

硫黄被毒した燃料電池電極触媒の S K 端 XAFS 分析

S K-edge XAFS of Pt-supported catalysis for PEFC with SO₂ poisoning

辻 淳一^a, 大塚 祐二^a, 小林 健二^b, 堀 美知郎^b, 中西 康次^c, 太田 俊明^c
 Junichi Tsuji^a, Yuji Otsuka^a, Kenji Kobayashi^b, Michio Hori^b, Koji Nakanishi^c, Toshiaki Ohta^c

^a(株)東レリサーチセンター, ^b大同大学, ^c立命館大学 SR センター

^aToray Research Center, Inc., ^bDaido University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

固体高分子形燃料電池(PEFC)の発電に使用する水素や空気に含まれる不純物、特に硫黄成分による被毒は低濃度でも触媒活性および電池性能の低下を引き起こすことが知られている。被毒した触媒中での硫黄成分の化学状態を調べるため、カソード側に SO₂ を混入させたカソード被毒後の触媒について S K 端 XAFS 測定を行った。測定の結果、カソード側ではスルホン酸由来および硫酸塩由来のピークを確認した。一方、アノード側ではそれらに加えて硫化物由来のピークを確認した。

In order to investigate the chemical state of sulfur on Pt-supported catalysts for polymer electrode fuel cells (PEFC) with SO₂ poisoning, S K-edge XAFS spectra were measured for the catalysts after poisoning the cathode by SO₂. As results, the peak assigned to the sulfone and sulfate was observed on the cathode side. On the other hands, in addition to them, the peak assigned to the sulfide was observed on the anode side.

Keywords: PEFC, SO₂ poisoning, S K-edge XAFS spectra

背景と研究目的: 固体高分子形燃料電池(PEFC)はアノード側に水素を、カソード側に空気を使用するが、それらガス中に含まれる不純物の中にはPEFCの性能を低下させるものがある。中でも、改質ガスや自然環境中に含有の可能性が懸念される硫黄被毒は低濃度でも触媒活性および電池特性の低下を引き起こすことが知られている。しかし被毒した硫黄成分がどのような化学状態で触媒に吸着・結合しているかを明らかにした研究例は少ない。これは、一般的に使用されている電解質膜にはスルホン酸が含まれており、一方、被毒した硫黄成分は低濃度であるため、種々の分析法においても、多成分であるスルホン酸由来の硫黄成分と、微量な被毒由来の硫黄成分を切り分けるのが困難なためと考えられる。

本研究では、硫黄被毒した燃料電池電極触媒上での硫黄の化学状態を明らかにするため、S K 端 XAFS 分析を実施した。

実験: MEAの被毒試料は以下の方法により作成した。カソード極、アノード極共に白金触媒を、電解質膜にはパーフルオロスルホン酸系電解質膜を用いた。カソード側に空気、アノード側には水素を流入し、セル温度80℃、加湿温度65℃にて0.2 A/cm²のブランク発電

後、カソード側に2.27 ppmのSO₂を混入した。カソード側へのSO₂混入後、カソード被毒およびクロスリークによるセル電圧の低下が認められたため、任意の運転時間の後、カソード側、アノード側共に窒素に変更し、発電出来なくなった時点で運転を終了した。MEAから触媒層のみを掻き取り、測定に供した。なお、上記の運転条件にて4種類のMEAについて、それぞれカソード側・アノード側の両方を測定した。詳細を以下に記す。

- ① ブランク発電終了後(以降、アノード側を「Ca被毒(ブランクAn1)」、カソード側を「Ca被毒(ブランクCa1)」と記述)
- ② カソード被毒後(以降、アノード側を「Ca被毒(An2)」、カソード側を「Ca被毒(Ca2)」と記述)
- ③ クロスリーク直前(以降、アノード側を「Ca被毒(An3)」、カソード側を「Ca被毒(Ca3)」と記述)
- ④ クロスリーク後(以降、アノード側を「Ca被毒(An4)」、カソード側を「Ca被毒(Ca4)」と記述)

S K 端 XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL10 にて、蛍光収量法にて実施した。

結果および考察： Fig. 1 にカソード被毒におけるアノード側触媒のS K端XANESスペクトルを示す。Fig. 1 より、Ca被毒(ブランクAn1)では2480 eV付近に電解質成分であるスルホン酸由来のピークが認められる。一方、その他の3試料では2481 eV付近に幅の広いピークが認められる。これはスルホン酸由来および硫酸塩由来のピークが重複しているためと推察される。また、一部の試料で2471 eV付近で強度の増加が認められる。Fig. 2 に2471 eV付近を拡大した図を示す。Fig. 2 より、Ca被毒(An3)およびCa被毒(An4)にて、2471 eV付近に肩構造が認められる。この肩構造は、別途測定した硫黄の標準試料の結果およびPt L_3 端XAFS結果などより、白金と硫黄の硫化物であると考えられる。このアノード側での硫化物の生成は、カソード側に混入した SO_2 がクロスリークによりアノード側にも混入したためと推察される。

Fig. 3 にカソード被毒におけるカソード側触媒のS K端XANESスペクトルを示す。Fig. 3 より、Ca被毒(ブランクCa1)では2480 eV付近にスルホン酸由来のピークが認められ、その他の試料では2481 eV付近にスルホン酸由来および硫酸塩由来のピークの重複が認められる。これらのピークについては、アノード側触媒の結果と同様である。2471 eV付近を拡大したFig. 4 より、カソード側触媒では全試料で、アノード側触媒で認められた硫化物由来の肩構造は認められなかった。

以上の結果より、 SO_2 をカソード側に混入させる被毒運転では、アノード側では電解質成分であるスルホン酸由来および硫酸塩由来のピークに加えて、硫化物由来と推察されるピークが認められた。一方、カソード側ではスルホン酸由来および硫酸塩由来のピークのみが認められた。今後、運転条件違い、触媒担持金属違いなどの実験を進めて、硫黄被毒のメカニズム解明を進める予定である。

謝辞

本研究の成果の一部は NEDO 定置用プロジェクトにより得られたものです。関係各位に感謝致します。

学会発表

[1] 辻淳一、大塚祐二、小林健二、堀美知郎, 電気化学会第79回大会, 3P14 (2012) (口頭発表).

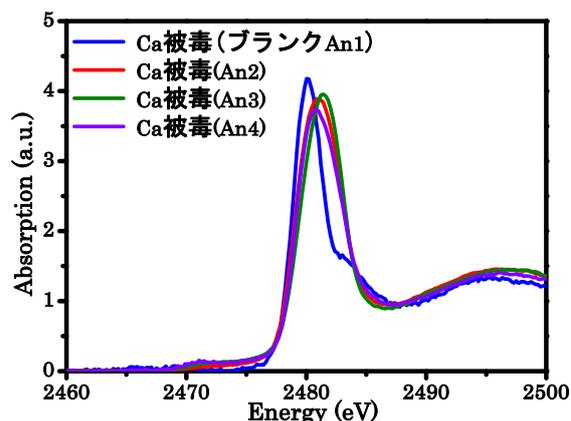


Fig. 1. S K-edge XANES spectra of the anode side.

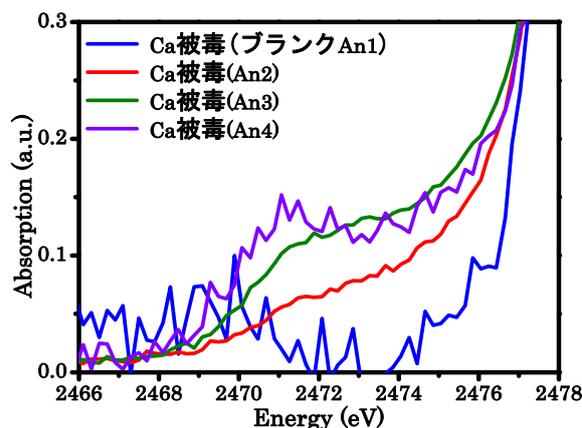


Fig. 2. S K-edge XANES spectra of the anode side.

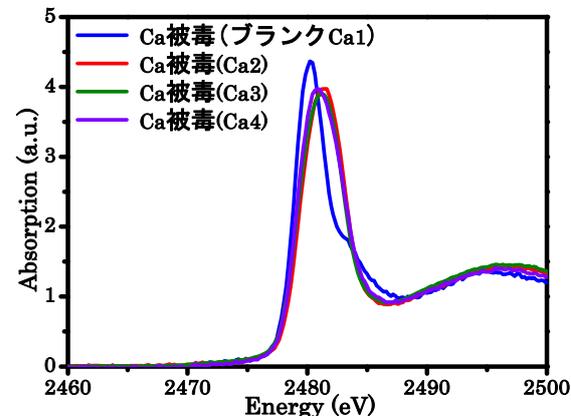


Fig. 3. S K-edge XANES spectra of the cathode side.

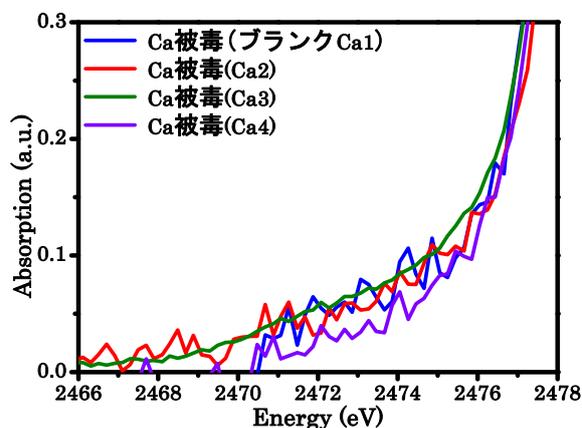


Fig. 4. S K-edge XANES spectra of the cathode side.