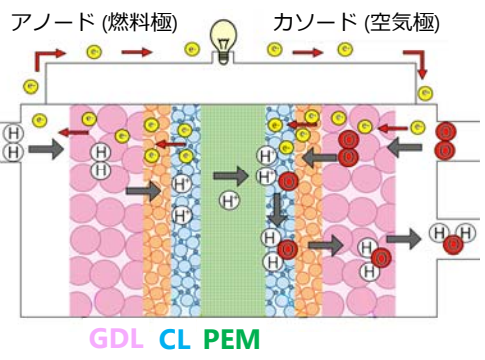
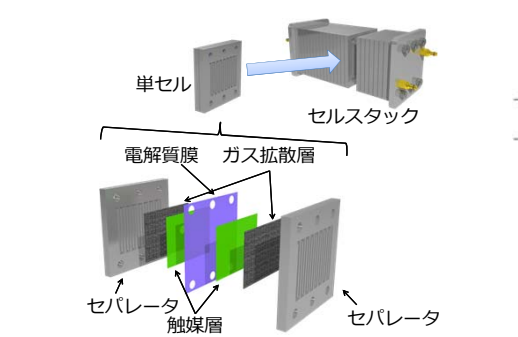


ポスターの内容や研究室についてご質問がございましたら、下記のURL(Zoom)までお越しください。
<https://zoom.us/j/99787169802?pwd=aUVDY25CczF2V05HYXRUVk5VU2FRZz09>

本研究分野では、電池内部で生じているナノスケールの流動現象を解明し次世代の電池の設計に役立てることを目指して研究を行っています。

固体高分子形燃料電池



ガス拡散層 (GDL)
 水素や酸素をCLへ拡散させる
 カソード側では生成水を排出する

触媒層 (CL)
 触媒反応が生じる
 アノード側: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
 カソード側: $2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

高分子電解質膜 (PEM)
 水素イオンの通り道となる
 電子を通さない

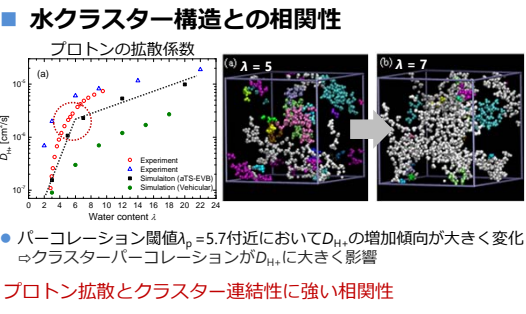
高分子膜のプロトン輸送現象

2種類のプロトン輸送機構
Vehicular機構
 オキシニウムイオン(H_3O^+)として移動

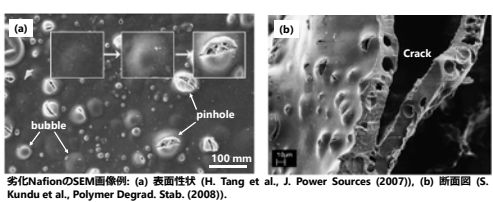
Grotthuss機構 (ホッピング)
 H_2O 分子がプロトン伝導を媒介

高分子電解質膜(Nafion®)
 主鎖 (疎水性) / 側鎖 (親水性) / 親水基 / 水クラスター

ナノクラスターが不均一に形成
 水素結合ネットワーク中をプロトンが移動
ナノスケールの構造がプロトン輸送に大きく影響



膜劣化が及ぼす影響



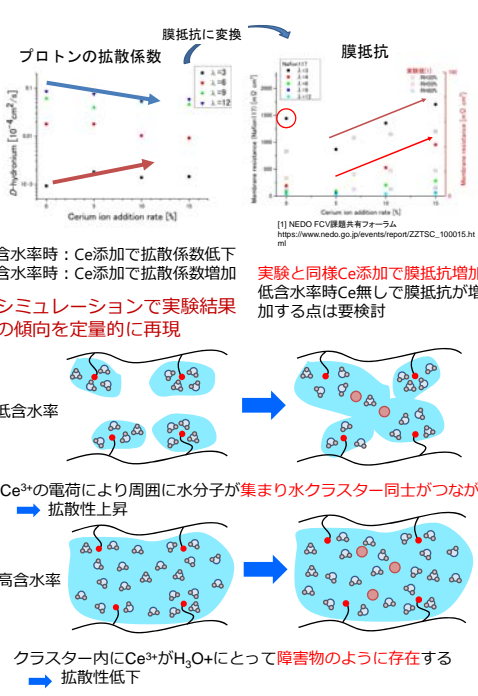
化学的劣化
 触媒の影響: $H_2 + O_2 \rightarrow 2HO\cdot$
 不純物の影響: $H_2O_2 + M^{2+} \rightarrow HO\cdot + OH^- + M^{3+}$

劣化抑制種(Ce³⁺)混入が及ぼす影響
 熱 / 化学 / 機械

高含水率時: Ce添加で拡散係数低下
 低含水率時: Ce添加で拡散係数増加

期待される結果
 劣化した電解質膜では、鎖の短い高分子や生成物が膜内部の水の分布に影響を与え、輸送特性の低下を引き起こすことが期待される

劣化抑制種(Ce³⁺)混入が及ぼす影響



触媒層内の物質輸送現象

プロトン輸送
 PEM / CL / GDL
 アイオノマー (4-10nm) 内をプロトンが輸送されるため薄膜、界面に起因した輸送特性が見られる

酸素透過

アイオノマー = 高分子(Nafion) + 水分子
 役割:
 1. プロトンを輸送する
 2. 酸素を透過させる

白金表面上アイオノマーにおける酸素透過性の含水率(λ)依存性を評価

空孔内の酸素輸送

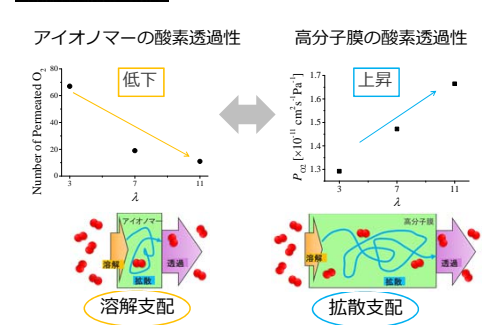
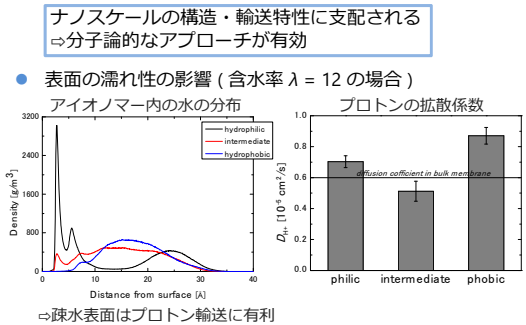
原子・分子レベルの輸送解析が必要

相対湿度、アイオノマーの吸水率、表面の濡れ性、膜厚、表面のアイオノマーによる被覆率

ナノスケールの構造・輸送特性に支配される
 ⇒分子論的なアプローチが有効

白金表面上アイオノマーにおける酸素透過性の含水率(λ)依存性を評価

表面散乱現象の解析
 入射条件、アイオノマー構造反射特性を評価
 表面のラフネスにより等方的な散乱、表面分子種によって異なる散乱過程



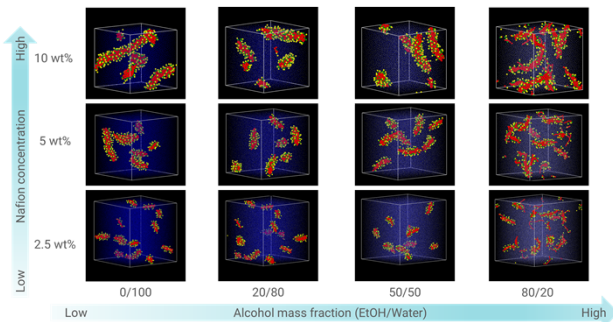
微小流路における酸素輸送解析
 アイオノマーによる流路内の拡散性を評価
 散乱現象の知見を基に輸送機構を解明
 散乱、表面拡散、気相中の輸送を評価
 ⇒表面拡散による輸送抵抗が影響
 ⇒アイオノマー構造の輸送への影響解明

ポスターの内容や研究室についてご質問がございましたら、下記のURL(Zoom)までお越しください。
<https://zoom.us/j/99787169802?pwd=aUVDY25CczF2V05HYXRUVk5VU2FRZz09>

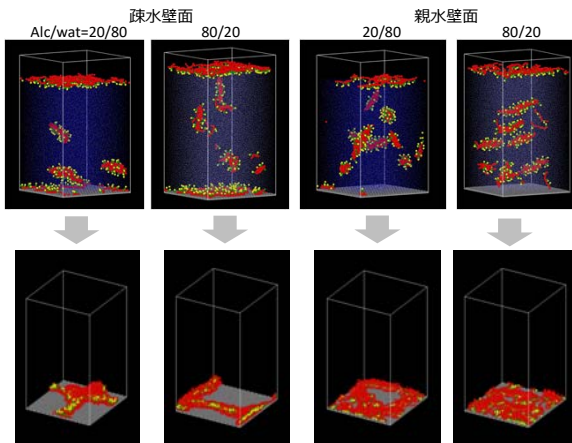
触媒層形成プロセス

■ 乾燥過程 (蒸発・凝縮・沈降) における凝集プロセス

■ 触媒インク内部のアイオノマー凝集状態

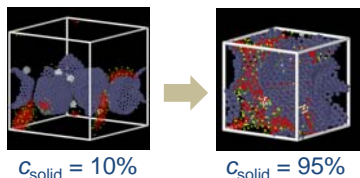


- アルコール比大 ⇒ アイオノマーが分散して存在
- アイオノマー濃度大 ⇒ 大きなバンドル構造を形成

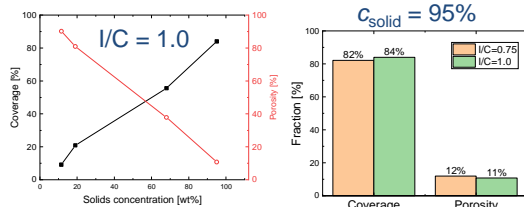


- 疎水壁面では、主鎖が壁面に吸着 (側鎖は上向き) し、層状の凝集体を形成 (被覆率小・厚さ大)
- 親水壁面では、側鎖が下向きで壁面に吸着し、比較的均一に分布 (被覆率大・厚さ小)

■ 固形分の影響



被覆率と空隙率 (初期条件Alc/wat=20/80)



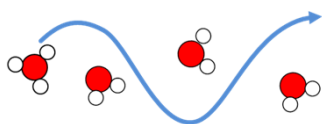
- 固形分濃度増加に伴い被覆率は増加、空隙率は減少
- I/C 比の被覆率および空隙率への影響は小さい

本技術により構造制御に有効な因子の絞り込みを容易にすることが可能に

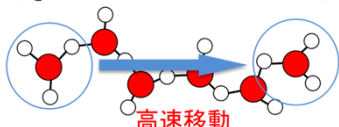
プロトンホッピング

■ 2種類のプロトン輸送機構

• Vehicle Mechanism (H_3O^+ イオンが直接移動)



• Grotthuss Mechanism (H_2O 分子がプロトン伝導を媒介)

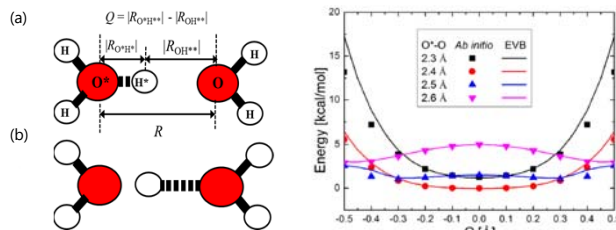


$$D_{H_3O^+} \approx 0.9 \sim 1.0 \Leftrightarrow D_{H_2O} = 0.23 (\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$$

古典分子動力学法ではVehicle機構は再現できるが、結合の解離・再結合 (化学反応) を伴うGrotthuss機構は再現できない

■ EVB法 (empirical valence bond 法)

分子動力学法の範疇でホッピング (化学反応) を再現することが可能



プロトンホッピングを再現するポテンシャルは量子化学計算の結果を以下の式でフィッティングすることで求める

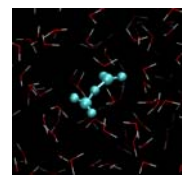
$$V_{ad} = \frac{(V_i + V_f) - \sqrt{(V_i - V_f)^2 + 4\Lambda(Q, R)^2}}{2}$$

調節関数

V_i はクラスター形成時の状態(a)のエネルギー
 V_f はクラスター形成時の状態(b)のエネルギー

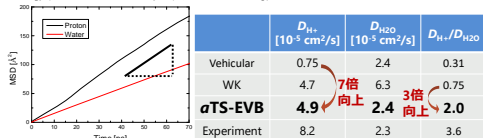
■ 水溶液中におけるプロトンの輸送特性

- 255 H_2O , 1 H_3O^+ (α TS-EVB model)
- 1 Cl⁻ (文献値*)
- 温度 $T = 298.15, 320, \text{ and } 340 \text{ K}$
- 圧力 $P = 1 \text{ atm}$
- 時間ステップ $\Delta t = 1 \text{ fs}$



Ensemble	Purpose
NPT (1 ns)	平衡状態の構築
NVE (1 ns)	構造・輸送特性の評価 (実験およびWKモデルとの比較・検証)

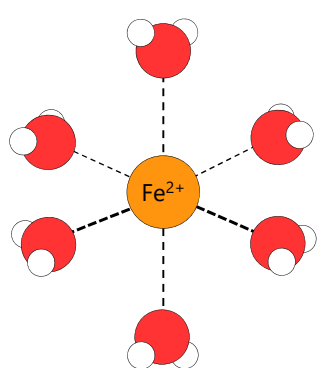
実験値・WKモデルとの比較



- Grotthuss機構によって D_{H^+} は大きく向上
- 実験値と比較すると、 D_{H^+} は約40%低い
 ⇒ 特に、分極効果を考慮していないことが要因であると考えられる (今後の課題)

誘起双極子を考慮したモデル

■ 金属イオンの配位構造



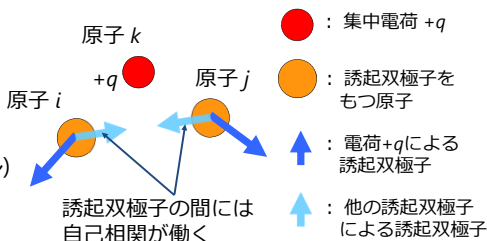
水中の遷移金属イオンは水分子を配位子とした錯体構造を形成

従来のイオンモデル: 点電荷と斥力(L-Jポテンシャル)

新しいイオンモデル: 誘起双極子により相互作用の異方向性を考慮したモデル

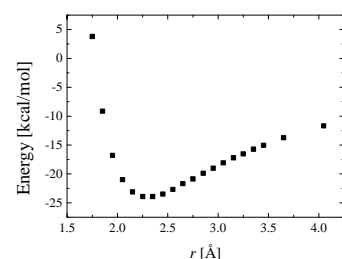
錯体の立体構造を再現

■ 誘起双極子の計算



系のエネルギーを保つため
 計算ステップごとに誘起双極子を収束させる

■ 量子化学計算を用いて相互作用パラメータを決定



$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 錯体の Fe^{2+} と H_2O 間のポテンシャル
 J. Chem. Theory Comput., 2013, 9, 3062