

분자동역학 전산모사에서 force-field의 종류가 수소이온 확산도 계산에 미치는 영향

이 지 현 · 박 치 훈[†]

경남과학기술대학교(GNTECH) 에너지공학과
(2017년 8월 28일 접수, 2017년 8월 29일 수정, 2017년 8월 31일 채택)

Effect of Force-field Types on the Proton Diffusivity Calculation in Molecular Dynamics (MD) Simulation

Ji Hyun Lee and Chi Hoon Park[†]

Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology (GNTECH),
Junju 52725, Korea

(Received August 28, 2017, Revised August 29, 2017, Accepted August 31, 2017)

요 약: 연료전지용 전해질막의 성능에 있어서 가장 중요한 요소는 수소이온이 전해질막 내부에 형성된 수화채널을 따라서 얼마나 빨리 전달될 수 있는냐이다. 여기에는 수화채널의 모폴로지 및 수소이온의 확산도 등이 매우 중요한 요소가 되는데, 이를 규명하기 위하여 다양한 분자동역학 전산모사 연구가 진행되고 있다. 분자동역학 계산에 있어서 각 원자의 움직임 및 상호작용을 미리 변수화 시켜 놓은 force-field는 필수 요소 중 하나로서, 본 연구에서는 이러한 force-field의 종류가 전해질막 전산모사에 미치는 영향을 분석하기 위하여, 다양한 force-field를 이용하여 연료전지용 전해질막의 수소이온 확산도를 계산하였다. 이 과정에서 non-bonding interaction을 결정하는 전하 값이 수화채널 모폴로지 형성에 매우 중요한 역할을 한다는 것이 밝혀졌으며, COMPASS force-field가 가장 정확한 수소이온 확산도 값을 얻음으로써 연료전지용 전해질막의 전산모사에 있어서 가장 적절한 force-field일 것으로 판단된다. 이러한 force-field의 적절한 선정은 최종 분자 구조 뿐만 아니라 수소이온 확산도에도 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었으며, 연료전지용 전해질막 전산모사 수행 시에는 이러한 부분을 충분히 감안하여 force-field를 선택하여야 할 것이다.

Abstract: The most important factor in the performances of polymer electrolyte membranes for fuel cells is how fast hydrogen ions can be transported along the water channel formed inside the electrolyte membrane. Since the morphology of the water channel and the diffusivity of the protons are very important factors for the proton transport behavior, various molecular dynamics simulation studies are being carried out to clarify this. The force-field is an important variable parameterizing the movement and interaction of each atom in molecular dynamics simulation. In this study, proton diffusivities of the 3D models of polymer electrolyte membranes were calculated in order to analyze the effects of various types of force-fields on the molecular simulation. It has been found that the charge value determining the non-bonding interaction plays a very important role in the formation of the water channel morphology, and the COMPASS force-field can calculate the accurate proton diffusion behavior. Accordingly, for molecular dynamics simulation of polymer electrolyte membranes, the proper selection of the force-field is very important due to its great effect on the proton diffusion as well as the final molecular structure.

Keywords: fuel cells, polymer electrolyte membranes, molecular dynamics, force-field, proton diffusivity

1. 서 론

연료전지는 수소와 산소의 전기화학 반응을 통하여 전기를 생성하는 발전시스템이다[1-4]. 이때 산화극에

서 수소는 수소이온과 전자로 분리되고 각각 전해질막과 외부회로를 통하여 산소가 공급되는 환원극으로 이동하게 되는데, 수소이온이 전해질막을 통해 이동하는 속도는 전자가 이동하는 속도에 비하여 상대적으로 매

[†]Corresponding author(e-mail: chpark@gntech.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5601-065X>)

우 느리기 때문에 전해질막 내에서의 수소이온 확산도는 전체 연료전지의 성능을 좌우하는 중요한 요소 중 하나이다[5-7]. 이러한 수소이온의 확산도에 영향을 미치는 요소들은 매우 다양한데 그중에서도 특히 전해질막에 내부에 형성되는 수화채널의 모폴로지에 크게 영향을 받는다[8]. 이는 수소이온이 전달이 될 때 수화된 전해질막 내부에서 형성되는 수화채널을 따라서 수소이온이 전달되기 때문인데, 따라서 충분한 수화채널을 형성하기 위한 주위의 기습 상태 및 수분을 흡수하는 능력이 우선 가장 큰 영향을 미치게 된다[9]. 또한, 같은 양의 수분을 흡수했다 하더라도, 고분자 전해질 막에 형성되는 수화채널이 수소이온의 전달에 방해가 되지 않게 명확한 친수-소수 상분리 현상을 통하여 막힌 부분 없이 넓은 통로를 만드는 능력이 중요하게 된다[10,11]. 하지만, 실험적인 분석 방법만으로는 이러한 전해질막 내부의 수화채널 모폴로지 및 이를 통한 수소이온 전달현상을 명확하게 파악하기가 어렵기 때문에, 분자동역학 전산모사 기술을 통하여 분자 및 원자 수준에서 수소이온, 물분자, 전해질막을 구성하는 원소들 간의 상호작용을 분석하고 3차원 구조 내에서 어떻게 분포하고 있는지를 관찰하며, 최종적으로는 주어진 연료전지 작동 조건(온도, 압력, 전해질막의 함수율 등)에서 수소이온의 확산도와 상관관계를 규명하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[5,12].

분자동역학 전산모사는 원자를 모사 대상으로 하여 시간에 따른 원자의 움직임을 계산하는 전산모사 기술로서, 이를 위하여 원자는 전하를 갖는 하나의 점으로 그리고 원자간의 화학결합은 서로 연결된 스프링처럼 표현하게 된다[5,13]. 이때, 계산을 위한 원자 및 화학결합의 여러 특성 변수들을 미리 정해 놓은 것을 force-field라고 하는데[14-16], 앞서 언급한 것처럼 원자가 최소 계산 단위인 분자동역학에서는 전자의 이동을 수반하는 화학결합을 따로 계산할 수가 없기 때문에 이러한 정보들이 미리 force-field로 주어지지 않으며 계산 자체가 불가능하게 된다. 따라서, force-field는 모사 대상의 분자구조와 함께 분자동역학을 수행하기 위한 가장 중요한 입력변수가 된다.

이러한, force-field에는 다양한 종류들이 존재하는데, 개발된 순서에 따라 기존 force-field를 개선한 경우도 있고, 적용 분야에 따라 개별적으로 개발이 되는 경우도 있다. 앞서 기술한 것처럼, 분자동역학에서는 force-field의 정보를 바탕으로 구조가 결정이 되고 원자의 움직임이 계산되기 때문에, force-field를 어떤 것을 사용

했느냐에 따라 최종 구조가 달라지게 되고 수소이온 확산도와 같은 특성치의 계산 결과가 달라지게 된다. 따라서 모사 대상의 종류에 따라 적절한 force-field를 선택하는 것이 매우 중요하지만, 그럼에도 불구하고 force-field를 개발하거나 수정한 결과를 검증하는 연구가 아닌 경우, 기존에 많이 사용되던 force-field를 관습적으로 선택하게 되는 경우가 많으며 실질적으로 다양한 force-field를 통하여 얻어진 결과를 비교한 연구 결과는 많지 않은 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 다양한 force-field를 적용하여 얻어진 수소이온 확산도 값을 서로 비교해 보고, 이를 통하여 연료전지용 전해질막의 구조 및 성능을 해석하기 위해 적절한 force-field를 선택하기 위한 기준을 제시하고자 한다.

2. 전산모사

2.1. Force-field

본 연구에서는 Biovia사(구 Accelrys, USA)의 Materials Studio 프로그램을 사용하였고, 분자동역학 전산모사는 Forcite 모듈을 이용하여 수행되었다. 이때, 사용된 force-field는 Forcite에서 사용 가능한 pcff, COMPASS, cvff, Dreiding, Universal, 이렇게 5종류를 선택하여 진행되었다[17].

이 중에서 pcff와 COMPASS는 consistent force-field 계열로서 2세대 force-field로 분류되며, 동일한 functional form (식 (1))을 갖고 있고 대상 원자 및 각각의 매개변수에 있어서 차이를 갖는다[17]. 다만, 식 (1)의 제일 마지막 항은 COMPASS에서 금속 산화물 등의 반이온성 모델에서 나타나는 Morse-dispersion form을 나타낼 때 사용되어진다.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}} = & \sum_{\alpha} [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] + \sum_{\alpha} [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] \\
 & + \sum_{\phi} [V_1[1 - \cos(\phi)] + V_2[1 - \cos(2\phi)] + V_3[1 - \cos(3\phi)]] + \sum_x K_x x^2 \\
 & + \sum_{bb'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\theta\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_{b\phi} F_{b\phi}(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_{b\phi} (b - b_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{\theta\phi} (b' - b'_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{\theta\phi} (\theta - \theta_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{\phi} \sum_{\theta} K_{\phi\theta} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{ij} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \\
 & + \sum_{ij} \left\{ D_0 \left[\exp \left(- \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right) \right) \right]^2 - 2 \exp \left(- \left(\frac{r_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right) \right\} f_s - (1 - f_s) \frac{C_0}{r_{ij}^6}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Table 1. Nafion 3D Model Information from Ref.[23]

Model	Nafion
IEC (meq/g)	0.98
Water volume ratio (vol%)	33
# of water molecules	320
# of water molecules per a SO ₃ group	16

이 중에서 pcff (polymer consistent forcefield)는 기존의 consistent force-field를 기반으로 하여 고분자 및 유기 물질에 적용하기 위해 개발되었으며, 관련 분야에서 다양하게 적용되고 있다[18-21]. COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)는 pcff를 기반으로 하여 계산할 수 있는 원자 및 분자의 종류와 상의 특성을 획기적으로 확장시킨 force-field로서 현재 연료전지용 전해질 막을 포함한 다양한 고분자 및 유기/무기 물질의 전산모사에 응용되고 있다[5,22-26]. 특히, COMPASS의 특징은 force-field의 변수 계산 시 실험 데이터에서부터 출발하는 empirical calculation 방식이 아니라 *ab initio* calculation, 즉 양자역학 등의 전산모사 계산을 통하여 변수를 얻어내고 이를 실험 데이터를 통하여 최적화하는 과정을 거치는 방식으로 진행된다는 점이다[14,17,27,28].

다음으로 cvff (consistent valence forcefield)는 널리 사용되고 있는 classical force-field의 하나로서, 특히 펩타이드, 단백질, 물의 특성 계산 등의 다양한 유기 분자 계산에 활용되어 왔다[17,29-31]. 식 (2)는 cvff의 functional form을 나타내고 있다.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}} = & \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}]^2 + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi H_\phi [1 - \cos(n\phi)] + \sum_x H_x \chi^2 \\
 & + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_\phi \sum_{\phi'} F_{\phi\phi'} \cos(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} \chi \chi' \\
 & + \sum \varepsilon \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^6 \right] + \sum \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}
 \end{aligned} \quad (2)$$

그리고, Universal force-field는 대표적인 범용 force-field 중의 하나로서 주기율표 내의 모든 원소의 변수들을 포함하고 있기 때문에, 다른 force-field에는 정의되지 않은 원소를 포함한 시스템을 전산모사할 때 유용하게 사용된다[17,32-35]. 마지막으로 Dreiding force-field는 계산 가능한 원자의 수는 다소 제한적이지만 수소결

합 계산과 같은 특화된 기능으로 인하여 새로운 구조와 같이 실험데이터가 없는 경우 등에 있어서 구조 예측 등에 활용되고 있는 force-field이다[36].

2.2. 전산모사 과정

위에 기술된 force-field들을 이용하여 수소이온의 확산도를 계산하기 위한 출발 구조로 연료전지용 전해질 막으로 가장 널리 알려져 있으며 기존 실험 및 전산모사 연구를 통하여 검증된 나피온 모델[23]을 활용하여 각각의 force-field별로 얻어진 결과의 정확도를 판단하고자 하였다. 시뮬레이션에 사용된 모델의 기본 특성은 Table 1과 같다.

본 연구에서는 force-field가 다양한 온도 조건에서 수소이온 확산도에 미치는 영향도 추가적으로 관찰하였다. 이를 위하여 298 K에서 생성된 기본 모델을 온도를 313, 333, 353 K으로 단계적으로 상승시켜 가며 분자동역학 전산모사를 진행하였다. 이때, 각 전산모사는 NPT Ensemble 조건에서 100 ps 동안 수행되었다. 각 온도별 3D모델 구조가 안정화 된 후에 수소이온 확산도를 계산하기 위한 NVT, 1000 ps의 분자동역학 전산모사를 수행하였다. COMPASS의 경우에는 바로 이어서 계산을 수행하였으나, 다른 종류의 force-field인 경우에는 force-field 변경으로 인한 온도 및 내부에너지의 급격한 변화로 인하여 구조가 무너지거나 계산이 실패할 수 있기 때문에, 온도별 3D 모델 생성 후에 중간 switching 단계를 뒤서 해당 force-field 조건에서 구조가 안정화된 이후에 수소이온 확산도 계산을 수행하였다. Switching 단계에서의 계산 조건은 다음과 같다:

(1) 해당 온도별로 NVT 조건에서 time step을 0.001 fs로 줄인 후 0.1 ps 동안 계산을 수행하고 온도 및 내부에너지의 변화가 안정화 되지 않았을 경우 본 과정을 반복한다. (2) time step을 기본값인 1 fs로 설정한 후에 100 ps 동안 계산을 수행하여 온도 및 내부에너지가 안정화 되는 것을 확인한다. (3) 최종적으로 안정화된 3D 모델을 1000 ps 동안 전산모사를 수행하여 수소이온 확산도 계산 및 구조 분석을 수행한다. 모든 분자동역학 전산모사 과정에서 thermostat method는 Andersen을 사용하였으며, non-bonding summation method는 Ewald 조건에서 accuracy는 0.001 kcal/mol, buffer width는 0.5 Å, van der Waals term의 repulsive cutoff는 6 Å인 조건에서 계산이 진행되었다. 또한 각 원자의 전하 계산 시에 force-field 자체에서 전하를 계산할 수 있는

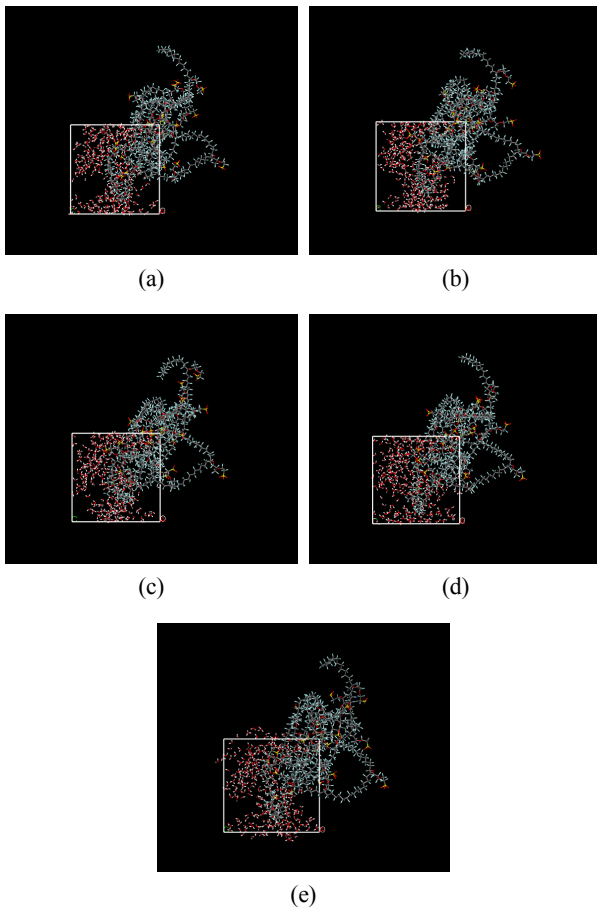


Fig. 1. Nafion 3D model structures depending on force-field types (red : oxygen, white : hydrogen, gray : carbon, cyan : fluorine, yellow : sulfur). (a) COMPASS, (b) pcff, (c) pcff-com, (d) Universal, (e) Dreiding.

COMPASS와 pcff는 자체 계산 값을 적용하였고, 전하 계산을 할 수 없는 Universal과 Dreiding의 경우에는 기본 모델이 가지고 있는 전하값을 사용하였다. 추가로 pcff의 경우에는 자체 전하값이 아닌 기본 모델의 전하값을 갖고 계산을 수행하여 두 값을 비교하여 force-field에 따른 영향을 관찰하고자 하였는데, 해당 모델은 pcff-com으로 명명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 3D 모델 구조 및 수화채널 모폴로지

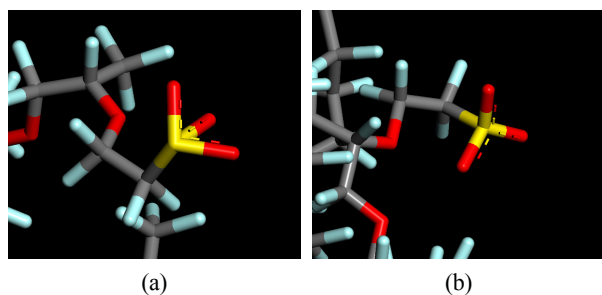
Fig. 1은 최종적으로 얻어진 각 force-field별 298 K에서 안정화된 모델을 보여주고 있다. 본 연구에서 적용된 force-field 중 cvff의 경우에는 switching단계에서

도 에너지 변화가 너무 커서 계산이 중간에 중단이 되었기 때문에 구조가 안정화 되지 못하여 제외하였다. 나머지 Nafion 3D 모델의 경우 같은 구조에서 출발했기 때문에, 상대적으로 움직임에 제약이 있는 Nafion 주쇄의 공간 분포는 크게 변화가 되지 않았으나, 주쇄의 굽힘과 같은 주쇄 내에서의 미세한 차이가 나타나며, 특히 술폰산기의 분포에 변화가 생긴 것을 확인할 수 있다. 전해질막에서 술폰산기는 친수성을 부여하는 역할을 하며 동시에 수소이온을 해리시키는 중요한 역할을 하기 때문에, 이러한 술폰산기의 분포 변화는 수화채널 형성과 수소이온 확산도에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서, 작은 물분자의 높은 이동도와 술폰산기의 서로 다른 분포로 인하여, Fig. 1에서 물분자의 분산 상태의 차이, 즉 수화채널 모폴로지는 각 force-field별로 좀 더 큰 차이를 나타내고 있다. 특히, 같은 functional form을 갖고 있는 COMPASS, pcff, pcff-com 모델들을 비교하였을 때 force-field의 선택에 따른 구조 변화의 특이성이 명확해진다. COMPASS와 pcff를 비교했을 때, 전하값까지 pcff로 계산한 모델에서는 물분자의 분포가 확연히 다른 것이 관찰되어 진다. 오히려, pcff force-field에서 전하만 기존 모델의 COMPASS 계산 값을 사용하여 생성된 pcff-com 모델의 경우가 Nafion 주쇄 구조에서는 확연히 차이가 나지만 수화채널 모폴로지는 비슷한 모양을 나타내고 있는 것이 관찰되었다. 이는 Nafion 주쇄와 같은 많은 원자를 포함하는 거대 분자의 경우, functional form에 따라 바로 옆 원자나 한 원자 건너서 존재하는 원자와의 상호작용도 모두 고려해야 하기 때문에 전하에 따른 non-bonding interaction의 기여도가 그만큼 적어지게 되지만, 물 분자와 같이 분자 내에 적은 수의 원자만 존재하는 단분자의 경우, non-bonding interaction의 기여도가 그만큼 강해지기 때문이다. 따라서, 수화채널 모폴로지 및 수소이온 확산도와 같이 intermolecular interaction이 중요하고 분자의 구성 원소가 적은 경우에는 전하 할당 단계에서 적절한 값을 찾는 것이 매우 중요한 것으로 판단된다.

또한, Dreiding force-field의 경우 Nafion 주쇄에 존재하는 술폰산기의 구조를 적절하게 묘사하지 못하는 문제점이 발견되었다. Dreiding force-field에서는 기존 연구[23,37]에서 제시된 구조와 달리 Fig. 2에서처럼 술폰산기에서 산소원자가 한쪽으로만 분포하는 구조를 얻었는데, 반면에 COMPASS에서는 기존 연구결과와 일치하는 술폰산기의 구조를 얻을 수 있었다. 이는 연

Table 2. Proton Diffusivities of Nafion 3D Models Depending on Force-field Types

	Proton diffusivity ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)			
	298 K	313 K	333 K	353 K
COMPASS	1.017	1.216	2.558	3.841
pcff	17.014	19.388	17.847	26.905
pcff-com	3.85	4.517	4.455	9.897
Universal	1.135	2.022	2.794	2.608
Dreiding	0.462	0.288	0.377	0.062

**Fig. 2.** Simulated structure of sulfonic acid groups depending on force-field types. (a) Dreiding, (b) COMPASS.

료전지용 전해질막 분자동역학 연구에 적용하기에 적절하지 않을 수 있다는 결과로서 다음에 기술할 수소이온 확산도 계산에서도 다시 한 번 확인할 수 있다.

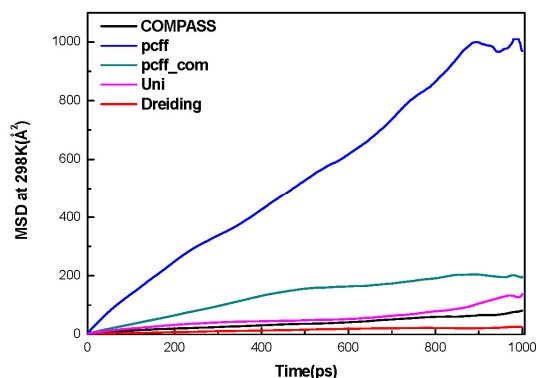
3.2. 수소이온 확산도

Fig. 3은 각 force-field별로 298 K에서 수행된 분자동역학 전산모사 결과로부터 계산된 Nafion 3D 모델의 mean square displacement (MSD) 계산 결과이다. 식 (3)을 이

용하여 이렇게 얻어진 MSD ($\frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$) 그래프의 기울기로부터 수소이온 확산도를 계산할 수 있다.

$$D = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (3)$$

먼저 COMPASS force-field를 사용하여 얻어진 결과를 보면, 확산도 값이 $1.017 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 계산되는데 (Table 2), 동일한 모델에서 얻어진 $2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [23]에 비하여 기존에 알려진 확산도 결과인 $0.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [37] 및 $1.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [38]와 거의 근접한

**Fig. 3.** Mean square displacement of Nafion 3D models at 298 K depending on force-field types.

값을 얻을 수 있었다. 이는 계산 시간을 100 ps에서 1 ns (1000 ps)로 증가시켰으므로 확산 현상이 정상상태에 이르기엔 충분한 시간을 제공했기 때문으로 보인다. 다른 force-field 결과와 비교를 해보면, pcff의 경우에는 다른 force-field에 비하여 눈에 띄게 높은 MSD 결과를 얻었는데, 이를 확산도로 환산해 보면 $17.014 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 COMPASS 계산 결과에 비하여 10배 이상 높은 값으로서 확산도가 지나치게 높게 나오는 것을 알 수 있다. pcff-com 모델의 경우에는 pcff와 동일한 force-field가 적용되었음에도 불구하고, 훨씬 낮은 MSD 결과가 나왔으며 확산도로 비교를 해보면 $3.85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 COMPASS와는 4배 이하의 크지 않은 차이를 보이고 있다. 이는 전하 및 이에 따른 non-bonding interaction이 수소이온 확산도에 큰 영향을 미치고 있다는 것을 증명하는 결과로서 앞서 제시되었던 수화채널 포폴로지 분석 결과와 일치하고 있다. 이러한 해석은 나머지 force-field 결과에서도 일관되게 나타나는데, COMPASS 및 pcff와 다른 functional form을 사용하는 Universal과 Dreiding force-field에서도 pcff에 비하여 COMPASS에 더 근접한 $1.135 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와

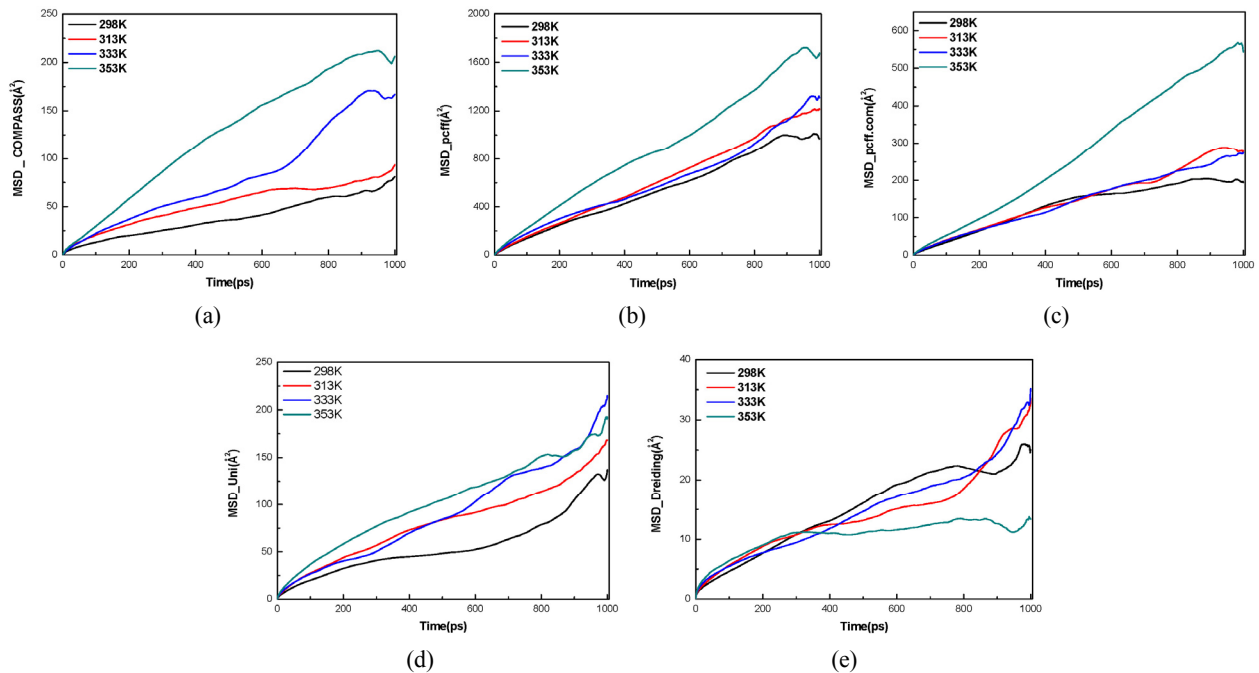


Fig. 4. Temperature effect on the mean square displacement of Nafion 3D models. (a) COMPASS, (b) pcff, (c) pcff-com, (d) Universal, and (e) Dreiding force-fields.

$0.462 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 확산도 값을 보여주고 있는데, 이들 force-field의 경우 COMPASS에서 계산된 기존 모델의 전하값을 그대로 사용하였다.

다음으로 온도변화에 따른 수소이온의 확산도 변화를 살펴보았다(Fig. 4). 먼저 298, 313, 333, 353 K의 온도에서 얻어진 COMPASS 결과를 Fig. 4a에 도시하였는데, 온도가 상승함에 따라서 수소이온 확산도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 기존의 실험 및 전산모사 연구 등을 통하여 널리 확인된 수소이온의 전달 특성 중 하나로서[5,8], COMPASS force-field가 온도에 따른 영향 또한 잘 모사하고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 pcff와 pcff-com의 경우에는(Fig. 4b와 4c) 333 K를 제외하면 전반적으로 온도에 따른 수소이온 확산도 증가 경향과 일치하는 것이 관찰되었으나, 그래프의 개형은 COMPASS에 비하여 다소 불명확하게 나타났다. Universal force-field의 경우에는 온도에 따른 경향이 잘 나타나고 있으며, Table 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 COMPASS 결과와도 매우 비슷한 값을 갖는 것으로 관찰되었다. 반면에 Dreiding의 경우, Fig. 4e에서 확인할 수 있듯이, 온도와 수소이온 확산도 간에 정반대의 경향이 나타나고 있다. 즉, 온도가 증가함에 따라서 확산도가 낮아지고 있을 뿐만 아니라 다른 force-field에

비하여 MSD 그래프가 깨끗하게 얻어지지 못했다. 이는 앞서 논의된 술폰산기의 비정상 구조와 같이 적절한 force-field 변수들이 적용되지 못한 결과로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 다양한 force-field를 이용하여 연료전지용 전해질막의 수소이온 확산도를 계산한 결과, 각각의 특징이 명확하게 드러났다. cvff의 경우는 최종 구조를 얻지 못하였기 때문에 제외되었으며, Dreiding force-field의 경우에도 최종 구조를 얻을 수는 있었지만 술폰산기의 구조가 적절히 모사되지 못하여 정확한 수소이온 확산도를 얻을 수 없었다. 특히, 이 과정에서 수화채널 모폴로지 형성에 있어 non-bonding interaction을 결정하는 전하 값이 매우 중요한 역할을 한다는 것이 밝혀졌다. 예를 들어, pcff의 경우 다른 Nafion 3D 모델들과 전하값이 다르게 할당됨으로 인하여 다른 구조의 수화채널 모폴로지가 형성되는 것이 관찰되었고, 다른 여러 force-field를 통하여 계산된 수소이온 확산도 값과 비교할 때 가장 높은 수치를 나타내었다. 반면에, COMPASS force-field는 가장 정확한 수소이온 확산도 값을 얻음으로써, 연료전지용 전해질막의 전산모사에 있어서 가장

적절한 force-field임이 증명되었다. Universal force-field의 경우, 예상과는 다르게 COMPASS 계산 결과와 매우 비슷한 확산도 값 및 온도 의존성을 나타내었으나, MSD 그래프의 개형에 있어서는 상대적으로 불안정한 모습을 보여주었다. 이와 같이 force-field의 적절한 선정은 전산모사 대상의 구조 뿐만 아니라 수소이온 확산도에도 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었으며, 연료 전지용 전해질막 전산모사 수행 시에는 이러한 부분을 충분히 감안하여 force-field를 선택하여야 할 것이다.

감 사

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015M1A2A2056736).

Reference

1. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Wiley, West Sussex (2003).
2. B. C. H. Steele and A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, **414**, 345 (2001).
3. C. S. Lee, H. S. Shin, J. H. Jun, S. Y. Jung, and J. W. Rhim, "Recent Development Trends of Cation Exchange Membrane Materials", *Membr. J.*, **12**, 1 (2002).
4. H. Y. Lee, H. K. Hwang, S. S. Park, S. W. Choi, and Y. G. Shul, "Nafion impregnated electrospun polyethersulfone membrane for PEMFC", *Membr. J.*, **20**, 40 (2010).
5. C. H. Park, S. Y. Nam, and Y. T. Hong, "Molecular dynamics (MD) study of proton exchange membranes for fuel cells", *Membr. J.*, **26**, 329 (2016).
6. J. Ahn and C. H. Lee, "Preparation and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer reinforced membranes for fuel cells", *Membr. J.*, **26**, 146 (2016).
7. S. E. Kang and C. H. Lee, "Perfluorinated sulfonic acid ionomer-PTFE pore-filling membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Membr. J.*, **25**, 171 (2015).
8. C. H. Park, C. H. Lee, M. D. Guiver, and Y. M. Lee, "Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)", *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1443 (2011).
9. C. H. Park, S. Y. Lee, D. S. Hwang, D. W. Shin, D. H. Cho, K. H. Lee, T.-W. Kim, T.-W. Kim, M. Lee, D.-S. Kim, C. M. Doherty, A. W. Thornton, A. J. Hill, M. D. Guiver, and Y. M. Lee, "Nanocrack-regulated self-humidifying membranes", *Nature*, **532**, 480 (2016).
10. Y. S. Kim, B. Einsla, M. Sankir, W. Harrison, and B. S. Pivovar, "Structure-property-performance relationships of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s as a polymer electrolyte for fuel cell applications", *Polymer*, **47**, 4026 (2006).
11. N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka, and M. Rikukawa, "Hydration behavior of perfluorinated and hydrocarbon-type proton exchange membranes: Relationship between morphology and proton conduction", *Polymer*, **50**, 534 (2009).
12. J. C. Jansen, M. MacChione, E. Tocci, L. De Lorenzo, Y. P. Yampolskii, O. Sanfirova, V. P. Shantarovich, D. Hofmann, and E. Drioli, "Comparative study of different probing techniques for the analysis of the free volume distribution in amorphous glassy perfluoropolymers", *Macromolecules*, **42**, 7589 (2009).
13. J. M. Haile, "Molecular Dynamics Simulation", Wiley, New York (1992).
14. H. Sun, "COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7338 (1998).
15. J. Yang, Y. Ren, A. Tian, and H. Sun, "COMPASS force field for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in liquid phases", *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4951 (2000).
16. H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R. L. Akkermans, S. H. Robertson, N. A. Spensley, S. Miller, and S. M. Todd, "COMPASS II: extended coverage for poly-

- mer and drug-like molecule databases”, *J. Mol. Model.*, **22**, 1 (2016).
17. “Material studio online help”, Accelrys Software Inc., San Diego (2013).
 18. J. R. Hill and J. Sauer, “Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. Dense and microporous silica”, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1238 (1994).
 19. H. Sun, “Force field for computation of conformational energies, structures, and vibrational frequencies of aromatic polyesters”, *J. Comput. Chem.*, **15**, 752 (1994).
 20. H. Sun, “Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes”, *Macromolecules*, **28**, 701 (1995).
 21. H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, and A. T. Hagler, “An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates”, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2978 (1994).
 22. C. H. Park, D. J. Kim, and S. Y. Nam, “Molecular dynamics (MD) study of polymeric membranes for gas separation”, *Membr. J.*, **24**, 341 (2014).
 23. C. H. Park, C. H. Lee, J.-Y. Sohn, H. B. Park, M. D. Guiver, and Y. M. Lee, “Phase separation and water channel formation in sulfonated block copolyimide”, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 12036 (2010).
 24. C. H. Park, E. Tocci, E. Fontananova, M. A. Bahattab, S. A. Aljlil, and E. Drioli, “Mixed matrix membranes containing functionalized multi-walled carbon nanotubes: Mesoscale simulation and experimental approach for optimizing dispersion”, *J. Membr. Sci.*, **514**, 195 (2016).
 25. C. H. Park, E. Tocci, S. Kim, A. Kumar, Y. M. Lee, and E. Drioli, “A simulation study on OH-containing polyimide (HPI) and thermally rearranged polybenzoxazoles (TR-PBO): Relationship between gas transport properties and free volume morphology”, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 2746 (2014).
 26. C. H. Park, E. Tocci, Y. M. Lee, and E. Drioli, “Thermal treatment effect on the structure and property change between hydroxy-containing polyimides (HPIs) and thermally rearranged polybenzoxazole (TR-PBO)”, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12864 (2012).
 27. D. Rigby, H. Sun, and B. Eichinger, “Computer simulations of poly (ethylene oxide): Force field, pvt diagram and cyclization behaviour”, *Polym. Int.*, **44**, 311 (1997).
 28. H. Sun, P. Ren, and J. Fried, “The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes”, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **8**, 229 (1998).
 29. P. Dauber Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, and A. T. Hagler, “Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase trimethoprim, a drug receptor system”, *Proteins Struct. Funct. Bioinf.*, **4**, 31 (1988).
 30. A. Hagler, P. Stern, R. Sharon, J. Becker, and F. Naider, “Computer simulation of the conformational properties of oligopeptides. Comparison of theoretical methods and analysis of experimental results”, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6842 (1979).
 31. A. T. Hagler, P. Dauber, and S. Lifson, “Consistent force field studies of intermolecular forces in hydrogen-bonded crystals. 3. The C:O.cntdot.cntdot.cntdot.H-O hydrogen bond and the analysis of the energetics and packing of carboxylic acids”, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5131 (1979).
 32. C. Casewit, K. Colwell, and A. Rappe, “Application of a universal force field to organic molecules”, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10035 (1992).
 33. C. Casewit, K. Colwell, and A. Rappé, “Application of a universal force field to main group compounds”, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10046 (1992).
 34. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. Goddard Iii, and W. Skiff, “UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations”, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992).
 35. A. Rappe, K. Colwell, and C. Casewit, “Application of a universal force field to metal complexes”, *Inorg. Chem.*, **32**, 3438 (1993).
 36. S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard,

- “DREIDING: A generic force field for molecular simulations”, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897 (1990).
37. A. Venkatnathan, R. Devanathan, and M. Dupuis, “Atomistic simulations of hydrated nafion and temperature effects on hydronium ion mobility”, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 7234 (2007).
38. S. S. Jang, V. Molinero, T. Çağın, and W. A. Goddard Iii, “Nanophase-segregation and transport in nafion 117 from molecular dynamics simulations: Effect of monomeric sequence”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3149 (2004).