課題番号　2013B　―　E10

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相転移挙動の解明

Surface X-ray scattering study of phase transition 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。前回の実験で、C4 水溶液中では表面再配列構造の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。今回はフルオロアルキル鎖長の短い C1 と C2 で実験を実施したが、コンタミの影響で電位変化に伴うリフティング挙動が明確ではなく、再現性を確認する必要がある。

キーワード：表面 X 線散乱（SXS）

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が、分子が大きくその解釈は困難な状況である。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)単結晶電極における表面 X 線散乱（SXS）法により観察する。

２．方法

前回の実験では、0.05 M 硫酸水溶液中で、既報通りの構造変化を確認した後、ノナフルオロブタンスルホン酸（NFBS、炭素鎖長 C4）水溶液中で実験を行った。今回は、炭素鎖長の短い 0.1 M ペンタフルオロエタンスルホン酸（PFES, C2）水溶液および 0.1 M トリフルオロメタンスルホン酸（TFMS, C1）水溶液中における実験を行った。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処理して清浄化し、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した後、電位を十分負（0 V vs. Ag/AgCl）に固定し、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に調整を行った。この状態で電位を変え、SXS プロファイルを測定した。

３．結果及び考察

今回、まずは 0.1 M TFMS 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あまり強く観測されなかった。これは分光電気化学セルの洗浄が不十分であったためと考えられる。再び電極を清浄化した後、再び実験を行うと、ある程度の再構成が確認された。正方向に電位走査すると、NFBS 水溶液中でリフティングが観測された電位よりも負の領域で、再構成表面の回折ピークが減衰した。また、リフティングした表面を負電位に戻しても再構成は観測されなかった。溶液を 0.1 M PFES 水溶液に変えて同様の実験を行ったが、TFMS が残存しているためか、リフティングの起こる電位範囲が広がってしまった。これについては再度実験が必要であると考えている。

４．引用(参照)文献等