

古典分子動力学及び量子分子動力学手法による固体高分子 電解質膜内での OH ラジカルの拡散及び反応メカニズムの解析

○ 金寶英¹、服部達哉¹、鈴木愛²、Riadh Sahnoun¹、古山通久¹、坪井秀行¹、
畠山望¹、遠藤明¹、高羽洋充¹、Carlos A. Del Carpio¹、Ramesh C. Deka²、
久保百司³、宮本明^{1,2}

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 6-6-11-1302)

²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)

³東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター
(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-701)

【緒言】近年、固体高分子形燃料電池 (PEFC)は高効率次世代エネルギー変換技術として注目を集めているが、その実用化のためには、劣化特性の解明が必須課題である。PEFC の電解質膜として多く用いられる Nafion[®]は、優れた化学的・電気化学的安定性を持っているが、低加湿条件下で劣化が加速される傾向があるという報告[1]がなされている。そこで本研究では、電解質膜の化学的劣化要因の一つとして議論されている OH ラジカルに注目し、Nafion 膜における低加湿条件下での OH ラジカルの拡散及び反応ダイナミクスメカニズムを検討した。

【方法】OH ラジカルの拡散メカニズムの解析は当研究室が開発した古典分子動力学計算プログラム New-RYUDO を用いて行った。OH ラジカルの反応過程の検討は Tight-binding 量子分子動力学手法に基づく、当研究室独自の超高速化量子分子動力学計算手法(UAQCMD)を用いた。計算は、Monte Carlo 手法計算プログラムである MONTA を用いて Nafion ポリマーに含水率 (λ)が 3, 5, 8, 10 となるように H₂O 分子を、さらに O₂, H₂ 及び OH ラジカル分子を配置して作成したモデルを用いて行った。

【結果】Fig. 1 に OH ラジカル拡散過程シミュレーションモデルを示す。さらに、経時変化による H₂O 分子及び OH ラジカルの軌跡を表示した。この軌跡から、OH ラジカルが水クラスターの外部で拡散する様子がみられる。これらの OH ラジカルが Nafion ポリマーへ拡散することにより、劣化に影響を与えたと考えられる。OH ラジカルの反応ダイナミクス過程計算は、拡散シミュレーション計算結果から OH ラジカルの活発な拡散が見られた部位に注目し、量子分子動力学計算手法を用いて検討した。Fig. 2 に計算モデルの初期構造と最終構造の一部を拡大したスナップショット及び OH ラジカルの軌跡を示す。この軌跡から、OH ラジカルが Nafion 末端官能基であるスルホン酸基の H 原子に接近する様子が確認できる。さらに、Table 1 に示した結合次数から、OH ラジカルの O 原子とスルホン酸基の H 原子が結合を形成することが分かる。この結果から、低加湿条件下で、OH ラジカルにより電解質膜の劣化が進行されることが示唆された。さらに、本研究では、 $\lambda = 5, 8, 10$ のモデルを用いて同様の計算を行い、異なる加湿条件における劣化反応ダイナミクスを比較した。発表当日には詳細な解析結果を報告する。

【参考文献】[1] A. B. LaConti, et al., *Handbook of Fuel cells*, 647, (2003)

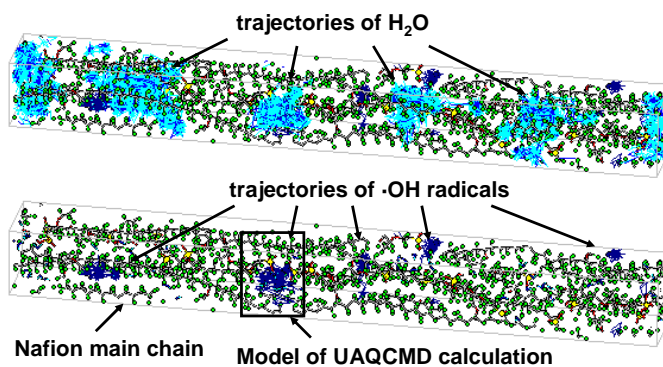


Fig. 1 Nafion ($\lambda = 3$) の古典分子動力学計算結果モデル; 上: H₂O 分子及び OH ラジカルの軌跡表示, 下: OH ラジカルの軌跡のみ表示(50 ps~300 ps)

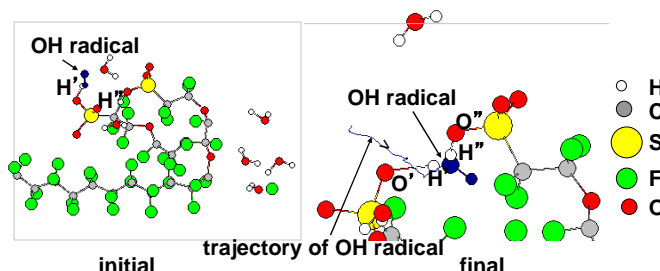


Fig. 2 OH ラジカル反応ダイナミクス計算モデル及び経時変化による OH ラジカルの軌跡

Table 1 OH ラジカルとスルホン酸基の H 原子の結合次数

	initial	final
OH radical	0.742	0.686
O - H	0.000	0.801
O - H''	0.000	0.802