

## 炭化水素系イオン交換膜の分子動力学による特性解析

<sup>1</sup>福井大院工, <sup>2</sup>東北大・流体研, <sup>3</sup>福井大院工

○幸田啓太郎<sup>1</sup>, 徳増崇<sup>2</sup>, 福島啓悟<sup>3</sup>

### Molecular dynamics simulations of hydrocarbon-based proton exchange membrane

○Keitaro Kouda<sup>1</sup>, Takashi Tokumasu<sup>2</sup>, Akinori Fukushima<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, University of Fukui, Japan

<sup>2</sup> Institute of Fluid Science, Tohoku University, Japan

<sup>3</sup> Faculty of Engineering, University of Fukui, Japan

#### 【Abstract】

Development of proton exchange membranes used in polymer electrolyte fuel cells is very important to realize hydrogen society. The technological need for the membrane is low cost, thermally stable and good ionic conductivity membrane. For alternative materials, hydrocarbon-based proton exchange membrane is receiving a lot of attention since it is more inexpensive than mainstream fluoride-based proton exchange membrane. Therefore, in this study, we analyze the characteristics of the hydrocarbon-based proton exchange membrane using molecular dynamics simulations. We designed new molecules, benzene sulfonyl sulfonic acid (BSSA), and analyzed its oxonium conductivity by evaluating RDF and MSD. As the results by comparing BSSA with benzene sulfonic acid (BSA), the diffusion coefficient of oxonium ion in BSA was higher than BSSA and better performance for ion conducting.

#### 【序】

燃料電池は水素と酸素を電気化学的に反応させ、発電を行うエネルギーシステムである[1]。固体高分子形燃料電池(PEFC)はイオン伝導性を有する高分子膜(イオン交換膜)を電解質として用いる燃料電池の一種である。イオン交換膜として最も広く使われている DuPont 社の Nafion というフッ素系イオン交換膜は、製造コストがかかることや熱的安定性が低いという懸念があるため燃料電池の普及に対する課題となっている。そのため、今までのフッ素を使ったイオン交換膜と同程度のイオン伝導率を保ったまま低コストで加工がしやすく、かつ熱的に安定で耐久性のある膜構造の開発が求められている。そこでフッ素を使わない炭化水素系のイオン交換膜はより安価に作ることができることから注目されているが、いまだフッ素系高分子膜と同程度のイオン伝導率をもつ膜構造は見つかっていない。そのため本研究では炭化水素系イオン交換膜である benzene sulfonyl sulfonic acid (BSSA) についての特性を評価するため、BSSA の元となった分子である benzene sulfonic acid (BSA) を比較の対象とし、2つの膜構造を研究の対象とする [2]。分子シミュレーションを用いてイオン伝導性に関する解析を行い、結果を比較し評価する。

#### 【計算方法】

Fig.1 に炭化水素系イオン交換膜の構造を示す。両者の違いはベンゼン環とスルホ基の間に挿入された SO<sub>2</sub> 基の有無であり、BSSA は BSA の構造に SO<sub>2</sub> を付け改良した形となっている。イオン交換膜内部においてプロトンは水和した状態でスルホ基の影響を受けて移動している為、プロトンの運動に大きな影響を与える側鎖の一部のみをモデル化し計算を行う。イオン伝導に十分なレベルの水和した状態が必要なため系の中に BSSA(BSA)を 10 個、オキソニウムイオンを 10 個、水分子を 3000 個とした。ま

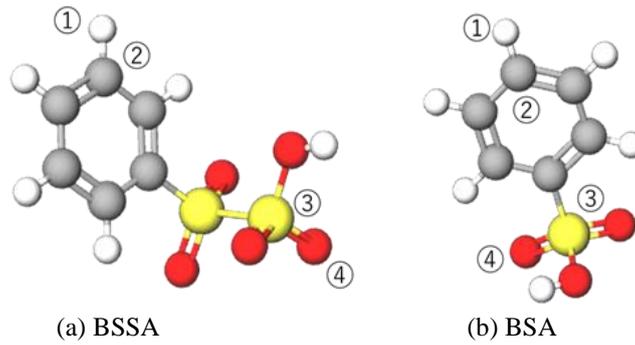


Fig.1 Models used in this study. ①:H, ②:C, ③:S, ④:O

た BSSA(BSA)は全て電離した状態とした。原子間相互作用は Coulomb 力及び Lennard- Jones (LJ) Potential を使用した。LJ potential 及び Coulomb 力のカットオフはともに  $10\text{\AA}$  とした。水分子には SPC/E モデルを使用した。すべての分子を系に加えたあと、圧力  $0.1\text{MPa}$ 、温度  $300\text{K}$  で圧力、温度一定で平衡状態になるまで NPT アンサンブルを用いて計算を進める。その後 NVE アンサンブルで平均二乗変位(MSD)及び動径分布関数(RDF)の計算を行う。すべての計算は LAMMPS を用いて行った。

### 【結果・考察】

最初にオキソニウムイオンの拡散係数を求めた。ただし Grotthus 機構は考慮しない。拡散係数はアインシュタインの関係式を用いて MSD から求める。MSD の結果を Fig.2(a)に示す。オキソニウムイオンの拡散係数はグラフの直線部分の傾きに相当する。そのため  $20\text{ps}\sim 60\text{ps}$  の間のグラフの傾きから拡散係数を算出すると BSSA で  $0.96\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ 、BSA で  $1.04\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$  であった。拡散係数の違いはスルホ基周辺の水構造の違いにあると考えられるので、RDF を用いてスルホ基周辺の水の構造を評価する。RDF の結果を Fig.2(b)に示す。この図は BSSA と BSA についてスルホ基内の S 周りの水分子の分布を RDF によって解析したものである。BSA のピークが高くなっていて、かつその後の下振れが大きい。BSA の水分子の局在化が大きいことがわかる。RDF の結果から BSA のほうが BSSA よりもスルホ基の周りに水分子が局在化しているという結果となった。これは BSA がより親水性があり、分子構造的に水和されやすいことが考えられる。

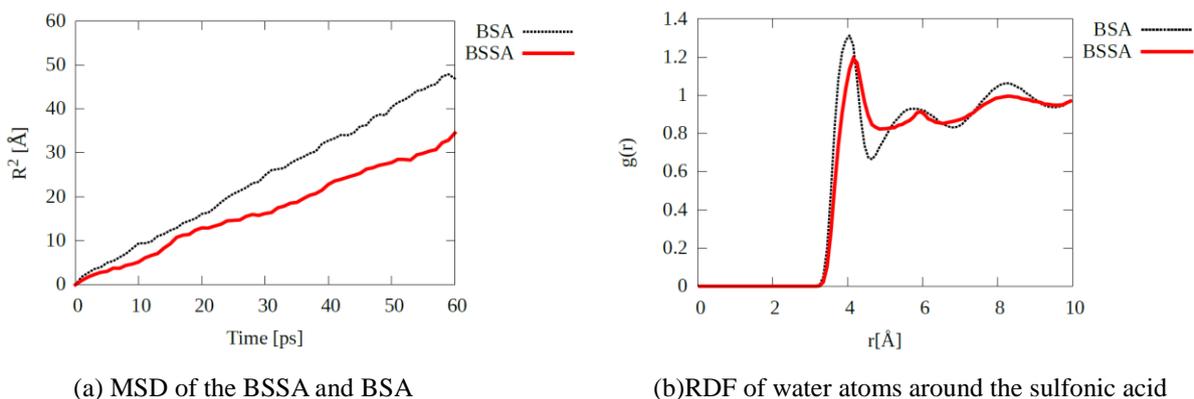


Fig.2 Analysis results of MSD and RDF

### 【参考文献】

- [1] Keiichi Yamamoto, Yusuke Fujita, Eiichi Yasumoto, Yasushi, Sugawara, *Multiscale Simulation for Fuel Cell*, Panasonic Technical Journal Vol.63 No.1 (2017).
- [2] Akinori Fukushima, Hironori Sakai, Takashi Tokumasu, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1121,44-48 (2017)