

2P129

リン酸化ジルコニア系粒子表面でのプロトントランスファーの理論的解明

(東大院工*、東工大院工**)○小川敬也*, 牛山浩*, 山下晃一*, 李柱明**, 山口猛央**

【序】固体高分子形燃料電池(PEFC)は車載用に $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ の広温度範囲、無加湿条件下の運転が望まれている。しかし現状の電解質膜はプロトン伝導性が低湿度条件では急激に低下し、湿度管理にエネルギーロスが生じてしまうため、電解質膜の低湿度条件での伝導性向上が望まれている。近年、分散した Zirconium Phosphate (ZrP) に電解質膜の sulfonated poly ether sulfone (SPES)を多点吸着させて巻きつかせることでナノ分散構造を形成すると、高温・低湿度条件でも高い伝導性が発現することが報告された[1]。この複合電解質膜は SPES、ZrP それぞれ単体の伝導性よりも高く、SPES と ZrP の界面での相互作用で高速プロトン伝導が起こっていると考えられている。ZrP は層状の結晶粒子で、層には 0.2350 nm^2 に一つの高密度なリン酸基がある。リン酸基などの酸性官能基はプロトンを放出してプロトン濃度を高めることで伝導性向上に役立つと一般的に認識されているが、このリン酸基は SPES に含まれるスルホン酸基に比べて酸強度は弱く、プロトンを放出する力は弱いので ZrP を分散させることで伝導性が上がる原因は説明できない。これより酸性官能基にはプロトンを放出する以外の作用があり、なかでも酸性官能基が高密度にある特徴的な構造が界面でのプロトン伝導に作用していると考えられる。しかし、この高密度構造での伝導現象について具体的な実験的証拠やシミュレーションによる知見はなく、以降の伝導性向上のための材料設計の指針がない。

【計算手法・計算モデル】本研究では量子化学計算を用いて ZrP 表面について解析した。計算手法は密度汎関数法、プログラムは siesta-2.0.1 を用いた。水素結合を精度良く描ける汎関数として Revised-Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)、基底関数は double-z split-valence basis set with polarization orbitals (DZP)を選んだ。結晶構造は参考文献[2]を基にモデル化し、計算したサイズは Unit Cell の表面部分一層分、k 点は $2\times 2\times 1$ で、十分な精度で ZrP 表面が描けていることを確認した。また結晶構造なので周期境界条件を用いて層方向に ZrP 表面が広がった状況を再現した。計算モデルは ZrP 表面に水を配置したモデルで、表面における水の挙動、プロトン移動のメカニズムを再現した。水の配置は 10 個の水分子を配列させた状態 (ZrP 表面のリン酸基 1 つにつき 5 個の水分子) から Molecular Dynamics (MD)計算によって MD 平衡となるまで動かすことで現実系に近いランダムな水の配列を得た。またこのモデルに対し、ZrP のない 10 個の水分子を周期境界条件でバルク水とした系との比較で現象を解析した。ZrP 表面に水を配置した系は 5 通り、バルク水の系は 3 通りの水の配置でそれぞれ解析を行った。プロトン伝導度は Nernst-Einstein の式で

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

(σ :プロトン伝導度 Ea :活性化エネルギー A :頻度因子(定数) R :気体定数 T :絶対温度)と表されるので、プロトントランスファーの活性化エネルギー(Ea)を調べることにより、プロトン伝導性を押し上げている要因を解明した。プロトントランスファーはプロトンがホッピングしながら移動する Grotthuss 機構であると仮定し、水素結合方向にプロトンが酸素原子間を移動させて再現した。遷移状態は the nudged elastic band(NEB 法)をプログラムに実装して探索し、活性化エネルギーを求めた。以上よりバルク水、ZrP 表面上にある水素結合間のプロトントランスファーを解析した。

【計算結果】ZrP上にあるリン酸基や水同士で水素結合している酸素原子間の距離(O-O距離)を調べた。Fig.1のように

D1: リン酸基と水素結合のない酸素同士のO-O距離

D2: 片方だけリン酸基と水素結合しているO-O距離

D3: 両方水素結合しているまたはリン酸基によるO-O距離

D4: H_3O^+ との水素結合によるO-O距離

としてグループ分けをし、O-O距離を距離の長さで分けて数を数えた

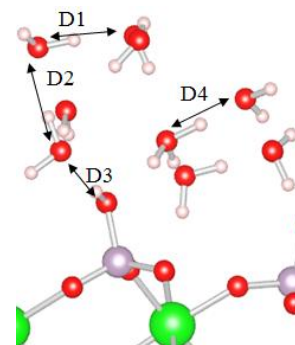


Fig.1 The atoms and molecules are labeled for classification of the hydrogen bonds

(Fig.2)。D1はピークが2.7-2.8Åで実験的な値の動径分布関数とピークが一致しているが、D2・D3・D4はピークが2.6Å以下で、短くなっていることが確認できる。これより、リン酸基はプロトンを放出するだけでなく、水分子を強く引き付けてO-O距離を短くしていることが分かった。これは水素結合に起因し、リン酸基の酸強度による電荷的相互作用と考えられる。リン酸基密度が高いこと、リン酸基の水を引き付ける効果より水が少ない状態でも強力な水素結合ネットワークを作ると言える。

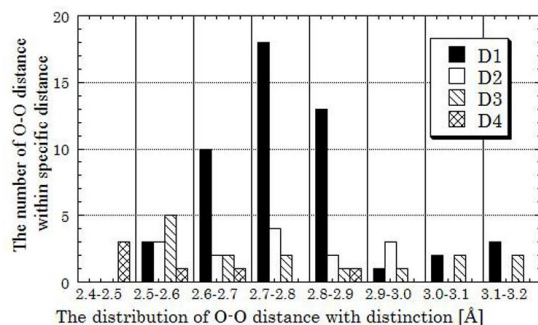


Fig.2 The distribution of the classified O-O distances.

次にプロトントランスファーの遷移状態におけるプロトンが移動するO-O距離の平均値を調べた。平均値を横軸、活性化エネルギー(Ea)を縦軸にして結果をFig.3に示す。これよりO-O距離が短くなるほどEaは低くなり、プロトン伝導性が上がることが確認された。また前述したようにリン酸基は周りのO-O距離を短くさせる効果を持ち、そのリン酸基が高密度にあることでO-O距離を短くし、Eaを下げてプロトン伝導性を向上させていることがわかった。さらに、ZrP表面上で、3つのリン酸基と水素結合するものが発見された(Fig.4)。周りとの結合エネルギーを調べると170[kJ/mol]を超え、通常の水の平均値である108[kJ/mol]を大きく上回り、この水が高温・低湿度条件でも保持されていると考えられる。この官能基で水を挟み込む構造は電解質膜などの官能基間の距離が長い物質では存在しにくく、ZrPのような官能基密度が高い物質に多いと言える。これより酸強度だけでなく、構造的にリン酸基は水を強く吸着でき、吸着された水分子は強固な水素結合ネットワークを構築できるため、結果的にプロトン移動の活性化エネルギーを小さくする働きがあることがわかった。

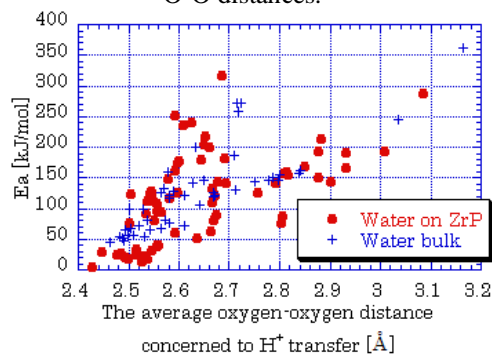


Fig.3 The activation energies are shown as functions of the O-O distance which proton transfer between them at the transition state.

以上の結果から高温・低湿度での更なる伝導性向上のためにはより官能基密度の高い、酸強度の強い材料を分散させることが重要であると示された。

【参考文献】 [1] G. M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo, T. Yamaguchi, *Eletrochem. Commu.* 8, 133 (2006)[2] J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* 16, 3311 (1977).

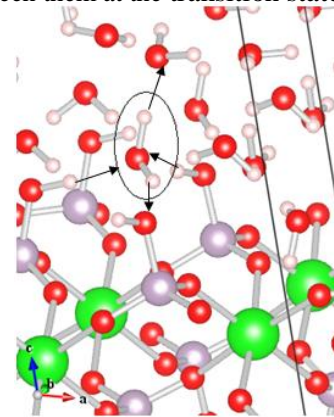


Fig.4 Water molecules (in a circle) makes three hydrogen bonds with three individual POH shown as arrows.