

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760117

研究課題名(和文) 量子・分子動力的解析に基づく高プロトン伝導性高分子電解質膜の理論設計

研究課題名(英文) Theoretical design of polymer electrolyte membrane which has high proton conductivity by quantum-classical molecular dynamics study

研究代表者

徳増 崇 (TOKUMASU TAKASHI)

東北大学・流体科学研究所・准教授

研究者番号：10312662

研究成果の概要(和文)：ホッピング機構を考慮して高分子電解質膜内部のプロトン(H⁺)の輸送現象を量子・分子論的に解析できるシミュレータを開発し、このシミュレータを用いて高分子電解質膜内部におけるナノスケールのプロトン輸送メカニズムを把握することを目的として研究を行った。その結果、量子化学計算により得られたエネルギー障壁を精度良く表現できるプロトンホッピングのモデル化に成功し、そのモデルを組み込んだプロトン輸送シミュレータを構築することにも成功した。そのシミュレータを用いて含水率を変化させてプロトンの拡散係数を求めたところ、含水率が上昇するにつれて拡散係数が増加すること、プロトンの拡散係数よりも水の拡散係数のほうが大きいことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：On the basis of proton hopping mechanism, we have developed a simulator which enables to analyze proton (H⁺) hopping in polymer electrolyte membrane by quantum-classical molecular dynamics study. With this simulator, we have conducted the study to comprehend the nanoscopic proton transfer mechanism in polymer electrolyte membrane. As a result, we succeeded in creating a model of proton hopping that accurately represents energy barrier calculated by quantum chemical calculation. And also we succeeded in structuring proton transfer simulator with the model embedded in it. By computing diffusion coefficient using the simulator varying water content, it was found that diffusion coefficient increases with increased water content and that the diffusion coefficient of water is faster than the diffusion coefficient of proton.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：分子流体力学

科研費の分科・細目：機械工学・流体力学

キーワード：高分子膜、輸送現象、燃料電池、分子動力学

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池は排出ガスがクリーンであること、効率が高等ことなどの理由により、次世代の電源として強く期待され

ている。高分子電解質膜(以下、電解質膜と記述)はこの燃料電池の性能を決定する重要な構成要素であり、現在の燃料電池の実用化のためには、低加湿状態でも高いプロトン伝導

性を維持できる電解質膜の開発が必須の条件となっている。

電解質膜の中ではプロトンは水分子と結合してオキソニウムイオン(H_3O^+)として移動する。このオキソニウムイオンの移動形態には、オキソニウムイオンが水分子の中を直接移動する **Vehicle Mechanism** と、オキソニウムイオンが他の水分子と水素結合することにより「水分子のネットワーク」を構成し、プロトンがそのネットワーク内をホッピングすることにより、見かけ上オキソニウムイオンが移動したように見える **Grotthus Mechanism** の 2 つの形態がある。この **Grotthus Mechanism** により、水中でのプロトンの移動度は他の原子に比べて 5~10 倍も大きい。高プロトン伝導性を発現させるためには、電解質膜内でこの **Grotthus Mechanism** を有効に機能させる必要があるが、現状の電解質膜では含水率の低下(低加湿状態)に伴い、ネットワーク構造が維持できずプロトン伝導度が急激に低下する。

しかしながら、ナノスケールの液体の特性として、固体近傍では液体分子は著しく構造化し、半ば固体のような状態になることが知られている。この特性を利用し、電解質膜の原子構造を制御することによって、低加湿状態においても、電解質膜内部の少ない水分子を局所的に集中させてネットワーク構造を維持することは十分に可能であると考えられる。

このような性質を有する電解質膜のナノスケール構造に対する知見を得るには、**Grotthus Mechanism** を考慮して電解質膜内部のプロトン輸送現象を取り扱う手法が必要であるが、この機構によるプロトンの輸送はホッピングという「化学反応」と、水分子のネットワーク構造という「ナノスケールの熱流動現象」との、2 つの時間・空間スケールの異なる現象の相互作用によって生じるため、これらを包括的に取り扱う手法の開発が難しく、現状では **Vehicle Mechanism** を考慮した解析が行われているのみである。

2. 研究の目的

本研究課題では、高分子電解質膜内部におけるナノスケールのプロトン輸送メカニズムを把握し、これにより得られた知見に基づいて高いプロトン伝導性を発現する高分子電解質膜のナノスケール構造に対して提案を行うために、以下の研究を行う。まず量子化学計算によりホッピング時のエネルギー障壁や電解質膜の分子特性等に対する知見を得る。次にこれを参照データとして、分子動力学法によって精度良くかつ効率良くホッピング現象を取り扱うポテンシャルを考案し、これを用いて電解質膜内部のプロトン輸送現象を解析するシミュレータの開発

を行う。次に構築されたシミュレータを用いて、電解質膜内部のプロトン輸送現象のシミュレーションを行い、ナノスケールのプロトン輸送機構に対する知見を得る。具体的には、まず電解質膜内部の水分子ネットワーク内におけるプロトン移動を可視化し、その時間・空間的特性を把握する。また、水分子ネットワーク構造の変化に対するプロトン輸送速度の変化についての知見を得る。水分子のネットワークについては、その特性を定量的に表現する手法を確立し、ネットワーク内でのプロトン移動現象を支配する水分子ネットワークのパラメータを特定する。最後にこれらの知見および電解質膜の側鎖の間隔や形状、または原子種の変化による水分子ネットワークの変化から、プロトン輸送速度の変化を把握する。また、膜を構成する高分子の密度や構造を変化させて、低含水率においても高いプロトン輸送能力を示す水分子ネットワーク構造を維持し得る電解質膜の構造や密度に対する知見を得る。さらに、これらのネットワーク構造が、系の温度や圧力、含水率などにどのように影響されるかについて解析を行い、最終的には低含水率においても高いプロトン伝導性を有する電解質膜のナノスケール構造についての提案を行う。

3. 研究の方法

電解質膜としては Nafion を基本構造とする。この分子の構造最適化計算を行い、Nafion を構成している基本分子の最安定状態における結合距離、結合角、ねじれ角についてのデータを得る。さらにこれらの結合距離、結合角、ねじれ角を平衡状態から微小に変化させた系におけるエネルギー状態を計算し、各自由度が平衡状態から微小変位を生じたときに各原子に生じる力に対するデータを得る。同様の計算をオキソニウムイオン、水分子に対しても行い、分子間および分子内ポテンシャルを構築するための参照データベースを作成する。またオキソニウムイオン-水分子間でプロトンが移動するときのエネルギー障壁に対するデータも取得する。Nafion 鎖、オキソニウムイオン、水分子の分子内および分子間ポテンシャルには、高分子の水和状態をよく表せる Dreiding Force Field を用い、そのパラメータを参照データベースの結果をよく表せるように決定する。このポテンシャルにオキソニウムイオン-水分子間のホッピングによるプロトン移動を考慮できるように Empirical Valence Bond (EVB) ポテンシャルのアルゴリズムを組み込む。また、そのパラメータも①により得られたホッピングの際のエネルギー障壁を再現できるように決定する。

初期状態として計算領域内にある間隔を隔てて Nafion 鎖を配置し、その中に分子

(オキソニウムイオン、水分子)をランダムに配置し、この系の分子の速度や計算系の体積を適宜調節し、目標温度、目標圧力における系の平衡状態を構築する方法を確立する。また、このシミュレータを用いてプロトン輸送現象の計算を行い、ナノスケールのプロトン輸送特性を評価する手法を確立する。このような輸送特性の評価には、一般的には平衡状態における分子の平均2乗変位から求められる拡散係数が用いられるが、本課題では、界面での流体の構造化によって生じる拡散係数の異方性を表現するため、各方向別の拡散係数を求めることによって、水分子がある特別な方向にネットワーク構造を有しているときの拡散速度の差を明確に評価する。

このシミュレータを用いて、水分子ネットワーク内でのプロトンの輸送現象をシミュレートし、その分子挙動、特にプロトンのホッピングが生じるオキソニウムイオン近傍の状態を3次元可視化することにより、水分子ネットワークの構造やプロトン輸送の時間・空間的特性を把握する。また、これらの計算からプロトンの方向別の拡散係数を求め、水分子ネットワーク構造の特性の中で、プロトンの輸送現象に大きく影響を及ぼす因子を特定する。このような計算をNafion側鎖の配置や側鎖を構成する分子種、および電解質膜を構成するNafion分子の密度や構造を変化させて行い、水分子のネットワーク構造がどのように影響されるかについて解析する。その知見から水分子ネットワークを実現させるための条件を特定する。また、系の温度、圧力、含水率(水分子の数)を変化させて輸送係数を算出し、これらの輸送特性が系の温度や圧力、含水率などにどのように影響されるかについても解析を行う。最後に、低加湿状態においても高いプロトン伝導性を有する高分子電解質膜のナノスケール構造に対する提案を行う。

4. 研究成果

2009年度は、まず高分子電解質膜を構成するNafion分子の基本要素について、DMol3による量子化学計算を行い、Nafion分子を構成する各原子の電荷および最安定構造の情報を得た。次にこのNafion分子を計算系に複数配置し、さらにその中に水分子とオキソニウムイオンを混入して、高分子電解質膜内部における水およびオキソニウムイオンの拡散係数を計算するシミュレータを構築した。オキソニウムイオンの移動にはVehicle機構だけでなくGrotthuss機構をも考慮し、その機構はEmpirical Valence Bond (EVB)法を用いて取り扱った。また、そのポテンシャルは密度汎関数理論(DFT)の計算結果を再現できるように調整した。このシミュレータを用いて、まずGrotthuss機構

を考慮しない場合のプロトン輸送現象をシミュレーションしたところ、含水率が増加するとプロトンの輸送速度が向上することが明らかとなった。さらに、この現象の原因は、含水率が増加すると高分子膜の親水基(SO_3^-)が水和殻で覆われるため、オキソニウムイオンが親水基の電荷からうける影響が小さくなるためであることを突き止めた。次にGrotthuss機構を考慮してプロトン輸送現象のシミュレーションを行ったところ、このポテンシャルではGrotthuss機構が効率的にプロトン輸送現象に寄与しないことが判明した。その原因について解析を行ったところ、1対のオキソニウムイオン-水分子間でのプロトン輸送のポテンシャルがDFTの計算結果を正しく記述できていても、水クラスター内では、周りの水分子の影響によりこのポテンシャルが大きく変化してしまうことが明らかとなった。

2010年度は、前年度に構築したシミュレータを用いて、水分子ネットワーク内でのプロトンの輸送現象をシミュレートし、その分子挙動、特にプロトンのホッピングが生じるオキソニウムイオン近傍の状態を3次元可視化することにより、水分子ネットワークの構造やプロトン輸送の時間・空間的特性の把握を行った。また、これらの計算からプロトンの方向別の拡散係数を求め、水分子ネットワーク構造の特性の中で、プロトンの輸送現象に大きく影響を及ぼす因子の特定を行った。水分子ネットワーク構造を表すパラメータとしては、オキソニウムイオン近傍の水分子の数および配向(分子の向き)、水分子の水素結合により形成される一連のネットワーク構造の長さ、水分子の酸素原子周りの水素原子の動径分布関数を想定した。その結果、含水率が増加すると水分子のネットワーク構造が急激に増加し、プロトン及び水の拡散係数が増加することが確認された。また、本研究で構築されたシミュレータは、水の拡散係数の実験値をよく再現できることが示された。さらに、Nafion側鎖の配置や側鎖を構成する分子種、および電解質膜を構成するNafion分子の密度や構造を変化させて水分子のネットワーク構造がどのように影響されるかについて解析を行い、水分子ネットワークを実現させるための条件を特定した。また、系の温度、圧力、含水率(水分子の数)を変化させて輸送係数を算出し、これらの輸送特性が系の温度や圧力、含水率などにどのように影響されるかについても解析を行い、プロトン輸送能力が向上する膜の予測を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

[1] T. Tokumasu, I. Ogawa, M. Koyama, T. Ishimoto and A. Miyamoto, A DFT Study of Bond Dissociation Trends of Perfluorosulfonic Acid Membrane, Journal of Electrochemical Society, 査読あり, 2011, 158 巻 pp. B175-B179.

[2] T. Mabuchi and T. Tokumasu, Analysis of Proton and Water Transfer in PFSA Membrane by Molecular Dynamics Simulation, ECS Transactions, 査読あり, 41 巻, 2011, pp.2115-2123.

[3] T. Yoshida and T. Tokumasu, Molecular Dynamics Study of Proton Transfer Including Grotthus Mechanism in Polymer Electrolyte Membrane, ECS Transactions, 査読あり, 33 巻, 2010, pp. 1055-1065.

〔学会発表〕(計 7 件)

[1] T. Tokumasu, The Modeling of Nanoscale Flow Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cell by Molecular Dynamics Method, Nano-S&T 2011, 2011 年 10 月 25 日, 大連(中国)

[2] 馬淵拓哉、徳増崇, 固体高分子形燃料電池内部の高分子膜内におけるプロトン・水分子輸送特性に関する分子動学的解析, 日本機械学会 2011 年度年次大会, 2011 年 9 月 13 日, 東京(日本)

[3] 徳増崇, 吉田大樹, 高分子電解質膜内部のプロトン拡散現象に関する研究, 第 48 回日本伝熱シンポジウム, 2011 年 6 月 2 日, 岡山(日本)

[4] 馬淵拓哉、徳増崇, 高分子電解質膜内部のプロトン・水分子輸送に関する分子動学的解析, 第 18 回燃料電池シンポジウム, 2011 年 5 月 19 日, 東京(日本)

[5] T. Tokumasu, Molecular Dynamics Study of the Property of Proton Transfer in Perfluorosulfonic Acid Membrane, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 19 日, ハワイ(アメリカ)

[6] T. Yoshida and T. Tokumasu, Molecular Dynamics Study of Proton Transfer including Grotthus Mechanism in Polymer Electrolyte Membrane, 218th ECS Meeting, 2010 年 10 月 16 日, ラスベガス(アメリカ)

[7] 吉田大樹, 徳増崇, 分子動力学法を用いた高分子電解質膜内のプロトン輸送特性の解析, 日本機械学会 2010 年度年次大会, 2010 年 9 月 16 日, 名古屋(日本)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/nanoint/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳増 崇 (TOKUMASU TAKASHI)

東北大学・流体科学研究所・准教授

研究者番号: 10312662