

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20750089
 研究課題名(和文) 電位依存全反射赤外分光法による N a f i o n の水和構造に関する研究
 研究課題名(英文) Hydration Structure of Nafion Ionomer Studied by Potential-Dependent Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy

研究代表者
 森田 成昭 (MORITA SHIGEAKI)
 名古屋大学・エコトピア科学研究所・助教
 研究者番号：20388739

研究成果の概要(和文)： 固体高分子形燃料電池(PEFC)の電解質膜(PEM)に用いられている Nafion について、PEFC 作動中を模擬して電位を与えながら全反射赤外(ATR-IR)スペクトルを測定した。得られた ATR-IR スペクトルは、摂動相関二次元相関(PCMW2D)法により解析し、その結果から Nafion の水和構造を考察した。これにより、Nafion の側鎖末端における水和構造が官能基レベルで明らかになった。

研究成果の概要(英文)： Nafion ionomer is extensively used as a proton exchange membrane (PEM) for a polymer electrolyte fuel cell (PEFC). In the present study, attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectra of a Nafion membrane were collected under a potential sweep condition. The obtained spectra were analyzed by perturbation-correlation moving-window two-dimensional (PCMW2D) correlation spectroscopy. Hydration structure of a Nafion membrane was discussed in detail.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学 ・ 高分子化学

キーワード：固体高分子形燃料電池, アイオノマー, 赤外分光, 水和構造

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、燃焼から取り出されたプロトンが、電解質膜(PEM)によって、電極間を輸送されることで発電する。PEMに

用いられているNafionのプロトン輸送には、水分子が重要な役割を果たしていると考えられている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、PEFC 作動中を模擬して Nafion に電位を与え、全反射赤外(ATR-IR)分光法により含水 Nafion の赤外スペクトルを測定し、得られたスペクトルから Nafion の水和構造を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

赤外透過プリズムの平坦面に電極として白金膜を作製し、もう一方の電極と共に Nafion 膜を挟んで測定セルとした。Nafion を挟んだ電極間には、ポテンショスタットにより電位を与えた。ATR-IR スペクトルは、フーリエ変換型赤外分光装置 (FT-IR) と反射光学系を用いて測定した。

4. 研究成果

図1に、本研究によって得られた、含水量の異なる Nafion の ATR-IR スペクトルを示す。図 1a は水分子に由来する O-H 伸縮振動の領域、図 1b は Nafion 鎖に由来する振動バンドが観察される指紋領域である。含水量が増えるにつれて、水由来の O-H 伸縮振動のバンド強度は増加し、Nafion 鎖由来のバンド強度は減少した。これは Nafion 膜が含水することにより膨潤し、単位体積当たりに占める Nafion 鎖の割合が減ったためで

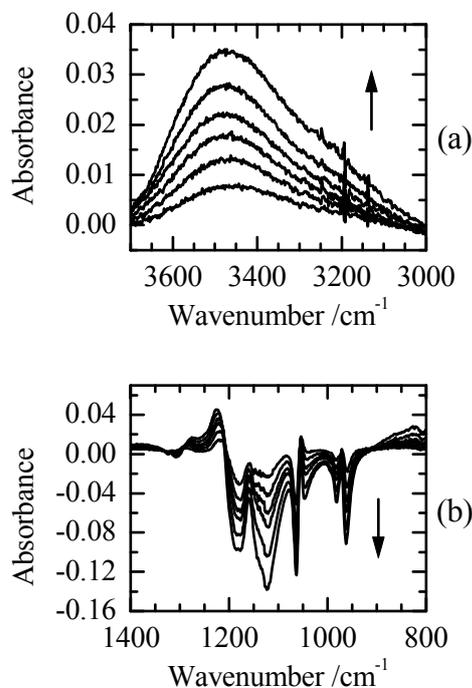


図1. 含水量の異なる Nafion の ATR-IR スペクトル. 矢印は含水量の増加をあらわす. (a) O-H 伸縮振動領域, (b) 指紋領域.

ある。

このようにして得られた ATR-IR スペクトルを、摂動相関二次元相関(PCMW2D)法によって解析を行った(図省略). 解析の結果、図2に示すような Nafion の水和構造が明らかになった。ここで、 λ は側鎖スルホン酸基当たりの水和数をあらわす。

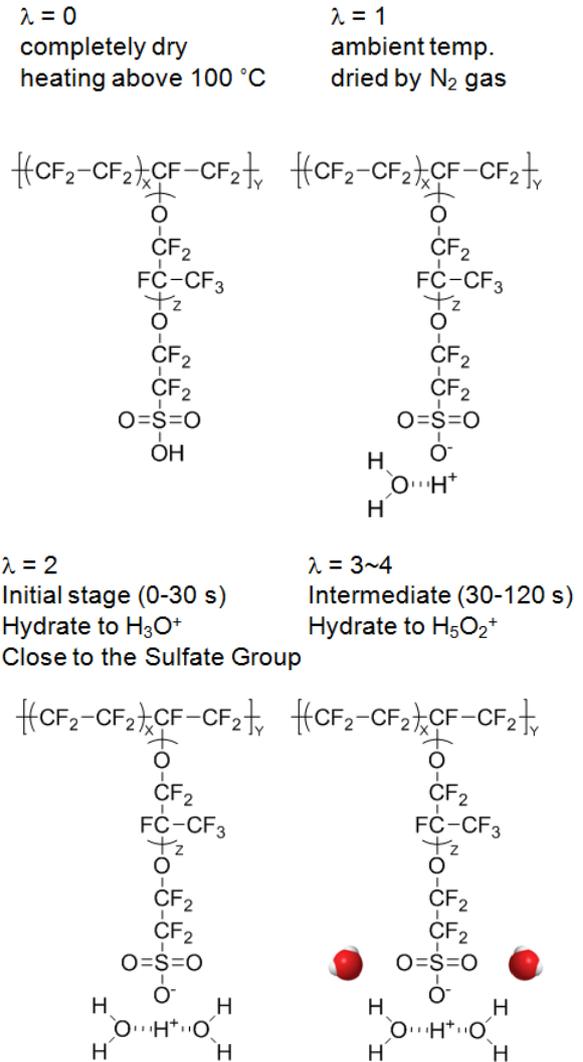


図2. 本研究によって明らかになった Nafion の水和構造. λ は側鎖スルホン酸基当たりの水和数をあらわす. 水和数が5から14ではバルク水的な水和構造となる。

(1) Nafion 膜は、側鎖1本当たり最大 14 分子程度の水を含水することができる。水和数が 5~14 程度となると、水分子はバルク水的な水素結合ネットワークを持つようになる。

(2) Nafion 膜を室温で窒素雰囲気により乾燥させると、側鎖1本当たり1分子の水を残して脱水させることができる。この、室温で脱水することが

できない1分子の水は、側鎖スルホン酸基から脱離したプロトンに水和して H_3O^+ イオンとなる。

(3) Nafion を乾燥窒素雰囲気中で 100°C 以上に加熱すると、完全に水和水を脱離させることができる ($\lambda = 0$)。このとき、側鎖末端スルホン酸基は、水和により解離していたプロトンが結合する。

(4) 室温で乾燥させた膜が加湿されると、まず、 H_3O^+ イオンに1分子水和し、 H_5O^+ イオンになる。

(5) さらに水和がすすむと、 H_5O^+ イオンに2分子程度の水が水和することができ、側鎖1本当たり、5分子程度の水とクラスターが形成される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- (1) Shigeaki Morita, Kuniyuki Kitagawa, Temperature-Dependent Structure Changes in Nafion Ionomer Studied by PCMW2D IR Correlation Spectroscopy, **Journal of Molecular Structure**, 査読有, in press, doi:10.1016/j.molstruc.2009.12.040.
- (2) Shigeaki Morita, Masaru Tanaka, Kuniyuki Kitagawa, Yukihiko Ozaki, Hydration Structure of Poly(2-methoxyethyl acrylate): Comparison with a 2-Methoxyethyl Acetate Model Monomer, **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, 査読有, in press.
- (3) Tomokazu Tajiri, Shigeaki Morita, Yukihiko Ozaki, Hydration Mechanism on a Poly(methacrylic acid) Film Studied by In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy, **Polymer**, 査読有, 50, 5765-5770, (2009).

[学会発表] (計 40 件)

- (1) Shigeaki Morita, Hydration Structure of a Nafion Ionomer Studied by Infrared and Raman Spectroscopy, **18th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS18)**, Zadar, Croatia, (2010.9.19-22).
- (2) Shigeaki Morita, Yasushi Miyata, Kuniyuki Kitagawa, Hydration Structure of a Nafion Membrane in a Polymer Electrolyte Fuel Cell, **8th Annual International Energy Conversion Engineering Conference (IECEC2010)**, Nashville, TN, USA, (2010.7.25-28).

- (3) 森田成昭, 城島悠樹, 宮田康史, 北川邦行, 燃料電池の分光計測 [14] 近赤外線レーザーを用いた燃料電池電解質膜の水分解可視化, **第 47 回日本伝熱シンポジウム**, 札幌コンベンションセンター (北海道), (2010.5.26-28).
- (4) Shigeaki Morita, Kuniyuki Kitagawa, Yukihiko Ozaki, Hydration Structure of a Nafion Membrane Investigated by ATR-IR Spectroscopy, **5th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-5)**, Melbourne, Australia, (2009.7.12-17).
- (5) Shigeaki Morita, PCMW2D Correlation Analysis of Temperature-Dependent IR Spectra of a Nafion Membrane, **5th International Symposium on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (2DCOS-5)**, Wroclaw, Poland, (2009.8.5-7).
- (6) 森田成昭, 野田和孝, 宮田康史, 北川邦行, 燃料電池の分光計測 [11] ラマン分光法によるその場水分計測, **第 70 回分析化学討論会**, 和歌山大学 (和歌山), (2009.5.16-17).
- (7) 森田成昭, 木村真之, 宮田康史, 北川邦行, 燃料電池の分光計測 [13] ATR-IR 法による白金触媒反応の追跡, **日本分析化学会第 58 年会**, 北海道大学 (北海道), (2009.9.24-26).
- (8) Shigeaki Morita, Yuki Jojima, Kuniyuki Kitagawa, Detection of Water in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by NIR Laser Absorption Spectroscopy, **The First Asian Near-Infrared Symposium (ANS2008)**, Tsukuba, Japan, (2008.11.10-14).
- (9) 森田成昭, 宮田康史, 北川邦行, 燃料電池の分光計測 [2] ナフィオンの温度依存赤外スペクトル, **第 69 回分析化学討論会**, 名古屋国際会議場 (愛知), (2008.5.15-16).
- (10) 森田成昭, 河本由佳, 宮田康史, 北川邦行, 燃料電池の分光計測 [4] 赤外イメージングによるナフィオン中の水分分布計測, **第 69 回分析化学討論会**, 名古屋国際会議場 (愛知), (2008.5.15-16).
- (11) 森田成昭, 宮田康史, 尾崎幸洋, 北川邦行, 燃料電池の分光計測 [6] 含水ナフィオンの赤外分光, **日本分析化学会第 57 年会**, 福岡大学 (福岡), (2008.9.10-12).

〔図書〕（計 3 件）

- (1) 佐藤春実, 森田成昭, 赤外・ラマン分光法による高分子材料の表面解析, (in) **高分子表面・界面分析法の新展開**, 126-137, シーエムシー出版, (2009).
- (2) Yukihiro Ozaki, Shigeaki Morita, Spectrometers for Infrared Light, (in) **Encyclopedia of Applied Spectroscopy**, (eds.) David L. Andrews, 865-886, Wiley-VCH, (2009).
- (3) 尾崎幸洋, 森田成昭, 二次元相関分光法, (in) **最新高分子分析ハンドブック**, 181-183, 朝倉書店, (2008).

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：固体高分子形燃料電池システム
発明者：北川邦行, 森田成昭, 木村真之
権利者：国立大学法人名古屋大学
種類：特許
番号：許願 2009-106939
出願年月日：2009 年4月24日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ran.nagoya-u.ac.jp/morita/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 成昭 (MORITA SHIGEAKI)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・助教
研究者番号：20388739