算値と実験値[2,3]がほぼ一致していることが確認できた。また、相対湿度100%の平均構造では水分子がフッ素系高分子の周りに集まり、クラスター構造を形成していることがわかる。水分子クラスターのサイズ(22.7 Å)は実験値(22 Å) [4]とほぼ一致している。

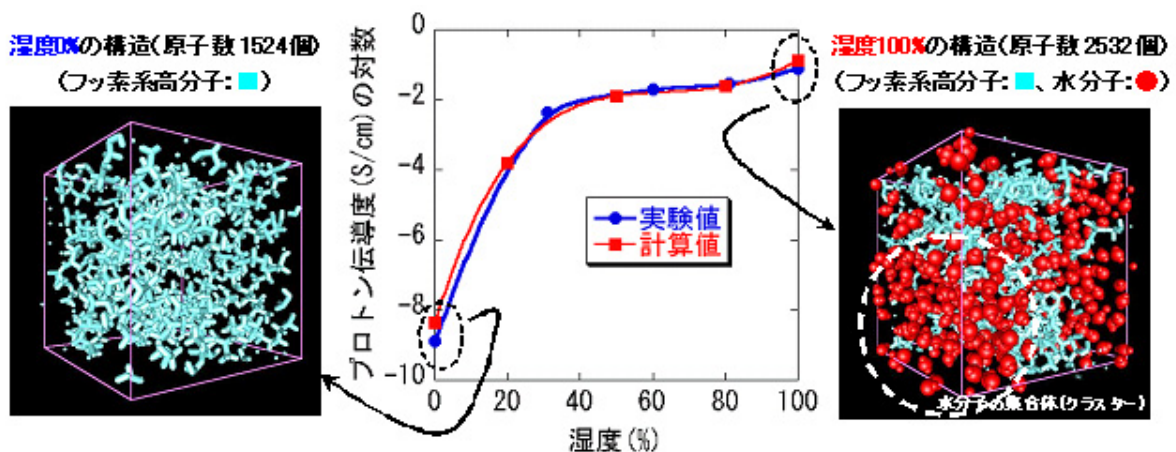


Fig. 2 Model Relative humidity dependence of proton conductivity and averaged structure.

この水分子クラスター内のプロトン移動性を明らかにするために振動解析を行ったところ、 $261\text{ cm}^{-1}$ に発現するショルダーバンドがヒドロキソニウムイオンと水分子間のプロトンホッピングに対応していることがわかった。また、第1原理分子軌道法(密度汎関数法)によるモデルプロトン化水分子クラスターの基準振動解析を行った結果、プロトンホッピングのショルダーバンドに対応するバンドは $\text{H}^+ / 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}^+ / 6\text{H}_2\text{O}$ において水分子間が接近するモードであることを確認した。このことからプロトンホッピングは $\text{H}^+ / 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}^+ / 6\text{H}_2\text{O}$ に起因し、そのホッピング周期は $261\text{ cm}^{-1}$  ( $128\text{ fs}$ ) であると考えられる。

- [1] H. Nobutoki, The Journal of Fuel Cell Technology, 5, 100 (2006).
- [2] Y. Sone et al., J. Electrochem. Soc., 143, 1254 (1996).
- [3] D. R. Morris, X. Sun, J. Appl. Polym. Sci., 50, 1445 (1993).
- [4] 光田憲朗ら、電気化学協会秋季大会予稿集、2A03 (1993).