

トリフルオロメタンスルホン酸水和物の IR スペクトルの AIMD シミュレーション
(技術研究組合 FC-Cubic¹, 産総研²) ○山口真¹, 大平昭博^{1,2}

AIMD simulation of IR spectra of trifluoromethanesulfonic acid hydrates
(FC-Cubic¹, AIST²) ○Makoto Yamaguchi¹, Akihiro Ohira^{1,2}

【背景と目的】固体高分子型燃料電池のプロトン伝導膜に用いられる Nafion などのフッ素化スルホン酸アイオノマー膜は、室温の真空排気処理ではスルホン酸基あたり 1 個の水分子が残り、IR スペクトルはブロードで強い吸収ピークを 2800cm^{-1} 付近に示す¹⁾。このスペクトルは、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や²⁾、低温の基板に堆積した硫酸の一水和物の IR スペクトル³⁾と非常によく一致しており、これらのモデル系の IR スペクトルを再現することで、スルホン酸アイオノマーの低含水率下のプロトンの水和構造を解明することを目指している。

スルホン酸の一水和物はモノマーでは酸が解離しないが⁴⁾、ダイマー化することで解離状態が安定となりうることは既に指摘されていた⁵⁾。我々は DFT 計算による構造最適化と基準振動解析を行い、2 つのスルホナートに水素結合で架橋したヒドロニウムイオンの OH 伸縮振動が 2800cm^{-1} 付近に大きく低波数シフトし、非常に強い吸収を示すという結果を得た⁶⁾。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の構造が安定となってしまう、IR スペクトルを再現するに至らなかった⁷⁾。そこで、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 シミュレーションを行い、硫酸の一および四水和物の IR スペクトルを再現することができた⁸⁾。今回はこれらの知見をもとにトリフルオロメタンスルホン酸水和物の有機溶媒中の IR スペクトルを再現することができたので報告する。

【計算方法】AIMD 計算には CP2K(Ver.2.6)を用いた⁹⁾。PBE0 ハイブリッド汎関数と 6-31G*基底関数を用い、周期境界条件なしで構造最適化および第一原理 MD 計算 (NVT アンサンブル、300K、ステップ幅 0.5fs)を行い、各原子および Wannier 関数の軌跡から Travis コード¹⁰⁾を用いて IR スペクトルを得た。

【計算結果】CP2K の最新版からは Self-consistent continuum solvation モデルで溶媒効果が考慮できるようになったので、これを用いて一水和物ダイマーの構造最適化および AIMD シミュレーションを行った。その結果、実験で用いられたジクロロエタン相当の誘電率($\epsilon=10$)を設定した場合、溶媒効果なしの場合とは異なり、酸解離状態が維持されることがわかった。しかし、ヒドロニウムイオンの 3 本の OH 結合のうち、スルホナートと水素結合した 2 本と、していない残りの 1 本の交換は予想に反してほとんど進行せず、前者は低波数シフトしたブロードな吸収を示すが、後者は実測の IR スペクトルにはないシャープな吸収を高波数側に示した。この結果および昨年の硫酸一水和物の結果、さらには Eigen カチオンの IR スペクトル¹¹⁾などから、 3000cm^{-1} 以上に強い吸収帯がないという特徴を再現するには、ヒドロニウムイオンの 3 本の OH 結合がすべて常に水素結合を形成していることが重要と考えられる。原理的には 1 個のスルホナートの 3 本の SO 結合に対して 1 個のヒドロニウムイオンが水素結合する構造も可能ではあるが¹²⁾、水素結合が大きく屈曲するため現実ではない。また、上記の結果からダイマーでも水素結合しない OH が生じてしまうことから、図 1 に示すような四量体の構造を仮定したところ、溶媒効果なしで最適化構造が得られ、AIMD シミュレーションでもヒドロニウムイオンが安定に存在した。

さらに、この四量体に対して水分子をさらに 2 個ないし 4 個加えたクラスターの構造最適化および AIMD シミュレーションを同様に行った。これはスルホン酸あたりの水分子数 λ にして 1.5 および 2 に相当する。添加された水分子はヒドロニウムイオンと水素結合を形成して Zundel 型カチオン (H_3O_2^+) となり、この構造は

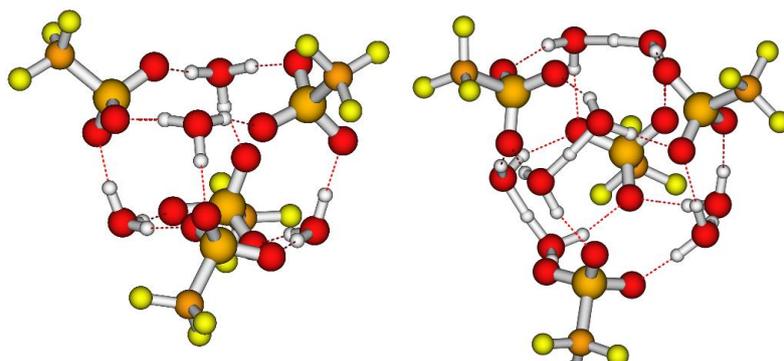


図1 トリフルオロメタンスルホン酸水和物四量体の最適化構造
(左) $\lambda=1$ (右) $\lambda=2$

AIMD シミュレーションを通じて安定に存在した。これまで行ったシミュレーションの条件(300K、5ps)では、例えば $\lambda=2$ の場合には個々の Zundel カチオンは独立して存在し、Zundel カチオンの解離や H_7O_3^+ カチオンの生成などは認められなかった。

IR スペクトルのシミュレーションの結果を図 2 に示す。一水和物 ($\lambda=1$) では 2900 cm^{-1} 付近に中心をもつブロードなピークが現れ、実験結果の特徴をよく再現している。 $\lambda=2$ ではこのピークは完全に消失し、Zundel カチオンに特徴的な OH 伸縮ピークが 3000 cm^{-1} 以上に現れるとともに、OH 変角振動ピークも 1700 cm^{-1} 付近から高波数側に裾を引いて強く現れている。 $\lambda=1.5$ では H_3O^+ と H_3O_2^+ が並存しており、スペクトルも両者のピークが現れている。このように有機溶媒中のトリフルオロメタンスルホン酸および Nafion 膜の水和の程度の変化に伴う IR スペクトルの変化が再現できたことから、Nafion 膜中でもスルホン酸が凝集した類似の構造が形成されていると推測されるが、これは Nafion 膜で以前から提唱されているスルホン酸のクラスターネットワークモデル¹³⁾を支持する材料となる可能性がある。

【文献】¹⁾Buzzoni et al., JPC, **99**, 11937 (1995). ²⁾Stoyanov et al., JPCA, **108**, 9310 (2004). ³⁾Nash et al., PCCP, **2**, 4933 (2000). ⁴⁾Fiacco et al., JACS, **123**, 4504 (2001). ⁵⁾Arrouvel et al. THEOCHEM, **718**, 71 (2005). ⁶⁾第 6 回分子科学討論会、2P094 (2012). ⁷⁾第 7 回分子科学討論会、4P120 (2013). ⁸⁾第 8 回分子科学討論会、2P093 (2014). ⁹⁾www.cp2k.org. ¹⁰⁾www.travis-analyzer.de. ¹¹⁾Headrick et al., Science, **308**, 1765 (2005). ¹²⁾Kurniawan et al., Comput.Theor.Chem., **982**, 30 (2012). ¹³⁾Gierke et al., ACS Symp. Ser. **180**, 283 (1982).

【謝辞】本発表は経済産業省資源エネルギー庁および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業の「普及拡大化基盤技術開発／触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」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。

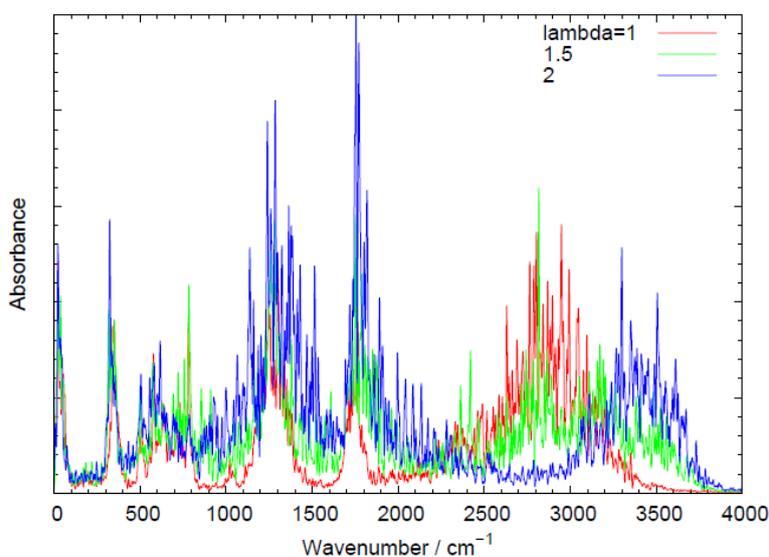


図2 トリフルオロメタンスルホン酸水和物四量体の IR スペクトル