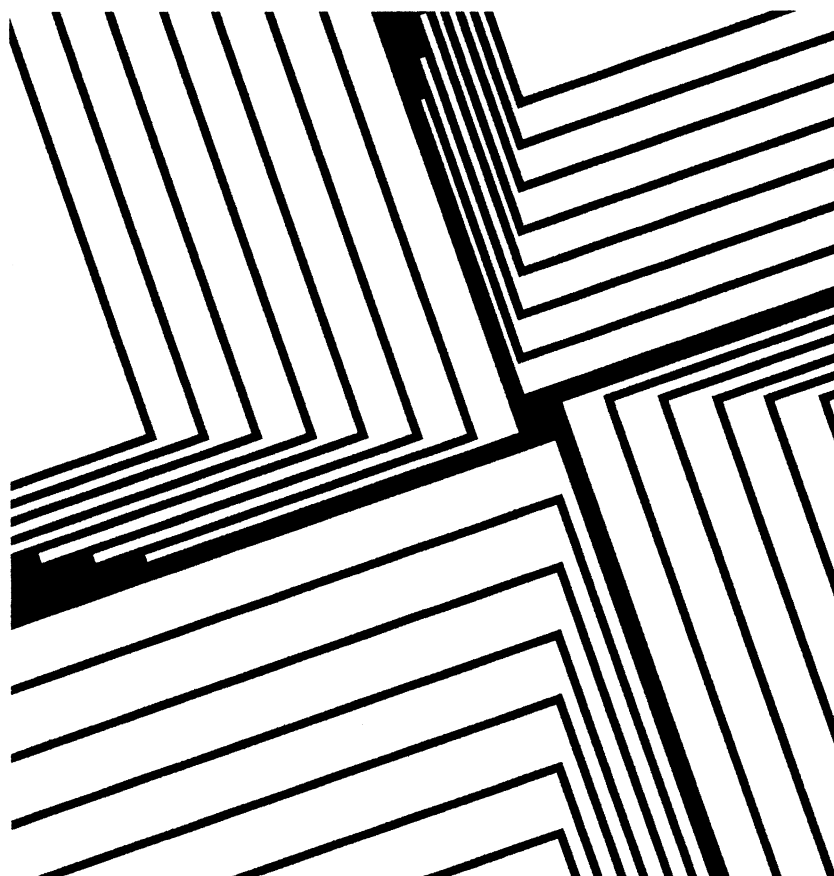


Jasco Report Vol. **57** No. **1** 2015



Nafion 膜中に存在する束縛水の発見と水和構造の解明

京都大学 化学研究所 下赤 卓史
長谷川 健

Analysis of a Newly Revealed Strongly Bound Water in a Nafion Membrane and the Hydration Structure

Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa, Institute for Chemical Research, Kyoto University

Abstract

‘The strongly bound water’ about the sulfonic acid groups in Nafion is newly revealed by ^1H NMR spectroscopy, and the hydration structure is investigated by using infrared spectroscopy (IR) with an aid of quantum chemical (QC) calculations. IR spectrum at 25°C indicates that a Nafion membrane involves bulky water at ambient temperature, and the water is firstly dehydrated during a heated drying process at 60°C . After further dehydrations on heating from 60°C to 140°C , the hydronium ion disappears, and some bands that have been assigned to the fully dehydrated species come up at 140°C . A spectral simulation based on QC reveals, however, that the spectrum at 140°C comes from the SA group associated with a single-water molecule making two H-bondings. This implies that a thoroughly dried membrane is unavailable even at 140°C , and the involved water corresponds to ‘the strongly bound water.’ The QC-analytical results are experimentally confirmed by the evolved gas analysis mass spectrometry (EGA-MS). The result confirms that the last single-water molecule can remain on the SA group until the thermal decomposition at ca. 300°C , which is the temperature where the SA group is selectively decomposed. In this manner, the dehydration process of a Nafion membrane on heating is consistently revealed by IR spectroscopy, accompanying the fine band assignments by the QC calculation.

Keywords: Nafion, fuel cell, infrared spectroscopy, quantum chemical calculation, NMR, evolved gas analysis (EGA)-MS

1. 序論

Nafion はパーフルオロアルキル (Rf) 骨格からなる主鎖にエーテル酸素を含む Rf 側鎖がぶら下がり、その末端がスルホン酸基で止まった構造を持つ。(チャート 1) Rf 基の電気陰性度が高いフッ素原子の影響で、スルホン酸基の電子を強く吸引することから、プロトン脱離が起こりやすく、膜が吸湿した際は酸解離が容易に起こってスルホン酸イオンが生成する。一方、解離したプロトンは水和により安定化し、対イオンのヒ

ドロニウムイオン ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$) が生成する。このように Nafion は、電氣的に中性の骨格と、イオン化した部分を両方含んだアイオノマーである。ヒドロニウムイオンが膜中に存在することから高いプロトン伝導性を示し、固体燃料電池のセパレータの材料として用いられ、より高い性質をめざしたアイオノマー構造の解析が行われている¹⁻⁷⁾。

Nafion のアイオノマー構造は、これまで主に小角 X 線回折で構造解析が行われており、スルホン酸がアニオン化した部分が数 nm オーダーの親水的なコアを作って、コア中に水分子やヒドロニウムイオンが局在したクラスタを形成し、クラスタどうしが親水的な細い管でつながった構造だと考えられている¹⁻⁵⁾。ヒドロニウムイオンがこの親水的な空間を移動できることでプロトン伝導性が説明され、このアイオノマー構造はクラスターネットワークモデルと呼ばれている^{6,7)}。このモデルでは、Nafion 膜中の水分子は親水的な空間に存在することについて言及しているが、プロトン伝導の性質はクラスタ中での水分子と親水コア間の相互作用にも大きく影響を受け、さらに酸解離の有無によっても大きく異なると考えられるため、Nafion 膜中のヒドロニウムイオンやその水和水に着目した、より分子論的な解析が求められる。

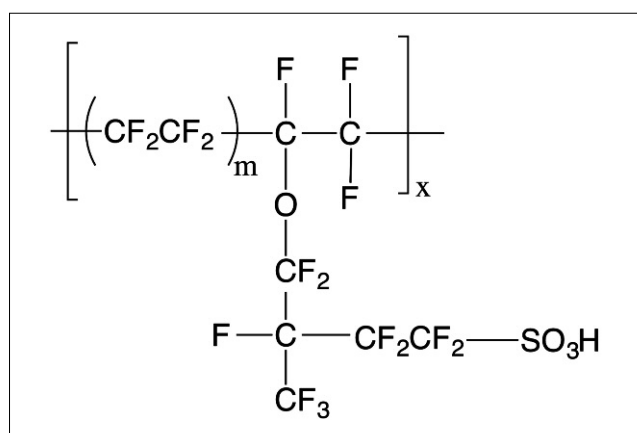


チャート 1 The primary chemical structure of Nafion.

赤外分光法は、分子間の相互作用を調べることができる手法で、水和構造についても解析できる。これまでも、Nafion膜中の水に着目した研究が行われており、‘バルク水’とスルホン酸基に水和した‘水和水’の2種類が存在するといわれてきた⁸⁻¹⁶⁾。我々は今回、¹H NMRでNafion膜中の水の運動性を調べた。その結果、上記の2種類のほかに、水和水よりもさらに運動性が低い、ほぼ動かない‘束縛水’（第3の水）の存在を明らかにした¹⁷⁾。この新たに見出した束縛水について、NMRから化学構造に関する知見を得ることはできないため、赤外分光法を用いて解析した¹⁸⁾。具体的にはNafionの脱水過程の赤外スペクトルを測定し、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。

2. 実験・計算

赤外スペクトル測定は、日本分光製の赤外分光光度計FT/IR-6100を用いた。検出器にはMCTを用い、波数分解 4 cm^{-1} のスペクトルを積算回数200回で測定した。測定法は透過法で、温度可変の透過型セルにNafion膜を固定し、25℃および、60℃から140℃まで20℃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Gaussian 09プログラムで、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った。得られた振動数は0.9613のスケール因子を乗じて¹⁹⁾、実測のスペクトルと比較した。

3. 結果と考察

3-1 ¹H NMRによるNafion膜中の水分子の運動性解析

Nafion膜中の水について化学シフト値およびスピン-格子緩和(T_1)速度を測定し、水の吸着量との相関を調べた。具体的には、アルゴンガス雰囲気下で十分に乾燥させたNafion膜をNMRチューブ中に吊るし、水を入れた管とともに密封することで、飽和蒸気圧の水蒸気にさらした状態における水の吸着過程を調べた。

水和過程が、相互作用の強い水とサイトから優先的に水が吸着し、各サイトが埋まったのちに、次に相互作用が強いサイトへの吸着が始まるという、段階的な水和モデルを考えた場合、化学シフト値と T_1 の緩和速度の変化は、プロトンの濃度の逆数に対して線形的な変化を示すと予想した¹⁷⁾。 T_1 の緩和速度(R_1)を濃度の逆数に対してプロットした結果(図1)、予想通り3つの直線領域が現れ、水分子の吸着の強さが異なる3つの水和サイトの存在が明らかになった。この結果は、上述のモデルが正しいことを逆説的に示し、‘飽和・吸着モデル’と名付けた。各直線の切片はプロトンの各状態の緩和速度の値を反映し、緩和速度から水分子の回転相関時間(τ_c)を見積もった結果、より強く吸着している水分子から順に(1) 220 ns、(2) 8.8 ns、(3) 9.0 psであった。 τ_c が最も小さい水(3)はその値から‘バルク水’と帰属でき、水(2)はバルク水に比べて運動性が3桁ほど低下した水で、‘水和水’に帰属できる。水(1)は、今回の測定で見出した‘束縛水’で、水和水に

比べてさらに1桁以上運動性が低下している。この束縛水の水和構造に関する知見はNMRから得ることができないため、赤外分光法による水和構造の解析をおこなった。

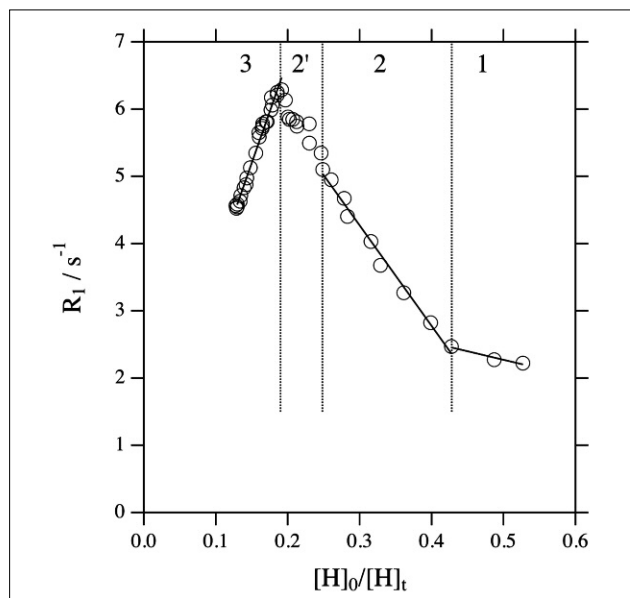


図1 The spin-lattice relaxation rate (R_1) for ^1H vs. the reciprocal concentration of ^1H normalized by the initial ($[\text{H}]_0/[\text{H}]_i$). [Reprinted with permission from C. Wakai et al. *Anal. Chem.*, **85**(15), 7581, Fig. 7, Copyright 2013 American Chemical Society.]

3-2 赤外分光法によるNafion膜中の水の化学構造解析

図2にNafion膜を60℃に固定し平衡状態に至るまでの、赤外スペクトルの変化を示す。1710 cm^{-1} 付近のバンドはヒドロニウムイオンの非対称変角振動($\delta(\text{OH}_3^+)$)モードに帰属され、スルホン酸は酸解離した状態で、ヒドロニウムイオンが生成していることを示し、さらにヒドロニウムイオンが水和されていることを示す幅広い形状となっている^{8, 9, 20)}。ヒドロニウムイオンの存在は、スルホン酸基のイオン化を示唆し、実際にスルホン酸アニオンの存在を示す SO_3^- の対称伸縮振動($\nu(\text{SO}_3^-)$)バンドが1061 cm^{-1} に観測されている^{9, 20, 21)}。60℃の平衡状態では、25℃(点線)で観測されていた3447 cm^{-1} のOH伸縮振動バンドが観測されていない。

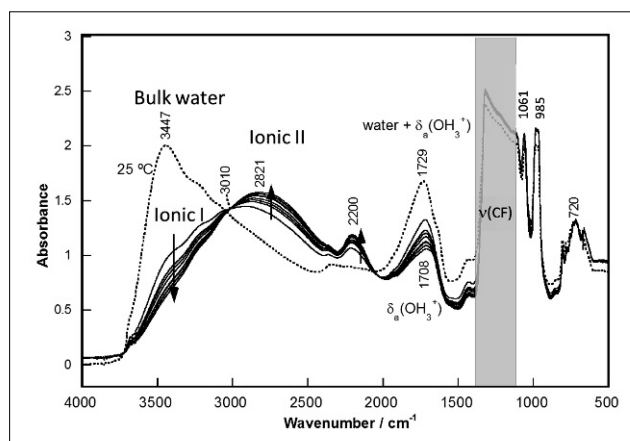


図2 IR spectra of the Nafion membrane in a dehydrating process at 60℃. The spectrum by the dotted line is a result measured at 25℃

この波数はバルク水に相当する波数であり、25℃で多く含まれていたバルク水が、ほとんど脱離していることを示す。スルホンアニオンはOH結合をもたないことから、この振動バンドはヒドロニウムイオン由来とみなすことができる。この領域で、等吸収点観測されており2成分が関わる変化が示唆された。 SO_3^- の量を反映する 1061 cm^{-1} の SO_3^- 対称伸縮振動バンド強度が変化していないことから、イオン種から中性種への変化は起きておらず、60℃では状態の異なる2種のヒドロニウムイオンが存在し、その2種間の変化(ionic I $\rightarrow$ ionic II)が起こっていることがわかった。この温度領域では、 2200 cm^{-1} のバンド強度が増加している。このバンドはヒドロニウムイオン由来のバンドとみなされており^{20, 21)}、いくつかの水和数のヒドロニウムイオンについて量子化学計算した結果、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ の $\nu(\text{OH}_3^+)$ モードで説明できることがわかった¹⁸⁾。このことは第3-3節の議論でも裏付けられる。なお、この温度では、指紋領域においてほとんど変化がみられない。本測定では、透過吸収法を用いているため、吸収強度が強い $1350\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ のCF伸縮振動領域は吸光度が飽和している。本研究ではスルホン酸基まわりの水和構造に注目しているため、この領域は議論しない。透過法を採用したことで、吸光度の小さな振動バンドについても議論できる利点を重視した。

60℃での測定後、同様の測定を80、100、120および140℃についても行った。各温度の平衡状態におけるスペクトルを図3に示す。 $\nu(\text{OH})$ 領域では、60℃で観測されていた等吸収点が見られず、100℃までピーク位置一定のままバンド強度が減少したのち高波数シフトし、140℃で 3036 cm^{-1} に達した。この波数はトリフルオロメタンスルホン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)の純液体の波数とよく一致しており²⁰⁾、140℃では中性のスルホン酸基に変化していると考えられる。120℃で現れた 2382 cm^{-1} の振動バンドも中性のスルホン酸基由来のバンドであり²¹⁾、 $\nu(\text{OH})$ 領域の結果とつじつまが合っている。

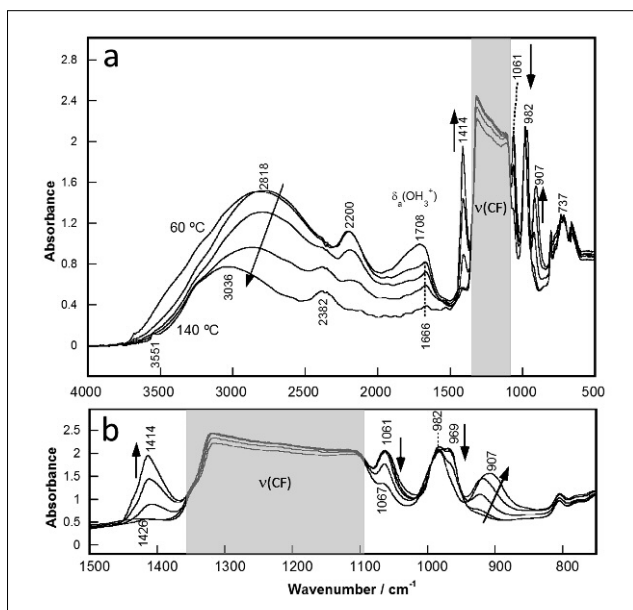


図3 (a) Temperature-dependent IR spectra of the Nafion membrane on a thermally equilibrium at 60, 80, 120 and 140 °C. (b) Magnified spectra in a fingerprint region.

図3bは指紋領域の拡大図で、60℃では見られなかった大きな変化が起きている。スルホンアニオンの存在を示すマーカーバンド (1061 cm^{-1})は100℃で減少し始め、140℃ではほぼ消失している。この帰属が正しければ、140℃では完全に中性のスルホン酸基に変化したことになり、 $\nu(\text{OH})$ 領域でわかったヒドロニウムイオンの消失とつじつまが合う。一方、この振動バンドとは逆に、80℃で 1414 cm^{-1} と 907 cm^{-1} に新たなバンドが現れ、温度増加に伴い強度が大きくなった。その点で、これらの二つのバンドは“中性”のスルホン酸基の存在を示すマーカーバンドとみなすことができそうだが、細かく見ると120℃から140℃に上げた際に 907 cm^{-1} のバンドに低波数の成分が出現し、また 969 cm^{-1} のバンドの消失も見られる。このように複雑な変化が見られるということは、それぞれを単にマーカーバンドとみなすだけでは不十分であることを意味する。このような複雑な変化を議論した例はこれまでないため、量子化学計算により解析する。

3-3 量子化学計算による水和したスルホン酸基の赤外バンドの帰属

図3の140℃に相当するスペクトルはこれまでの研究でも観測されており、スルホン酸が完全に無水和の状態を反映すると考えられてきた^{22, 23)}。この解釈が正しい場合、140℃のスペクトルは、無水和のPFES²³⁾の量子化学計算により再現できるはずである。図4bにPFESの計算スペクトルを示す。図4aには比較のために60℃と140℃の実測スペクトルを示す。量子化学計算は、真空環境下に孤立したPFESの最適化構造であるため、凝縮系での測定結果との定量的な一致は期待できないが、対応するバンドの帰属は可能である。 1414 と 982 cm^{-1} のバンドは、大まかに対応づけることができたが、脱水過程で新たに現れた中性のキーバンド(907 cm^{-1})に相当するバンドは計算スペクトルには得られておらず、PFES無水和物ではキーバンドすら説明できない。前節の議論により、140℃ではヒド

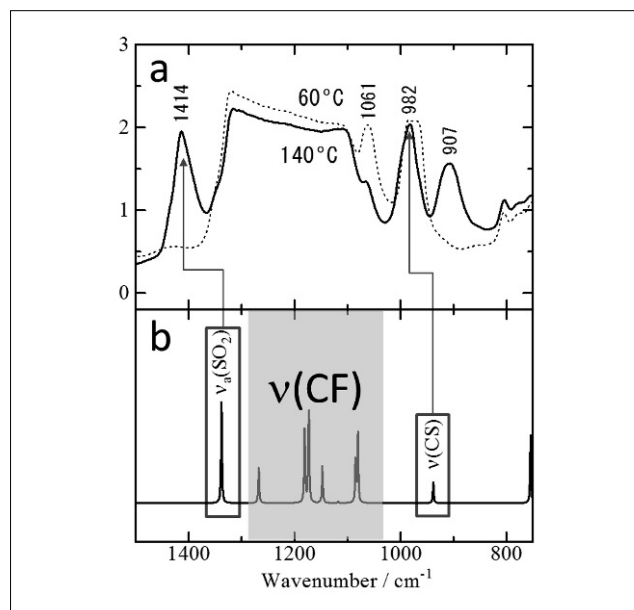


図4 (a) IR spectra of 60 °C (dotted line) and 140 °C (solid line) taken from Fig. 3. (b) The calculated spectrum of the dehydrated PSA.

ロニウムイオンは存在せず、膜中のスルホン酸は中性の状態である。ここで、スルホニルアニオンから中性への変化と水和水の数(水和数)の関係を調べる必要がある。言い換えると、スルホン酸基がアニオンに変化するために必要な水和数を調べなければならない。

そこで、スルホン酸/水($\text{R-SO}_3\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$)および、スルホニルアニオン/ヒドロニウムカチオンのイオンペア($\text{R-SO}_3^- \cdot \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$)の量子化学計算を行った。計算により得られた最適化構造を図5に示す。図5d-fは中性のスルホン酸基が1水和、2水和、3水和した構造、図5a-cはそれぞれの水和数のイオンペアの構造である。

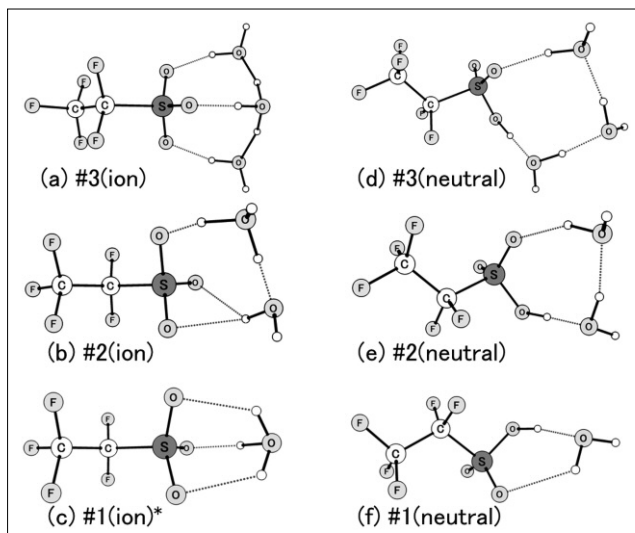


図5 The optimized structure of the ionic pairs of FE sulfonate and hydronium ion: (a) #3 ($n=3$), (b) #2 ($n=2$), and (c) #1 ($n=1$). The optimized structures of the neutral pairs of PSA and water molecules: (d) #3 ($n=3$), (e) #2 ($n=2$), and (f) #1 ($n=1$). The asterisk (*) indicates that the structure is obtained on a local minimum of energy near the global minimum.

まず、3水和について、中性の水和物とイオンペアの安定性について議論するため、量子化学計算で得られた最適化構造の全エネルギー(E)を議論する。 E は電子エネルギーと核間反発エネルギーの和である。表1に、イオンペアと中性水和水のエネルギー差($E(\text{ion})-E(\text{neutral})$)を示す。3水和のエネルギー差は $-12.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、イオンペアがより安定であることが明らかになった。このエネルギー差とボルツマン因子から得られる、イオンペアの中性水和水に対する存在比($\#3(\text{ion})/\#3(\text{neutral})$)は 1.27×10^2 で(表1)、イオン種が支配的で、中性水和水はほとんど存在しないことがわかる。このことから、スルホン酸基に水分子が3分子以上水和している場合、イオン状態であるといえる。

一方、1水和および2水和では、まったく異なる傾

表1 Energy difference between the ionic and neutral pairs, and the number ratios as a function of hydration number

Hydration number (n)	Energy difference ($E(\text{ion}) - E(\text{neutral})$) / kJ mol^{-1}	Number ratio ($\#n(\text{ion})/\#n(\text{neutral})$)
1	1.21	0.11
2	-1.85	4.28
3	-12.08	127

向を示した。2水和物のエネルギー差は $49.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ で中性種のほうが安定で、エネルギー差から計算されたイオン種の存在比も 2.60×10^{-9} と、2水和についてはイオン種がほぼ存在しない。これらのことから、3水和と2水和の間が、イオンペアから中性水和水物への変化が起こる重要な境目であることがわかった。

1水和のイオン種モデル(図5c)については、イオン状態を初期構造として計算しても、最適化計算の過程で図5fに示す中性の最安定構造に変化してしまい、1水和のイオン種が極めて不安定であることがわかる。図5cに示した構造は、最適化計算の過程でエネルギー極小値を示した構造で、このエネルギー値を元に計算したイオン種の存在比は 4.28×10^{-18} と2水和に比べてもさらに中性水和水物が安定である(表1)。これらの最適化構造については、以前の報告とも一致する結果が得られている²³⁾。これらの結果、スルホン酸基がアニオン化するには少なくとも3水和以上が必要で、乾燥過程でスルホン酸が無水和になる以前に中性に変化することがわかった。これらの計算から、図3の赤外スペクトルの脱水過程における指紋領域の複雑な変化は、脱水和とイオン化がともに絡んでいると考えられる。

3-4 計算スペクトルによる Nafion 膜の脱水過程の解析

前節で安定な化学種の構造が明らかになったので、各々について振動スペクトルを計算した。また、水和数をひとつ増やした4水和のイオン種とスルホニルアニオンのみについても追加で計算し、すべての計算スペクトルを図6bにまとめた。計算スペクトルでは、振動バンドに水和数とイオン・中性状態の両方に依存した、きわめて複雑な変化が得られた。たとえば、図6b中に(1)と記したS-O-H面外変角($\delta^{\text{OR}}(\text{SOH})$)振動は、中性の1水和物(#1(neutral))から水和数が1つ増えただけで(#2(neutral))、 150 cm^{-1} ほどの大幅な高波数シフトを示している。S-Oの伸縮振動($\nu(\text{SO})$)でもやはり大きなシフトが見られ、とくに#1(neutral)から#2(neutral)への変化で、 50 cm^{-1} の高波数シフトが見られる。ここで、#2(neutral)の $\nu(\text{SO})$ バンドと、#1(neutral)の $\delta^{\text{OR}}(\text{SOH})$ バンドは、偶然ともに 850 cm^{-1} に現れていることには注意が必要である。このことは、Nafionの脱水過程における赤外スペクトルの解析について、キーバンドを特定の振動モードとみなして解析することはできず、量子化学計算による解析が必須であることを示している。

図6aには、図3bのスペクトルを改めて示す。 120°C 以下では、Nafion膜中にいろいろな水和数の化学種が混在していると考えられるため、図5で示したような状態のスペクトルが重なっていると考えられる。一方最終的な乾燥状態である 140°C は#1(neutral)のスペクトルと一致するはずで、実際に#1(neutral)のスペクトルと 140°C のスペクトルは似ている。そこで、比較的水を含んだ状態(wet)から、最終状態である#1(neutral)に達するまでの変化を議論する。 1061 cm^{-1} のイオン化を示すマーカーバンドは、図6bのwetと記したスペクトル中の、#2(neutral)、#3(ion)、#4(ion)の 1000 cm^{-1} 付近に観測されているピークによって説明することができる。このバンドは 140°C で消失しており、#1(neutral)の計算スペクトルはこの領域にバン

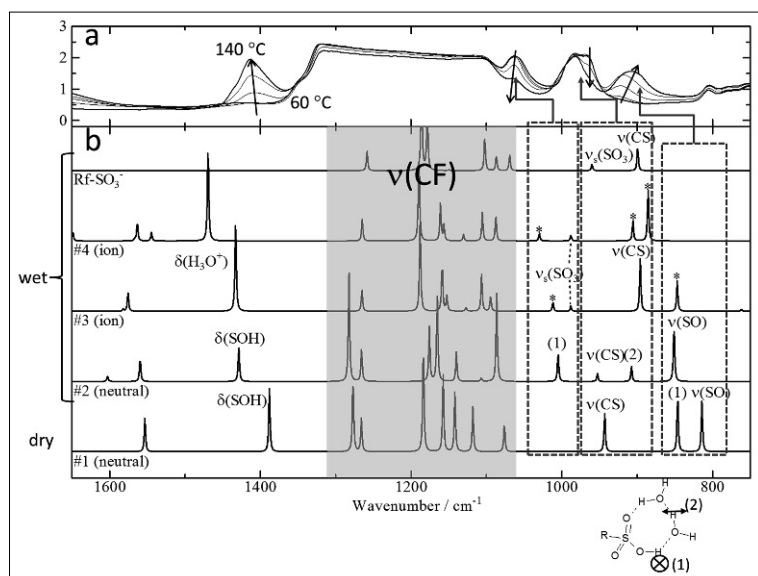


図6 (a) Temperature-dependent IR spectra in the temperature range of 60 °C and 140 °C taken from Fig. 2. (b) Calculated IR spectra of the structurally-optimized #1 (neutral), #2 (neutral), #3 (ion pair), #4 (ion pair), and perfluoroalkyl sulfonate species. The normal modes of the peaks noted as (1) and (2) are schematically drawn below the spectral frame. The peak marked by * is assigned to the H_3O^+ libration mode.

ドが現れていないことから、計算結果により赤外スペクトルの脱離過程をうまく説明することができた。

970 cm^{-1} には60 °Cでは2つの成分が重なったバンドが観測されており、140 °Cで低波数側の成分だけ消失した。計算結果をみると wet な状態については確かに2つの位置にピークが現れているが、#1 (neutral) は高波数側だけしか現れておらず、このバンドの変化も再現できている。

同様に 907 cm^{-1} のバンドについても解析する。80 °C で出現するバンドは比較的幅の狭い高波数のバンドで、140 °C になって低波数の成分が現れ幅広がっている。計算結果についても wet 中の #3 (ion) と #2 (neutral) は高波数側の成分だけ現れており、#1 (neutral) への変化で高波数成分のピークは残ったまま、低波数の成分も現れており、実測のバンドを説明できている。このことは、907 cm^{-1} のバンドは3水和以下であることを示すマーカーバンドで、イオン状態である3水和から中性の2水和への変化を経て、最終的な1水和物への変化で、2成分の重なったバンドに変化すると考えれば理解できる。

1414 cm^{-1} のバンドは、乾燥過程でバンド強度が大きくなっており、スルホン酸基まわりの水分子の減少によると予想され、実際に #1 (neutral) と #2 (neutral) の $\delta(\text{SOH})$ モードが現れている。このバンドについては、60 °C くらいの温度では、1600 cm^{-1} 以上にきわめてブロードな振動バンドが観測されていることも興味深い。このバンドは $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ に帰属され、計算スペクトルではシャープなピークで表示しているが、実際の Nafion 膜中ではヒドロニウムイオンが水和されており、多様な水素結合状態が存在するため、ブロード化していると考えられる。いずれにしてもヒドロニウムイオンの消失による、中性のスルホン酸基の出現により 1414 cm^{-1} のバンドの変化を説明できる。

実測の赤外バンドと量子化学計算で得た赤外スペク

トルの比較から、#1 (neutral) のスペクトルは、140 °C の赤外スペクトルを全体的に再現していることがわかった。乾燥操作により得た 140 °C の赤外スペクトルは、完全に無水和のスルホン酸基とはまったく対応せず、図 5f に示したような、水 1 分子が残ったスルホン酸基 (#1 (neutral)) によりうまく説明できた。この水分子は、スルホン酸基の水素原子と、酸素原子の2か所で水素結合を形成した環状構造をとっており、水分子は強く固定化していると考えられる。この強固な構造は ^1H NMR の T_1 測定で得られた、回転相関時間の長い“束縛水”のイメージとよく一致する。

3-5 質量分析法による Nafion 中に残存する束縛水の確認

量子化学計算による解析により、140 °C という高温であってもスルホン酸基が水 1 分子を含んでいることがわかった。このモデルを確かめるために、発生ガス質量分析 (EGA-MS; Evolved-gas analysis-mass spectrometry) 測定を行った。この測定手法は、試料を加熱して発生した気体を質量分析計で解析するもので、温度に依存した発生気体の化学種・発生量の変化を調べることができる。図 7 に、 $m/z = 18$ 、64 および 131 の気体が発生した量 (左軸) の経時変化を示す。破線は各時刻における温度 (右軸) である。 $m/z = 18$ は水分子の発生量で、40 °C から 450 °C の加熱過程において、水分子が3段階で検出されており、 ^1H NMR が示唆した三種類の水を明快に裏付けている。

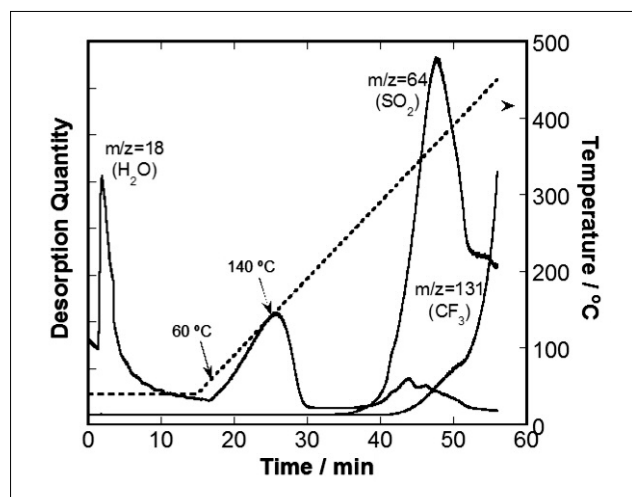


図7 Time-dependent curve of desorption quantity of a dominant fragment, H_2O , SO_2 , and CF_3 , measured by EGA-MS and the correlated temperature (dashed line).

初めに脱離した水は 40 °C に固定しているとき $t = 2 \sim 5$ min で発生しており、このときの質量スペクトル¹⁸⁾には水以外のピークが観測されておらず、水分子のみの脱離であった。図 2 に示した 60 °C の平衡状態のスペクトルから、60 °C ではバルク水がほとんど脱離していたため、この 1 番目の水は‘バルク水’に帰属することができる。

$t = 15$ min 以降では、10 °C cm^{-1} の速度で昇温しな

から測定した。その結果、約 60℃ に達するあたりで、2 番目の水が発生し始め 140℃ の極大を経て、190℃ まで発生している。前節の赤外分光法と量子化学計算の解析で、140℃ の平衡状態では‘束縛水’しか残っていないことを明らかにした。赤外測定と EGA-MS は同じ昇温方法で測定することが困難で、各温度での膜の状態を直接比較できないが、MS 測定での 190℃ の状態は 140℃ の平衡状態とほとんど一致し、束縛水のみが残った状態と考えられる。よって、2 番目の水は‘水和水’に帰属できる。つまり、この 2 番目の脱離の過程で、イオン状態から中性への変化が起こっていると考えられる。バルク水が 40℃ において 3 分程度で脱離しているのに対し、水和水はより高温であるにもかかわらず脱離に 15 分程度かかっていることから、バルク水に比べて、水和水は強い相互作用を形成していることが確かめられた。2 番目の水が発生している際も、その他の化学種由来のピークは観測されていないことから、200℃ くらいまでは熱分解等を起こすことなく二種類の水が段階的に脱離することがわかった。

さらに昇温すると、約 300℃ で 3 番目の水が観測され始める。この温度はスルホン酸基が特異的に熱分解する温度である。 $m/z = 64$ の曲線はスルホン酸基が熱分解した際に発生する SO_2 の量変化を示す。水分子と SO_2 はイオン化効率が異なるため、二種の気体の発生量を定量的に比較することはできないが、3 番目の水の増加は SO_2 とタイミングが一致しており、3 番目の水がスルホン酸基と強く結合しているため、300℃ という高温にいたるまで残り続けていたと考えられる。3 番目の水は、前節で明らかにしたスルホン酸基と環状会合体を作った‘束縛水’であり、スルホン酸基の熱分解と同時に発生したと考えることができる。束縛水由来の水が完全に脱離した後も、 SO_2 が発生し続けていることから、すべてのスルホン酸が束縛水を伴った環状会合体を形成していないこともわかる。

$m/z = 131$ の曲線は、パーフルオロアルキルエーテルの熱分解により発生する CF_3 に帰属される。 CF_3 は約 320℃ で現れ始め、400℃ を超えると発生量が大きく増加する²⁴⁾。この温度領域では水分子は検出されないことから、束縛水はスルホン酸基の熱分解とともに完全に脱離していることがわかる。これは、やはり束縛水がスルホン酸基と会合体を形成していることを支持する。

このように、EGA-MS 測定により、(1) 1H NMR 測定により明らかにした三種類の水の存在を確認でき、(2) 3 番目に現れた水はスルホン酸基と強く相互作用した‘束縛水’で、赤外分光法と量子化学計算により存在が示唆されたスルホン酸基との環状会合体をうまく説明する結果が得られた。

4. 結論

本研究では、Nafion 膜中の水分子の 1H NMR 測定により得られた 3 種の水の化学構造を解明するため、Nafion 膜の脱水過程について赤外分光法で調べた。脱水和は以下のような過程で進むことがわかった。

Nafion 膜中のバルク水は室温程度でも容易に脱離することがわかり、主にヒドロニウムイオンが水和した‘Ionic I’が含まれていることが分かった。また、対イオンであるスルホン酸アニオンの存在も確かめられた。膜を 60℃ で保ち続けると、‘Ionic I’が減少し、ヒドロニウムイオンの水和数が 3 まで減少した‘Ionic II’へと変化した。ここまでの乾燥過程では、スルホン酸アニオンの存在を示唆する、 1061 cm^{-1} のバンドは強度がまったく変化することなく観測されており、中性状態への変化はまったく起こっていないことがわかった。ヒドロニウムイオンの水和数が 3 から 2 に変化したとき、ヒドロニウムイオンはイオンとして安定に存在できず、中性のスルホン酸が水和した化学種へと変化する。しかし、この段階でも 1061 cm^{-1} のバンドはまだ観測されており、厳密にいうとこのバンドをイオン状態のマーカーバンドと見なせないことがわかった。140℃ まで加熱すると 1 水和まで減少し、この水がスルホン酸基と環状の会合体を形成した‘束縛水’だということがわかった。この 2 水和から 1 水和への変化の段階でようやく 1061 cm^{-1} のバンドが消失した。一方、 1414 cm^{-1} のバンドは 2 水和の状態ですべて観測されることがわかった。907 cm^{-1} のバンドについては、3 水和から現れはじめ、1 水和になったとき低波数成分が重なった幅広いバンドに変化することがわかった。

これらの結果から、完全に無水和となった Nafion 膜を得ることができないことがわかり、最後まで束縛水が残ることを明らかにした。EGA-MS の測定により、この水はスルホン酸基が熱分解するまで、環状の会合体を形成していることがわかった。

●文 献

- 1) S. C. Yeo and A. Eisenberg: *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 875–898 (1977)
- 2) T. D. Gierke, G. E. Munn and F. C. Wilson: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1687–1704 (1981)
- 3) J. Ceynowa: *Polymer*, **19**, 73–76 (1978)
- 4) R. A. Komoroski and K. A. Mauritz: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7487–7489 (1978)
- 5) K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535–4586 (2004)
- 6) W. Y. Hsu and T. D. Gierke: *J. Membr. Sci.*, **13**, 307–326 (1983)
- 7) G. Gebel: *Polymer*, **41**, 5829–5838 (2000)
- 8) R. Iwamoto, K. Oguro, M. Sato and Y. Iseki: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6973–6979 (2002)
- 9) M. Laporta, M. Pegoraro and L. Zanderighi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4619–4628 (1999)
- 10) B. MacMillan, A. R. Sharp and R. L. Armstrong, *Polymer*, **40**, 2471–2878 (1999)
- 11) D. K. Lee, T. Saito, A. J. Benesi, M. A. Hickner and H. R. Allcock: *J. Phys. Chem. B*, **115**, 776–783 (2011)
- 12) Q. Zhao, P. Majsztrik and J. Benziger, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 2717–2727 (2011)

- 13) E. M. Lett, R. K. Thomas, A. N. Burgess, D. J. Barnes, A. K. Soper and A. R. Rennie: *Macromolecules*, **25**, 3106–3109 (1992)
- 14) A. M. Pivovarov and B. S. Pivovarov: *J. Phys. Chem. B*, **109**, 785–793 (2005)
- 15) D. E. Moilanen, I. R. Piletic and M. D. Fayer: *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9084–9088 (2006)
- 16) D. E. Moilanen, I. R. Piletic and M. D. Fayer: *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8884–8891 (2007)
- 17) C. Wakai, T. Shimoaka and T. Hasegawa: *Anal. Chem.*, **85**, 7581–7587 (2013)
- 18) T. Shimoaka, C. Wakai, T. Sakabe, S. Yamazaki and T. Hasegawa: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8843–8849 (2015)
- 19) J. B. Foresman and A. Frisch: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian, Pittsburgh, PA, (1995)
- 20) R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto and A. Zecchina: *J. Phys. Chem.*, **99**, 11937–11951 (1995)
- 21) S. Morita and K. Kitagawa: *J. Mol. Structure*, **974**, 56–59 (2010)
- 22) D. Kurniawan, S. Morita and K. Kitagawa: *Comp. Theor. Chem.*, **982**, 30–33 (2012)
- 23) V. A. Glezakou, M. Dupuis and C. J. Mundy: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 5752–5760 (2007)
- 24) T. Hasegawa, T. Shimoaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, T. Takagi and T. Kanamori: *ChemPlusChem*, **79**, 1421–1425 (2014)



しもあか たかふみ

京都大学助教（化学研究所）

筆者紹介 2011年3月 広島大学大学院理学研究科博士課程後期修了、2011年3月 広島大学博士（理学）、2011年4月～ 京都大学化学研究所助教。《現在の研究テーマ》高分子薄膜中の分子構造におよぼす微量水の影響、

赤外分光法と多変量解析を用いた水－アルコール混合溶液の化学構造解析《主な著書》1. T. Shimoaka, C. Wakai, T. Sakabe, S. Yamazaki and T. Hasegawa: “Hydration Structure of the Strongly Bound Water on the Sulfonic Acid Group in a Nafion Membrane Studied by Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Calculation” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8843–8849 (2015)、2. T. Shimoaka, K. Rikiyama, Y. Katsumoto and T. Hasegawa: Infrared Spectroscopic Study of Stereocontrolled Poly(N-isopropylacrylamide) with an Extended Chain Conformation Induced by Adsorption on a Gold Surface *Anal. Bioanal. Chem.* **405**, 9411–9418 (2013)



はせがわ たけし

京都大学教授（化学研究所）

筆者紹介 1993年3月 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程中退、1993年4月 神戸薬科大学薬品分析化学・助手、2001年4月 神戸薬科大学薬品物理化学・講師、2003年4月 日本大学生産工学部応用分子化学科・

助教授、2004年10月 JSTさきがけ「構造機能と計測分析」兼任、2006年4月 東京工業大学大学院理工学研究科・助教授（2007年から准教授）、2011年3月～ 京都大学化学研究所教授《現在の研究テーマ》振動分光学による有機薄膜および界面の化学、有機フッ素化合物の新学理構築《主な著書》1. 高分子赤外・ラマン分光法（西岡利勝・編著）第1章・赤外分光法（講談社）2015年、2. 理系のための研究者の歩き方（麦人社）2014年、3. “Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy” ed. by Mitsuo Tasumi (Wiley) (2014)、4. スペクトル定量分析（講談社サイエンティフィク）2005年

光と技術で未来を見つめる

日本分光株式会社

本 社	192-8537	東京都八王子市石川町 2967-5	TEL (042)646-4111
北 海 道	065-0012	北海道札幌市東区北 12 条東 14 丁目 2-12 (ビレッジ南元町)	TEL (011)741-5285
北 日 本	982-0015	宮城県仙台市太白区南大野田 20-3	TEL (022)748-1040
筑 波	305-0025	茨城県つくば市花室 962-3 (藤沢ビル)	TEL (029)857-5721
東 京	101-0064	東京都千代田区猿楽町 1-2-1 (新日貿ビル)	TEL (03)3294-0341
西 東 京	192-0032	東京都八王子市石川町 2963-3	TEL (042)646-7001
神 奈 川	226-0025	神奈川県横浜市緑区十日市場町 903-9	TEL (045)989-1711
名 古 屋	453-0015	愛知県名古屋市中村区椿町 21-2 (第 2 太閤ビル)	TEL (052)452-2671
大 阪	530-0028	大阪府大阪市北区万歳町 4-12 (浪速ビル)	TEL (06)6312-9173
広 島	733-0003	広島県広島市西区三篠町 2-4-6	TEL (082)238-4011
九 州	812-0893	福岡県福岡市博多区那珂 6-25-37	TEL (092)588-1931

Jasco Report

発行所／ジャスコレポート社
〒192-8537 東京都八王子市石川町 2967-5
(日本分光株式会社内)
TEL (042)646-4111 (代)
FAX (042)646-4515
発行人／中村敏樹
編集者／大澤孝宏
印刷／株八王子印刷
定価／1 部 100 円
禁無断転載