

S17017

## 軟 X 線吸収分光法を用いた固体高分子形燃料電池電極触媒上 Nafion の電子・局所構造解析

### Electron and local structure analysis of Nafion on platinum electrode using soft X-ray absorption spectroscopy

高 嘯<sup>a</sup>, 山本 健太郎<sup>a</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>, 内本 喜晴<sup>b</sup>  
Xiao Gao<sup>a</sup>, Kentaro Yamamoto<sup>a</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Yoshiharu Uchimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学人間・環境学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University  
<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: gao.xiao.58n@st.kyoto-u.ac.jp

軟 X 線吸収分光法を用いて、含水前後の 5 nm と 200 nm の Nafion 薄膜中のスルホ基の S-K 吸収端を測定した。200 nm の場合、含水前後の XANES スペクトルの変化が小さかったのに対して、5 nm では XANES スペクトルが大きく変化することがわかった。このことから含水時には Nafion のバルク中のスルホ基の電子構造よりも電極触媒界面でのスルホ基の電子構造が大きく変化することが明らかとなった。

We examined the electronic structure of sulfo group in Nafion films with 200 nm and 5 nm thicknesses under dry and humidity conditions using soft X-ray absorption spectroscopy. The sulfo group electronic structure of 5 nm Nafion film changed more largely than that of 200 nm Nafion film after humidification. This result means that the sulfo group electronic structure at the interface between Nafion and electrode changed more largely than that of the Nafion bulk under humidity.

**Keywords:** PEFC, S-K XANES, Nafion

#### 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池のカソード触媒の酸素還元反応は電極触媒とイオノマー (Nafion) の界面で起こるため、高活性な反応場を設計するためには電極・イオノマー界面構造の理解が必要である。電極・イオノマー界面構造は電極組成、イオノマーの膜厚、熱処理の有無などによって変化し[1]、イオノマーの構造がイオノマーのプロトン伝導度や電極の電気化学特性に影響を与えることも報告されている[2, 3]。

しかし、電極触媒上のイオノマーの電子・局所構造は明らかになっていない。電極触媒表面へのイオノマーのスルホ基の吸着は触媒の反応サイト数や電極触媒の電子構造を変化させるため、スルホ基の電子・局所構造を明らかにすることは電極・電解質界面の構造を理解し、高活性な反応場を構築する上で重要である。そこで本研究では電極触媒上に塗布した Nafion 膜に対して、S K-edge のエネルギー領域における軟 X 線吸収分光法を用いることで Pt 電極上に塗布した Nafion 膜のスルホ基の電子・局所構造の分析を行った。

#### 実験

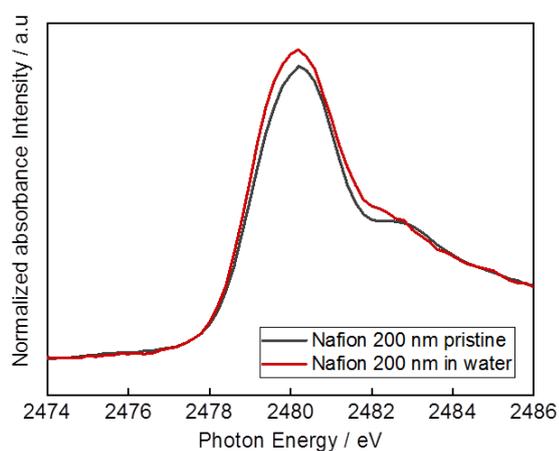
Pt 電極はマグネトロンスパッタによりポリイミド上に蒸着することで作製した。5 wt% の Nafion 分散液をイソプロパノールにより希釈し、スピンコーターを用いて Pt 電極上に Nafion 膜を成膜した。エリプソメトリーにより作製した Nafion 膜の厚みは 200 nm と 5 nm であることを確認した。自作のセル内に Nafion 膜を設置し、超純水を入れた状態で密閉し、その状態で軟 X 線吸収分光測定を行った。測定は立命館大学 SR センター BL-10 にて S-K 吸収端のエネルギー領域について部分蛍光収量法を用

いて行った。

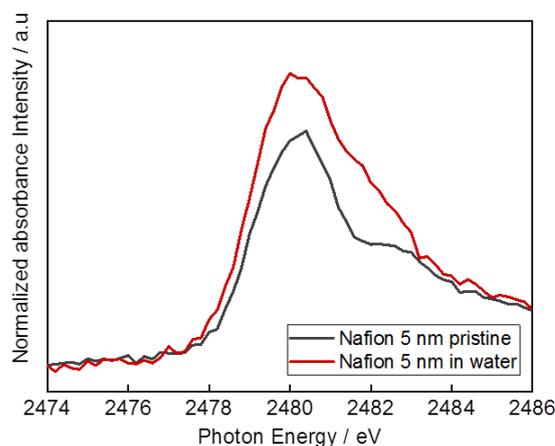
### 結果および考察：

Fig. 1 に含水前後の Nafion 200 nm の S-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。得られた  $1s$  から  $3p$  への遷移を現している。含水前のスペクトルでは 2480.2 eV のメインピークと 2482.6 eV のショルダーピークという二つのピークが観察された。この結果は既報の論文と一致している[3]。含水後のスペクトルでは 2480.2 eV のメインピークと 2482.6 eV のショルダーピークの強度がわずかに増加した。Nafion 膜の膜厚が小さくなると含水による XANES スペクトルはより大きく現れた。5 nm の Nafion 膜の含水前後の S-K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。5 nm においても含水前のスペクトルでは 2480.2 eV のメインピークと 2482.6 eV のショルダーピークという二つのピークが観察された。含水後のスペクトルでは 2480.2 eV のメインピークと 2482.6 eV のショルダーピークの強度が増加したが、特にショルダーピークの強度増加が 200 nm の場合に比べて大きかった。

200 nm の膜では XANES スペクトルは Nafion/電極界面よりも Nafion のバルクの情報を強く反映しており、5 nm の膜では XANES スペクトルは Nafion/電極界面の情報を強く反映している。200 nm の Nafion 膜に比べて 5 nm の Nafion 膜の XANES スペクトルが大きく変化していることから、含水による Nafion のバルクのスルホ基の電子構造変化は小さく、電極表面のスルホ基の電子構造変化は大きいと考えられる。



**Fig. 1.** XANES spectra of Nafion film with 200 nm thickness before and after water soak.



**Fig. 2.** XANES spectra of Nafion film with 5 nm thickness before and after water soak.

### 参考文献

- [1] Kusoglu, A.; Kushner, D.; Paul, D. K.; Karan, K.; Hickner, M. A.; Weber, A. Z., *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24 (30), 4763-4774.
- [2] Paul, D. K.; McCreery, R.; Karan, K. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 161(14), F1395-F1402
- [3] Isegawa, K.; Nagami, T.; Jomori, S.; Yoshida, M.; Kondo, H.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 25183-25190
- [4] Song, J.; Han, O.; Han, S. *Angew. Chemj. Int. Ed.* **2015**, 54, 3615-3620

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 59 回電池討論会にて成果公開予定である。