

PEFC カソード触媒層のプロトン輸送に関する分子論的研究

Molecular Dynamics Study of Proton Transport
in Cathode Catalyst Layer of PEFC青地 成二^{*1}、馬淵 拓哉^{*1}、徳増 崇^{*2}Joji Aochi^{*1}, Takuya Mabuchi^{*1}, Takashi Tokumasu^{*2}^{*1}東北大学 大学院工学研究科^{*1}Graduate school of Engineering, Tohoku University^{*2}東北大学 流体科学研究所^{*2}Institute of Fluid Science, Tohoku University

概要：固体高分子形燃料電池（PEFC）のカソード触媒層は触媒担持カーボンをアイオノマーが覆った構造をとっており、主にアイオノマー内部の水クラスタを媒介として H^+ は輸送される。従って、アイオノマーの水の吸収率や水クラスタの分布は H^+ の輸送に大きく影響を与える。しかし、この水クラスタはナノオーダーのサイズで形成されるため、一般に、アイオノマーの内部構造と H^+ の輸送の包括的な現象を実験で捉えるのは困難とされる。そこで、本研究では分子動力学計算によってこのナノスケールの現象を解析し、輸送と構造の相関を評価した。本研究の結果より、 H^+ の拡散性はアイオノマーの含水率に加えて、アイオノマーの数 nm のスケールの膜厚にも影響されることが示された。さらに、分子論的にこれらの結果に対する構造因子を明らかにした。

Abstract: The cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cell consists of Pt catalyst and supported carbon covered with ionomers. Protons are transferred mainly via water clusters in ionomers. Therefore, the distribution of water clusters and water uptake strongly affect proton transport. In this study, we have performed molecular dynamics simulations to elucidate the correlation between the water cluster structure and proton transport in the ionomer. Our results suggest that proton diffusivity in the ionomer depends on not only the water content but also the film thickness. In addition, the structural factors for the results are also elucidated from a molecular scale point of view.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Membrane electrode assembly, Catalyst layer, Molecular dynamics, Proton transport

1. はじめに

固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell：PEFC）は現在我々が直面している環境問題やエネルギー問題を解決するための一つの解である。この PEFC が広く普及し有効に利用されるためには更なるコスト削減、単位セルの出力密度の向上と耐久性の向上が求められる^{1), 2)}。これらを解決し現状の PEFC の性能を向上させるためには、MEA のそれぞれの要素における分子レベルでの輸送・構造特性を明らかにする必要があると言われており²⁾、とりわけ触媒層は電気化学反応が発生する領域である点で重要である^{3), 4)}。

触媒層は触媒担持カーボンをアイオノマーが覆った構造をとっており、このアイオノマーが触媒を固定する役割や

H^+ の輸送媒体として機能している。 H^+ はアイオノマー内部をビークル機構とグロッタス機構の 2 通りの拡散機構によって拡散する。グロッタス機構は H_2O と H_3O^+ の間の水素結合のネットワークを介して H^+ がホッピングする高速拡散機構であり、ナノサイズの水クラスタ内で発生する。即ち、 H^+ の輸送特性はアイオノマー内部のナノスケールの構造に支配されていると言える。また、アイオノマーは $4 \sim 10 \text{ nm}^5)$ の薄膜であるため、その構造は界面の影響を大きく受ける。ゆえに、 H^+ の輸送特性もそれらに起因した特有の輸送現象が存在すると考えられる。まず、 H^+ の輸送特性の含水率依存性は、高含水率下で H^+ の拡散性が向上するという定性的な傾向は既報であるが⁶⁾、当然、定量的な値はバルク膜と薄膜では異なると考えられる。それがどの程度異なるのか、また、なぜ異なるのかといった

メカニズムを明らかにすることは触媒層の設計において重要と考えられる。また、アイオノマーの膜厚は H^+ の伝導性の一つの因子であると言われているが^{6), 7)}、これは膜厚が数 nm から数 μm のスケールで変化するときに見られることが確認されているに過ぎず、実際のアイオノマーの膜厚である 4 ~ 10 nm のスケールで膜厚の依存性が見られるかは不明である。また、一般に膜厚の依存性が見られる原因はアイオノマーの吸水率の観点から説明されるが^{7), 8)}、その論拠は一貫していない。即ち、ある相対湿度下において、膜厚が小さくなると含水率が低下し H^+ の伝導度が低下する説⁷⁾と、逆に含水率が増加し H^+ の伝導度が低下する説⁸⁾が存在する。両者の説は相反の関係になっており、膜厚の依存性を説明するメカニズムには議論の余地が残されている。

これらの H^+ の輸送特性はナノスケールの現象に起因するため、本質的なメカニズムを明らかにするためには分子論的なアプローチが有効である。そこで本項では触媒層を分子動力学法によりモデル化し、アイオノマーの含水率と膜厚が H^+ の輸送特性に与える影響とメカニズムをナノレベルの構造・輸送特性から明らかにした。まず 3. 1 節で H_2O と H^+ の拡散係数を算出し、輸送特性を定量的に評価した。続いて 3. 2 節では含水率変化によるアイオノマーの構造特性を、動径分布関数によって解析した。その後 3. 1 節で得られた輸送特性との相関を論じた。最後に 3. 3 節では膜厚の変化に伴うアイオノマーの構造・輸送特性に関する解析を行った。本解析では、膜厚の H^+ 拡散性に関する因子として、アイオノマーの吸水率とは別の観点、即ち、膜厚によるアイオノマー内の構造の相違とグロッタス機構による拡散の頻度の観点から論じた。以下にその結果を報告する。

2. 計算手法

本研究ではグラファイト壁面に厚さの異なる 2 つのアイオノマーが付着した計算系を作成し、アイオノマーの含水率および膜厚が H^+ 輸送に与える影響とメカニズムを分子動力学法により評価した。以下に計算系の構成を述べる。アイオノマーモデル（以下、アイオノマーと記述）には図 1 の構造式で表される Nafion[®]をモデル化した。なお、図

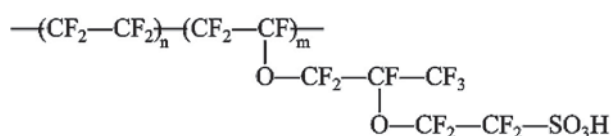


図 1 Nafion[®]の構造式
Fig. 1 Chemical structure of Nafion[®].

1 において $EW = 1146$ になるように $n = 7$ 、 $m = 1$ とした単量体を 10 本連ね、両端を CF_3 で終端させたものを 1 本当たりの Nafion モデルの構造とした。また、Nafion モデルの分子間相互作用には DREIDING force field⁹⁾、 H_2O 、 H_3O^+ の分子間相互作用には参考文献¹⁰⁾で使用されているモデルを用い、グロッタス機構は anharmonic two-state empirical valance bond (aTS-EVB) モデル¹⁰⁾を用いて考慮した。また、グラファイトの壁面モデルは参考文献¹¹⁾で使用されているモデルを採用した。グラファイト壁面と他分子（原子）との相互作用は L-J ポテンシャルを考慮し、各原子種のパラメータに対して Lorentz-Berthelot の関係式を適用した。また、壁面の反対側を真空層とした。本計算系を図 2 に示す。

計算手順を以下に示す。まず、 x 、 y 方向に二次元周期境界条件を課した $x \times y \times z = 100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ の計算系に Nafion モデル鎖をそれぞれ 8 本、16 本挿入した。以後 Nafion モデル鎖が 8 本、16 本の場合をそれぞれ $N_{\text{naf}} = 8$ 、16 と表現する。このとき Nafion モデル鎖中のスルホ基 (SO_3^-) の個数はそれぞれ 80 個、160 個であり、計算系全体の電荷を 0 にするために H_3O^+ の数を SO_3^- と同数に設定した。 H_2O の数は含水率 $\lambda = 3$ 、6、12 に一致するように設定した。なお含水率は溶媒分子とスルホ基との分子数の比を用いて、 $\lambda = N_{\text{H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+}/N_{\text{SO}_3^-}$ として定義される。なお、 $\lambda = 3$ 、6、12 のバルク Nafion[®]膜中の水の吸着率はおおよそ $\text{RH} = 50\%$ 、 80% 、 95% の場合に相当する。次に、分子をランダムに挿入した計算系を平衡状態にするため、以下の手順で緩和を行った。緩和中の計算系の温度変化と密度変化を図 3 に示す。

(1) 100 ps かけて NVT アンサンブルで x - y 平面の大きさが、後に挿入するグラファイト壁面の大きさと同じになるように $x \times y = 68.2 \times 59.0 \text{ \AA}^2$ になるまで計算系を圧縮した。同時にアイオノマーの密度がバルク膜の

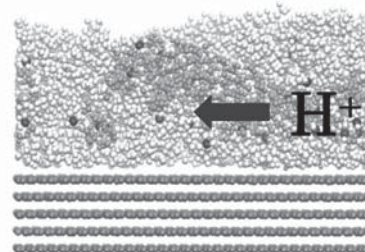


図 2 平衡状態に達した計算系 (黒灰色: グラファイト、白: Nafion 原子、黒: S 原子、灰色: 溶媒分子)

Fig. 2 Snapshot of calculation system which reached equilibrium state (dark gray: Graphite atoms, white: Nafion atoms, black: sulfur atoms of Nafion, gray: solvent molecules).

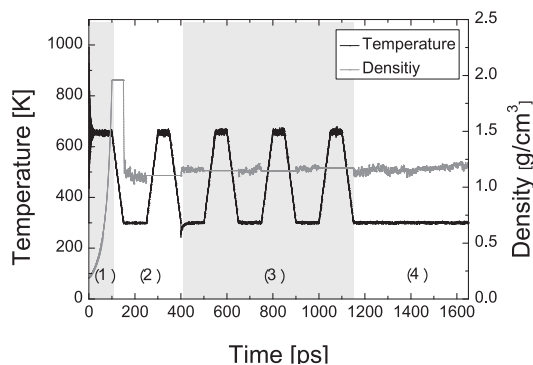


図3 アニーリングにおける緩和過程
Fig. 3 Relaxation process for annealing.

実験値の密度¹²⁾に一致するまで z 方向に圧縮した。ここで、 z 方向の圧縮はL-Jポテンシャルのパラメータが $\varepsilon = 0.01$ kcal/molの仮想壁をアイオノマーの上下に挿入して行った。なお、下側の仮想壁は最下部に固定、上側の仮想壁は可動式とした。

(2) NVT アンサンブルで50 ps かけて温度を300 Kにした後に、NPT アンサンブルで150 psの緩和、NVT アンサンブルで100 psの緩和を1回行った。なお、NPT アンサンブルにおいて上壁を適宜移動させることによって圧力を1 atmに制御している。

(3) 下側の仮想壁をグラフィイト壁面に入れ替えてNPT アンサンブルで150 psの緩和、NVT アンサンブルで100 psの緩和を3回行った。

(4) 圧力制御に用いた上部の仮想壁を取り除き、1650 psまでNPT アンサンブルで緩和させた。そして、これ以降にプロトンホッピングを考慮し500 psの間NVT アンサンブルで追加の緩和を行い、計算系が平衡状態に達したことを確認した。最後に、計算時間が2200 ps以降の平衡状態に達した計算系(図2)において10 nsの間、NVT アンサンブルで原子の位置を記録し、そのデータを解析に用いた。ここで、 N は分子数、 V は系の体積、 P は系の圧力、 T は系の温度を示す。なお、温度制御にはNosé-Hoover法¹³⁾を用いた。また、クーロン力の計算にはSmooth particle mesh Ewald method¹⁴⁾を適用し、L-Jポテンシャルおよびクーロンポテンシャルのカットオフ距離は $r_{\text{cut}} = 15 \text{ \AA}$ とした。

また、追加でバルクの計算系を作成し、アイオノマーとバルクにおいて H^+ と H_2O の拡散性を比較した。Nafion鎖の構造とモデル、 H_2O と H_3O^+ のモデルは上記と同様である。これらのモデルを用いて三次元周期条件を課した計算系にNafion鎖4本と溶媒分子を挿入し、一連の緩和過程後¹⁵⁾に平衡状態に達した計算系においてNVT アンサンブルで10 ns サンプリングを行った。

3. 結果および考察

3.1 H^+ と H_2O の輸送特性

まず H^+ と H_2O の輸送特性を評価するために、拡散係数を計算した。拡散係数は式(1)、(2)で示される平均二乗変位(Mean Square Displacement: MSD)と式(3)で示されるEinstein-Smoluchowskiの式を用いて計算した。なお拡散係数は図2に示すように壁面に水平な方向に限定した。

$$\langle \Delta x(\tau)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i(\tau) - x_i(0))^2 \quad (1)$$

$$\langle \Delta y(\tau)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i(\tau) - y_i(0))^2 \quad (2)$$

$$D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta x(\tau)^2 \rangle + \langle \Delta y(\tau)^2 \rangle}{4\tau} \quad (3)$$

ここで $\langle \rangle$ は時間平均、 N は分子数、 τ は拡散時間、 $x_i(\tau)$ 、 $y_i(\tau)$ は位置座標、 D は拡散係数を表す。本計算では平均二乗変位を各含水率、各膜厚に対して5 nsごとに5回測定した。 $N_{\text{naf}} = 16$ のときの H^+ のMSDの1サンプルを図4に示す。図4より、 H^+ の拡散性は含水率の増加に伴って大きく増加することが分かる。同様な傾向が H_2O でも見られた。また、 $N_{\text{naf}} = 8$ のときにも同様な傾向が確認できた。そこで1.0 nsから2.5 nsの間で図4の曲線を一次近似し、式(3)に基づいて拡散係数を計算し、 H_2O と H^+ の拡散性を定量的に評価した。

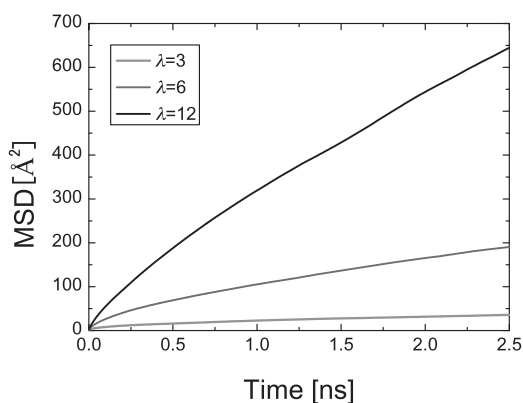


図4 H^+ の平均二乗変位の含水率、膜厚依存性 ($N_{\text{naf}} = 16$)
Fig. 4 Dependence of water contents at $N_{\text{naf}} = 16$ on mean square displacement for H^+ .

その平均値を5つのデータの分散の平方根を表す標準偏差によるエラーバーを付して図5に示す。加えて、バルクにおける H_2O と H^+ の拡散係数とバルク膜における H_2O の拡散係数の実験値¹⁶⁾をそれぞれ図5(a)、(b)と図5(a)に示す。図5(a)の H_2O の拡散係数の実験値とバルクにおけるシミュレーション結果を比較すると、NMRによる

実験値とシミュレーションにおける計算値がよく一致していることが分かる。また、低含水率域における拡散係数の増加率が大きいことや、高含水率域において一定値に収束方向に向かう傾向がシミュレーション結果でも見られるため、本計算モデルとシミュレーション結果の妥当性が確認できたと考えられる。また、アイオノマーに関しては図5 (a)、(b) より、 $N_{\text{naf}} = 8, 16$ の場合のそれぞれで含水率の増加に伴い H_2O と H^+ の拡散係数が大きくなることが分かる。また図5 (b) より、 $\lambda = 12$ において H^+ の拡散係数の膜厚依存性が見られる。即ち、 H^+ の拡散係数が大きい順にバルク、 $N_{\text{naf}} = 16$ 、 $N_{\text{naf}} = 8$ となった。これは、バルクが膜厚無限大のアイオノマーの結果と同義であるとするれば、膜厚が大きいほど H^+ の拡散係数が大きいことを示唆している。とりわけ、 $N_{\text{naf}} = 8$ 、 $N_{\text{naf}} = 16$ の拡散係数はそれぞれ $0.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $0.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり $N_{\text{naf}} = 16$ のときの H^+ の拡散係数は $N_{\text{naf}} = 8$ のときと比較しておよそ 40 % 増加することが確認された。

以上の結果から、アイオノマー内部の H^+ の拡散性はバルクと同等かそれより小さくなることが示された。また、とりわけ高含水率時に膜厚によって H^+ の拡散に差異が生じることが示された。これは、アイオノマーの含水率や膜

厚が変化することによるアイオノマーの内部構造の変化に起因すると考えられる。そこで次に、含水率と膜厚の変化がアイオノマーの内部構造に与える影響をそれぞれ独立に調べ、 H^+ の輸送特性とアイオノマーの構造の相関を明らかにした。

3.2 含水率依存性

本節では $N_{\text{naf}} = 16$ の計算系において、含水率の増加に伴う H^+ の拡散係数の増加とアイオノマーの構造の因果関係を明らかにするために、 SO_3^- の S 原子と H_2O と H_3O^+ の O 原子との動径分布関数 (RDF) 及び第一溶媒和殻内の配位数、プロトンホッピングの積算回数を $\lambda = 3, 6, 12$ のそれぞれの場合で計算した。なお、RDF と配位数は以下の式 (4)、(5) によって計算される。

$$g_{\text{A-B}}(r) = \left(\frac{n_{\text{B}}}{4\pi r^2 dr} \right) / \left(\frac{N_{\text{B}}}{V} \right) \quad (4)$$

$$n_{\text{B}} = \int 4\pi r^2 \cdot g_{\text{A-B}}(r) dr / \left(\frac{V}{N_{\text{B}}} \right) \quad (5)$$

ここで、 n_{B} は A 粒子から半径 r 離れた薄い球殻に存在する B 粒子の数、 N_{B} は系全体の B 粒子の数、 V は系の体

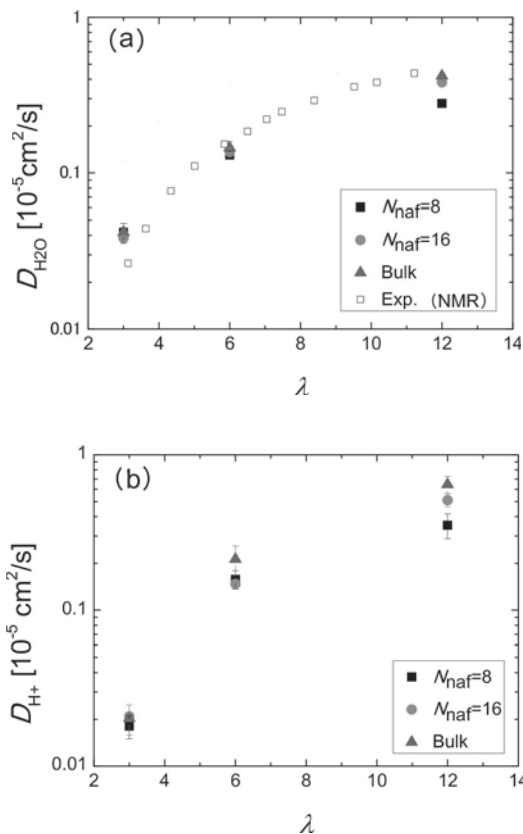


図5 (a) H_2O (b) H^+ の拡散係数の含水率、膜厚依存性
Fig. 5 Dependence of water contents and film thickness on diffusion coefficients for (a) H_2O and (b) H^+ .

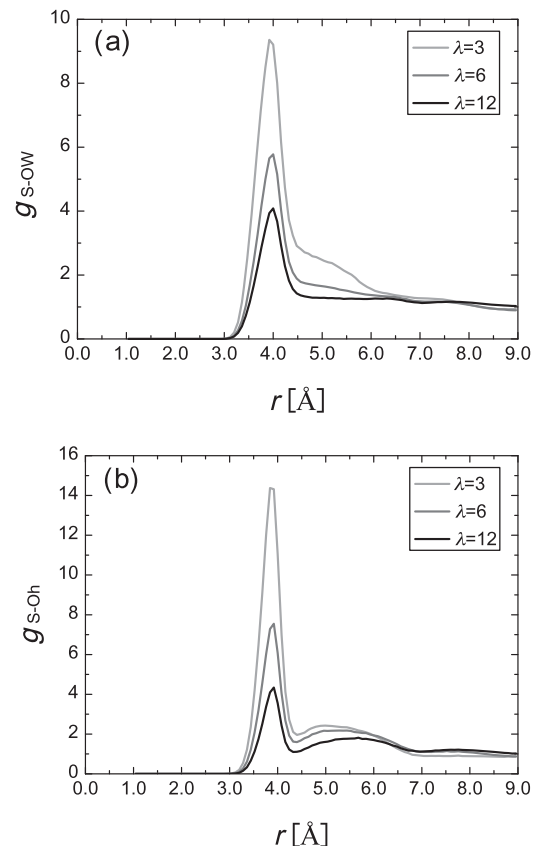


図6 スルホ基周りの動径分布関数 (a) $\text{S-H}_2\text{O}$ (b) $\text{S-H}_3\text{O}^+$
Fig. 6 Radial distribution function around SO_3^- (a) $\text{S-H}_2\text{O}$ (b) $\text{S-H}_3\text{O}^+$.

積を表す。図6のRDFの計算結果より、 H_2O と H_3O^+ のRDFの第一ピークは含水率に依らずおよそ $r \approx 4 \text{ \AA}$ の位置にあることが分かる。

そこで $r < 4.5 \text{ \AA}$ 以内の領域を第一溶媒和殻と定義し、この溶媒和殻内の H_2O と H_3O^+ の配位数を計算した。その結果を図7に示す。図7より、含水率の増加に伴って H_2O の配位数は増加する一方で、 H_3O^+ の配位数は減少することが分かる。即ち、 H_2O が SO_3^- 周りに凝集することにより、 SO_3^- の電荷が H_2O の分極によって遮蔽され¹⁷⁾、 H^+ が SO_3^- の強い相互作用を受ける第一溶媒和殻から抜け出すことにより、 H^+ の拡散性が向上すると考えられる。また、 $N_{\text{naf}} = 16$ の場合において、ホッピングの積算回数を1 nsの間カウントした結果を図8に示す。図8より、 H^+ のホッピング頻度が含水率の増加に伴って増加していることが分かる。これは含水率の増加に伴い水クラスタの径や連結性などのサイズが向上する¹⁸⁾ためである。この高速移動機構がよく発現するために、 H^+ の拡散性が向上

するとも考えられる。以上の2つの現象のため、含水率の増加に伴って H^+ の拡散が向上したと言える。

3.3 膜厚依存性

本節では H^+ の拡散性の膜厚の影響に関して検討を行った。図5(b)より、 H^+ の拡散係数は $\lambda = 12$ のときにおいて膜厚の依存性が示された。即ち、アイオノマーの膜厚のスケールにおいて、膜厚の増加に伴って H^+ の拡散係数が大きくなることが分かった。そこで、これらのメカニズムを分子論的に考察した。

3.2節において H^+ の拡散係数の支配因子が配位数とホッピング頻度であることが示された。そこで $N_{\text{naf}} = 8$ 、16のそれぞれで配位数と積算ホッピング数を算出し、それらの比較を行った。まず、配位数は3.2節の解析と同様に、スルホ基まわりの H_2O と H_3O^+ の動径分布関数を算出し、スルホ基から $4 \text{ \AA}$ 付近にピークがあることを確認した。そして、同様にスルホ基から $4.5 \text{ \AA}$ 以内の領域を第一溶媒和殻と定義し、その領域内の配位数を算出した。その結果を図9に示す。図9の配位数の計算結果により、 $N_{\text{naf}} = 8$ 、16との間で配位数の違いが見られないことが分かる。即ち、 $N_{\text{naf}} = 8$ 、16のアイオノマー内では互いに等しい割合の H^+ がスルホ基から緩和され、拡散していることが分かった。

次に、ホッピング現象が主にアイオノマーのどの領域で発生しているかを明らかにするために、ポリマー分子と H_2O の質量密度分布を図10のように3領域に分割し、アイオノマーの内部構造を解析した。なお、横軸は壁面に垂直な方向の距離とした。また、それぞれの領域をカーボン-アイオノマー界面 (I)、バルク領域 (II)、アイオノマー-気体界面 (III) とした。領域Iはポリマーの第一ピークが終わるまでとした。また領域IIIは、気体領域側から見たときの、バルク領域の平均密度の1%になる位置から初

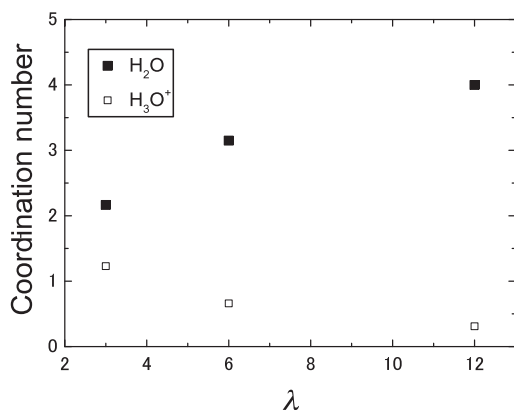


図7 スルホ基への H_2O と H^+ の配位数の含水率依存性
Fig. 7 Coordination number of H_2O and H^+ to SO_3^- as function of water contents.

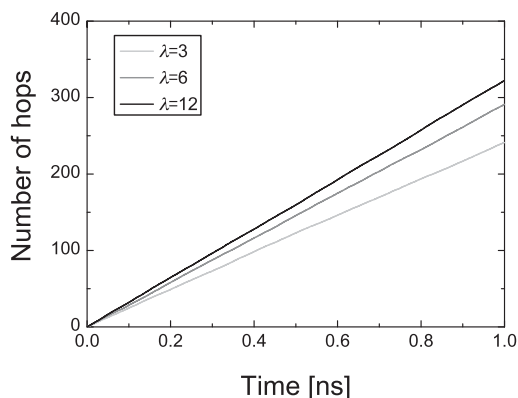


図8 H^+ 1個当たりの積算ホッピング数の含水率依存性
Fig. 8 Water contents dependency of number of hopping per H^+ .

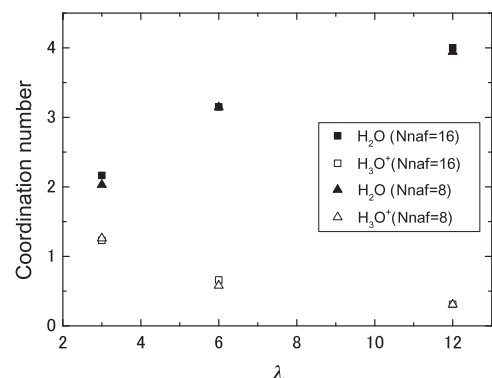


図9 スルホ基への H_2O と H^+ の配位数の含水率、膜厚依存性
Fig. 9 Coordination number of H_2O and H^+ to SO_3^- for each film thickness as function of water contents.

めて99%になる位置までとした。また、その領域の ρ を式(6)によりフィッティングした。

$$\rho = \frac{1}{2} \rho_0 \left\{ 1 - \tanh \left(\frac{z - z_0}{W} \right) \right\} \quad (6)$$

ここで、 z_0 は ρ_0 の50%の位置、 W は領域Ⅲの幅を表す。また領域Ⅱは領域Ⅰと領域Ⅲの間とした。

図10より、 H_2O の密度分布は領域によって不均一に分布しており、とりわけ領域Ⅱの密度が大きいことが確認できる。グロッタス機構による H^+ の拡散は、ホッピング回数と水クラスタの連結性に支配されるため、 H_2O の密度が大きい領域でホッピング回数が増えると H^+ の拡散係数が大きくなる。そこで領域Ⅱにおける H^+ ホッピングの回数を0.5 nsの間サンプリングし、 H^+ 1個当たりの積算ホッピング数を算出した。その結果を表1に示す。なお、

N は領域Ⅱにおける積算ホッピング数、 n_{H^+} は領域Ⅱの H^+ の0.5 nsの間の平均分子数を表す。表1より H^+ 1個当たりの積算ホッピング数は $N_{naf} = 8$ 、16のときそれぞれ145回、163回であり、 $N_{naf} = 16$ のときの方が大きくなっている。よって、このホッピング回数による相違が $N_{naf} = 8$ 、16の間の拡散係数の相違を生じさせていると考えられる。

4. まとめ

本研究では分子動力学法を用いてPEFCのカソード触媒層をモデル化し、 H^+ の輸送シミュレーションを行った。 H^+ の拡散モデルにはグロッタス機構を表現することができる $aTS-EVB$ モデルを導入し、 H^+ の拡散性を定量的に評価することに成功した。 H^+ の拡散係数の計算結果から、アイオノマー内部の H^+ の拡散係数は $\lambda = 3$ 、6のときは膜厚による相違が見られなかったが、 $\lambda = 12$ のときは膜厚が大きいと拡散係数が大きくなることが示された。これは、ある相対湿度下においてアイオノマーの含水率が膜厚に依らず全て一定であったとしても、 H^+ の拡散性に差異が生じることを示唆している。本解析によって、その要因として以下の2つの事実が明らかになった。まず、膜厚の H^+ の拡散係数の依存性に関して配位数はその支配因子ではないことが示された。膜厚ごとの配位数の計算結果により、含水率が同じで H^+ の拡散係数が異なる2つのアイオノマー内において、スルホ基から緩和されている H^+ の割合が等しいことが分かった。これは、配位数が H^+ 拡散の支配因子ではないことを意味する。また、水の密度が大きく相対的に水クラスタが連結している領域におけるホッピングの頻度が、膜厚が大きいくほど大きくなることが示された。このホッピング頻度の相違が H^+ の拡散係数の相違を生じさせていると考えられる。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成のもと行われました。また、本研究の計算の一部は東北大学流体科学研究所のスーパーコンピュータを用いて行われました。ここに厚く謝意を表します。

参考文献

- 1) S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir and M. Amjadi : Review of the proton exchange membranes for fuel cell Applications, *international journal of hydrogen energy*, **35**, 9349–9384 (2010)
- 2) D. D. Borges, G. Gebel, A.A. Franco, K. Malek,

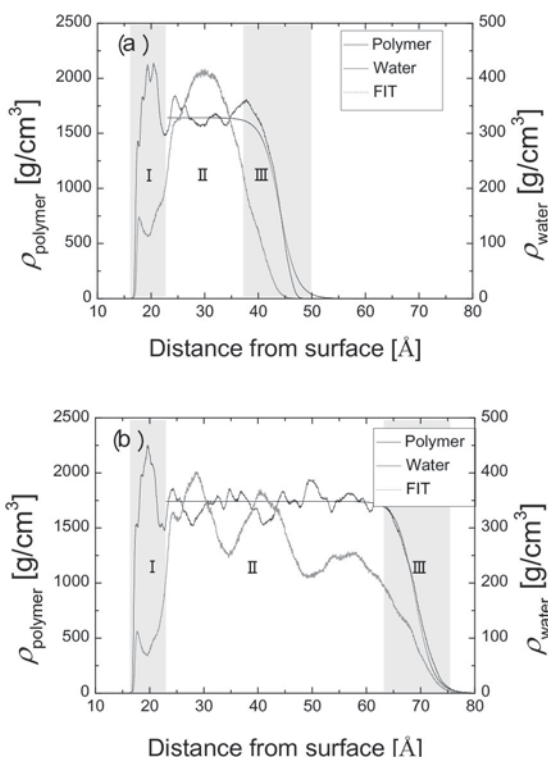


図10 ポリマー分子と溶媒分子の質量密度分布 (a) $\lambda = 12$, $N_{naf} = 8$ (b) $\lambda = 12$, $N_{naf} = 16$

Fig.10 Mass distribution of polymer and solvent molecules when (a) $\lambda = 12$, $N_{naf} = 8$ (b) $\lambda = 12$, $N_{naf} = 16$.

表1 領域Ⅱにおける0.5 nsの間の積算ホッピング数
Table 1 Number of hopping in region II for 0.5 ns.

	N	n_{H^+}	N / n_{H^+}
$N_{naf} = 8$	9028	62.1	145
$N_{naf} = 16$	22951	140.4	163

- and S. Mossa : Morphology of Supported Polymer Electrolyte Ultrathin Films : A Numerical Study, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1201-1216, (2015)
- 3) S. Litster, G. McLean : PEM fuel cell electrodes, *J. Power Sources*, **130**, 61-76 (2004)
- 4) V. Mehta, J. S. Cooper : Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Sources*, **114**, 32-53 (2003)
- 5) M. L. Haro, L. Guetaz, T. Printemps, A. Morin, S. Escribano, P. H. Jouneau, P. B. Guillemaud, F. Chandezon, and G. Gebel : Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes, *nat. commun.*, **10**, 1038 (2014)
- 6) D. K. Paul, R. McCreery, K. Karan : Proton Transport Property in Supported Nafionthin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Journal of The Electrochemical Society*, **161**, 1395-1402 (2014)
- 7) Z. Shiroma, R. Kakitshubo, N. Fujiwara, T. Inoue, S. Yamazaki, and K. Yasuda : Depression of proton conductivity in recast Nafion film measured on flat substrate, *Journal of power source*, **189**, 994-998 (2009)
- 8) M. A. Modestino : Self-Assembly and Transport Limitations in Confined Nafion Films, *Macromolecules*, **46**, 867-873 (2013)
- 9) S. S. Jang, V. Molinero, T. Cagin, and W. A. Goddard : Nanophase-segregation and transport in Nafion 117 from molecular dynamics simulations : Effect of monomeric sequence, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 3149-3157 (2004)
- 10) T. Mabuchi, A. Fukushima, T. Tokumasu : A modified two-state empirical valence bond model for proton transport in aqueous solutions, *J. Chem. Phys.*, **143**, 014501 (2015)
- 11) L. K. Cohen : A lower bound on the loss of graphite by atomic oxygen attack at asymptotic energy, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9652 (1993)
- 12) D. R. Morris and X. D. Sun : Water-Sorption and Transport-Properties of Nafion-117-H, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 1445-1452 (1993)
- 13) W. G. Hoover : Constant-Pressure Equations of Motion, *Physical Review A*, **34**, 2499-2500 (1986)
- 14) H. C. Andersen : Molecular-Dynamics Simulations at Constant Pressure and-or Temperature, *Journal of Chemical Physics*, **72**, 2384-2393 (1980)
- 15) T. Mabuchi, T. Tokumasu : An Improved EVB Model for Proton Transport in Polymer Electrolyte Membrane, *ECS Transactions*, **64**, 699-704 (2014)
- 16) S. Ochi, O. Kamishima, J. Kawamura : Investigation of proton diffusion in Nafion membrane by electro conductivity and NMR, *Solid State Ionics*, **180**, 580-584 (2009)
- 17) 馬淵拓哉、徳増崇 : 高分子電解質膜ナノ構造内におけるプロトン・水分子輸送特性の分子論的解析、日本機械学会論文集、79巻807号(2013)
- 18) K. Malek, M. Eikerling, Q. Wang, Z. Liu, S. Otsuka, K. Akizuki, and M. Abe : Nanophase segregation and water dynamics in hydrated Nafion : Molecular modeling and experimental validation, *J. Chem. Phys.*, **129**, 204702 (2008)