

固体高分子形燃料電池に用いられる電解質膜中でのプロトン伝導と

電気浸透係数との関係

(産総研^S・豊田中研[†]・JST-CREST^{*}) ○崔隆基^{S*}・土田英二^{S*}・池庄司民夫^{S*}・山川俊輔^{†*}・兵頭志明^{†*}

yoongkee-choe@aist.go.jp

1. 序：最近の高騰する石油価格は凄まじいものであり、このような状況の中、化石燃料に代わる新しいエネルギー源の探索のために各先進国政府は莫大な研究費を投下している。化石燃料に代わる一つの候補として燃料電池が考えられている。固体高分子形燃料電池は燃料電池のひとつであり、用いられている高分子膜としてはデュポン社から販売されているパーフルオロスルホン酸ポリマーのひとつであるナフィオンがよく知られている。ナフィオンは化学的、機械的安定性が優れていることと高いプロトン伝導度などの理由により、開発されて30年以上たつが、いまだに幅広く用いられている。従ってこのベンチマーク的な電解質膜中でのプロトン伝導機構を分子レベルで理解することは、今後の電解質膜の合理的な設計

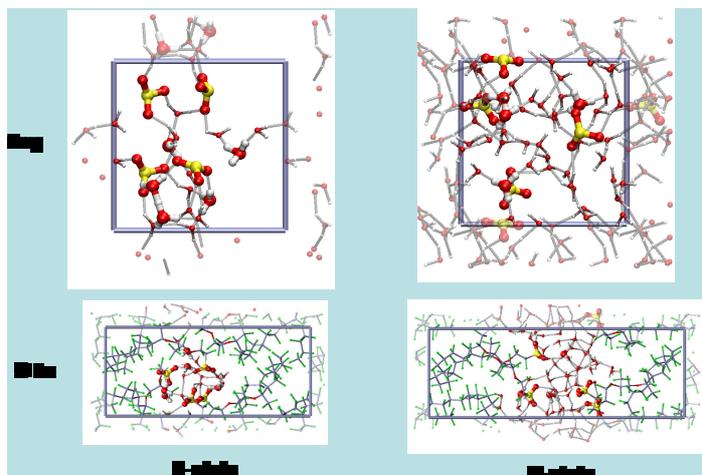


図 1. Snapshots of the configurations of the *L-state* and the *H-state*

に大きく役に立つと考えられる。ナフィオンに関しては過去様々な実験や計算が行われてきたが、プロトン伝導機構の分子レベルでの詳細は明らかではない。通常高含水率ではGrötthuss機構で、低含水率ではVehicular機構でプロトン伝導が起こると信じられているが、このような説明は、たとえば、拡散係数の含水率依存性などをうまく説明するものの、電気浸透係数の含水率依存性などはうまく説明できない。我々は図1のようなモデルシステムを構築し、第一原理シミュレーションを行った。

シミュレーションを行った。

2. 方法：ナフィオン中でのプロトン伝導度はナフィオン中の水の量に依存するため、我々は水の量が少ない系 (low water content state : *L-state*) と多い系 (high water content state : *H-state*)、二つの系に関して計算を行った。*L-state* は含水率 (スルホン酸と水の比) を 4.1 に、*H-state* は 12.7 にした。第一原理計算の前に古典分子動力学計算を行い第一原理計算の初期構造を作った。古典分子動力学計算は Fujitsu Materials Explorer 3.0 を用いて行った。第一原理分子動力学計算は PBE 汎関数を用いて 80°C で行った。*H-state* は 20 ps, *L-state* は 30 ps のシミュレーションを行った。

ションを行った。第一原理計算は著者のひとりによって開発されている *FEMTECK*¹を用いた。

3. 結果：ナフィオン中でのプロトン伝導は低含水率では伝導が遅く、高含水率では早くなるなど、含水率に大きく依存することが実験から分かっている。従来これらの現象は、低含水率ではプロトンが水分子と同時に拡散する **Vehicular** 機構で、高含水率では水分子が形成する水素結合ネットワークをプロトンジャンプで動く **Grötthuss** 機構でプロトン伝導が起こると説明されてきた。我々が行った第一原理計算の結果、そのような従来の説明ではプロトン伝導に関する正しい分子レベルでの描像が得られないことが分かった。第一原理計算から得られた知見を基に、ナフィオン中でのプロトンダイナミクスに関する詳細を報告する。

¹ http://staff.aist.go.jp/eiji.tsuchida/jp_femteck.htm