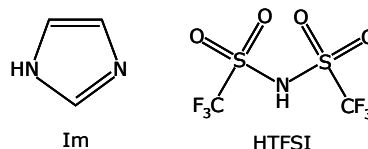


量子化学的手法によるイミダゾール-TFSI 系イオン液体の
相互作用とプロトン伝導の研究
(横国大院工) ○藤原宣博, 佐藤浩太

【緒言】

イオン液体は熱安定性、不揮発性、不燃性などの特徴を持つ常温熔融塩である。これまでに研究されてきた多くのイオン液体は、その構造中に可動性プロトンを持たない。近年、イミダゾール誘導体を HBF_4 , HPF_6 , HTFSI (ビス(トリフルオロメタン)スルフォニル)アミド)で中和した塩が室温以下あるいは室温付近で液体となること、およびイミダゾール(Im)のような塩基性物質がプロトンキャリアになる非水系プロトン伝導体の可能性が報告された¹⁾。本研究では、Im/HTFSI 系のイオン液体に着目した。この種のイオン液体は、プロトンが Im 分子間を交換して移動する Grotthuss 機構がプロトン伝導に重要な寄与をすると考えられている²⁾。これらの性質により、このイオン液体は中温度領域(120~200°C)で作動可能な燃料電池用プロトン伝導体への適用が期待されている。この系に対し、量子化学計算によりイオンおよび分子間の相互作用を原子レベルで検討した。



【計算方法】

イオン液体構成分子である Im と HTFSI および Im に H^+ が付加したイミダゾリウム(HIm^+)と HTFSI の H^+ が脱離した TFSI^- について、それぞれ単体の安定構造、電荷分布を考慮して多成分モデルの安定構造を求め相互作用を検討した。プロトン伝導を考える上では、プロトンキャリアになるのはカチオンの Im であるので、Im を中心にしてアニオンが共存する多成分モデルを用いた。計算プログラムには、Gaussian98 および Gaussian03 を使用し、Hartree-Fock 法 (HF/6-31G**) および密度汎関数法(B3LYP/6-31G**)を用いた。可能な系については、さらに大きな基底関数を用いた計算も行った。

【結果・考察】

2成分モデル(Im- HIm^+)と2成分モデルに TFSI^- が共存した3成分モデル(Im- HIm^+ - TFSI^-)についての最安定構造に、HF 計算結果と DFT 計算結果に大きな違いは見られなかった。2成分モデルと3成分モデルの DFT 計算により得られた最安定構造をそれぞれ図1、図2に示す。表1と表2はそれぞれ2成分モデル、3成分モデルの DFT 計算による結合長と Mulliken の Population であり、表中の記号は図中の記号に対応している。表3には、それぞれのイミダゾール分子面間角度と水素結合角の詳細な値を示す。

図1と表3から2成分モデルの安定構造中の2つの分子面はほぼ直交していることが分かる。構造を詳細に解析すると、フリーの N-H 結合に比べ、隣接する Im と相互作用している N-H 結合は長く、Mulliken の Population を見ても結合は弱い。また、水素結合角から相互作用している H 原子がまっすぐに近隣の N 原子に向いているような構造を有している。一方、隣接アニ

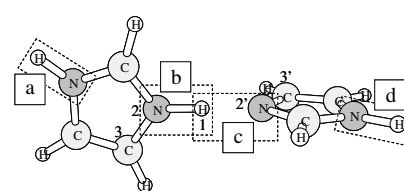


図1 2成分モデルの安定構造

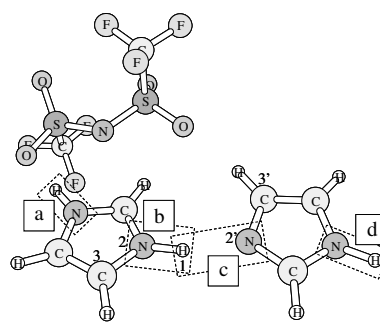


図2 3成分モデルの安定構造

オンが存在する 3 成分モデルについては、図 2 と表 3 より 2 つのイミダゾール環は平行に近い構造をとる。この構造では隣接する Im と相互作用している N-H 結合とフリーの N-H 結合の結合長、結合強度に大きな差は見られない。また、相互作用している H 原子は、近傍の N 原子にまっすぐ向いている構造を有していないことが分かる。このように Im-HIm⁺2 成分系の近傍にアニオンが共存することによって安定構造に大きな変化を確認することができた。

相互作用エネルギー ΔE を系全体のエネルギーと系を構成する単体のエネルギーの和との差と定義すると、2 成分系では $\Delta E = -30.3$ (kcal/mol)、3 成分系では $\Delta E = -111.6$ (kcal/mol) となった。この結果から、アニオンの共存によって系がかなり安定化されることが分かる。

2 成分系プロトン移動の活性化エネルギー E_a は HF 計算では 3.9 (kcal/mol)、DFT 計算では 0.3 (kcal/mol) となった。電子相関を考慮して活性化エネルギーが低下したとも考えられるが、本系で使用した DFT 計算が活性化エネルギーを過小評価している可能性もある。3 成分系でのプロトン移動では、HF 計算結果において $E_a = 9.6$ (kcal/mol) となり 2 成分での E_a の約 2.5 倍の値となった。

HF 計算により得られた 3 成分系でのプロトン移動後の構造最適化結果の構造を図 3 に示す。同様に DFT 計算により 3 成分モデルのプロトン移動後の安定構造を求めると、図 3 のよ

うに X で示した H 原子がアニオンから遠い位置にある Im 中の N 原子に結合している構造に収斂することはなかった。よって電子相関を考慮すると、図 3 の構造は安定構造ではないということになる。すなわち HIm⁺に TFSI⁻が隣接すると、安定化されプロトンの移動が起こりにくくなると考えられる。

以上までの結果から、2 成分系では Im 分子間でのプロトン交換が起こりやすい分子構造および電子状態を形成しているが、アニオンを 1 つ加えた 3 成分系ではプロトン交換が起こりにくい状態に変化したと言える。Im/HTFSI 系のイオン伝導度の組成依存性は、Im 組成が高いと伝導度が高く、逆に HTFSI

組成が高いと伝導度は低下するという実験結果があるが、これは実際のイオン液体内では、TFSI⁻の増加によって図 1 の垂直構造に比べ、図 2 の平行構造が多く形成されていることに対応していると示唆される。

1) K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochem. Acta*, **43**, 1281 (1998).

2) A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem., B*, **107**, 4024-4033 (2003).

表1 2成分モデルにおける結合長とPopulation

	Mulliken's population	N-H結合長 (Å)
a	0.7108	1.0117
b	0.3857	1.1252
c	0.2789	1.5161
d	0.7022	1.0099

表2 3成分モデルにおける結合長とPopulation

	Mulliken's population	N-H結合長 (Å)
a	0.5640	1.0409
b	0.4980	1.0574
c	0.2248	1.7389
d	0.6933	1.0087

表3 安定構造中の水素結合角と平面間角度

モデル	水素結合角(deg.)	平面間角度(deg.)
	2N-1H-2'N	3C-2N-2'N-3'C
2成分モデル	178.3	87.7
3成分モデル	164.6	167.8

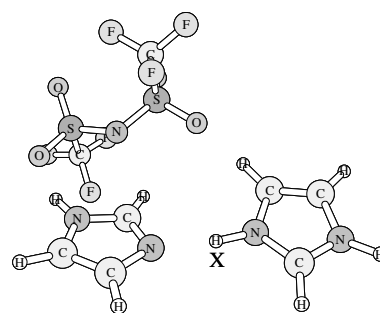


図3 HF計算のプロトン移動後 3成分モデルの構造最適化結果