

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01364

研究課題名(和文) 固体高分子形燃料電池の高性能化に資する触媒層内マルチスケール物質輸送現象の解明

研究課題名(英文) Analysis of multi-scale mass transport phenomena in catalyst layer for the development of the efficiency of polymer electrolyte fuel cell

研究代表者

徳増 崇 (Tokumasu, Takashi)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：10312662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池触媒層は、その構造状態により燃料電池の性能が決定される重要な部材であるが、その触媒層内部のナノ・メソスケールの輸送・構造特性と電池性能との具体的な相関関係はよくわかっていない。本研究では、まず触媒層内でカーボン表面に吸着しているアイオノマー内部のプロトン輸送特性を分子動力学法によりシミュレートし、その含水率や膜厚の依存性について解析を行う。次にその結果のモデリングを行って3次元触媒層性能シミュレーターに実装する。このモデルを用いて触媒層の電流・電圧特性を計算し、アイオノマーのナノスケール輸送特性や触媒層のナノ・メソ構造特性が燃料電池の性能に与える影響について解析を行う。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究により、固体高分子形燃料電池の触媒層の性能と構造の関係が明らかにすることができる。これにより、今まで試行錯誤によって行われてきた触媒層の作製を理論的に、かつ数値計算を用いて行う事ができるため、実験による開発に比べて開発期間と開発コストの縮小が期待できる。その結果、固体高分子形燃料電池の低コストを実現することができるため、社会的に大きな意義をもつ研究であると言える。

研究成果の概要(英文)：A Catalyst Layer (CL) of polymer electrolyte fuel cell is an important part whose structure determines the performance of the fuel cell, but the detail relationship between nano-mesoscale transport / structural characteristics inside the catalyst layer and the battery performance has not yet been understood. In this study, we first simulate the proton transport characteristics inside the ionomer adsorbed on the carbon surface in the catalyst layer by molecular dynamics simulation, and analyze the dependence on the water content and film thickness. Next, the result is modeled and implemented in the 3D simulator of catalyst layer performance. Using this model, the current-voltage characteristics of the catalyst layer are calculated, and the effects of nanoscale transport characteristics in ionomer and nano-meso structural characteristics of the catalyst layer on fuel cell performance are analyzed.

研究分野：分子流体工学

キーワード：燃料電池 触媒層 分子シミュレーション 物質輸送 拡散

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: 以下 PEFC)は化石燃料に変わるエネルギー源として日本が世界をリードしている技術分野であり、2009年の定置型燃料電池(エネファーム)、2015年の燃料電池自動車と、日本が世界に先駆けて商品化を行ってきた。しかしながら、本格的な普及のためには出力密度、耐久時間、白金使用量の観点から性能を現行の10倍以上にする必要があり、そのための課題が山積している状況である。このPEFCの性能に最も強く影響を与えるのが電極となる触媒層(Catalyst Layer)である。触媒層は厚さ数 $\mu\text{m}$ 程度の多孔質材であり、直径数nmの白金粒子が担持された直径数十nm程度の担持カーボンが凝集し、その上を厚さ数nmの高分子薄膜(アイオノマー)が覆う構造をなしている。少量の白金触媒で出力密度を向上させるためには、反応物質であるプロトンや酸素、生成物質である水を触媒層内で速やかに移動させ、短時間でより多くの反応を引き起こす必要がある。そのため触媒層内部の物質輸送現象の把握が高性能な触媒層の設計に極めて重要になるが、現状ではその輸送特性およびそれらを決定する因子については解析の困難さからほとんど解明されていない。

この触媒層内部で、プロトンはアイオノマー内部を通過し、酸素は空隙を通過し、最後にアイオノマーを透過して白金表面に到達する。このアイオノマー内部のプロトンおよび酸素の輸送特性は高分子薄膜であるアイオノマーのナノ構造(分子構造、膜厚、水分の含有量など)に支配されている。また、プロトンの輸送現象の解析には原子の解離・再結合に由来するGrotthuss機構を考慮する必要がある。触媒層全体はこれら数nm~数十nmのアイオノマーおよび空隙が不規則に分布して構成されているため、プロトン・酸素輸送特性の把握には連続体理論をベースとした通常の解析手法は全く役に立たず、量子化学・分子流体工学・高分子材料学の知識を融合し、かつ分子シミュレーションとナノ不規則多孔体構造内部の物質輸送現象解析技術と連成させた、全く新しい学術体系および解析技術の構築が必要である。

## 2. 研究の目的

上記の研究背景および学術的な問題点に対して、本申請課題では、以下の2つの段階に分けて研究を行う。

### アイオノマー内部における物質輸送現象の解明

まずプロトンの解離や再結合現象を古典分子動力学法の範疇で取り扱う手法(プロトンホッピングモデル)を構築する。また、分子動力学法によりアイオノマー内部のナノ構造を再現する手法を構築する。これらを融合させて、アイオノマー内部のプロトン輸送現象および酸素透過現象を解析するシミュレータを構築する。このシミュレータを用いて、アイオノマーの特性量を変化させてプロトン輸送特性および酸素透過特性を評価し、これらの現象を支配する要因を特定する。

### 触媒層ナノ多孔体内部における物質輸送現象の解明

の知見を用いてアイオノマー内部におけるプロトン輸送特性および酸素透過特性のモデル化を行い、このモデルを触媒層ナノ・メゾ構造評価シミュレータに組み込み、触媒層全体のプロトン輸送特性および酸素透過特性を評価するシミュレータを構築する。このシミュレータを用いて触媒層全体のプロトン輸送特性および酸素透過特性の解析を行い、高い物質輸送特性を示す触媒層ナノ・メゾ構造特性の提案を行う。

## 3. 研究の方法

上記の目的に対して、以下の方法で研究を行う。

### 水素結合の異方性を考慮したプロトンホッピングモデルの構築

申請者が既に構築したプロトンホッピングモデルに水素結合の異方性を取り入れ、改良を行う。具体的には、まず量子化学計算により1対のオキソニウムイオン( $\text{H}_3\text{O}^+$ )と水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )間におけるプロトン( $\text{H}^+$ )のホッピング時のエネルギー障壁を求める。この計算を様々な分子配向において行い、ホッピング時のエネルギー障壁のデータベースを取得する。次にこのエネルギー障壁の分子配向依存性を再現できるようにプロトンホッピングモデルを改良する。量子化学計算には第一原理電子状態計算プログラム(DMol3, Gaussian)を用いる。次に構築されたホッピングモデルを用いて古典分子動力学法により水中でのプロトン拡散係数の計算を行い、得られた結果と実験値との比較を行ってモデルの妥当性を検証する。現在のモデルを用いたプロトンの拡散係数の計算値は実験値の約半分程度であるが、これを誤差10%程度に収まるように適宜モデルの改良を行う。

### アイオノマー内部における物質輸送特性の解明

研究協力者が行う中性子小角散乱実験により触媒層アイオノマー内部のナノ構造(水分子やスルホ基の分布、水分子層の厚さ、水チャンネルの周期構造)の情報を取得する。これを用いて、申請者が既に構築済みであるアイオノマー内部の物質輸送特性評価シミュレータの妥当性を検証し、実際の触媒層アイオノマーのナノ構造特性を再現できるようにシミュレータの改良を行う。また、で構築したプロトンホッピングモデルの実装を行う。これを用いて、アイオノマー表面に平行な成分のプロトンの平均二乗変位を計算し、アイオノマー表面方向のプロトンの拡散係数を評価する。さらに、アイオノマーを通過する酸素分子数から酸素透過係数を評価する。これら輸送特性の計算をアイオノマーの特性量(含水率、膜厚、担持カーボンの濡れ性)を変化させて行い、アイオノマー内部のナノ構造に注目してアイオノマー内部のプロトン・酸素輸送現象の発現メカニズムを解明する。

### 触媒層ナノ多孔体内部における物質輸送特性の解明

で得られた知見から、アイオノマー内部のプロトン拡散係数および酸素透過係数を支配するアイオノマーの特性量を特定し、これら支配因子の関数としてモデル化を行う。このモデル関数を研究分担者が既に構築済みであるマルチブロック法における触媒層全体における物質輸送シミュレータに組み込み、ナノスケールの物質輸送特性を包括した触媒層全体の物質輸送特性評価シミュレータを構築する。また中性子小角散乱実験から得られる触媒層のナノ・メゾ構造(含水状態での膜厚変化、アイオノマーネットワークの周期構造)の情報と計算結果を比較してシミュレータの妥当性を検証する。次にこのシミュレータを用いて、触媒層全体のプロトン伝導率および酸素輸送抵抗に対する触媒層の特性量(被覆率、アイオノマー/カーボン比)依存性を評価し、触媒層のナノ・メゾ構造に注目して触媒層全体のプロトン・酸素輸送現象の発現メカニズムを解明する。最終的には、これらの知見を総合して、高プロトン伝導性・低酸素輸送抵抗を示す触媒層ナノ・メゾ構造の提案を行う。

## 4. 研究成果

### 水素結合の異方性を考慮したプロトンホッピングモデルの構築

本申請課題では、水素結合の異方性を考慮したプロトンホッピングモデルの構築を行った。まず1対のオキソニウムイオンと水分子について、その酸素原子間の距離を固定し、酸素原子の間に存在する水素の位置をオキソニウムイオン側から水分子側に移る区間を10等分して、その分子状態のエネルギーに関して量子化学計算を行った。この計算を、オキソニウムイオンと水分子の酸素原子の位置を変化させて6通りの計算を行い、この量子化学計算から得られたエネルギーを解析関数でフィッティングすることにより分子動力学法によりプロトンホッピングを再現するためのポテンシャルモデルを構築した。その結果を図1に示す。この図より、得られた分子間ポテンシャル(図中EVB)は得られた量子化学計算結果(図中Ab initio)を非常に良く再現できていることがわかる。このモデルを用いて、水中のオキソニウムイオンの拡散係数を計算したところ、プロトンホッピングを考慮しないものに比べて、プロトンホッピングを考慮したモデルはオキソニウムイオンの拡散係数が約7倍向上し、本モデルの有効性が示された。

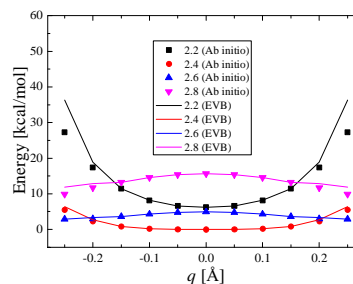


図1 プロトンホッピング計算用分子間ポテンシャル

### アイオノマー内部における物質輸送特性の解明

で構築したポテンシャルモデルを用いて、アイオノマー内部のプロトン輸送計算を行った。その計算モデルを図2に示す。系の含水率は3とし、アイオノマーの膜厚を4nm, 7nm, 11nmの3種類に変化させて解析を行った。その結果、アイオノマー内部のプロトンの拡散係数は膜厚が7nmの時に最大値を取ることが明らかとなった。この原因を詳細に解析するため、アイオノマー内部の水クラスターの状態を解析した。水クラスターとは水素結合を介して連結している水の集団のことであり、クラスターサイズはそのクラスターを構成している水分子の数を表している。この解析の結果、膜厚が7nmのとき、アイオノマー内部の最も大きいクラスターのクラスターサイズが最大となり、またクラスターの長さも最大となることがわかった。これはアイオノマーが疎水性の主鎖を介して担持カーボンに吸着するた

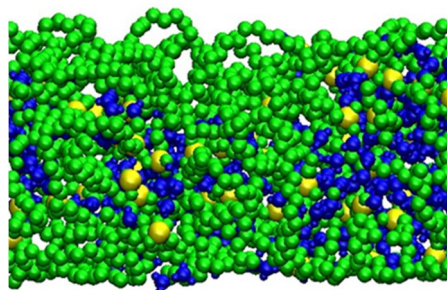


図2 担持カーボン表面上のアイオノマーモデル

た

め、アイオノマーの中央に非常に理想的なプロトン輸送パスができることが原因であることを突き止めた。

#### 触媒層ナノ多孔体内部における物質輸送特性の解明

で得られた分子動力学計算結果をモデル化し、ナノスケールモデルをメゾスケール触媒層性能評価シミュレーターに組み込んで触媒層の性能評価を行った。カーボンアグリゲートモデルとしては球体に近いものから直鎖状のものまで 4 ケースについて検討し、アイオノマーの被覆状態としては担持カーボンに均一に被覆している状態と狭い隙間から優先的に充填される不均一被覆の 2 つを検討した。これにより生成した触媒層モデルを用いて I-V 特性や膜厚分布について検討した。その結果、得られた膜厚分布は実験では観測されなかった 4nm 以下のアイオノマーが多数観測された。この部分の膜厚はプロトン伝導に影響を及ぼさないというモデルにしたため、得られた I-V 特性はアイオノマーの被覆状態の影響をあまり受けなかった。また、出力電圧はアイオノマー/カーボン重量比の増加に伴って上昇すること、直鎖状カーボンアグリゲートの高電流密度領域において、ナノスケールの輸送現象の効果が大きく現れる事などが確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 小林光一, 馬淵拓哉, 井上元, 徳増崇	4. 巻 18
2. 論文標題 MD シミュレーションを用いたアイオノマー薄膜の構造およびプロトン輸送の解析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 燃料電池	6. 最初と最後の頁 75-82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小林光一, 馬淵拓哉, 井上元, 徳増崇	4. 巻 1
2. 論文標題 分子論的知見を導入したマルチブロックモデルによる触媒層内プロトン輸送特性の解析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本機械学会2019年度年次大会講演予稿集	6. 最初と最後の頁 J05419P18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomohiro Matsuda, Koichi Kobayashi, Takuya Mabuchi, Gen Inoue and Takashi Tokumasu	4. 巻 98
2. 論文標題 Multiscale Simulation of Proton Transport in the Catalyst Layer with Consideration of Ionomer Thickness Distribution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 187-196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林光一
2. 発表標題 分子論的知見を導入したマルチブロックモデルによる触媒層内プロトン輸送特性の解析
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomohiro Matsuda, Koichi Kobayashi, Takuya Mabuchi, Gen Inoue and Takashi Tokumasu
2. 発表標題 Multiscale Simulation of Proton Transport in the Catalyst Layer with Consideration of Ionomer Thickness Distribution
3. 学会等名 238th ECS Meeting
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	井上 元  (INOUE Gen)  (40336003)	九州大学・工学研究院・准教授    (17102)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	小泉 智  (KOIZUMI Satoshi)  (00343898)	茨城大学・理工学研究科・教授    (12101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------