

令和元年6月17日現在

機関番号：18001

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18032

研究課題名(和文) 確率論的手法による固体酸化物電解質膜におけるプロトンの量子ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Analysis of quantum dynamics of proton in solid oxide electrolyte membrane based on stochastic method

研究代表者

永島 浩樹 (Nagashima, Hiroki)

琉球大学・工学部・助教

研究者番号：00759144

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では固体酸化物電解質膜内のプロトン伝導に対する量子効果の影響を遷移状態理論に基づいて解析した。まず伝導経路をNudged Elastic Band法により特定し、その経路上のプロトンの量子効果を経路積分法により再現した。次に各経路のポテンシャル障壁の高さよりプロトンの遷移率を見積もり、見積もった遷移率よりプロトンの拡散係数を算出した。その結果、量子効果を考慮した場合の拡散係数は古典の場合とほとんど同じになることが分かった。これは、各伝導経路における量子効果がそれぞれの影響を打ち消し合うことで結果的に古典の場合と同じになることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体電解質膜のプロトン伝導に対する量子効果の影響は長年議論されてきたが、本研究によりプロトン伝導に対する量子効果の影響を定性的かつ定量的に明らかにした学術的意義は大きい。またプロトン伝導SOFC内のプロトン伝導に対する量子効果の影響は大きいことがわかったが、膜のマクロな物性プロトンの拡散係数には量子効果の影響が現れないということが本研究により示されたため、従来の古典的な手法により膜の性能を評価すること可能ということが明らかとなった。これより、簡単かつ精度良く膜の性能ができ、より性能の良い電解質膜の開発につながることを期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, I analyzed quantum effects of the proton on its conduction in solid oxide electrolyte membrane based on the transition state theory. Firstly, the conduction paths of the proton were determined by the Nudged Elastic Band method, and the quantum effect of the proton was reproduced by the path integral method. Then, the transition rate of proton was estimated by the height of the potential barrier along the conduction paths, and the diffusion coefficient of the proton was calculated by using the estimated transition rate. As a result, I found that the diffusion coefficient of the proton with the quantum effect is consistent with that of the classical case. I clarified that the quantum effect of the proton on each conduction path cancel each other out and because of the offsetting, the diffusion coefficient with quantum effect is consistent with that of classical case.

研究分野：分子熱流体工学

キーワード：プロトン伝導 量子効果 固体酸化物

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の確立に向けた流れは速まっている。水素をエネルギーとして使用する上で、必要不可欠なのが燃料電池である。燃料電池の中でも固体酸化物型燃料電池(SOFC)は、他の燃料電池よりも高い発電効率を示すことが知れており、主に工場などで発電装置として用いられている。近年この電解質膜(EM)中にプロトン(水素原子)を挿入し、プロトンを移動させることで発電するプロトン伝導 SOFC が提案されている。このプロトン伝導 SOFC は、発電時に水が燃料極側に生じないことから、水素燃料が希釈されることなく、従来の SOFC を上回る発電効率を実現することが可能と考えられている。プロトン伝導 SOFC の高効率化実現のためには、EM 中でのプロトン伝導のメカニズムを解明する必要がある。しかしプロトンは小さく拡散速度が非常に速いため、EM 中のプロトン伝導現象を直接実験により観察することは困難であり、近年になりようやく、EM 中において安定に存在したプロトンの観察結果が報告されている程度である。そのため、分子動力学(MD)法による解析が有効であるが、EM 中のプロトン伝導は以下の二点が問題のため従来の古典 MD 法による解析が困難である。

(1) プロトンの原子量が小さいことによる量子性の影響

プロトンは原子量が小さいため、波動関数が広がり位置の不確定性が大きくなるため、量子トンネル効果などの量子性を無視することができない。この量子性の影響は酸素イオン伝導においても報告されており、原子量が酸素イオンの 16 分の 1 であるプロトンの伝導ではこの量子性の影響はさらに強く現れると考えられる。

(2) 時間スケールと空間スケールの問題

EM 中のプロトン伝導は、局所的な EM の構成や構造だけでは決まらず、材料全体のドーパントやホール割合に影響を受ける。さらにイオンやホールの移動プロセスは MD 法の時間スケールに比べると遅いため、MD 法で考慮することが出来る時間と空間のスケールのダイナミクスではプロトン伝導メカニズムを正確に説明することができないと考えられる。この様に、EM 中のプロトン伝導の理解は工学的に重要であるが、実験による直接の観察も難しくさらに従来の MD 法による解析も難しいため、量子性の影響やスケールによる伝導性の違いなどは明らかにされておらず、EM 中のプロトン伝導メカニズムはほとんど解明されていない。

2. 研究の目的

本申請課題の目的は、従来の分子動力学法では解析することが難しい時間と空間スケールにおける、固体酸化物形電解質膜中のプロトン伝導現象に与える量子性の影響を明らかにするために、

(1) 量子分子動力学法と確率論に基づいた新しい量子分子シミュレータを構築する。

(2) 構築したシミュレータを用いて電解質膜の構成や構造を変化させ、プロトンの量子性と時間と空間スケールがその伝導に与える定量的影響を明らかにし、そのメカニズムを解明する。この二点である。特に、量子性を考慮することが難しい時間と空間スケールにおけるプロトン伝導に対する量子性の影響の解明は世界初のことであり、本申請の目玉である。

3. 研究の方法

本申請課題の目的を達成するため、平成 28 年度に局所的なプロトン伝導に与える量子性の影響とそのメカニズムを解明する。経路積分セントロイド分子動力学法を用いてプロトンの量子性を再現し、拡散係数、移動頻度、ポテンシャル頻度を算出する。平成 29 年度以降は、動的モンテカルロ法をベースに、局所的なプロトン伝導の解析より得られた情報を用いて、確率論的にプロトンのダイナミクスを再現する量子分子シミュレータを構築する。このシミュレータを用い、拡散係数やプロトンの移動度の時間履歴を、古典的手法の結果や局所的なプロトン伝導の結果と比較することで、プロトン伝導に与える量子性の影響と時間と空間のスケールの違いによる伝導現象の変化を明らかにし、そのメカニズムを解明する。

4. 研究成果

固体酸化物電解質内におけるプロトン伝導に対する量子効果の影響を明らかにするために、BaZrO₃ 酸化物電気質膜内のプロトン伝導現象を解析した。解析はまず図 1 に示す二つの伝導経路における最小エネルギー経路を Nudged Elastic Band (NEB) 法により特定した。この伝導経路上におけるプロトンの量子効果を経路積分法により再現し、プロトンの量子効果が伝導に及ぼす影響を解析した。この解析より、プロトンの量子効果の影響は伝導経路により異なることが分かった。酸素イオン周りの回転移動(図 1 の経路 1)に関しては、量子効果を考慮することでポテンシャル障壁が高くなり、酸素イオン間の水素結合の組み替えによる移動(図 1 の経路 2)におけるポテンシャル障壁は低くなることが分かった(図 2)。図 2 において温度が低下するほどプロトンの量子効果の影響は強くなる。さらに遷移状態理論に基づいてこのポテンシャル障壁より遷移率を見積もったところ、経路 1 の遷移率は量子効果により低下し、一方経路 2 では遷移率は量子効果により上昇することが分かった。つまり経路 1 では量子効果によりプロトン伝導は低下し、経路 2 では上昇することを意味している(図 3)。さらにこの遷移率よりプロトンの拡散係数を算出したところ、量子効果を考慮した場合の拡散係数は古典の場合の拡散係数

とほとんど同じになることが分かった (図4)。この結果はプロトン伝導に対する量子効果の影響は小さいことを意味しているわけではなく、二つの伝導経路における量子効果の影響の現れ方が真逆であるため、それぞれの効果が打ち消し合うことで結果的に古典の場合とほとんど同じになることを明らかにした。

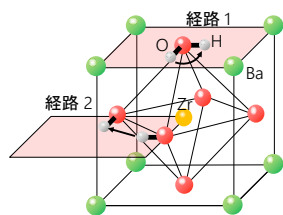


図1: BaZrO3 電解質膜内のプロトン伝導経路。

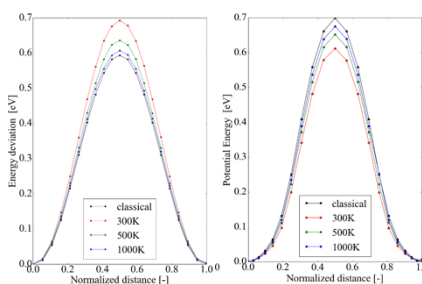


図2: 各伝導経路におけるポテンシャル障壁の比較。左図が経路1、右図が経路2における障壁。

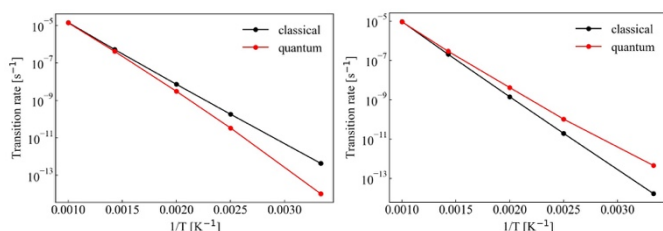


図3: 各伝導経路におけるプロトンの遷移率。Classical はプロトン量子効果を考慮していない場合の遷移率。左図が経路1、右図が経路2における遷移率。

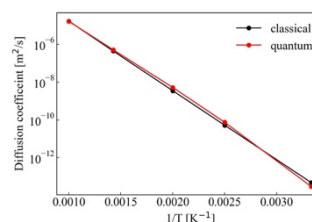


図4: BaZrO3 電解質膜内の拡散係数の比較。

5. 主な発表論文等

- ① Nagashima H., Tsuda S., Tsuboi N., Hayashi A. K., and Tokumasu T., A molecular dynamics study of nuclear quantum effect on diffusivity of hydrogen molecule, The Journal of Chemical Physics, 2017, 147, 024501.
- ② Nagashima H., and Tokumasu T., An analysis of quantum effect on the proton conduction in BaZrO3 membrane, ECS Transactions, 80 (9) 119-126 (2017).

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

〔学会発表〕 (計 3 件)

〔図書〕 (計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年：
 国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年：

国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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。