

1007 固体高分子型燃料電池材料設計のための電解質膜特性評価

○馬田一教¹・黒川 仁¹・古山通久¹・久保百司^{1,2}・宮本 明^{1,3}

¹東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

²科学技術振興機構さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

³東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 10)

【緒言】

固体高分子型燃料電池は環境に優しく、エネルギー変換効率の高い発電装置として注目を集めている。電池性能に大きな影響を与える材料として電解質膜があり、高い化学的安定性、高いプロトン伝導性などの要件を満たす膜としてパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜が用いられている。膜内において水分子は重要な働きをする。イオンが輸送されるためには水の存在が必須であり、イオンが交換されるスルホン酸基のついた高分子側鎖の運動性を維持すると同時に、イオンを移動させるチャンネルの体積を確保するための構成物質として欠かせない。膜のプロトン伝導率は含水率に比例して高くなるのだが、低含水率時に急激な低下を示すことが知られており、この低含水率時における高プロトン伝導率こそが、現在、要求されている特性である。そこで、未だ明らかでないプロトン伝導現象の詳細(プロトン解離・伝導機構)を解明して膜の材料設計に役立てることが重要とされている。今回は、スルホン酸基からプロトンが解離する機構について検討した結果、及び膜中への水分子の取り込み過程に関する基礎検討結果を報告する。

【計算方法】

含水率 1~6 における含水率とプロトン解離状態の関係を検討するためのモデルとして、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} + n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n \leq 6$) を用意した。Fig. 1 に例として含水率 3 と 6 のモデルを示す。計算手法には密度汎関数理論に基づく第一原理量子化学計算プログラム ADF を用いた。膜中への水分子取り込み過程を検討するためのモデルとしてナフィオン膜の繰り返し単位に周期境界条件を適用して用いた。計算手法には当研究室で開発したグラドカノニカルモンテカルロシミュレータ MONTA を用いた。

【結果と考察】

含水率 3 と 6 のモデルについて構造を最適化した最適化構造を Fig. 2 に示す。プロトンがスルホン酸基から解離したことが確認できる。初期モデルにおける水分子の配置が最適化構造に影響するため、含水率 1~6 の各条件に対して水分子の配置が異なる 10 サンプルについて検討し、結果を系統的に整理した。Table 1 には、各含水率 10 サンプルの最適化構造におけるプロトン解離状態をまとめた。含水率 1 または 2 ではプロトンの解離は起こらないことが示された。含水率 3 以上では、含水率が大きくなるに従いプロトンの解離が容易に起こることが示された。更に、いくつかのサンプルではプロトンの解離が起こらず、 H_2O_2 を生成する様子も観察された。しかし同含水率であってもサンプルによってプロトンの解離状態が異なることから、プロトン解離を含水率だけの依存性で説明することはできないと考えた。そこで、水分子や H_3O^+ の間に形成されている水素結合のネットワークに着目して更に詳細な検討を行った。詳細については当日報告する。また、膜中への水分子の取り込み過程に関する検討結果も当日報告する。

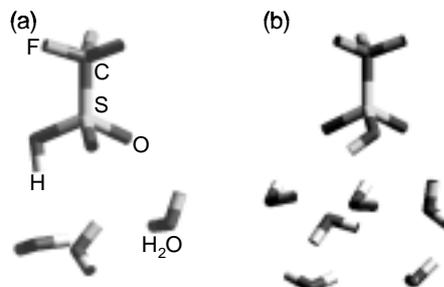


Fig. 1 Typical initial structures of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} +$ (a) $3\text{H}_2\text{O}$, (b) $6\text{H}_2\text{O}$.

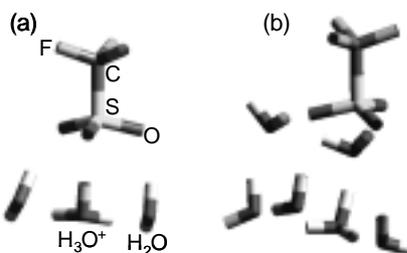


Fig. 2 Typical minimum energy conformations of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} +$ (a) $3\text{H}_2\text{O}$, (b) $6\text{H}_2\text{O}$.

Table 1 State of proton for each water content with 10 initial structures.

Water content	Initial structure (1~10)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2	x	x	x	x	x	x	-	x	x	x
3	x			x		x		x	x	x
4					x			x		x
5		x					x		x	
6		x							x	

x : 解離しない WSO_3H として存在
 : 解離して H^+ として存在 ($\text{SO}_3^- \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$)
 : 解離して H_3O^+ を生成 (SO_3^- と相互作用あり)
 : 解離して H_3O^+ を生成 (SO_3^- と相互作用なし)
 : H_2O_2 を生成