

*Operando* S-K XANES を用いた湿度変化による固体高分子形燃料電池中の  
Nafion のスルホン酸基の化学状態の研究  
*Operando* S-K XANES study on chemical state of sulfonic acid group of Nafion in  
PEFC due to humidity change

伊勢川和久<sup>1</sup>, 金 垚賢<sup>1</sup>, 吉田 真明<sup>1</sup>, 近藤 寛<sup>1</sup>

<sup>1</sup>慶應義塾大学理工学部化学科, 〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

Kazuhiisa ISEGAWA<sup>1</sup>, Daehyun KIM<sup>1</sup>, Masaaki YOSHIDA<sup>1</sup>, Hiroshi KONDOH<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Keio University, Yokohama, 223-8522, Japan

## 1 はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC)は電解質 Nafion が固体で運転温度が 100°C 程度と扱いやすく, 燃料電池車やエネファームとして一般への普及が進められている. PEFC の Pt 触媒については EXAFS[1]や顕微鏡[2]により運転中の化学状態の変化や劣化機構などが明らかになっている. Nafion についても Pt 触媒との相互作用[3]や OH ラジカルによる分解[4]などの研究はされているが, XANES のような元素選択的な手法でその場観測した例は少ない. そこで本研究では S-K XANES により Nafion の持つスルホン酸基の発電中の化学状態の観測を試みた.

## 2 実験

燃料電池触媒には ElectroChem 社の FC05-MEA を使用した. Nafion-212 の両面に 20wt.% の Pt/C が 1 mg/cm<sup>2</sup> Pt 塗布されている標準的な触媒である. 蛍光 XANES 測定用燃料電池セルのアノードに純水素 30 mL/min, カソードに純ヘリウム 30 mL/min を供給した. 発電時にはカソードに O<sub>2</sub>: He = 1: 4 で全圧 30 mL/min のガスを供給した. 供給するガスの露点とセルの温度によって触媒の湿度を定義した. 全ての実験は KEK PF BL-11B で行った.

## 3 結果および考察

図 1 A は発電中に触媒を乾燥させる実験をアノードから観測した *operando* S-K XANES である. 同 B は肩とメインの強度比を取ったものである. 乾燥するとこの強度が下がるという傾向はスルホン酸の脱水, プロトン化に対応している[5]. 同 C は Pt 吸着硫黄のピーク位置の強度変化であり, 水素によりスルホン酸が還元されて Pt 吸着硫黄が不可逆に生成することを示している. 同様の実験をカソードから観察した場合 Pt 吸着硫黄は生成しないことが分かった.

酸素を流していない場合乾燥状態で Pt 吸着硫黄は両極に生成することがわかっている. そこで, 酸素を流さないで十分に乾燥させてから発電開始する実験を行った. 肩とメインの強度比については図 1 と同じ傾向を示した. さらに, 発電開始するとカソードのみ Pt 吸着硫黄が減少した. これは Pt 吸着硫黄

が酸素により硫酸などに酸化されて発電で生成した水によって洗い流されたためだと考えられる.

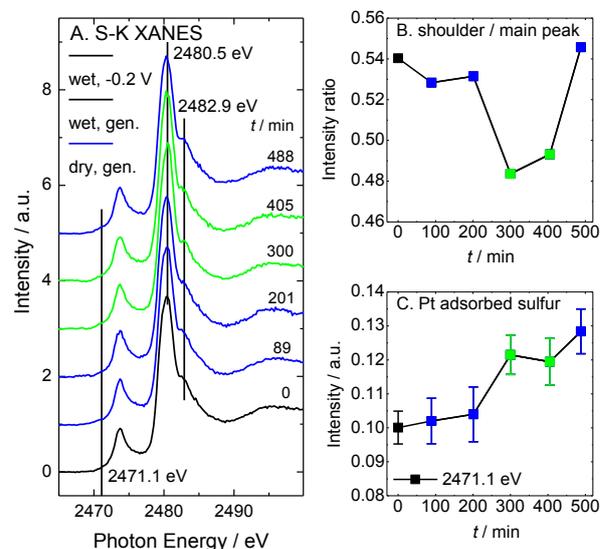


図 1 : 発電中に触媒の湿度を変えたときの S-K XANES. A. ポストエッジで規格化したスペクトル, B. 肩構造とメインピークの強度比, C. 2471.1 eV の強度変化.

## 4 まとめ

蛍光 XANES 測定用燃料電池セルを開発し, 運転中の燃料電池内の Nafion の S-K XANES を初めて測定した.

*In situ* 実験により乾燥状態では Pt 吸着硫黄が生成することが分かっており, 発電時の活性低下することが予測されていた. 実際アノードでは不可逆に Pt 吸着硫黄が増加したが, 一方でカソードでは発電時に酸素によって Pt 吸着硫黄が酸化されて取り除かれてある程度触媒が再生することが分かった.

## 参考文献

- [1] Sekizawa, O.; *et al. ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3631.
- [2] Yu, Y.; *et al. Nano Lett.* **2012**, *12*, 4417.
- [3] Hanawa, H.; *et al. J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21401.
- [4] Kurniawan, D.; *et al. Microchem. J.* **2013**, *106*, 384.
- [5] Isegawa, K.; *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 25183.

\* k-isegawa@chem.keio.ac.jp