

フッ素系アイオノマー側鎖モデル化合物の基準振動解析

○山口真¹、大平昭博^{1,2}¹技術研究組合 FC-Cubic、²産総研(〒135-0064 東京都江東区青海 2-3-26)

【序】固体高分子型燃料電池の電解質膜に用いられるアイオノマーの振動スペクトルの測定は、吸着水の定量や状態変化などを探る目的で広く行われている。フッ素系で側鎖にスルホン酸基を有する Nafion[®]などのアイオノマーでは、 1100cm^{-1} 以下の領域にスルホン酸基やエーテル結合に係わる振動ピークが水和やイオン交換に伴い変化する。従来、これらのピークの帰属はアイオノマーの側鎖構造との対応に基づく経験的なものであったが、側鎖モデル化合物の ATR-IR スペクトル測定と DFT 計算に基づく帰属が最近試みられた。^{1,2)}しかし、計算値と実測値の一致は十分でなく、従来の帰属の当否を明瞭に検証する結果とはなっていない。我々は既往文献で選択された計算方法が適切でないと考え、振動スペクトルの帰属が明確で計算も容易なモデル分子を対象として計算方法を吟味選択したうえで、側鎖モデル化合物の基準振動解析を行い、実験をよく再現する計算結果を得るとともに、振動ピークの新たな帰属を行った。

【方法】計算プログラムは ORCA(ver.2.9.0)を用いた。ハイブリッド型密度汎関数法と Triple zeta 基底関数で構造最適化を行い、解析的エネルギー勾配から力の定数行列を数値的に求め基準振動解析を行った。アニオンでは分極連続体モデルで溶媒効果を考慮した。結果の可視化には MacMolPlt を用いた。

【結果】まず $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ および CF_3SO_3^- の構造最適化および基準振動解析を行い、赤外スペクトル³⁾との比較から適切な計算方法を選定した。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の振動ピークのうち、スルホン酸基の寄与が大きい $613, 859, 1456\text{cm}^{-1}$ の計算値の誤差の絶対値の和は、B3LYP では 100cm^{-1} に達したが、PBE0 では 20cm^{-1} 程度と著しく小さい値を示した。 CF_3SO_3^- の計算結果も PBE0 の方がよい結果を与えたことから、計算方法には PBE0、基底関数は 6-311G(d)を採用した。

次にアイオノマーの側鎖モデル化合物として図 1 の化合物の構造最適化と基準振動解析を行った。既往文献の測定条件では、これらのスルホン酸基は解離していると考えられることから、アニオンの計算を COSMO 法で溶媒効果を考慮し行った。PFEESA の ATR-IR スペクトルでは 975 および 1075cm^{-1} に COC および SO_3 対称伸縮に帰属されているピークが現れるが、これらに対応した計算値は 984 および 1051cm^{-1} となり、実験値と非常によく一致した。これらの基準振動ベクトルは、図 2 に示すように SO_3 対称伸縮と CS、CO 伸縮が異なる位相で結合したもので、2 つのピークが水分量の変化などに伴いほぼ並行して増減する傾向をよく説明しうる。他の 2 つの化合物の計算結果も、同様の 2 つの振動モードが 1000cm^{-1} 付近に出現することを示した。さらにダイマーの計算もを行い、低湿度条件でのスペクトルに出現するピークをダイマーに帰属した。またカチオン交換の影響についても考察した。

【参考文献】1) Warren et al. J.Phys.Chem. B112, 10535 (2008). 2) M.Danilczuk et al., J. Power Sources, 196, 8216 (2011). 3) E.L.Varetti, Spectrochim. Acta, 44A, 733 (1988).

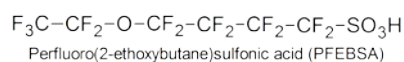
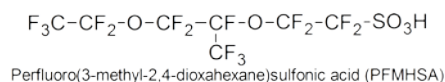
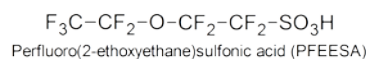


図 1 フッ素系アイオノマーの側鎖モデル化合物

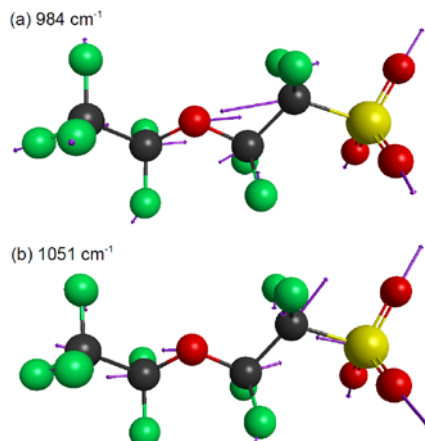


図 2 PFEESA アニオンの 2 つの振動モードの基準振動ベクトル