

課題番号 : 2015B-E05  
利用課題名 (日本語) : 表面 X 線回折による燃料電池電極モデルにおけるアイオノマー吸着構造の計測  
Program Title (English) : Surface X-ray diffraction of adsorbed ionomers' structures at FC-model electrodes  
利用者名 (日本語) : 加藤 優<sup>1,2)</sup>, 丹野 駿<sup>2)</sup>, 熊谷諒太<sup>3)</sup>, 中島浩司<sup>3)</sup>, 保田 諭<sup>3,4)</sup>, 八木一三<sup>1,2)</sup>  
Username (English) : M. Kato<sup>1,2)</sup>, S. Tanno<sup>2)</sup>, R. Kumagai<sup>3)</sup>, K. Nakajima<sup>3)</sup>, S. Yasuda<sup>3,4)</sup>, I. Yagi<sup>1,2)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 北海道大学大学院地球環境科学研究院, 2) 北海道大学大学院環境科学院, 3) 北海道大学大学院総合化学院, 4) 北海道大学大学院理学研究院  
Affiliation (English) : 1) Faculty of Environmental Earth Science, 2) Graduate School of Environmental Science, 3) Graduate School of Chemical Science and Engineering, 4) Faculty of Science, Hokkaido University.

キーワード：表面 X 線回折, 燃料電池, アイオノマー, 単結晶電極, グラフェン

## 1. 概要 (Summary)

固体高分子形燃料電池の触媒層内における Pt 触媒表面にはアイオノマー(一般的には Nafion)が存在し、その側鎖末端にあるスルホ基が Pt 表面に吸着し、電極触媒反応に影響していることが危惧されている。また、アイオノマーの厚みは 10 nm 以下と報告されており、そのような極薄膜の Nafion 内の分子配置については殆ど知見がない。本研究では、Nafion が被覆した白金触媒表面やカーボン担体表面におけるスルホ基の吸着過程を評価するため、モデルとして金属単結晶および単層グラフェン被覆金単結晶表面に Nafion あるいは Nafion 側鎖モデル分子が存在している状態下で電位を印加し、スルホ基の動的な挙動を評価することを目指している。今回は、Pt(111)および Au(111)電極表面における Nafion 側鎖モデル分子の電位依存性と Au(111)電極上に単層グラフェンを形成した電極を将来的にカーボン担体モデルとして使用するための構造評価に注力した。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験は、SPring-8 BL14B1 で実施し、表面 X 線回折 (SXR)法を電極/溶液界面に適用した。試料として Pt(111)、Au(111)およびグラフェン被覆 Au(111)単結晶電極を用意し、Nafion モデル電解質溶液中もしくは硫酸水溶液中にて電位印加状態での *in situ* 計測を行った。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Au(111)を用いてこれまでと同様の結果が得られるかどうか、Nafion 側鎖モデル分子存在下での電位依存性を SXR)により確認した。これまで Au(111)電極では、アニール後の ( $\sqrt{3}\times 22$ ) 再配列構造が、電位を正方向に掃引することにより、Nafion 側鎖モデル分

子のアニオン吸着によりリフトし、(1×1) 構造が形成され、さらに電位を負方向に戻しても電極表面は再配列しないことを見出してきた。しかし、この現象が観測される電位領域が同じ溶液中でも毎回異なり、測定後の Au(111)電極上の X 線照射範囲における表面濡れ性が異なること等から、Nafion 側鎖モデル分子が高分子化し、表面析出した可能性が考えられた。これまで同じ波長の X 線を用いてきたため、実験毎の光強度によって高分子化の度合いが変化することが想定される。フルオロカーボンの化学反応の影響を避けるためには、吸収の少ない高エネルギーの X 線での再実験が望まれる。

一方、単層グラフェンを被覆した Au(111)電極については、面内の構造を評価する SXR)測定と表面垂直方向の構造を評価する crystal truncation rod (CTR) 測定を併用し、硫酸水溶液中において広い電位範囲に亘って、グラフェンの下に存在する Au(111)再配列構造が変化しないこと、そして理論計算と一致する距離にグラフェンシートが存在することが確認できた。今後、構造が規制され、電位窓の広い燃料電池電極触媒層担体表面モデルとして利用できると考えられる。次回は、今回の実験の再現性を確認するほか、Nafion 薄膜を被覆したときの構造評価を実施できると考えている。

## 4. その他・特記事項 (Others)

共同研究者：田村和久 副主任研究員