

PEFC 触媒層における酸素拡散機構の分子論的解析 Molecular dynamics study of oxygen transport in catalyst layer of PEFC

- 中内将隆, 東北大, 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, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: mabuchi@tohoku.ac.jp
- 吉本勇太, 東京大, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail: yyoshimoto@fel.t.u-tokyo.ac.jp
- 金子敏弘, 東京大, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail: tkaneko@fel.t.u-tokyo.ac.jp
- 杵淵郁也, 東京大, 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.ac.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, Japan
- Takuya Mabuchi, Tohoku University, Sendai, Miyagi, Japan
- Yuta Yoshimoto, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan
- Toshihiro Kaneko, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan
- Ikuya Kinefuchi, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan
- Hideki Takeuchi, National Institute of Technology Kochi College, Nankoku, Kochi, Japan
- Takashi Tokumasu, Tohoku University, Sendai, Miyagi, Japan

The oxygen gas transport in the catalyst layers (CLs) is one of the key factors for high power operation of polymer electrolyte fuel cells. To explore the oxygen transport mechanism in the CLs, the oxygen gas transport in slit nanopore composed of ionomer thin film has been investigated using molecular dynamics simulations. The diffusion coefficient of oxygen molecules at different pore size and water contents are calculated. The increase of oxygen diffusivity depending on the pore size indicates the increase of the contribution of oxygen diffusion in gas phase. It was found that the oxygen diffusion coefficient decreases as the water contents increase. This result suggests that the adsorption and desorption processes on the ionomer thin film considerably affect the oxygen diffusion in the CLs.

1. 緒言

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cells: PEFCs)の発電効率は電池内部の物質輸送に大きく依存している。特に高電流密度運転においてはカソード側酸素輸送抵抗による電圧損失が指摘されており、白金触媒への適切な酸素供給が求められている。カソード側では酸素はセパレータ、ガス拡散層、撥水層、触媒層を透過し白金触媒へと供給されるが、特に触媒層内部での酸素輸送抵抗が指摘されている。触媒層は白金担持カーボンによる微細多孔体構造となっており、表面をアイオノマーと呼ばれる厚さ数 nm の高分子電解質膜が覆っている。触媒層空孔内の酸素輸送は細孔径と気体分子の平均自由行程が同程度となっているため、気体分子の固体壁面における挙動が流れを決定する Knudsen 拡散による寄与が報告されている¹⁾。また、多孔体構造中の気体輸送では細孔径が数 nm 程度まで小さくなった場合では、気体分子が細孔表面に吸着した後に壁面に沿って拡散をする表面拡散が輸送に寄与するようになる²⁾。我々はこれまでに分子動力学(Molecular Dynamics: MD)シミュレーションにより、酸素分子がアイオノマー薄膜表面に衝突した際に、含水率によって表面上への吸着のしやすさが異なる傾向にあることを明らかにしており³⁾、この結果より酸素分子がアイオノマー薄膜表面上を拡散および散乱を繰り返すことで触媒層空孔内を輸送していると考えられる。PEFCs の高効率化に向けた正確な触媒層空孔内における酸素分子輸送現象の解明には、このような表面拡散現象を含んだ包括的な分子輸送現象について理解する必要がある。

本研究では、触媒層細孔内における分子レベルでの酸素拡散機構を明らかにすることを目的とする。そこで MD シミュレーションにより、アイオノマー薄膜によって形成された流路内を酸素が拡散する系を構築し、流路内での酸素拡散現象について解析を行った。

2. 計算手法

本研究では触媒層細孔内部での酸素拡散現象を模擬するために、アイオノマー薄膜でスリット形状の流路を作成し酸素輸送現象のシミュレーションを行った。図 1 に計算系を示す。アイオノマー薄膜の形成のために、アイオノマー薄膜は等価質量が約 1100 の Nafion[®]、溶媒分子から構成している。溶媒分子は H₃O⁺ と H₂O を用いており、H₃O⁺ を Nafion 側鎖の親水基 SO₃⁻ と同数配置することにより、系内の総電荷を 0 とした。H₂O の数は含水率 λ によって決定した。ここで、含水率 λ は系内の SO₃⁻ の数に対する溶媒分子の数の比を表しており、本研究では $\lambda = 3, 7, 11, 14$ の条件で計算を行った。Nafion の分子モデルには DREIDING force field、水分子およびヒドロニウムイオンには F3C モデルを用いた。計算系の作成方法は以下の通りである。まず 3 次元周期境界内に 8 本の Nafion 鎖および溶媒分子をランダムに配置させた。次に、z 方向より仮想壁を用いてアイオノマー薄膜をバルク膜の密度と等しくなるまで圧縮した。この仮想壁は Lennard-Jones ポテンシャルの斥力項のみを持つものとした。その後アイオノマー薄膜の温度および圧力を制御することでアニーリング処理を行った。温度変化によるアイオノマー薄膜の密度変化が十分に小さくなった際、平衡状態に達したと判断し、緩和計算を終了させた。緩和計算後に仮想壁を上下に離し、系内に真空領域を作成した。真空領域の大きさはアイオノマー薄膜の界面位置から決定し、流路幅 $h/2 = 12 \text{ \AA}, 24 \text{ \AA}$ とした。真空領域に初期速度を与えた酸素分子 100 個をランダムに配置し、100 ps 間緩和計算を行った。その際、触媒層空孔内における酸素の希薄さを再現するために、酸素分子間の相互作用は計算していない。図 1 に示すように計算領域中央にアイオノマー薄膜が配置されている構造となっているが、周期境界条件の掛かった真空領域中を酸素分子が拡散するため、酸素分子にとっては z 方向上下にアイオノマー薄膜があるスリット形状流路となる。これにより、酸素分子はアイオノマー薄膜と衝突を繰り返しながら

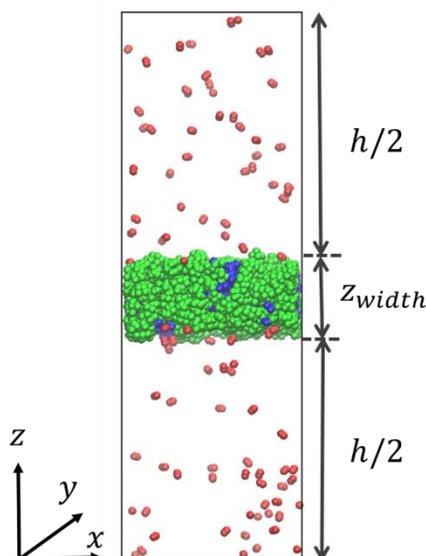


Fig. 1 Simulation system for evaluating oxygen diffusion in slit nanopore composed of the ionomer thin film.

流路内部を拡散する。時間刻み 1 fs で 10ns 間計算を行い、酸素分子の拡散性を評価した。

3. 結果と考察

本計算ではアイオノマー薄膜界面位置を密度分布から定義することで、流路幅を決定した。図 2 にアイオノマー薄膜と酸素分子の膜厚方向の密度分布を示す。図より、酸素分子の密度分布がアイオノマー薄膜の界面でピークを持っており、酸素分子がアイオノマー薄膜表面で吸着していることがわかる。求めたアイオノマー薄膜の密度分布について密度分布関数をフィッティング⁽⁴⁾することで、界面位置を決定した。

定義した流路幅および含水率が酸素輸送に与える影響を明らかにするため、酸素の拡散係数を計算した。図 3 に各流路幅における拡散係数の含水率依存性を示す。スリット形状流路における拡散性として x - y 方向の拡散係数を計算している。図より、流路幅が増大すると酸素の拡散性が上昇していることがわかる。これはアイオノマー薄膜から離脱し、気相中を拡散する酸素分子が相対的に増加した結果、拡散性が上がっていると考えられる。また、どちらの流路幅においても含水率が増加するにつれ拡散係数が小さくなる傾向にある。酸素分子は高含水率のアイオノマー薄膜では低含水率の場合に比べ表面に吸着しやすいこと⁽⁵⁾から、アイオノマー薄膜表面への吸着により酸素拡散が抑制されていると考えられる。

4. 結言

本研究では、触媒層空孔内の酸素拡散現象を明らかにするために、アイオノマー薄膜によって構成されたスリット形状流路内での酸素拡散性を分子動力学シミュレーションにより解析した。アイオノマー薄膜の平板方向の密度分布より界面位置を定義し、異なる流路幅、含水率において酸素の拡散性への影響を評価した。流路幅が大きくなると気相中を拡散する酸素の割合が増加し、拡散性が増加する傾向が確認された。また、アイオノマー薄膜の含水率が増加すると流路幅によらず拡散係数が小さくなることが明らかとなった。高含水率のアイオノマー薄膜表面では酸素分子が吸着しやすいことから、表面における吸着分子が酸素の拡散性を抑制していることを明らかにした。

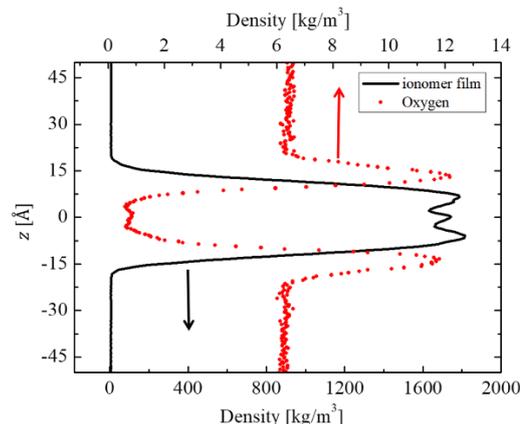


Fig. 2 Density distribution of the ionomer thin film and oxygen molecules along the z direction.

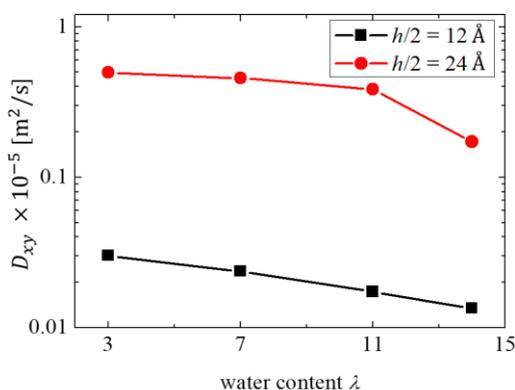


Fig. 3 Oxygen diffusion coefficients for different pore size as a function of water contents.

謝辞

本研究は NEDO(国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構)の助成および JSPS 科研費 17J03728 の助成のもと実施されました。また本研究の計算は、東北大学流体科学研究所の次世代融合研究システムを用いて行われました。関係各位に熱く謝意を表します。

参考文献

- (1) Becker, J., Wieser, C., Fell, S. and Steiner, K., "A multi-scale approach to material modeling of fuel cell diffusion media", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 54 (2011), pp. 1360-1368.
- (2) Choi, J., Do, D. and Do, H., "Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001), pp. 4005-4031.
- (3) Masataka, N., Takuya, M., Takuma, H., Yuta, Y., Ikuya, K., Hideki, T., and Takashi, T., "Gas-Surface Interaction Study of Oxygen Molecules on Ionomer Surface in Catalyst Layer", *ECS Trans.*, 80 (2017), pp. 197-203.
- (4) Gota, K., Shu, T., and Yoichiro, M., "Local and Instantaneous Definition of Liquid-Vapor Interface at the Microscopic Scale" *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B*, 73 (2007), pp. 118-125.