

PEFC 触媒層のアイオノマー表面における酸素分子散乱挙動の分子動学的解析

Molecular Dynamics Analysis of Oxygen Scattering Behavior on Ionomer Surface in Catalyst Layer of PEFC

- 中内 将隆, 東北大院, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: nakauchi@nanoint.ifs.tohoku.ac.jp
 馬淵 拓哉, 東北大院, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: mabuchi@nanoint.ifs.tohoku.ac.jp
 杵淵 郁也, 東大, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail: kine@fel.t.u-tokyo.ac.jp
 武内 秀樹, 高知高専, 高知県南国市物部 200-1, E-mail: takeuchi@me.kochi-ct.jp
 徳増 崇, 東北大, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: tokumasu@ifs.tohoku.ac.jp

Masataka Nakauchi, Tohoku University, Sendai, Miyagi
 Mabuchi Takuya, Tohoku University, Sendai, Miyagi
 Ikuya Kinefuchi, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo
 Hideki Takeuchi, National Institute of Technology, Kochi College, Nankoku, Kochi
 Takashi Tokumasu, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, Miyagi

The reaction efficiency of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) is greatly influenced by oxygen transport phenomena in the cathode catalyst layers (CLs). However, the mechanism of oxygen scattering on ionomer surface, which is the dominant factor of oxygen transport in CLs, has not been clarified in detail. In this study, we have analyzed the oxygen scattering behavior on ionomer surface using molecular dynamics simulations. The trapping probability of oxygen molecules on ionomer surface is analyzed for various incident energies and angles. The trapping probability of oxygen molecules on ionomer surface decreases as the incident energy increases. While, the trapping probability tends to increase as the incident angle increases.

1. 緒言

近年, 温室効果ガス削減や水素エネルギーの有効利用に向けて, 固体高分子形燃料電池(PEFC)の普及が進んでいる。PEFC は出力密度が高く, 低温度でも稼働できるため, 家庭用発電装置や車載用動力源, 非常用電源としての用途が期待できる。しかしながら, 本格的な普及には, コストの削減や耐久性, 反応効率の改善などの問題が残っている。中でも特に, 高電流密度で運転する際, 燃料電池内部の物質輸送が反応効率に大きく影響する点が問題視されている。PEFC 内部の物質輸送の一つには, カソード側触媒層における酸素輸送があり, この酸素輸送抵抗の低減が PEFC の高効率化には重要である。触媒層は少量の白金触媒がカーボンに担持されており, その大部分は表面が PFSA 系高分子膜(ionomer)に覆われているカーボン微細多孔体となっている。触媒層の構造はナノスケールのオーダーであるため, クヌッセン数が大きくなり, 連続体仮定に基づいた解析では輸送現象を解析できない。そのため, 触媒層における酸素輸送現象の解明にはナノスケール構造特有の輸送機構を理解することが重要である。触媒層における酸素輸送機構には, 多孔体内の気体輸送に加えて, ionomer での透過がある。多孔体内の気体輸送に関しては, ガス拡散層および撥水層において, Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)法による計算結果と実験値はよく一致している⁽¹⁾。一方, 触媒層においては, Fig. 1 に示す様に, ガス拡散層および撥水層での反射モデルである拡散反射モデルを用いた DSMC 法による計算は, 触媒層における酸素拡散抵抗を過小評価しており, 実験値と一致しない⁽²⁾。この要因としては, 拡散反射モデルではカーボンに比べ柔軟な素材で出来ている ionomer 表面での散乱現象を再現できていないということが考えられる。触媒層における酸素拡散抵抗を正確に求めるためには, ナノスケール構造における気体輸送の支配要因である ionomer 表面での酸素散乱挙動を解析する必要がある。

そこで本研究では PEFC 触媒層のアイオノマー表面における酸素分子の散乱現象を分子動力学法を用いて解析した。

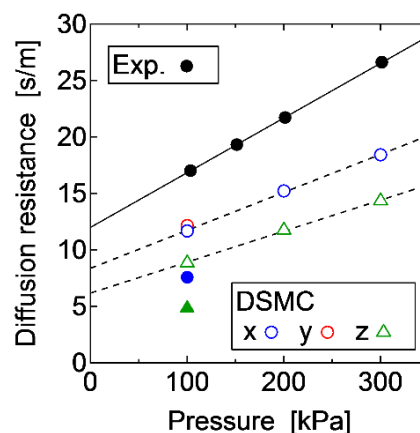


Fig. 1 Diffusion resistance of oxygen in catalyst layer.

2. 計算手法

本研究では計算系として Fig. 2 に示す ionomer に覆われたカーボン表面を構築した。図中の緑, 青, 灰色はそれぞれ PFSA 膜, 水分子とオキシニウムイオン, カーボンを表している。各分子に働くポテンシャルに関しては, PFSA 膜に働く分子間, 分子内相互作用には DREIDING force field⁽³⁾に基づいたポテンシャルを用い, 水分子とオキシニウムイオンには F3C モデル⁽⁴⁾を用いた。酸素分子はフレキシブルなモデルとして計算し, 分子内相互作用には Morse potential⁽⁵⁾を用いた。酸素分子と水分子, オキシニウムイオン間の相互作用には Lennard-Jones (LJ) potential と Morse potential を組み合わせたポテンシャル⁽⁶⁾を用いた。残りの異種原子間相互作用には Lorentz-Berthelot 則を用いた LJ potential を用いた。また電荷を持つ原子には coulomb potential を適用し, 計算には particle mesh Ewald 法を用いた。

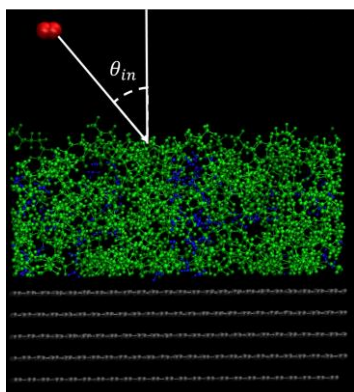


Fig. 2 Simulation system of the carbon surface covered with ionomer.
(Gray: Carbon, Green: Polymer, Blue: Solvent, Red: Oxygen)

計算領域は $51.1 \times 44.2 \times 100 \text{ \AA}^3$ とし、まず計算領域の底に 5 層のカーボン表面を作成し、その上に 4 本の PFSA 高分子、水分子、およびオキソニウムイオンをランダムに配置した。その後、計算領域上部から仮想的な壁で ionomer を圧縮した後に、アニーリングを行って平衡状態の ionomer 膜を作成した。

酸素分子は初期パラメータとして入射エネルギー $3/2k_B T_{in}$ および表面法線に対する入射角 θ_m を与え、ionomer 表面から十分離れた位置から入射させた。入射エネルギーは $T_{in}=150\text{K}\sim 600\text{K}$ とし、入射角 θ_m は $0, 30, 60^\circ$ の 3 通りとした。酸素分子の入射エネルギーおよび入射角は一定であるが、初期速度の向きはランダムに定めて入射させ、様々な状態の ionomer 表面と相互作用が生じるようにしている。酸素分子の運動を 20ps 間追跡し、入射した位置と同じ高さまで戻ってきた場合を反射、それ以外を吸着とした。酸素分子の衝突が終わるたびに ionomer 表面は衝突前の状況に戻し、各パラメータの組み合わせにつき 100 回の計算を繰り返した。

3. 計算結果

Fig. 3 に入射角 θ_m に対する酸素分子の ionomer 表面への吸着確率を示す。それぞれの線は入射エネルギー $T_{in}=150, 300, 450, 600 \text{ K}$ の時の結果を示す。入射エネルギー T_{in} の増加に伴って、吸着確率が減少していることが分かる。このことから入射エネルギーの高い酸素分子は、ionomer 表面とあまり適応せず、ある程度入射時のエネルギーを維持したまま反射していると考えられる。また、入射角 θ_m が増加するに従って、吸着確率も増加しており、表面への吸着には表面法線方向のエネルギーが大きく寄与していると考えられる。しかし、 $T_{in}=450 \text{ K}$ の場合のみ異なった傾向が見られる。これは酸素分子を入射させる試行回数が不足していることによるものと考えられる。

4. 結言

本研究では分子動力学法を用いて、PEFC 触媒層 ionomer 表面における酸素分子の散乱現象の解析を行った。その結果、入射エネルギーの増加に従って、酸素分子の ionomer 表面への吸着確率は減少し、また入射角の増加に伴い吸着確率が増加する傾向にあることが分かった。今後は計算系の精度を検証するとともに、膜厚や含水率依存性、および気体分子と表面とのエネルギー、運動量交換を表す適応係数などを求める。

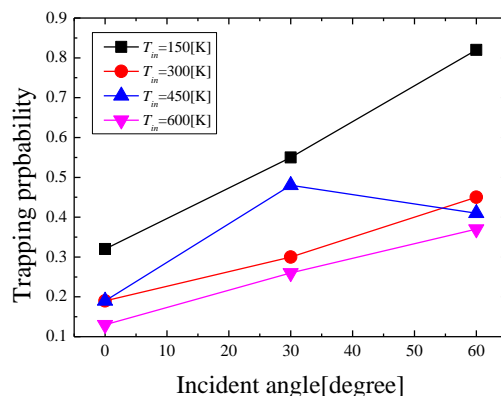


Fig. 3 Trapping probability of oxygen molecule on ionomer surface.

謝辞

本研究は、NEDO プロジェクトの助成のもとに行われたものである。また本研究の計算は東北大学流体科学研究所のスーパーコンピュータシステムを用いて行われたものである。それぞれここに記して謝意を表す。

参考文献

- (1) I. Kinefuchi, J. Oyama, K. Yokoyama, N. Kubo, T. Tokumasu, Y. Matsumoto, "Direct Simulation Monte Carlo Analysis of Gas Transport in Microporous Structure Based on X-Ray computed Tomography", *ECS Trans.*, 58 (2013), pp. 71-78.
- (2) 柁淵, 寺尾, 大山, 徳永, 横山, 久保, 井上, 河瀬, 徳増, 原由佳, 原徹, "実形状データに基づく固体高分子燃料電池触媒層内の気体輸送解析", 第 54 回電池討論会, (2013)
- (3) T. Mabuchi, T. Tokumasu, "Effect of Bond State of Water on Hydronium Ion Mobility in Hydrated Nafion Using Molecular Dynamics Simulation", *J. Chem. Phys.*, 141 (2014), 104904
- (4) S. S. Jang, V. Molinero, T. Cagin, and W. A. Goddard, "Nanophase-Segregation and Transport in Nafion 117 from Molecular dynamics Simulations: Effect of Monomeric Sequence", *J. Chem. Phys.*, 108 (2004), pp. 3149-3157.
- (5) L. Dutkiewicz, R. E. Johnson, A. Vertes, R. Pedrys, "Molecular Dynamics Study of Vibrational Excitation Dynamics and Desorption in Solid O_2 ", *J. Chem. Phys.*, 103 (1999), pp. 2925-2933.
- (6) S. Banerjee, M. Liu, and R. E. Johnson, "Molecular dynamics study of low energy cascades in solids: desorption from solid molecular oxygen", *Surface Science Letters*, 255 (1991), pp. 504-508.
- (7) T. Ohmori, Y. Kimura, "Anomaly of the temperature dependence of the diffusion of oxygen in supercritical water", *J. Chem. Phys.*, 116 (2002), pp. 2680-2683.