

赤外分光法と量子化学計算による Nafion 膜中の束縛水の水和構造の解明

(京大・化研) ○下赤卓史, 若井千尋, 長谷川健

Hydration Structure of Strongly Bound Water in a Nafion Membrane Studied by Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Calculation

(ICR, Kyoto Univ.) Takafumi Shimoaka, Chihiro Wakai, Takeshi Hasegawa

【序論】 Nafionは吸湿性が高く、スルホン酸基が容易にアニオン化し、対イオンとして生成するヒドロニウムイオンによって、高いプロトン伝導性を示すことから、固体燃料電池の材料として広く用いられている。我々は以前、Nafion膜中の水を ^1H NMRで調べ、水分量に依存した運動性の異なる3種類の水の存在を明らかにし‘バルク水’とスルホン酸基の‘水和水’の既知の2種類の他に、水和水に比べて運動性が約25分の1の‘束縛水’の存在を明らかにした^[1]。今回、新たに見出した束縛水を含めた3種類の水和構造を明らかにするため、Nafionの脱水和過程を赤外分光法で調べ、量子化学計算による振動バンドの詳しい帰属とともに、膜中の水和構造を解明した。

【実験・計算】 温度可変の透過型セルにNafion膜を固定し、赤外スペクトルを測定した。測定は25 °Cおよび、60 °C から140 °Cまで20 °C間隔で測定した。各温度では、スペクトル変化のない平衡状態に達するまで約10分間隔で測定した。量子化学計算は密度汎関数法 (B3LYP) により、基底関数6-31++G(d,p)を用いて、ペンタフルオロエタンスルホン酸 (PFES) の構造最適化と基準振動計算を行い、得られた振動数は0.9613のスケール因子を乗じて、実測のスペクトルと比較した。

【結果と考察】 Fig. 1 に、60 °C から 140 °C における平衡状態で測定した Nafion の赤外スペクトルを示す。まず 60 °C の平衡状態では、25 °C で OH 伸縮振動振動 (νOH) 領域に観測されたバルク水の存在を示すバンド (3447 cm^{-1}) が観測されておらず、60 °C ではバルク水が完全に脱離していることがわかる。

60 °C で、 1708 cm^{-1} に観測されている幅広いバンドは、ヒドロニウムイオンの非対称変角振動 ($\delta_a(\text{H}_3\text{O}^+)$) に帰属され、スルホン酸の酸解離によるヒドロニウムイオンの生成を示唆する。一方、 1061 cm^{-1} のバンドは、スルホン酸基がイオン化していることを示すマーカーバンドとして知られており^[2]、60 °C まではバンド強度が

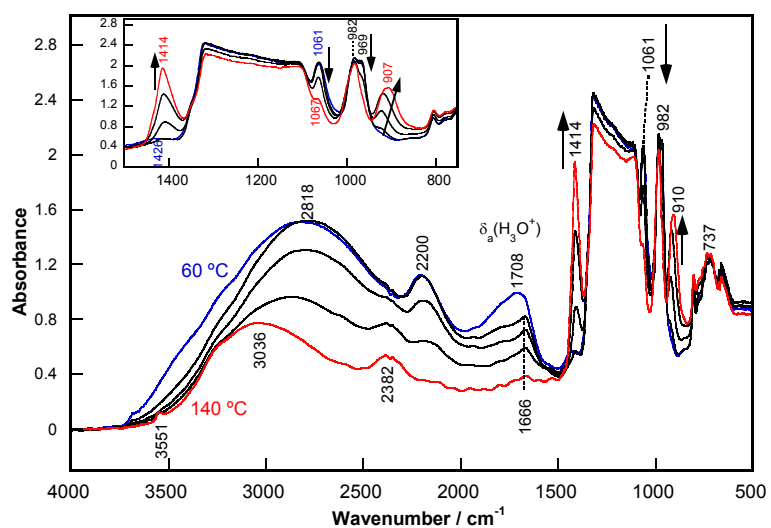


Fig. 1. 60 °C から 140 °C における平衡状態で測定した Nafion の赤外スペクトル (挿入図) 指紋領域の拡大図

変化していないことから、イオン状態が維持されていると考えられる。また、この温度までは指紋領域の他のバンドについても変化は見られなかった。

80 °C 以上では、 δOH_3^+ バンドが変化し、指紋領域でも大きな変化が観測された。Fig. 1 の挿入図に、指紋領域の拡大図を示す。1061 cm^{-1} のイオンマーカールバンドが 100 °C くらいから徐々に減少しはじめ、140 °C でほとんど消失している。また、これとは逆に、新たに 1414 cm^{-1} と 906 cm^{-1} にバンドが現れ、140 °C までバンド強度が増加した。これらのバンドの変化は、スルホン酸イオンとヒドロニウムイオンの対から脱水し、完全に脱水和した中性のスルホン酸基へ変化するモデルで説明されてきた^[2]。このモデルが正しければ、PFES の量子化学計算で得られる計算スペクトルにより、140 °C の赤外スペクトルを再現できるはずである。

中性の無水和 PFES の計算結果を Fig. 2b(i) に示す。比較のため、Fig. 2a に、60 °C と 140 °C における平衡状態の赤外スペクトルの指紋領域を示す。その結果、中性の無水和 PFES では、マーカールバンドすら説明できないことがわかった。Glezakou らは、PFES 分子のスルホン酸基の水和数とイオン化の関係について量子化学計算で調べ、水和数が 3 以上ではイオン状態が安定であるのに対し、1, 2 水和では中性状態が安定であることを明らかにした^[3]。この結果は、Nafion 中のスルホン酸基が、完全に脱水和しなくても中性化することを意味する。

そこで、中性のスルホン酸基に水分子が 1 水和した会合体の量子化学計算を行ったところ、Fig. 3 のように、スルホン酸基と水分子が環状に会合した構造が最安定であり、得られた計算スペクトル (Fig. 2b(ii)) は、140 °C の実験スペクトル全体をうまく再現した。このことから、Nafion を加熱することで、水和したヒドロニウムイオンから水分子が脱離し、スルホン酸イオンが中性化するが、スルホン酸基に強く束縛された水分子が 1 つ残るため、完全に脱水和した Nafion とはならないことがわかった。質量分析法により、この束縛水はスルホン酸基が選択的に熱分解する 300 °C まで残ることを明らかにした。この環状の会合体中の水分子は、以前の NMR 測定により存在が示唆された、運動性の極めて低い水分子‘束縛水’をうまく説明する^[1]。

【文献】

[1] C. Wakai et al. *Anal. Chem.* **85**, 7581 (2013).

[2] R. Buzzoni et al. *J. Phys. Chem.* **99**, 11937 (1995).

[3] V. A. Glezakou et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5752 (2007).

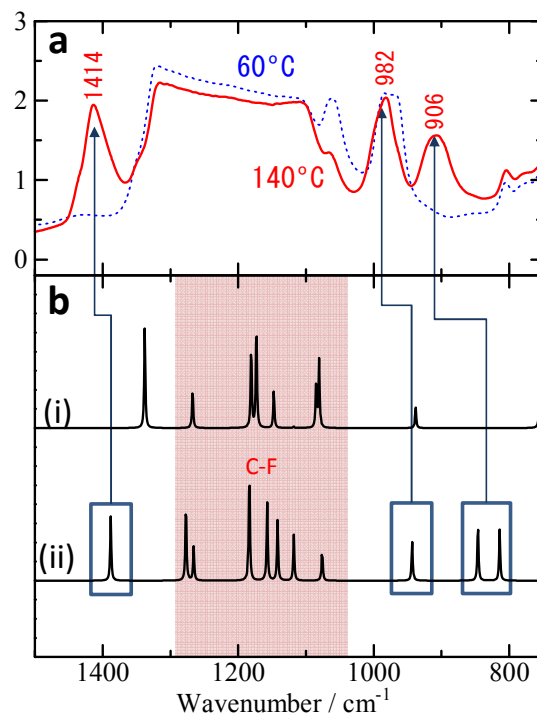


Fig. 2. (a) 60 °C と 140 °C における平衡状態での赤外スペクトル (b) (i)無水和の PFES と(ii)PFES の 1 水和会合体の計算スペクトル

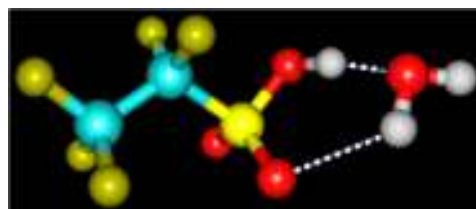


Fig. 3. PFES の 1 水和会合体の最適化構造