

課題番号 : 2017B-E02  
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) : electrochemical phenomena at graphene-metal interfaces by surface X-ray Diffraction  
利用者名 (日本語) : 齋藤 僚<sup>1)</sup>, 鶴飼里奈<sup>1)</sup>, 保田 諭<sup>2)</sup>, 田村和久<sup>2)</sup>, 八木一三<sup>1,3)</sup>  
Username (English) : R. Saito<sup>1)</sup>, R. Tsurugai<sup>1)</sup>, S. Yasuda<sup>2)</sup>, K. Tamura<sup>2)</sup> and I. Yagi<sup>1,3)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 北海道大学大学院環境科学院, 2) 日本原子力研究機構, 3) 北海道大学大学院環境科学院  
Affiliation (English) : 1) Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ., 2) JAEA, 3) Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido Univ.

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 が存在している状態で電位を印加し、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、電気化学制御下における表面 X 線回折を用い、Crystal Truncation Rod (CTR) 測定による表面垂直方向の電位依存性を精査する。また、グラフェン表面への分子修飾により金属-グラフェン間の相互作用が変化する可能性についても精査した。

### 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カーボン担体モデル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 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 SXR 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)

膜厚 25 nm の Nafion で被覆した 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、前回とは異なる結果が得られ、依然として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。また、他の面における検討も必要かも知れない。

一方、グラフェン被覆 Au(111)電極における CTR 測定では、過塩素酸水溶液中において基板 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再確認できた。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、CTR プロファイルが大きく変化し、さらに電位依存性があることも確認した。今回は、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)

本研究は NEDO の支援により実施された。