

1B09

炭化水素系高分子電解質膜の第一原理シミュレーション

(産総研計算科学[§], 産総研 FC-Cubic[‡]) ○崔隆基[§], 土田英二[§], 池庄司民夫[§], 大平昭博[‡], 貴傳名甲[‡]

yoongkee-choe@aist.go.jp

【序】現在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。燃料電池はエネルギー効率が優れているほか、CO₂やNO_xのようなガスを排出しないので環境に非常にフレンドリーな動力源である。固体高分子形燃料電池は燃料電池のひとつであり、自動車や携帯端末の動力源として開発が進められている。固体高分子形燃料電池の重要な構成要素として高分子電解質膜があり、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。しかしナフィオンのようなパーフルオロ系の電解質膜は製造コストが高く、それに代わる候補として炭化水素系電解質膜の開発が行われている。しかし炭化水素系電解質膜は既存のプラスチック材料から簡単につくれることで製造コストが安く抑えられる利点があるが、問題点として低含水率でのプロトン伝導度がパーフルオロ系ポリマーに比べ悪くなる点がある。本研究は代表的な炭化水素系電解質膜である sulfonated

polyethersulfone (SPES)の低含水率でのプロトン伝導に関する詳細を分子軌道法と第一原理分子動力学法を用いて調べたので報告する。

【方法】固体高分子形燃料電池に用いられる高分子電解質膜は、ある程度加水されないとプロトン伝導が起きない。またプロトン伝導度は通常、加水された水の量が増えるほど増加する傾向を示す。固体高分子形燃料電池

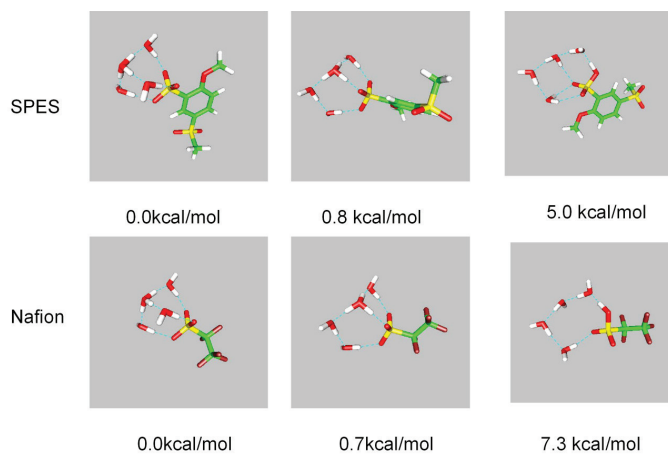


Figure 1. Energetics of microsolvated clusters computed at the B3LYP/6-311++G(2d,2p) level

に用いられる高分子電解質膜は末端にスルホン酸のような強酸基が付いていて、加水されると酸性基からプロトンが解離されプロトン伝導が起きると信じられている。加水条件によるプロトンの解離が電解質膜の種類によって同変わるのかを探るため、電

解質膜をモデル化し Fig. 1 のような水和構造の構造とエネルギーを量子化学計算手法を用いて調べた。また、プロトンが解離後どのようなダイナミクスを示すのかを探るため、Fig. 2 のような系を作成し第一原理分子動力学計算を行った。系の含水率 (λ = スルホン酸一個あたりの水分子の量) を 2 と 4 に設定した。第一原理分子動力学計算は PBE

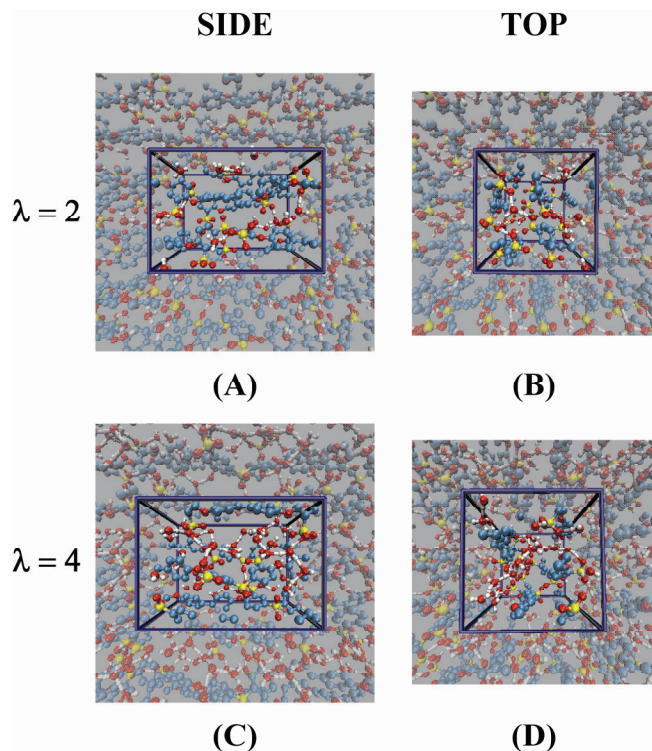


Fig. 2. Snapshots of the configurations of $\lambda = 2$ ((A) and (B)) and $\lambda = 4$ ((C) and (D)).

離されていなかった。シミュレーションの結果ナフィオンに比べて SPES ではスルホン酸が効果的に水和されないことがわかった。詳細は当日報告する予定である。

汎関数を用いて 80°Cで行った。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* を用いた。

【結果と考察】水和構造に関する量子化学計算の結果ナフィオンのほうが SPES よりイオン化された構造とさけてない構造のエネルギー差が大きく (~ 2 kcal/mol)、ナフィオンの $-\text{SO}_3\text{H}$ のほうがプロトンを出しやすいともいえる。しかし、水が 4 個あると SPES, ナフィオン両方ともイオン化された構造のほうが安定であり、プロトンの出しやすさが SPES とナフィオンとのプロトン伝導度の違いに大きく影響を及ぼさないと考えられる。第一原理分子動力学計算の結果、ナフィオンの場合、 $\lambda = 4$ でスルホン酸がすべて解離されるが、SPES の場合完全に解