

## 金電極表面上におけるナフィオン吸着・脱離過程

(<sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>北海道大学) ○増田卓也<sup>1</sup>、池田幸択<sup>2</sup>、

魚崎浩平<sup>1,2</sup>

**【緒言】** 固体高分子形燃料電池は、比較的低温で動作し、小型軽量で高い出力密度が実現されるため、自動車や家庭用電子機器の次世代電源として期待されている。主要な構成要素は、イオン伝導性を有する高分子電解質膜の両面に触媒層を接合した膜・電極接合体 (Membrane-electrode assembly; MEA) と呼ばれるものである。この中で電池反応の場となる触媒/電解質界面の構造は、酸素還元活性、担体の腐食、Pt 粒子の溶出・凝集、反応物・生成物・プロトンの拡散/伝導に影響を与えることが予想され、性能や耐久性を支配する重要な因子であると考えられる。したがって、界面構造を明らかにすることは PEFC の高性能化を図る上で極めて有用である。特に、電池出力の決定因子である電気化学活性表面積は、電極表面への電解質の吸着・脱離挙動と密接に関連しており、これを理解することで触媒や電解質膜の新たな設計指針が与えられものと考えられる。

現在、高分子電解質膜として、高いプロトン伝導性・水移動性と、比較的高い安定性を持つことから、パーフルオロスルホン酸系ポリマーが利用されている。中でも、図1に示すナフィオンは、最も代表的なもので古くから構造・物理特性の両面で研究が進められている[1]。本研究では、燃料電池の心臓部である MEA のモデル系として、ナフィオン/金電極界面で起こる化学プロセスを、特に電位依存吸着・脱離過程に注目して、水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) 、および原子間力顕微鏡 (AFM) によりその場観察した。

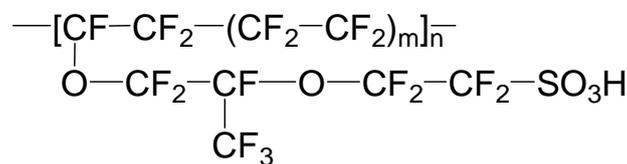


図1 ナフィオンの化学構造式.

**【実験】** 金(111)単結晶電極を水素炎アニールしたのち、ナフィオン水溶液中において、サイクリックボルタモグラム (CV) 、電気化学 QCM および AFM 測定を行った。また、硫酸水溶液中において同様の測定を行った。金電極の硫酸水溶液中における電位依存構造変化については、イオンの吸着・脱離も含め、これまでにかかなりの部分が原子レベルで明らかとなっ

ている[2]。両者の結果を比較することによって、ナフィオンの金電極への吸着・脱離挙動を明らかとする。なお、QCM 測定では単結晶電極を用いることができないので、アニールおよび酸化還元サイクルによる清浄化処理を行った多結晶金電極を用いた。

**【結果】** 図2に金(111)電極の(a) 硫酸および(b) ナフィオン水溶液中における CV を示す。硫酸中では、過去の報告と同様に、0.4 V 付近に表面再配列構造のリフティング、アニオン吸着に対応する電流変化、0.9 V 付近に吸着アニオンの相転移に対応するスパイクが観察された[2]。電位をさらに正電位まで走査すると、1.3 V 付近に金酸化物形成が、電位を折り返して、-0.9 V 付近に酸化物の還元ピークが観察された。

ナフィオン中においても、IR ドロップによるゆがみは見られなかった。このことより、ナフィオンのみを溶解させた状態で電気化学測定が可能、つまり、ナフィオンが水溶性電解質として働くことが示された。ナフィオン中での CV の形状は、硫酸中とよく似たものとなっている。再配列構造のリフティング、アニオン吸着およびその相転移、金酸化物の形成および還元に対応すると考えられる電流変化が、硫酸中とほぼ同じ電位で観察された。このことは、ナフィオンにおけるスルホン酸基が、硫酸中における硫酸アニオンと同様のはたらきを持つことを示している。

また、AFM および QCM の結果から、スルホン酸基と硫酸アニオンが金表面上で非常によく似た吸着・脱離挙動を示すことが明らかとなった。

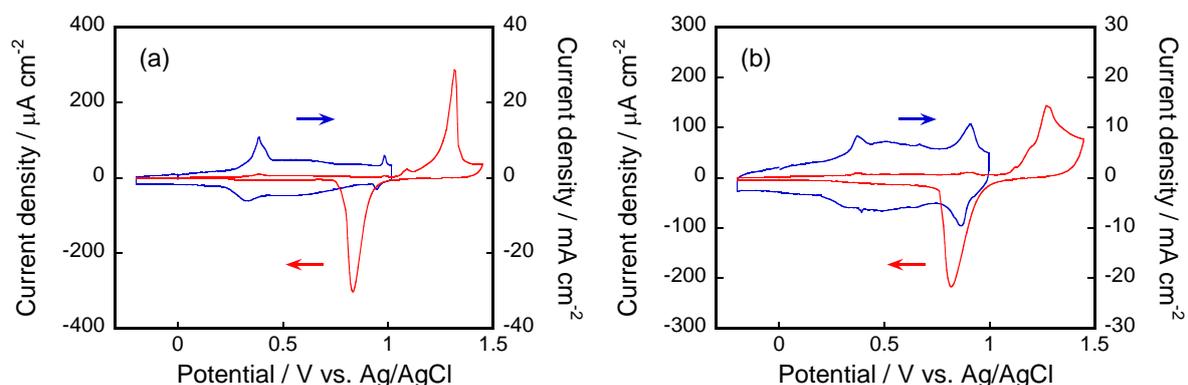


図2 3 mM (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  および(b) Nafion 水溶液中における Au(111)電極サイクリックボルタモグラム。走査速度：50 mV/s

#### 【参考文献】

- [1] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4535.
- [2] T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111*, 13197.