

課題番号 :2016B-E09
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その場計測
Program Title (English) :In situ measurements of adsorbed structure of ionomers at fuel cell model electrodes by surface X-ray diffraction
利用者名 (日本語) :八木一三^{1,2)}, 加藤優^{1,2)}, 丹野駿²⁾, 齋藤僚²⁾, 保田諭³⁾
Username (English) : I. Yagi^{1,2)}, M. Kato^{1,2)}, S. Tanno²⁾, R. Saito²⁾, S. Yasuda³⁾
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)北海道大学大学院理学研究院
Affiliation (English) :1) Faculty of Environmental Earth Science, 2) Graduate School of Environmental Science, 3) Faculty of Science, Hokkaido University

キーワード :

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状態である。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脱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属単結晶表面に 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。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

今回は、触媒表面モデルである Pt(111)表面における Nafion 薄膜の電位依存性と 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。Nafion/Pt(111)電極では、過塩素酸水溶液中において Nafion 側鎖末端のスルホ基の吸脱着に起因する鋭い擬容量電流ピークが観測されており、その前後での変化を計測することを目的として、水素吸着領域と OH 吸着電位直前の電位にそれぞれ保持して crystal truncation rod (CTR) 測定を実施した。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 SXRD 測定と表面垂直方向の構造を評価する CTR 測定を併用した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Nafion 被覆 Pt(111)電極における CTR 測定を実施

した結果、電位に依存した明確な差異が観測されたものの、再現性実験が必要な段階であると考えている。角度固定で電位を掃引した時に観測される変化が擬似容量ピークと同期するか否か確認する必要がある。今後、より実体に近い膜厚 (2~10 nm) での計測が必要であろう。

一方、グラフェン被覆 Au(111)電極における CTR 測定では、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。既報に基づくと、この電気化学的不活性領域 (電位窓) は熱分解性高配向性グラファイト (HOPG) のそれよりも広く、この表面をカーボン表面に近い、構造規制されたモデル電極として利用できることを確認した。さらに、グラフェン表面にジアゾニウム塩を用いてアルキルベンゼンを修飾した場合や溶液中にカリウムイオンが存在して負電位印加をした場合、CTR プロファイルが大きく変化することを観測した。次回は、今回の実験の再現性を確認するほか、分子修飾カーボンモデル上にも 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