

R1221

## 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 SO<sub>2</sub> poisoning

辻 淳一<sup>a</sup>, 国須正洋<sup>a</sup>, 藤田学<sup>a</sup>, 大塚 祐二<sup>a</sup>, 小林 健二<sup>b</sup>, 堀 美知郎<sup>b</sup>, 与儀千尋<sup>c</sup>, 小川雅裕<sup>c</sup>,  
太田 俊明<sup>c</sup>

Junichi Tsuji<sup>a</sup>, Masahiro Kunisu<sup>a</sup>, Manabu Fujita<sup>a</sup>, Yuji Otsuka<sup>a</sup>, Kenji Kobayashi<sup>b</sup>, Michio Hori<sup>b</sup>,  
Chihiro Yogi<sup>c</sup>, Masahiro Ogawa<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

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

<sup>a</sup>Toray Research Center, Inc., <sup>b</sup>Daido University, <sup>c</sup>The 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、Pt 触媒および Pt-Ru 触媒を使用した MEA について、アノード側に SO<sub>2</sub> を混入させた被毒運転および回復運転後の触媒について S K 端 XAFS 測定を行った。測定の結果、被毒により確認された硫化物由来のピークが、回復運転により消失したことを確認した。

In order to investigate the chemical state of sulfur on Pt-supported catalysts for polymer electrode fuel cells (PEFC) with SO<sub>2</sub> poisoning, S K-edge XAFS spectra were measured for the Pt catalyst and Pt-Ru catalyst after poisoning the anode by SO<sub>2</sub> and performing the recovery operation. As results, the peak assigning to the sulfide was observed with the Pt catalyst and the Pt-Ru catalyst with SO<sub>2</sub> poisoning. After performing the recovery operation, the peak assigning to the sulfide disappeared with both catalysts.

**Keywords:** PEFC, SO<sub>2</sub> poisoning, Pt catalyst, Pt-Ru catalyst, 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。また、回復運転措置を施すことにより、性能が回復することも知られている。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、アノード側からの SO<sub>2</sub> による被毒運転後および回復運転後の MEA について、硫黄の化学状態を明らかにするため、S K 端 XAFS 分析を立命館大学 SR センター-BL-10 にて実施した。

**実験:** MEAの被毒試料および回復運転後試料は以下の方法により作成した。パーフルオロスルホン酸系電解質膜を用い、担持触媒金属種の異なる2種類のMEAを作製した。一つは、アノード・カソード側共にPt触媒とした。もう一つは、アノード側にPt-Ru触媒、カソード側にPt-Co触媒を使用した。セル温度80°C、加湿温度65°Cにて0.2 A/cm<sup>2</sup> 24時間のブランク発電後、アノード側に数ppmのSO<sub>2</sub>を混入した。被毒によるセル電圧低下後、停止措置としてアノード・カソ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、被毒試料とした。一方、ブランク発電・SO<sub>2</sub>混入によるセル電圧低下後、回復運転措置として、カソード側から0.08V ~ 1.2VのCV測定を3回行った後、アノード側も0.08V ~ 1.2VのCV測定を3回行った。セル電圧の回復を確認後、停止措置を施し、被毒回復試料とした。

**結果、および、考察:** Fig. 1にPt-Ru触媒でのブランク運転後、およびSO<sub>2</sub>によるアノード側被毒運転後のS K端XANESスペクトルを

示す。ブランク運転では、電解質に含まれるスルホン酸由来( $-\text{SO}_3\text{H}$ )の硫黄成分が主成分である。一方、被毒運転では、2481eV付近のピークが幅広く、スルホン酸由来に加えて、硫酸塩由来( $-\text{SO}_4^{2-}$ )のピークが重複していると考えられる。更に、2472eV付近に硫化物由来と推察されるピークが認められる。被毒運転後に硫化物のピークが認められるのはPt触媒での変化と同様である。別途測定したPt  $L_3$  端XANESスペクトルの結果などと併せて考察すると、Pt-Ru触媒においても $\text{SO}_2$ による被毒運転により、担持金属由来の硫化物が生成したと考えられる。

Fig. 2 に Pt 触媒でのブランク運転、被毒運転、被毒回復運転の S  $K$  端 XANES スペクトルを、Fig. 3 に Pt-Ru 触媒での同様の運転におけるスペクトルを、それぞれ示す。Fig. 2 および Fig. 3 より、2472eV 付近に着目すると、どちらも被毒運転により、硫化物由来と推察されるピークが認められる。しかしながら、被毒回復運転ではそのピークは認められない。これより、Pt 触媒、Pt-Ru 触媒ともに、被毒運転により生成した担持金属由来の硫化物は、被毒回復運転により消失したと考えられる。この結果は、Pt 触媒、Pt-Ru 触媒ともに担持金属と硫黄の結合による硫化物の生成が、セル電圧低下の要因であることを示唆していると推察される。

### 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、国須正洋、藤田学、大塚祐二、小林健二、堀美知郎、阿部仁、仁谷浩明、丹羽尉博、西野潤一、与儀千尋、小川雅裕、太田俊明、電気化学会第 80 回大会、3C18 (2013) (口頭発表)。

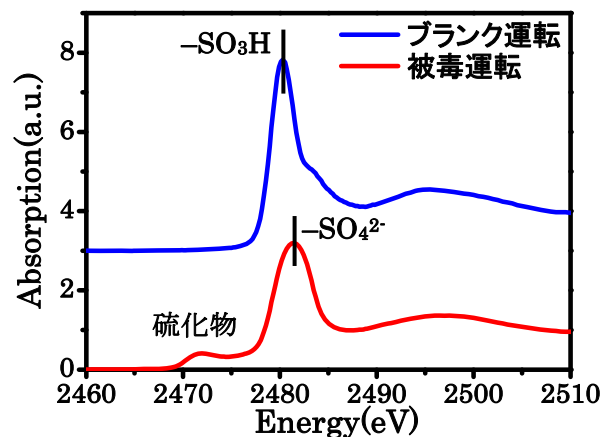


Fig. 1. S  $K$ -edge XANES spectra of Pt-Ru catalysts.

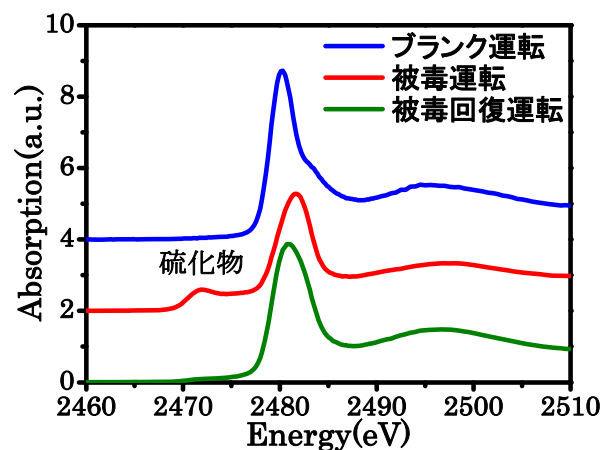


Fig. 2. S  $K$ -edge XANES spectra of Pt catalysts.

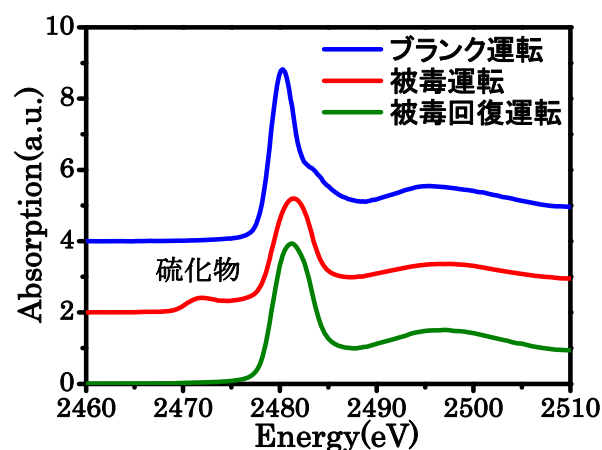


Fig. 3. S  $K$ -edge XANES spectra of Pt-Ru catalysts.