

令和 3 年 4 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14882

研究課題名(和文) 反応分子動力学法を用いたアルカリ形燃料電池用高イオン伝導性電解質膜の理論設計

研究課題名(英文) Theoretical design of highly ion conductive membranes for alkaline fuel cells using reactive molecular dynamics simulations

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ホッピング現象を考慮した反応性MDシミュレータを用いて電解質膜内におけるアニオン輸送メカニズムの解析を行った。ホッピング現象を考慮するために、Empirical Valence Bond (EVB)法を基に改良を加えた独自の分子間相互作用のモデル関数を確立し、従来は困難とされてきたホッピング現象をMD計算で扱うことを可能にした。さらに、同シミュレータを電解質膜モデルに導入し、ホッピング機構と電解質膜内部の数nm程度の大きさの水クラスター構造を同時に考慮した電解質膜内部での物質移動現象を解析し、これまで明らかにならなかったホッピング現象がアニオン輸送に与える影響を明確にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ナノスケールの流体構造と輸送特性の解析からアニオン伝導の支配因子を特定することにより、マクロ現象のみの解析では解明できないアニオンの輸送特性に物理的解釈を与えるところに学術的な独自性がある。本手法による解析技術の確立は、電解質膜開発のような材料工学に限らず、化学工学や生物工学などの工学関連分野に加えて、生体分子システムを扱う生化学分野など広範な分野への応用が可能であり、学術的なインパクトも大きいと考える。

研究成果の概要(英文)：A reactive molecular dynamics simulation has been performed to understand the anion transport mechanisms including the Grotthuss mechanism. The anharmonic two-state empirical valence bond model has been developed to describe efficiently anion transport through the Grotthuss hopping mechanism within the simplicity of the theoretical framework. The relationship between anion transport and water clustering in polymer electrolyte membranes have been characterized and the cluster analyses elicit that the clustering growth behavior below and above the percolation strongly affect the anion transport properties.

研究分野：分子流体工学

キーワード：分子シミュレーション

## 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アニオン交換膜型燃料電池(Anion-exchange membrane fuel cell: AEMFC)への期待が高まっている。AEMFC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、アニオン(水酸化イオン、 $\text{OH}^-$ )がカソード側からアノード側へ移動することで水素+酸素→水という化学反応が起こり、電力が発生する(図1)。このとき、電解質膜内のアニオン輸送はAEMFC発電効率の支配要因であり、アニオン輸送の高効率化がAEMFC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、親水基によって不均一に形成されたナノスケールの水クラスター内をアニオンが移動する(図1)。このように、アニオン輸送はナノスケールの構造や輸送機構に大きく起因するため、CFD等の連続体理論を用いたマクロスケール解析では、実験で得られている特性量を十分に説明できていないのが現状である。そこで、数nmのクラスター構造内における流動現象という観点から、分子動力学(Molecular Dynamics、以下MD)法を用いた現象解析の研究がこれまで数多く行われてきた。しかしながら、電解質膜の水クラスター内において、アニオンは周囲の水分子状態により「 $\text{OH}^-$ 単体として移動(ビークル機構)」するものと「 $\text{H}_2\text{O}$ 分子を媒介として移動(ホッピング機構)」するものの2種類に分類される。実験的に両機構の重要性は示されているにも関わらず、ホッピング機構は化学変化を伴う複雑な機構であることから、従来の研究では専ら古典的なMD法を用いた(ビークル機構のみを考慮した)解析が行われてきた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、上記シミュレータを用いて電解質膜内におけるアニオン輸送メカニズムを解明し、高アニオ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。特徴的な水チャンネル構造におけるアニオン輸送経路および拡散係数、さらに各輸送機構の拡散性への影響度の解析を行うことで、水チャンネル構造の太さやねじれなど水クラスターの形状を特徴づけるパラメータとアニオン伝導特性との相関を明確にする。

## 3. 研究の方法

研究目的の達成に向けて具体的に以下の3つのサブテーマを行う。

- (1) ホッピング現象を考慮したアニオン輸送シミュレータの構築
- (2) アニオン伝導特性を支配する水チャンネル形状特性の解明
- (3) 分子構造制御による高アニオン伝導性電解質膜の理論設計指針の提案

上記3つのサブテーマを逐次的に推進していくことで、目的を達成する。従来の古典的な分子シミュレーション手法では困難とされてきた化学変化を伴う複雑な輸送機構を考慮したアニオン輸送シミュレータを構築することで、アニオン輸送現象の本質的な理解を可能とし、輸送特性と構造特性の相関を定量的に解明する。

## 4. 研究成果

電解質膜内におけるアニオンのホッピング現象はEmpirical Valence Bond (EVB)法により考慮し、そのパラメータは量子化学計算によりデータ取得を行い、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した。さらに、静的構造因子による周期構造長さおよび平均二乗変位による拡散係数を求め、ビークル機構およびホッピング機構それぞれの輸送メカニズムのアニオン輸送特性への寄与度分離を行う。これを、中性子散乱実験で得られた結果と比較し、数値計算結果の妥当性を検証すると同時に、実験結果で示される特徴的な構造・輸送を支配している分子種および輸送機構を数値計算により特定を行った。これら量子化学計算および中性子散乱実験の融合解析より、ホッピング現象を考慮した電解質膜内アニオン輸送現象を分子論的に解析できるシミュレータの構築を行った。

次に電解質膜の理論設計指針の提案に向けて、まずどのような水チャンネル形状が高アニオン伝導性を発現することが可能か設計の方向性を見極める必要がある。今回は計算プログラムの都合上アニオン輸送とプロトン輸送に対する形状の影響は同等である仮定して、実験的に提唱されている代表的な水チャンネル構造であ

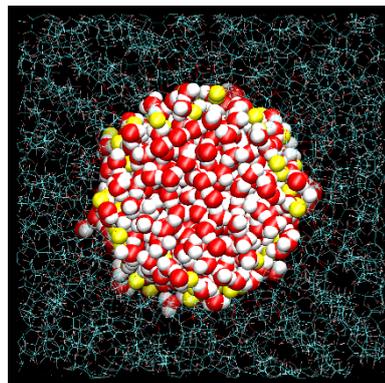


図1 計算系のスナップショット

るシリンダー形状を電解質膜構造に拘束条件を付加することで意図的に形成させ、その中でのプロトン伝導特性を評価した。具体的には、これら各水チャンネル形状内における拡散係数を次元ごとに分割して算出し、構造パラメータへの依存性を評価した。さらに、ホッピング頻度および密度分布から輸送機構および輸送経路を評価し、各構造パラメータとの関係性を明確にすることで、拡散係数を決定する支配要因を特定した。シリンダー構造の半径は、実験報告を参考に 0.54 nm から 1.17 nm の間でそれぞれ変化させた。図 1 にアニーリング後に出力した本計算における半径構造のスナップショットを示す。各クラスター構造およびサイズにおけるプロトンの  $z$  方向に対する平均二乗変位を計算することでその線形近似の傾きから拡散係数を算出し、プロトン輸送特性のクラスター構造依存性について解析を行った。図 2 に、プロトン拡散係数のシリンダー半径依存性を示す。いずれのクラスターサイズにおいても、ランダム構造の Nafion 膜における拡散係数 ( $0.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) よりも高いことが示された。これは水分子を一箇所に集めることで効率よくプロトンを輸送できたためであると考えられる。また、半径 0.78 nm のシリンダー構造において拡散係数がピークを持っており、プロトン輸送に最適な半径が存在することが示唆された。

さらに異なる分子量や分子構造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、分子構造が与える水チャンネルの影響について解析を行った。高分子 EW 値に対する水チャンネル直径の解析結果を図 3 に示す。含水率にかかわらず EW 増加に伴い、直径は小さくなる傾向であることが分かった。また、いずれのチャンネルも 0.5 nm から 1.0 nm 程度であり、事前に行ったシリンダー形状を用いた解析と良い一致を示した。シリンダー形状の場合と比較して同程度のチャンネルサイズにもかかわらず拡散係数が小さいことから、水チャンネルの連結性が大きく影響していることが明らかとなった。

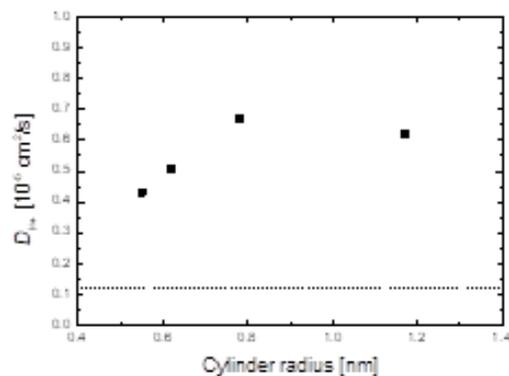


図 2 拡散係数の半径依存性

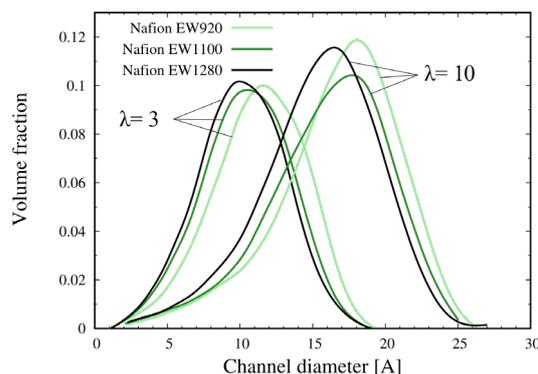


図 3 水チャンネルサイズの EW 依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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<br>Takuya Mabuchi, Takashi Tokumasu  | 4. 巻<br>57            |
| 2. 論文標題<br>Effects of water nanochannel diameter on proton transport in proton-exchange membranes | 5. 発行年<br>2019年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics                                      | 6. 最初と最後の頁<br>867-878 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1002/polb.24842   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>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<br>-             |

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>小林光一, 馬淵拓哉, 井上元, 徳増崇         |
| 2. 発表標題<br>ナノスケール構造を考慮したPEFC触媒層内輸送・反応現象 |
| 3. 学会等名<br>第33回数値流体力学シンポジウム             |
| 4. 発表年<br>2019年                         |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|