

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：電極二相界面のナノ領域シミュレーション

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

池庄司 民夫 ((独)産業技術総合研究所 研究部門長)

主たる共同研究者

杉野 修 (東京大学 物性研究所 准教授)

森川 良忠 (大阪大学 産業科学研究所 准教授)

岡本 稔治 (日本電気(株)ナノエレクトロニクス研究所 主任研究員)

香山 正憲 ((独)産業技術総合研究所 上席研究員)

兵頭 志明 ((株)豊田中央研究所 研究室長)

3. 研究内容及び成果

本研究では、電気化学系の基本である電流・電位曲線を決める電極反応、電極表面、電解質膜などについて、電場などが存在するより現実に近い条件下でナノ領域の第一原理シミュレーションを行う方法を、新たに開発して、固体高分子形の水素燃料電池に適用した。電極上での電子移動反応、電極表面ナノ構造、電解質膜内のプロトン移動、ナノからマクロへの階層的なシミュレーションについて、以下の成果を得た。

(1) 電極上での電子移動反応

電位の制御された電極上で起こる電子移動反応を第一原理的にシミュレーションするために有効遮蔽体(ESM)法という新しい方法を提案した。この方法を第一原理分子動力学計算コードSTATEに組み込んで燃料電池の水素極に適用し、水素発生の第一段の電子移動反応であるフォルマー過程の有限温度でのシミュレーションに成功した。このことにより、電極表面上での電子移動、電極表面構造と電気化学的反応の様相について明確な描写が得られた。例えば、電極上における水の配向とその電位依存性、ヒドロニウムイオンの移動、電子移動におけるヒドロニウムイオンの電子軌道のエネルギー変化とそれへの電子移動、電子移動反応後の水分子の動的挙動(溶媒分子の再配向)などを分子レベルで明らかにした。

燃料電池の実際の開発では酸素極が問題になっているが、これに対してもバルク白金や白金ダイマーの電極としての挙動を第一原理分子動力学計算から明らかにした。

(2) 電極表面ナノ構造

燃料電池の電極は、カーボン上に白金などの金属微粒子を担持した複雑な構造をしているが、そのような系をシミュレーションする方法も提案している。まず、分子軌道計算で、Dipped Adcluster Model (DAM)法を改良して、電場をかけた場合と等価な電子の化学ポテンシャルを規制した計算結果が得られるようにした。これは酸素極や水素極の反応に対して電位依存性の計算だけでなく、電極微粒子のサイズ依存性にも適用できる。厳密な速度論のパラメータはESMを使った第一原理分子動力学計算が必要であるが、簡便に反応性や電位依存性を求めるには、この方法が適している。

担体効果を見るために、Ptクラスター/grapheneやAuクラスター/grapheneなどの界面系の第一原理計算を行い、界面の結合(吸着)エネルギーや電子構造の分析、触媒活性の解析を行った。

カーボン上のPt微粒子がどのようなサイズ分布を持ち、それがどのように変化するかをシミュレーションするメソスコピックなPhase-Field法を用いる方法も提案している。その方法により、前記の界面系の第一原理計算で得た

パラメータを用いて、Pt微粒子の成長・消滅過程がシミュレーションで得られた。

(3) 電解質膜内のイオン移動

固体高分子形燃料電池ではプロトン選択性電解質膜としてナフィオンなどのフッ素系の膜が用いられているが、プロトンがどのようにして膜中を移動するかについて、その分子オーダーの描像は不明確であった。そこで、スルホン基4個と高分子鎖を含む大規模な第一原理分子動力学計算を適用して、プロトンの動きを見た。均一電場を掛ける方法を使って、電解質膜中のプロトン伝導、水輸送の詳細を把握した。すなわち電解質膜中で、プロトン伝導は結合の組み替えを伴うグロタス機構で進むが、水含有量が少ないと水の水素結合ネットワークが十分につながっていないので、プロトンが実質的には移動できず、伝導率が極端に減少する。このような大規模計算により初めて、電解質膜中のプロトンの動きを明確にした。

また、拡散方程式版の格子ボルツマン法(LBM)を使用するメソスケールのシミュレーションスキームも開発し、ローカルな拡散係数を使って、膜の伝導チャンネルの伝導度を得た。

(4) ナノからマクロへの階層的なシミュレーション

燃料電池の電流電位曲線は、第一原理から ESM第一原理分子動力学計算あるいは拡張DAM法で交換電流密度を求め、Phase Filed法で白金電極の形状を決め、プロトンの伝導度を第一原理分子動力学計算とLBMで求め、次に マクロな拡散・流動問題を解く、の順に進めることで得られるが、の部分については、3次元電気化学シミュレーション法を開発した。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本研究課題は研究期間が3年半であり、主要な成果が最後の1年でまとまったので、既報としては16報であるが、インパクトの高い雑誌に発表されている。招待講演は、39件あり、成果の高さとその燃料電池などへの適用の期待がわかる。一般の学会発表では、ポスターでなく口頭発表に選定されるが多かったのは、このシミュレーション研究の質の高さを示している。シミュレーションの対象がすでに知られている材料や反応であり、特許としての新規性が少ないので、特許出願は難しいと思われるが、今後の積極的な特許出願の意欲に期待したい。

研究成果としてはこれまでにないリアルなシミュレーションを可能として、いくつかの特筆すべき成果がでていいる。例えば、電極表面上での電子移動のESMによる第一原理シミュレーションは、地球シミュレータなどの大型コンピュータを必要としているが電気化学系の特徴である電位規制を取りこんだ世界で初めてのシミュレーションであり、非常に評価できる。このような厳密な手法だけでなく、拡張DAM法のように簡便かつ精度の高い方法も提案していることは、現場の材料開発を考えた時に意義がある。

さらに、ナフィオンのシミュレーションでは、膜設計に必要な含水率とプロトンの挙動との関係がわかり、高く評価できる。また、燃料電池開発でネックになっている酸素極、白金微粒子の経年変化や寿命等の問題にも寄与する知見や新規手法が得られている。これらを総合して、現実の燃料電池の電位・電流曲線を得るスキームを示したことは、本研究が燃料電池開発に大きく寄与することを表している。

4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究で得られた電極反応の第一原理シミュレーションの新たな手法は、これまでにないリアルなシミュレーションを可能としたので、今後の燃料電池の電極材料探索に大きく貢献することが期待できる。また、Li電池や、メッキ、エッチング、電解合成など他の電気化学系の関わる研究や技術開発にも有効であり、今後が期待できる。電気化学系以外にも半導体素子などの電場のかかる系にも有効で、幅広い応用が期待でき、すでにいくつか

の研究は始まっている。

電解質膜のナフィオンのシミュレーションは、より現実に近い問題であり、プロトンの挙動について多くの情報が得られ、今後の新たな電解質膜の開発に寄与できる。

以上のような燃料電池を通してのエネルギー問題の解決への貢献以外にも、元素戦略あるいは希少金属問題の一つとして燃料電池の白金量の削減あるいは代替が緊急の課題としてあるが、本プロジェクトでの反応機構の詳細な解析から、なぜ白金がいいのかがわかり、その削減あるいは代替元素への手がかりが得られる。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本研究の成果は、第一原理計算の方法論、表面反応、界面、電池系への適用について世界でトップクラスの研究者が集まって、日々意見交換しながら初めて得られたものである。すなわち、電池系への適用で種々の計算と情報をもとに、新たな方法を開発し、それを表面・界面という電気化学反応場に適用している。

このような成果をもとに、世界の最先端の研究者を招聘して国際シンポジウムを他領域と合同で開き、新たな電気化学の道とそれの燃料電池などの現実系への適用が拓けることを期待したい。