

# 樹脂界面におけるプロトン移動シミュレーション

古川秀勝<sup>1</sup>、波田雅彦<sup>1</sup>、渥美照夫<sup>2</sup>、中井浩巳<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 首都大学東京大学院理学研究科(〒192-0297 東京都八王子市南大沢 1-1)

<sup>2</sup> 早稲田大学理工学部化学科(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】近年固体高分子型燃料電池 (PEFC) が低温で作動すること、小さい体積でも出力が高いことから家庭用電源や移動用電源として注目されている。PEFCの電解質膜が発電効率にどのように影響を与えているのかは理論的にまだ明らかになっていない。そこで本研究では水溶液樹脂界面でのプロトン移動ダイナミクスが電解質の構造やその近傍の水構造によりどのような影響を受けるかをab-initio MD法を使って研究する。ソフトなポテンシャル障壁で囲んだ水クラスター及び樹脂分子を含めた水クラスターを樹脂界面のモデル系として採用した。方法やモデルの妥当性についても検討した後、モデル系のMDシミュレーションを実施した。

【方法】本研究では実在系に近づけるために周期境界条件は用いず、クラスターモデルで計算する。また、その場合の水の蒸発などを抑えるために全エネルギーを次式のように定義する。

$$E = E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} + V$$

ここで  $E_{\text{elec}}$  は電子状態エネルギー、 $E_{\text{nuc}}$  は原子核間のクーロン反発エネルギーと運動エネルギーの和、 $V$  は分子クラスターを半径  $R_0$  の球体内にソフトに閉じ込めるためのポテンシャルであり、原子核の位置  $r$  の関数として次式のように定義した。

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (r < R_0) \\ \frac{1}{2} k (r - R_0)^2 & (r \geq R_0) \end{cases}$$

この時  $k$  は force constant で今回は水の OH 伸縮振動の値を採用することにした。

【理論・基底関数】プロトン移動を表現する最小限のモデル系( $\text{H}_2\text{O} \text{ H}^+ \text{ H}_2\text{O}$ )のポテンシャル曲線を DFT 法や post-HatreeFock 法などの様々なレベルの理論で計算した結果、コストと精度の両立の観点から B3LYP 法を採用した (詳細は当日に述べる)。また、基底関数は STO-3G の O に d 軌道、H に s 軌道を追加した基底関数系を採用した。この基底関数系は 6-311+G(d,p)による水構造や解離ポテンシャル曲線をほぼ再現する。

【モデル】イオン性の樹脂分子が存在する場合に必要な水クラスターサイズを検討するため、イオンの存在によって水クラスターがどこまで影響を受けるかを調べた。一辺が約 37 Å の立方体に  $\text{Cl}^-$  イオンを中心にして水分子 1712 分子を配置した周期境界モデルを用いて古典 MD 計算をし、その解析をした。

【経過】図に  $\text{Cl}^-$  イオンを中心とした水とイオンがない水での O 原子の動径分布関数を示す。 $\text{Cl}^-$  イオンが中心にある場合、イオンがない場合に比べ水分子が約第三層まで大きく構造化していることが分かる。樹脂分子がある場合にもこのような影響が起こるとすると、実際の ab initio MD で計算するモデルサイズは 7~10 nm 程度が好ましいと考えられる。これより現在は半径 7 nm でのバルクの水でのプロトン移動の計算、解析を行っている。当日の発表ではその計算結果についても報告する予定である。

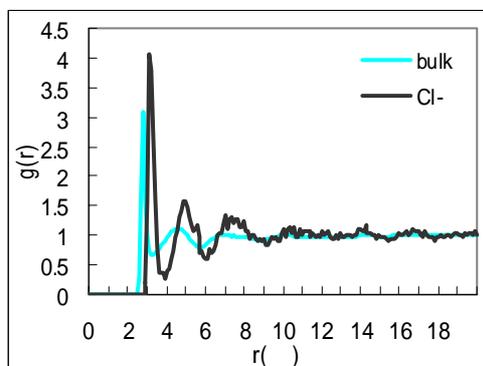


図  $\text{Cl}^-$  イオンを中心とした水とバルク水の O 原子の動径分布