

固体高分子形燃料電池用白金担持カーボン触媒の硫黄被毒機構解析^{*1}

Analysis of Sulfur-Poisoning Mechanism of Pt/C Catalyst for PEFC

今村 大地^{*2}

Daichi IMAMURA

Abstract

The Pt/C catalyst of polymer electrolyte fuel cells was poisoned by 5ppm of hydrogen sulfide for 5 hours at potentials of 0V, 0.3V, 0.6V and 0.9V vs. RHE, and the catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis. Only diffraction peaks of Pt, carbon, and ionomer were observed in all samples, and the crystallite size of Pt was about the same after poisoning. In the XPS and XAFS analyses, accumulation of sulfur species on Pt/C catalyst and oxidation of Pt were observed in the samples poisoned at 0.3V and 0.6V.

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は高効率の自動車用動力源として期待され、実用化に向けた研究開発が盛んに行われている。PEFCでは酸化剤ガスとして空気を、燃料として水素を使用するが、空気中に含まれる微量成分や水素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ことが知られている^{1), 2)}。中でも硫化水素や二酸化硫黄などの硫黄化合物は、燃料電池の性能を大きく低下させ、その後の初期性能までの回復が困難であることが報告されているが^{3)~6)}、性能低下機構の詳細については十分に解明されているとは言えない。本論文では、PEFC用白金担持カーボン触媒 (Pt/C) の硫黄被毒機構について、X線回折法 (XRD)、X線光電子分光法 (XPS)、X線吸収微細構造解析法 (XAFS) により解析を行った結果を報告する。

2. 実験

2.1 硫化水素による被毒条件

実験には当研究所で作製した膜/電極接合体 (MEA) を用いた。電極触媒にはTEC10V50E (田中貴金属工業) を、電解質膜にはNafion[®]112 (Dupont) を使用した。転写シート上に触媒ペーストを塗布し乾燥させた後、電解質膜に熱圧着してMEAとした。

触媒担持量は両極共0.5 mg-Pt/cm²とした。ガス拡散層にはTGP-H060 (東レ) を使用した。

硫化水素による被毒処理条件をTable 1に示す。作製したMEAをJARI標準セルに組み込み、初期性能安定化のためのBreak-in処理を行った後、カソードに硫化水素を5ppm含むガスを5時間供給した。なお硫化水素の供給前後には、1時間ずつバランスガスのみを供給した。バランスガスには純窒素、または酸素を21%含む模擬空気の2種類を用いた。アノードには純水素を供給し、対極および参照極として使用した。純窒素バランスガスの場合にはsolartron社製電気化学測定ユニット (SI1280B) を用いて各設定電位に制御した。酸素21%を含むバランスガスの場合には、エヌエフ回路設計ブロック社製燃料電池発電特性分析器 (As-510-4) を用い、各設定電位において定電位運転モードでの発電を行った。硫化水素処理後、カソード触媒を採取して各解析に使用した。各解析のリファレンスとして、Break-in処理のみ実施した試料を使用した。

Table 1 Condition of H₂S treatment

Balance gas composition	pure N ₂	N ₂ + O ₂ (21%)
H ₂ S concentration	5ppm	
Duration	5h	
Potential vs. RHE	0V, 0.3V, 0.6V, 0.9V	0.3V, 0.6V, 0.9V
Cell temperature	80 °C	
Flow rate	1037 ml/min	
Dew point	70 °C	

*1 原稿受理 2008年6月21日

*2 (財)日本自動車研究所 FC・EVセンター 博士 (工学)

2.2 XRD

採取した試料をシリコン無反射板試料ホルダに固定し、リガク製のX線回折装置RINT-1000にて測定を行った。

2.3 XPS

測定にはPHI製のQuantera SXMを使用した。硫黄の状態を分析するにあたって、固体高分子電解質由来のスルホ基が妨害となる。また固体高分子電解質由来のスルホ基はX線照射により脱離することが知られている。本測定では、各試料とも70分間のX線照射を行いスルホ基由来の硫黄分を減少させた後、XPS測定を実施した。

2.4 XAFS

XAFS測定は、PtのL₃吸収端およびSのK吸収端についておこなった。PtのL₃吸収端については、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設のビームラインBL12Cを使用し、透過法で測定をおこなった。SのK吸収端については、立命館大学小型放射光施設の実験ステーションBL4を使用し、電子収量法で測定をおこなった。なお、XAFS測定は純窒素バランスで処理した試料についてのみ実施した。

3. 結果と考察

3.1 XRD

純窒素バランスガス、および模擬空気バランスガスで処理した試料のXRDパターンをFig. 1, Fig. 2にそれぞれ示す。Ptのピーク位置や形状に有意な変化は見られず、Pt粒子は初期構造をほぼ保持していることが分かった。なお、 $2\theta = 17^\circ$ 近傍および 25° 近傍のブロードなピークは、それぞれ触媒層中に含まれるイオノマー、およびカーボン由来のものである。硫化水素で処理したことによる新たな回折ピークは確認できなかった。Ptの回折ピークの半値幅から、シェラー式により結晶子サイズを見積もった。代表例として(220)面の回折ピークから見積もった結晶子サイズと電位の関係をFig. 3に示す。H₂S処理の有無や電位によらず、結晶子径は3.5nm~3.7nmでほぼ一定であった。他のピークでも同様の傾向であった。以上の結果から、H₂S被毒後もPt粒子は初期の金属状態を保持しており、表面に硫黄成分が吸着していたとしても、

それらは回折ピークを発生させるような周期構造は有していないといえる。

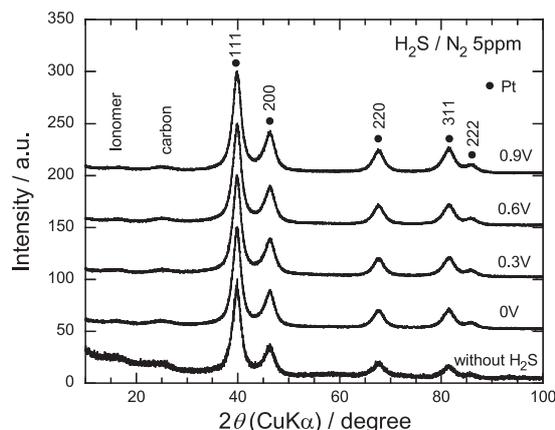


Fig. 1 XRD patterns of Pt/C catalyst poisoned by H₂S/N₂ at the different potentials

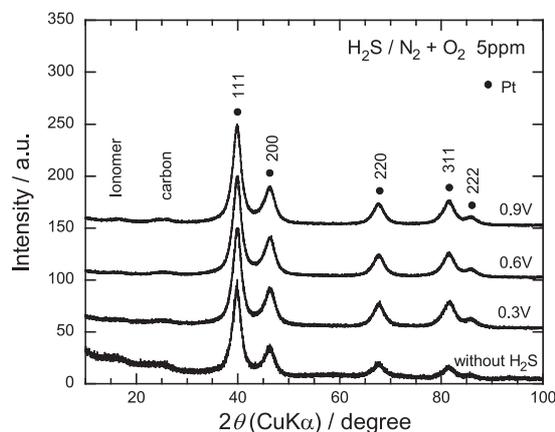


Fig. 2 XRD patterns of Pt/C catalyst poisoned by H₂S/(N₂+O₂) at the different potentials

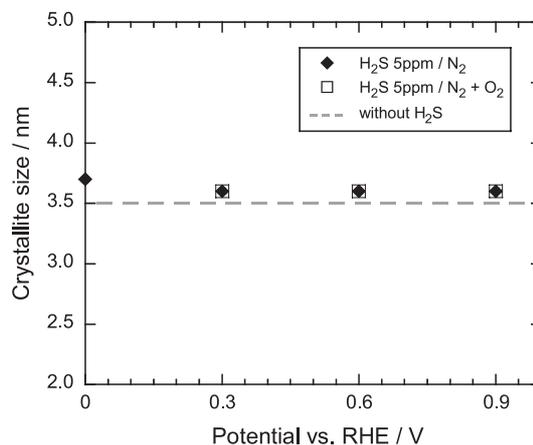


Fig. 3 Effect of H₂S treatment on crystallite size of Pt

3.2 XPS

H₂S処理試料のS 2p電子のXPSスペクトル変化をFig. 4およびFig. 5に示す。純窒素バランスガス (Fig. 4) と模擬空気バランスガス (Fig. 5) において同様の傾向が観察された。いずれの電位においてもスルホ基由来の168eV近傍のピークが主成分であったが、0.3Vおよび0.6Vで処理した試料において、S-SまたはC-S成分の存在を示す163~164eVのピークが観察された。162eV付近に現れる硫化物イオン(S²⁻)のピークが重なっている可能性もあるが、S/Nが悪く明確には確認できなかった。

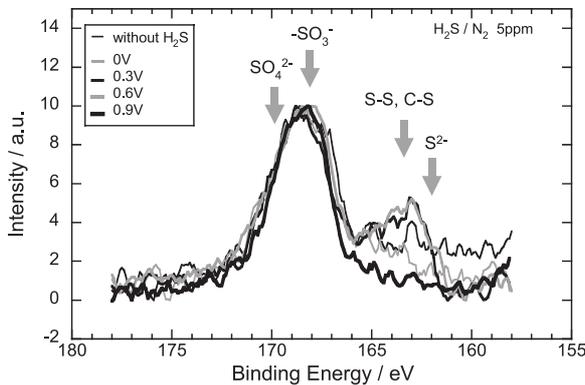


Fig. 4 S 2p XPS spectra of Pt/C catalyst poisoned by H₂S/N₂ at the different potentials

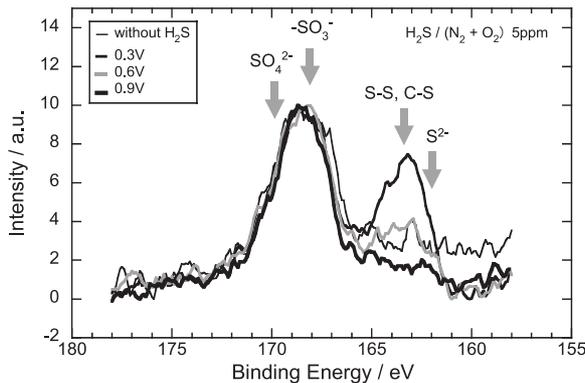


Fig. 5 S 2p XPS spectra of Pt/C catalyst poisoned by H₂S/N₂+O₂ at the different potentials

Pt 4f電子のXPSスペクトルをFig. 6およびFig. 7に示す。XRDでの解析結果と同様に、すべての試料において白金は主に金属状態で存在していることがXPS解析からも確認された。ただし、Fig. 7の0.3V被毒試料については、Pt²⁺の存在を示唆する高エネルギー側のテールの膨らみ⁷⁾が観察された。つまり、この試料ではH₂Sでの処理によりPtの酸化

(硫化物等の生成)がわずかに進行していることが示唆される。

これまでの当研究所での研究においても、燃料中の硫黄化合物によるPEFCの性能低下は、開回路(燃料極は~0V vs. RHE)での保持により硫黄分が還元的に(H₂Sとして)脱離することで回復し⁴⁾、空気中の場合には高電位処理(電位サイクルや開回路保持)により硫黄分を酸化させることで回復する⁶⁾ことがわかっている。XPSでの解析結果もこれを裏付けるものであり、0Vや0.9Vでは硫黄分の蓄積は少なく、その間の電位領域で硫黄被毒が進行しやすいことが確認された。

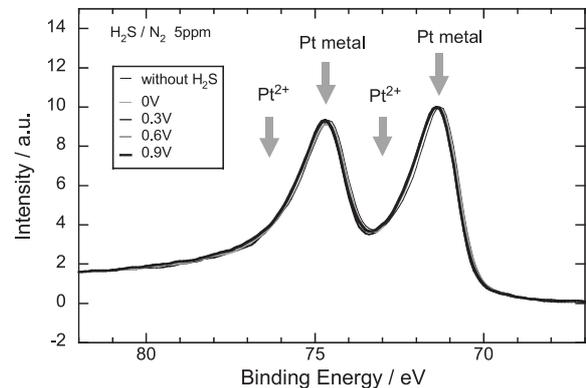


Fig. 6 Pt 4f XPS spectra of Pt/C catalyst poisoned by H₂S/N₂ at the different potentials

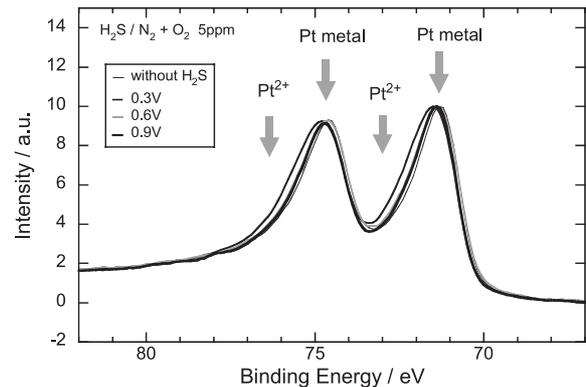


Fig. 7 Pt 4f XPS spectra of Pt/C catalyst poisoned by H₂S/N₂+O₂ at the different potentials

3.3 XAFS

XAFSのうち、吸収端近傍に現れるスペクトルはXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼ばれる。SのK吸収端のXANESスペクトルをFig. 8に示す。0.6V処理以外の試料では、2480eV付近の-SO₃²⁻やSO₄²⁻の存在を示すピークが主成分

であることがわかった. 0.6V処理試料のみ全体の形状が異なっており, Sの化学状態が他と異なっている可能性があるが, 詳細は不明である. また, 0.3V処理試料では2470eV付近に明確なショルダー構造が見られたことから, S-Sまたは S^{2-} の存在が示唆される.

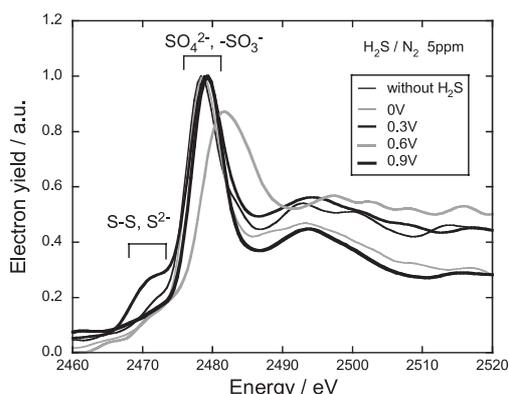


Fig. 8 S K-edge XANES spectra of Pt/C catalyst poisoned by H_2S/N_2 at the different potentials

Ptの L_3 吸収端のXANESスペクトルをFig. 9に示す. Ptの L_3 吸収端の吸収強度は, 5d軌道内の空孔数が大きくなる(酸化が進行する)と大きくなる(酸化が進行する)ことが報告されている⁸⁾. Fig.9においてもわずかながら, 0.3Vおよび0.6V処理試料において, 未処理試料に比較して吸収強度の増大が観察された. つまり, この電位領域では白金の酸化(硫化物等の生成)がわずかに起こっていることが示唆される.

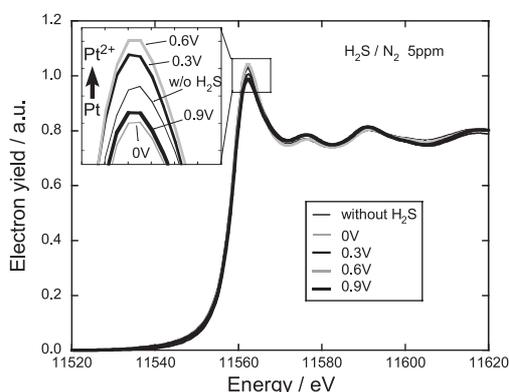


Fig. 9 Pt L_3 -edge XANES spectra of Pt/C catalyst poisoned by H_2S/N_2 at the different potentials

4. まとめと今後の展望

白金担持カーボン触媒の硫黄被毒に及ぼす電位の影響について解析を行った. XRDでの解析からは, 硫黄被毒後も白金, カーボン, アイオノマー以外の回折ピークは観察されず, 白金粒子はバルクとしては初期の金属状態を保持していることがわかった. XPSおよびXAFSでの解析から, 0.3Vおよび0.6Vで H_2S 処理した試料では硫黄成分(S-S, C-S, S^{2-})の蓄積と白金の酸化($Pt \rightarrow Pt^{2+}$)の進行が観察された. 一方0Vおよび0.9Vで被毒させた試料では H_2S 処理前後での顕著な変化は観察されなかった. 0Vでは還元的に, 0.9Vでは酸化的に硫黄成分が脱離しているためと考えられる.

今後は, イオノマーやカーボンを含まないモデル触媒電極を用いた吸着硫黄成分の詳細な解析や, *in situ*でのXAFS解析等により, 硫黄成分による白金触媒の被毒機構および被毒回復手法についてさらに検討を進めていきたい.

謝 辞

本研究は, (独)新エネルギー産業技術総合開発機構の委託により当研究所が実施した「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発事業/基礎的・共通の課題に関する技術開発/固体高分子形燃料電池セルの劣化メカニズム解析と余寿命評価手法の開発」事業の一部である. 関係各位に感謝する.

なお本研究の中で, 硫化水素による被毒処理実験はWDB(株)の山口映理子氏に, MEAの作製は当研究所の橋正好行および吉村 昇に協力いただき実施した. ここに深く感謝する.

参考文献

- 1) 平成14年度NEDO成果報告書「定置用固体高分子形燃料電池システム普及基盤整備」, (財)日本ガス協会 (2003)
- 2) F. Knights et al. : 2005 Fuel Cell Seminar abstracts 493 (2005)
- 3) R. Mohtadi et al. : J. Power Sources, 138, p.216-225 (2004)
- 4) 今村大地ほか: 2006年電気化学秋季大会要旨集, 2C07 (2006)
- 5) R. Mohtadi et al. : Applied Catalysis B : Environmental 56, p.37-42 (2005)
- 6) 今村大地: 空気中に含まれる硫黄化合物のPEFC性能に及ぼす影響, 自動車研究, Vol29, No.6, p.255-258 (2007)
- 7) 高須芳雄, 吉武 優, 石原達己編, 燃料電池の解析手法, 化学同人, p.53 (2005)
- 8) SPring-8触媒評価研究会編, SPring-8の高輝度放射光を利用した先端触媒開発, NTS, p.386 (2006)