

和周波発生分光法による Nafion/水蒸気界面水の構造評価

¹ 北大院理・² トヨタ自動車・³ 物材研 (MANA)

○野口秀典¹・種田憲人¹・簗輪寛¹・猶原秀夫²・魚崎浩平^{1,3}

【はじめに】 実用化が期待される固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電池性能は電解質として用いられる Nafion ポリマーの加湿状態に大きく影響される。これは Nafion/水蒸気界面での水の吸着構造が触媒表面の反応に影響していると考えられている。しかし湿度の変化に対する Nafion 表面の水分子の具体的な吸着構造は今まで明らかにされておらず、加湿状態に依存する触媒劣化機構などの検討には困難があった。そこで本研究では界面に敏感な振動分光法である和周波発生 (SFG) 分光法を用いて種々の相対湿度下での Nafion/水蒸気界面の水の構造評価を行った。

【実験】 石英プリズム基板の上に Nafion 溶液をスピコートして作成した Nafion 薄膜を湿度可変 SFG 分光セルにセットし Nafion 薄膜表面の湿度を制御しながら SFG 測定を行った。SFG 測定は、可視パルス光 (532 nm, 25 ps, 0.1 mJ) と OPG/OPA/DFG 装置により得た波長可変赤外光 (900~4000 cm^{-1} , 25 ps, 200 $\mu\text{J}@3000 \text{cm}^{-1}$) を試料表面に集光させ、発生した SFG 光を光電子増倍管 (PMT) により検出した。湿度の制御は SFG セル内に種々の飽和塩水溶液をセットすることで行い、測定は湿度を設定してから約 1 hr 放置し加湿状態が安定してから行った。

【結果と考察】 図 1 に各相対湿度 (RH) 下で測定した Nafion の表面に吸着した水の OH 伸縮振動領域の SFG スペクトルを示す。湿度上昇に伴い、最初は 3750 cm^{-1} 付近、および 3600 cm^{-1} 付近にピークが出現し、RH 61 %以上で 3200 ~3300 cm^{-1} 付近にブロードなピークが新たに観測された。3600 cm^{-1} 付近のピークは、Nafion を Li イオン溶液に浸漬させイオン交換処理を施すことで、その強度の減少が観測された。この結果は、3600 cm^{-1} 付近のピークが Nafion 表面のスルホン基部位 (親水性部位) に関連した水の OH 伸縮振動に由来することを示唆するものである。3750 cm^{-1} に観測されたピークは、Nafion/水蒸気界面で水素結合を形成し

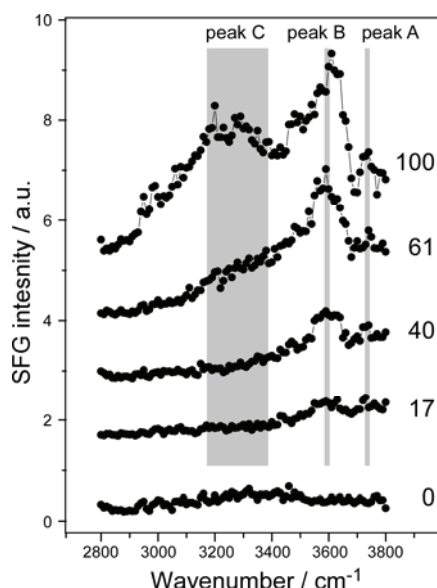


図 1 各相対湿度(RH%)で観測された Nafion/水蒸気界面の水の SFG スペクトル

ない水の"free OH"または Nafion のフルオロカーボン部位（疎水性部位）と相互作用した水の OH 伸縮振動に帰属される。一方、 3200 cm^{-1} 付近に観測されたブロードなピークは過去の OTS / 水界面の SFG 測定の結果から疎水性表面で構造化した水の OH に帰属することが出来る [1]。よって、Nafion のフルオロカーボン部位で構造化した ice-like な水に由来するものと結論した。以上の結果から、Nafion 表面の水は湿度によってその構造が大きく変化することが分かった。低湿度環境下では、水はまず Nafion 表面のスルホン基部位に吸着し、湿度の増加にともない疎水性部位にも吸着しはじめ、表面で構造化していることが示唆された (図 2)。また、水の構造変化は湿度変化サイクルに対して可逆的に変化した。

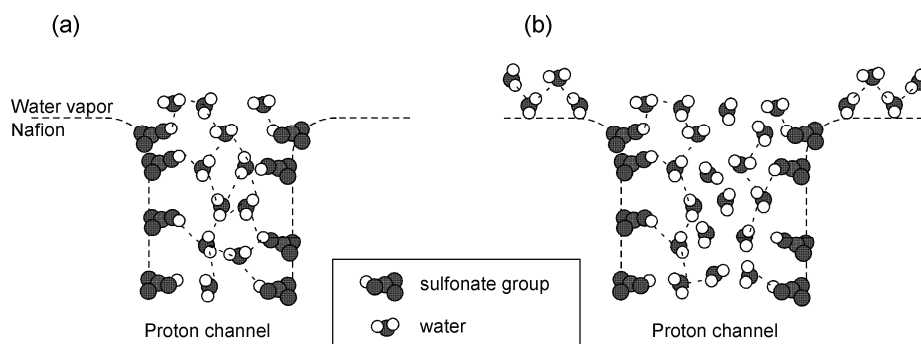


図 2 Nafion/水蒸気界面のモデル図 (a)低湿度条件下 (b)高湿度条件下

参考文献

- 1) Ye S.; Nihonyanagi S.; Uosaki K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3463.