

第一原理分子動力学法による PEFC 電解質の劣化プロセスシミュレーション

○ 小林 颯、樋口 祐次、尾澤 伸樹、島崎 智実、久保 百司

東北大学大学院工学研究科

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】燃料電池は、水素と酸素の化学反応から電気を取り出す高効率でクリーンな発電方式として注目されている。中でも、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は定置型や自動車への応用が期待されているが、本格的な普及には至っていない。課題の1つは耐久性であり、特に電解質の劣化が大きな問題となっている。この劣化は化学的要因が大きく、劣化機構解明には電解質材料で起こる化学反応を原子・分子レベルで解析する必要がある。そこで、本研究では PEFC 電解質である Nafion の劣化プロセスを第一原理分子動力学法により解析した。

【方法】本研究では第一原理分子動力学プログラム Violet を使用した。密度汎関数理論(DFT)を採用しており、汎関数としては B3LYP を、基底は 6-31G(d)を用いた。温度は PEFC 動作温度の 350 K で行い、step 間隔は 0.05 fs とした。また、活性化エネルギーの計算には Gaussian03 を使用した。

【結果】本研究では、Nafion の主鎖末端が OH ラジカルによって分解されていく unzipping 機構[1]について検討を行った。主鎖末端モデルに OH ラジカルを近づけた時の計算結果を図 1 に示す。図 1 より、OH ラジカルを主鎖末端 COOH 基に近づけると、末端の H と結合して H₂O が生成し、その後 200 fs に満たない短い時間で CO₂ が脱離した。この結果から OH ラジカルによる主鎖末端の分解劣化反応のダイナミクスが明らかになった。

また、主鎖末端から HF が脱離する反応において、反応系の周りに水分子がない場合とある場合では異なる経路で反応が進むことが分かった(図 2a)。両者の活性化エネルギーを比較すると、後者の方が低いことから、劣化反応において水が触媒として作用することが明らかになった(図 2b)。

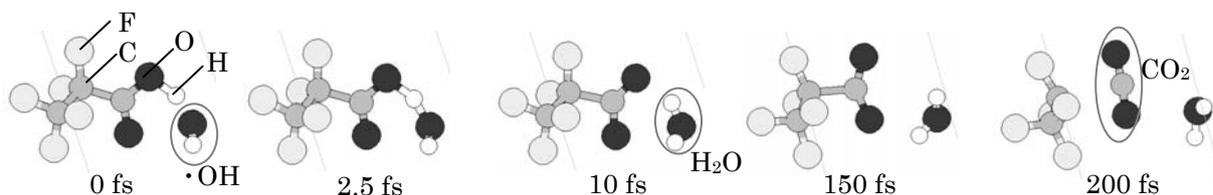


図 1 OH ラジカルによる Nafion 主鎖末端の分解反応の第一原理分子動力学シミュレーション

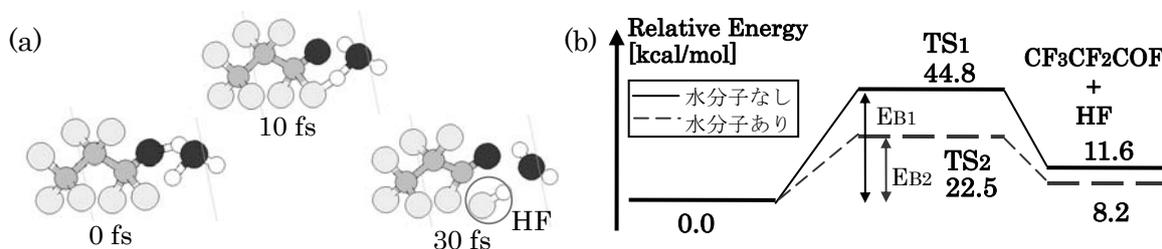


図 2 水が触媒となる HF の脱離反応

(a) 第一原理分子動力学計算による計算結果

(b) 水分子の有無による活性化エネルギー E_B の比較

【参考文献】 [1] D. E. Curtin et al., *J. Power Source*, **131** 41 (2004).