

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 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：2013～2015

課題番号：25630044

研究課題名(和文)量子・分子論に基づいたナノ流動構造制御による高耐劣化性高分子電解質膜の理論設計

研究課題名(英文)Theoretical design of high durability polymer electrolyte membrane by the flow and structure control based on quantum/molecular simulations

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高分子電解質膜内部のプロトンおよび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解析を行った。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。その結果、含水率が上昇するにつれて拡プロトン及び水の拡散係数が増加すること、OHラジカルよりもプロトンの拡散係数のほうが上昇率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 in the framework of classical molecular dynamics method. Next, 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. 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 proton and OH radical. Consequently, it is found out that the diffusivity of proton and OH radical increases with the increase in water content and the diffusivity of proton is larger than that of OH radical.

研究分野：流体工学

キーワード：分子流体工学 燃料電池 高分子膜 分子拡散

### 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC) は排出ガスがクリーンであること、効率が高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ヒドロニウムイオン( $\text{H}_3\text{O}^+$ )として移動する。このヒドロニウムイオンの移動形態には、ヒドロニウムイオンが水分子の中を直接移動する Vehicle Mechanism と、ヒドロ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、見かけ上移動したように見える Grotthuss Mechanism の2つの形態がある。この Grotthuss 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4~5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 Grotthuss 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、電解質膜内部の水チャンネル構造を制御することにより、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、Grotthuss Mechanism を考慮して電解質膜内部のプロトン輸送現象および OH ラジカル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特性および OH ラジカル輸送特性を把握し、これにより得られた知見に基づいて高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しながら、かつ OH ラジカルの輸送性能が低下する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、最終的には高いプロトン伝導性かつ低い OH ラジカル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。同様の計算をヒドロニウムイオン、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。またヒドロニ

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、ヒドロニウムイオン、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ヒドロニウムイオン 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 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(ヒドロニウムイオン、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二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、水クラスターの解析を行い、電解質膜内部の水チャンネルの構造特性を評価する。さらに、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、含水率などにどのように影響されるかについても解析を行う。

#### 4. 研究成果

2013 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ヒドロ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、ヒドロ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 Grotthus 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 Grotthus 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、Grotthus 機構を考慮しなくても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。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( $\text{SO}_3^-$ )が水和殻で覆われるため、ヒドロ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 Grotthus 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 Grotthus 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 対のヒドロニウムイオン-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原因であることを突き止めた。

2014, 2015 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、ヒドロ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 9 件)

[1] Akinori Fukushima, Toshiki Mima, Ikuya Kinofuchi and Takashi Tokumasu, "Molecular Dynamics Simulation of Channel Size Dependence of the Friction Coefficient between a Water Droplet and a Nanochannel Wall", Journal of Physical Chemistry C, 査読あり, 2015, Vol. 119, No. 51, pp. 28396-28404.

[2] Takuya Mabuchi, Akinori Fukushima and Takashi Tokumasu, "A Modified Two-state Empirical Valence Bond Model for Proton Transport in Aqueous Solutions", Journal of Chemical Physics, 査読あり, 2015, Vol. 143, No. 1, 014501.

[3] Hironori Sakai and Takashi Tokumasu, "Quantum Chemical Analysis of the Deprotonation of Sulfonic Acid in a Hydrocarbon Membrane Model at Low Hydration Levels", Solid State Ionics, 査読あり, 2015, Vol. 274, pp. 94-99.

[4] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "An Improved EVB Model for Proton Transport in Polymer Electrolyte Membrane", ECS Transactions, 査読あり, 2014, Vol. 64, pp. 699-704.

[5] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "Molecular Dynamics Simulation of Proton Transport in Polymer Electrolyte Membrane", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 査読あり, 2014, Vol. 15, No. 4, pp. 2958-2963.

[6] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "Effect of Bound State of Water on Hydronium Ion Mobility in Hydrated Nafion Using Momecular Dynamics Simulation", Journal of Chemical Physics, 査読あり, 2014, Vol. 141, No. 10, 104904.

[7] Hironori Sakai and Takashi Tokumasu, "Reaction Analysis for Deprotonation of the Sulfonic Group of Perfluorosulfonic Acid Molecules at Low Hydration Levels", Journal of Physical Chemistry, A, 査読あり, 2014, 118, No. 1, pp. 275-282.

[8] 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.

[9] 馬淵拓哉, 徳増崇, "高分子電解質膜ナノ構造内におけるプロトン・水分子輸送特性の分子論的解析",日本機械学会論文集(B編), 査読あり, 2013, 79 巻 807 号, 2446-2455 頁.

〔学会発表〕(計 15 件)

[1] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "Molecular Dynamics Study of Proton Transport in Modeled Water Cluster Structure of Polymer Electrolyte Membrane", 228<sup>th</sup> ECS Meeting, 平成 27 年 10 月 13 日, フェニックス(アメリカ).

[2] Takashi Tokumasu, "Large Scale Molecular Simulations for Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cell", Nanotechnology Congress & Expo, 平成 27 年 8 月 12 日, フランクフルト(ドイツ).

[3] 馬淵拓哉, 徳増崇, "高分子電解質膜内におけるクラスター構造がイオン伝導性に与える影響の分子論的解析", 第 52 回日本伝熱シンポジウム, 平成 27 年 6 月 3 日, 福岡国際会議場, 福岡.

[4] 徳増崇, "PEFC 内反応・生成物質輸送現象の大規模分子シミュレーション", 第 22 回燃料電池シンポジウム, 平成 27 年 5 月 29 日, タワーホール船堀, 東京.

[5] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "Molecular Dynamics Study of Water Cluster Properties in Polymer Electrolyte Membrane", International Symposium on Micro and Nano Technology, 平成 27 年 5 月 19 日, カルガリー(カナダ).

[6] Takashi Tokumasu, "Nanoscale Flow Phenomena of Materials in Polymer Electrolyte Fuel Cell", Eleventh International Conference on Flow Dynamics, 平成 26 年 10 月 8 日, 仙台国際センター, 仙台.

[7] Takuya Mabuchi and Takashi Tokumasu, "An Improved EVB Model for Proton Transport in Polymer Electrolyte Membrane", 226<sup>th</sup> ECS Meeting, 平成 26 年 10 月 7 日, カンクン(メキシコ).

[8] Takashi Tokumasu, "Molecular Dynamics Analyses of the Transport Phenomena of Materials in Polymer Electrolyte Fuel Cell", ASME 2014 4th Joint US-European Fluids Engineering Division Summer Meeting and the 12th International Conference on nanochannels, Microchannels and Minichannels, 平成 26 年 8 月 4 日, シカゴ(アメリカ).

[9] Takashi Tokumasu, "Large Scale Molecular Dynamics Simulation for Transport Phenomena of Materials in Polymer Electrolyte Fuel Cell", The 6<sup>th</sup> IEEE International Conference 2014, 平成 26 年 7 月 30 日, 北海道大学カンファレンスホール, 札幌.

[10] Takashi Tokumasu, "Study on Transport Phenomena of Reaction Materials in Fuel Cell by Quantum/Molecular Dynamics Method", 8<sup>th</sup> US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, 平成 26 年 7 月 15 日, サンタクルス(アメリカ).

[11] Takashi Tokumasu, "Molecular Dynamics Studies of Transport Phenomena of Materials in Membrane Electrode Assembly", FC-Cubic Symposium 2013, 平成 25 年 12 月 12 日, FC-Cubic 会議室, 東京.

[12] Takashi Tokumasu, Akinori Fukushima, Hironori Sakai, Takuya Mabuchi and Yuta Sugaya, "Molecular Scale Analyses of Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cell", Tenth International Conference on Flow Dynamics, 平成 25 年 11 月 26 日, 仙台国際センター, 仙台.

[13] 馬淵拓哉, 徳増崇, "高分子電解質膜内におけるプロトン輸送メカニズムに関する分子動力的解析", 日本機械学会第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 平成 25 年 11 月 6 日, 仙台国際センター, 仙台.

[14] 馬淵拓哉, 徳増崇, "分子動力学法を用いた高分子電解質膜内における水・プロトン輸送特性の解析", 日本機械学会 2013 年度年次大会, 平成 25 年 9 月 9 日, 岡山大学, 岡山.

[15] 馬淵拓哉, 徳増崇, "高分子電解質膜内におけるプロトン・水分子輸送特性に関する分子動力的解析", 第 50 回日本伝熱シンポジウム, 平成 25 年 5 月 30 日, ウェスティンホテル, 仙台.

〔図書〕(計 0 件)

〔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