課題番号　2012B　―　E06

表面 X 線散乱による金属単結晶電極表面における ナフィオン側鎖モデル分子の吸脱着挙動の解明

Surface X-ray scattering study of adsorption/desorption behavior of Nafion model molecules at single crystalline metal electrodes

八木　一三[1)]　野津　英男[2)]　田村　和久[3)]

Ichizo YAGI　Hideo NOTSU　Kazuhisa TAMURA

[1)]北海道大学　[2)]技術研究組合 FC-Cubic　[3)]原子力機構

表面 X 線散乱（SXS）法を用いて、ナフィオンアイオノマーモデルと考えられる小分子の吸脱着に伴う Au(111)電極の表面構造変化をその場観察した。C4 水溶液中でのサイクリックボルタモグラム（CV）上では硫酸水溶液中と同様、表面再配列構造のリフティングや吸着分子層の相転移に依ると考えられるピークが観測されていたが、実際には、リフティングは硫酸溶液中と比べてかなり貴な電位で起こり、しかも不可逆であることがわかった。しかしながら、SXS では基板表面構造にしか敏感ではないため、分子層の挙動を他の分光法により評価し、相転移挙動を明らかにするほか、より鎖長の短い分子を用いた場合の応答を精査する必要がある。

キーワード：表面 X 線散乱（SXS）、ナフィオンアイオノマー、金属単結晶電極

１．目的

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、表面原子構造が分子の吸脱着に敏感で、電気二重層領域が広い Au(111)単結晶電極における表面 X 線散乱法により観察した。

２．方法

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)電極は事前に水素炎中でアニールし、脱酸素超純水中でクエンチ処理して清浄化した後、セル内のホルダに固定した。そのままセルを BL14B1 の回折計に固定し、ゴニオの回転中心に試料電極表面が固定されるよう調整した。まずは典型的な電解質溶液として 50 mM 硫酸水溶液を導入し、文献と同様の再現性を確認した後、最もフルオロアルキル基の長いノナフルオロブタンスルホン酸（C4）の溶液中での電位依存性を測定した。

３．結果及び考察

0.1 M ノナフルオロブタンスルホン酸（C4）水溶液に交換し、硫酸水溶液中と同様の SXS 実験を行った。アニール／クエンチ処理後に分光電気化学セルに Au(111)電極を固定後、0.1 M C4 水溶液を導入し、電位を 0 V vs. Ag/AgCl に保持すると、硫酸水溶液中と同様、(√3 x 22)構造への再構成が認められた。ただし、硫酸中の回折曲線と比較すると、再構成したピークの位置が若干異なることが認められた。正電位方向に走査すると、(1 x 1)構造へのリフティングが起こり、1.0 V vs. Ag/AgCl では、q/a* = 0 のピークのみの回折曲線が得られた。しかしながら、再び負電位方向へ電位走査しても、負電位印加に伴う q/a* = 0.03 付近の回折強度の増大は観測されなかった。すなわち、C4 アニオンの吸着に伴う再構成表面のリフティングは起こるが、アニオンが脱着しても表面再構成は起こらないまま、表面は(1 x 1)構造で保持されたと考えている。

４．引用(参照)文献等