

高分子電解質膜内におけるプロトン輸送および水クラスター構造特性の 分子論的解析

Molecular Dynamics Study of Proton Transport and Water Cluster Properties in Polymer Electrolyte Membranes

- 馬渕拓哉, 東北大, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: mabuchi@nanoint.ifs.tohoku.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
Takuya Mabuchi, Tohoku University, Japan
Takashi Tokumasu, Tohoku University, Japan

The effects of water cluster structures on proton transport properties have been studied using reactive molecular dynamics simulations. The proton transport properties in terms of diffusion coefficient and proton pathway have been evaluated in the two hydrophilic cluster structures (i.e., the cylinder model and the lamellar model) that are the most typical proposed morphological models in polymer electrolyte membranes. The diffusion coefficients in each dimension are calculated and correlated with the cluster size as well as the type of cluster models. It is found that the proton diffusion coefficients strongly depend on the cluster model and its size. The proton distributions are also investigated to elucidate the proton pathway in each cluster model. Our simulation results provide insight into quantitative information about the water cluster structure dependence of the proton transport properties at an atomic level.

1. 緒言

近年, 原子力や化石燃料に替わる代替エネルギーとして水素エネルギーへの期待が高まっている. 固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) も水素を利用した高効率なエネルギー変換装置として, 多くの研究・開発が行われている. PEFC では, 特に高電流密度領域において電解質膜内のプロトン輸送が PEFC の発電効率を支配しており, プロトン輸送の高効率化が PEFC の本格的な普及に向けて非常に重要となる. しかしながら, プロトン輸送特性は分子レベルでの構造や輸送機構に大きく起因するため, マクロスケールの理論を用いた従来型的手法では解析が困難である¹⁾. そこで本研究では, これら高分子膜内における水・プロトンの輸送特性をナノスケールでの原子・分子の動きに注目し, 分子動力学法により解析を行った.

2. 計算手法

本稿では, クラスター構造のプロトン伝導への影響を調査するために, X 線小角散乱 (SAXS) および中性子小角散乱 (SANS) 実験より提唱されている代表的な水クラスター構造であるシリンダー構造およびラメラ構造²⁾を模擬し, プロトン輸送現象のシミュレーションを行った. 高分子電解質膜として EW=1100 の Nafion を適用し, 溶媒分子は H_3O^+ と H_2O を用いた. H_3O^+ を Nafion 側鎖の親水基 SO_3^- と同数配置することにより, 系内の総電荷を 0 とした. H_2O の数は, 含水率 $\lambda=7$ に一致するように設定した. ここで, 含水率 λ とは SO_3^- の数に対する溶媒分子の数で, $\lambda = N_{\text{H}_3\text{O}^+\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{SO}_3^-}$ で表わされる. Nafion モデルは DREIDING force field³⁾, 水分子およびオキソニウムイオンには aSPC/Fw モデル⁴⁾を用いた. さらに, プロトンの輸送現象を厳密に取り扱うために, 古典 MD 法に empirical valence bond (EVB) 法⁵⁾を導入し, Grotthuss 機構⁶⁾を取り扱うことを可能とした. シリンダー構造の半径およびラメラ構造の厚さは, 実験報告を参考に 0.5 nm から 1.7 nm および 0.6 nm から 1.6 nm の間でそれぞれ変化させた. 計算手順を以下に示す. まず, Nafion 鎖を 3 次元周期境界条件の系内に任意の水クラスター構造 (シリンダー, ラメラ) になるように配置した溶媒分子の周囲にランダムに配置させた. このとき, クラスター構造の大き

さに応じて系内の Nafion 鎖の本数は 10, 30, 100, 3000 と変化させている. 次に, 溶媒分子を固定し, Nafion 分子を緩和させた. その後, 溶媒分子の拘束条件を解除し, Nafion の主鎖分子を固定することで, 水クラスター構造を崩さずに NVT 一定で溶媒分子を緩和させた. このとき, ホッピング現象はまだ考慮していない. アニールング後, ホッピング現象を考慮し, 追加で 200 ps 間の緩和を行い, その後 NVT 一定で 2 ns の間, 0.1 ps 間隔で全原子の位置を記録した. ここで, N は分子数, V は系の体積, P は圧力, T は温度, E は全エネルギーを示す. 図 1 にアニールング後に出力した本計算における各クラスター構造のスナップショットを示す.

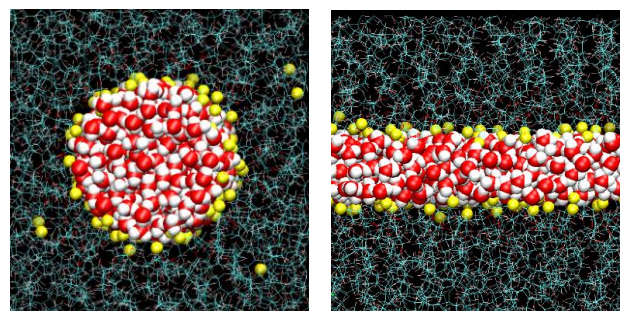


Fig. 1 Left part: snapshot of the cylinder model (x-y plane); the axis of the cylinder is on the z direction. Right part: snapshot of the lamellar model (x-z plane); the thickness of the lamellar is on the z direction. Red spheres and white spheres represent the oxygen atoms and the hydrogen atoms for solvent molecules, respectively. Yellow spheres and green lines represent the sulfur atoms and the rest of Nafion atoms, respectively.

3. 結果と考察

各クラスター構造およびサイズにおけるプロトンの平均二乗変位を計算することで拡散係数を算出し, プロトン輸送特性のクラスター構造依存性について解析を行った. 図 2 に, 各クラスター構造における拡散係数のサイズ依存性を示す. シリンダー構造は z 方向の 1 次元, ラメラ構造は x-y 方向の 2 次元の平均値をそ

それぞれプロットした。図より、半径 0.8 nm のシリンダー構造および厚さ 0.9 nm のラメラ構造において拡散係数がピークを持っていることがわかる。また、いずれのクラスターサイズにおいても、ランダム構造の Nafion 膜における拡散係数 ($\sim 0.23 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) よりも高いことが示され、水分子を一箇所に集めることで効率よくプロトンを輸送できることが示唆された。

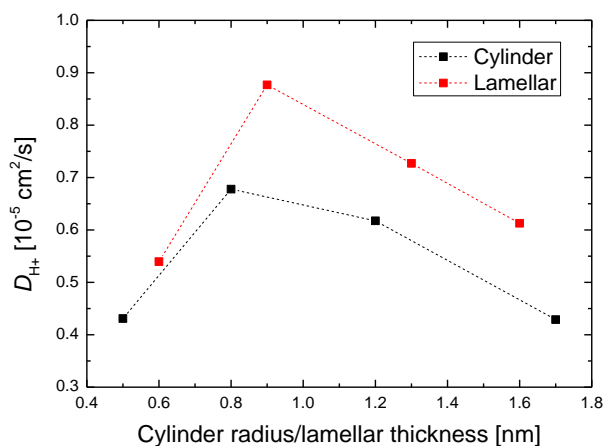


Fig. 2 Proton diffusion coefficients for different water cluster models as a function of cylinder radii and lamellar thicknesses.

これらクラスター構造の違いがプロトン輸送に与える影響をより詳細に調査するために、プロトン輸送経路について解析を行った。図3に各クラスター構造およびサイズにおけるプロトンの確率分布を示す。シリンダー構造に関しては中心から半径方向 r 、ラメラ構造に関しては中央から厚さ方向 d に分布を計測した。その結果、いずれの構造においてもスルホ基が配位している水クラスターの表面に多く分布していることがわかる。しかしながら、拡散係数でピークを持った半径 0.8 nm シリンダーおよび厚さ 0.9 nm ラメラ構造においては、表面のピークは最も小さく、比較的多くのプロトンが中心に分布していることがわかる。これにより、プロトンはスルホ基から受ける影響が小さくなり、拡散性が向上したと考えられる。また、半径 0.5 nm シリンダーは、シリンダー中央にもピークが見られるが、これら中央に存在するプロトンもクラスター半径が小さいが故にスルホ基の影響を強く受けており、その結果拡散性は他のサイズよりも低下したと考えられる。

4. 結言

本研究では、Nafion 高分子電解質膜内部でのプロトン輸送特性を分子動力学法により解析し、プロトン輸送のクラスター構造依存性について評価を行った。クラスター構造にはシリンダーおよびラメラ構造の2種類の代表的なモデルを用いた。プロトン拡散係数のクラスター構造およびサイズ依存性の結果より、本計算の条件では、半径 0.8 nm のシリンダー構造および厚さ 0.9 nm のラメラ構造において拡散係数がピークを持つことが示された。とはいえ、クラスターモデルに関わらず、いずれのクラスターサイズにおいても、ランダム構造の電解質膜よりもプロトン拡散性は高く、水分子を一箇所に集めることで効率よくプロトンを輸送できることが示唆された。各モデルにおけるプロトンの確率分布より、いずれの場合もスルホ基が多く配位している水クラスター表面をプロトンが輸送されていることが明らかとなった。また、拡散係数が最も高かった半径 0.8 nm シリンダーおよび厚さ 0.9 nm ラメラ構造においては、水クラスター表面に入る確率が最も低く、その結果比較的多くのプロトンが中央を移動していることが示唆さ

れた。これにより、プロトンはスルホ基の影響を強く受けず、拡散性が大きく向上したと考えられる。

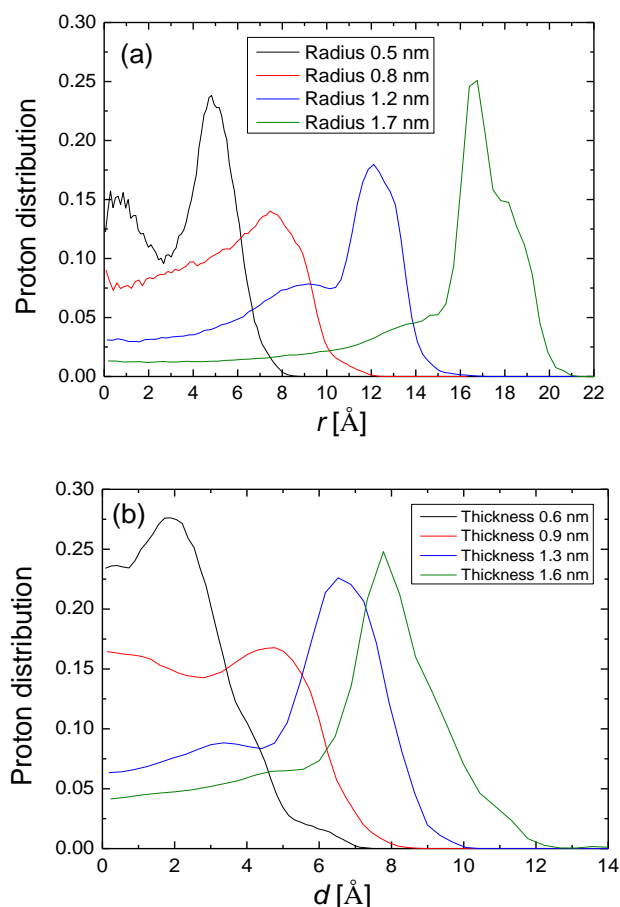


Fig. 3 Probability distributions of the protons in (a) the cylinder model with different radii where r is the distance from the cylinder axis in the z direction, and (b) the lamellar model with different thicknesses (d is the distance from the center of the slab in the z direction).

参考文献

- (1) Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho and X. C. Adroher, *Appl. Energy*, 88 (2011) 981-1007.
- (2) K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, *Nat Mater*, 7 (2008) 75-83.
- (3) T. Mabuchi and T. Tokumasu, *J. Chem. Phys.*, 141 (2014) 104904.
- (4) K. Park, W. Lin and F. Paesani, *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012) 343-352.
- (5) T. Mabuchi and T. Tokumasu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 15 (2015) 2958-2963.
- (6) N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, 244 (1995) 456-462.