

フッ素化アルキルスルホン酸ダイマーの赤外スペクトルの AIMD シミュレーション  
(技術研究組合 FC-Cubic<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>) 山口真<sup>1</sup>, 大平昭博<sup>1,2</sup>

AIMD simulation of infrared spectra of fluorinated alkyl sulfonic acid dimers  
(FC-Cubic<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>) Makoto Yamaguchi<sup>1</sup>, Akihiro Ohira<sup>1,2</sup>

【背景と目的】固体高分子型燃料電池の実用化に向けた高温低加湿条件下での性能向上には、湿度および温度変化に伴う電解質膜中の水やスルホン酸基の状態変化を把握し、プロトン伝導性との関連を明らかにすることが不可欠である。IR スペクトル測定は最も有効な分析手法であるが、湿度や温度に伴うスペクトルの変化は複雑であり、ピークの帰属には議論の余地が残されている。Nafion などのフッ素化スルホン酸ポリマーの側鎖モデル化合物の IR スペクトルの 600~1500cm<sup>-1</sup> の領域は DFT 計算で非常に良く再現できたが<sup>1)</sup>、水分量の変化に伴う酸の解離とプロトンの水和がもたらす IR スペクトルの変化はむしろ 1500cm<sup>-1</sup> 以上の領域に顕著に現れる。

トリフルオロメタンスルホン酸 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H は水素結合により環状ダイマーを形成し、図 1 (実線) に示すように 3000cm<sup>-1</sup> 付近に OH 非対称伸縮振動によるブロードな強い吸収帯を示す<sup>5)</sup>。また、有機溶媒中の一水和物のスペクトルは、図 1 (点線) に示すように、ブロードなピークが 2800cm<sup>-1</sup> 付近にシフトし、2200 および 1700cm<sup>-1</sup> 付近にこれよりも小さく幅の狭いピークが現れる<sup>6)</sup>。これらのスペクトルは、高温での真空排気処理で完全に脱水した Nafion 膜、および室温で真空排気処理した Nafion 膜の IR スペクトル<sup>5)</sup> とそれぞれよく一致している。

こうした実験結果から、昨年の討論会では、H 型 Nafion や側鎖モデル化合物が低湿度下で 2800cm<sup>-1</sup> 付近に示すブロードなピークがスルホン酸ダイマー一水和物の酸解離構造に起因する可能性について、トリフルオロメタンスルホン酸の基準振動解析に基づき指摘したが、ピーク的位置や強度はよく再現できたものの、ブロードな形状などは本質的に再現できていなかった<sup>2)</sup>。今回の発表では、この吸収帯の特徴的な形状であるブロードな形状を第一原理分子動力学計算に基づき再現することで、吸収帯の帰属を確実なものとするを試みた。

【計算方法】AIMD 計算には CP2K(Ver.2.4)を用いた<sup>3)</sup>。立方格子の周期境界条件で構造最適化および MD 計算 (NPT アンサンブル、ステップ幅 0.5fs) を行い、Travis コード<sup>4)</sup>を用いて各原子および Wannier 関数の軌跡から IR スペクトルを求めた。

【計算結果】水素結合した OH 基のブロードな吸収帯の形状が MD 計算に基づく IR スペクトルでシミュレーション可能なことを確認するため、PBE 汎関数と DZVP 基底関数および GTH 型有効ポテンシャルを用いてトリフルオロメタンスルホン酸ダイマーの MD 計算を行い、IR スペクトルのシミュレーションを行った。得られた IR スペクトル (図 2 (実線)) には、3000cm<sup>-1</sup> にブロードな吸収、2500cm<sup>-1</sup> 付近に OH 変角振動の結合音による小さいピークが現れており、この方法により非調和性の強いブロードな赤外吸収帯がよく再現できることを確認した。

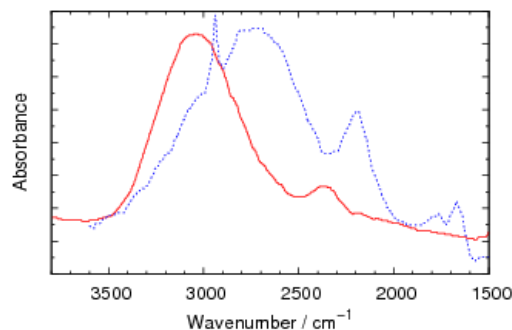


図 1 トリフルオロメタンスルホン酸液体 (赤・実線)および一水和物溶液(青・点線)の実測 IR スペクトル

次に一水和物ダイマーの計算を行った。DFTによる構造最適化計算では、図3に示す酸解離型と非解離型の最適化構造のエネルギー差が非常に小さかったが、上述のダイマーと同じ汎関数と基底関数の組み合わせ、およびPBE0ハイブリッド型汎関数と6-31G\*基底関数の組み合わせで、初期構造を解離型としてMD計算を行ったところ、いずれの場合も最終的に非解離型構造へと移行して長時間存在する結果となった。このときのIRスペクトル(図2(点線))には、 $2200\text{cm}^{-1}$ 付近に水素結合したスルホン酸のOH基のブロードな伸縮振動ピーク、 $3400$  および  $3700\text{cm}^{-1}$  付近に水のOH伸縮振動ピークが現れ、図1に示したトリフルオロメタンスルホン酸一水和物の溶液のIRスペクトルとは明らかに異なっていた。

そこで、ヒドロニウムイオンに由来するIRスペクトルの特徴的なピーク形状について確認するため、ヒドロニウムイオンを介したダイマー構造をとることが知られているフッ化ホウ素酸水合物ダイマー<sup>7)</sup>( $\text{BF}_4 \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ )<sub>2</sub>のMD計算をPBE0汎関数+6-31G\*基底で行った。図4に分子構造のスナップショットを示すが、2個のヒドロニウムイオンはMD計算の全時間領域にわたり安定に存在し、2個のフッ化ホウ素アニオンとの間の水素結合を次々と組み替えていた。得られたIRスペクトルは、図1に示したトリフルオロメタンスルホン酸一水和物のスペクトルと比較すると高波数側にシフトしているが、約 $1000\text{cm}^{-1}$ にわたりブロードな吸収が出現し、その低波数側の端に細いピークを伴い、また $1700\text{cm}^{-1}$ 付近にもピークが現れており、全般的に特徴が再現されている。

これらのMD計算の結果と実験結果の比較から、トリフルオロメタンスルホン酸一水和物のIRスペクトルに現れるブロードな吸収帯は、水素結合を組み替えながら運動しているヒドロニウムイオンのOH伸縮振動に帰属することが妥当であると現時点では考えている。今後は汎関数や基底関数の選択および計算時のパラメータ設定を見直し、トリフルオロメタンスルホン酸一水和物ダイマーでヒドロニウムイオンが安定に存在しうる条件の探索を継続する予定である。

【文献】<sup>1)</sup>Yamaguchi and Ohira, JPCA, **116**, 10850 (2012). <sup>2)</sup>第6回分子科学討論会、2P094 (2012). <sup>3)</sup>www.cp2k.org. <sup>4)</sup>www.travis-analyzer.de. <sup>5)</sup>Buzzoni et al., JPC, **99**, 11937 (1995). <sup>6)</sup>Stoyanov et al., JACS, **128**, 1948 (2006). <sup>7)</sup>Fărcașiu et al., J.Mol.Model., **6**, 171 (2000).

【謝辞】本発表は経済産業省資源エネルギー庁および独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の「燃料電池先端科学研究事業」によるものである。計算の一部は東北大学サイバーサイエンスセンターの大規模科学計算システムで実施した。

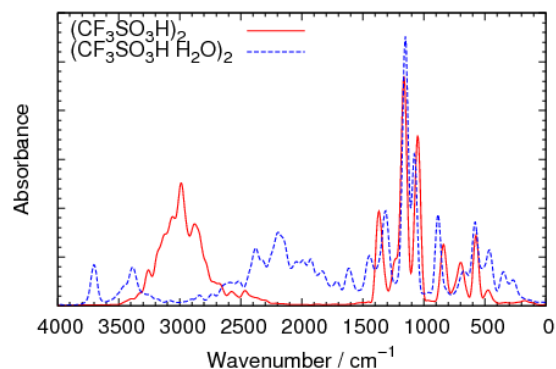


図2 トリフルオロメタンスルホン酸(赤・実線)および一水和物(青・点線)ダイマーのIRスペクトルシミュレーション

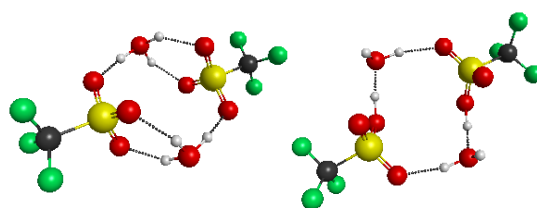


図3 トリフルオロメタンスルホン酸一水和物ダイマーの解離および非解離最適化構造

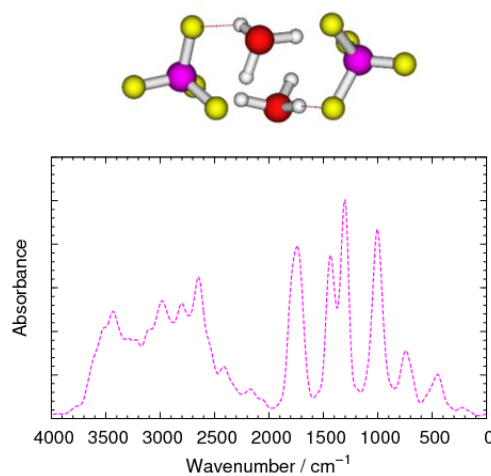


図4 フッ化ホウ素酸一水和物ダイマーの構造のスナップショットおよびIRスペクトルシミュレーション