固体高分子型燃料電池用電解質膜内のミクロ物質輸送機構*

陣内 亮典^{*1}, 岡崎 健^{*2}Microscale Transport Mechanism in the Electrolyte Membrane
for Polymer Electrolyte Fuel CellsRyosuke JINNOUCHI^{*3} and Ken OKAZAKI^{*3} Department of Mechanical and Control Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan

A molecular dynamics simulation model has been developed and used to investigate microscopic transport mechanism and various physical properties in the electrolyte membrane for polymer electrolyte fuel cells. It has been succeeded to quantitatively predict the experimental facts that the diffusion coefficients of positive ions and water molecules in the polymer electrolyte are one-order smaller than those in the aqueous solution and that the O-H vibration spectrum has higher frequencies than that in the liquid water. The very low diffusivity in the polymer electrolyte is due to the fact that polar particles form the disordered heterogeneous structure of hydrophilic region constituting transport paths for ions and water molecules. About 80% of positive ions are bonded with sulfate anions at the end of side chains in the polymer and move sequentially from one sulfate anion to the other in the vicinity within 5 Å about two or three times per nanosecond. This transport mechanism of ions implies that the main constraining factors for the ion transport in the polymer electrolyte are the coulomb interaction with sulfate anions and the tortuosity of hydrophilic region. Based on the results, guiding principles to enhance the ion diffusivity in the polymer electrolyte have been proposed.

Key Words: Molecular Dynamics, Polymer Electrolyte Fuel Cells, Structure, Transport

1. 緒言

近年, 固体高分子型燃料電池(以下 PEFC と略記する)が高効率・高出力という利点から次世代自動車用動力源として脚光を浴びている^①。しかし PEFC 使用時では種々の過電圧による出力密度・効率の低下が存在する。その中でも深刻な問題の 1 つが電解質のイオン伝導率低下により引き起こされる過電圧であり, PEFC のさらなる性能向上のためには, 高イオン伝導性膜の開発が必要とされる。新たな膜開発を行うためには, 膜内における構造・物質輸送特性を理解し, 高分子構造から伝導率等に代表される電解質特性を予測する技術が望まれるが, 電解質の特性を分子構造から定量的に評価する技術は現在のところ皆無である。

現在いくつかの種類の電解質膜が使用されているが, その中でも代表的なものが Nafion[®] 膜である。

Nafion[®] 膜の組成を図 1 に示す。電解質膜は水雰囲気下で速やかに含水し, 図 2 に示す三相モデルと呼ばれる構造をとるものと推測されている^②。このモデルにおいて膜内では水分子・陽イオン・スルホン酸基等の極性物質が, 疎水性の強いテフロン主鎖から分離し数十 Å 程度の凝集相を形成するとされる。しかし膜構造・物質輸送に関する認識はこのように概念的な段階に留まっているのが現状である。

このような分子レベルでの構造・物質輸送現象を取り扱うのに適した手法として分子動力学法がある。既報では, 上述した三相モデルを元に電解質構造モデルを構築し解析を行ったが, 膜内物質輸送の本質である数十 Å スケールでの膜構造を簡略化したため, 陽イオンとスルホン酸基との結合状態等, 局所的な構造に関する知見を得るに留まっていた^③。本研究では, 膜内物質輸送機構の解明, 高伝導性膜開発に役立つ高分子構造からの伝導率の予測を目指し, 高分子モデルの構築および分子動力学法による構造・物質輸送に関する解析を行った。解析から, 拡散係数や水分子の振動スペクトルは実験とよく一致し, 特に拡散係数に関しては, 電解質モデルとして初めて水溶液中の値より 1 桁小さい実験値を再

* 原稿受付 2000 年 9 月 20 日。

^{*1} 正員, 東京工業大学大学院(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)。^{*2} 正員, 東京工業大学工学部。

E-mail: ryosuke@stu.mech.titech.ac.jp

現することに成功した。これらの事実は本モデルが電解質モデルとして妥当であることを示唆している。さらに分子レベルでの物質輸送機構が明らかになり、陽イオンの輸送抵抗として、スルホン酸基との相互作用及び凝集相の無秩序化が主な原因であることを明らかにした。

Fig. 1 Constitutional Formula of Nafion®

Fig. 2 Three Phase Model

2. 計算手法

2.1 分子モデル PEFC 用電解質膜を考える場合、計算系内で考慮しなければならない物質は、電解質高分子、水分子、プロトンである。

電解質高分子に関しては、高分子膜の特性が疎水性のテフロン主鎖と、親水性のスルホン酸基が結合した側鎖を有する高分子構造に起源を持つため⁽⁴⁾、本研究では図3に示す高分子モデルを構築した。水分子に対しては、その状態をより定量的に示す分子内振動スペクトルを調べるため、内部自由度を考慮した SPC モデルを用いた⁽⁶⁾。プロトンは水雰囲気下において H_3O^+ として存在し、水分子との水素結合間をジャンプすることにより移動する Grötthuss 機構という複雑な輸送機構をとる。そのため本解析のようなプロトン・水分子・スルホン酸基が存在する場に適用できる粒子間相互作用を記述することは極めて難しい⁽⁶⁾。一方 X 線回折等の実験から、 Li^+ や Na^+ 等の陽イオンは Grötthuss 機構とは異なる輸送機構をとるが、凝集相形状等の電解質構造や輸送特性に関してプロトンと共通点の多いことが確認されている。以上の理由から本研究では、 Na^+ 含有電解質の高分子構造と輸送特性との相関を調べることににより、プロトン含有電解質膜にとっても有用な知見が得られると考え、 Na^+ 含有電解質膜を液体水に浸

した状態を想定し、表 1 に示す系に 3 次元周期境界条件をかけた計算系を構築した。

Fig. 3 Electrolyte Model

Table. 1 Particle Number

Electrolyte Molecule	1
Water Molecule	1000
Sodium Ion	70

2.2 粒子間相互作用

2.2.1 分子内相互作用 分子内相互作用を有する物質は、高分子および水分子である。高分子内相互作用に関しては、高分子の特性を記述するのに適した、2 粒子間の伸縮、3 粒子間の曲げ、4 粒子間のねじれ、さらに 5 粒子以上離れた粒子間に対して分散力・クーロン相互作用を考慮し、伸縮・曲げに対して調和型、ねじれに関しては Rycaert-Bellmans 型を用いた⁽⁴⁾⁽⁷⁾。

$$u_{ij} = k_{\text{bond}} (r_{ij} - r_0)^2 \quad \dots(1)$$

$$u_{ijk} = k_{\text{bend}} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad \dots(2)$$

$$u_{ijkl} = \sum_{i=0}^5 C_i (\cos \phi_{ijkl})^i \quad \dots(3)$$

$$u_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \dots(4)$$

水分子に対しては、振動スペクトルに対して定量的に良い結果を与える SPC のフレキシブルモデルを適用した。内部ポテンシャルは A. Rahman 等のポテンシャル関数を修正した以下の式で表される⁽⁶⁾。

$$u_{123} = D_{OH} \left[(1 - \exp[-\alpha \Delta r_{12}])^2 + (1 - \exp[-\alpha \Delta r_{13}])^2 \right] + \left[L_{rr} \Delta r_{12} \Delta r_{13} + L_{r\theta} (\Delta r_{12} + \Delta r_{13}) \Delta r_{23} + \frac{1}{2} L_{\theta\theta} \Delta r_{23}^2 \right] \times \exp[-\beta (\Delta r_{12}^2 + \Delta r_{13}^2)] \quad \dots(5)$$

2.2.2 分子間相互作用 分子間相互作用に関しては、全ての粒子対に対して、分散力を表す LJ ポテンシャル、クーロン相互作用を考慮した二体相互作用

$$u_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \dots(6)$$

を適用した。パラメータに関しては、全体のバランスを考慮し、主鎖及び側鎖中の CF, CF₂, CF₃ に関しては、フッ素系分子の値を⁽⁹⁾、スルホン酸基に関しては sodium dodecyl sulfate の解析に用いられたものを⁽⁹⁾、水分子には SPC モデルを用いて解析を行った⁽⁹⁾。また異種粒子間の LJ パラメータに関しては、Lorentz-Berthelot 則を用いて算出した。

2.3 初期値生成と計算条件 本解析では数値積分法に leap-frog 法を用いているため⁽¹⁰⁾、初期値としては分子の初期配置と初期速度が必要となる。分子の初期配置は十分な緩和を行うために、ランダムな配置からメトロポリスモンテカルロ法を二十万モンテカルロステップ行った後に得られた分子配置を用いた⁽¹¹⁾。モンテカルロ法の初期値については、高分子に self avoiding random walk 法を用い⁽¹²⁾、水分子および Na⁺ は計算が発散しないようにランダムに置いた。初期速度はボルツマン分布に従うようにランダムに決定した。計算アンサンブルには粒子数、温度、圧力テンソルを一定に制御する H. J. C. Berendsen の NPT アンサンブルを用い⁽¹³⁾、温度 300 K、圧力は大気圧に制御した。時間刻みは水分子のスペクトルを計算する際には 0.5 fs、それ以外は 1 fs とし、初期値からの緩和はポテンシャルエネルギー、セル形状等の安定を見て 200 ps とした。

3. 計算結果

3.1 実験値との比較

3.1.1 拡散係数 拡散係数は輸送特性を定量的に評価する上で重要な物性値である。図 4 に 200 ps の緩和後、1 ns の平均二乗変位から、

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N [r_i(\tau) - r_i(0)]^2}{6N\tau} \quad \dots(7)$$

より得られた拡散係数および実験値を示す⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。電解質内における物質輸送において最も重要な特性は、水分子や陽イオンの拡散係数が水溶液中における値よりも一桁程度低下することであるが、解析結果はそのような特性をよく再現できており、電解質モデルとして初めて同オーダーの拡散係数を得た。これは本モデルが膜内物質輸送現象を取り扱う上で、妥当性のあるモデルであることを示唆している。一方、J. Ennari 等が解析した電解質モデル内における水分子の拡散係数はむしろ水溶液中における値に近くなっているが、これは J. Ennari 等のモデルが高分子構造にとって重要な要素となる主鎖を無視したためと考えられる⁽¹⁷⁾。主鎖が輸送特性に及ぼす影響については、3.2 節で述べる。

Fig. 4 Diffusion Coefficients of Na⁺ and H₂O m²/s

3.1.2 水分子の振動スペクトル 電解質内における水分子の状態を定量的に示す水分子内の O-H 振動スペクトルは FT-IR 実験によりよく調べられており、電解質内では水分子の O-H 振動スペクトルが液体水から水蒸気に近い高周波側へとシフトする現象が確認されている⁽¹⁸⁾。本モデルがそのような特性を再現できるか否かは、モデルの妥当性を評価する上で興味深い問題である。そこで電解質内、液体水内、水蒸気内（孤立水分子）各々における振動スペクトルを、水素原子に関する速度相関関数のフーリエ変換

$$I(\omega) = \int_0^\infty \frac{\langle \mathbf{v}_H(s) \mathbf{v}_H(t+s) \rangle}{\langle \mathbf{v}_H(s)^2 \rangle} \cos(\omega t) dt \quad \dots(8)$$

により求めた結果を図 5 に示す。また図 5 内に FT-IR 実験で通常得られる代表的なスペクトルのピーク値を示す⁽¹⁸⁾。グラフから、解析においても電解質内におけるスペクトルに液体水よりも高周波成分が現れており、実験結果と定性的に一致していることが分かる。この原因としては従来から水分子の水素結合状態に違いがあるためと考えられているが、このことについても 3.2 節において考察する。

Fig. 5 O-H Vibration Spectra in H₂O

3.2 電解質構造

3.2.1 凝集構造 緒論で述べたように、小角 X 線散乱や中性子散乱実験により、電解質膜内では極性粒子が非極性粒子である高分子主鎖から分

離して凝集相を構成することが確認されている⁽¹⁹⁾。この凝集相はイオンや水分子の輸送経路であると考えられるため、その構造は輸送特性にとって非常に重要なものとなる。そこで本解析において凝集相が見られるかどうかを確認するために、系内に存在する物質間の二体相関関数を調べた。図 6 に結果を示す。グラフから、極性粒子同士の二体相関関数には鋭い第一ピークが存在するが、極性粒子・非極性粒子間の二体相関関数にはピークが全く存在しないことが分かる。これは、系内において極性粒子が非極性粒子から離れ、凝集していることを表している。また二体相関関数が時間平均をとることにより得られたものであることから、極性粒子は凝集相に長時間存在しており、本解析においても凝集相がイオンや水分子の輸送経路となっていることが確認された。凝集相は膜内物質の輸送経路に一致することから、

Fig. 6 Pair Correlation Function

その構造を明確にしておく必要がある。凝集相を形成する物質の中で、量的に多いのが水分子であり、水分子の凝集構造が輸送経路を反映すると考えられる。そこで系内における水分子の濃度分布を調べた。図 7 は系内のある断面での水分子の濃度分布を表したものである。図から、凝集相は水濃度の高い領域が、水濃度の低い領域もしくは細いチャネルにより結ばれた構造をとっており、全体として不規則な構造となっていることが判明した。これは、電解質内において水やイオンの輸送経路に対する tortuosity (捩率) が大きく、膜構造がイオンや水分子の輸送にとって不利な状態にあることを表している。凝集相が不規則になる原因として、主鎖の存在による凝集形状の制限が考えられる。凝集形状は、凝集によるエネルギー低下と、乱雑さや主鎖領域の弾性エネルギー増加がつりあうように決定され⁽²⁰⁾、主鎖の存在は凝集形状を制限する方向にはたらく。以上の考察から、主鎖が凝集形状を制限し、輸送経路を捻じ曲げ、結果として電解質内では拡散係数が水溶液内よりも大きく低下するという、1 つの輸送抵抗増大に関するメカニズムが考えられる。

Fig. 7 Water Density Distribution

3.2.2 水素結合状態 プロトン輸送や水分子の状態を考える上で、水分子の水素結合状態は非常に重要な物性である。そこで、電解質モデル及び液体水内における水分子の水素結合状態について調べた。図 8 はその結果であり、横軸は水一分子当たりの水素結合数、縦軸はそのような状態にある水分子の割合を表している。グラフから、水一分子当たりの水素結合数は液体水よりも低下している様子が分かる。これは前述したように凝集形状が制限されたために凝集相のサイズが小さくなり、バルク的な水素結合構造を形成できなかったためと考えられる。図 5 で示したように、水分子の O-H 振動スペクトルが液体からガス側にシフトした原因は従来通り、

水素結合数の減少により水分子の状態が液体よりもガス側に近づいたためである。前述したように、プロトンは水雰囲気下において H_3O^+ として存在しており、水分子間をプロトンジャンプにより輸送されるという Grötthaus 機構が支配的な輸送形態となるが⁽²⁾、このように水素結合数が減少している場において、そのような機構による輸送が不利となり、イオン伝導率の低下をもたらすものと予想される。

Fig. 8 Hydrogen Bond State

3.3 Na^+ 輸送機構 Na^+ の輸送機構は、電解質内における陽イオンの輸送機構を考える上で、有用な知見を与える。そこで Na^+ の輸送機構を明らかにするために、系内における Na^+ の状態を調べた。図 6 に示した二体相関関数から、スルホン酸基と結合状態にある Na^+ を、 $\text{S}-\text{Na}^+$ 距離 $4 \text{ \AA}$ 以内と定義し、結合状態を 1 ns 間の時間平均で調べたところ、 80% 以上の Na^+ が結合状態にあることが判明した。これは非常に高い結合率である。さらに Na^+ がどのように輸送されるのかを明らかにするために、 Na^+ とスルホン酸基との結合状態が時間とともに移り変わる様子を調べた。系内に存在する 70 個のスルホン酸基に番号を振り、任意の時間にある 1 個の Na^+ が何番のスルホン酸基と結合しているかを表現した図が図 9 である。横軸を時間、縦軸を着目している Na^+ が結合しているスルホン酸基の番号としてプロットしており、縦軸が 0 の状態は解離状態を表している。グラフより、 Na^+ は 1 ns の間に $2 \sim 3$ 回程度、 $100 \sim 200 \text{ ps}$ の間スルホン酸基から解離し、他のスルホン酸基へと移行行く様子が分かる。ここで Na^+ が上記の頻度でスルホン酸基から解離し、近接スルホン酸基に移り行くことで電解質内を移動していると仮定する。この輸送機構から Einstein-Smoluchowski の関係式⁽²⁾および系内における平均近接スルホン酸基間距離が約 $5 \text{ \AA}$ であるという解析結果を用いて、拡散係数を概算すると、

$$D = \frac{\Delta r^2}{6\tau} = 0.833 \sim 1.25 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad \dots(9)$$

となり、実験値や平均二乗変位から得られた解析値とよく一致する。以上の考察から、 Na^+ は輸送過程

において、長時間スルホン酸基と結合状態にあり、輸送の律速過程は Na^+ がスルホン酸基から解離する過程であることが判明した。

Na^+ が上記のように解離と結合を繰り返す機構は、周囲のスルホン酸基や水分子の配置により影響される。したがってこれらの構造を把握しておくことは重要である。そこで結合状態、解離状態における Na^+ 周りの構造を調べた。図 10 はある瞬間における、 Na^+ 周りの側鎖と、第一水和圏内 (図 6 の第一ピーク) に存在する水分子を表示したものである。図 10(a) は結合状態を表しており、 Na^+ がスルホン酸基中の一つの酸素原子に強く拘束されている様子が分かる。また図 10(b) は(a) から 200 ps 後に現れた解離状態であるが、従来から推測されていたように⁽²³⁾、 Na^+ の第一水和圏内に 6 つの水分子が配位することにより、スルホン酸基とのクーロン相互作用を緩和させている様子が分かる。

以上の構造・輸送特性解析から、 Na^+ は図 10(a)、(b) の状態間を 1 ns 中 $2 \sim 3$ 回程度の頻度で移り変わることで、電解質内を移動していくという輸送機構が明らかになった。

Fig. 9 Bonding State of Na^+ Fig. 10 The Structure around Na^+ , (a) Bonded State, (b) Dissociated State

4. 結言

電解質内における輸送現象の本質である分子レベルでの構造・輸送機構の解明と、高分子構造からの電解質特性の予測を目的として、高分子モデルを構築し、分子動力学解析を行った。拡散係数や水分子内の O-H 振動スペクトルに関して実験データと比較することにより、本モデルが構造・輸送特性解析モデルとして妥当性のあるモデルであることを確認し、さらに電解質内における構造・輸送に関して以下の重要な知見を得た。

- ・電解質内では極性粒子である水分子、スルホン酸基、 Na^+ が、非極性粒子である高分子主鎖から分離して凝集しており、この凝集相が水分子や Na^+ の輸送経路となっている。凝集相は、水濃度の高い領域が、細いチャネルもしくは水濃度の低い領域により結ばれ、全体として不規則な構造をとっていることが明らかになった。
- ・ Na^+ は、1 ns の間に 2~3 回程度の頻度で、約 5 Å の近接スルホン酸基の間を飛び移るという輸送機構をとっている。 Na^+ は長時間スルホン酸基と結合状態にあることから、輸送の律速過程はスルホン酸基から解離する現象であると考えられる。
- ・電解質内において水分子間の水素結合は水 1 分子当たり 2~3 個程度と、液体水内の水素結合数よりも少なくなっており、液体水や水蒸気内における水分子の状態とは異なる状態にある。これは凝集相サイズが高分子主鎖の存在のために制限されたためであり、このために FT-IR に見られるような特異的なスペクトルのシフトをもたらすことを確認した。

以上の知見から、

- ・解離率の高い交換基の開発
- ・凝集相の秩序化

という、高イオン伝導性膜開発への 2 つの指針を得た。前者は(9)式における解離の頻度因子 $1/k$ を大きくする効果をもたらし、後者は輸送の方位因子 $1/6$ を $1/2$ に近づける効果をもたらすものである。

終わりに、本研究の遂行に当たり、研究費の一部は財団法人エンジニアリング振興協会の援助によることを記して、深甚なる謝意を表する。

記号表

c	: ねじれポテンシャルパラメーター
D	: 拡散係数
D_{OH}	: 水分子内ポテンシャルパラメーター
I	: スペクトル強度

k	: 調和ポテンシャルにおける力定数
L	: 水分子内ポテンシャルパラメーター
N	: 粒子数
q	: 電荷
r	: 距離
u	: ポテンシャルエネルギー
v	: 速度
α	: 水分子内ポテンシャルパラメーター
β	: 水分子内ポテンシャルパラメーター
ε	: LJ ポテンシャルパラメーター
ε_0	: 真空の誘電率
σ	: LJ ポテンシャルパラメーター
τ	: 時間
ω	: 角振動数

文 献

- (1) Shigeyuki Kawathu, *J. Power Sources*, **71**, (1998), 150
- (2) H. L. Yeager, A. Steck, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, (1981), 1880
- (3) 陣内亮典, 岡崎健, *Thermal Sci. & Eng.*, **8**, (2000), 1
- (4) 燃料電池開発情報センター - 燃料電池-PEFC の全て-, (1996)
- (5) Chee Chin Liew, et. al., *Fluid Phase Equilibria*, **144**, (1998), 287
- (6) J. Lobaugh, et. al., *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 2056
- (7) Nancy Collazo, et. al., *J. Chem. Phys.*, **96**, (1992), 4735
- (8) John Shelley, et. al., *Int. J. Quantum Chem.*, **17**, (1990), 103
- (9) William L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **79**, (1983), 926
- (10) M. P. Allen, et. al., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, (1987)
- (11) 陣内亮典, 岡崎健, 日本伝熱シンポジウム講演論文集, II, (2000), 539
- (12) J. H. R. Clarke, et. al., *Molecular Simulation*, **3**, (1987), 27
- (13) H. J. C. Berendsen, et. al., *J. Chem. Phys.*, **81**, (1984), 3684
- (14) H. L. Yeager, *NATO ASI Series*, **198**, (1987), 377
- (15) Albert Bennett, et. al., *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill, (1957)
- (16) H. R. Pruppacher, *J. Chem. Phys.*, **56**, (1972), 101
- (17) J. Ennari, et. al., *Polymer*, **40**, (1999), 5035
- (18) C. Heitner-Wirguin, *J. Membrane Sci.*, **120**, (1996), 1
- (19) A. Eisenberg, *American Chemical Society Symposium Series*, **180**, (1982)
- (20) A. Eisenberg, *Macromolecules*, **3**, (1970), 147
- (21) M. Tuckerman, et. al., *J. Chem. Phys.*, **103**, (1995), 150
- (22) P. W. Atkins 著, 千原秀昭等 訳, 物理化学, (1985), 1031
- (23) M. Falk, *Can. J. Chem.*, **58**, (1980), 1495