

## 燃料電池用電解質材料の構造評価

Structure Study on Electrolyte Materials for Fuel Cell

金 濟徳<sup>1)</sup> 田中 喜典<sup>1)</sup> 脇本 秀一<sup>2)</sup>

Je-DeoK KIM Yoshinori TANAKA Shuichi WAKIMOTO

<sup>1)</sup>物質・材料研究機構 <sup>2)</sup>日本原子力研究開発機構

(概要)

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が、液体である1,2,3-triazole 自身に関する知見は乏しく、プロトン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、計算の妥当性の検証を構造の面からの検証することを試みた。

キーワード :

燃料電池、液体、塩基性モノマー、構造、第一原理MD

### 1. 目的

プロトン伝導電解質膜であ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( $\lambda$ ): 1.0112Å, 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、解析結果と比較を行う。

### 3. 研究成果

右図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。これを散乱ベクトル  $q$  に対してプロットしなおしたものが(b)である。(a)に見られる顕著なピークの現われている角度は(b)に示す  $q$  値では  $q=1.5(\text{\AA}^{-1})$  程度、また Bragg の法則から、実空間に換算しなおした(c)においては  $r=4.1(\text{\AA})$  程度にピークが現われることになる。(d)に示す第一原理 MD の結果得られた炭素-炭素間、及び窒素-窒素間における二体相関関数では、分子内原子の相関を示す鋭いピークを除いて得られる隣接分子との分子間相関を示すブロードなピークがこの値の付近を中心に現れている。

### 4. 結論・考察

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も重なり、計算結果と適合する。しかしながら、図(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  $g(r)$  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。今回の結果では非常に大きなバックグラウンドがのってしまっていることから、その扱いが簡単ではない。簡易な確認のためには、適正にバックグラウンドを処理した(b)のパワースペクトルに  $g(r)$  の因子を確認する方法が考えられるが、今回のデータではノイズの大きく乗った信号となる。より詳細な構造の同定のためには、軽水素を重水素に置換すること、測定法の検討も含めてさらに丁寧な解析が求められる。

### 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。

