

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760131

研究課題名（和文） ナノ界面のイオン流動に関する理論モデル

研究課題名（英文） Theoretical model of ion flow dynamics on nano-interfaces

研究代表者 土井 謙太郎

(DOI KENTARO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・講師

研究者番号：20378798

研究成果の概要（和文）：表面・界面を介したイオン流動に着目し，原子スケールで起こる現象に基づいて，メソスケールの理論モデルを構築した．固体高分子形燃料電池の電流電圧測定から電解質膜中のプロトンの振舞いをモデル化し，プロトン流動と電圧降下に関する理論モデルの構築を行った．リチウムイオン電池における，リチウムイオンと溶媒分子との相互作用による流動性の変化について議論を行った．DNAの自己集合化ネットワーク構造の形成メカニズムについて理論モデルを構築し，観察像との比較からパターン形成と相互作用の関係について議論を行った．

研究成果の概要（英文）：In this study, ion flow dynamics via interfaces or surfaces were featured and some mesoscale theoretical models based on atomic scale phenomena were constructed. Proton dynamics in polymer electrolyte fuel cells were modeled. The theoretical model describes the electric voltage losses as a function of current density. The behavior of lithium ions in polar solvents was investigated by a theoretical model and molecular dynamics simulations. It was clarified that solvation structures affected the fluidity and the diffusivity. Interactions between solid surfaces and charged DNA molecules were investigated. Using a reaction-diffusion model, the formation mechanism of DNA networks is clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：流体工学・分子流体力学

キーワード：原子・分子物理，燃料電池，イオン流動，モデル化，表面・界面物理

1. 研究開始当初の背景

近年，燃料電池の実用化に向けて国際的な競争が加速している．特に，自動車用燃料電池の開発は目下の課題とされているが，未だ克服すべき課題が残されている．なかでも，電池内部におけるプロトンの振舞いに起因する電圧降下（過電圧）の問題が顕著であり，

これを抑制することが重要な課題とされる．我々は，電池内部におけるプロトン流動に着目し，負極，電解質膜，正極を移動することによる電圧降下のモデルを構築する．特に，微視的視点からプロトンの運動を記述し，従来の連続体近似の枠を超えた新しい理論モデルの構築に挑戦する．ミクロスケールのモ

デリング手法に分子動力学法 (MD) が良く知られているが、MD では扱える規模が限られることから、積層構造を持つ電池内部での分子運動を記述することは困難である。そこで、本研究では、メソスケールの解析を視野に入れた統計力学の観点からのモデル構築に取り組む。特に、電極と電解質膜のような異種材料接合界面における非弾性散乱の扱いが重要であることが示される。

燃料電池に限らず、リチウムイオン二次電池のような系においてもリチウムイオンが周囲と相互作用しながら流動する過程でエネルギーの散逸が生じるために、その伝導性が劣化すると考えられている。このような系に対しても、メソスケールの観点からモデルを構築するために分子間の相互作用に注目した解析を行う。原子・分子のスケールで起こる現象を解析することからメソスケールのモデルに対する指針を得る。

さらに、近年 DNA デバイスの開発が注目を集めているが、負に帯電している DNA 分子をいかに基板表面に配列するかが課題とされている。このような系でもクーロン力により相互作用する両者の振舞いと巨視的な構造との関係を明らかにする必要がある。ここでは、DNA の自己集合化現象を例に挙げ、基板表面に形成される DNA のネットワークパターン形成に関するモデルを構築し、シミュレーションと自己集合化観察像との比較を行う。

2. 研究の目的

燃料電池やリチウムイオン電池にみるような多層構造におけるイオン流動現象に着目し、界面を介した分子流動現象をモデル化するとともに実験的に検証することを目的とする。従来理論において、イオン流動は連続的な濃度分布や速度場の振舞いとして解析されるが、微視的視点からは分子が周囲環境と相互作用しながら運動していると考えられる。特に、イオン流動の解析において、分子の半径はその平均自由行程よりも十分に大きいとは言えないことから連続体近似の限界と考えられる。そのような系に対して、原子・分子の視点からメソスケールの系をモデル化することを提案する。また、MD 解析では保存系を基本とするが、ここで注目している現象は特に非弾性散乱によるエネルギー損失の考慮が重要であると考えられ、新たな手法の提案を必要とする。また、理論モデルの検証を行うため、燃料電池の電流電圧特性を測定し、その結果との比較検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 燃料電池内部のプロトン流動 燃料電池のような、負極、電解質膜、正極の積層構造をその界面を通過しながら移動するプロ

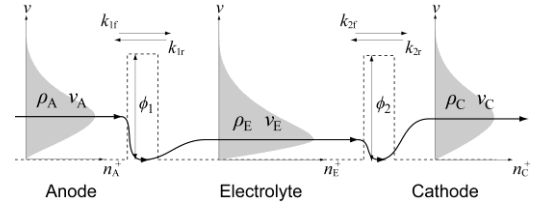


Fig. 1. Illustration of proton transfer.

トンの運動を記述する。その模式図を図 1 に示す。ここでは、負極、電解質膜、正極の各層において局所的な平衡状態が成り立つとしてプロトンの速度分布を与えている。界面を通過するか否かは速度定数によって決められるものとする。各層の境界にはプロトン流動を妨げるポテンシャル障壁があり、これらを超える運動エネルギーを持つ粒子だけが次層に移ることができるとする。このとき、負極から電解質膜の向きに流れるプロトンの濃度を n_A^+ 、電解質膜から負極向きの濃度を n_E^- 、電解質膜から正極向きの濃度を n_E^+ および正極から電解質膜向きのプロトンの濃度を n_C^+ とし、それぞれの時間変化を以下のように表わす：

$$\dot{n}_A^+ = -k_{1f}n_A^+ + k_{1r}n_E^-, \quad (1)$$

$$\dot{n}_E^- = k_{1f}n_A^+ - k_{1r}n_E^-, \quad (2)$$

$$\dot{n}_E^+ = -k_{2f}n_E^+ + k_{2r}n_C^+, \quad (3)$$

$$\dot{n}_C^+ = k_{2f}n_E^+ - k_{2r}n_C^+, \quad (4)$$

ここで、 k_{1f} 、 k_{1r} 、 k_{2f} および k_{2r} は反応速度定数であるが、これらは界面で起こる非弾性衝突の影響を反映する因子である。電流密度一定の条件：

$$\mathbf{j} = \rho_A \mathbf{v}_A = \rho_E \mathbf{v}_E = \rho_C \mathbf{v}_C \quad (5)$$

のもとで式(1)から式(4)の定常解を求めることにより、各層におけるプロトン濃度が決まる。 ρ_A 、 ρ_E および ρ_C はそれぞれ負極、電解質膜および正極のプロトン濃度であり、 \mathbf{v}_A 、 \mathbf{v}_E および \mathbf{v}_C はそれぞれ各層における平均速度である。求まる定常解を用いて界面でのエネルギー流束の差からエネルギー散逸量を計算する。このとき、各層の速度分布は局所平衡を仮定して Maxwell 分布にあるものとしている。本方法を用いて、電流電圧特性を評価し、実測値との比較による検証を行う。

(2) リチウムイオンの流動解析 極性溶媒中における Li^+ イオンの流動を考える。 Li^+ イオンの溶媒和構造を質量 m の微小球体として粗視化し、回転運動の効果は現れないものとする。また、外部電場と溶媒からの外力が支配的であるとして熱揺動によるランダム力は無視できるものとする。一方、運動量保存則とエネルギー保存則から、溶媒和した Li^+ イオンと溶媒分子の衝突による力積は、

$$\Delta \mathbf{P} = -\frac{2mm'}{m+m'} \mathbf{v} = \mathbf{F}_{\text{ext}} \Delta t \quad (6)$$

となる。ここで、溶媒の密度を ρ とすると衝突する溶媒分子の総質量は $m' = \rho S |\mathbf{v}| \Delta t$ で与えられる。 S は粗視化粒子の並進方向に垂直な投影面積である。ここで、 Li^+ イオンの運動方程式を差分方程式に置き換え、式(6)を代入すると

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \frac{m - \rho S |\mathbf{v}| \Delta t}{m + \rho S |\mathbf{v}| \Delta t} \mathbf{v}(t) + \frac{q}{m} \mathbf{E} \Delta t, \quad (7)$$

となる。速度が一定値に収束して $\Delta t \rightarrow 0$ の極限で $\dot{\mathbf{v}} = 0$ となるときの $\mathbf{v}(t)$ は以下のように求まる：

$$\mathbf{v}(t) = \frac{q}{2\rho S |\mathbf{v}|} \mathbf{E}, \quad (8)$$

$$\mu = \frac{q}{2\rho S |\mathbf{v}|}, \quad (9)$$

ここで、 μ はイオンの移動度である。一方、式(7)の左辺を Taylor 展開し、両辺を Δt で除して $\Delta t \rightarrow 0$ の極限を取ると

$$m\dot{\mathbf{v}} = -\gamma' \mathbf{v} + q\mathbf{E}, \quad (10)$$

$$\gamma' = 2\rho S |\mathbf{v}|, \quad (11)$$

となる。 γ' を定数と見ることができれば式(10)は摩擦のある系に関する運動方程式と同じ形であるが、ここでは γ' が $|\mathbf{v}|$ に依存する形で与えられている。

(3) DNA の自己集合化シミュレーション
本研究では反応拡散系を用いた DNA 自己集合化現象のモデリングを行う。反応拡散系は化学反応と拡散を考慮した系であり、自然界で観察される様々な現象、特に生物現象における振動や興奮、パターン形成などを解析する際に広く用いられている。このような反応拡散波モデルが DNA の自己集合化ネットワーク構造のパターンニングシミュレーションに有用であると考え、本研究に応用する。二状態反応拡散波モデル内の各パラメータを変化させることで様々なパターンを再現し、DNA 滴下実験により得られた自己集合化ネットワーク構造の観察像との比較を行う。次に、二状態反応拡散波モデルにおける合成項に対して異なる拘束条件を付加することで、mica 基板上および HOPG 基板上において形成される自己集合化ネットワークの構造の違いを再現する。二状態反応拡散方程式の一般形を以下に示す：

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = F[u, v] + D_u \nabla^2 u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = G[u, v] + D_v \nabla^2 v. \end{cases} \quad (12)$$

式(12)において、 u および v は反応に関わる2種類の分子の濃度を表しており、 D_u および D_v はそれぞれ u および v の拡散係数である。また、 $F[u, v]$ および $G[u, v]$ はそれぞれ化学反応項であり、 u および v の関数となっている。この二状態反応拡散系を用いることで、2種

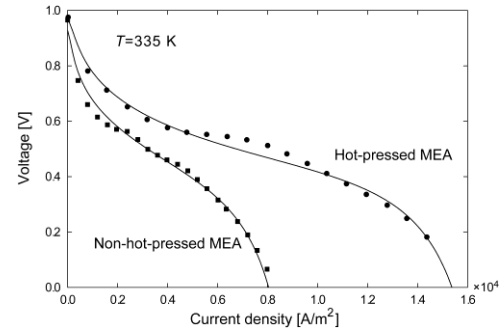


Fig. 2. Comparison of current-voltage characteristics between theoretical analyses and experimental results using hot-pressed MEA (●) and non-hot-pressed MEA (■) at 335 K

類の分子が拡散しながら反応する系を再現することが可能となる。

4. 研究成果

(1) プロトン流動と電圧降下の関係 図 2 は、本理論モデルを用いて実測に対して解析を行った結果である。実験では、膜厚 $50 \mu\text{m}$ の Nafion 膜を電解質膜に用い、両電極には 10 kg/m^2 の Pt が触媒として炭素に担持されている。測定温度は 335 K で、電池内部は十分に加湿されている。ここでは、電極と電解質膜界面の影響を調べるために、界面処理の有無による2種類の膜電極接合体 (MEA) に対して IV 特性を比較している。一方は電極と電解質膜を熱圧着により接合したものの (Hot-pressed MEA)、他方は熱圧着せずに積層したもの (Non-hot-pressed MEA) である。熱圧着により接合界面は物理吸着するものと考えられる。解析に用いた両者のパラメータを比較すると、界面処理を行うことで障壁の値が 0.75 eV から 0.73 eV に減少していることが本モデルでは予測される。さらに、負極のプロトン濃度にも差が見られ、ここでは界面処理の有無によりそれぞれ $1.8 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ と $1.0 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ の違いが得られる。その結果、界面処理の有無について、例えば $0.5 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ の電流密度で出力電圧がそれぞれ 0.55 V および 0.39 V となる。両者の等しい電流密度の値に対する出力電圧の差から、界面状態の過電圧に及ぼす影響は明らかである。このように、実験結果に対して解析を行ったところ、電極と電解質膜の積層に対して熱圧着を行うことで出力に改善が見られることが、そのパラメータに反映されている。これは、界面処理が施されたことにより、プロトンに対する界面障壁が低下し、そこでのエネルギー損失が抑制されることを理論的に裏付けている。一方、界面の熱圧着を行わない場合は、界面障壁によりプロトンの供給が妨げられるために、プロトン伝導が外部回路の電子伝導に追従できないことを示している。つまり、界面処理を行わない場合、MEA 界面を通過する

プロトンが不足するために過電圧が発生するものと考えられる。

以上のように、固体高分子形燃料電池のプロトン伝導に関して、MEAの界面障壁は過電圧を発生させる原因であることが実測と理論により示された。界面の存在がプロトンの流動を妨げ、その結果プロトンの供給不足を引き起こすために過電圧が増大することとなる。このことにより、過電圧の発生メカニズムがミクロスケールの視点から示されたと言える。

(2) リチウムイオンの流動解析 式(6)から式(11)に従って、溶媒と相互作用しながら運動するLi⁺イオンの流動性について考察する。図3(a)は、電場と終端速度の関係、溶媒和殻の半径 r について示したものである。これより、電場が強くなるに従って、終端速度と電場は線形性を示すことがわかる。図3(b)に、電場と移動度の関係を種々の r について示す。 r の値にかかわらず、電場が 1.0×10^4 V/m以下で移動度の急激な変化が生じる。一方、電場が強くなるにつれて移動度は一定値に漸近することがわかる。漸近する値は r により異なり、 r の増加とともに投影面積 S が増加することから、式(6)で表わされる移動度は低下することとなる。図4は、溶媒和したLi⁺イオンの速度変化について、MD法を用いた解析と本理論モデルによる数値解析の比較である。MD解析では、一次元的な流れを出すために、 $E = 1.0 \times 10^6$ V / および $E = 1.0 \times 10^7$ V / として解析を行った。ここでは、電場で加速されるLi⁺イオンが終端速度に至るまでの時間を 10^{-9} s程度とするために、実験で用いられるよりも強い電場を印加している。MDの結果に対して、式(11)における質量、抵抗係数および粒子半径をパラメータとして比較した結果は良く対応が付いているといえる。図4から、MDにおいてもLi⁺イオンが電場で加速されるとともに溶媒分子と衝突することより終端速度に至ることが示されている。今後は、本理論モデルをもとにメソスケールを対象としたイオン流動現象の解明に取り組む。

(3) 基板表面におけるDNAの自己集合化 次に、溶液中を泳動するイオンと基板表面との相互作用を考察するために、DNAの基板表面への吸着現象に着目する。micaおよびHOPG基板を用いた実験より得られたAFM観察像と解析モデルにより得られた数値解析結果の比較を図5に示す。図5(a)、(b)の観察像は、それぞれmica基板およびHOPG基板表面のAFM像である。式(12)に基づく解析結果は、それぞれ二状態反応拡散波モデルにおける合成項に対して異なる拘束条件を適用することにより得られた解析結果である。図5に示すように、異なる拘束条件を適用した解析結果は、実験により観察された異なる基板上に形成されたDNA自己集合化ネット

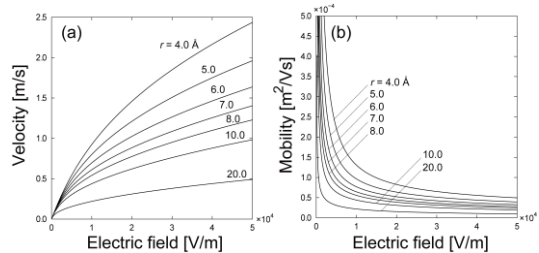


Fig. 3. Electric field vs. (a) terminal velocity and (b) mobility of Li⁺ ion current that depends on radii of solvation shells.

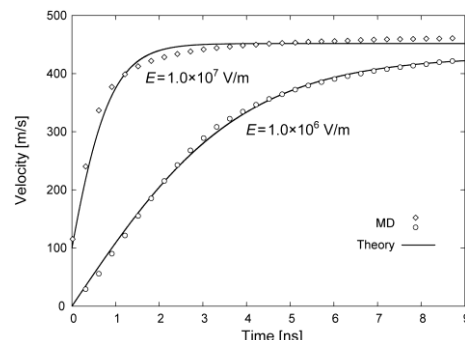


Fig. 4. Comparison between MD and theoretical evaluations of velocity of Li⁺ ion.

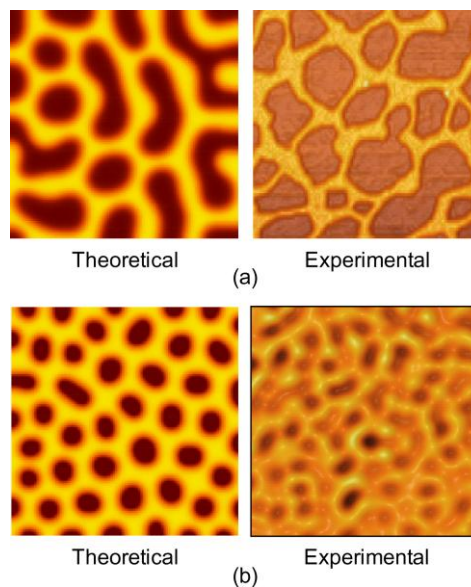


Fig. 5. Comparison of DNA network structures between experimental AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) and theoretical results on (a) mica and (b) HOPG surfaces.

ワーク構造の性質をよく表していることがわかる。この結果より、mica基板上では単層のDNAネットワーク構造が形成される一方で、HOPG基板上では多層にわたってDNA断片が積層しネットワーク構造が形成されるという実験結果に対応するパラメータと高速条件を適用することで各基板上にみられる構造を再現できることが示された。また、

シミュレーションにおける時間・空間のスケールは実際のスケールと同オーダーである。本解析結果から、基板表面の状態により、その上に形成される DNA の自己集合化パターンの違いが明らかにされた。特に、mica 表面は電荷分布に偏りがあるために、吸着する DNA に特徴的なパターンが現れることが示唆された。一方、HOPG 基板は表面が一様に負に帯電していると考えられることから、負に帯電している DNA が直接的に吸着することはなく、表面を正に帯電させるか、カウンターイオンとともに表面に吸着することが考えられる。そのために、単層構造ではなく、積層構造が見られると考えられる。そのような性状を理論モデルでは拘束条件の違いとして表現しているが、現実の意味するところを良く再現していると考えられる。

(4) **本研究成果の総括** 本研究では、イオン流動現象を原子スケールの現象として捉えながら、メソスケールの理論モデルを構築することにより実測との対応を検証した。従来の連続体近似の限界と考えられるミクロな領域に対して、新しい学理を構築するための先導的な結果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

① Kentaro Doi, Masahiro Ueda, and Satoyuki Kawano, Theoretical model of nanoparticle detection mechanism in microchannel with gating probe electrodes, *Journal of Computational Science and Technology*, 査読有, in press.

② Kentaro Doi, Takamasa Uemura, and Satoyuki Kawano, Molecular dynamics study of solvation effect on diffusivity changes of DNA fragments, *Journal of Molecular Modeling*, 査読有, in press.

③ Kentaro Doi, Toru Yonebayashi, and Satoyuki Kawano, Perturbation theory analysis for electronic response of DNA base pairs, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 査読有, Vol. 939, (2010), 97–105.

④ Kentaro Doi, Tomoaki Haga, Hirofumi Shintaku, and Satoyuki Kawano, Development of coarse-graining DNA models for single-nucleotide resolution analysis, *Philosophical Transactions of Royal Society A*, 査読有, Vol. 368, (2010), 2615–2628.

[学会発表] (計12件)

① Masahiro Ueda, Kentaro Doi, and Satoyuki Kawano, Theoretical Study on Sensitive Molecular Probe with Gating Nanoelectrodes, International Symposium: Advanced Science and Technology for Single Molecular Analysis of DNA and Related Molecules, 2011.1.24, 京都国際会館

② Kentaro Doi and Satoyuki Kawano, Theoretical Study on Electronic Responses of

DNA Base Pairs, International Symposium: Advanced Science and Technology for Single Molecular Analysis of DNA and Related Molecules, 2011.1.24, 京都国際会館

③ Yukihiro Toyokita, Kentaro Doi, and Satoyuki Kawano, A Reaction-Diffusion Model for DNA Self-Assembled Networks on Solid Surfaces, Seventh International Conference on Flow Dynamics, 2010.11.2, 東北大学

④ Toshiya Kakizaki, Kentaro Doi, and Satoyuki Kawano, Fourier Analysis on Self-Assembled Structures of Poly(dA)·poly(dT)DNA on Gold Surfaces, Seventh International Conference on Flow Dynamics, 2010.11.2, 東北大学

⑤ 赤松慎吾, 柿崎俊也, 川野聡恭, 土井謙太郎, 電場が作用する HOPG 基板における DNA の自己集合化, 日本機械学会流体工学部門講演会, 2010.10.31, 山形大学

⑥ 上田真弘, 土井謙太郎, 川野聡恭, Dynamic Behavior of a Nanoparticle Passing through Nano-electrodes, 日本機械学会第23回計算力学講演会, 2010.9.25, 北見工業大学

⑦ 近迫弦, 土井謙太郎, 川野聡恭, Molecular fluid dynamics of Li⁺ ions forming solvation structures, 日本機械学会第23回計算力学講演会, 2010.9.25, 北見工業大学

⑧ 土井謙太郎, 橋爪裕基, 川野聡恭, PEFC の過電圧に対する膜電極接合体界面の影響, 日本機械学会2010年度年次大会, 2010.9.8, 名古屋工業大学

⑨ 近迫弦, 河本正太, 土井謙太郎, 川野聡恭, リチウムイオンの流動性に対する溶媒和構造の影響, 日本機械学会2010年度年次大会, 2010.9.7, 名古屋工業大学

⑩ 柿崎敬也, 赤松慎吾, 土井謙太郎, 新宅博文, 加賀谷洋一, 川野聡恭, poly(dA)·poly(dT) DNA の自己集合化構造に対する外部電場の影響, 日本機械学会2010年度年次大会, 2010.9.7, 名古屋工業大学

⑪ 土井謙太郎, 川野聡恭, プロトン流動に起因する PEFC 過電圧の分子論的アプローチ, 第57回応用物理学関係連合講演会, 2010.3.17, 東海大学

⑫ 土井謙太郎, 川野聡恭, 固体高分子形燃料電池の積層界面におけるプロトン移動の理論モデル, 日本機械学会2009年度年次大会, 2009.9.15, 岩手大学

[その他]

ホームページ等

<http://bnf.me.es.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土井 謙太郎 (DOI KENTARO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・講師

研究者番号：20378798