

固体高分子形燃料電池の マルチスケール解析技術の開発

Development of Multi-scale Simulation Methods for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

小井戸 哲也*
Tetsuya KOIDO
楠 見 暢 宏*
Nobuhiro KUSUMI

牧 野 克 紀*
Katsunori MAKINO
千 葉 真 人*
Mahito CHIBA

伊 藤 優 基*
Yuki ITO

要 旨

ABSTRACT

電気化学的な発電による理論効率の高さから、未来の自動車用パワープラントとして固体高分子形燃料電池 (PEMFC) の普及が期待されている。PEMFC 内部では電極触媒など微細な構造の内部で多様な現象が、多様なスケールで相互に複雑に影響し合っており、特に (1) 電極触媒上の素反応と吸着種の相互作用、(2) 高分子電解質内部のプロトンホッピング、(3) 微細多孔質である電解質内部の液滴の凝縮が重要であると考えられるが、これらの現象は原子・分子のスケールのメカニズムに起因することから、過去の研究では十分に詳細には扱われていない。本論文ではこれらの課題に計算科学の視点から着目し、(1) については動的モンテカルロ法を、(2) については強束縛近似による量子分子動力学法を、(3) については化学ポテンシャル一定の分子動力学法を、それぞれ PEMFC 内部の環境を適切にモデル化したうえで適用した。その結果各課題に関してそれぞれの計算手法が有効であることを確認した。さらにこれら原子・分子のスケールの事象を PEMFC の単セルの性能の計算に反映できるようマルチスケールモデルとしてそれぞれの効果を連成して計算し、上記事象が相互作用して単セルの電圧電流特性に表れることがわかった。

It is expected that polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) will be increasingly used as the power plants of automobiles in the future due to their high thermodynamic efficiency utilizing electrochemical reaction. PEMFC have a detailed internal structure including electrode catalysts, and various phenomena interact in a complex manner across a wide range of scales within this structure. Particularly important phenomena are thought to be (1) the interaction between the elementary reactions and the adsorbates on the electrode catalysts, (2) proton hopping within the polymer electrolyte, and (3) condensation of water droplets within the micro-porous electrolyte. However, these phenomena are rooted in nano-scale mechanisms, so they have not been investigated in sufficient detail in past studies. This paper focused on these issues from a computational science perspective, created appropriate models of the PEMFC internal environment, and applied the dynamic Monte Carlo method to phenomenon (1), a quantum molecular dynamics method based on tight binding approximation to phenomenon (2), and a molecular dynamics with constant chemical potential method to phenomenon (3). The results confirmed that each computational approach effectively simulates the respective issue. In addition, the various effects were calculated in a coupled manner as a multi-scale model to enable these nano-scale phenomena to be reflected when calculating the PEMFC unit cell performance. The results showed that the above phenomena interact and influence the unit cell current-voltage characteristics.

1. ま え が き

エネルギー・環境負荷低減に対する関心が高まるなか、一つの課題解決手法として燃料電池自動車の開発、普及が世界的に進められている。今後の燃料電池自動車の大量普及に向けては、コスト面と耐久性の面でより一層の性能向

上が望まれている⁽¹⁾。このためには PEMFC の発電をより効率的に行うことが効果的であり、内部の現象を明らかにすることが必要である。PEMFC は電極触媒など微細な構造内部で多様な現象が相互に複雑に影響し合っており、計算科学的なアプローチが有効であると考えられる。本論文では、PEMFC の内部現象のなかで、これまで取り扱わ

*基礎技術研究センター

れて来なかった本質的なメカニズムをとらえた数値計算手法の構築を行ったので報告する。

2. 開発のねらい

PEMFC を搭載した自動車の普及へ向けた課題は多岐にわたるが、コスト低減と耐久性の向上は最も重要なものであり、そのためには発電の効率向上は欠かせない。本研究では PEMFC のスタック内部の、発電の最小単位である単セルについて、その内部で起こる詳細な現象を通じて発電性能を予測することを考えた。Fig. 1 に PEMFC の単セルの構造を簡略化して示す。カソード (正極)、アノード (負極) の各電極、それらに挟まれた固体高分子電解質膜、その外側に導電性のあるガス拡散層、さらに外側にあるガス流路と導電性の集電体からなる。それぞれの部材の寸法は一般に、個々の電極、電解質膜の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 、ガス拡散層の厚さが $100\ \mu\text{m}$ 、ガス流路の深さが $1\ \text{mm}$ 、ガス流路の長さが $10\ \text{cm}$ の程度のオーダーである。

各電極は電極触媒層と呼ばれる貴金属触媒粒を導電性担体に担持させて電解質を含浸させた形態が一般的である。図に示すように負極で解離した水素が、プロトンとして高分子電解質内部を、電子として外部回路を通過して移動し、正極において酸素と反応して水になる。水素と酸素はそれぞれの電極の外側にあるガス拡散層を通して、ガス流路から輸送される。こうした現象を表す物理量として、図に示した部位において、それぞれの分子の濃度 (C)、流体の密度・速度 (ρ , $\mathbf{u}$)、電解質と電子の電位 (Φ) が考えられる。本研究ではこれらを予測する技術を、現象発生メカニズムにさかのぼることにより開発することを目指した。

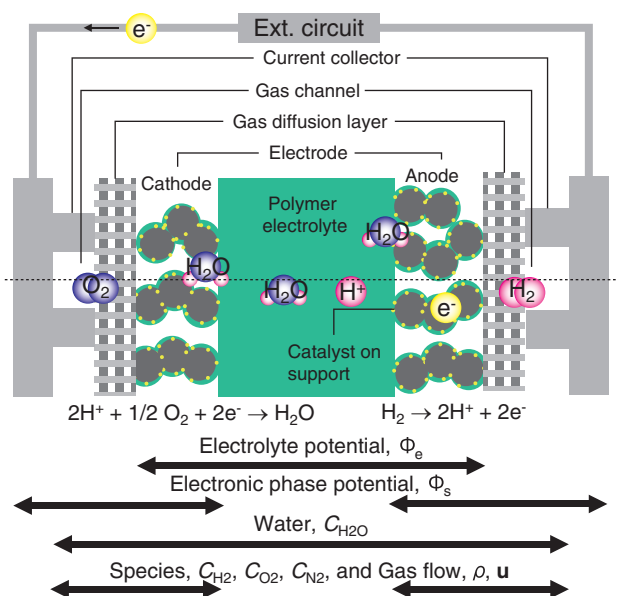


Fig. 1 Typical structure with transported species of unit cell of PEMFC. Related transport phenomena are also indicated.

電極触媒層は実際の発電を行う重要な部位であり、Fig. 2 に本研究のために作成した実際の触媒層の拡大画像を示す。カーボンと電解質は灰色に見えている。白金は黒い粒として数 $10\ \text{nm}$ 径のカーボン (ケッチェンブラック) に担持されている。この触媒層はガス拡散層に高分子電解質と触媒の混合液をスプレーする方法で作成した。塗布量は白金とカーボンが共に $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、高分子電解質としては Nafion[®] を $0.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ とした。

電流—電圧特性向上のための課題として、電極触媒において反応を起こすために必要な、活性化エネルギーに由来する (1) 活性化過電圧、主にプロトンなどイオンの輸送の抵抗に起因する (2) 抵抗過電圧、反応面において反応する物質が不足することによる (3) 濃度過電圧の低減が重要である。このうち (1) 活性化過電圧の低減のためには、電気化学反応が起きやすいカソード電極触媒層を構築すること、(2) 抵抗過電圧の低減のためには、プロトン導電性の高い電解質膜を開発すること (3) 濃度過電圧の低減のためには、ガス流路から電極触媒に至る反応ガス輸送経路の拡散性を高くし、特に高電流域では液体水による輸送の阻害を低減することが重要である。

これらは現象発生メカニズムが原子・分子のスケールにさかのぼる必要があるため、今まで十分に解明されていなかった。そこで本論文では原子・分子のスケールのメカニズムを、単セルのスケール (数 cm) に反映できるようマルチスケールモデル (異なるスケール階層の現象を連結するモデル) による計算科学的なアプローチを試みた。計算技術の開発・適用に際して以下の 3 点の効果を考慮できることを主要なねらいとした。

- (1) プロトン導電性におけるプロトンホッピング
- (2) 電位を考慮した触媒表面上の吸着種の状態
- (3) 触媒層ナノ細孔の液滴による閉塞

それぞれ前述の (1) から (3) の 3 つの過電圧に対応している。これらの複雑な対象を計算科学により扱うために

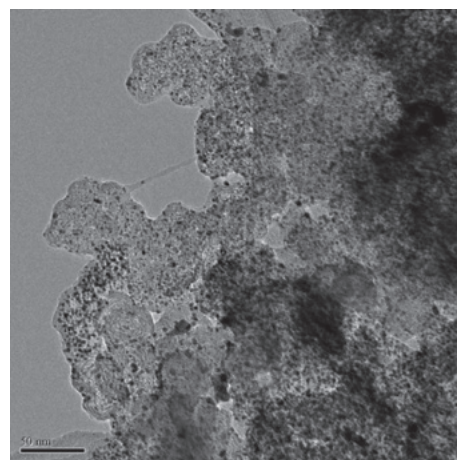


Fig. 2 TEM image of a catalyst layer of polymer electrolyte fuel cell. Grey objects are carbon support and polymer electrolyte. Black dots are platinum particles.

は、多くの仮定に基づく適切なモデル化、簡略化が必要であるため、それぞれの計算の有効性の検証も合わせて行った。

また個々の事象が燃料電池の性能としてどのように表れるのかを知るために、それぞれの効果を連成して計算する技術も開発した。

3. 計算技術

3.1. 動的モンテカルロ法による表面電気化学反応計算

電極触媒の表面反応では、種々の素反応とそれに伴う化学種の吸着・脱離が次々に連続して起こる。このため反応表面上の吸着・反応・脱離、および吸着種間の相互作用について電位を考慮しながら計算することが必要になる。触媒表面上に吸着サイトの格子を考え、格子上の全サイトの状態を表すベクトルを $\mathbf{c}$ とする。状態 $\mathbf{c}$ が時刻 t において現れる確率 $P_{\mathbf{c}}(t)$ の時間変化を表す方程式は一般に次のように表すことができる。

$$dP_{\mathbf{c}}(t)/dt = \sum_{\mathbf{c}' \neq \mathbf{c}} [k_{\mathbf{c}\mathbf{c}'} P_{\mathbf{c}'}(t) - k_{\mathbf{c}\mathbf{c}} P_{\mathbf{c}}(t)] \quad (1)$$

ここで $k_{\mathbf{c}\mathbf{c}'}$ は状態 $\mathbf{c}'$ が $\mathbf{c}$ に変わる素反応の速度定数である。この方程式を解析的に解くことは困難であり、本研究では確率的手法である動的モンテカルロ法 (DMC) ⁽²⁾ を用いた。この手法では、まず状態 $\mathbf{c}$ においてすべての反応サイトに関して、周囲に隣接するサイトの状態を探索して素反応 i が生起可能なサイトを抽出する。次にこの生起可能なサイトの数 n_i と、反応速度 k_i の大きさとから、反応 i が生起する確率を決め、これを用いて起こる反応を確率的に決定し反応を起こす。さらにこの状態で起こりうるすべての反応が起こるための時間の総和から、生起させた一つの反応にかかった時間を確率的に決定する。上記を繰り返すことにより反応の進行を明らかにすることができる。

本論文で考慮した酸素還元素反応の種類は次章で説明するが、個々の素反応速度は、式 (2) で表される Arrhenius 式で与える。

$$k = A \exp(-E_{\text{act}}/k_B T) \quad (2)$$

ここで k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 A は頻度因子、 E_{act} は活性化エネルギーである。素反応の速度の定量化に当たり、素反応を電子移動を含む反応と通常の化学反応に分けて考える。前者、白金原子上の吸着化学種の電子移動反応において E_{act} は、 $E_{\text{act}} = f(V - V_{\text{rev}})$ のように平衡電極電位 V_{rev} を基準とする電極の電位 V に依存すると考えられる。そこでこれを第一原理計算により求まるエネルギーの条件付き最小化問題として定式化し、未定係数法により E_{act} を求めた ⁽³⁾。この条件は反応の遷移状態における電子親和力が、その電位における電極の仕事関数と等しいという仮定

と、電子の授受において、原子核の運動が電子状態の変化に対して十分に遅いという、Born-Oppenheimer (BO) 近似に基づいている。平衡電極電位 V_{rev} は Nernst の式により熱力学的に算出できる ⁽⁴⁾。頻度因子 A は次章で述べるように電解質中のプロトンが吸着酸素原子へ付加するモデルに基づいて算出している。後者の通常の化学反応では式 (2) の各要素を遷移状態理論 ⁽⁵⁾ により決定した。ここで活性化エネルギーは素反応毎の定数としている。

3.2. 強束縛近似による量子分子動力学 (TBMD)

電解質内部のプロトン輸送現象は、Vehicular 機構と Grotthuss 機構によるとされており ⁽⁶⁾、輸送速度を予測するためには、両者を考慮する必要がある。このうち前者の輸送現象は、古典分子動力学計算 ⁽⁷⁾ により扱うことができるが、後者の機構はプロトンホッピングとも呼ばれ、Fig. 3 に示すようにヒドロニウムイオン (H_3O^+) に隣接する水分子が H_3O^+ に変化することで、プロトン (H^+) 自体が移動しているように見える現象で、高速な電荷輸送をもたらす。後者においては化学結合の組み換えを伴うために、電子状態を量子力学的に扱う必要があり、古典力学に基づく分子動力学計算では扱うことができない。これに対応した手法として、第一原理分子動力学の手法があるが、高分子を扱うためには計算負荷が非常に大きく現実的ではない。このため本開発においては量子化学を考慮した強束縛近似分子動力学法 ⁽⁸⁾ (TBMD) による計算コードを新たに開発した。この手法では、分子の波動関数を原子軌道の線形結合により表す LCAO 近似に基づき Schrödinger 方程式を解くことによって系のエネルギーと電子状態を計算する。その際、計算量の多い二電子積分計算を省略することで高速化を図るものである。原子核 A の運動方程式は、前述の BO 近似を仮定し、次のように表わした。

$$\mathbf{F}_A = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} = - \sum_{B \neq A} \sum_i^{\text{atoms}} n_i \sum_{rs}^{\text{AO}} C_{ir}^T \left(\frac{\partial H_{rs}}{\partial \mathbf{R}_{AB}} - \frac{\partial S_{rs}}{\partial \mathbf{R}_{AB}} \right) C_{is} - \sum_{B \neq A}^{\text{atoms}} \frac{\partial E_{\text{rep}}(\mathbf{R}_{AB})}{\partial \mathbf{R}_{AB}} \quad (3)$$

ここで C_{ir} は、 i 番目の分子軌道に対する、 r 番目の原子軌道の基底関数の寄与を示す係数、 n は i 番目の分子軌道に存在する電子の数、 H はハミルトニアン、 S は重なり積分、 $\mathbf{R}$ は原子核の位置、添え字 A, B は原子を表す。本研究では、短距離力の補正のために、右辺の第 2 項に核間および電子間の反発エネルギーの項を加えることにより定量性を改良した。前述の二電子積分省略によりハミルトニアンの要素

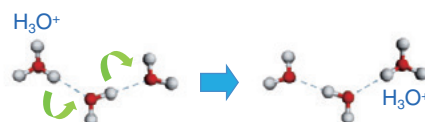


Fig. 3 Proton transfer by Grotthuss mechanism

は調整パラメータとなり、別途第一原理計算を再現するように決定する。本計算においては、プロトンホッピングの頻度に影響を与える H_3O^+ イオン中の O-H 結合の距離に対するエネルギー変化の関係を、MP2 法⁽⁹⁾による高精度第一原理計算の結果を再現するように調整した。本手法により 8 core のワークステーション 1 台でも 1000 原子程度の量子分子動力学計算が可能となった。

3.3. 化学ポテンシャル一定の分子動力学

nm オーダの細孔の内部では、毛管凝縮と呼ばれる現象により、気液の相転移点が変わることが知られている。この現象を予測するのに従来から用いられている Kelvin の式では表すことのできない現象が近年確認されている⁽¹⁰⁾。PEMFC 電極触媒層内部の高精度な予測を行うためには、上記現象を電極触媒層壁面の特性を考慮して分子動力学法によって直接計算することが有効である。細孔中における気液両相の共存状態では両相の温度、化学ポテンシャル(分子あたりのギブスの自由エネルギー)は同等だが、圧力が異なる。分子動力学法において温度、圧力を固定した計算は一般に行われるが、本研究では、両相の化学ポテンシャルを一定にした計算を行うために Grand Molecular Dynamics (GMD) 法⁽¹¹⁾を用いた。この手法では分子動力学で扱う通常の粒子に加え、0 個から 1 個の間の仮想粒子を考慮して粒子の運動方程式を解くことにより、外界と粒子のやり取りを扱い、これを通じて計算対象系の化学ポテンシャルを制御できる。この仮想粒子を考慮した運動方程式に、温度制御法として Nose-Hoover 法⁽⁷⁾を導入して化学ポテンシャル、体積、温度を制御した計算を行った。

4. PEMFC のモデル化と計算結果

前章の手法により PEMFC に適用するために、対象のモデル化を行い、それぞれの計算結果を検証し、それらを連成して電流電圧特性を計算する方法について述べる。

4.1. 電気化学反応速度の計算

4.1.1. モデル化

PEMFC の正極には通常、酸素還元活性の高い白金触媒粒子をカーボン担体上に担持したものが用いられており、その上を電解質成分が被覆している。酸素還元反応は電解質と共にある水分中に溶存した酸素が白金表面上に吸着し水分中のプロトンと反応を起こすことを仮定した。これは

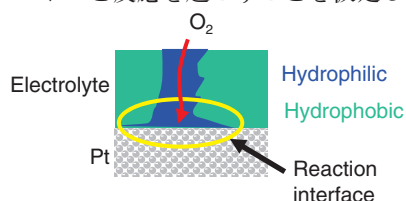


Fig. 4 Image of reaction interface

酸素の拡散係数が Nafion[®] 中より水中が大きいこと、および電位が高い酸素還元電極には正電荷のプロトンが吸着しづらいことを反映した。

本研究では素反応は文献(12)に基づき以下の反応に絞って計算した。

酸素分子、液体水の吸脱着、



吸着酸素分子の還元、(プロトン付加後の解離反応は容易に起こるものとしてこの反応に含めた。)



および吸着酸素原子の還元。



吸着水酸基の還元、



吸着水の脱離



式中の*は金属表面上に吸着した状態を表す。ここで式(6)、(7)、および(8)の電気化学反応においては反応の活性化エネルギーは、前章で述べたとおり電位に依存する。平衡電極電位は、BO 近似を仮定し、反応式中の各吸着状態におけるエネルギーを DFT による第一原理計算で計算し、このエネルギーをもとに Nernst の式により、電位差に変換する。

白金触媒粒子は表面エネルギーの低い(111)面と(100)面とで構成されて、安定して存在しているものと仮定する。粒子の形状は、立方体と切頂八面体で代表した。またすべての白金表面は電気化学的に有効であるものとした。

白金表面上に水分子の吸着形態として、2種類が確認されている。一つは二つの O-H 結合が白金表面に平行な向きとなり、表面近くに存在するもので、もう一方は O-H 結合の一つが垂直な向きで、前者より表面から離れて存在するものがある。またこれらの間で生じる水素結合による秩序構造が生じることが報告されている⁽¹³⁾。これを反映し、本研究では白金表面上で秩序構造を持って吸着する水の状態を、事前に DMC 計算により計算し、これを初期状態として表面反応の計算を行った。このとき前述の水平な向きの水分子は、吸着エネルギーが大きいため、今回考慮する酸素還元反応系に含まれない物質とみなし、垂直な向きの水分子のみが反応すると仮定している。

また水溶液中のプロトンが反応する頻度因子として、遷移状態理論による頻度因子を単位体積内の水素イオン濃度

で補正し、白金電極による水の電気分解実験⁽¹⁴⁾を再現する値を用いた。

4.1.2. 計算結果

Fig. 5 に Pt(111) と Pt(100) の活性を示す。Pt(111) の方が活性が高いことは、実験によっても示されており⁽¹⁵⁾、本計算の結果が定性的に一致したことを示している。

電圧 0.8 V における表面上の吸着種の状態のスナップショットは Fig. 6 のようになっており、Pt(100) は OH 基と前述した反応に関与しづらい表面に水平に吸着した水分子が覆っており、式 (9) の OH が水となる反応が滞っていることを示している。

この原因について考えるために、式 (6)、(7)、(8) の右向き電気化学反応における DFT 計算による Gibbs の自由エネルギーの変化を Table 1 に示す。ここで Pt(100) における反応式 (8) が Pt(111) に比べて進みづらいことが示唆されている。

次に代表的な形状において、粒子の大きさと活性について計算した。粒子の電流密度を見積もるときには、Fig. 5 に示した活性を粒子の各面方位の面積に応じて足し合わせて算出した。ここで面と面との接合部分 (辺と頂点) については、別途化学種の吸着エネルギーを計算し、吸着エネルギーが非常に高いことから電気化学的活性が低いものとし

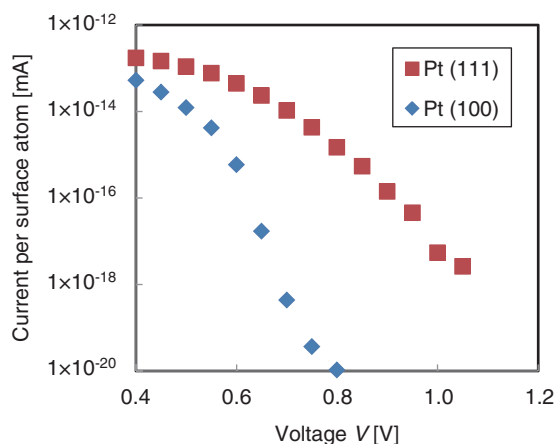


Fig. 5 Current per surface atom against cell voltage

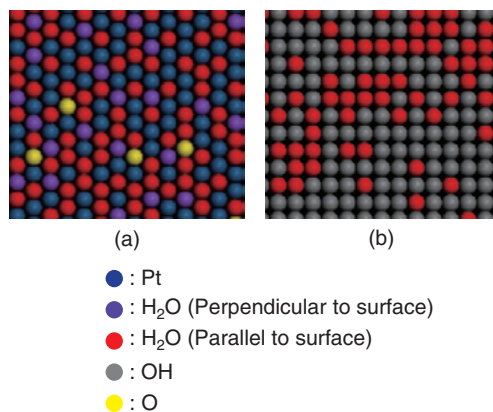


Fig. 6 Adsorption of species at 0.8V on Pt (111) ((a)) and Pt (100) ((b))

Table 1 Change of Gibbs free energy ΔG , in eV

Reaction	Pt (111)	Pt (100)
OO $\rightarrow$ OOH	-0.82	-0.79
O $\rightarrow$ OH	-0.94	-1.27
OH $\rightarrow$ H ₂ O	-1.17	-0.53

て、反応計算から除外した。この結果を Fig. 7 に示す。触媒粒径が活性の観点から最適値をもち、形状としては正八面体が優れていることが示された。

4.2. 電解質内部のプロトン輸送計算

4.2.1. モデル化

本研究では PEMFC の電解質として一般に用いられる Nafion[®] を対象とした。これは炭素とフッ素からなる主鎖と先端にスルホン基を持つ側鎖から構成されるが、分子量が 10000 – 100000 を超え、構築した TBMD 法によってもそのまま扱うことができない。そこで本研究では、実際は 100 から 1000 ある主鎖の重合度を 4 とし、側鎖を Fig. 8 のように簡略化して計算した。体積を一定、温度を 300 K で一定に制御しながら、時間刻みを $\Delta t = 0.05$ fs として平衡状態の動力学計算を十分な時間行い、結果から H₃O⁺ イオンの移動距離を計算した。プロトンホッピングによる H₃O⁺ イオンの組み換えを追跡するために、すべての O-H 間の距離を観測しながら計算を進めた。側鎖の密度としてイオン交換容量 (IEC, mmol/g) と、水の密度として含水率 λ (スルホン基当たりの水分子数) をパラメータとして計算

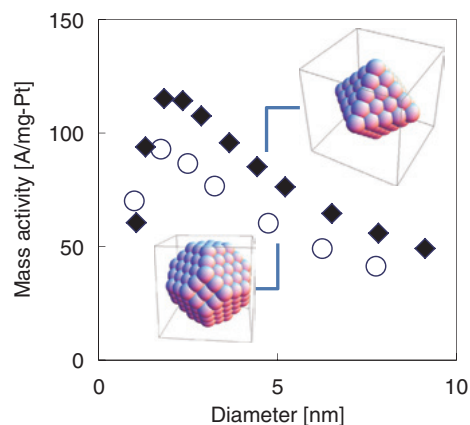


Fig. 7 Effect of catalyst particle size and shape on electrochemical activity

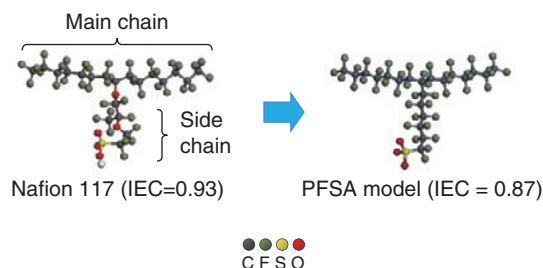


Fig. 8 Simplification of chemical structure

を行った。Fig. 9 は、 $\lambda = 12$, $IEC = 0.87$ mmol/g における計算の状態を表す。

PEMFC 発電中は電解質内部に電位の傾きという非平衡状態が生じ、電荷 (H^+) のマクロな移動が生じ、これに付随して水分子も移動する電気浸透現象が起こるが、本計算ではプロトン導電率を、平衡状態におけるプロトンの拡散係数から算出するものである。電気浸透による水輸送については、別途 4.4.2 項で述べる。

4.2.2. 計算結果

Fig. 10 に計算により得られたプロトンの拡散係数を示す。ここでプロトン導電率の算出は、次のように行った。 H_3O^+ の平均二乗変位をもとに、それぞれ自己拡散係数を算出した。これを Nernst-Einstein の関係によりプロトン導電率に変換した。TBMD 手法では、長距離相互作用を考慮できないことから、水素結合のエネルギーを定量的に計算できない。このため別途、本計算手法により、水の自己拡散係数について、(計算値/実験値)を評価しておき、これによりこの導電率を補正している。Fig. 10 に本計算により求めた側鎖の密度変化によるプロトン導電率の変化を、イオン交換容量 (IEC) に変換して示す。含水率変化に対するプロトン導電率の上昇傾向は、Zawodzinski らによる Nafion[®] のプロトン導電率測定結果⁽¹⁷⁾とよく一致した。古典分子動力学計算では上記の傾向を再現できない⁽¹⁷⁾ことから、プロトンホッピングを量子力学的に解くことによって、本手法で含水率依存性を捉えることができたと考えら

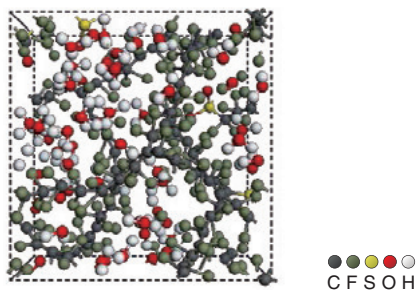


Fig. 9 Snapshot of TBMD calculation ($\lambda=12$, $IEC = 0.87$ mmol/g)

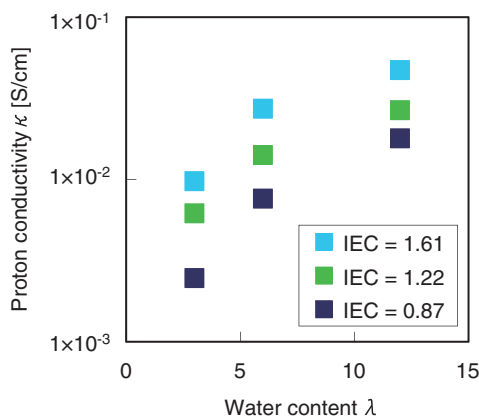


Fig. 10 Predicted conductivity

れる。さらに、本計算結果から、 IEC を大きくすることで特に $\lambda < 6$ の低含水率領域においてプロトン導電率の大幅な向上が見込めることが予測された。

4.3. ナノ細孔内部の水の閉塞の計算

4.3.1. モデル化

通常 PEMFC の電極触媒は、直径数 10 nm 程度のカーボン担体に直径数 nm の貴金属粒子を担持させ、電解質成分を含浸させ、それら以外の部分が空隙となるよう構成される。Fig. 2 に示したように空隙部分は、数 nm オーダとなり、本論文ではこの部分における水の毛管凝縮に着目した。

PEMFC 運転中は水の生成が触媒層で継続して起こる非平衡状態であるが、本計算では平衡状態の計算で代表できるものとした。計算では、触媒層内部の電位場は無視し、カーボン壁面のみに着目し、次のようにモデル化した。空隙は無限に広い平行平板間の空間とし、空間中の水分子の挙動を、化学ポテンシャル、温度をパラメータとして計算する。水分子中の原子間距離は固定して計算した。壁面を構成する原子は固定した。空隙の大きさは平板間隔で壁面はグラファイト (グラフェンシート) で代表する。Fig. 11 にこの平行平板と計算の初期状態を示す。水の原子間の相互作用は SPC/E ポテンシャルを、グラファイトと水の間の相互作用は LJ ポテンシャルにおいて、平板面と水滴のなす接触角が弱親水性である 86° となるように設定した⁽¹⁸⁾。

本研究で開発した化学ポテンシャル一定の分子動力学計算の妥当性を調べるために、ナノ細孔内部における水の沸点の変化を計算した。触媒層の表面はグラフェンシートとし、カーボンのポテンシャルを適用した。カーボンなど親水性の表面の場合、細孔内部では沸点が上昇する。本計算では細孔の半径が 4 nm に相当する場合、沸点の上昇は 5.8 K であったのに対し、ガス吸着法において細孔径の最頻値が同等のメソポーラスカーボンについて DSC 法で計測した場合は 8.7 K であった。一方従来から細孔内部の相変化温度の予測に一般的に用いられる Kelvin の式によると 1.5 K であった。このことから、壁面のポテンシャルに対する水分子の挙動を考慮することにより、本計算により実際の現象に近い予測ができるようになったものと考えられる。

4.3.2. 計算結果

本計算手法により、平板間隔に対して、ある温度に対して液相が蒸発する圧力を計算した。相変化の起こる圧力

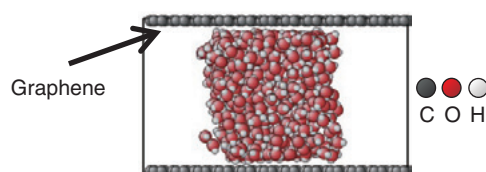


Fig. 11 Computational model of pore and initial state

は、化学ポテンシャルを変化させて GMD 計算を多数回行い、分子数が急激に減少する点を探索し、この点での圧力値を採用した。この結果から気液相変化に関する温度—圧力—細孔径 (平板間隔) 特性を求めることができる。次に Fig. 2 と同様の手法で作成した電極触媒層の細孔径分布をガス吸着法により計測し結果を前述の気液相変化特性にあてはめ、電極触媒層が温度、相対湿度に応じてどの程度液体水により閉塞されるかを計算した。圧力は、相対湿度における水蒸気分圧を使った。Fig. 12 にその結果を示す。例えばこの触媒層の場合、温度が 75℃ で相対湿度が 70% で約 1 割の空孔体積が水で閉塞されることが予測される。

4.4. 多現象の連成計算

4.4.1. 計算方法

これまで述べたような種々の現象が機器の性能にどのように影響するのか確認するために、現象を同時連成して計算する必要がある。PEMFC の電流と電圧の関係は、各化学種、およびこれらの混合気体の運動、電解質内部、固体内部の電位の支配方程式から決められる。これらの方程式の従属変数は Fig. 1 に示したように、それぞれ酸素濃度 C_{O_2} 、水素濃度 C_{H_2} 、水濃度 C_{H_2O} 、混合気体の流速ベクトル $\mathbf{u}$ 、電解質内部の電位 Φ_e 、固体内部の電位 Φ_s となる。混合気体の密度 ρ は各化学種の濃度と理想気体の状態方程式から決められる。電極触媒層はプロトンの拡散する電解質の相、空孔中の気相、および電子の移動する担体の相の 3 相からなる均質多孔体とみなした。電解質の相と気相中の水は平衡状態にあるものと仮定した。体積当たりの発電量を構成方程式により算出し、これをソース項として与えた。これらすべての支配方程式は解くべき変数を ϕ として、定常状態で次の移流拡散方程式の形に表すことができる⁽¹⁹⁾。

$$\rho \mathbf{u} \phi = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) + S \quad (10)$$

ここで ρ は密度、 Γ は拡散係数、 S はソース項である。 ϕ を前述の変数に置き換えることで、それぞれの支配方程式を

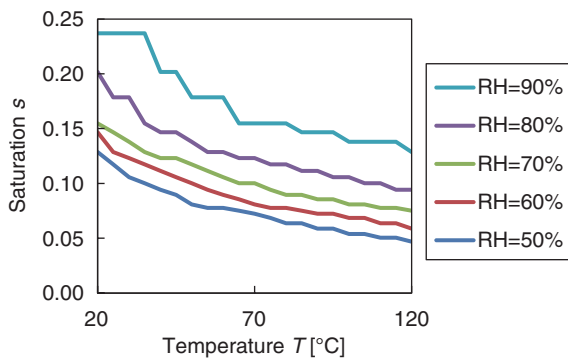


Fig. 12 Estimated pore volume fraction occupied by liquid water at various relative humidities

表すことができ、1 に置き換えることで連続の式になる。このため、すべての支配方程式は数値流体力学的手法⁽²⁰⁾を適用することにより解くことができる。境界条件はガス流路への流入ガスの流量、組成、両極の集電体の電位である。

4.4.2. マルチスケールモデル

前節で得られた結果をもとに、それぞれの原子・分子スケールの現象を、単セルのスケール (数 cm) の計算に取り込むために、マルチスケールモデル (異なるスケール階層の現象を連結するモデル) として表した。

カソードにおける反応速度は、DMC 計算により電位、酸素濃度、温度に応じた白金原子あたりの電流値を算出し、これを面積当たりの白金塗布質量と、白金質量あたり面積、触媒層の厚さに応じて、体積当たりの反応速度、 $j = j_{MS}(V, T, C_{O_2})$ に変換した。ここで文献 (21) を参考に、触媒の有効利用率は 0.8 としている。DMC 計算における触媒表面の酸素濃度は、Henry 定数を用いて気相中の酸素濃度 C_{O_2} から計算している。酸素濃度と温度の影響は反応式の反応速度 [式 (2)] の頻度因子 A を通じて現れる。

ナノ細孔の影響による触媒層の細孔の閉塞度は、Fig. 12 の結果から温度、水濃度の関数として $s = s_{MS}(T, C_{H_2O})$ とした。これにより触媒の表面積が低下すると考え、反応速度 j を、 $j^{eff} = (1-s)j$ に補正した。水、酸素、水素の拡散係数についても $D_m^{eff} = (1-s)D_m$, $m = H_2O, H_2, O_2$ のように補正した。 τ は多孔質の屈曲度である。今回の計算では相対湿度が 99% 以上では閉塞度 s はこれ以上上がらないものと仮定した。

電極触媒層では、電解質相の水と電位、空孔中の気相の化学種、担体の相の電子の電位について、各保存量の輸送速度が、それぞれの相の体積分率の屈曲度によるべき乗に相当するものと考えた。

電解質膜のプロトン導電率は、TBMD 計算による IEC 依存性をもとに、文献値⁽¹⁹⁾を $\kappa^{eff}(IEC, \lambda) = f(IEC, \lambda) \kappa_{ref}(\lambda)$ のように補正した。膜内の H_3O^+ の輸送による電流ベクトル $\mathbf{i}_e$ に付随して移動する水の数 (電気浸透係数 n_d) は、種々のモデルが提案されているが、MRI による運転中の電解質膜内部のプロトン濃度の計測結果から含水率に依存するモデルが適していると考え⁽²²⁾、文献 (23) によった。

特に断りのないモデルは文献 (19) により、特に断りのない物性値は一般に知られた値を使用した。以上のモデルを、Table 2 に示すように、式 (10) の拡散係数 Γ 、ソース項 S を変更し、Fig. 1 に示す部位に適用して計算を行った。表中の F はファラデー定数である。ガス拡散層やガス流路における液相水の輸送も重要な課題であるが、本研究においては特に電極触媒層における現象に着目しているため、触媒層内部のナノスケール細孔の液相による閉塞のみ考慮した。計算対象のセルは、電解質膜として 112 Nafion® を、電極触媒層については第 1 章で述べたものを模擬し、それ以外の部分は JARI 標準セルを模擬した 3 次元形状とした。

Table 2 Models incorporated into the governing equation, Eq. (10). Listed modifications are applied to polymer electrolyte part including electrodes indicated in Fig. 1.

Variable, ϕ	Modified terms
Species, C_m	$\Gamma = D_m^{\text{eff}}$, only to electrodes. $S = S_d = \nabla \cdot [(n_d/F)\mathbf{i}_d]$ if $m = \text{H}_2\text{O}$ $S = -j^{\text{eff}}/(2F) + S_d$, only to cathode if $m = \text{H}_2\text{O}$ $S = j^{\text{eff}}/(4F)$, only to cathode if $m = \text{O}_2$ $S = -j^{\text{eff}}/(2F)$, only to anode if $m = \text{H}_2$
Electrolyte potential, Φ_e	$\Gamma = \kappa^{\text{eff}}(\lambda)$. $S = j^{\text{eff}}$, only to electrodes.
Electronic phase potential, Φ_s	$S = -j^{\text{eff}}$, only to electrodes.

適切な熱物性が得られなかったために、今回の計算では温度分布はないものとして 75℃ に固定した。ガス流路の流入ガスの露点温度はアノードで 75℃、カソードが 55℃、ストイキオメトリーはアノードで 4、カソードで 3 とした。入口圧力は 2 気圧とした。アノードとカソードのガス流路は膜を挟んで並行に流している。

4.4.3. 計算結果

Fig. 13 にこうして得られた電極塗布面積当たりの電流密度—電圧特性を表す。実験的によく知られている、低電流域での急激な電圧の低下と高電流域での電圧低下が表れている。特筆すべきは本計算ではカソードの反応速度は、第一原理計算に基づく素反応速度と計測された特性のみにより計算されており、いわゆる恣意的なパラメータフィッティングを行っていない。

つづいてこの計算におけるセル電圧 $V = 0.5\text{V}$ のときの内部の物理量を Fig. 14 に示す。カソードからアノードの間の膜を通した方向の分布を、流路中央断面 (Fig. 1 の破線断面) において、ガス流路の入り口近傍、中央部、出口近傍において示した。図よりプロトン導電率が大きく分布していることがわかる。これは内部の含水率 λ の分布によるも

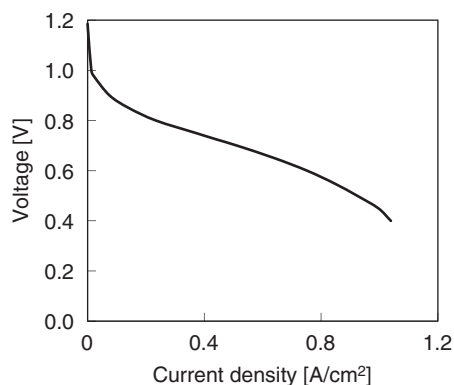


Fig. 13 Predicted voltage-current density curve with multi-scale models

のである。カソードにおける体積当たりの電流密度は、入口側では電解質膜側で低いが、出口側では逆転している、これは入口側では含水率が低いために、プロトンの導電率が低く、触媒層内部の電解質の電位差が大きくなり、このため、電解質膜近傍での電流密度が高くなるのに対し、出口側では電位差が均等化する上に膜近傍の酸素濃度が低下するためむしろ膜近傍で電流密度が下がったものである。またこのとき触媒層の閉塞度は、両極ともガス流路の途中から相対湿度が 100% を超え飽和している。前述のように今回の計算では相対湿度が 99% 以上では閉塞度 s が上がらない計算を行った影響が出ていると考えられるものの、閉塞度は 3 割近くに達しており、出口近傍での触媒層内部での酸素濃度低下に寄与していると考ええる。このように本研究で対象とした事象が相互作用し、性能に影響していることがわかる。

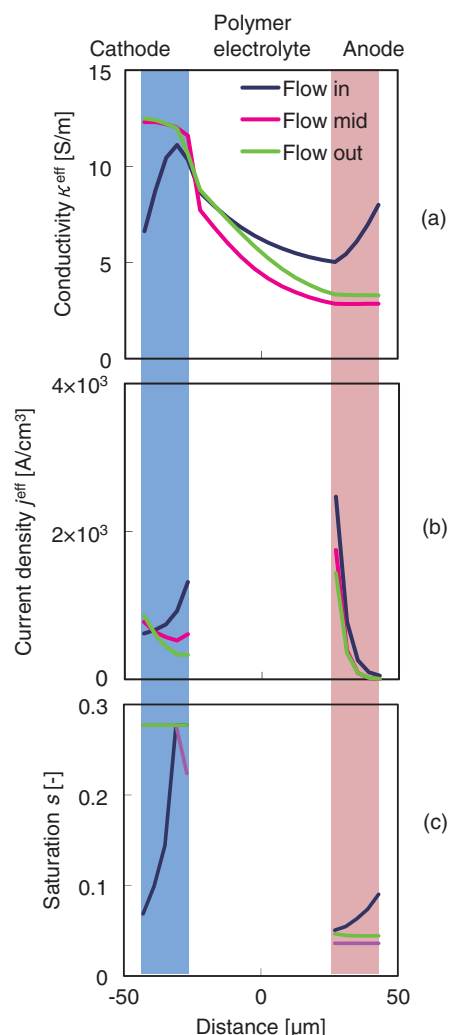


Fig. 14 Predicted distribution of physical quantities through polymer electrolyte membrane, (a) proton conductivity, (b) current density, (c) liquid saturation. The curves indicate values on the plane cut in the middle of the gas channel: Dashed line in Fig. 1. Anode and cathode are shaded with red and blue respectively.

5. まとめ

PEMFC の性能予測において、今まで十分に考慮されていなかった事象について、原子・分子のスケールのメカニズムを考慮した計算技術を構築し、以下のように知見を得た。

- (1) プロトン導電性におけるプロトンホッピングの影響を考慮した計算を行い、イオン交換容量と導電性に関連があることを明らかにした。
- (2) 電位を考慮した触媒表面上の吸着種の状態を考慮した計算を行い、触媒粒径が、触媒質量あたりの活性に影響することを明らかにした。
- (3) nm オーダの空孔の効果を考慮した液滴凝縮の計算を行い、触媒層の細孔内部の毛管凝縮が無視できないことを示した。
- (4) さらに個々の事象を PEMFC の単セルの性能に反映できるようにマルチスケールモデルとしてそれぞれの効果を連成して計算する技術も開発し、上記事象が相互作用して性能に表れていることがわかった。

参考文献

- (1) Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., Adroher, X. C.: A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Applied Energy*, Vol. 88, p. 981-1007(2011)
- (2) Rai, V., Pitsch, H.: First-principles analysis of oxygen-containing adsorbates formed from the electrochemical discharge of water on Pt(111), *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, p. 9760-9768(2008)
- (3) Aryanpour, M. M., Rai, V., Pitsch, H.: Convergent iterative constrained variation algorithm for calculation of electron-transfer transition states, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153(3), p. E52-E57(2006)
- (4) Rossmeisl, J., Nørskov, J. K.: Calculated Phase Diagrams for the Electrochemical Oxidation and Reduction of Water over Pt(111), *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, p. 21833-21839(2006)
- (5) Glasstone, S., Laidler, K., Eyring, H.: The theory of rate processes, McGraw-hill(1941)
- (6) Agmon, N.: The Grotthuss Mechanism, *Chemical Physics Letter*, Vol. 244, p. 456(1995)
- (7) 上田顯, 分子シミュレーション, 裳華房, 446 p. (2003)
- (8) Laasonen, K., Nieminen, R. M.: Molecular dynamics using the tight-binding approximation, *Journal of*

- Physics: Condens. Matter.*, Vol. 2, p. 1509-1520(1990)
- (9) Pople, J. A., J. Binkley, J. S., Seeger, R.: Theoretical models incorporating electron correlation, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 10, S10, p. 1-19(1976)
- (10) Klein, J., Kumacheva, E.: Confinement-Induced Phase Transitions in Simple Liquids, *Science*, Vol. 269, No. 5225, p. 816-819(1995)
- (11) Çağın, T., Pettitt, B. M.: Grand molecular dynamics: A method for open systems, *Molecular Simulation*, Vol. 6, No. 1, p. 5-26(1991)
- (12) Kim, S. H., Rai, V., Pitsch, H.: Multi-Scale Modeling of Catalyst Layers in PEM Fuel Cells Based on Dynamic Monte Carlo Method for Surface Reactions, 212th ECS Meeting, Abstract #512(2007)
- (13) Meng, S., Wang, E. G., Gao, S.: Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies, *Phys. Rev. B*, Vol. 69, p. 195404(2004)
- (14) Wang, J. X., Markovic, N. M., Adzic, R. R.: Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, p. 4127-4133(2004)
- (15) Markovic, N. M., Adzic, R. R., Cahan, B. D., Yeager, E. B.: Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 377, p. 249-259(1994)
- (16) Zawodzinski, T. A., Neeman, M., Sillerud, L. O., Gottesfeld, S.: Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, p. 6040-6044(1991)
- (17) Zhou, X., Chen, Z., Delgado, F., Brenner, D., Srivastava, R.: Atomistic Simulation of Conduction and Diffusion Processes in Nafion Polymer Electrolyte and Experimental Validation, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 154, p. B82-B87(2007)
- (18) Werder, T., Walther, J. H., Jaffe, R. L., Halicioglu, T., Koumoutsakos, P.: On the Water- Carbon Interaction for Use in Molecular Dynamics Simulations of Graphite and Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, p. 1345-1352(2003)
- (19) Wang, C. Y.: Fundamental Models for Fuel Cell Engineering, *Chemical Reviews*, Vol. 104, p. 4727-

4766(2004)

- (20) Ferziger, J. H., Peric, M.: Computational Methods for Fluid Dynamics, Springer(1997)
- (21) Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., Wagner, F. T.: Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 56, p. 9-35(2005)
- (22) Tsushima, S., Ikeda, T., Koido, T., Hirai, S.: Investigation of Water Distribution in a Membrane in an Operating PEMFC by Environmental MRI, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 157, Iss. 12, p. B1814-B1818(2010)
- (23) Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Gottesfeld, S.: Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 8, p. 2334-2342(1991)

■ 著 者 ■



小井戸哲也



牧野克紀



伊藤優基



楠見暢宏



千葉真人