

マルチスケール計算化学手法による 固体高分子形燃料電池反応メカニズムの解析

○ 佐々木賢治¹, 服部達哉¹, 鐘慧峰¹, 坪井秀行¹, 古山通久¹, 遠藤明¹, 久保百司^{1,2},
Carlos A. Del Carpio¹, 宮本明^{3,1}

¹東北大学工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

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 6-6-10)

【緒言】PEFC の性能向上には電解質膜内および電解質膜/電極界面のプロトン伝導や酸素、水分子の拡散メカニズムの理解が重要だが、その構造とメカニズムの複雑さから実験によるアプローチでは詳細な解析は困難であるため、計算化学手法による電子・原子レベルでの解析が求められる。しかし従来の計算化学手法によるアプローチでは、現実の電池内の現象を扱うのは困難である。本研究では当研究室で開発した独自の計算プログラムを始めとした様々な計算化学手法により、PEFC 内の電子・原子レベルから、メソスケールまでのシミュレーションを行った。

【計算方法】計算モデルの作成には当研究室で開発したモンテカルロ計算プログラム MONTA および古典分子動力学計算プログラム NEW-RYUDO を用い、さらに NEW-RYUDO のプロトンホッピング計算機能を電解質膜内プロトン伝導に応用した。当研究室独自の Hybrid Tight-Binding 高速化量子分子動力学計算プログラム Hybrid-Colors を用いてプロトン伝導ダイナミクスの詳細な解析を行った。密度汎関数計算には ADF を用いた。

【結果と考察】PEFC 電極モデルの作成には、まず MONTA を用いて電解質膜と水分子を周期境界セル内に挿入し電解質モデルを作成した。計算条件は温度 353 K、力場は cvff を用いた。電解質膜材料としては Nafion EW1000 の 4 量体、または sPEEK の 5 量体を用いた。次に NEW-RYUDO を用いて NPT アンサンブルで構造緩和した。計算条件は温度 353 K、積分時間 0.1 fs とした。得られた電解質膜モデルは現実系に近い密度を再現する事に成功した。

続いて、電極触媒として Pt(110) 面 188 原子クラスタを 4 層のグラファイトカーボン上に担持させ、これを電解質モデルと統合した。Fig. 1 に、構築した約 1 万 5 千原子からなる電極モデルを示す。当日は、これらをさらに古典分子動力学計算し、電解質膜内のプロトンの伝導や、空気極金属触媒における還元反応性に関わる酸素や水の拡散挙動について解析した結果を報告する。

Hybrid-Colors を用いた電解質膜内プロトン伝導ダイナミクスの検討には、Fig. 2 に示す周期境界セル中にフッ素系膜モデルでは $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を 2 個、炭化水素系膜モデルでは $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ を 2 個、それぞれに水 9 分子を配置したモデルを用いた。計算条件は 353 K、積分時間 0.1 fs、NVT アンサンブルとした。緩和計算を行って初期構造とした後、+x 方向に電場をかけて本計算を行った。Fig. 2 に示す軌跡からプロトン H' が電場方向へ移動する様子が分かる。この H' と Fig. 2 に示す酸素原子 O_a , O_b , O_c 間の Bond population を Fig. 3 に示す。Bond population は共有結合性の指標であり、 H' が O_a と解離後 O_b と結合、その後一度 O_b , O_c 両方と結合し O_c へとホッピングする様子が電子レベルで確認できた。シミュレーションで $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 系、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 系それぞれにおいて得られたプロトンの移動度は当日報告する。

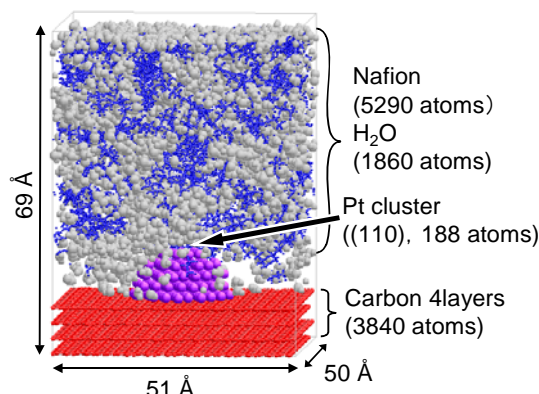


Fig. 1 PEFC 電極モデル. Nafion は黒色の線, 水分子は灰色の球で表した.

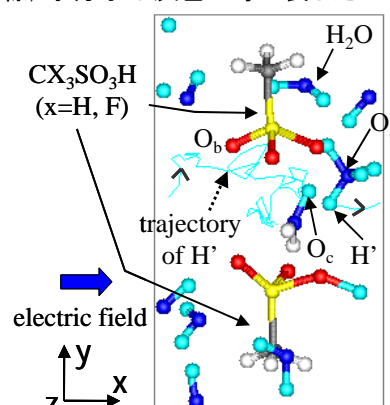


Fig. 2 プロトンホッピング計算モデルとプロトン H' 伝導の軌跡

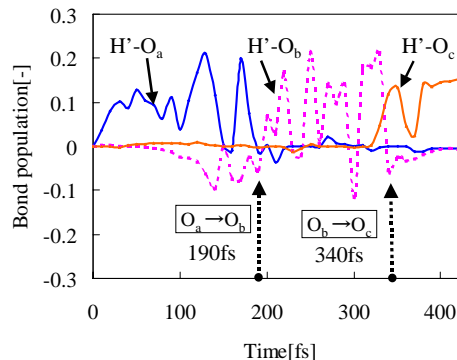


Fig. 3 ダイナミクス計算中の $\text{H}'\text{-O}_a$, $\text{H}'\text{-O}_b$ and $\text{H}'\text{-O}_c$ 結合の Bond Population 変化