

フッ素化イミドスルホン酸アイオノマー側鎖モデル化合物の振動解析

技術研究組合FC-Cubic

○山口真

Vibrational analysis of perfluoroimide sulfonic acid ionomer side chain model compounds

○Makoto Yamaguchi

Fuel Cell Cutting-edge Research Center (FC-Cubic), Japan

【Abstract】 Perfluorosulfonic acid (PFSA) ionomers have been currently utilized as proton exchange membranes in fuel cells but their proton conductivity at high temperature and low humidity is still insufficient. Perfluoroimide sulfonic acid (PFIA) ionomers which contain bis-sulfonyl imide and sulfonic acid sites in each side chain show higher ion exchange capacity and proton conductivity without losing backbone crystallinity which is important to retain mechanical stability of the membranes. In the case of the PFIA ionomer membranes, intra- and inter-chain interactions of two types of acid sites are supposed to affect proton conductivity. Recently dehydration process of the PFIA membrane by heating was studied by infrared spectroscopy and we could successfully simulate changes in the peaks in the spectra by DFT calculation of the side chain model compounds. Possible interactions of the acid sites by dimerization are also discussed.

【序】 水素を燃料とした固体高分子形燃料電池ではプロトン伝導膜や触媒層に PTFE 骨格とスルホン酸基末端の側鎖を有するフッ素化スルホン酸 (Perfluorosulfonic acid, PFSA) アイオノマーが用いられている[1]. これは超強酸で親水性の側鎖末端と疎水性骨格のミクロ相分離によりプロトン伝導経路を形成し, 加湿状態で高いプロトン伝導度を示すが, 低加湿条件ではスルホン酸の凝集により著しく低下する[2]. 交換容量を高めればプロトン伝導度は向上するが, 側鎖構造を変えずに密度を高めると疎水性骨格に側鎖が付く位置の間隔が狭まり, 骨格部の結晶性が低下し高加湿時に著しい膨潤や溶解が起こる. そこで疎水性骨格の結晶性を維持しながら交換容量を高める方策として, 短側鎖型のフッ素化スルホン酸や, 側鎖に複数の酸点を有するフッ素化イミドスルホン酸 (Perfluoroimide sulfonic acid, PFIA) などが開発されている. PFIA では同一側鎖内の酸点の相互作用もプロトン伝導度に影響する可能性があるが, その存在の有無は明らかではない. 最近, PFIA 膜の加熱脱水に伴う赤外吸収スペクトルの変化が報告されたが[3], 我々は密度汎関数法による PFIA 側鎖モデル化合物の基準振動解析をもとにピークを帰属し, PFIA の側鎖内および側鎖間の酸基の相互作用の可能性を検討したので報告する.

【計算方法】 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ を PFIA の側鎖モデル化合物とした. 計算は Gaussian16 で行い, ωB97Xd 交換相関汎関数と 6-311G*基底関数を用いた. 最適化構造で解析的に得た力の定数行列で基準振動解析を行い, IR スペクトルをシミュレートした.

【結果と考察】 Fig.1 の PFIA 膜の ATR-IR スペクトル[3]は 1200cm^{-1} 前後に骨格の CF_2 伸縮の強い吸収を示すが, 30°C ではその両側の 1346 , 1087 , 1056cm^{-1} にピークが現れ

ている. Fig.2 にはモデル化合物の基準振動解析による IR スペクトルを示すが, NH と SO₃H の H⁺が解離したジアニオンのスペクトルは 1370 ($\nu_a(\text{SO}_2)$), 1081 ($\nu_a(\text{SNS})$), 1054 ($\nu_s(\text{SO}_3)$)cm⁻¹にピークを示し, 実測の特徴をよく再現している. 昇温に伴い 1346 と 1087cm⁻¹のピークは減衰および消失し, 新たに 1439 および 881cm⁻¹のピークが出現するが, NH が未解離で SO₃H が解離したアニオンのスペクトルでは 1448 ($\rho(\text{NH})+\nu_a(\text{SO}_2)$), 889 ($\nu_a(\text{SNS})$) cm⁻¹にピークが出ている. さらに 200°Cへの昇温後は 1056cm⁻¹のピークも消失するが, これは Fig.2 に示す 2 つの酸が未解離の中性分子のスペクトルでも消失している. このように ATR-IR スペクトルの昇温に伴う指紋領域の主要なピークの変化は, 脱水によって最初に NH が非解離となり, 次に SO₃H が非解離となることで概略説明できることがわかった. しかし細かく見ると, Fig.1 の 200°Cで現れている 1421, 1404, 933cm⁻¹のブロードなピークは, Fig.2 では再現できていない. PFSA では完全脱水時に SO₃H が水素結合ダイマーを形成し, 900 および 1400cm⁻¹付近に S-OH 伸縮および SO₂ 反対称伸縮のピークを示すことから[5], PFIA でも同様に SO₃H の水素結合ダイマーが生成している可能性がある. これは 3228 および 3177cm⁻¹の強いピークからも示唆される. さらに加熱の途中では 2800cm⁻¹前後に 4 つのピークと非常にブロードなピークが現れるが, 前者は(CF₃SO₂)₂NH·H₂O の CCl₄ 溶液で観察されており, NH 伸縮のフェルミ共鳴による分裂に帰属され, 後者は SO₃ に水素結合した H₃O⁺に帰属されることから[4], NH と SO₃H はそれぞれ独立にダイマーを形成している可能性があり, これを説明可能な構造を探索中である.

【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. 計算は東北大学サイバーサイエンスセンターおよび九州大学情報基盤研究開発センターの計算機システムで実施した.

【参考文献】

- [1] A. Kusoglu and A. Weber, *Chem. Rev.* **117**, 987 (2017).
- [2] M. Yamaguchi and A. Ohira, *J. Solution Chem.* **45**, 1548 (2016).
- [3] L. Puskar *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 626 (2017).
- [4] E. S. Stoyanov *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **108**, 9310 (2004).
- [5] M. Yamaguchi and A. Ohira, *J. Phys. Chem. A* **116**, 10850 (2012).

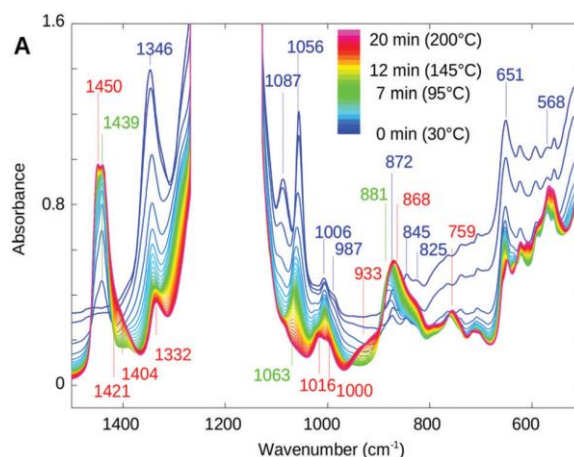


Fig. 1. ATR-IR spectra of PFIA membrane [3].

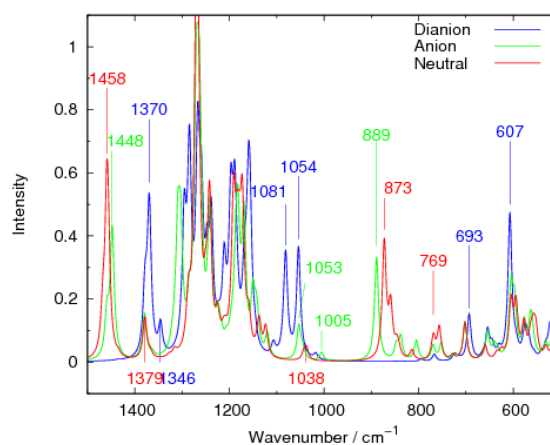


Fig. 2. Simulated IR spectra of PFIA side chain model compound monomer with different degree of deprotonation