

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301	
研究種目：挑戦的萌芽研究	
研究期間：2011～2012	
課題番号：23656127	
研究課題名（和文）	水クラスターの構造制御による耐劣化性能に優れた高分子電解質膜の開発
研究課題名（英文）	Development of polymer electrolyte membrane which is difficult to degrade by controlling the structure of water cluster in the membrane
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(プロトン伝導膜)内部のプロトン(H⁺)およびOHラジカルの輸送現象を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プロトン伝導性と低OHラジカル伝導性が同時に発現する高分子電解質膜内部の水クラスターの微細構造に関する知見を取得し、プロトン伝導性と耐劣化性能に優れた高分子電解質膜が有する特性の提案を行った。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）：First we constructed a simulator to analyze the transport phenomena of proton and OH radical in polymer electrolyte membrane with considering the hopping mechanism by molecular dynamics method. Using the simulator, we obtained the knowledge about the nanoscale structure of water cluster in polymer electrolyte membrane which has both high proton conductivity and low OH radical conductivity to make the theoretical design of next generation polymer electrolyte membrane. Consequently, we succeed the modeling of proton hopping which can express the energy barrier of proton hopping obtained by quantum chemical calculations accurately. Using the model, we succeed to make a simulator to analyze the proton transport phenomena. Using the simulator we analyze the dependence of water content on the diffusivity of membrane. Consequently, it is found out that the diffusivity of membrane increases with the increase in water content and the diffusivity of water is larger than that of proton.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：高分子膜、輸送現象、劣化、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、効率が低い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。しかしながら、このようなネットワークを膜内部に構築したときに問題となるのが、劣化種である **OH** ラジカルの輸送である。電解質膜の劣化は空気極で発生した **OH** ラジカルが膜内へと移動して電解質膜と反応することによって進む。この劣化性能を改善するため、材料化学の観点から様々な実験や量子化学計算により **OH** ラジカルと反応性の低い電解質膜材料の研究開発が行われているが、現在のところ高プロトン伝導性と耐劣化性能を同時に有する電解質膜の材料設計は達成されていないのが現状である。

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および低 **OH** ラジカル輸送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および **OH** ラジカル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、**OH** ラジカル移動を可視化し、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、**OH** ラジカル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、ネットワーク内でこれらの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、プロトン輸送速度および **OH** ラジカル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、OH ラジカルに対しても行い、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-水分子間やOH ラジカル-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、OH ラジカル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-水分子間およびOH ラジカル-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、OH ラジカル)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およびOH ラジカル輸送現象の計算を行い、ナノスケールのプロトン、OH ラジカル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輸送、OH ラジカル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およびOH ラジカル近傍の状態を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、OH ラジカル輸送の時間・空間的特性を把握する。また、これらの計算から各分子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、OH ラジカル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プロトン伝導性および低OH ラジカル輸送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

2011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およびOH ラジカルを混入して、高分子電解質膜内部における水、オキソニウムイオンおよびOH ラジカルの拡散係数を計算するシミュレータを構築した。プロトンの移動には Vehicle 機構だけでなく Grothuss 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 Grothuss 機構を考慮しない場合のプロトンおよびOH ラジカルの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(SO₃)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 Grothuss 機構を考慮してプロトンおよびOH ラジカルの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 Grothuss 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。

2012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およびOH ラジカル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およびOH ラジカル近傍の状態を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およびOHラジカル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、水およびOHラジカル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] Takashi Tokumasu, Akinori Fukushima, Takuya Mabuchi and Yuta Sugaya, "Large-scale Molecular Dynamics Simulations for Analyses of Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cell", Journal of Computational Chemistry, Japan, 査読あり, 2013, Vol.12, No. 1, pp.8-15.

[2] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "Molecular Simulation of Proton and Water Transport in Hydrated Nafion Membrane", ECS Transactions, 査読あり, 2012, Vol.50, No.2, pp.175-181.

[3] Takashi Tokumasu, "Nanoscale Transport Phenomena in PEM of PEFC by Large Scale Molecular Dynamics Simulations", ECS Transactions, 査読あり, 2012, Vol.50, No.2, pp.859-868.

[学会発表] (計7件)

[1] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "Analysis of Water Molecules and Hydronium Ions Dynamics in Nafion Membrane", the 3rd International Forum on Heat Transfer, 2012, 2012年11月15日, 長崎.

[2] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "Atomistic Simulation of Proton and Water

Transport in Hydrated Nafion Membrane", Ninth International Conference on Flow Dynamics, 2012, 2012年9月20日, 仙台(日本).

[3] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "Molecular Dynamics Study of Proton and Water Transfer in Nafion Membrane", the 2012 World Congress on Computational Mechanics, 2012, 2012年7月5日, サンパウロ(ブラジル).

[4] Takashi Tokumasu and Hironori Sakai, "Molecular Structure in PEM and Its Relation with Proton Diffusivity", the Eighth KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 2012, 2012年3月21日, 仁川(韓国).

[5] Takashi Tokumasu, "Analysis of Transport Phenomena in Membrane Electrode Assembly of Polymer Electrolyte Fuel Cell by Molecular Simulation", 5th Korea-Japan Joint Seminar on Heat Transfer, 2011, 2011年5月28日, 釜山(韓国).

[6] Takashi Tokumasu, "Proton Transfer in Polymer Electrolyte Membrane by Molecular Dynamics Method", 2011 Energy Sustainability Conference & Fuel Cell Conference, 2011, ESFuelCell2011-54963, 2011年8月6日, ワシントン(アメリカ).

[7] Takashi Tokumasu and Taiki Yoshida, "A Molecular Dynamics Study for the Characteristics of Proton Transfer in Polymer Electrolyte Membrane", ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference, 2011, AJK2011-36021, 2011年7月24日, 浜松.

[図書] (計1件)

[1] Takashi Tokumasu, "Molecular Simulation of Dissociation Phenomena of Gas Molecule on Metal Surface", Molecular Dynamics - Theoretical developments and applications in nanotechnology and energy - Charter 15, Intech, Croatia, pp.307-338, 2012.

[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