

課題番号 : 2019A-E02
利用課題名 (日本語) : 表面 X 線回折による燃料電池触媒・担体モデルにおけるアイオノマー吸着構造その場計測
Program Title (English) : *In situ* surface X-ray diffraction of adsorbed structure of ionomers on fuel cell models for catalysts and their supports
利用者名 (日本語) : 八木一三^{1,2)}, 金内理矩²⁾, 西山佳祐²⁾, 保田 諭³⁾, 田村和久³⁾
Username (English) : I. Yagi^{1,2)}, R. Kanauchi²⁾, K. Nishiyama²⁾, S. Yasuda³⁾, K. Tamura³⁾
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) 同環境科学院, 3) 原子力研究機構
Affiliation (English) : 1) Faculty of Env. Earth Sci. & 2) Grad. School of Env. Sci., Hokkaido Univ., 3) JAEA
キーワード :

1. 概要 (Summary)

固体高分子燃料電池 (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はナフィオンが一般的であるが、電解質膜の場合と比較して、薄膜内のナフィオンの分子構造や触媒表面への吸着構造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吸着過程や吸着構造、ナフィオン分子吸着過程における電極表面構造変化、およびそれら構造と酸素還元反応の反応性との関係を明らかにするため、白金単結晶電極上でのナフィオン膜/電極界面構造およびナフィオンを塗布した炭素担体を模したモデル基板 (グラフェン/Au(111)) の電極電位依存性をそれぞれ表面 X 線散乱 (SXS) 法により観察する。前回の SXS 実験の結果、Pt(111)電極表面に膜厚 5 nm のナフィオンを固定した系での電気化学 SXS 計測に成功したが、前前回の 25 nm 被覆の結果とは異なる挙動であった。特に結晶トランケーションロッド (CTR) への電位の影響は微小な変化であり、再現性の検証が必要であると考えられる。

2. 実験 (目的, 方法) (Experimental)

分光電気化学セルに固定した試料 (5 nm 厚ナフィオン極薄膜被覆 Pt(111)電極) に対して、対極として Pt 線、参照極としてノーリーク Ag|AgCl 電極を配置し、周辺を窒素飽和 0.1 M 過塩素酸水溶液で満たすことで三電極セルを構築した。この電気化学セルを κ 型 X 線回折計に取り付け、試料電極表面をマイラー窓に密着させ、電位を印加し、複数の電位にて結晶トランケーションロッド (CTR) 曲線を (00) ロッドについて測定した。その後、

電位変化に伴って最も大きな変化を観測した $L = 5.0$ に固定した状態で、回折強度の電位依存性を測定した。また、グラフェン/Au(111)モデルについては、ナフィオン被覆試料には至らず、Au(111)電極上の転写グラフェンと化学気相成長 (CVD) 成膜グラフェンの差異を空気中ならびに 0.05 M 硫酸水溶液中での CTR 測定により比較した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

ナフィオン極薄膜被覆 Pt(111)電極では、ナフィオン側鎖末端にあるスルホ基の吸脱着に依るとされている擬似容量電流ピークよりも負電位側 (+0.15 V vs. RHE) と正電位側 (+0.75 V vs. RHE) にてそれぞれ CTR 曲線を (00) ロッドについて計測したところ、明確な差異が観測された。最も大きな変化が観測された $L = 5.0$ に光学配置を固定し、電位を 1 mV/sec で掃引しながらその回折強度の電位依存性を測定すると、正電位方向への掃引において擬似容量電流ピークが顕れる電位で丁度回折強度が急激に減少し、その後ゆっくりと減少する過程が観測された。一方負電位方向への掃引では、擬似容量ピーク付近で増大が始まるが、その増大は緩やかであり、Pt 表面への水素吸着が起こる電位でも変化し続けた。つまりスルホ基の吸着は急激に起こるが、脱着速度は低いと考えられる。このようなヒステリシスの原因については、振動分光 (VSFG) による電位依存性計測の併用により詳細な機構が理解できる。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究は NEDO 事業「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術開発/MEA 性能創出技術開発」の一環として実施されました。関係各位に感謝申し上げます。