

燃料電池用電解質材料の構造評価

Structure Study on Electrolyte materials for Fuel Cell

利用者 田中 喜典¹⁾、 脇本秀一²⁾、 金 濟徳¹⁾
 Yoshinori TANAKA, Shuichi WAKIMOTO, Je-Deok Kim,

所属 1)物質・材料研究機構、2)日本原子力研究開発機構

キーワード 燃料電池、構造、塩基性モノマー、液体、第一原理MD

1. 目的

中温無加湿プロトン伝導電解質膜の候補として、ナフィオンと塩基性モノマー(1,2,3-triazole)とのブレンド膜の実現可能性を検討している。ブレンド膜のマクロ構造についての解析はなされてはいるものの、液体である1,2,3-triazole自身に関する知見は乏しく、伝導メカニズムについて不明な点も多い。そこで、伝導メカニズムと構造に関する解析を第一原理(MD)の手法によって明らかにすることを試みている。

ナフィオンは通常加湿された状態で使用される。これは、ナフィオンにおけるプロトン伝導がキャリアーとして、また媒体としての役割を担う水に大きく依存していることが原因である。1,2,3-triazoleを水の代替として用いる場合、水素結合を含めた1,2,3-triazoleの構造自体の解析が性能評価、開発指針の手掛かりとなる。本来なら1,2,3-triazoleの水素(H)を干渉性散乱の大きい重水素(D)に置換して測定すべきではあるが、コスト的、時間的制約により叶わない。そこで、1,2,3-Triazoleを構成するその他の元素である炭素(C)、窒素(N)の情報から分子間相関の情報を得ることで構造の解析が可能であるか検討する。

2. 方法

試料に1,2,3-triazole(Aldrich製)を用いた。5mmφのバナジウム管に試料を詰め、室温で測定を行った。

波長(λ): 1.0112 Å, エネルギー: 80meV

第一原理MD (: 密度汎関数を基に電子相関にGGA(BLYP)を用いたCar Parinello Molecular Dynamics, 温度計: 能勢(Nose thermostat), NTV ensemble.)

により、室温で比重1.19、分子数8個の1,2,3-triazoleに対する構造の情報を二体相関関数によって求めた。尚、二体相関関数は以下に示す式により求めた。

$$\text{structural analysis by MD} \quad \text{--- two-body correlation function ---}$$

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i N_j} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N H_0(r_{ij} - (r - \Delta r / 2)) H_1(-(r_{ij} - (r + \Delta r / 2))) \right\rangle$$

$$\text{Heaviside step function} \quad H_0: \begin{cases} 0: x \leq 0 \\ 1: x \geq 1 \end{cases} \quad H_1: \begin{cases} 0: x \geq 0 \\ 1: x \leq 1 \end{cases}$$

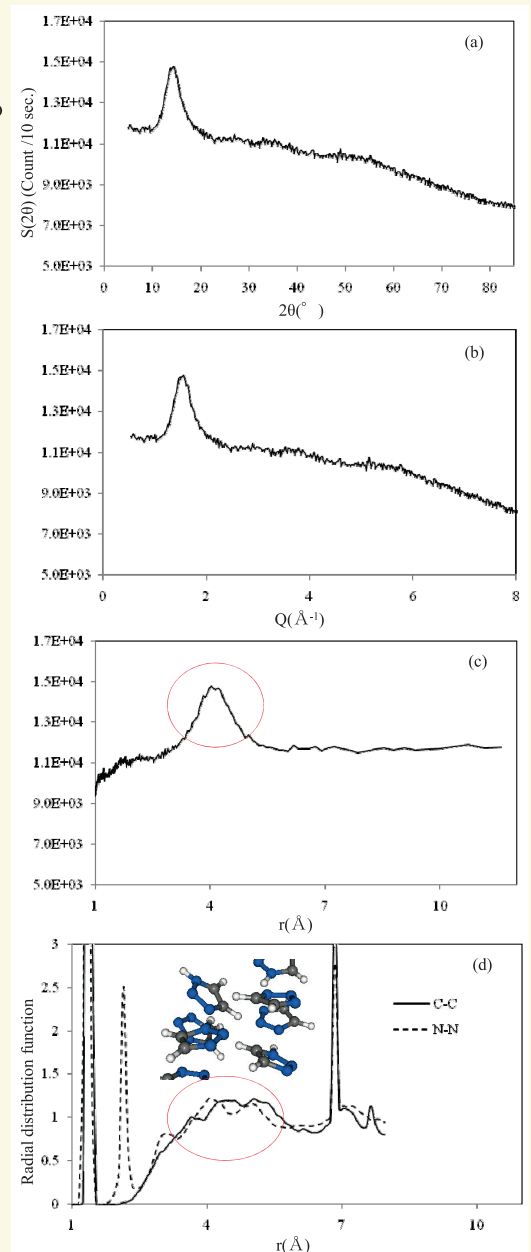
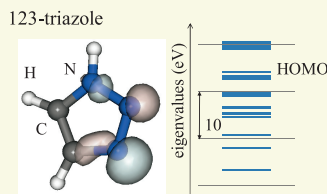


図1 1,2,3-triazole液体の中性子回折プロファイルと第一原理MDによる二体相関関数(d)

3. 実験結果

図1に中性子回折プロファイル、及び第一原理MDより得られた炭素-炭素間及び窒素-窒素間の二体相関関数を示す。(a)に見られるように、回折プロファイルには $2\theta = 14^\circ$ 付近に構造を示唆する顕著なピークが現れている。この角度は(b)に示すようにQ値で $q = 1.5 (\text{\AA}^{-1})$ 程度 ($q = 4\pi \sin\theta / \lambda$)、またBraggの法則から、実空間では(c)に示すよう $r = 4.1 (\text{\AA})$ 程度にピークが現われる。(d)に示す第一原理MDの結果得られた二体相関関数においては、分子内原子の相関を示す鋭いピークを除けば、隣接分子との相関を示すブロードなピークが $r = 4.1 (\text{\AA})$ 付近を中心に現れた。

4. まとめ

中性子回折により得られた顕著なピークが分子間の相関長を示しているならば、第一原理MDの結果により得られた炭素-炭素、窒素-窒素間相関のピークと重なり、計算結果と適合する。しかしながら、図1(c), (d)は本来、直接比較できる値とはなっていない。中性子回折の結果から動径分布関数を得るためには、コヒーレントな実測強度から原子分率、散乱長等を用い、換算強度を求め、さらに散乱ベクトルとの内積、それをフーリエ変換することが必要であり、その値が最終的に直接比較可能な値となる。より詳細な構造解析のためには、さらに丁寧な解析が必要である。

5. 謝辞

この研究は“文部科学省の委託事業ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム”の助成を得てなされたものである。