

スルホン酸水和物結晶の IR 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 IR spectra of crystals of sulfonic acid hydrates  
 (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、吸着した水の定量および状態の分析に最も有効な手法であるが、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ある。Nafion などのフッ素化スルホン酸アイオノマー膜では、吸着した水分子が室温の真空排気処理ではスルホン酸基あたり 1 個残り、このとき IR スペクトルにはブロードで強い吸収ピークが  $2800\text{cm}^{-1}$  付近に現れ、 $2200\text{cm}^{-1}$  付近に小さいピークを伴う。<sup>1)</sup>我々は、これらのピークがスルホン酸と水分子のダイマー形成に由来すると推測し、有機溶媒中のトリフルオロメタンスルホン酸の一水和物がほぼ同一の IR スペクトルのピークを示すことから、これをモデル化合物として DFT 計算による基準振動解析を行い、 $2800\text{cm}^{-1}$  付近に強い吸収が出ることを確認した。<sup>2)</sup>また、ピークのブロードな形状の再現を AIMD シミュレーションで試みたが、孤立したダイマーの計算では酸が非解離構造が安定となり、IR スペクトルを再現するに至っていない。<sup>3)</sup>そこで今回の発表では、X 線回折により結晶構造が既知の硫酸水和物について、AIMD シミュレーションから IR スペクトルを再現することを試みた。

【計算方法】AIMD 計算には CP2K(Ver.2.5)を用いた<sup>4)</sup>。既報の硫酸一水和物<sup>5)</sup>および四水和物<sup>6)</sup>の結晶構造について、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、単位格子を周期境界条件とした DFT 計算により原子配置およびセルパラメータを最適化し基準振動解析を行った。得られた構造を初期値として第一原理 MD 計算 (NVT アンサンブル、ステップ幅 0.5fs) を行い、各原子および Wannier 関数の軌跡を Travis コード<sup>7)</sup>を用いて解析した。

【計算結果】図 1 には硫酸水和物の単位胞内の原子配置を示す。一水和物結晶は融点  $283.5\text{K}$ 、単斜晶系、空間群  $P2_1/C$ 、 $a=7.0770\text{\AA}$ 、 $b=6.955\text{\AA}$ 、 $c=8.150\text{\AA}$ 、 $\beta=106.18^\circ$  である。<sup>5)</sup>硫酸は片方のプロトンが解離し  $(\text{H}_3\text{O})(\text{HSO}_4)$  となっており、単位胞中には 4 分子が含まれ、2 個の  $\text{H}_3\text{O}^+$  が 2 個の  $\text{HSO}_4^-$  と水素結合して環状の構造単位を形成し、環状構造に含まれない OH と SO は異なる構造単位の間で水素結合を形成している。一方、四水和物結晶は正方晶系、空間群  $P-42_1c$ 、 $a=7.484\text{\AA}$ 、 $c=6.349\text{\AA}$  で、硫酸は完全に解離し 2 個の Zundel カチオン  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  が生じている。

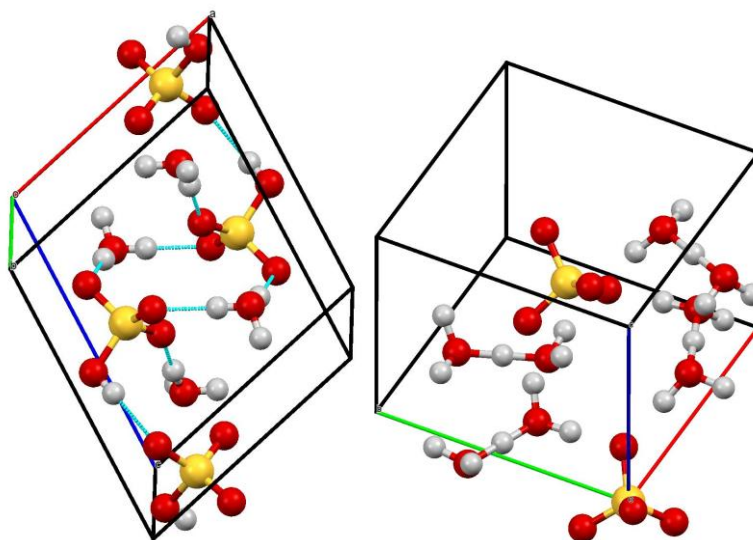


図 1 硫酸水和物結晶の単位胞内の原子配置  
 (左) 一水和物 (右) 四水和物

構造最適化で酸解離状態および原子配置の大きな変化はなく、基準振動解析ではすべて正の振動数が得られたことから、選択した DFT 計算手法は妥当と判断し、引き続き AIMD シミュレーションを行った。いずれの結晶も 400K の NVT アンサンブルのシミュレーションを時間ステップ 0.5fs で約 10ps 行い、一水和物についてはさらに 300K で 10ps 行い軌跡を解析した。

図 2 は一水和物の  $\text{H}_3\text{O}^+$  および四水和物の  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  中の OH 結合距離の分布を示す。 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンで水素結合し環状構造を形成している 2 個の OH は、環状構造に含まれない OH、および  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  の末端の OH よりも距離が長く分布がブロードになっている。また  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  の架橋 H の OH 結合は非常に長くブロードな分布を示す。

IR スペクトルのシミュレーションの結果を図 3 に示す。一水和物では、900~1400  $\text{cm}^{-1}$  の  $\text{HSO}_4^-$  の強い吸収と、2800  $\text{cm}^{-1}$  に極大を示すブロードな吸収が現れている。また四水和物では 1030  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの鋭い吸収帯が現れ、3000 および 1700  $\text{cm}^{-1}$  付近に OH 伸縮および変角振動のピークが現れているが、前者は一水和物ほどブロードではない。これらは実測の IR スペクトル<sup>8)</sup>の特徴を非常によく再現しており、一水和物においては  $\text{H}_3\text{O}^+$  が  $\text{HSO}_4^-$  と水素結合による環状構造を形成し、OH 距離が長くブロードな分布を示していることが、IR スペクトルにおいて OH 伸縮振動が非常にブロードな吸収帯を示すことの原因となっていることが示唆された。ただし一水和物については、実測では 1700  $\text{cm}^{-1}$  付近に OH 変角振動ピーク、2200  $\text{cm}^{-1}$  付近には  $\text{H}_3\text{O}^+$  の面外振動の結合音によると推測されるピークが明瞭に現れているが、シミュレーションではいずれもかなり小さく、この原因の同定は今後の検討課題である。また、他のスルホン酸一水和物の結晶や溶液でも水素結合した  $\text{H}_3\text{O}^+$  に起因したブロードな吸収帯が現れるかどうか引き続き検討する。

【文献】<sup>1)</sup> Buzzoni et al., JPC, **99**, 11937 (1995). <sup>2)</sup>第 6 回分子科学討論会、2P094 (2012). <sup>3)</sup>第 7 回分子科学討論会、4P120 (2013). <sup>4)</sup>www.cp2k.org. <sup>5)</sup>Kemnitz et al., Acta Cryst. **C52**, 2665 (1996). <sup>6)</sup>Kjällman et al., Acta Cryst. **B28**, 1692 (1972). <sup>7)</sup>www.travis-analyzer.de. <sup>8)</sup>Nash et al., PCCP **2**, 4933 (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技術開発委託事業「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/MEA 材料の構造・反応・物質移動解析」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。

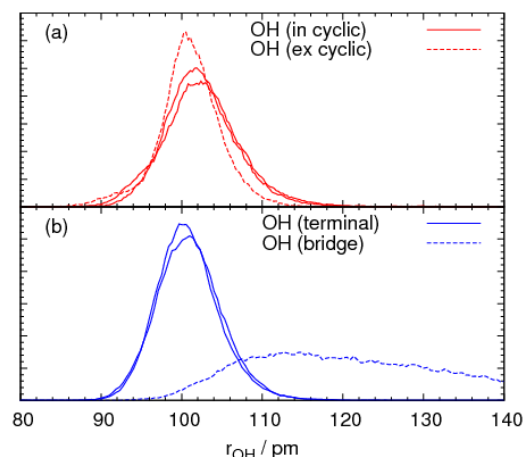


図 2 OH 結合距離分布  
(a)一水和物(b)四水和物

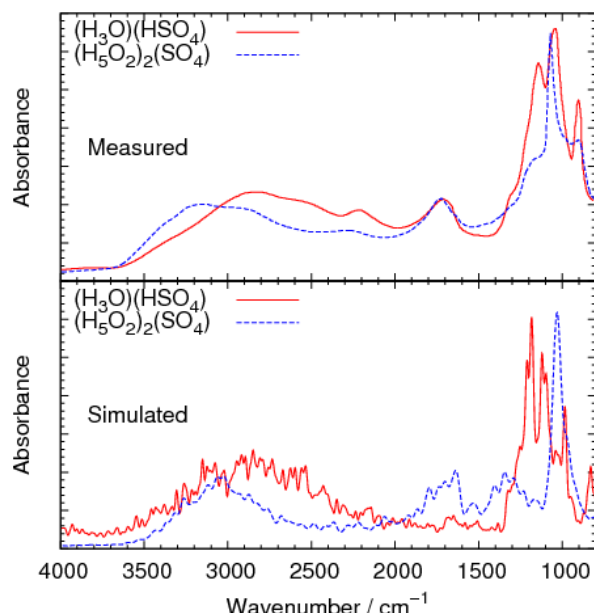


図 3 IR スペクトル  
(上) 実測<sup>8)</sup> (下) シミュレーション