

MD シミュレーションを用いたアイオノマー薄膜の構造およびプロトン輸送の解析

Analysis of Structures and Proton Transport in Ionomer Thin Films Using MD Simulation

小林 光一^{*1}、馬淵 拓哉^{*2}、井上 元^{*3}、徳増 崇^{*4}

Koichi Kobayashi^{*1}, Takuya Mabuchi^{*2}, Gen Inoue^{*3}, Takashi Tokumasu^{*4}

^{*1}東北大学 大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Tohoku University

^{*2}東北大学 学際科学フロンティア研究所

Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University

^{*3}九州大学 大学院工学研究院 化学工学部門

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

^{*4}東北大学 流体科学研究所

Institute of Fluid Science, Tohoku University

概要：固体高分子形燃料電池（PEFC：Polymer Electrolyte Fuel Cell）は車載用電源や定置用電源として盛んに研究・開発が行われてきた。発電時、PEFC 内部ではプロトンや水素、酸素といった様々な物質が輸送されるため、PEFC の性能向上のためには内部の輸送現象を理解する必要がある。本研究では触媒層内アイオノマー薄膜においてアイオノマー膜厚が膜構造とプロトンの輸送特性にもたらす影響について解析を行った。本研究では分子動力学シミュレーションを用いてナノスケールの構造と輸送について評価を行った。本研究の結果より、アイオノマー膜厚が膜内部の水分子の分布に影響を与え、アイオノマー膜厚がおよそ7 nm において最も水クラスターの接続性が高く、プロトンの自己拡散係数も高くなることが分かった。

Abstract：There are many researches about polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) for system such as automobiles and stationary power. To improve cell performance, a fundamental knowledge of transport phenomena in PEFCs needs to be understood. In this study, we focus on ionomer thin films in catalyst layers, and analyze the dependence of proton transport properties and structure properties of ionomer thin films on the thickness using molecular dynamics simulations. Water distributions in ionomer thin films are affected by the ionomer thickness. The seven nm thin film show better connectivity of water clusters, leading to higher diffusion coefficients of protons.

Key Words：Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Catalyst layer, Ionomer thin film, Molecular dynamics, Proton transport

1. 緒言

固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell：PEFC）は今後我が国が水素社会へと舵を切っていく上で、特に車載用や家庭用電源といったシーンにおいてその性能が期待され、盛んに開発が行われている。PEFC を広く普及させるためには単位セルの出力密度向上が欠かせない¹⁾。このためには膜電極接合体（Membrane Elec-

trode Assembly：MEA）において分子レベルで構造と輸送の相関を明らかにする必要があり、特に触媒層においてはガスの拡散性、プロトン・電子の伝導性を考慮した構造の最適化が求められる²⁾。

PEFC の触媒層はカーボンブラック上に白金触媒が担持され、それらをアイオノマー薄膜と呼ばれる高分子の超薄膜が覆っている構造をとっている。アイオノマー薄膜には主に2つの役割があると言われ、一つは担持カーボン同

士を繋げるバインダーとしての役割、もう一つは電解質膜から白金触媒までのプロトンの輸送経路である。プロトンはアイオノマー内をビークル機構とグロッタス機構という2種類の異なるメカニズムによって輸送される。プロトンは水分子と結合し、より安定なヒドロニウムイオンの状態で存在する。このヒドロニウムイオンの分子運動によってプロトンが輸送されるメカニズムがビークル機構である。一方で、水素結合している水分子とヒドロニウムイオン間の水素が結合している酸素が入れ替わることで、ヒドロニウムイオンが移動しているように見える機構がグロッタス機構である。グロッタス機構はビークル機構に比べ拡散が非常に速い反面、ヒドロニウムイオンの周囲に豊富な水分子が無ければプロトンを輸送することができない。即ち、アイオノマー薄膜のプロトン輸送特性は、膜内の水分子の集まり、即ち水クラスターの構造に大きく影響を受けることになる³⁾⁻⁷⁾。水クラスターの構造に影響を与える要因の一つとして、アイオノマー薄膜の含水率が考えられる。含水率が大きくなれば、クラスターが成長し、グロッタス機構によるプロトン拡散が活発になるため、アイオノマー薄膜においては、含水率が大きくなるにつれてプロトンの拡散性が向上する傾向が実験的に報告されている。また、アイオノマー薄膜は4-10nmの膜厚を持つとされ⁸⁾、非常に薄い高分子膜であると言える。この薄さから、アイオノマー薄膜の膜構造は界面の影響を大きく受け、バルク膜とは異なっていると考えられる。これらの構造がプロトン輸送特性にどのような影響を与えるのかを調べることは重要であるが、薄膜内の構造を実験的に調べるのは非常に困難であり、薄膜内の構造と輸送の関係を決定するメカニズムは未だ解明されていない。膜厚の変化に対する輸送特性の解析としては、アイオノマー薄膜の膜厚を数nmから数 μm のスケールで変化させた実験が報告されているが⁹⁾、触媒層内のアイオノマー膜厚分布に対応する、4-10nmスケールでの実験は報告されていない。また、アイオノマー膜厚が輸送特性に影響を与える要因として、一般にアイオノマー薄膜の含水率という観点から説明されることが多いが、その論拠は一貫していない。ある相対湿度においてアイオノマーの膜厚が小さくなると含水率が下がるという説¹⁰⁾と、逆に増加する説¹¹⁾が存在する。膜厚とプロトン輸送特性の関係を決定するメカニズムには議論の余地が残されている。

このメカニズムはナノスケールのプロトン輸送現象に起因するものであるから、メカニズムを本質的に捉えるためには分子論的なアプローチが有効であると言える。MabuchiらはMDシミュレーションを用いてアイオノマー

薄膜にも用いられるNafion[®]のバルク膜内における水クラスターの構造とプロトンの輸送に関する解析を行っている^{3), 7)}。炭素壁面上のアイオノマー薄膜に関する解析としてはBorgesら²⁾、Mashioら¹²⁾、Aochiら¹³⁾が壁面の接触角が薄膜の構造やプロトンの輸送特性に与える影響について解析を行っている。しかし、アイオノマー薄膜の膜厚と水クラスター構造やプロトン輸送特性に関する分子論的解析は未だ行われていない。そこで本研究では分子動力学法を用いて炭素壁面上のアイオノマー薄膜をモデル化し、アイオノマーの膜厚が水クラスターの構造とプロトン輸送特性に与える影響について解析した。

2. 計算手法

本研究では炭素壁面上にアイオノマー薄膜が吸着した計算系を作成し、アイオノマー薄膜の膜厚が膜の構造およびプロトン輸送特性に与える影響について分子動力学シミュレーションを用いて解析を行った。以下に計算系の構成を述べる。アイオノマー薄膜にはNafion[®]のモデルを用いた。用いたNafion[®]の等価質量(Equivalent Weight: EW)は1146であり分子構造は図1に示す通りである。また、解析の精度を保ったまま計算負荷を低減するため、CF_nの原子群を1原子として扱うUnited Atom(UA)モデル¹⁴⁾を用いた。アイオノマー薄膜の膜厚は系内のNafion[®]の本数を変化させることで制御した。アイオノマー薄膜の膜厚は膜の含水率などによって $\pm 1\text{ nm}$ ほど変化するが、系内のNafion[®]本数とアイオノマー膜厚の目安を表1にまとめた。

また、Nafion[®]の分子間相互作用にはDREIDING force fieldに基づいたポテンシャルを採用し¹⁵⁾、クーロン力の計算にはParticle mesh Ewald method¹⁶⁾を用いた。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

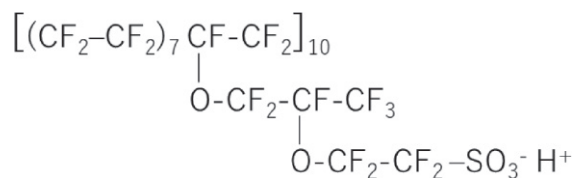


図1 Nafion[®]の構造式

Fig. 1 Molecular structure of the Nafion[®] polymer.

表1 アイオノマー薄膜の膜厚
Table 1 Thickness of ionomer thin films.

Nafion [®] 本数	6	12	18
アイオノマー膜厚 (nm)	4	7	10

離は $rc=12\text{\AA}$ とした。水分子(ヒドロニウムイオンも含む)の分子間相互作用には anharmonic two-state empirical valence bond (aTS-EVB) モデルを用いた¹⁷⁾。本モデルを用いることでプロトンの伝導機構の一つであるグロッタス機構を考慮した計算を可能にしている。また、ヒドロニウムイオンの数は系内のスルホ基と同数とし、水分子の数は式1に示す含水率 λ によって、 $\lambda = 3, 14$ に対応するよう決定した。

$$\lambda = (N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{H}_3\text{O}^+}) / N_{\text{SO}_3^-} \quad (1)$$

ここで $N_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $N_{\text{H}_3\text{O}^+}$ 、 $N_{\text{H}_3\text{O}^-}$ はそれぞれの分子数を表す。なお、 $\lambda = 3, 14$ は各々およそ RH = 50%、100% におけるバルク Nafion[®] 膜中の含水率に相当する¹⁸⁾。炭素壁面のモデルは Borges らによって開発された 9-3 LJ 壁を用い、壁の接触角は 90° とした²⁾。 $x \times y \times z = 51.1 \times 44.2 \times 100\text{\AA}^3$ の計算領域において x 方向および y 方向、即ち壁面水平方向に周期境界条件を適用した。本計算系を図2に示す。

次に計算系の構築手順を以下に示す。まず $x \times y \times z = 100 \times 100 \times 100\text{\AA}^3$ の計算系に Nafion[®] 鎖と水分子をランダムに挿入した。次に計算系内の分子を平衡状態にするためにアニーリングを行った。温度制御には Nose-Hoover 法¹⁹⁾、圧力制御については系の上方にピストンの役割を果たす仮想壁を配置し、壁の高さを調節することにより行った。仮想壁と分子間の相互作用は LJ ポテンシャルの反発力のみを考慮し、系内の分子から壁にかかる圧力を計算し、その値が設定圧力より大きければ系の体積が増加する方向に、小さければ体積が減少する方向に仮想壁を移動させた。以下にアニーリングの手順を示す。

[1] 100ps かけて NVT アンサンブルで 1000K の条件

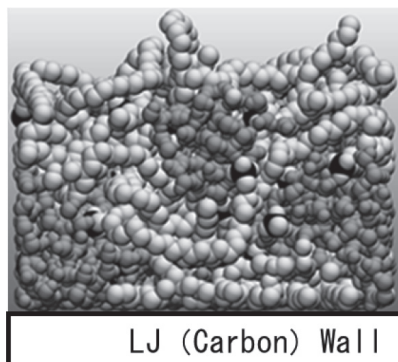


図2 計算系の概略図 ($\lambda=14$ 、膜厚 4 nm) 白丸は Nafion[®]、黒丸は Nafion[®] 内の S 原子、灰色は水分子を示す。

Fig. 2 Snapshot of calculation system when $\lambda=14$ and ionomer thickness is four nm. White beads show Nafion[®]. Black beads show sulfur. Gray bead show water.

下で $x \times y = 51 \times 44\text{\AA}^2$ になるまで計算系を圧縮し、同時に炭素壁と仮想壁の距離を変化させて、アイオノマーの密度がバルク Nafion[®] 膜の実験値の密度¹⁸⁾に一致するまで z 方向に計算系を圧縮した。

- [2] NVT アンサンブルで 50ps かけて計算系の温度を 300K まで下げた。
- [3] NPT アンサンブルで 0.1MPa、300K で 100ps 間緩和を行った。
- [4] NVT アンサンブルで 50ps かけて計算系の温度を 1000K まで上昇させた。
- [5] NVT アンサンブルで温度 1000K にて 50ps 間キープした。
- [6] NVT アンサンブルで 50ps かけて温度を 300K まで下げた。ステップ [3] からステップ [6] までを 4 回繰り返した。 NPT アンサンブルによる緩和過程の密度について 3 度目と 4 度目の温度昇降後の密度がほぼ一致していることから系が最安定状態に到達したと判断した。
- [7] NPT アンサンブルで 0.1MPa、300K で 500ps 間緩和を行った。
- [8] NVT アンサンブルで温度 300K にて 100ps 間緩和を行った。
- [9] 仮想壁を上方に動かして取り除き、 NVT アンサンブルで温度 300K にて 500ps 間緩和を行った。
- [10] プロトンホッピングを考慮して 500ps 間 NVT アンサンブルで追加の緩和を行い、その後 2.5ns 間 NVT アンサンブルでサンプリングを行い、解析を実施した。

サンプリングについてはそれぞれの計算条件につき、初期状態を変更して 5 回ずつ行った。ここで、 N は分子数、

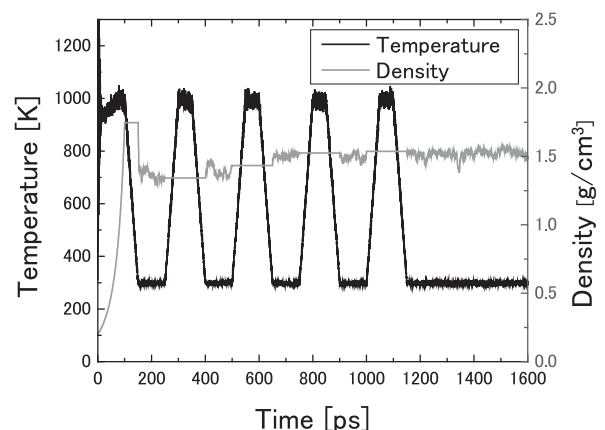


図3 アニーリングによる緩和過程
Fig. 3 Relaxation process for annealing.

T は系の温度、 V は系の体積、 P は系の圧力を表している。アニーリング過程における系内の温度と圧力は図3に示した通りである。

3. 結果と考察

3.1 最大クラスター長

まずアイオノマー薄膜の膜厚と膜内の水クラスター構造の相関を解析するために、クラスターサイズの解析を行った。本計算では水・ヒドロニウムイオンの酸素原子の再隣接原子間距離が $3.3\text{\AA}$ 以内にある集合体を水クラスターと定義した。この $3.3\text{\AA}$ という距離はNafion[®]バルク膜における水分子の酸素原子間のRDFにおける第一ピークの終端値である²⁰⁾。本研究ではクラスターに含まれる水分子数をクラスターサイズとして定義している。図4に $\lambda = 3$ 、14において膜厚を変化させた時の平均クラスターサイズを示した。 $\lambda = 14$ においてはクラスターサイズが膜厚と共に増加する一方、 $\lambda = 3$ においてはクラスターサイズに大きな変化がないことがわかる。一般に膜内のクラスターが成長することで、プロトンの自己拡散係数は増加するが、薄膜の場合はクラスターが壁面垂直方向に成長しても水平方向の自己拡散係数への影響が少ないことが考えられる。そこで本研究ではクラスターの壁面水平方向の接続性を解析するために最大クラスター長 L_{MAX} を計算した。系内で最も分子数の多いクラスターを選出し、最大クラスターとした。クラスター長は図5に示すようにそのクラスター内で壁面水平方向に最も離れた酸素原子の距離である。図6に $\lambda = 3$ 、14において膜厚を変化させた時の L_{MAX} を示した。 $\lambda = 14$ においては、膜厚の依存性が小さく、クラスター長が計算系とほぼ同じ大きさを有していることがわかる。これは、高含水率条件においては膜厚に関わらずクラスターが水平方向に完全に接続していることを示唆している。また、クラスターサイズが膜厚とともに増加することを考慮すると、高含水率では膜厚増加とともにクラスターが壁面垂直方向に成長していると考えられる。一方で $\lambda = 3$ においては膜厚7nm時に最も L_{MAX} が大きな値を示している。これはクラスターの接続性を上げるために最適な膜厚が存在することを示唆している。次節では密度分布解析によってこの理由について考察する。

3.2 密度分布

本研究で扱っている炭素壁面上のアイオノマー薄膜の系では、炭素壁面や界面の影響により壁面垂直方向の密度は非一様になっていると考えられる。このような系の密度分布を求めるため、系内を $x \times y \times z = 1.02 \times 0.88 \times 1.00\text{\AA}^3$

の微小なセルに分割してセルごとの密度 ρ_{local} を求めた。また ρ_{local} を壁面水平方向について平均化することによって壁面垂直方向の密度分布を求めた。

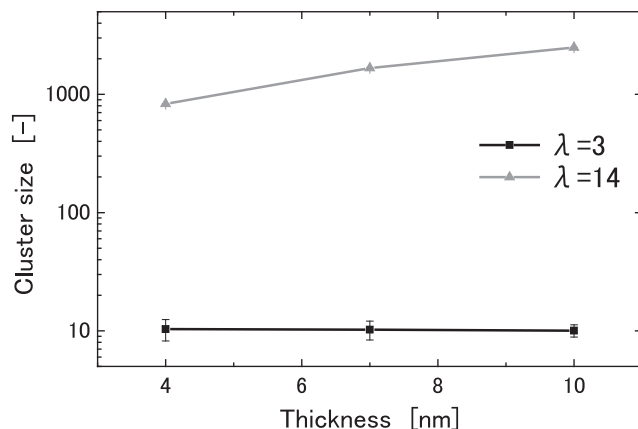


図4 平均クラスターサイズ

Fig. 4 Average cluster size as a function of ionomer thickness.

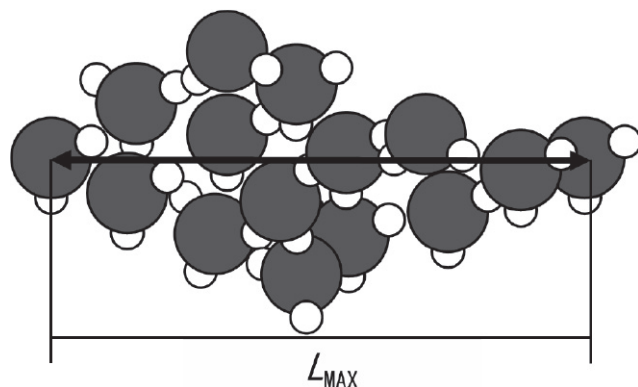


図5 クラスター長の概略図

Fig. 5 Schematic about the maximum cluster length. Dark gray circles show oxygen. White circles show hydrogen.

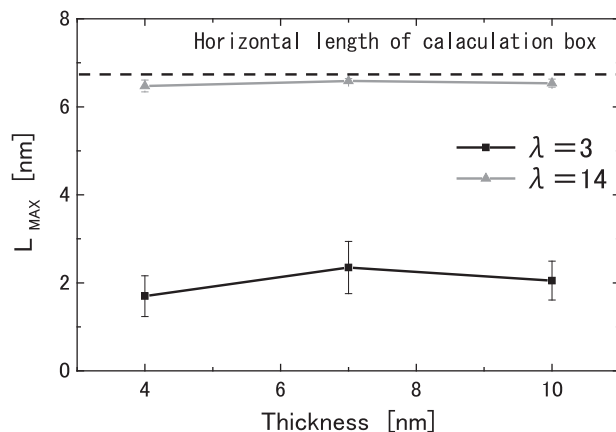


図6 最大クラスター長

Fig. 6 Maximum cluster length. Dotted line shows vertical size of calculation box.

図7に $\lambda = 14$ における膜厚ごとの密度分布を示した。水分子の密度分布に複数のピークが見られる。この領域は水分子が集中し、クラスターが水平方向に成長していることが考えられる。また、どの膜厚においても壁面付近と界面付近にはNafion[®]が集中しており、1 nm ほど膜の内側に水のピークが立っていることがわかる。これは、壁面付近と界面付近にNafion[®]の主鎖が集まり、側鎖を立ち上げることでスルホ基周辺に水分子を保持するためだと考えら

れる¹²⁾。

図8に $\lambda = 3$ における膜厚ごとの密度分布を示した。膜厚7 nmにおいて炭素壁面付近と界面付近に水分子のピークが見られる。これは図9 (b) に示すような構造が形成されているためだと考えられる。水がスルホ基の多い領域に引きつけられた結果、クラスターが壁面水平方向に引き伸ばされたような構造をとっている。膜厚4 nmにおいては1本のピークが立っており、膜厚7 nmと比べてピークの

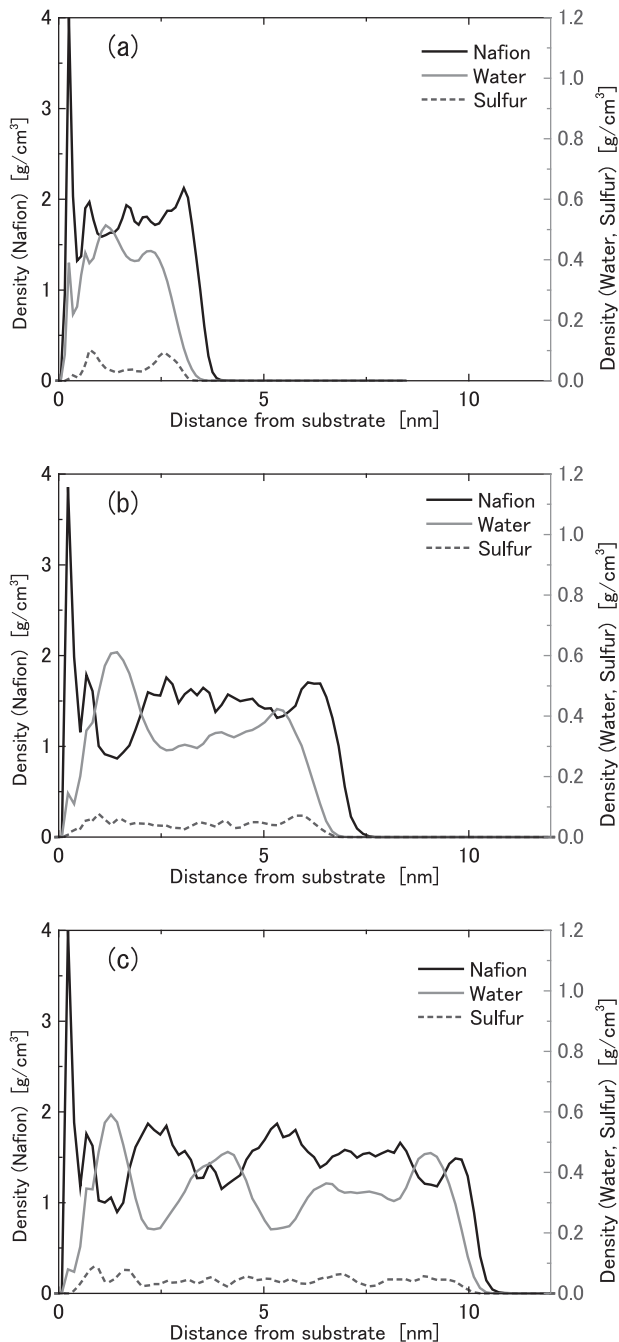


図7 $\lambda = 14$ における密度分布。(a), (b), (c) はそれぞれ膜厚4, 7, 10 nmにおける結果を表す。

Fig. 7 Density distribution when the $\lambda = 14$. (a), (b), (c) shows the result when thickness = 4, 7, 10 nm.

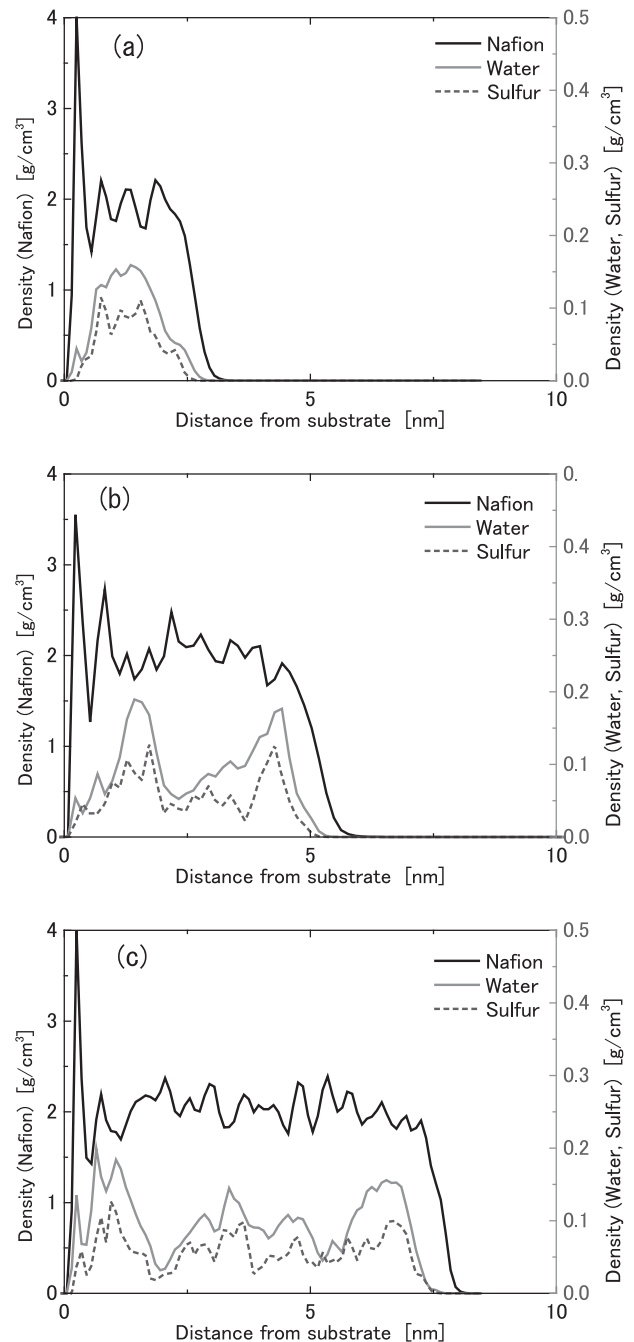


図8 $\lambda = 3$ における密度分布。(a), (b), (c) はそれぞれ膜厚4, 7, 10 nmにおける結果を表す。

Fig. 8 Density distribution when $\lambda = 3$. (a), (b), (c) shows the result when thickness = 4, 7, 10 nm.

高さが小さく、幅が大きいことがわかる。これは図9 (a)に示すように界面側と壁面側のスルホ基が近付き、膜中央のクラスターに両方からスルホ基の作用が及ぶため、クラスターが壁面垂直方向に引き伸ばされた結果であると考えられる。また、膜厚 10nm においては膜中央の領域にスルホ基と水の小さなピークが複数立っているのが確認できる。これは壁面付近と界面付近ではスルホ基が膜の内側を向くことで水のピークを作っているのに対し、図9 (c)に示すようにこの領域は壁面や界面の影響が薄いためスルホ基がランダムな方向を向くことでクラスターが壁面水平方向に成長しづらいためだと考えられる。また、壁面付近や界面付近のクラスターに対し、膜中央のスルホ基が近づくことで、クラスターが壁面垂直方向に引き伸ばされていることも考えられ、このような膜構造の変化によって、 L_{MAX} が膜厚 7 nm においてピークを持っていたと考察される。

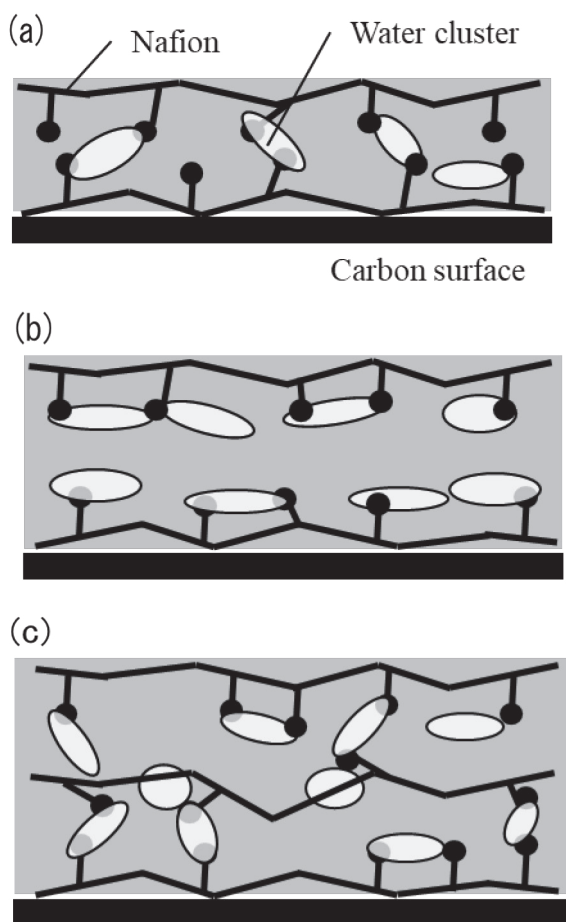


図9 膜構造の概略図

Fig. 9 Schematic of the structure of sulfonic group and water clusters. (a), (b), (c) shows the result when thickness = 4, 7, 10nm.

3.3 プロトン自己拡散係数

最後にプロトンの輸送特性とアイオノマー薄膜の膜厚の関係を解析するために、プロトンの自己拡散係数を計算した。拡散係数は平均二乗変位 (Mean Square Displacement : MSD) から Einstein の式を用いて計算した。MSD の計算式は式 (2)、(3) に示し、Einstein の式を式 (4) に示した。なお、自己拡散係数は図2に示すように炭素壁面に対して水平方向に限定した。これは、電解質膜から触媒までのプロトン輸送を考えたとき、炭素壁面に対して水平方向の輸送が大部分を占めるためである。

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

$$\langle \Delta y(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i(t) - y_i(0))^2 \quad (3)$$

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

ここで $\langle \rangle$ は時間平均、 N は分子数、 t は拡散時間、 $x_i(t)$ 、 $y_i(t)$ は位置座標、 D は拡散係数を表す。自己拡散係数の計算には MSD の 0.5ns から 1.0ns の間の傾きを最小二乗法で直線近似して求めた。5 回分の結果の平均値と標準偏差を図10に示す。 $\lambda = 14$ の自己拡散係数は膜厚の影響が小さいことがわかる。一方で、 $\lambda = 3$ においては膜厚 7 nm でピークを持っている。これらの傾向は最大クラスター長の結果とよく似ていることがわかる。水クラスターの接続性変化はプロトンの自己拡散係数に影響を与える要因の1つであると考えられる。

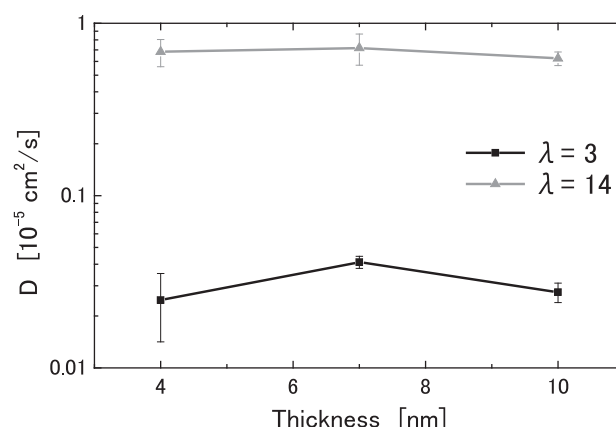


図10 プロトンの自己拡散係数

Fig.10 Diffusion coefficients of protons.

4. 結言

本研究では MD シミュレーションを用いて PEFC アイオノマー薄膜におけるプロトン輸送特性について解析を行った。プロトンの拡散モデルに *a*TS-EVB モデルを用いてグロッタス機構による拡散を考慮したプロトン輸送特性の解析を実施した。またアイオノマー薄膜のモデルとして、接触角 90° の炭素壁面を模擬した LJ 壁上に Nafion[®] 粗視化モデルを吸着させて、アイオノマー薄膜の膜厚を変化させることでプロトン輸送特性や膜構造の変化を解析した。

まず $\lambda = 14$ においてはプロトンの自己拡散係数とクラスター接続性に膜厚依存性が少ないことがわかった。また、クラスター長は計算領域の大きさとほぼ等しく、これは高含水率時にクラスターが完全に接続していることを示唆している。さらに膜厚増加とともにクラスターは壁面垂直方向に成長しており、これが $\lambda = 14$ の時にプロトン自己拡散係数の膜厚依存性が小さいことの一因であると考えられる。

次に $\lambda = 3$ においては膜厚 7 nm 時に水クラスターの接続性が最も高く、特に壁面付近と界面付近に水分子が集中していることがわかった。これは、壁面と界面に Nafion[®] 主鎖が分布しやすく、側鎖先端のスルホ基が界面および壁面からおよそ 1 nm の領域に多く分布したことで、クラスターが壁面水平方向に引き伸ばされた構造をとった結果であると考えられる。また、膜厚を 4 nm まで薄くすると最大クラスター長が 7 nm 時に比べて低下した。これは壁面側のスルホ基と界面側のスルホ基が近付いたことでクラスターに両側のスルホ基が作用し、クラスターが壁面垂直方向に引き伸ばされたためであると考えられる。また、膜厚 10 nm 時には 7 nm の薄膜と同様に壁面付近と界面付近に水分子の集中があるものの、壁面や界面の影響が薄い膜中央領域へもスルホ基の分布が確認された。この領域のスルホ基が界面付近と壁面付近のクラスターに作用し、クラスターが縦に引き伸ばされたため、最大クラスター長が 7 nm 時に比べて低下したと考えられる。

また、低含水率時においてもプロトンの自己拡散係数と水クラスターの膜厚依存性が同様の傾向を示し、膜厚 7 nm 程度で最もプロトン自己拡散係数が高かった。これは壁面水平方向の水クラスター接続性がプロトンの自己拡散係数に影響を及ぼす要因の 1 つであることを示唆している。

謝辞

本研究は NEDO（独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）および日本学術振興会（JSPS KAKEN-

HI Grant Number 18H01364）の助成のもと行われました。また本研究の計算には、東北大学流体科学研究所の次世代融合研究システムを使用しました。関係各位に厚く謝意を表します。

参考文献

- 1) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ (http://www.nedo.go.jp/library/battery_hydrogen.html)
- 2) D. D. Borges, G. Gebel, A. A. Franco, et al. : Morphology of Supported Polymer Electrolyte Ultrathin Films: A Numerical Study, *J. phys. Chem. C*, **119**, 1201-1216 (2015)
- 3) T. Mabuchi and T. Tokumasu : Relationship between Proton Transport and Morphology of Perfluorosulfonic Acid Membranes : Reactive Molecular Dynamics Approach, *J. phys. Chem. C*, **122**, 5922-5932 (2018)
- 4) T. D. Gierke, G. E. Munn, and F. C. Wilson : The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies, *J. Polym. Sci. Pol. Phys. Ed.*, **19**, 1687-1704 (1981)
- 5) H. L. Yeager and A. Steck : Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes : Influence of Polymer Structure, *J. Electrochim. Acta*, **128**, 1880-1884 (1981)
- 6) M. Lopez-Haro, L. Guétaz, T. Printemps, et al. : Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes, *Nat. Commun.*, **5**, 5229 (2014)
- 7) T. Mabuchi and T. Tokumasu : Dependence of electroosmosis on polymer structure in proton exchange membranes, *Mech. Eng. J.*, **4**, 17-00054 (2017)
- 8) T. Morawietz, M. Handl, K.A. Friedrich, et al. : Structure, Properties, and Degradation of Ultrathin Ionomer Films in Catalytic Layers of Fuel Cells, *ECS Trans.*, **86**, 179-191 (2018)
- 9) D. K. Paul, H. K. Shim, J. B. Giorgi, et al. : Thickness Dependence of Thermally Induced Changes in Surface and Bulk Properties of Nafion[®] Nanofilms, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **54**, 1267-1277 (2016)
- 10) Z. Siroma, R. Kakitsubo, N. Fujiwara, et al. : Depression of proton conductivity in recast Nafion[®] film measured on flat substrate, *J. Pow. Sour.*,

-
- 189, 994–998 (2009)
- 11) M. A. Modestino, D. K. Paul, S. Dishari, et al. : Self-Assembly and Transport Limitations in Confined Nafion Films, *Macromolecules*, **46**, 867–873 (2013)
- 12) J. Aochi, T. Mabuchi, and T. Tokumasu : Molecular Dynamics study of the effect of wettability of the carbon support on proton transport in Nafion ionomer thin films, *J. Therm. Sci. Technol.*, **11**, 16–00423 (2016)
- 13) T. Mashio, K. Malek, and M. Eikerling : Molecular Dynamics Study of Ionomer and Water Adsorption at Carbon Support Materials, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13739–13745 (2010)
- 14) S. Cui, J. Liu, M. E. Selvan, et al. : A Molecular Dynamics Study of a Nafion Polyelectrolyte Membrane and the Aqueous Phase Structure for Proton Transport, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2208–2218 (2007)
- 15) T. Mabuchi and T. Tokumasu : Effect of Bound State of Water on Hydronium Ion Mobility in Hydrated Nafion Using Molecular Dynamics Simulations, *J. Chem. Phys.*, **141**, 104904 (2014)
- 16) U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, et al. : A smooth particle mesh Ewald method, *J. Chem. Phys.*, **143**, 14501 (2015)
- 17) T. Mabuchi, A. Fukushima, and T. Tokumasu : A modified two-state empirical valence bond model for proton transport in aqueous solutions, *J. Chem. Phys.*, **143**, 014501 (2015)
- 18) D.R. Morris and X. sun : Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1445–1452 (1993)
- 19) W.G. Hoover : Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A*, **99**, 619–625 (2001)
- 20) S. Cui, J. Liu, M. Selvan, et al. : A Molecular Dynamics Study of a Nafion Polyelectrolyte Membrane and the Aqueous Phase Structure for Proton Transport, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2208–2218 (2007)