

スルホン酸水和物の結晶および非水溶液中の赤外スペクトルの
第一原理分子動力学シミュレーション
(技術研究組合 FC-Cubic) ○山口真

**Ab initio molecular dynamics simulation of IR spectra of sulfonic acid hydrates in
crystals and nonaqueous solutions**
(FC-Cubic) ○Makoto Yamaguchi

【背景と目的】固体高分子形燃料電池の一層の普及推進に向けて、低コスト化と耐久性向上が重要な開発上の課題となっている。高温低加湿動作による加湿器の省略などシステムの簡素化が検討されているが、電解質膜中のプロトン伝導度の著しい低下や、化学的劣化の進行といった問題があり、その解決には当該条件での電解質膜のミクロな構造の理解が必要である。

プロトンの水和構造を調べる最も有効な方法は振動スペクトル測定である。電解質膜の水分量に伴う IR スペクトルの変化は既によく調べられているが¹⁾、高温での真空排気処理をしない限りスルホン酸基あたり 1 個の水分子が残り、IR スペクトルにはヒドロニウムイオン(H_3O^+)のブロードで強い吸収ピークが 2800cm^{-1} 付近に現れる。このように大きく低波数シフトした OH 伸縮振動ピークは、気相の Eigen カチオン (H_9O_4^+)²⁾や塩酸一水和物結晶($\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$)³⁾など、 H_3O^+ の 3 つの OH が同じ種類の配位子と水素結合を形成したときに観察されているが、これらの系ではピークの線幅は比較的狭い。一方、低温の基板に堆積した硫酸一水和物⁴⁾や、有機溶媒中のトリフルオロメタンスルホン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)一水和物⁵⁾は、スルホン酸電解質膜に似たブロードなピークを示す。

そこで我々は、電解質膜よりも構造が単純なこれらの系の IR スペクトルを再現することで、スルホン酸電解質膜中の H_3O^+ の配位構造と、その水和に伴う変化に関する知見が得られ、低含水率でのプロトン伝導性向上の手がかりが得られると期待し、第一原理分子動力学シミュレーションを行ってきた。既にこれまでの本討論会において、X 線回折により結晶構造が既知の硫酸水和物や、トリフルオロメタンスルホン酸水和物のシミュレーションを行い、実測の水和物の IR スペクトルを再現する結果を得たことを報告してきた^{6,7)}が、今回は特に最適化構造を詳細に検討したうえでシミュレーションを再度実行し、新たな知見が得られたので報告する^{8,9)}。

【計算方法】AIMD 計算には CP2K(Ver.2.6, 3.0)を用いた¹⁰⁾。硫酸一水和物の計算は 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、前発表では単斜晶系の結晶構造から斜方晶系の単位胞を求め周期境界条件として設定したが、今回は単斜晶系の単位胞を周期境界条件として計算を行った。一方、トリフルオロメタンスルホン酸水和物クラスターは、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計算を行った。いずれの場合も構造最適化および基準振動解析を行った後、第一原理 MD 計算 (NVT、300K、ステップ幅 0.5fs、10ps)を行い、各原子および Wannier 関数の軌跡から Travis コード¹¹⁾を用いて IR スペクトルを得た。

【計算結果】硫酸水和物の最適化構造での基準振動解析から得られた IR スペクトルを図 1 に示す。硫酸

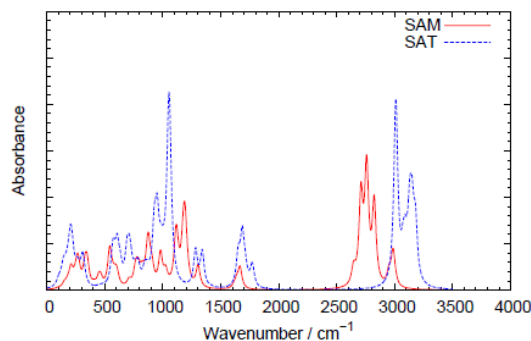


図 1 硫酸水和物結晶の基準振動解析による IR スペクトル

一水和物(Sulfuric Acid Monohydrate:SAM)の場合、 H_3O^+ のOH伸縮振動のピークが 2750 cm^{-1} 付近に低波数シフトしており、 3000 cm^{-1} 付近に出ているピークはbisulfate(HSO_4^-)による。硫酸四水和物(Sulfuric Acid Tetrahydrate:SAT)は硫酸イオン(SO_4^{2-})とZundelカチオン(H_5O_2^+)で構成され、末端OHの伸縮振動ピークが $3000\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ に現れる。また、 1700 cm^{-1} 付近にはOH変角振動ピークが現れるが、これはSAMよりも強く、高波数側に裾を引いている。

トリフルオロメタンスルホン酸一水和物の四量体の構造最適化計算で得られた構造は、いずれも4個のtriflate(CF_3SO_3^-)のS原子と4個の H_3O^+ のO原子が一辺約 3.62 \AA の立方体の頂点に位置したものであったが、それらのうち図2に示す最も対称性が高い構造が最安定であった。この構造では、triflateのC-S結合と立方体の反対側の頂点に位置する H_3O^+ のO原子が一直線上に位置し、(b)からわかるようにこれが3回回転軸となっている。

さらに立方体の面中心を通る2回回転軸も存在し、この構造は点群 T の対称性に属している。この最安定構造から、立方体構造と水素結合を維持したまま1ないし2個のtriflateが傾いた構造がエネルギーの約1ないし 2.4 kcal mol^{-1} 準安定構造となる。

トリフルオロメタンスルホン酸水和物のIRスペクトルのシミュレーションの結果を図3に示す。一水和物では 2900 cm^{-1} 付近に中心をもつブロードなピークが現れ、二水和物ではZundelカチオンに特徴的なOH伸縮および変角振動ピークが現れており、実験結果の特徴をよく再現していることから、計算で得られたような水和クラスターが有機溶媒中でも存在すると考えられる。さらに、比較のため示したナフィオン膜のIRスペクトルは、低加湿条件においてスルホン酸基が類似のクラスター構造を膜内で形成していることを示唆しており、ナフィオン側鎖モデルでの水和クラスターの構造形成に関する計算を実施中である。

【文献】¹⁾ Buzzoni et al., JPC, **99**, 11937 (1995).

²⁾Headrick et al., Science, **308**, 1765 (2005). ³⁾Buch et al., JCP, **126**, 074503 (2007). ⁴⁾ Nash et al., PCCP, **2**, 4933 (2000). ⁵⁾Stoyanov et al., JPCA, **108**, 9310 (2004). ⁶⁾第8回分子科学討論会、2P093 (2014). ⁷⁾第9回分子科学討論会、1P 095 (2015). ⁸⁾Yamaguchi et al., Comput. Theor. Chem., **1089**, 54 (2016). ⁹⁾Yamaguchi et al., J. Solution Chem., in press. ¹⁰⁾www.cp2k.org. ¹¹⁾www.travis-analyzer.de.

【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。

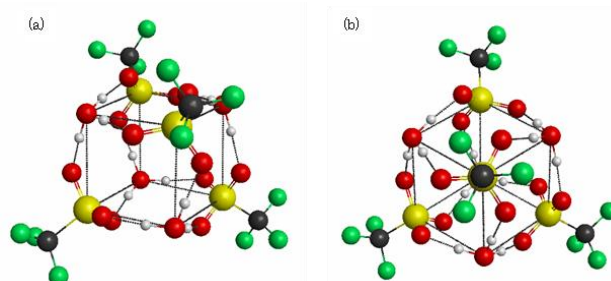


図2 トリフルオロメタンスルホン酸一水和物四量体の最安定構造
(a)通常の表示(b) triflateのC-S結合の上から見た図

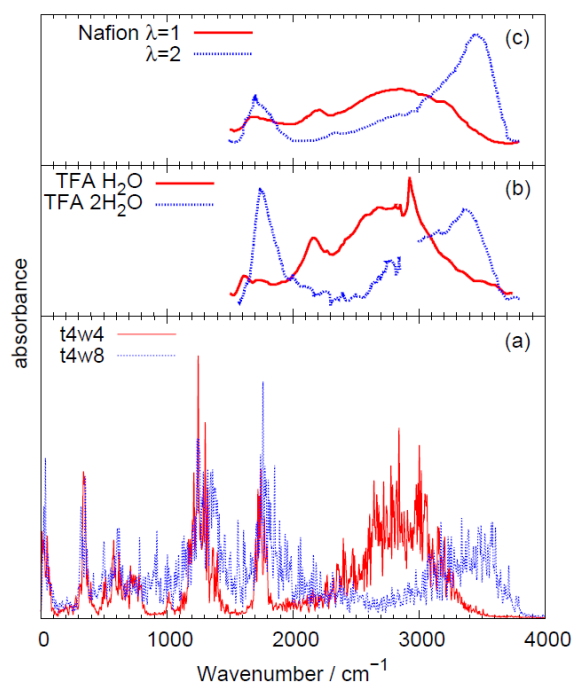


図3 トリフルオロメタンスルホン酸水和物のIRスペクトル
(a)シミュレーション(b)実測(c)ナフィオン膜