

2B12

表面振動分光法によるナフィオン及びフッ素化自己組織化膜の構造評価

(技術研究組合 FC-Cubic¹, お茶大²) 八木 一三^{1,2}, 猪熊 喜芳¹, 君島 堅一¹, 野津 英男¹

Molecular Structures of Nafion and Perfluorinated Self-Assembled Monolayers by Surface Vibrational Spectroscopies

(FC-Cubic TRA¹, Ochanomizu Univ.²) Ichizo Yagi^{1,2}, Kiyoshi Inokuma¹, Ken'ichi Kimijima¹ and Hideo Notsu¹

【緒言】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電解質膜として Nafion (Fig. 1) が汎く用いられていることは良く知られているが、実はこのポリマーは触媒層 (多孔質ガス拡散電極) のバインダーとしても利用されている。触媒層内に混練されている Nafion は、触媒粒子 (Pt 担持カーボンブラック:Pt/CB) を覆っており、燃料極での水素酸化反応 (HOR) で放出されたプロトン、電解質膜を經由して、空気極へと輸送し、酸素還元反応 (ORR) に利用する重要な機能も有しており、総じてアイオノマーと呼称されている。従来、触媒表面における Nafion アイオノマーの状態については比較的厚い凝集体が想定されていたが、最近になって、触媒表面を数 nm 程度の極薄膜で被覆していることが TEM 観察等から明らかになり、そのような極薄膜内のプロトン伝導機構や白金表面などへの吸着力について関心が高まっている。実際、Nafion 超薄膜により被覆された白金単結晶電極における電気化学測定 [1-3] やモデル触媒表面を赤外分光 [3,4]・表面増強ラマン散乱分光 [5] により直接評価する研究が報告されており、新しい知見が得られつつある。

本発表ではモデル触媒表面と考えられる Pt 基板上に構築した Nafion 薄膜の構造を明らかにするため、ATR-IR、ラマン散乱分光法にくわえて、振動和周波発生 (VSFG) 分光法を用いて界面の振動スペクトルを計測した。また、Nafion 吸着構造を同定する上で問題となる、ペルフルオロカーボン鎖の影響を評価するため、フッ素化アルキル鎖分子で Au および Pt 基板上に構築した自己組織化単分子層 (SAMs) における VSFG 測定も実施し、“埋もれた” Nafion/Pt 界面構造に対する知見を得るための分光学的なアプローチに取り組んだ。

【実験方法】

モデル基板として Si ウェハ上には Ti 密着層 (3.5 nm 厚) と Pt もしくは Au 膜 (20 nm 厚) をスパッタ積層したものを用意した。この基板を、UV オゾンクリーナーにより洗浄し、フッ素化 SAMs の形成の場合には、1 mM に希釈した目的分子のエタノールもしくはジクロロメタン溶液に基板を 15 時間浸漬して調製し、Nafion 薄膜形成の場合には、ヘキサフルオロイソプロパノールに分散した 0.01~0.05 % 溶液をキャストし、乾燥させることで調製した。調製した試料の膜厚は、分光エリプソメトリーで

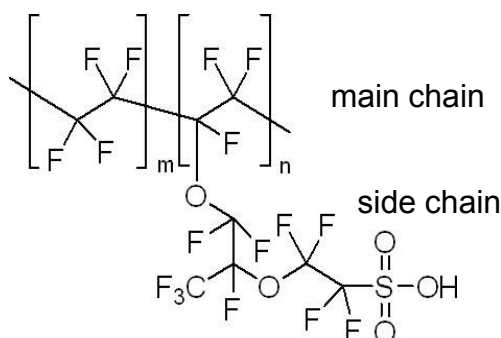


Fig. 1. Nafion の分子構造

測定し、接触角測定も実施した。

試料の振動スペクトル測定はすべて大気中で行った。ATR-IR 測定は、顕微 FTIR 装置の反射対物レンズの焦点に配置した全反射 Ge プリズムを試料基板の上面から押しつけ、実施した。ラマン顕微鏡での測定には、He-Neレーザーの励起を用いた。VSFG 測定は、フェムト秒チタンサファイア再生増幅器(波長: 804 nm, パルス幅: 140 fs, 繰り返し: 1 kHz, エネルギー: 2.5 mJ pulse⁻¹)を分割し、2台の OPG/OPA に導入し、Topas-White-NB から狭帯域可視光(典型的には波長: 600 nm、バンド幅: 10 cm⁻¹以下)を、Topas-c/DFG から広帯域赤外光(中心波長: 3~11μm, バンド幅 > 250 cm⁻¹)を発生して、それぞれを試料表面に集光し、生じたブロードバンド SF 光をポリクロメータに接続した CCD で検出することで実施した。偏光組合せはすべて p(SF 光)p(可視光)p(赤外光)で測定した。装置の感度補正には、UV オゾンクリーニング後の Au 基板からの信号を用いた。

【結果および考察】

Figure 2 には、Pt 基板上に乾燥質量換算で 50 nm 厚相当の Nafion をキャストした試料の ATR-IR スペクトルと VSFG スペクトルを示す。ATR-IR スペクトルは、既報の Nafion アイオノマーのそれと非常に類似しており、主鎖と側鎖に含まれるペルフルオロアルキル鎖と側鎖末端のスルホン酸の両方に由来する複数のバンドが観測されている。一方、VSFG スペクトルでは、970 cm⁻¹および 1060 cm⁻¹に、側鎖末端のスルホン酸の対称伸縮振動とエーテル結合の反対称伸縮振動が結合したモードが強く観測されるほか、ATR-IR スペクトルで 1100~1350 cm⁻¹の範囲で強く観測されたペルフルオロアルキル鎖由来のピーク群が小さく観測されている。これらのスペクトルの差異は、反転対称性の崩れた場に配向した分子振動のみが観測される SFG 分光の特性に起因すると考えられる。Nafion 被覆された Pt 表面における接触角測定では、最表面はかなり疎水的であることがわかっており、スルホン酸が薄膜表面に露出していることは考えにくいことから、VSFG 測定で観測されたスルホン酸のバンドは Nafion/Pt 界面に局在するスルホン酸を観測していると推定される。現在、Nafion 膜厚の変化に伴う、それぞれのスペクトル変化を評価している。

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/MEA材料の構造・反応・物質移動解析」の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] R. Subbaraman et al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8414 (2010)
- [2] M. Ahmed et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 17020 (2011)
- [3] A.M. Gomez-Marín et al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 20130 (2010)
- [4] I. Kendrick et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17611 (2010)
- [5] J. Zeng et al., *Langmuir*, **28**, 957 (2012).

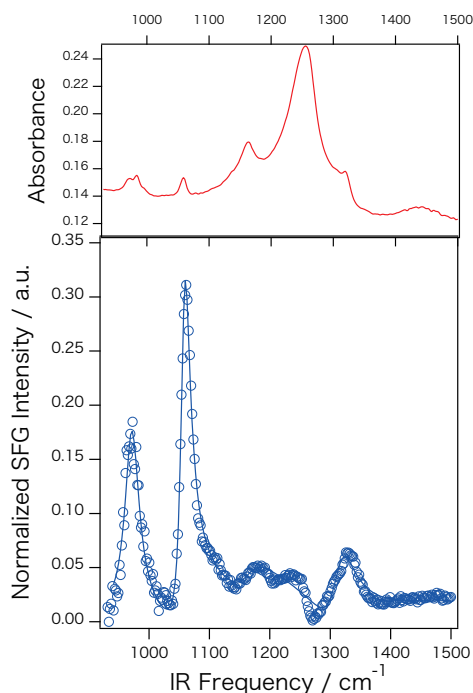


Fig. 2. 50nm 厚の Nafion 膜で被覆した Pt 表面の ATRIR (上) および VSFG (下) スペクトル