金および白金電極表面上におけるナフィオンの吸着脱離挙動[†]増田 卓也^{1,2}・魚崎 浩平¹¹国立研究開発法人 物質・材料研究機構 ㊚ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1²国立研究開発法人 科学技術振興機構 ㊚ 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

(2015 年 3 月 7 日受付; 2015 年 4 月 6 日掲載決定)

Adsorption and Desorption Behavior of Nafion on Au and Pt Surfaces

Takuya MASUDA^{1,2} and Kohei UOSAKI¹¹National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044²Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

(Received March 7, 2015 ; Accepted April 6, 2015)

Potential dependent adsorption/desorption behavior of Nafion on Au and Pt surfaces was investigated by cyclic voltammetry, quartz crystal microbalance (QCM) and atomic force microscopy (AFM) in a Nafion dispersed aqueous solution without any other electrolyte. In the case of Au, Nafion adsorbed on the surface with lying down configuration at 0.45 V versus Ag/AgCl, the adsorbed amount increased when the potential was made more positive than 0.75 V, and adsorbed Nafion desorbed from the surface upon the Au oxide formation. Once the Au oxide was reduced, Nafion re-adsorbed on the surface. In the case of Pt, Nafion adsorbed on the surface in the potential region between 0.1 and 0.8 V without any significant structural change induced by the potential sweeping. Nafion desorbed from the surface when the place-exchanged Pt oxide was formed. Once the Pt oxide was reduced, Nafion re-adsorbed on the surface. These processes took place reversibly.

KEYWORDS : Nafion, ionomer, fuel cells, adsorption/desorption, electrochemistry

1. は じ め に

燃料電池自動車の市販が開始され、燃料電池のエネルギー変換効率や耐久性のさらなる向上が待ち望まれている¹⁻⁸⁾。固体高分子型燃料電池のコアは、炭素に担持された白金系電極触媒とアイオノマーの混合物をイオン伝導性の高分子電解質膜の両端に圧着した膜電極接合体と呼ばれるものである。燃料極・空気極いずれの電極反応もアイオノマーと白金系電極触媒の界面において進行するため、アイオノマーの吸着・脱離現象は電極反応に大きな影響を及ぼすものと考えられ、その理解と制御が求められている。電極表面へのアニオン吸着・脱離挙動に関する研究は電気化学におけるもっとも古典的な研究対象の一つであるが⁹⁻¹²⁾、複雑な構造を持つアイオノマー

の吸着・脱離に関する理解はあまり進んでいないのが現状である。

Fig. 1 に示されるように、ナフィオンはフッ化炭素骨格と末端にスルホン酸基を有するフッ化炭素エーテルの側鎖によって構成される高分子であり、高分子電解質膜およびアイオノマーの両方として広く利用されている¹³⁾。

ナフィオン分散液を滴下、乾燥させることによって、ナフィオン薄膜で被覆された白金電極を作製し、電気化学測定を行ったという報告は多数ある^{11, 14-23)}。これらの

Fig. 1. Chemical structure of Nafion.

[†] 第 34 回表面科学学術講演会 (2014 年 11 月 6 日~8 日) にて発表

E-mail : masuda.takuya@nims.go.jp

研究の多くでは、白金多結晶表面が用いられており、ナフィオン薄膜中での物質輸送が反応速度に与える影響などを中心に議論が進められていたが、高効率かつ高耐久性アイオノマー/触媒界面を設計するうえでは、構造規制された白金表面を用いて、アイオノマーとしてのナフィオンの吸着・脱離挙動を原子・分子レベルで理解することが重要である。

近年、ナフィオン薄膜で被覆された白金単結晶表面の電気化学挙動についても研究が進められている^{24~30)}。ナフィオンは硫酸イオンと類似の構造を持つスルホン酸末端を有しているため、これらの研究ではナフィオンの吸着・脱離挙動は硫酸イオンと比較しながら議論されている。硫酸水溶液中で裸のPt(111)単結晶表面の電気化学測定を行うと、強吸着性アニオンである硫酸イオンの吸着・脱離に起因する特徴的な電流応答が観察される。また、ナフィオンで被覆されたPt(111)単結晶表面を強吸着性アニオン（硫酸イオン）を含まない電解質水溶液中において電気化学測定した場合においても、裸のPt(111)単結晶表面に硫酸イオンが吸着するのと同じ電位領域において疑似容量的な電流応答が観察される。この特徴はナフィオンにおけるスルホン酸基の特異吸着によるものであると提案され、以後ナフィオンの吸着はスルホン酸基が果たす役割を中心に論じられてきた^{24~26, 31)}。一方、Pt(111)単結晶表面上にナフィオン薄膜を形成し、同様の条件で電気化学測定を行っても、疑似容量的な電流応答が観察されないという報告もあり²⁷⁾、この違いはナフィオン薄膜の厚みや作製法が電気化学特性や膜の構造に大きな影響を及ぼすためではないかと提案されている²⁶⁾。

もしナフィオンのみを溶解させた溶液中で電気化学測定を行うことができれば、他の電解質やナフィオン膜の厚さ、作製法の効果を排除し、ナフィオンの吸着・脱離挙動を引き出すことが可能となる。そこで本研究では、燃料電池用モデル電極としてAu(111)およびPt(111)単結晶電極を利用し、ナフィオンのみを溶解させた水溶液中において、電気化学条件下、原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy, AFM) および水晶振動子マイクロバランス (quartz crystal microbalance, QCM) 測定を行うことによって、電位に依存したナフィオン吸着・脱離挙動を観察した^{32, 33)}。硫酸水溶液中で同様の測定を行い、両者を比較することによって、ナフィオン水溶液中での電気化学挙動を解釈した。

2. 実 験

ナフィオンは両親媒性の高分子である。したがって、ナフィオン分散液 (DE1020 CS, polymer content : 10~12

wt%, water content : 87~90 wt%) を不活性ガスあるいは酸素ガスバブルによって脱気する際、激しく泡立ってしまうため、メニスカス配置での電気化学測定が困難である。そこで、ナフィオン分散液を純水で希釈することによって、泡立ちを防ぎつつ、電気化学測定が可能なイオン伝導度となるように溶液を調製した。また、ナフィオン分散液には不純物としてエーテルやアルコールといった低分子が含まれているものと考えられる。実際、ナフィオン分散液中に白金電極を導入し、電気化学測定を行うと、CO酸化に特徴的な電流応答が観察される。そこで我々は、ナフィオン分散液をロータリーエバポレーターによって減圧乾燥することによって、これらの揮発性有機分子を除去した。白金電極を用いた電気化学測定によって揮発性有機分子が十分に除去されたことを確認したのち、電解質溶液として利用した。

3. 結 果

まず、金表面上におけるナフィオンの吸着・脱離挙動について考察する。Fig. 2 に水素炎アニールしたAu(111)電極の3 mM H₂SO₄ および 3 meq/l ナフィオン水溶液中における電流電位曲線を示す。Au(111)表面は水素炎アニールするのみで清浄かつ原子レベルで平滑な基板として調製することが可能であり、硫酸水溶液中における電気化学挙動はこれまでに研究し尽くされている^{34~40)}。電気二重層領域に注目すると、0.39 Vのピークにおいて ($\sqrt{3} \times 23$) に再配列された表面原子層がAu(111)-(1×1)構造へリフトされる。その後、硫酸イ

Fig. 2. (color online). Cyclic voltammograms of Au(111) single crystalline surfaces in (a) 3 mM H₂SO₄ and (b) 3 meq/l Nafion solutions with a sweep rate of 50 mV/s.

オンの吸着に対応する幅広い電流応答が観測され、0.99 V および 0.95 V に吸着した硫酸イオンの秩序化/無秩序化の相転移に帰属されるシャープなピークが観察される。電極電位をより正方向に走査すると 1.34 V に酸化物形成によるピークが観察され、負方向への走査においては 0.83 V に酸化物の還元に対応するピークが観察された。

ナフィオン水溶液中においても IR ドロップによるゆがみは見られず、電気化学測定が可能であることが示された。注目すべきは、それぞれのピークはやや幅広となつてはいるものの、硫酸水溶液中での電流電位曲線とほぼ同じ電位に電流ピークが現れていることである。0.37 V のピークは硫酸水溶液中での 0.39 V の再配列構造のリフトに対応し、0.91 V および 0.87 V のピークは硫酸水溶液中での 0.99 V および 0.95 V の硫酸イオンの秩序化/無秩序化の相転移に対応するものと考えられる。また、1.28 V の酸化波および 0.82 V の還元波はそれぞれ金酸化物の形成とその還元に対応するものと考えられる。このようにナフィオンおよび硫酸水溶液中における Au(111) 電極の電流応答が似ていることより、金表面上においてナフィオンのスルホン酸基は硫酸イオンと同様の振る舞いをするということが示唆された。

これらを踏まえ、ナフィオンの吸着・脱離挙動を明らかにするため、水晶振動子に蒸着された金多結晶電極を用いて電気化学 QCM 測定を行った。Fig. 3 に周波数変化から見積もられた質量変化 (m) と電流応答の電位依存性を示す。ここでは金多結晶表面を使用しているため、Au(111) 表面とは電流応答が異なって見えるが、電流応答と質量変化のいずれも過去の金多結晶電極での報告とよく一致している⁴¹⁻⁴³。電極電位を正方向に走査することによって、0.4 V 付近から硫酸イオンの吸着による質量増加が観察され^{35,44}、1.0 V 付近では硫酸イオンの脱離と酸化物形成が同時に起こるため⁴²、質量増加が一時停滞し、1.2 V 付近からさらに酸化が進むことによって再び質量増加が観察される^{42,45}。金酸化物の形成による質量変化は、金酸化物の還元電流ピークの電気量より 62.1 ng/cm^2 と見積もられる。酸化物形成領域における見かけの質量変化は 45.5 ng/cm^2 であり、酸化物の形成と硫酸イオンの脱離は同時に起こっているため⁴⁶、硫酸イオンの正味の吸着量は両者の差として 16.6 ng/cm^2 (0.169 nmol/cm^2) と見積もられる。負方向への電位走査においては、酸化物の還元が起こる電位領域で表面からの酸素の脱離に伴う質量減少が観察される。0.7 V 付近では、酸化物の還元と同時に硫酸イオンの再吸着が起こり、質量変化が見かけ上ほぼゼロとなり、0.5 V 付近から硫酸イオンの脱離に伴う質量減少が見ら

Fig. 3. (color online). Potential dependent current densities and mass changes calculated from simultaneously recorded frequency responses of Au surfaces in (a) 12 mM H_2SO_4 and (b) 12 meq/l Nafion solutions. Dotted line : Positive going scan. Solid line : Negative going scan.

れ^{35,44}、元の値に戻った。

ナフィオン水溶液中における電流応答は硫酸水溶液中のそれとよく似たものが得られたが、質量応答は大きく異なる形状となった。正方向への電位走査において、0.6 V 付近まではゆるやかに、その後 0.8 V 付近まで急激に質量が増加する様子が観察された。水溶液中にはナフィオンのみが溶解されているので、この質量増加は水あるいはナフィオンの吸着によるものであると考えられる。酸化物形成が起こる電位領域においては、硫酸水溶液中での挙動とは大きく異なり、大きな質量減少が観察された。硫酸水溶液中では、酸化物形成と硫酸イオンの脱離は同時に起こる⁴⁶。また、Fig. 2 よりナフィオンのスルホン酸基は硫酸イオンと同様の振る舞いをするものと考えられるため、ここで観察された質量減少は酸化物形成に伴うナフィオンの脱離によるものであると考えられる。金酸化物の形成による質量増加は、金酸化物の還元電流ピークの電気量より 77.0 ng/cm^2 と見積もられ

Fig. 4. (color online). AFM images of the Au(111) surface sequentially measured (a) without potential control in pure water and in 3 meq/l Nafion solution at (b) 0 V, (c) 0.45 V, (d) 0.75 V, (e) 1.0 V, (f) 0 V, (g) 1.0 V, (h) 1.4 V, and (i) 0.8 V.

る。また、酸化物形成領域で観察された見かけの質量減少は 73.5 ng/cm^2 であり、酸化物の形成とナフィオンの脱離は同時に起こっているため、ナフィオンの脱離によって減少した正味の質量は両者の和として 150.5 ng/cm^2 と算出される。これはスルホン酸部位の数に換算すると 0.137 neq/cm^2 と見積もられ、硫酸イオンの吸着量 (0.169 nmol/cm^2) と比較しうる値である。

電位を折り返すと、硫酸水溶液中での挙動と同様に、1.0 V 付近より酸化物の還元に伴う質量減少が観察された。このとき、硫酸水溶液中では硫酸イオンの再吸着が起こるが、ナフィオン水溶液中ではナフィオンの再吸着は観察されなかった。ナフィオンの再吸着は硫酸イオンより時間をかけて起こるのではないかと考えられる。

ナフィオンの吸着・脱離挙動をより直接的に観察するため、ナフィオンのみを含む水溶液中において電気化学条件下、Au(111) 単結晶表面の AFM 観察を行った

(Fig. 4)。まず、水素炎アニールした Au(111) 単結晶表面を純水中に浸し、AFM 観察した結果、単原子高さのステップに隔てられた原子レベルで平滑な広いテラスが観察された。濃度が $\sim 3 \text{ meq/l}$ となるようにナフィオン水溶液を注入し、速やかに 0 V に電位を保持した結果、ほとんど変化が見られなかったが、電極電位を 0.45 V に保持すると高さ数 Å の筋状の吸着物が観察された。これはナフィオンの吸着によるものであり、吸着物の高さがフッ化炭素鎖の幅程度に相当することから、この電位ではナフィオンは表面に寝た構造で吸着しているものと考えられる。電極電位を 0.75 V に保持すると、表面上には高さ 1 nm 程度の凝集体の吸着が多数観察された。これらの凝集体の高さはフッ化炭素鎖の幅よりはるかに大きく、より多くのナフィオンが表面に集まることによって吸着構造が変化したのではないかと考えられる。このことは、電極電位を正方向に走査することによ

Fig. 5. (color online). Schematic illustrations of potential dependent adsorption and desorption behavior of Nafion on a Au surface.

って吸着量が増加したという QCM の解釈とよく一致する。これらの凝集体は電極電位を 1.0 V に保持してもほとんど変化しなかった。ここで電極電位を 0 V に戻すとこれらの凝集体は観察されなくなり、元のステップ/テラス構造が観察された。電極電位を 1.0 V に保持すると、再びこれらの凝集体が観察されたことより、これらの吸着・脱離過程は可逆であることが示された。また、Au(111) 表面が酸化膜に覆われる 1.4 V に電位を保持すると、高さ 1 nm の凝集体は観察されず、ステップ/テラス構造が観察された。このことより、酸化膜の形成によってナフィオンが脱離するということが証明された。

Fig. 5 に金表面上におけるナフィオンの吸着・脱離挙動の模式図を示す。0 V 付近ではナフィオンはほとんど表面に吸着しない。電極電位を正方向に走査することによって吸着が始まり、正電位側に行くほど吸着量が増加する。金表面に酸化物が形成されると、ナフィオンは脱離し、酸化物が還元されると再吸着する。これらの吸着・脱離挙動は可逆に起こる。ナフィオン水溶液中での電流応答に、硫酸イオンの吸着・脱離に特徴的な電流応答が観察されたことから、ナフィオンのスルホン酸部位は硫酸イオンと同様の振る舞いをしているものと考えられる。金表面に酸化物が形成される際、硫酸イオンが脱離するということはすでに知られており⁴²⁾、よく似た構造を持つスルホン酸基が同様の振る舞いをすることは合理的である。

次に、白金表面上におけるナフィオンの吸着・脱離挙動について議論する。白金は金より高い融点を持つため、水素炎アニールするのみでは原子レベルで平滑な基板は得られない。そこで、Pt(111) 表面をアルゴン/水素雰囲気において 1600 度で誘導加熱アニールすることによって、平滑な基板を調製した^{27, 47)}。

Fig. 6 に Pt(111) 電極の 12 mM 硫酸および 12 meq/l ナフィオン水溶液中における電流電位曲線を示す。硫酸水溶液中では Pt(111) 表面に特徴的な、過去の報告とほぼ

Fig. 6. (color online). Cyclic voltammograms of Pt(111) single crystalline surfaces in (a) 12 mM H_2SO_4 and (b) 12 meq/l Nafion solutions with a sweep rate of 50 mV/s.

一致した電流応答が観察された^{47, 48)}。電極電位が -0.2 V から 0 V の領域においては水素の吸着・脱離波が観察され、 0.1 V から 0.3 V の領域においては、バタフライピークと呼ばれる硫酸イオンの吸着とその秩序化/無秩序化に伴う電流応答が観察された。Au(111) 電極のナフィオン水溶液中での電気化学応答は硫酸水溶液中でのそれと良く似ていたことは対照的に、Pt(111) 電極の電気化学応答は硫酸水溶液中とナフィオン水溶液中で大きく異なっている。特に、バタフライピークと呼ばれる、硫酸の吸着・脱離に関連する電流応答がほぼ観察されず、水素の吸着・脱離に帰属される電流応答も硫酸水溶液中のそれとは大きく形状が異なっている。これはナフィオンのスルホン酸部位以外にも、フッ化炭素部位が吸着に寄与しているためではないかと推察される。

Fig. 7. (color online). Potential dependent current densities and mass changes calculated from simultaneously recorded frequency responses of Pt surfaces (a) in 12 mM H_2SO_4 and in (b) 12 meq/l Nafion solutions. Dotted line: Positive going scan. Solid line: Negative going scan.

ナフィオンの白金表面上への吸着・脱離挙動を明らかにするため、水晶振動子に蒸着された白金多結晶表面を用いて電気化学 QCM 測定を行った。**Fig. 7** に周波数変化から見積もられた質量変化 (m) と電流応答の電位依存性を示す。ここでは多結晶表面を使用しているため、Pt(111)表面とは異なった電流応答が観察されているが、硫酸水溶液中における電流応答および質量変化はいずれも過去の報告とよく一致している⁴⁹⁾。電流応答では、水素の吸着・脱離波および酸化物形成とその還元に対応する電流ピークが観察された。質量変化では、正方向への電位走査によって硫酸イオン、水および酸素種の吸着と酸化物形成に伴う質量の増加が観察された^{50, 51)}。また、負方向への電位走査によって酸化物の還元ピーク電位付近でそれに対応する質量減少が観察された。その後、硫酸イオン、水および酸素種の脱離に伴ってさらなる質量減少が観察された。

ナフィオン水溶液中では、水素の吸着・脱離波は硫酸水溶液中より小さく、水素発生電流もより負電位側から流れ始めている。また、酸化物形成電流の開始がなだらかであり、酸化物の還元波は非対称な形状となっている。これらの挙動は、硫酸水溶液との pH の違いやナフィオンの吸着による効果であると考えられる。正方向走査時における質量応答では、硫酸水溶液中と同様に、すべての測定領域にわたって質量が増加した。これは溶液種、すなわち、ナフィオン、水および酸素種の吸着と酸化物形成によるものであると考えられる。負電位走査時には、白金酸化物の還元が起こり始める 0.5 V 付近において、酸素種の脱離による質量減少が期待されるが、実際には、硫酸水溶液中では見られなかった特徴的な質量増加が観察された。この質量増加は、place-exchange された白金酸化物⁵²⁾が形成されるより正電位側に保持した場合にのみ観察され、それより負電位側で折り返した場合の負方向走査には観察されなかった。これは次のようなモデルで説明できる。水素吸着領域や電気二重層領域においてナフィオンは裸の白金表面に吸着している。白金表面に酸化物が形成されるとナフィオンは徐々に表面から脱離するが、酸化物形成による質量増加と相殺され、ナフィオンの脱離に伴う質量減少は観察されない。白金酸化物の還元が始まるや否や、ナフィオンは速やかに白金表面に再吸着する。このナフィオンの再吸着によって 0.5 V 付近に大きな質量増加が観察されたのではないかと考えられる。この領域では酸化物の還元とナフィオンの再吸着が同時に起こっているため、ナフィオン再吸着による正味の質量増加は、見かけの質量変化から白金酸化物の還元による質量変化の傾きを減じることによって、 96.1 ng cm^{-2} と見積もられた。

以上のナフィオンの吸着・脱離挙動をより直接的に観察するため、ナフィオンのみを含む水溶液中において Pt(111) 単結晶表面の AFM 観察を行った (**Fig. 8**)。まず、誘導加熱法によってアニールした Pt(111) 単結晶表面を純水中に浸し、AFM 観察を行った⁵³⁾。Au(111) 表面の場合と同様に、原子レベルで平滑な広いテラスと単原子高さに相当するステップが交互に繰り返された表面構造が観察された。その後、 $\sim 3 \text{ meq/l}$ となるようにナフィオン溶液を加え、速やかに 0.1 V に保持した結果、高さ 1~2 nm の凝集体が多数観察され、ステップ/テラス構造は観察されなくなった。水溶液中に含まれる物質はナフィオンのみであり、これらの凝集体はナフィオンであると考えられる。電極電位を 0.8 V まで走査しても、この凝集体の量や構造に系統的な変化は観察されないが、白金酸化物が形成される 1.2 V に保持するとステップ/テラス構造が再び観察されたことより、金の場合

Fig. 8. (color online). AFM images of Pt(111) surface sequentially measured (a) without potential control in pure water and at (b) 0.1 V, (c) 0.6 V, (d) 0.8 V, (e) 1.2 V and (f) 0.6 V in 12 meq/l Nafion solution.

と同様に、表面が白金酸化物に覆われるとナフィオンは脱離するということが明らかになった。電極電位を 0.6 V まで戻すことによって白金酸化物が還元されると、ナフィオンの再吸着が観察された。このことより、QCM によって 0.5 V 付近に観察された質量増加はナフィオンの再吸着であることが確認された。

フッ化炭素やスルホン酸基がナフィオンの白金表面への吸着に果たす役割および酸化物形成時におけるナフィオンの脱離について、表面 X 線散乱 (surface x-ray scattering, SXS) 法によって検討した⁵⁴⁾。誘導加熱法によってアニールした Pt(111) 単結晶表面をナフィオン分散液 (DE1020 CS, polymer content : 10~12 wt%, water content : 87~90 wt%) にディップすることによってアイオノマー被覆した後、ナフィオン膜 (NRE-211CS, thickness : 25.4 μm , DuPont Fuel Cells) に圧着した。ナフィオン膜の反対側には厚さ 20 nm の白金薄膜をスパッタ蒸着しておき、20 nm 白金薄膜/ナフィオン膜/ナフィオンアイオノマー/Pt(111) 表面の接合体を構築し、アイオノマー/Pt(111) 界面における CTR 測定を行った。電位を印加せずに測定した (00) ロッドを白金、炭素、酸素、フッ化炭素およびスルホン酸によって構成された三層モデルでフィッティングしたところ、Pt(111)-(1 $\times$ 1) 構造の上にフッ化炭素が吸着した構造モデルによってベストフィットが得られた。フッ化炭素にスルホン酸基を 10% 程度混ぜてフィッティングすることによっても、同等の

マッチングが得られたが、フッ化炭素をスルホン酸基にすべて置き換えてフィッティングを行った場合、合理的なパラメータは得られなかった。このことは、ナフィオンの白金表面への吸着にはスルホン酸基のみならずフッ化炭素鎖が重要な役割を果たしていることを示している。

Pt(111) 単結晶電極の電位を白金薄膜に対して +1.0 V として CTR 測定を行った結果、 $L=0.2$ から 2.9 付近に劇的な変化が観察された。このパターンは Au(111) 単結晶表面を電気化学的に酸化したときにも観察されており³⁶⁾、格子内への酸素の侵入によって見かけの金原子密度が減少したことによって説明されている。つまり、この電位において、Pt(111) 単結晶表面が酸化されたということが示唆された。上記と同様のフィッティングを行った結果、Pt(111)-(1 $\times$ 1) 構造の表面数層の白金原子密度が酸素の侵入によって減少し、最表面には酸素が吸着した構造モデルによってベストフィットが得られた。一方、フッ化炭素やスルホン酸基といったナフィオンを構成する官能基の吸着を考慮したフィッティングからは合理的なパラメータは得られなかった。このことより、白金表面の酸化によってナフィオンが脱離するということが確認された。最近の中性子反射法によるナフィオン/白金界面の研究においても、ナフィオンと白金酸化物との接触界面には親水性ドメインが存在することが明らかにされており⁵⁵⁾、表面酸化時にナフィオンが剥離し、水

Fig. 9. (color online). Schematic illustrations of potential dependent adsorption and desorption behavior of Nafion on a Pt surface.

の層が入り込むことが示唆されている。

Fig. 9に白金表面上におけるナフィオンの吸着・脱離挙動の模式図を示す。白金表面をナフィオン水溶液と接触させ、0.1 Vに保持することによって、表面上にナフィオン凝集体が多数吸着する。金表面上では正電位側に行くほど吸着量が増加するのに対し、白金表面上では吸着量や吸着構造に系統的な変化は起こらない。白金表面に酸化物が形成されると、ナフィオンは脱離し、酸化物が還元されると再吸着する。これらの吸着・脱離は可逆に起こる。電気化学測定、QCM、AFM および SXS 法によって、ナフィオンの吸着には、スルホン酸基のみならずフッ化炭素と白金表面の相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆されている。酸化物形成によって表面が親水化された際、疎水性官能基であるフッ化炭素が脱離することは合理的である。また、白金表面に酸化物が形成されると硫酸イオンは脱離するが⁵⁶⁾、よく似た構造を持つスルホン酸も同様に脱離するものと考えられる。

4. ま と め

ナフィオンのみを電解質として含む水溶液中において、Au(111)およびPt(111)電極の電気化学測定を行うことによって、溶液中に存在するフリーな状態のナフィオンの吸着・脱離挙動を明らかにした。Au(111)表面においては、電極電位が正方向に向かうにつれてナフィオンの吸着量が増加する。表面に酸化物が形成されるとナフィオンは脱離し、酸化物が還元されるとナフィオンの再吸着が起こる。一方、Pt(111)表面においては、水素吸着領域から電気二重層領域にわたってナフィオンが吸着し、吸着量や構造は電位に依らない。表面に酸化物が形成されるとナフィオンは徐々に脱離し、酸化物が還元されると速やかに再吸着が起こる。いずれの表面においても、これらの吸着・脱離過程は可逆に起こることが示された。

このように、金および白金表面のいずれにおいても酸

化物の形成によってナフィオンは脱離するが、電気二重層領域におけるナフィオンの吸着・脱離挙動の電位依存性は金と白金表面で大きく異なっている。この原因は、二つの基板におけるナフィオンの吸着の仕方の違いにあるのではないかと予想される。つまり、金表面上ではスルホン酸部位と金表面の相互作用がナフィオンの吸着に主要な役割を果たしているが、白金表面上ではスルホン酸部位のみならず、フッ化炭素鎖と白金表面の相互作用も重要であるということが本研究により示唆され、最近、これを支持する報告も発表されている³⁰⁾。過去に和周波発生分光法によって、金および白金表面上における界面水の構造が異なることが示されている⁵⁷⁾。近年では、帰属の仕方について新たな解釈も進められているが^{58, 59)}、二つの表面において水の構造が異なることは確かである。金と白金が固有に持つ濡れ性の違い、またはそれによって生じる界面水の構造の違いがナフィオンの吸着の仕方に重要な影響を与えているのではないかと考えられる。

文 献

- 1) K.V. Kordesch and G.R. Simader : Chem. Rev. **95**, 191 (1995).
- 2) M. Winter and R.J. Brodd : Chem. Rev. **104**, 4245 (2004).
- 3) A.Z. Weber and J. Newman : Chem. Rev. **104**, 4679 (2004).
- 4) C.Y. Wang : Chem. Rev. **104**, 4727 (2004).
- 5) R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.I. Kimijima and N. Iwashita : Chem. Rev. **107**, 3904 (2007).
- 6) F.T. Wagner, B. Lakshmanan and M.F. Mathias : J. Phys. Chem. Lett. **1**, 2204 (2010).
- 7) M.T.M. Koper : "FUEL CELL CATALYSIS A Surface Science Approach" (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009).
- 8) Y. Garsany, A. Epshteyn, A.P. Purdy, K.L. More and K.E. Swider-Lyons : J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1977 (2010).
- 9) N.M. Markovic, D.S. Strmcnik, P. Rebec, M. Gaberscek, D. Tripkovic, V. Stamenkovic and C. Lucas : J. Phys. Chem. C **111**, 18672 (2007).
- 10) D. Strmcnik, M. Escudero-Escribano, K. Kodama, V.R. Stamenkovic, A. Cuesta and N.M. Markovic : Nat. Chem. **2**, 880 (2010).
- 11) I. Kendrick, D. Kumari, A. Yakoboski, N. Dimakis and E.S. Smotkin : J. Am. Chem. Soc. **132**, 17611 (2010).
- 12) J. Omura, H. Yano, M. Watanabe and H. Uchida : Langmuir **27**, 6464 (2011).
- 13) K.A. Mauritz and R.B. Moore : Chem. Rev. **104**, 4535 (2004).

- 14) S. Gottesfeld, I.D. Raistrick and S. Srinivasan : J. Electrochem. Soc. **134**, 1455 (1987).
- 15) D.R. Lawson, L.D. Whiteley, C.R. Martin, M.N. Szentirmay and J.I. Song : J. Electrochem. Soc. **135**, 2247 (1988).
- 16) M. Osawa, T. Nakane, K. Ito and W. Suetaka : J. Electroanal. Chem. **270**, 459 (1989).
- 17) M. Watanabe, H. Igarashi and K. Yosioka : Electrochim. Acta **40**, 329 (1995).
- 18) S.K. Zecevic, J.S. Wainright, M.H. Litt, S.L. Gojkovic and R.F. Savinell : J. Electrochem. Soc. **144**, 2973 (1997).
- 19) S.K. Zecevic, J.S. Wainright, M.H. Litt, S.L. Gojkovic and R.F. Savinell : J. Electrochem. Soc. **145**, 3308 (1998).
- 20) J. Maruyama, M. Inaba, K. Katakura, Z. Ogumi and Z. Takehara : J. Electroanal. Chem. **447**, 201 (1998).
- 21) K. Kanamura, H. Morikawa and T. Umegaki : J. Electrochem. Soc. **150**, A193 (2003).
- 22) Y. Ayato, K. Kunitatsu, M. Osawa and T. Okada : J. Electrochem. Soc. **153**, A203 (2006).
- 23) R.B. Lin and S.M. Shih : J. Solid State Electrochem. **10**, 243 (2006).
- 24) R. Subbaraman, D. Strmcnik, A.P. Paulikas, V.R. Stamenkovic and N.M. Markovic : ChemPhysChem **11**, 2825 (2010).
- 25) R. Subbaraman, D. Strmcnik, V. Stamenkovic and N.M. Markovic : J. Phys. Chem. C **114**, 8414 (2010).
- 26) A.M. Gomez-Marin, A. Berna and J.M. Feliu : J. Phys. Chem. C **114**, 20130 (2010).
- 27) F. Sonsudin, T. Masuda, K. Ikeda, H. Naohara and K. Uosaki : Chem. Lett. **39**, 286 (2010).
- 28) M. Ahmed, G.A. Attard, E. Wright and J. Sharman : Catal. Today (2012).
- 29) K. Kodama, R. Jinnouchi, T. Suzuki, H. Murata, T. Hatanaka and Y. Morimoto : Electrochem. Commun. **36**, 26 (2013).
- 30) K. Kodama, A. Shinohara, N. Hasegawa, K. Shinozaki, R. Jinnouchi, T. Suzuki, T. Hatanaka and Y. Morimoto : J. Electrochem. Soc. **161**, F649 (2014).
- 31) M. Ahmed, D. Morgan, G.A. Attard, E. Wright, D. Thompson and J. Sharman : J. Phys. Chem. C **115**, 17020 (2011).
- 32) T. Masuda, K. Ikeda and K. Uosaki : Langmuir **29**, 2420 (2013).
- 33) T. Masuda, F. Sonsudin, P.R. Singh, H. Naohara and K. Uosaki : J. Phys. Chem. C **117**, 15704 (2013).
- 34) D.M. Kolb : Prog. Surf. Sci. **51**, 109 (1996).
- 35) A. Cuesta, M. Kleinert and D.M. Kolb : Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 5684 (2000).
- 36) T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki and K. Uosaki : J. Phys. Chem. C **111**, 13197 (2007).
- 37) K. Sato, S. Yoshimoto, J. Inukai and K. Itaya : Electrochem. Commun. **8**, 725 (2006).
- 38) O.M. Magnussen : Chem. Rev. **102**, 679 (2002).
- 39) J.X. Wang and R.R. Adzic : J. Electroanal. Chem. **448**, 205 (1998).
- 40) A.S. Dakkouri and D.A. Kolb : "Reconstruction of Gold Surfaces. In Interfacial Electrochemistry—Theory, Experiment, and Applications", ed. by A. Wieckowski, (Marcel Dekker, New York, 1999) p. 151.
- 41) Z. Jusys and S. Bruckenstein : Electrochem. Solid-State Lett. **1**, 74 (1998).
- 42) M. Tian, W.G. Pell and B.E. Conway : Electrochim. Acta **48**, 2675 (2003).
- 43) S.J. Xia and V.I. Birss : J. Electroanal. Chem. **500**, 562 (2001).
- 44) K. Ataka and M. Osawa : Langmuir **14**, 951 (1998).
- 45) S. Ye, C. Ishibashi, K. Shimazu and K. Uosaki : J. Electrochem. Soc. **145**, 1614 (1998).
- 46) G.J. Edens, X.P. Gao and M.J. Weaver : J. Electroanal. Chem. **375**, 357 (1994).
- 47) V. Komanicky, K.C. Chang, A. Menzel, N.M. Markovic, H. You, X. Wang and D. Myers : J. Electrochem. Soc. **153**, B446 (2006).
- 48) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand : J. Electroanal. Chem. **107**, 205 (1980).
- 49) K. Shimazu and H. Kita : J. Electroanal. Chem. **341**, 361 (1992).
- 50) M. Watanabe, M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui and H. Uchida : J. Phys. Chem. C **112**, 2750 (2008).
- 51) M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida and M. Watanabe : Energy & Environmental Science **4**, 1662 (2011).
- 52) H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato and Y. Imai : J. Am. Chem. Soc. **131**, 6293 (2009).
- 53) I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A.M. Baro : Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).
- 54) T. Masuda, H. Fukumitsu, T. Kondo, H. Naohara, K. Tamura, O. Sakata and K. Uosaki : J. Phys. Chem. C **117**, 12168 (2013).
- 55) D.L. Wood, J. Chlistunoff, J. Majewski and R.L. Borup : J. Am. Chem. Soc. **131**, 18096 (2009).
- 56) A. Wieckowski and A. Kolics : J. Phys. Chem. B **105**, 2588 (2001).
- 57) H. Noguchi, T. Okada and K. Uosaki : Faraday Discuss. **140**, 125 (2008).
- 58) M. Sovago, R.K. Campen, G.W.H. Wurpel, M. Muller, H.J. Bakker and M. Bonn : Phys. Rev. Lett. **100**, 173901 (2008).
- 59) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara : J. Am. Chem. Soc. **132**, 6867 (2010).