

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14600

研究課題名(和文)量子・分子論的解析に基づいた膜構造制御による高プロトン伝導性電解質膜の開発

研究課題名(英文) Development of highly proton conductive membranes by controlling microstructures using quantum and molecular analysis

研究代表者

馬淵 拓哉 (Mabuchi, Takuya)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：10795610

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題で構築した「粗視化MD法によるメソスケール高次ナノ構造内プロトン輸送評価シミュレータ」を用いて、異なる分子量やブロック比を有した様々な分子構造ポリマーのシミュレーションを実施し、安定したシリンダーやラメラ形状の水チャンネルを形成できる構造条件を明らかにした。具体的には、共重合体を構成する各モノマーの主鎖骨格および側鎖長さを様々に変化させた分子構造のモノマーモデルの組合せを変化させることで、高プロトン輸送特性を有する水クラスター構造特性の条件を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で構築する粗視化MDシミュレータにより、高解像度の時空間スケールを有した大規模なマルチスケール解析が可能となる。本計算で得られた数百nmの高次ナノ構造特性を実験値と直接比較することで、計算結果の妥当性検証だけでなく、計算結果の可視化による実験結果の物理的解釈も容易にする。このように、ナノスケールからメソスケールまでの各時空間スケールで起こる化学反応、物質輸送、高次ナノ構造というマルチフィジクス現象の本質をモデル化して上位シミュレーション手法に組み込むことで数理的に物質輸送を精度よく再現・予測する解析技術は国内外でも見当たらず、非常に重要かつ意義のある研究である。

研究成果の概要(英文)：Using the simulator based on the coarse-grained MD method that enables to evaluate proton transport in high-order microstructures, the simulations with a variety of molecular structure parameters (e.g., molecular weight, block ratio, length, etc.) have been carried out, and the conditions that can stabilize the specific water structure such as cylinder and lamellar have been clarified. In particular, the combination of different kinds of backbone and sidechain polymer affects the water cluster structure, which results in changes in proton transport.

研究分野：分子熱流体工学

キーワード：燃料電池 プロトン輸送 高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

世界的なエネルギー需要の増大に伴い、水素をエネルギー源とする次世代のエネルギーシステムである固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) への期待が高まっている。PEFC では、電解質膜内を適度な湿潤状態に保つことでイオン伝導性が発現し、プロトン (H^+) がアノード側からカソード側へ移動する。これにより水素 + 酸素 \rightarrow 水という化学反応が起こり、電力を取り出すことができる。このとき、電解質膜内のプロトン輸送は PEFC 発電効率の支配要因であり、プロトン輸送の高効率化が PEFC の本格的な普及に向けて非常に重要となる。電解質膜内では、高分子の高次構造によりナノスケールの水クラスターが形成され、その中をプロトンが移動する。故にプロトン輸送はナノスケールの構造に大きく起因し、連続体近似に基づくマクロな取り扱いが困難である。そこでナノスケール特有の熱流動現象という観点から、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法を用いた研究がこれまで数多く行われてきた。

2. 研究の目的

本課題の目的は、粗視化分子動力学シミュレータを用いて高分子電解質膜内における水チャンネル形状特性および高次ナノ構造形成メカニズムに関する知見を取得し、高プロトン伝導性を有する電解質膜の理論設計指針を提案することである。この目的は具体的に3つのサブテーマである(1)粗視化分子動力学法による高次ナノ構造内プロトン輸送評価シミュレータの構築、(2)プロトン伝導特性を支配する水チャンネル形状特性の解明、および(3)高次ナノ構造制御による高プロトン伝導性電解質膜の理論設計指針の提案、に集約される。

(1)については、これまでの MD 法による量子・分子論的解析に基づいたナノスケール物質輸送特性の知見をボトムアップ的に取り入れた粗視化モデルを用い、より大規模(数百 nm)の高次ナノ構造内におけるプロトン輸送特性を解析できる粗視化 MD シミュレータを構築する。

(2)については、水チャンネルの長さ、太さ、ねじれなど形状を特徴づける構造パラメータとプロトン伝導特性との相関を明確にし、高プロトン伝導性を有する理想的な水チャンネル形状 (例えばシリンドラー形状など) を提示する。

(3)については、上記(1)で構築したシミュレータを用いて、高次ナノ構造によって形成された水チャンネル形状を評価する。対象の電解質膜には、自己組織化現象により従来の電解質膜と比較してより明確に特異な水チャンネル形状を形成することから、次世代の新規材料として期待されているブロック共重合体を用いる。同電解質膜の分子構造と水チャンネル形状との関係性から、上記(2)で提示する高プロトン伝導性水チャンネル形状を形成するための分子構造の支配要因を特定し、その高次ナノ構造形成メカニズムを解明する。

3. 研究の方法

本課題の目的を達成するために、これまでの MD 法による量子・分子論的解析に基づいた計算結果を利用して、さらに上位の粗視化 MD シミュレータをボトムアップ的に構築する。また、理想的な水チャンネル形状における形状を特徴づける構造パラメータとプロトン伝導特性との相関を明確にすることで、プロトン輸送に最適な水チャンネル形状を提示する。さらに、構築したシミュレータを用いてブロック共重合体をベースとした電解質膜の分子構造と水チャンネル形状との関係性から、高プロトン伝導性水チャンネル形状を形成するための分子構造の支配要因を特定し、その高次ナノ構造形成メカニズムを解明する。

4. 研究成果

これまでの研究において、ナノ流動現象という分子流体工学的な観点から、密度汎関数法および分子動力学 (MD) 法を用いて「電解質膜内におけるプロトン輸送メカニズムの解明」を行ってきた。この研究では、従来までの分子流体工学の分野では困難とされてきた「化学反応」という量子化学的な性質 (ホッピング現象) と「物質輸送」という分子流体工学的な性質 (ナノ流動現象) を効率的に融合させたプロトン輸送シミュレータを独自に開発することで、数理的にプロトン輸送現象の本質的な理解を可能にし、プロトン伝導特性と水クラスター連結性との相関を明らかにした。今年度は、このシミュレータを用いた計算結果を利用してボトムアップ的に粗視化モデルを構築した。従来手法では計算負荷が大きく、実験結果と比較し得るサイズの計算は困難である。よって、本課題では粗視化分子動力学シミュレーションを用いてより大規模 (数十 nm 程度) の電解質膜内部の水チャンネル構造を解析できるシミュレータを構築した。このシミュレータは電解質膜を構成する分子群に粗視化モデルを適用するため、流体の動的特性であるプロトン拡散係数の直接的な算出は行えないものの、プロトン伝導特性と強い相関がある水チャンネルの構造特性に関

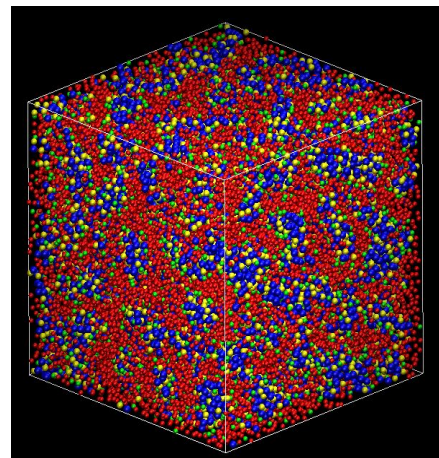


図1 Nafion を用いた計算系のスナップショット。赤、緑・黄色、青はそれぞれ Nafion 主鎖、Nafion 側鎖、水を示す。

して実験結果との直接的な比較が可能となり、より現実的な膜内水チャンネル構造や伝導特性の知見が得られる。本計算では、アイオノマーの水に対する親和性の度合いが重要であると考えられるため、アイオノマー粒子の水和自由エネルギーの水溶液を基準とする相対値が実験値を再現するように相互作用パラメータの調整を行った。

本シミュレータを用いて Nafion 膜内における水チャンネル構造特性について解析を行った結果を図 1 に示す。図より水（青）と Nafion 主鎖（赤）が相分離を起こし 3 次元に水チャンネル構造を形成していることが分かる。これらの水チャンネル構造に関して各含水率における静的構造因子から算出した Bragg spacing の評価を行った。このシミュレータにより得られた電解質膜内水チャンネルの構造特性を静的構造因子として評価することで、共同研究先にて実施した散乱実験の結果と比較を行った。いずれの含水率においても特徴的な周期構造を有する水チャンネル構造のピーク（アイオノマーピーク）が示され、実験結果とも良く一致していることが確認できた。さらに、含水率増加に伴い、ピーク位置が大きい構造側へシフトする傾向も実験結果と良く一致しており、従来の粗視化モデルと比較しても大きく改善し、ナフィオン膜内における水チャンネル構造を定量的に再現できていることが確認できた。また、本モデルを用いて、水の輸送特性についても評価を行った。水の拡散係数は実験値を過小評価しているものの、含水率依存性の傾向はよく一致しており、従来の粗視化モデルから大幅に改善することができた。これによりシミュレータの妥当性が検証できた。本モデルを用いて、分子構造の異なるブロック共重合体膜内における水クラスター構造について解析を行った。図 2 に示すように、同様の含水率においても、ブロック系のモデル高分子膜のほうが水チャンネルの連結性がよく、クラスター数が減少する傾向が見られた。その結果、クラスター間の連結性が向上し、輸送パスが形成されることでプロトン輸送の増大を示唆する相分離構造を有していることが示唆された。

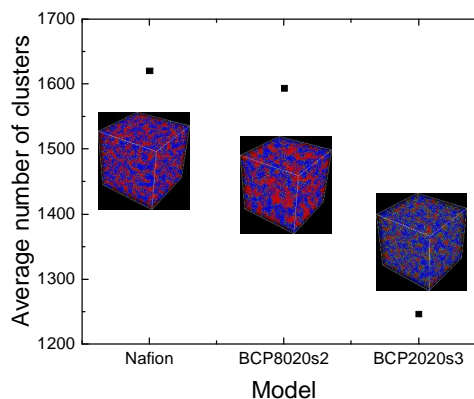


図 2 高分子膜の種類による膜内部の水チャンネル構造。クラスター数が低いほど、水チャンネルの連結性がよい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- ・ [T. Mabuchi](#) and T. Tokumasu, “Relationship between Proton Transport and Morphology of Perfluorosulfonic Acid Membranes: A Reactive Molecular Dynamics Approach”, *Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 122, 5922-5932 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02318
- ・ K. Kobayashi, [T. Mabuchi](#), G. Inoue, and T. Tokumasu, “Molecular Dynamics Study of the Thickness Dependence of Structure and Mass Transport in Ionomer Thin Film”, *ECS Transactions*, 査読有, Vol. 86, Issue 13, 469-474 (2018). DOI: 10.1149/08613.0469ecst
- ・ [T. Mabuchi](#) and T. Tokumasu, “Dependence of electroosmosis on polymer structure in proton exchange membranes”, *Mechanical Engineering Journal*, 査読有, Vol. 4, No. 5, 17-00054 (2017). DOI: 10.1299/mej.17-00054
- ・ [T. Mabuchi](#) and T. Tokumasu, “Ionomer Dispersions in Water/Alcohol Solutions by Coarse-Grained Molecular Dynamics”, *ECS Transactions*, 査読有, Vol. 80, Issue 8, 577-581 (2017). DOI: 10.1149/08008.0577ecst

〔学会発表〕(計 13 件)

- ・ [T. Mabuchi](#) and T. Tokumasu, “Ionomer and Carbon Aggregate Structure in Catalyst Ink Using Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations”, *Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science*, Cancun, Mexico, September 30-October 4 (2018).
- ・ K. Kobayashi, [T. Mabuchi](#), G. Inoue, and T. Tokumasu, “Molecular Dynamics Study of the Thickness

- Dependence of Structure and Mass Transport in Ionomer Thin Film”, Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science, Cancun, Mexico, September 30-October 4 (2018).
- ・ T. Mabuchi and T. Tokumasu, “Ionomer Aggregate Structure in Water/Alcohol Solutions Using Coarse-Grained Molecular Dynamics”, 69th Annual Meeting of the ISE, Bologna, Italy, September 2-7 (2018).
 - ・ T. Mabuchi and T. Tokumasu, “Molecular Dynamics Study of Ionomer Dispersions in Water/Alcohol Mixtures”, The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, Okinawa, Japan, October 28-30 (2017).
 - ・ T. Mabuchi and T. Tokumasu, “Ionomer Dispersions in Water/Alcohol Solutions by Coarse-Grained Molecular Dynamics”, 232nd Electrochemical Society Meeting, MD, USA, October 1-5 (2017).
 - ・ 馬淵拓哉, 徳増崇, “粗視化分子動力学法を用いた水・アルコール混合溶液中におけるアイオノマー凝集現象の解析”, 第32回数値流体力学シンポジウム, 東京都, 2018年12月11-13日
 - ・ 馬淵拓哉, 徳増崇, “粗視化分子動力学法を用いた触媒インク中におけるアイオノマー分散構造の解析”, 日本機械学会2018年度年次大会, 大阪府, 2018年9月9-12日
 - ・ 馬淵拓哉, 徳増崇, “粗視化分子動力学法を用いた水・アルコール混合溶液中におけるアイオノマー分散現象の解析”, 第55回日本伝熱シンポジウム, 北海道, 2018年5月29-31日
 - ・ 馬淵拓哉, 徳増崇, “触媒インク中のアイオノマー分散構造に関する分子論的解析”, 第25回燃料電池シンポジウム, 東京都, 2018年5月17-18日
 - ・ 小林光一, 馬淵拓哉, 井上元, 徳増崇, “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”, 第25回燃料電池シンポジウム, 東京都, 2018年5月17-18日
 - ・ 馬淵拓哉, 徳増崇, “水・NPA混合溶液中におけるアイオノマー分散構造に関する分子論的解析”, 日本機械学会2017年度年次大会, 埼玉県, 2017年9月3-6日
 - ・ 馬淵拓哉, 徳増崇, “粗視化分子動力学法を用いた水・アルコール混合溶液中におけるアイオノマー分散構造の解析”, 第64回理論応用力学講演会, 東京都, 2017年8月22-24日
 - ・ 馬淵拓哉, 徳増崇, “水・アルコール混合溶液中におけるアイオノマー構造特性に関する分子論的解析”, 第54回日本伝熱シンポジウム, 埼玉県, 2017年5月24-26日

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.fris.tohoku.ac.jp/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。