〔原 著 論 文〕

分子動力学計算による燃料電池用電解質膜の構造と物質透過性に関する研究

川上 智教*¹・下山 直樹*¹・崎山 庸子*²・茂本 勇*¹

(受付 2016 年 5 月 30 日・審査終了 2016 年 8 月 6 日)

(早期公開 2016 年 10 月 13 日・DOI:10.1295/koron.2016-0032)

要 旨 高効率の固体高分子形燃料電池 (PEFC) 開発においては、プロトン伝導性が高く、燃料である水素やメタノールをブロックするのに適した高分子電解質膜が求められる。本研究では、高プロトン伝導度と低メタノールクロスオーバー (MCO) の両立に適した電解質膜の設計指針を得るため、種々の含水率、スルホン化度に設定した SPPO および Nafion[®] を対象として、分子動力学計算を実施し、ポリマー構造とポリマー中のプロトン、水、メタノールの拡散メカニズムを解析した。その結果、高スルホン化度の SPPO の含水率を抑制することにより、高伝導度と低 MCO の両立が可能であることが示された。この設計コンセプト実現のため、エポキシ、シランなどの架橋成分を SPPO にブレンドしたコンポジット膜の検討を行ったところ、含水率抑制を実現するとともに、Nafion[®] と同等のプロトン伝導度を維持し、MCO を低減することに成功した。

1 結 言

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は水素やメタノールなどの燃料と酸素の化学反応によって電気エネルギーを取り出す装置であり、次世代のエネルギー源として期待されている。水素を燃料とする PEFC はすでに車載用途として実用化されつつあり、メタノールを燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池 (DMFC) は小型化が必要なモバイル機器用途として期待されている。高効率の燃料電池開発においては、燃料である水素やメタノールをブロックするのに適した構造をもつ高分子電解質膜が求められる。電解質膜として用いられる代表的なポリマーとしては Dupont 社の Nafion[®] が挙げられるが、Nafion[®] を DMFC に用いた場合、メタノールクロスオーバー (MCO) が大きく、燃料が無駄に消費されるばかりでなく起電力が低下するという問題があった。

Nafion[®] については、膜の相分離構造や低分子、イオンの透過性について、これまでに多くの知見が得られている^{1)~5)}。たとえば、Gierke らの小角 X 線散乱分析から、Nafion[®] は水クラスターが互いにチャネルで接続された相分離構造をとっていることが提唱されている¹⁾。また、分子動力学 (MD) 計算による解析から、メタノールの大部分が Nafion[®] 膜中の水クラスターの中心部を透

過するという結果が得られている⁶⁾。この結果は、MCO 低減にはクラスター構造を形成する電解質膜は不適であることを示唆する。そこで、筆者らはエンジニアリングプラスチックに代表される炭化水素系ポリマーをスルホン化して得られる炭化水素系電解質ポリマーに注目した。炭化水素系電解質ポリマーは構造設計の自由度が大きく、Nafion[®] とは異なるモルフォロジー形成が期待できる。本研究では、炭化水素系電解質ポリマーの一種であるスルホン化ポリフェニレンオキシド (SPPO) を対象として、MD 計算と実験を相補的に活用して基礎解析と分子設計を進めた。SPPO は Nafion[®] に比べ主鎖が親水性であり、明確なクラスター構造を形成しにくいと予想される。

電解質膜の検討に MD 計算などの分子シミュレーションを用いる利点を以下に述べる。まず、一つ目の利点は、物質の透過経路を分子構造と結び付けて理解できることである。二つ目の利点は、相関関係の強いパラメータを独立に設定し、評価可能なことである。Figure 1 に示したように、伝導度や MCO といった電解質膜の特性を決める重要なパラメータとしては、スルホン酸基密度と含水率が挙げられるが、実験ではスルホン酸基密度を増加 (低減) させると、含水率も同時に増加 (低減) してしまう。一方、シミュレーションではこれらをそれぞれ独立に設定することができるため、より幅広い検討が可能となる。

本報では、4.1 節で、種々の含水率に設定した SPPO

*¹ 東レ (株) 先端材料研究所 (〒520-0842 大津市園山3-2-1)

*² 東レ (株) 経営企画室 (〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2-1-1)

Figure 1. Relationship between the properties of electrolyte polymers.

Figure 2. (Color online) Permeation of small molecules through a polymer membrane by the solubility-diffusion mechanism.

を対象とするMD計算を実施し、伝導度を維持したままMCO低減が可能な含水率の範囲を調べた結果について述べる。次に、4.2節では、MD計算から予測した含水率を実現するために、架橋性化合物をSPPOにブレンドした結果について述べる。

2 計算方法

2.1 物質透過性計算

2.1.1 MCO計算

MCOは単位時間、単位面積あたりに膜を透過するメタノール量であり、式(1)で表される。

$$J = P \Delta C \quad (1)$$

ここで、 P は透過係数、 ΔC は膜の両側のメタノール濃度の差を表す。溶解拡散理論^{7)~9)}によると、物質が高分子膜を透過する過程は、Figure 2に示したように、透過分子の膜への溶解と膜内での拡散という二つの過程から成ると解釈される。また、物質透過性の指標となる透過係数 P は式(2)で与えられる。

$$P = \frac{KD}{d} \quad (2)$$

ここで、 K は膜に対する透過分子の溶解度係数、 D は膜中の透過分子の拡散係数、 d は膜厚をそれぞれ表す。なお、Nafion[®]を基準に規格化されたMCO (J/J_{Nafion})を求めるにあたっては、式(3)を用いた。

$$\frac{J}{J_{\text{Nafion}}} = \frac{KD}{K_{\text{Nafion}}D_{\text{Nafion}}} \quad (3)$$

ここで、メタノール拡散係数 D は2000 psのMD計算によって求め、メタノール溶解度係数 K は3.2.5項に記載

の方法によって実験的に求めた。また、含水率の異なるNafion[®]のメタノール拡散係数の計算結果をもとに、Nafion[®]の実測含水率(25 wt%)におけるメタノール拡散係数(D_{Nafion})を内挿によって求めた。

2.1.2 プロトン伝導度計算

プロトン伝導度 σ は式(4)を用いて計算した。

$$\sigma = \frac{cq^2DF^2}{RT} \quad (4)$$

ここで、 c は膜中の単位体積あたりのプロトンのモル濃度、 q はプロトンの電荷、 D はプロトン拡散係数、 T は温度、 F はファラデー定数、 R は気体定数である。プロトン濃度 c はTable 1記載のプロトン数および500 psのMD計算から求めた系の体積から計算した。また、プロトン拡散係数 D は500 psのMD計算によって求めた。なお、Nafion[®]を基準に規格化された伝導度($\sigma/\sigma_{\text{Nafion}}$)を求めるにあたっては、含水率の異なるNafion[®]の伝導度の計算結果をもとに、Nafion[®]の実測含水率(25 wt%)における伝導度(σ_{Nafion})を内挿によって求めた。

2.2 分子モデル

計算に用いた分子モデルをFigure 3に示した。図示したとおり、本研究の計算対象となる電解質ポリマーはNafion[®]およびSPPOであり、架橋性ポリマーはエポキシ化合物を重合して得られたポリマー(モデル名: Ep)、およびシラン化合物を重合して得られたポリマー(モデル名: Si)である。SPPOについては、物質透過性とスルホン酸基密度の関係を調べるために、スルホン酸基密度の異なる二つのモデル(SPPO-LおよびSPPO-H)を用意した。Figure 3に示したとおり、本計算においては、分子量を比較的小きな値に設定している。これは、構造緩和の高速化を優先したためである。過去に、本研究と類似した分子量の計算モデルを用いた研究がなされているが^{10)~14)}、これらの文献においても、熱力学量、高分子鎖の運動性、ガス透過性が実用上問題ないレベルで実験値を再現したことが報告されている。本研究において、すべての分子モデルは、united-atomモデルを採用した。このunited-atomモデルでは、炭素に結合した水素は露わに取り扱わない。また、スルホン酸基はすべて解離しており、イオン化した SO_3^- とプロトンとして扱った。

Table 1に系の組成を示した。初期配置は、ポリマーの二面角のコンフォメーションをランダムに発生させた後、Table 1に記載した数の電解質ポリマー、架橋性ポリマー、プロトン、水、メタノールを系にランダムに配置した。ただし、プロトンの拡散係数を計算する際には、メタノールを加えることなく系を構成した。初期密度については、系が速やかに安定構造に移行するように、小さな値を設定した。ここで、比重の大きいNafion[®]の初期密度は0.5–0.7 g/cm³に設定し、それ以外

Table 1. System name, polymer model, and the numbers of polymer molecules, protons, and H₂O and CH₃OH molecules in the MD unit cell^{a)}

System name	Electrolyte polymer model	Cross-linked polymer model	Number of electrolyte polymer molecules	Number of cross-linked polymer molecules	Number of protons	Number of H ₂ O molecules	Number of CH ₃ OH molecules
Nafion/w60	Nafion	—	2	0	10	60	3
Nafion/w100	Nafion	—	2	0	10	100	6
Nafion/w200	Nafion	—	2	0	10	200	11
SPPO-L/w100	SPPO-L	—	4	0	20	100	6
SPPO-L/w200	SPPO-L	—	4	0	20	200	11
SPPO-L/w300	SPPO-L	—	4	0	20	300	17
SPPO-L/w400	SPPO-L	—	4	0	20	400	22
SPPO-H/w100	SPPO-H	—	4	0	28	100	6
SPPO-H/w200	SPPO-H	—	4	0	28	200	11
SPPO-H/w300	SPPO-H	—	4	0	28	300	17
SPPO-H/w400	SPPO-H	—	4	0	28	400	22
SPPO-Ep/w200	SPPO-L	Ep	4	2	20	200	11
SPPO-Ep/w300	SPPO-L	Ep	4	2	20	300	17
SPPO-Si/w200	SPPO-L	Si	4	2	20	200	11
SPPO-Si/w300	SPPO-L	Si	4	2	20	300	17

^{a)} The diffusion coefficient for protons was computed by MD calculations performed without the CH₃OH molecules.

Nafion® (electrolyte polymer)

Molecular weight

4759 g/mol

Density of SO₃H

1.05 mmol/g

SPPO-L (electrolyte polymer)

Molecular weight

1858 g/mol

Density of SO₃H

2.69 mmol/g

SPPO-H (electrolyte polymer)

Molecular weight

1898 g/mol

Density of SO₃H

3.69 mmol/g

Ep (cross-linked polymer)

Molecular weight

733 g/mol

Si (cross-linked polymer)

Molecular weight

659 g/mol

Figure 3. Polymers examined in the present work.

のポリマーは 0.3–0.5 g/cm³ に設定した。初期配置作成後に、分子力学計算を行って構造を最適化し、系のストレスを十分に取除いた。分子モデル作成、分子のコンフォメーション発生と配置、および分子力学計算には BIOVIA 社製 Cerius2¹⁵⁾ を用いた。

2.3 MD 計算の詳細

以下に MD 計算条件について詳述する。温度を Nosé-

Hoover 法¹⁶⁾ を用いて 25°C に制御し、圧力を Parrinello-Rahman 法¹⁷⁾ を用いて 1 atm に制御した。静電相互作用は Ewald の方法¹⁸⁾ により無限遠までの計算を行った。Ewald 法における各パラメータは、実空間カットオフ半径 $r_c = 10 \text{ \AA}$ 、Gauss 型曲線の広がり幅を決定する収束因子は $\alpha = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ とし、逆格子ベクトルは $|m|^2 \leq 30$ までとった。また、Lennard-Jones 相互作用のカットオフ半径

Table 2. Time steps Δt used in MD^{a)}

Interaction	Δt (fs)
Semi-classical interaction	0.0625
Bond stretching motion for hydrogen	0.1250 (0.0625 ^{b)})
Angle-bending and torsional motions for hydrogen	0.2500
Nonbonding interaction for hydrogen (short distance)	0.2500
Nonbonding interaction for hydrogen (long distance)	0.2500
Bond stretching motion for heavy atom	0.2500
Angle-bending, and torsional motions for heavy atom	0.2500
Nonbonding interaction for heavy atom (short distance)	1.0000
Nonbonding interaction for heavy atom (long distance)	2.0000
Reciprocal part of Coulomb interaction	4.0000

^{a)} The distance threshold is set at 6.5 Å for separating the short- and long-distance interactions. ^{b)} The time step ($\Delta t = 0.0625$ fs) is used for EVB-MD.

は $r_c = 10$ Å とした。Lennard-Jones 相互作用および静電相互作用の実空間部分について 100 ステップごとに近傍 ($|\mathbf{r}_{ij}| < 11$ Å) の分子リストを作成し計算を高速化した。シミュレーションセルには三次元周期境界条件を課し、バルク状態を模したシミュレーションを実施した。数値積分には異なる時定数の力ごとに大きさの異なる時間刻みを設定することのできる RESPA 法^{19),20)}を用いた。時間刻みは Table 2 に示した。MD 計算は独自に開発したプログラムを用いて行った。いずれの MD 計算においても、得られたトラジェクトリの内、100 ps 以降のデータを解析に用いた。系の緩和を確認した結果を付録 A に示す。

2.4 ポテンシャル関数と力場パラメータ

ポテンシャル関数は、式 (5) で示す関数を用いた。

$$\begin{aligned}
 V^{\text{classical}} = & \sum_{l=1}^{N_{\text{bond}}} \frac{1}{2} K_l^{\text{bond}} (R_l - R_l^0)^2 \quad \text{bond stretch} \\
 & + \sum_{l=1}^{N_{\text{angle}}} \frac{1}{2} K_l^{\text{angle}} (\theta_l - \theta_l^0)^2 \quad \text{angle bend} \\
 & + \sum_{k=1}^{M_{\text{torsion}}} \sum_{l=1}^{N_{\text{torsion}}} \frac{1}{2} K_{k,l}^{\text{torsion}} \{1 - \cos(n_{k,l} \phi_l - \phi_{k,l}^0)\} \\
 & \quad \text{torsion} \\
 & (\omega_l^0 = 0) \\
 & + \sum_{l=1}^{N_{\text{inversion}}} K_l^{\text{inversion}} (1 - \cos \omega_l) \quad \text{inversion} \\
 & (\omega_l^0 \neq 0) \\
 & + \sum_{l=1}^{N_{\text{inversion}}} \frac{1}{2} K_l^{\text{inversion}} \frac{(\cos \omega_l - \cos \omega_l^0)^2}{(\sin \omega_l^0)^2} \\
 & + \sum_{i=1}^{N_{\text{atm}}-1} \sum_{j>i}^{N_{\text{atm}}} D_0 \left\{ \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad \text{vdW} \\
 & + \sum_{i=1}^{N_{\text{atm}}-1} \sum_{j>i}^{N_{\text{atm}}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{electrostatic} \quad (5)
 \end{aligned}$$

ここで、前の五項は分子内相互作用を記述し、 K^{bond} と R^0 はそれぞれ結合伸縮ポテンシャルのバネ定数と平衡距離、 K^{angle} と θ^0 は結合変角ポテンシャルのバネ定数と平衡角、 K^{torsion} 、 n と ϕ^0 は二面角ポテンシャルの力の定数、周期と位相角、 $K^{\text{inversion}}$ と ω^0 は反転ポテンシャルの力の定数と平衡角である。後の二項は分子間相互作用を記述するポテンシャル関数で、 D_0 、 r^0 は van der Waals(vdW) 相互作用を記述する Lennard-Jones ポテンシャルの深さと平衡距離、 q は原子上の点電荷であり、静電相互作用を決定する。これらの力場パラメータ値の多くは既知の文献から引用したが、高分子鎖の柔軟性を記述する二面角パラメータと、分子間相互作用を決定付ける点電荷については、Gaussian98²¹⁾ による量子化学計算の結果に基づいて最適化した値を用いた。この両者は、分子の運動性や相分離挙動を分子シミュレーションによって再現する上で本質的に重要と考えたからである。力場パラメータについて以下に詳述する。高分子については結合長と結合角の力の定数 (K^{bond} , K^{angle}) は DREIDING パラメータ²²⁾、AMBER パラメータ²³⁾、桑島らによる力場パラメータ^{24)~26)}を用い、平衡位置 (R^0 , θ^0) は B3LYP/6-31G(d, p) レベルの量子化学計算から算出した値を用いた。アルキル基、ベンゼン環、ベンゼン環に結合したエーテル基、パーフルオロカーボン基が作る二面角の力場パラメータ (K^{torsion} , n , ϕ^0) は HF/6-31G(d, p) レベルの量子化学計算から求め、他の二面角力場には DREIDING パラメータを用いた。inversion 力場パラメータ ($K^{\text{inversion}}$, ω^0) には DREIDING パラメータを用いた。高分子の vdW パラメータ (D_0 , r^0) にはアルキル基に桑島らのパラメータを用い、パーフルオロカーボン基に文献²⁷⁾ のパラメータを用い、スルホン酸基には文献²⁸⁾ のパラメータ、エーテル酸素には AMBER パラメータを用い、ケイ素原子には DREIDING パラメータを用いた。高分子の電荷 (q) は B3LYP/6-31G(d, p) レベル^{29),30)} の量子化学計算を実行し、CHelpG 法³¹⁾ によって静電ポテンシャル (ESP) フィットングして決定した。水分子については vdW パラメータ (D_0 , r^0)、電荷 (q)、結合長と結合角の平衡位置 (R^0 , θ^0) には TIP3P パラメータ³²⁾ を用い、力の定数 (K^{bond} , K^{angle}) は文献³³⁾ のパラメータを用いた。メタノール分子については vdW パラメータ (D_0 , r^0)、電荷 (q)、結合長と結合角の平衡位置 (R^0 , θ^0) は文献³⁴⁾ のパラメータを用い、力の定数 (K^{bond} , K^{angle}) は AMBER パラメータを用いた。

プロトンの拡散係数の計算については、プロトンのホッピングによる移動を再現するために、empirical valence bond (EVB) 法^{36)~40)}を適用した。EVB 法においては、プロトンとその周囲の水分子に働く力は式 (6) で定義される。

$$\mathbf{F} = -\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \right| \Psi_0 \right\rangle \\ = -\sum_{i=1}^n a_i^2 \frac{\partial V_{ii}}{\partial \mathbf{r}} - 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n a_i a_j \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}} \quad (6)$$

ここで、 H はEVBハミルトニアン、 a_i は基底状態の H に対応する固有ベクトルの i 番目の要素、 V_{ii} と V_{ij} は H の対角および非対角要素をそれぞれ表す。本研究ではプロトンの拡散係数を計算する時にのみEVB法を適用した。この際、1個のプロトンとその周囲の4～6個の水分子のみをEVB法によって扱い、それ以外は古典的に取り扱った。古典的に取扱うプロトンについてはvdWパラメータ(D_0, r^0)は文献³⁵⁾のパラメータを用い、電荷(q)は+1 eに設定した。EVB法を適用する水分子は、プロトンから1, 2番目に近い水分子、およびこれらの二つの水分子から4 Å以内にある水分子であり、毎ステップ距離判定を実行した。EVB法と古典MD法をハイブリッドしたEVB-MDの実行にあたっては、 H_5O_2^+ 分子のvdWパラメータ(D_0, r^0)として文献⁴⁰⁾のパラメータを用い、電荷(q)をWeiらの方法⁴¹⁾に従って設定して、EVB領域と古典領域との相互作用を計算した。また、式(2)における V_{ii} と V_{ij} は文献⁶⁾に記載のポテンシャル関数とパラメータを用いて計算した。

3 実験方法

3.1 合成と製膜

3.1.1 SPPOの調製

室温、窒素雰囲気下でポリフェニレンオキシド(YPX-100L, 三菱エンジニアリングプラスチック(株)製)(100 g)をクロロホルム(1000 g)に溶解させた後、かくはんしながらクロロスルホン酸(① 30 mL, ② 34 mL)をゆっくり滴下した。滴下終了後室温で30分間かくはんを続けた。析出したポリマーを濾別後、ミルで粉砕し、水で十分に洗浄後、真空乾燥し、目的のSPPOを得た(スルホン酸基密度: ① 2.6 mmol/g, ② 3.0 mmol/g)。得られたSPPOを N,N -ジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解させ、20 wt%溶液とした。

3.1.2 シラン化合物溶液の調製

ビス(トリメトキシシリル)ヘキサンを希塩酸(0.01 mol/L)で加水分解を行った後、DMAcに溶解させ、15 wt%溶液とした。さらに脱水縮合反応を促進する目的でアルミニウムアセチルアセトナートを脱水縮合後のシラン化合物固形分に対して2 wt%配合した。

3.1.3 エポキシ化合物溶液の調製

ビスフェノールA型エポキシ化合物(EP-827, 油化シェル社製)をDMAcに溶解させ、15 wt%溶液とした。

3.1.4 SPPO膜の作製

前記3.1.1項のSPPO(スルホン酸基密度: ① 2.6

mmol/g, ② 3.0 mmol/g)のDMAc溶液をガラス板上にキャストし、100°C, 3時間加熱して固体電解質膜を作製した。

3.1.5 コンポジットSPPO膜の作製

前記3.1.1項のSPPO(スルホン酸基密度: 3.0 mmol/g)のDMAc溶液と前記3.1.2項のシラン化合物溶液または前記3.1.3項のエポキシ化合物溶液を固形分換算で所定量秤量し(シラン化合物: 5～25 wt%, エポキシ化合物: 3～10 wt%), マグネチックスターラーを用いて均一に混合し、化合物添加量の異なる複数のサンプルを作成した。この混合溶液をガラス板上にキャストし、100°C, 3時間加熱して固体電解質膜を作製した。

3.2 諸特性評価

3.2.1 MCO測定

電解質膜を室温の水に12時間以上浸漬した後にサンプリングを行い、アクリル樹脂製H型セル間に電解質膜を挟み、一方のセルには水(60 mL)を入れ他方のセルには、1 M メタノール水溶液(60 mL)を入れた。セル温度を水浴で20°Cにコントロールし、また両方のセルをかくはんしながら1時間、2時間、および3時間経過時点で水中に溶出したメタノール量をガスクロマトグラフィ(GC-2010, (株)島津製作所製)で測定し定量した。グラフの傾きから単位時間、単位面積あたりのメタノール透過量(MCO)を求めた。なお、Nafion®を基準に規格化されたMCO(J/J_{Nafion})を求めるにあたっては、膜厚の異なるNafion®のMCOの測定結果をもとに、内挿によってサンプルと同一膜厚のNafion®のMCO(J_{Nafion})を算出した。

3.2.2 プロトン伝導度測定

電解質膜を室温の水に12時間以上浸漬した後、温調室にて定電位交流インピーダンス法で抵抗を測定して求めた。Solartron製電気化学測定システムを使用した。サンプルを2枚の円形電極(ステレス製)間に加重1 kgをかけて挟持した。サンプルと電極の界面には、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)の15 wt%水溶液を塗布した。温調室にて定電位インピーダンス測定を行い、膜厚方向の抵抗を測定して求めた。なお、交流振幅は50 mVとした。なお、Nafion®を基準に規格化された伝導度($\sigma/\sigma_{\text{Nafion}}$)を求めるにあたっては、膜厚の異なるNafion®の伝導度の測定結果をもとに、内挿によってサンプルと同一膜厚のNafion®伝導度(σ_{Nafion})を算出した。

3.2.3 含水率、含液率測定

電解質膜試料を室温の水または1 M メタノール水溶液に12時間以上浸漬した後、膜を引き上げ、過剰な表面付着液を素早く拭き取って除去してから、重量を測定した。次に、100°Cで8時間真空乾燥し、乾燥後試料の重量を測定した。含水(液)率 W_{wet} は液体を含んだ膜の

重量 M_{wet} と乾燥膜の重量 M_{dry} から、式 (7) を用いて計算した。

$$W_{\text{wet}} = \frac{M_{\text{wet}} - M_{\text{dry}}}{M_{\text{wet}}} \times 100 \quad (7)$$

また、メタノール溶解度係数を計算するために、式 (8) で示される乾燥膜基準の含液率 W_{dry} を定義した。この定義は 3.2.5 項で示すメタノール溶解度係数の計算時にのみ用いた。

$$W_{\text{dry}} = \frac{M_{\text{wet}} - M_{\text{dry}}}{M_{\text{dry}}} \quad (8)$$

3.2.4 膜中のメタノール/水の比率測定

電解質膜試料を室温の 1M メタノール水溶液に 12 時間以上浸漬した後、膜を引き上げ、過剰な表面付着水液を素早く拭き取って除去してから、NMR 試料管に入れて ^1H NMR 測定を行った。電解質膜中のメタノールと水のモル比 R_{mol} 、および重量比 R_{wt} は、 ^1H NMR スペクトルシグナル積分値から、式 (9)、(10) を用いて計算した。

$$\begin{aligned} R_{\text{mol}} &= \frac{N^{\text{M}}}{N^{\text{W}} + N^{\text{M}}} \\ &= \frac{2I^{\text{CH}_3}}{3I^{\text{OH}} + I^{\text{CH}_3}} \end{aligned} \quad (9)$$

$$R_{\text{wt}} = \frac{m^{\text{M}} R_{\text{mol}}}{m^{\text{W}}(1 - R_{\text{mol}}) + m^{\text{M}} R_{\text{mol}}} \quad (10)$$

ここで、 N^{M} は膜中のメタノールのモル数、 N^{W} は膜中の水のモル数、 I^{OH} は水とメタノールの OH シグナルの積分値、 I^{CH_3} はメタノールのメチルシグナルの積分値、 m^{M} はメタノールの分子量、 m^{W} は膜中の水の分子量を表す。

3.2.5 メタノール溶解度係数評価

メタノール溶解度 K は式 (11) を用いて計算した。

$$K = \frac{c_{\text{in}}}{c_{\text{out}}} \quad (11)$$

ここで、 c_{in} 、 c_{out} はそれぞれ膜内、膜外のメタノール濃度であり、 $c_{\text{out}} = 1 \text{ mol/dm}^3$ とし、 c_{in} は式 (12) によって求めた。

$$c_{\text{in}} = \frac{1}{m^{\text{M}}} \frac{\rho^{\text{MW}} \rho^{\text{P}} W_{\text{dry}} R_{\text{wt}}}{\rho^{\text{MW}} + W_{\text{dry}} \rho^{\text{P}}} \quad (12)$$

ここで、 m^{M} はメタノールの分子量、 ρ^{MW} はメタノール水溶液の密度、 ρ^{P} は絶乾状態のポリマーの密度である。 ρ^{MW} は 20°C における 1M メタノール水溶液の密度⁴²⁾ (0.99 g/cm³) を用い、 ρ^{P} は原子団寄与法⁴³⁾ によって求めた。また、 W_{dry} は乾燥膜基準の含液率、 R_{wt} は膜中のメタノール/水の比率を表し、それぞれ 3.2.3、3.2.4 項

に記載の方法によって測定した。

4 結果および考察

4.1 Nafion® と SPPO の構造および低分子拡散性

Figure 4 には 2000 ps の MD 計算によって得られた Nafion®/w200 および SPPO-L/w200 の構造を示した。まず、Nafion® の構造をみると、水クラスターと Nafion® 疎水部が明確に分離していることがわかる。一方、SPPO については、電解質膜を設計した際に予想したとおり、明確な相分離構造を形成しないことがわかった。

Figure 5 には Nafion®/w200 および SPPO-L/w200 の 2000 ps の MD 計算で得られた (a) 水の酸素原子間の動径分布関数 $g(r)$ 、(b) 水とメタノールの酸素原子間の $g(r)$ を示した。Figure 5(a) から、Nafion® 内の水 (実線) は SPPO

Figure 4. (Color online) Snapshots of (a) Nafion®/w200 and (b) SPPO-L/w200 obtained from the 2000 ps-MD calculations.

Figure 5. Radial distribution functions $g(r)$ for pairs formed by Os of (a) $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ in Nafion[®]/w200 and SPPO-L/w200, where the solid line represents the $g(r)$ for Nafion[®]/w200 and the dashed line represents the $g(r)$ for SPPO-L/w200.

Figure 6. Radial distribution functions $g(r)$ for pairs formed by the atoms in Nafion[®]/w200 with the O of H_2O or CH_3OH , where the solid line represents H_2O and the dashed line represents CH_3OH . (a) $g(r)$ for the Os of SO_3^- , (b) $g(r)$ for the ether O, and (c) $g(r)$ for the Fs of CF_2 or CF_3 .

内の水(点線)よりも強い相関をもっていることがわかる。これは、Nafion[®]内に水クラスターが形成されているのに対し、SPPO内では水が比較的均一に分散していることを意味する。一方、Figure 5(b)に示した水-メタノール間の $g(r)$ は、Nafion[®]とSPPOに大きな違いがみられなかった。

Figure 6, 7には、水の酸素原子とポリマー中の各原子間の $g(r)$ 、およびメタノールの酸素原子とポリマー中の各原子間の $g(r)$ を示した。ここで、Figure 6はNafion[®]/w200のMD計算で得られた $g(r)$ 、Figure 7はSPPO-L/w200のMD計算で得られた $g(r)$ である。まず、スルホン酸基酸素(SO_3^-)に注目すると、水(実線)とメタノール(点線)はどちらも3 Å付近にピークを示すことがわかるが、水のピークのほうが大きい。この結果は、水がメタノールよりもスルホン酸基との親和性が高いことを示唆する。一方、エーテル酸素(C-O-C)、フッ素(CF_2 , CF_3)、ベンゼン環炭素(C-H)に注目すると、メタノール

Figure 7. Radial distribution functions $g(r)$ for pairs formed by the atoms in SPPO-L/w200 with the O of H_2O or CH_3OH , where the solid line represents H_2O and the dashed line represents CH_3OH . (a) $g(r)$ for the Os of SO_3^- , (b) $g(r)$ for the ether O, and (c) $g(r)$ for the C of C-H.

のブロードなピークが観測された。この結果は、メタノールが水よりもエーテル基、パーフルオロカーボン基、ベンゼン環との親和性が高いことを示唆する。

異なる含水率を設定したNafion[®]、SPPOを対象に計算したプロトン、水、メタノールの拡散係数をFigure 8に示した。ここで、拡散係数は平均二乗変位の2-10 psの傾きから求めた。プロトンの平均二乗変位は500 psのMD計算から求め、水、メタノールの平均二乗変位は2000 psのMD計算から求めた。Figure 8から、含水率を増加させると、プロトン、水、メタノールの拡散係数が増加していることがわかる。プロトンの拡散係数が水の2倍程度であるとの計算結果は、筆者らのEVB-MD計算によってホッピング(Grotthuss機構)によるプロトン拡散が再現されていることを示唆し、Zawadzinskiらの実験結果⁴⁾とも定性的に一致する結果である。一方、メタノールの拡散係数については、その分子サイズから予想されるように、水よりも小さかった。この結果は、Renらの報告⁴⁴⁾と一致している。Nafion[®]とSPPOを比較すると、含水率の増加に対するプロトン、水、メタノールの拡散係数の増加率が異なっていることがわかる。この違いは、Figure 4で示したように、SPPOがNafion[®]よりも水クラスターを形成しにくい、という構造の違いによるものと考えられる。

次に、スルホン酸基密度の異なるSPPO-LとSPPO-Hを同一の含水率で比較すると、スルホン酸基密度が高いSPPO-Hの方が、水、メタノール、プロトンの拡散係数がすべて低いことがわかる。Figure 6, 7に示したように、水やメタノールはスルホン酸基と強く相互作用するため、高スルホン酸基密度のSPPO-H内では運動性が低下したものと考えられる。また、表面電荷密度が高くなる

Figure 8. Calculated diffusion coefficients D of (a) proton, (b) H_2O , and (c) CH_3OH . $\circ$: D in Nafion[®], $\triangle$: D in SPPO-L, and $\blacktriangle$: D in SPPO-H. The water content was defined as $M_{\text{water}} / (M_{\text{polymer}} + M_{\text{water}}) \times 100$. M_{water} and M_{polymer} are the masses of the water and polymer in the MD unit cell, respectively.

と、対イオン凝縮のためにイオンや固体近傍の水の拡散係数が低下することが報告されており⁴⁵⁾、本結果も同様の機構であると推察される。

Figure 9 には、Nafion[®] および SPPO の伝導度 (σ) と MCO (J) の計算値と実験値を示した。伝導度と MCO は Nafion[®] の値を基準に規格化された値を示した。また、図中の数字は膜の含水率を意味する。

まず、実験値に注目する。低スルホン酸基密度 (2.6 mmol/g) の SPPO (図中: $\square$) は、含水率が 48 wt% であり、MCO と伝導度が Nafion[®] 比でそれぞれ 0.9 倍、1.2 倍であった。高スルホン酸基密度 (3.0 mmol/g) の SPPO (図中: $\blacksquare$) は、含水率が 61 wt% であり、伝導度と MCO が Nafion[®] 比較でそれぞれ 1.8 倍、1.6 倍であった。このように、いずれの SPPO も MCO/伝導度比が 1 に近い値であった。この結果は、SPPO のスルホン酸基密度を単純

Figure 9. Calculated and experimental proton conductivity σ and methanol crossover J of Nafion[®] and SPPO. $\circ$: calculated σ and J of Nafion[®], $\triangle$: calculated σ and J of SPPO-L, $\blacktriangle$: calculated σ and J of SPPO-H, $\square$: experimental σ and J of SPPO (density of $\text{SO}_3\text{H} = 2.6 \text{ mmol/g}$), and $\blacksquare$: experimental σ and J of SPPO (density of $\text{SO}_3\text{H} = 3.0 \text{ mmol/g}$). The numbers in the figure represent the water content (wt%).

に増加させても、MCO と伝導度のトレードオフを脱却できないことを示唆する。

次に、計算値に注目する。SPPO-L の伝導度と MCO の計算値 (図中: $\triangle$, 含水率: 49 wt%) は、SPPO の実験値 (図中: $\square$) とおおむね良好な一致を示した。また、高スルホン酸基密度の SPPO-H (図中: $\blacktriangle$) は、低スルホン酸基密度の SPPO-L (図中: $\triangle$) と比較して伝導度が同等以上であり、MCO が低い傾向にあることがわかった。MCO は式 (1), (2) に示したとおり、メタノール拡散係数に比例する。先に述べたとおり、同一含水率で比較すると、高スルホン酸基密度の SPPO-H 内では低スルホン酸基密度の SPPO-L 内よりもメタノール拡散係数が小さいため、MCO も低い値となる。一方、伝導度は式 (4) で示したとおり、プロトンの拡散係数と濃度の積に比例する。高スルホン酸基密度の SPPO-H 内では、プロトンの拡散係数は低下するが、プロトン濃度は増加するため、SPPO-L と比較して伝導度が同等以上となったといえる。さらに、伝導度が Nafion[®] が同等、かつ MCO が Nafion[®] よりも低くなるような含水率の範囲をグラフから読み取ると、含水率を 33~42 wt% とすることによって、高伝導度と低 MCO の両立が可能であることが示された。

4.2 架橋性化合物添加による含水率制御と MCO 低減

前記 4.1 節では、高スルホン酸基密度の電解質ポリマーの含水率を低く抑制することによって、高伝導度、低 MCO の両立が可能であることを示した。しかし、実験的には、スルホン酸基密度と含水率には正の相関があり、含水率抑制のための付加的な構造制御が必要となる。そこで、筆者らは、Figure 10 に示したような相互侵入高分子網目構造 (IPN: interpenetrating polymer

Figure 10. (Color online) Conceptual illustration of the interpenetrating polymer network (IPN).

Figure 11. Relationship of the density of SO₃H with (a) the H₂O/CH₃OH content and (b) the solvation coefficient of CH₃OH. ○: SPPO, □: SPPO with epoxy resin (6 wt%), and ■: SPPO with silane resin (20 wt%). The H₂O/CH₃OH content was defined as $(M_{\text{wet}} - M_{\text{dry}}) / M_{\text{wet}} \times 100$.

network)の形成が含水率抑制に有効と考え、エポキシやシランなどの架橋性化合物を添加したコンポジット SPPO の検討を行った。

Figure 11 は、SPPO 単独膜とコンポジット SPPO 膜を 1 M メタノール水溶液に浸漬後、含液率とメタノール溶解度係数を測定し、これらをスルホン酸基密度に対して

Figure 12. (Color online) Snapshots of (a) SPPO-Ep/w200 and (b) SPPO-Si/w200 obtained from the 2000 ps-MD calculations.

プロットした図である。Figure 11(a) から、エポキシ化合物またはシラン化合物を加えたコンポジット SPPO は SPPO 単独膜と比較して含液率が低下していることがわかる。この結果は、IPN 構造が含液率抑制に有効なアプローチであることを示唆する。一方、Figure 11(b) をみると、メタノール溶解度係数については、架橋成分の有無による顕著な違いは観測されなかった。なお、Nafion[®] の含液率と溶解度係数の実測値はそれぞれ 30 wt%, 0.79 であり、SPPO 単独膜と同程度の溶解度係数であった。

Figure 12 には、2000 ps の MD 計算から得られたコンポジット SPPO (SPPO-Ep/w200, SPPO-Si/w200) の構造

Figure 13. Calculated and experimental proton conductivity σ and methanol crossover J of Nafion[®], SPPO, SPPO-Ep (SPPO/epoxy), and SPPO-Si (SPPO/silane). (a) Calculated σ and J , (b) experimental ones. $\circ$: Nafion[®], $\triangle$: SPPO-Ep (SPPO/epoxy), $\blacktriangle$: SPPO-Si (SPPO/silane), and $\square$: SPPO (density of $\text{SO}_3\text{H} = 3.0$ mmol/g). The numbers in the figure represent the water content (wt%).

を示した。この図をみると、エポキシ化合物やシラン化合物のヒドロキシ基部分 (C-OH, Si-OH) に水が多く分布し、ベンゼン環やアルキル鎖などの疎水部には水が少ないことがわかる。

Figure 13 には、Nafion[®] およびコンポジット SPPO の伝導度 (σ) と MCO (J) の計算値と実験値を示した。伝導度と MCO は Nafion[®] の値を基準に規格化された値を示した。計算では異なる含水率 (33, 42 wt%) を計算条件として与えたのに対し、実験ではエポキシ、シランの添加量を変えることで含水率の制御を試みた。実験における架橋性化合物の添加量はシラン化合物：5~25 wt%，エポキシ化合物：3~10 wt% である。図から、計算、実験ともにエポキシ、シラン化合物を添加したコンポジット SPPO は、Nafion[®] と比較して MCO が小さい傾向があることがわかる。とくに、シラン添加 SPPO の中には伝導度と MCO がそれぞれ Nafion[®] 比で 1.0, 0.4 という優れた性能を示すものがあつた (Figure 13(b)： $\circ$ で囲った $\blacktriangle$)。このシラン添加 SPPO の含水率は 41 wt% であり、SPPO 単独の含水率 (61 wt%) よりも大きく低下してい

た。以上の結果は、高スルホン酸基密度の SPPO の含水率を低く抑制することにより、高伝導度と低 MCO の両立が可能であることを理論と実験の両面から示すものである。

5 結 論

本研究では、高プロトン伝導性を有し、かつメタノールをブロックするのに適した電解質膜の設計指針を得るため、種々の含水率、スルホン酸基密度に設定した SPPO、および Nafion[®] を対象として、MD 計算を実施し、ポリマー構造とポリマー中のプロトン、水、メタノールの拡散係数を解析した。その結果、相分離構造を形成する Nafion[®] とは異なり、SPPO は相分離構造を形成しないことが明らかになった。さらに、高スルホン酸基密度の SPPO の含水率を低下させることで、高伝導度と低 MCO の両立が可能であることを見いだした。シミュレーションから得られた含水率制御による設計コンセプト実現のため、エポキシ、シランなどの架橋成分を高スルホン酸基密度の SPPO にブレンドしたところ、含水率抑制を実現するとともに、Nafion[®] と同等のプロトン伝導度を維持し、MCO を低減することに成功した。

付 記 系の緩和を確認するため、Figure S1 (電子付録：<http://doi.org/10.1295/koron.2016-0032>) に MD 計算によって得られた各系のポテンシャルエネルギーの経時変化を示した。これを見ると、100 ps 程度でポテンシャルエネルギーが収束していることがわかる。次に、MCO 計算に必要となるメタノール拡散係数の統計的信頼性を調べるため、2000 ps の MD 計算から得られたトラジェクトリを 3 分割し、分割したそれぞれのトラジェクトリからメタノール拡散係数を計算した。計算結果を Figure S2 (電子付録：<http://doi.org/10.1295/koron.2016-0032>) に示した。これを見ると、3 分割したトラジェクトリから計算した拡散係数の差は $0.1 \sim 0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であることから、ポリマー種や組成の違いによる MCO の差異を定性的に議論するために十分な精度であると考えられる。

謝 辞 本研究は、新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) 燃料電池・水素技術開発部「固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業高効率ダイレクトメタノール形燃料電池の研究開発」の委託研究を含むものである。また、計算手法の開発においては、文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用プロジェクト」の支援を受けた。これに関係者各位に謝意を表す。

文 献

- 1) T. D. Gierke and W. Y. Hsu, in “Perfluorinated Ionomer Membranes”, A. Eisenberg and H. L. Yeager eds., *ACS symp. Ser.*, **180**, American Chemical Society, Washington, D. C. (1982).
- 2) G. Gebel, *Polymer*, **41**, 5829 (2000).
- 3) J. A. Elliott, S. Hanna, A. M. S. Elliott, and G. E. Cooley, *Macromolecules*, **33**, 4161 (2000).

- 4) T. A. Zawadzinski, D. John, V. Judith, and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**, 297 (1995).
- 5) V. A. Sethuraman, S. Khan, J. S. Jur, A. T. Haug, and J. W. Weidner, *Electrochim. Acta*, **54**, 6850 (2009).
- 6) T. Kawakami and I. Shigemoto, *Polymer*, **55**, 6309 (2014).
- 7) T. Hanai and D. A. Haydon, *J. Theor. Biol.*, **11**, 370 (1966).
- 8) A. Finkelstein and A. Cass, *J. Gen. Physiol.*, **52**, 145 (1968).
- 9) J. G. Wijmans and R. W. Baker, *J. Membr. Sci.*, **107**, 1 (1995).
- 10) S. J. Antoniadis, C. T. Samara, and D. N. Theodorou, *Macromolecules*, **31**, 7944 (1998).
- 11) V. E. Raptis, I. G. Economou, D. N. Theodorou, J. Petrou, and J. H. Petropoulos, *Macromolecules*, **37**, 1102 (2004).
- 12) Z. A. Makrodimitri, V. E. Raptis, and I. G. Economou, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16047 (2006).
- 13) J. R. Fried, M. Sadat-Akhavi, and J. E. Mark, *J. Membr. Sci.*, **149**, 115 (1998).
- 14) S. G. Charati and S. A. Stern, *Macromolecules*, **31**, 5529 (1998).
- 15) Cerius2 is a graphical molecular modeling program that incorporates a wide variety of popular molecular modeling codes in materials sciences, life sciences and drug design. Most of the Cerius2 licenses have been converted to Materials Studio (<http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>), the program developed by BIOVIA to replace Cerius2.
- 16) M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1990 (1992).
- 17) M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7182 (1981).
- 18) M. P. Tosi, Solid State Physics: Advances in Research and Applications”, F. Seitz and D. Turnbull eds., **16**, Academic Press New York, London (1964), pp. 1–120.
- 19) S. J. Stuart, R. Zhou, and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1426 (1996).
- 20) G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, and M. L. Klein, *Mol. Phys.*, **87**, 1117 (1996).
- 21) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
- 22) S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897 (1990).
- 23) W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995).
- 24) M. Fukuda and S. Kuwajima, *J. Chem. Phys.*, **107**, 2149 (1997).
- 25) S. Kuwajima, H. Noma, and T. Akasaka, Proc. 4th Symposium on Computational Chemistry, Japan Chemistry Program Exchange, Japan (1994), p. 53.
- 26) S. Kuwajima, T. Akasaka, and H. Noma, Proc. 5th Symposium on Computational Chemistry, Japan Chemistry Program Exchange, Japan (1995), p. 108.
- 27) P. Jedlovsky and M. Mezei, *J. Chem. Phys.*, **110**, 2991 (1999).
- 28) W. R. Cannon, B. M. Pettitt, and J. A. McCammon, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6225 (1994).
- 29) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- 30) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **37**, 785 (1988).
- 31) C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, **11**, 361 (1990).
- 32) W. L. Jorgensen, R. W. Impey, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983).
- 33) (a) T. Kawakami, I. Shigemoto, and N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.*, **137**, 234903 (2012).
(b) T. Kawakami, I. Shigemoto, and N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.*, **140**, 169903 (2014).
- 34) M. E. Leeuwen and B. J. Smit, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1831 (1995).
- 35) J. Ennari, M. Elomaa, and F. Sundholm, *Polymer*, **40**, 5035 (1999).
- 36) U. W. Schmitt and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5547 (1998).
- 37) U. W. Schmitt and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **111**, 9361 (1999).
- 38) R. Vuilleumier and D. Borgis, *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 71 (1998).
- 39) R. Vuilleumier and D. Borgis, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4261 (1998).
- 40) D. E. Sagnella and M. E. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2073 (1998).
- 41) D. Wei and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7633 (1994).
- 42) “化学便覧 基礎編 改訂5版”, II-5, 丸善 (2004).
- 43) A. A. Askadskii, L. K. Kolmakova, A. A. Tager, G. L. Slonimskii, and V. V. Korshak, *Vysokomol. Soyed.*, **A19**, 1004 (1977).
- 44) X. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 466 (2000).
- 45) H. Yoshida, H. Mizuno, T. Kinjo, H. Washizu, and J.-L. Barrat, *J. Chem. Phys.*, **140**, 214701 (2014).

[Original Papers]

Molecular Dynamics Study of the Structure and Permeability of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells

Tomonori KAWAKAMI^{*1}, Naoki SIMOYAMA^{*1}, Yoko SAKIYAMA^{*2}, and Isamu SHIGEMOTO^{*1}

^{*1}*Specialty Materials Research Laboratories, Toray Industries, Inc. (2-1, Sonoyama 3-chome, Otsu 520-0842, Japan)*

^{*2}*Corporate Strategic Planning Division, Toray Industries, Inc. (1-1, Nihombashimuromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 103-8666, Japan)*

Polymer electrolyte membranes (PEMs) with high proton conductivity and low fuel (hydrogen or methanol) crossover are essential for developing efficient polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). To obtain an optimal design for PEMs with high proton conductivity and low methanol crossover (MCO), we carried out a series of molecular dynamics (MD) simulations on sulfonated poly(phenylene oxide) (SPPO) and Nafion[®] membranes with variations in water content and degree of sulfonation. We investigated the structures of these polymers and the diffusion mechanisms of protons, water, and methanol. Our simulation results indicated that it is possible to achieve both high proton conductivity and low MCO if the water content in highly sulfonated SPPO can be reduced. We examined composite membranes consisting of SPPO and cross-linked resins such as epoxy and silane in an attempt to control the water content. As a result, we succeeded in reducing water content and MCO in highly sulfonated SPPO, while keeping proton conductivity equivalent to that of Nafion[®].

KEY WORDS Molecular Dynamics / Polymer Electrolyte Membrane / Fuel Cell / Methanol Crossover / Proton Conductivity /

(Received May 30, 2016: Accepted August 6, 2016: Advance Publication October 13, 2016)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 520—531 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan