

軟 X 線発光分光を用いた高分子電解質中の水分子の電子状態解析

Electronic state analysis of water molecules in polyelectrolyte using soft X-ray emission spectroscopy



○(PC) 倉橋 直也, 山添 康介[†], 木内 久雄, 原田 慈久

Univ. of Tokyo, [†] Present address: JASRI

○(PC) Naoya Kurahashi, Kosuke Yamazoe, Hisao Kiuchi, Yoshihisa Harada

E-mail: kurahashi@issp.u-tokyo.ac.jp

典型的な高分子電解質であるナフィオンは末端に超強酸基が存在し、マイクロ相分離によってプロトンチャンネルを形成することで高いプロトン伝導性を持つと考えられており、固体高分子形燃料電池などに利用されている。しかしながら、チャンネル内の水分子の電子状態についての実験的研究は不足している。そこで本研究では軟 X 線発光分光法を用いて、加湿されたナフィオン膜中の水分子の電子状態解析を行った。軟 X 線発光分光法は占有軌道の電子状態を観測する手法であり、photon-in photon-out であることから、X 線透過窓を使用することで大気圧下測定、湿潤試料測定が可能である。

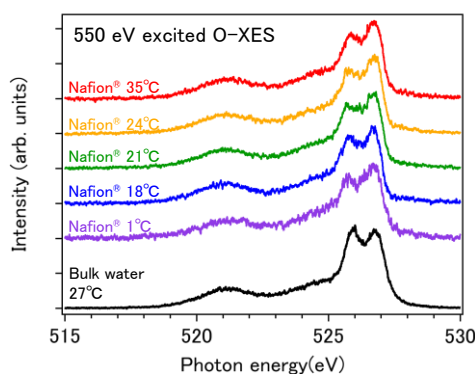


Fig. 1 Soft X-ray emission spectra of water molecules in humidified Nafion and bulk water.

水分子の水素結合状態の指標となる $1b_1'$ と $1b_1''$ の面積比 ($1b_1'/1b_1''$) は 18°C で最大となった。先行研究から、 $1b_1'$ と $1b_1''$ はそれぞれ、正四面体配位の水素結合と歪んだ水素結合と考えられていることから、ナフィオン中の水分子は 18°C で最も水素結合が発達していると考えられた。さらに、 $1b_2$ ピークの発光エネルギーは 18°C で最も小さくなった。これは、18°C で水分子の $1b_2$ と $1a_1$ ($O1s$) 軌道のエネルギー差が最も小さくなることを意味する。したがって、18°C ナフィオン中の水分子は孤立状態よりも H-O-H 結合角が大きいことが示唆された。これは、18°C で正四面体配位の水素結合が増加することと矛盾しない。

試料は、市販のナフィオン 5% 懸濁液を X 線透過窓 (SiC 厚さ 150 nm) に滴下し、溶媒を揮発させたあと乾燥させて調製した。実験は SPring-8 BL07LSU 東京大学ビームラインに設置された高分解能軟 X 線発光分光装置に雰囲気制御セルを接続し、大気圧加湿下で軟 X 線吸収分光測定および非共鳴軟 X 線発光分光測定を行った。

測定の結果、加湿されたナフィオン膜中の水分子は、バルク水と明らかに異なる発光スペクトルを示した (Fig. 1)。温度依存性を定量的に検討するために、発光スペクトルを 4 つのガウシアンでフィッティングした (Fig. 2)。その結果、

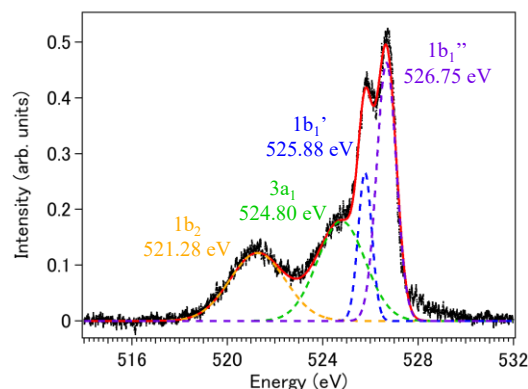


Fig. 2 A multi-peak fitting result of water molecules (Nafion 35 °C). The black line is experimental result, and the red line is the total fitting result. Dotted lines are separated results of each peak.