

課題番号 : 2014B-E11
利用課題名 (日本語) : 表面 X 線散乱による白金単結晶電極におけるナフィオン側鎖モデル分子の吸着挙動の鎖長依存性
Program Title (English) : Chain-length dependence of adsorption behavior for Nafion side-chain model molecules at Pt single crystalline electrodes monitored by surface X-ray scattering
利用者名 (日本語) : 八木一三^{1,2)}, 野津英男²⁾, 梅村 瞬²⁾, 加藤 優¹⁾, 田村和久³⁾
Username (English) : I. Yagi^{1,2)}, H. Notsu²⁾, S. Umemura²⁾, M. Kato¹⁾, K. Tamura³⁾
所属名 (日本語) : 1) 北海道大学, 2) 技術研究組合 FC-Cubic, 3) 原子力研究機構
Affiliation (English) : 1) Hokkaido University, 2) FC-Cubic TRA, 3) JAEA
キーワード :

1. 概要 (Summary)

固体高分子型燃料電池 (PEFC) において、電極となる触媒層内には Pt 触媒とカーボン担体以外にプロトン伝導を担うアイオノマーが存在する。アイオノマーとして一般的に使用されるのは電解質材料としても多用されるナフィオンであるが、電解質膜の場合と比較してアイオノマーとしてのナフィオンの分子構造や触媒表面への吸着挙動など不明な点が数多く存在する。本研究ではナフィオンのイオン伝導を担う側鎖部位のナノスケールにおける動的振る舞いを明らかにするため、側鎖と同等の構造を有する小分子 (ペルフルオロアルキルスルホン酸) の挙動を、電気二重層領域が広い Au(111) および実際の電極触媒モデルと言える Pt(111) 単結晶電極における表面 X 線散乱 (SXS) 法により観察する。

これまでの実験で、ナフィオン側鎖モデル分子水溶液中では Au(111) 電極で観測される表面再配列構造のリフティングは硫酸溶液中と比べて不可逆であった。今回は再現性を確認するため、全ての水溶液中で実験を実施した。また、Pt(111) 表面での吸脱着挙動の観測への検討も試みた。

2. 実験 (目的, 方法) (Experimental)

前回・前前回の実験では、0.05 M 硫酸水溶液中の Au(111) 電極上で既報通りの構造変化を確認した後、C1, C2, C4 水溶液中で実験を行った。その結果に分子鎖長依存性が観測されたものの、整合性が得られなかったため、今回はまず Au(111) 電極における全ての水溶液中での SXS 測定を行った。利用する手法は表面 X 線回折であり、マイラー窓で仕切られた分光電気化学セル内に配置して行った。Au(111) 電極は水素炎中でアニール・Ar 雰囲気超純水中でクエンチして清浄化し、分光電気

化学セル内のホルダに固定した。試料溶液をセルに導入後、電位を十分負 (0 V vs. Ag/AgCl) に保持したまま回折計に固定し、電極表面の位置が回折計の中心になるよう調整を行った。この状態で電位を変えて SXS 測定した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

今回、まずは 0.1 M C4 水溶液中で実験を実施すると、最初の実験では負電位であっても $q/a^* = 0.03$ 付近に観測される再構成表面の回折ピークが観測されたが、前前回よりもかなり負電位側でリフティングが観測された。ただし、C2, C1 水溶液中で実験した場合にはリフティングの不可逆性が緩和され、完全なリフティング状態の保持には数回の電位サイクルが必要であることがわかった。リフトした表面を負電位に戻しても C4 では再構成挙動は全く観測されなかったが、C1 では部分的な再構成挙動が観測された。C2 については実験毎に微妙に異なり、明確な整合性は得られていない。これらの挙動については再度実験が必要であると考えている。

一方、Pt(111) 電極については、表面再構成が起これないため、ナフィオン側鎖モデル分子の吸脱着を観測するためには、CTR 測定が必要になることが考えられる。今回の実験では、Au と同じサイズを有する単結晶電極をそのまま使用可能なことを確認した。

4. その他・特記事項 (Others)

なし