

発表No.A-71

**燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた  
共通課題解決型産学官連携研究開発事業/  
共通課題解決型基盤技術開発/  
硫黄化合物等の吸着脱離メカニズム解明と被毒予防・回復技術開発**

**増田卓也**  
**国立研究開発法人物質・材料研究機構**  
**2022年7月29日**

連絡先：  
国立研究開発法人物質・材料研究機構  
(masuda.takuya@nims.go.jp)

## 1. 期間

開始 : (西暦) 2020年7月  
終了 (予定) : (西暦) 2024年3月

## 2. 最終目標

- ① 既存および新規の電極触媒への硫黄化合物等の吸着・脱離挙動の理解に基づき、車載上で適用可能な被毒予防・回復のための運転モードを立案する。
- ② 白金に比肩する触媒活性を示し、かつ硫黄被毒耐性に優れた電極触媒を提案する。

以上、二つの目標を達成して、硫黄被毒による不可逆的な出力低下割合を“ゼロ”にする見通しを得る。

## 3. 成果・進捗概要

- ① 白金単結晶(111)、(110)および(100)表面における硫黄吸着・脱離挙動を解明  
(111)・(110)と比較して(100)では硫黄種の酸化脱離が起こりにくい (=被毒回復しにくい)  
【指針】(111)・(110)リッチ触媒あるいは(100)フリー触媒は硫黄被毒への耐性に優れる
- ② 白金表面を添加物で修飾することにより硫黄種の酸化脱離が負電位シフト (酸化分解の促進)  
硫黄種と同時に添加物も脱離するが、電位・雰囲気制御により容易に再修飾可

**特許出願中**

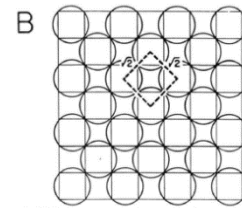
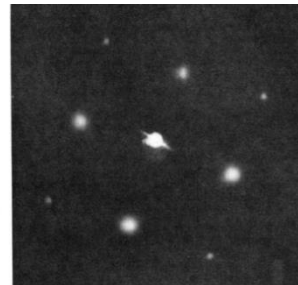
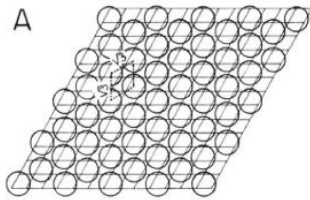
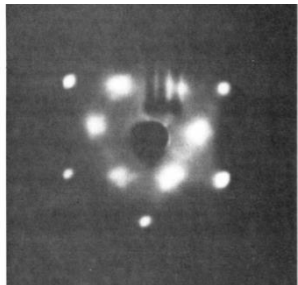
【指針】添加物修飾・硫黄種吸着と、両者の競争的脱離の繰り返しにより持続的に被毒抑制

## 背景と目的

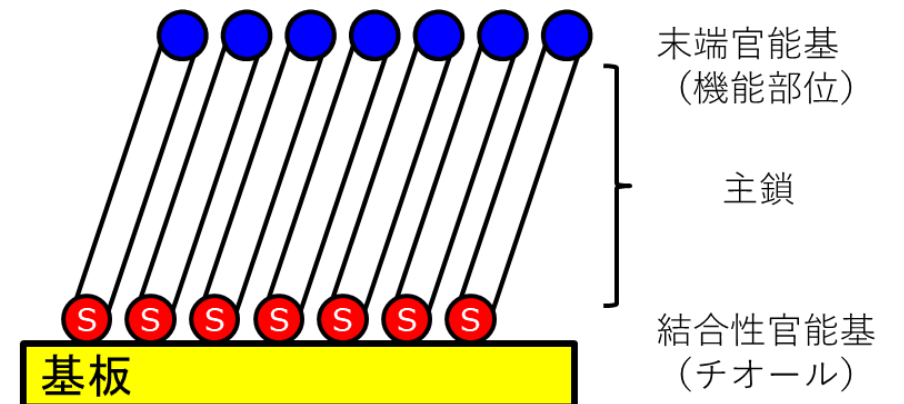
- 燃料電池自動車が市場に導入され、さらなる普及に向けて解決すべき新しい課題が顕在化
  - 温泉・火山地区・大気汚染地域にて大気中に含まれる硫黄種の白金表面への吸着
    - 補器の利用、過剰な触媒の使用⇒高コスト化
  - 水素に含まれる硫黄種の白金表面への吸着
    - 水素品質規格（ISO14687:2019）における高水準化（許容濃度4ppb）⇒高コスト化

## ■ 硫黄種の吸着・分解・脱離挙動に基づく、被毒予防・回復技術が不可欠

- 1970-1980年代：金属表面における硫黄の吸着構造に関する基礎的研究
- 1990-2000年代：硫黄と貴金属表面の高い親和力を積極的に利用した表面物性制御に関する研究

LEED at Pt(111) and Pt(100) treated in Na<sub>2</sub>S aq.

## Self-assembled Monolayer (SAM)



# 1. 事業の位置付け・必要性

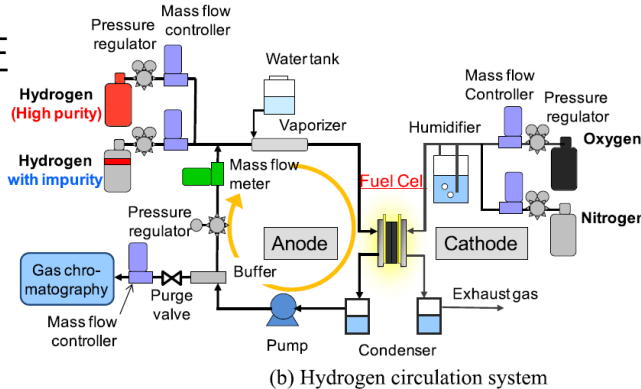
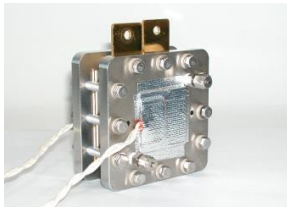
# 【硫黄種による白金触媒の被毒に対する予防・回復技術の開発】

【目標】：被毒を抑制する（予防）・分解を促進する（回復）運転モードを立案

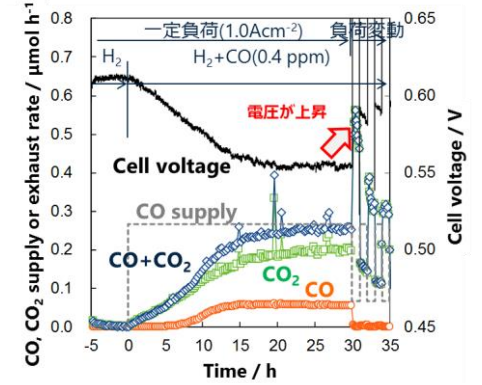
メーカーと緊密に連携：定期的に関係者を招いた進捗報告会  
三者（NIMS・JARI・メーカー）の連携によって基礎的知見を使える技術に



JARIセルを利用した実証



(b) Hydrogen circulation system

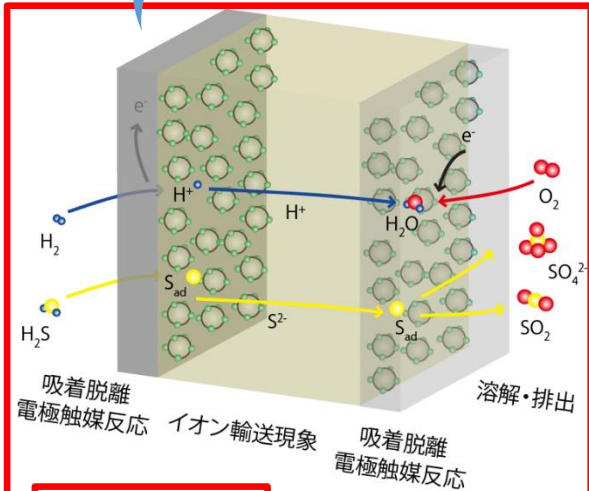


高感度ガス分析により物質収支を把握

## 【研究開発の概要】

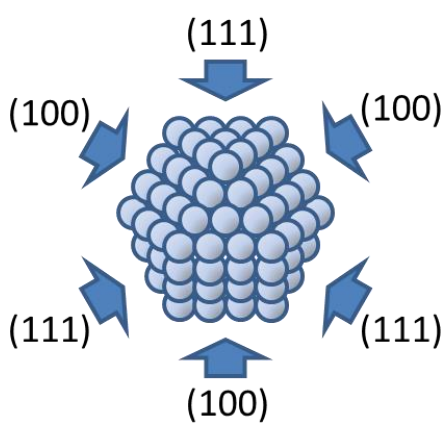


白金粒子触媒の各面方位における硫黄種の吸着・脱離現象を解明

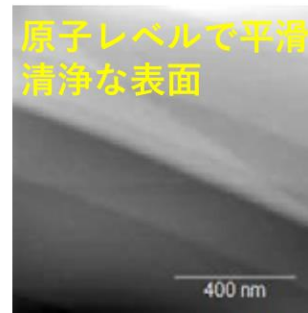


研究対象

白金ナノ粒子触媒

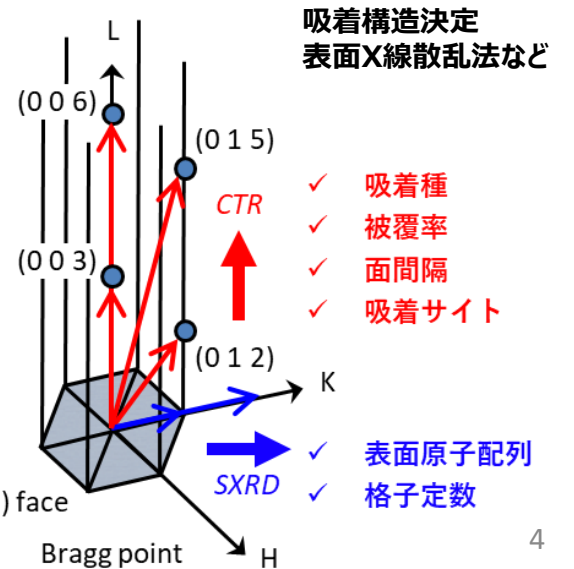
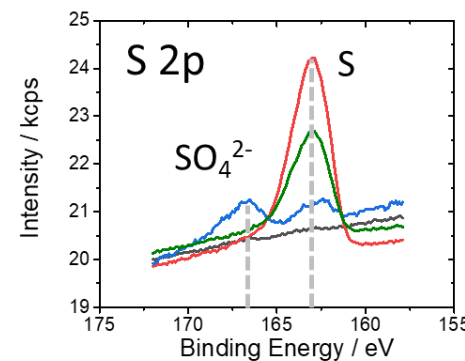


表面ナノ構造観察  
走査型プローブ顕微鏡など



単結晶電極を用いて反応機序を面方位ごとに分解して理解

化学状態分析  
X線光電子分光法など  
e.g.  $S_{ad}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_2$ ,  $SO_4^{2-}$



- ✓ 吸着種
- ✓ 被覆率
- ✓ 面間隔
- ✓ 吸着サイト

- ✓ 表面原子配列
- ✓ 格子定数

## 2. 研究開発マネジメントについて【硫黄種による白金触媒の被毒に対する予防・回復技術の開発】

### ■ 研究開発の目標

研究開発テーマ 研究機関	中間目標（2022年度6月）	最終目標（2024年度）
<p>開発項目A</p> <p>被毒予防・回復技術確立のための硫黄吸着・分解・脱離過程の解明</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■白金系モデル触媒への硫黄種の吸着・分解・脱離メカニズムを明らかにし、燃料電池MEAで有効な硫黄被毒回復の要素技術を立案する。</li> <li>■これに基づいて立案された予防・回復技術を「電極／電解質水溶液系」において実証する。</li> <li>■この技術により、硫黄被毒による電圧への影響を“半減”させる見通しを得る。</li> </ul>	<p>既存および新規の電極触媒への硫黄化合物等の吸着・脱離挙動の理解に基づき、車載上で適用可能な被毒予防・回復のための運転モードを立案する。</p>
物質・材料研究機構		
<p>開発項目B</p> <p>燃料電池セルにおける硫黄被毒挙動の解明と回復技術の開発</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■白金系触媒への硫黄化合物の吸着・分解・脱離メカニズムを明らかにし、燃料電池MEAで有効な硫黄被毒回復技術を立案する。</li> <li>■この技術により、硫黄被毒による電圧への影響を“半減”させる見通しを得る。</li> </ul>	<p>白金に比肩する触媒活性を示し、かつ硫黄被毒耐性に優れた電極触媒を提案した上で、新材料に合わせて車載上で適用可能な被毒回復技術を最適化する。</p>
日本自動車研究所		

こうした二つの最終目標を達成して、硫黄被毒による不可逆的な出力低下割合を“ゼロ”にする見通しを得る。

## 2. 研究開発マネジメントについて【硫黄種による白金触媒の被毒に対する予防・回復技術の開発】

### ■ 目標設定の考え方

- 現在の最終目標が設定された背景、産業界等のニーズに対して、研究開発目標レベルの妥当性
- ◆ 2030年以降、航続距離800 km以上、最大出力密度6 kW/L以上、最大負荷点0.6 V以上、
- ◆ 耐用年数15年以上、最高運転温度100°C以上、燃料電池システムコスト<0.4万円/kW
- ◆ に貢献する要素技術の確立が必要。
  
- ◆ 硫黄被毒現象は上記すべての性能に悪影響を及ぼすものであり、
- ◆ 目標達成のために「前提」として解決しなければならない課題である。
  - ◆ 最大出力密度および最大負荷点の低下といった短期的な被毒作用に加え、
  - ◆ 被毒－回復の繰り返しによる不可逆的な性能劣化を誘起し、航続距離・耐用年数・寿命を悪化する
  - ◆ 補器（フィルター等）の利用や触媒担持量の増加が必要となり、システムコスト増の要因
  - ◆ 燃料の高純度化のためランニングコスト増にもつながる

このような背景から、

硫黄被毒による不可逆な出力低下を“ゼロ”にする技術の確立は、不可欠な研究・開発要素である。

## 2. 研究開発マネジメントについて【硫黄種による白金触媒の被毒に対する予防・回復技術の開発】

### ■ 目標設定の考え方

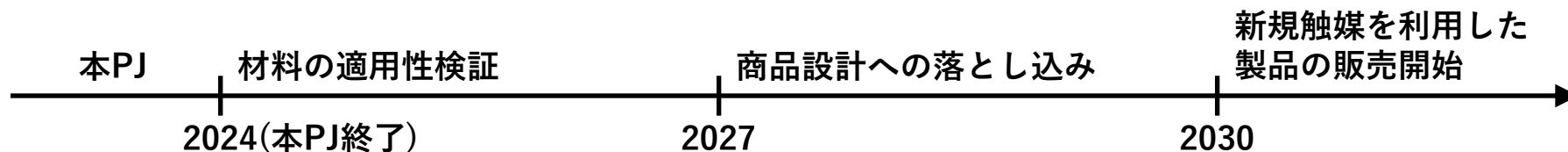
#### ○ ベンチマーク結果との比較

- ◆ EU Hydraite Project(～2020年度)：硫黄被毒に関する評価を実施、
- ◆ アノードのAir purgeが電圧の一部回復に有効との報告<sup>1)</sup>、完全な回復は未達、
- ◆ 欧州自動車メーカーよりスタックのアノードへの空気導入が困難との指摘。

1) <https://hydraite.eu/hydraite-final-event-a-platform-to-discuss-hydrogen-quality-for-pemfcs/>

#### ○ 実用化を見据えたうえでの最終目標の位置づけ（いつまでに、どのレベルを達成するか）

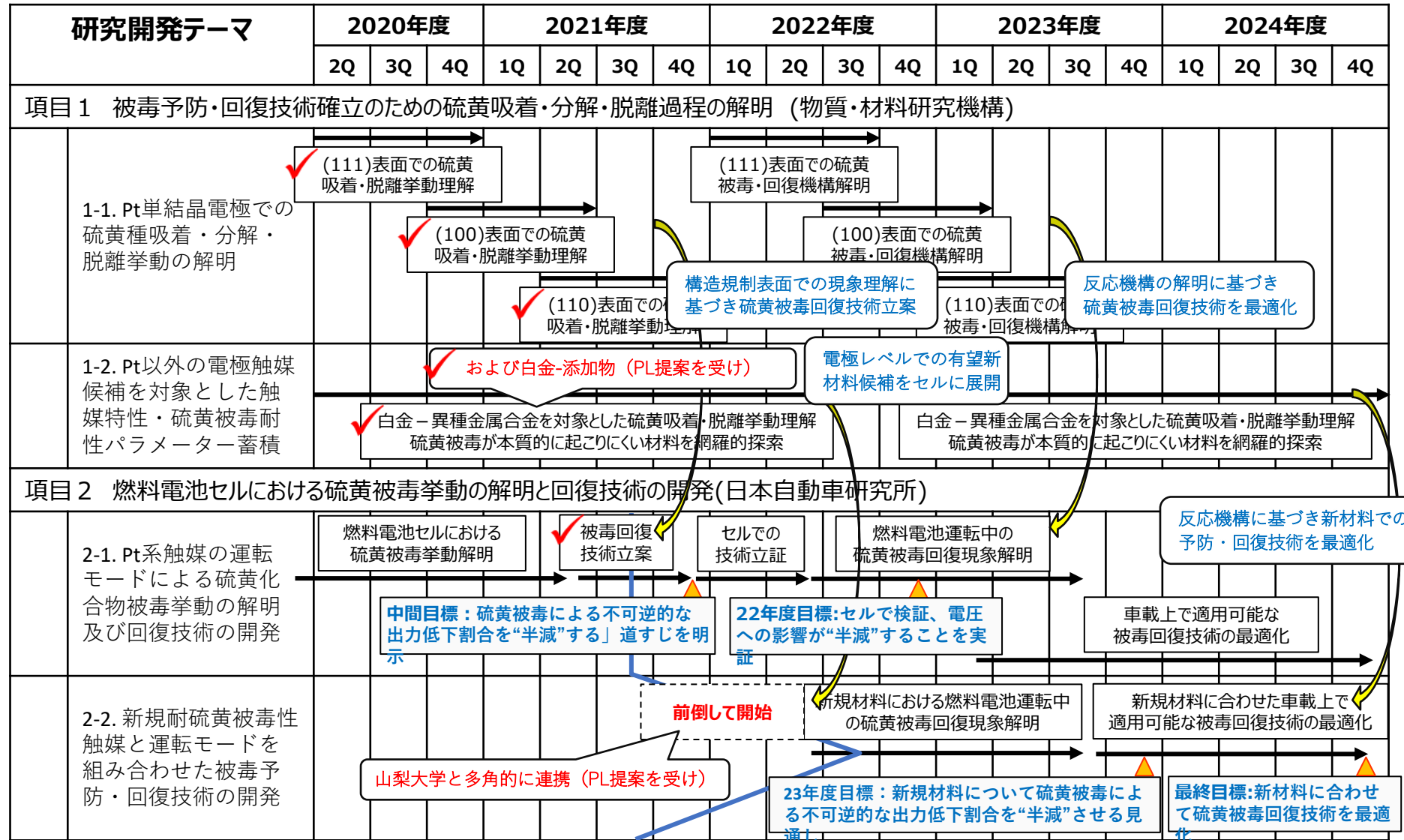
- ◆ 製品の販売開始時期から逆算、PJ終了までに「新規触媒の提案と被毒回復手法の立案を
- ◆ 行えるレベルまで硫黄被毒の現象解明を達成し、硫黄被毒による電圧への影響を”ゼロ”
- ◆ とする見通しを得る」必要がある。



- ◆ 実態としては候補材料・候補技術などを随時関心表明企業らに提案

# 2. 研究開発マネジメントについて【硫黄種による白金触媒の被毒に対する予防・回復技術の開発】

## ■ 研究開発のスケジュール



これらの目標を達成することで、硫黄被毒による不可逆的な出力低下割合を“ゼロ”にする見通しを得る



### 3. 研究開発成果について

#### ■ 研究開発の目標及び進捗状況

【開発項目A】 被毒予防・回復技術確立のための硫黄吸着・分解・脱離過程の解明

##### < 中間目標 >

- 白金系触媒への硫黄化合物の吸着・分解・脱離メカニズムを明らかにし、燃料電池MEAで有効な硫黄被毒回復技術を立案する。この技術により、硫黄被毒による電圧への影響を“半減”させる見通しを得る。

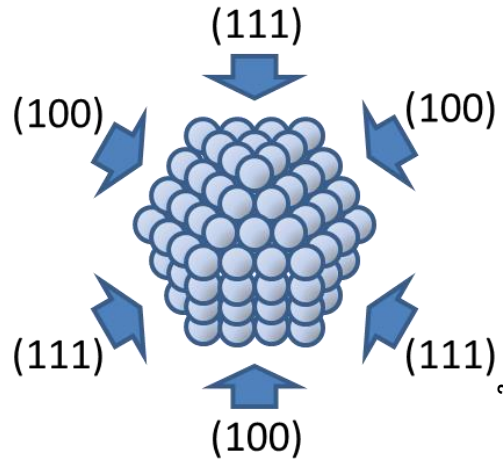
##### < 現況 >

- 白金単結晶表面における硫黄種の吸着・分解・脱離メカニズムを解明
- 被毒回復挙動の電位依存効果・面方位依存効果を解明、助触媒効果を発見
- 1. 被毒状態から回復するための電位制御、2. 被毒状態から回復し易い面方位、3. 被毒を予防する助触媒候補を提案

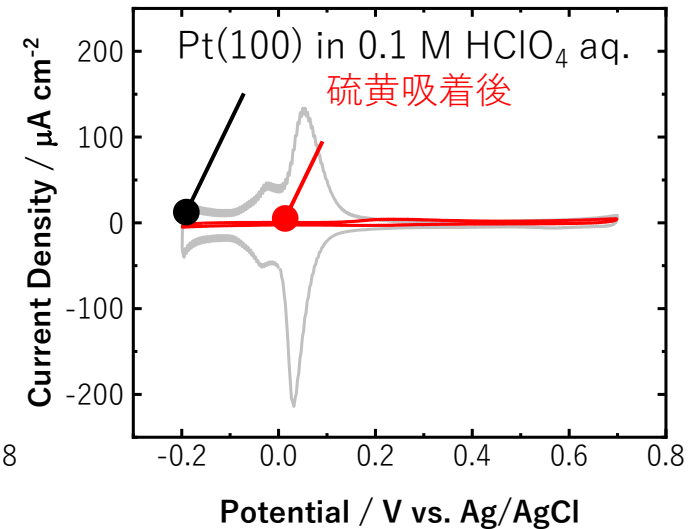
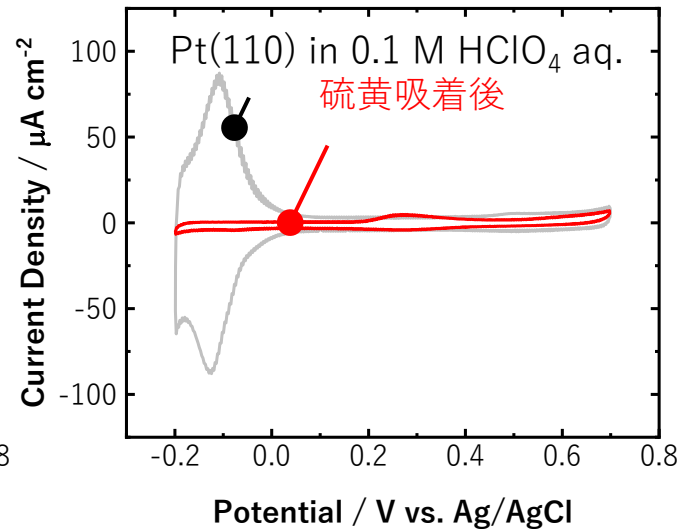
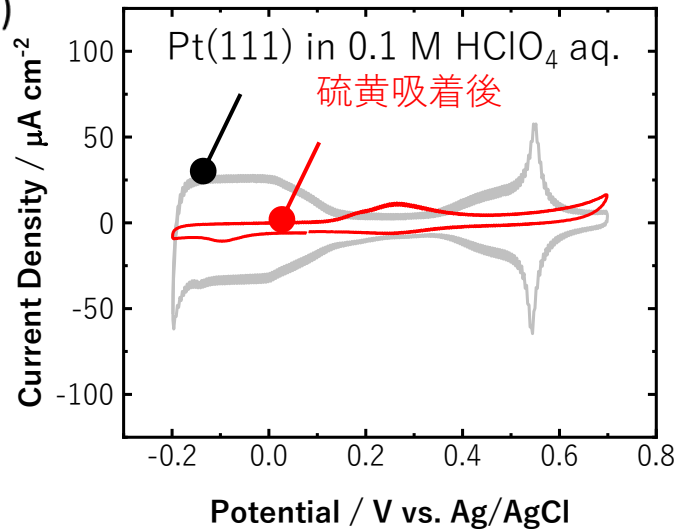
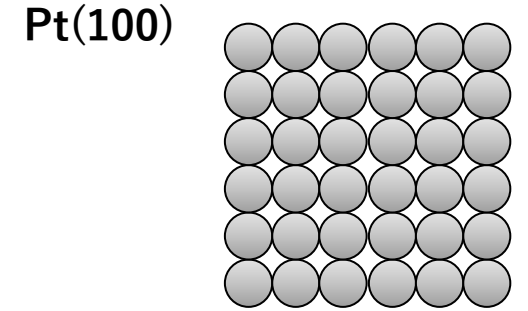
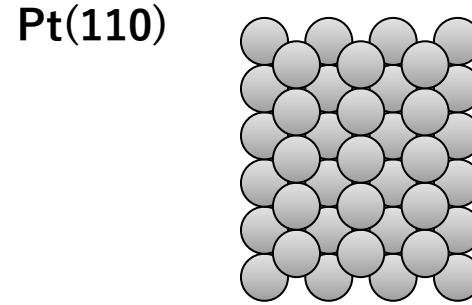
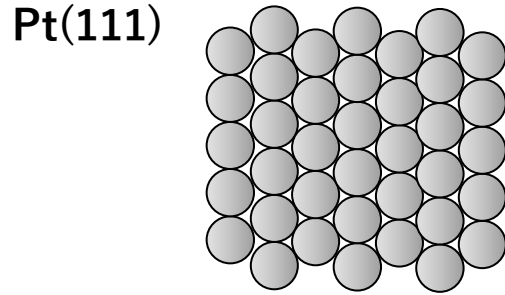
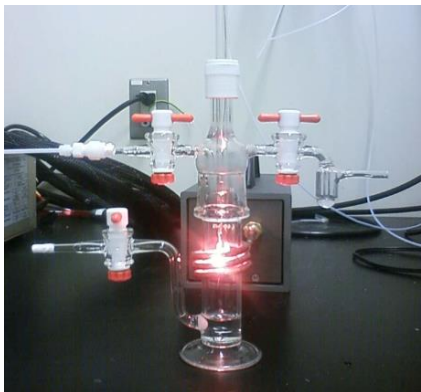
# 3. 研究開発成果について

## ■ Pt単結晶電極での硫黄種吸着・分解・脱離挙動の解明

### ■ 白金単結晶を用いた電気化学測定により、ナノ粒子触媒を構成する各原子配列でのメカニズム解明



Ar+3% $H_2$ 雰囲気  
誘導加熱 (1600°C)



**硫黄の吸着によりそれぞれの面方位に特有の電気化学応答が消失 (=被毒)**

T. Masuda, S. Faridah, P. Singh, H. Naohara, K. Uosaki, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 15704.

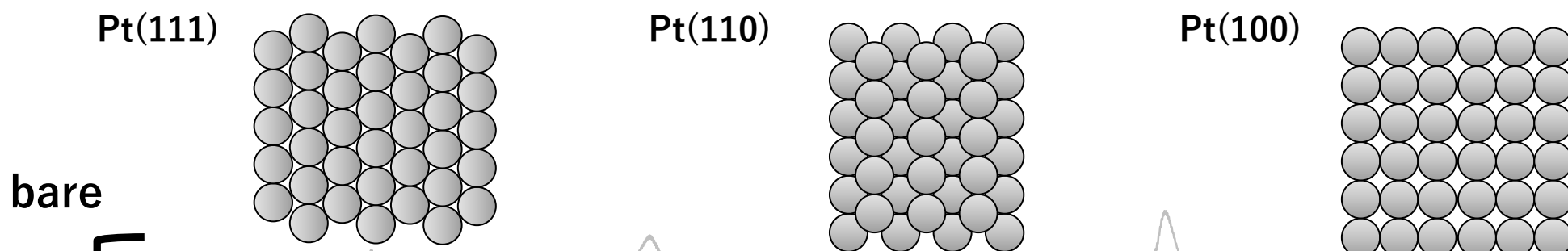
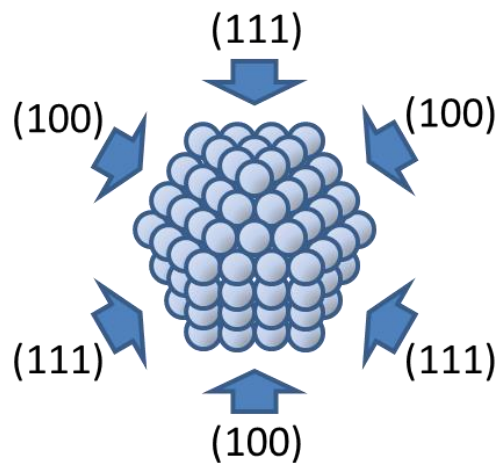
T. Masuda, H. Fukumitsu, T. Kondo, H. Naohara, K. Tamura, O. Sakata, K. Uosaki, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 12168.

R. Devivaraprasad, T. Masuda, Langmuir, 36 (2020) 13793.

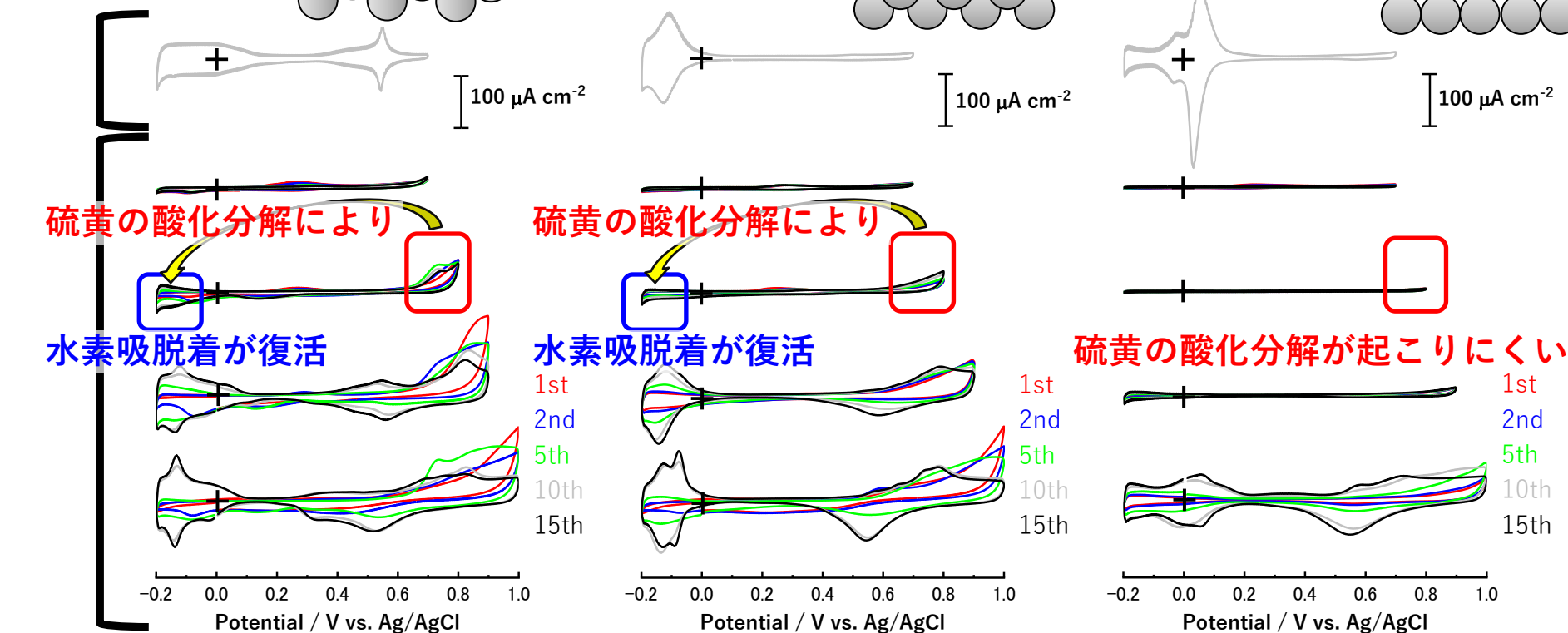
# 3. 研究開発成果について

## ■ Pt単結晶電極での硫黄種吸着・分解・脱離挙動の解明

### ■ 白金単結晶を用いた電気化学測定により、ナノ粒子触媒を構成する各原子配列でのメカニズム解明



Ar+3% $H_2$ 雰囲気  
誘導加熱 (1600°C)



S-adsorbed

(100)では(111)&(110)より正電位から硫黄が酸化脱離

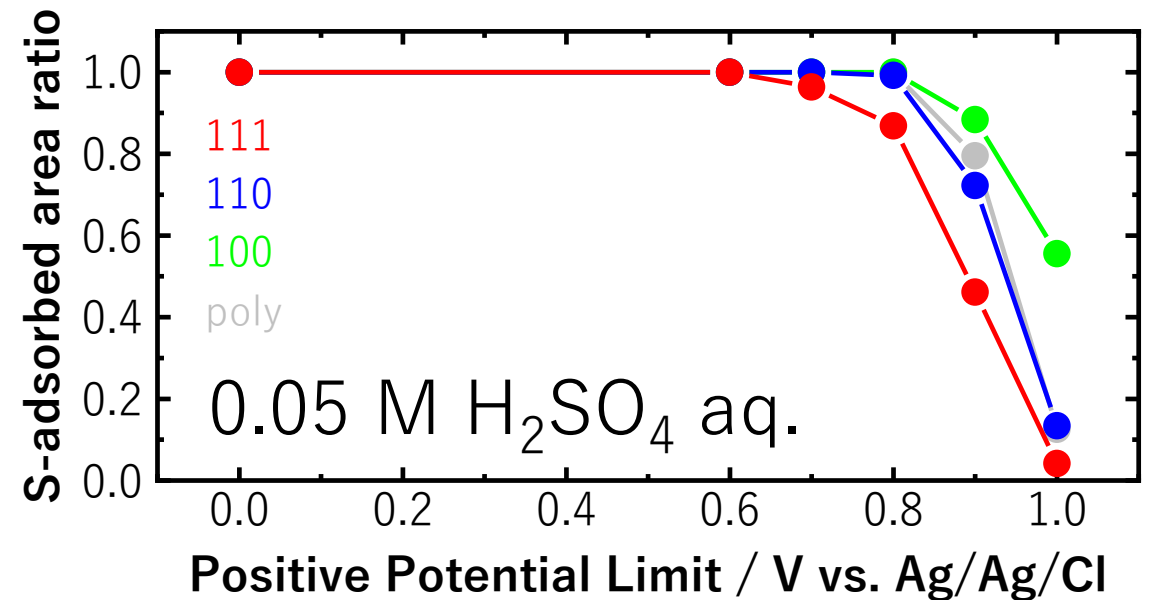
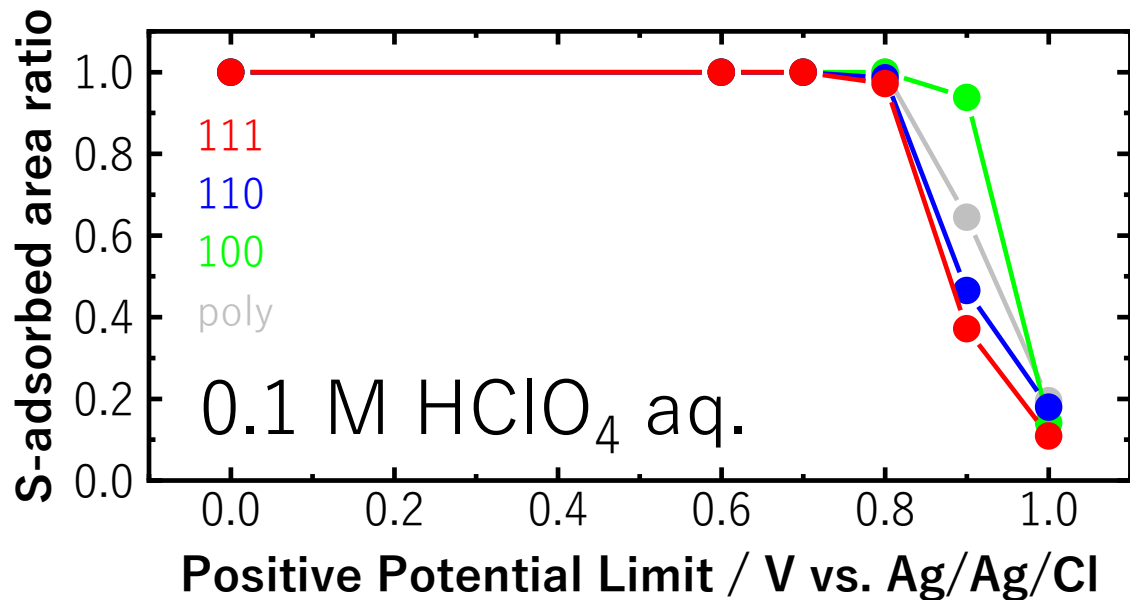
### 3. 研究開発成果について

#### ■ Pt単結晶電極での硫黄種吸着・分解・脱離挙動の解明

- 白金単結晶を用いた電気化学測定により、ナノ粒子触媒を構成する各原子配列でのメカニズム解明

$$\text{S-adsorbed area ratio} = 1 - \frac{\text{ある } E_p \text{ での水素脱離波}}{\text{裸の白金電極での水素脱離波}}$$

: 白金表面の被毒の度合い



(100)では、(111), (110), 多結晶と比べて、より正電位から硫黄が酸化脱離

(100)は、(111)および(110)と比べて、被毒からの回復が起こりにくい

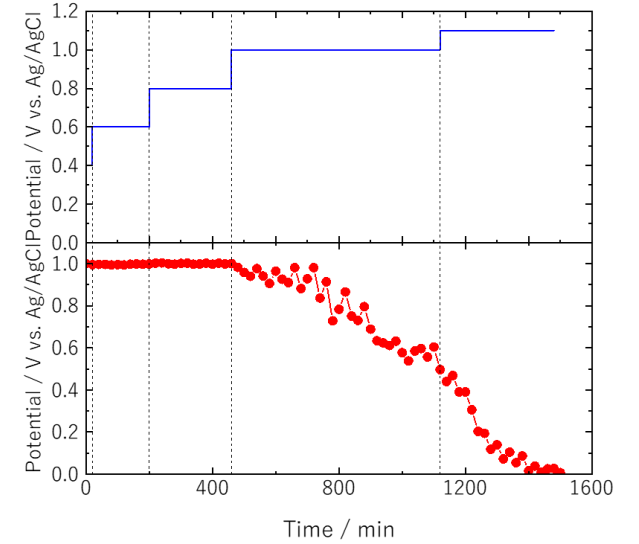
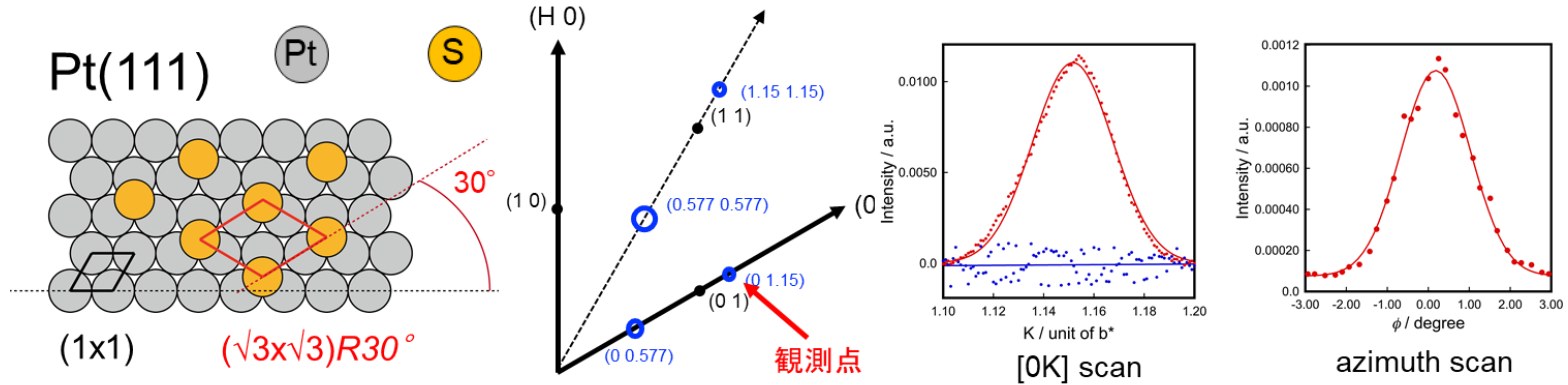
材料への指針：被毒耐性が低い(100)フリー・被毒耐性に優れる(111)・(110)リッチな触媒

# 3. 研究開発成果について

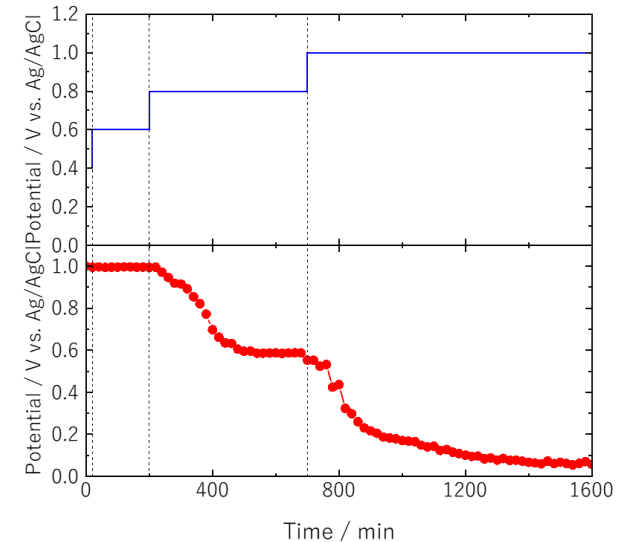
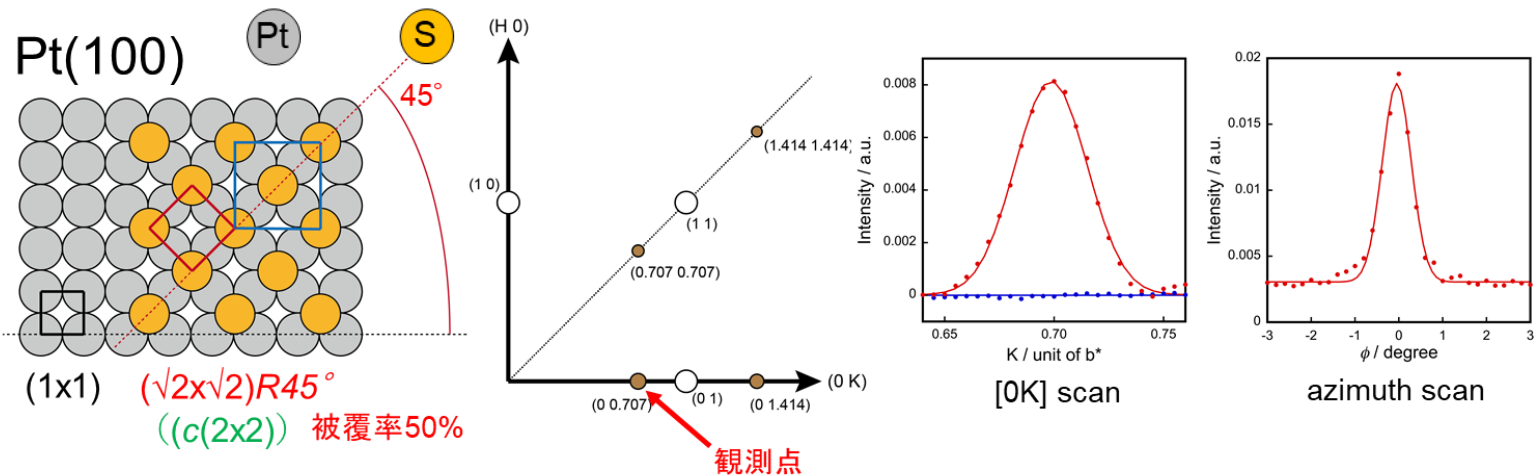
## ■ Pt単結晶電極での硫黄種吸着・分解・脱離挙動の解明

### ■ 白金単結晶を用いた電気化学測定により、ナノ粒子触媒を構成する各原子配列でのメカニズム解明

(111)では、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  構造 —硫黄に白金3原子が配位—



(100)では、 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  構造 —硫黄に白金4原子が配位—



硫黄種への白金原子の配位数の違いが酸化脱離の起こり易さに影響

### 3. 研究開発成果について

---

### 3. 研究開発成果について

---

### 3. 研究開発成果について

#### ■ 研究開発の目標及び進捗状況

##### 【開発項目B】 燃料電池セルにおける硫黄被毒挙動の解明と回復技術の開発

###### < 中間目標 >

- 白金系触媒への硫黄化合物の吸着・分解・脱離メカニズムを明らかにし、燃料電池MEAで有効な硫黄被毒回復技術を立案する。この技術により、硫黄被毒による電圧への影響を“半減”させる見通しを得る。

###### < 状況 >

- 白金系触媒に対して、無負荷時の透過ガスを利用した高電位（OCV、酸素存在下）→低電位（水素存在下）による被毒回復技術を立案（水素遮断法、空気遮断法）し、燃料電池MEAで実証
- アノードおよびカソードにおいて50%以上の回復効果を達成  
→ 以上により中間目標達成
- さらに標準的なPt触媒以外の被毒回復特性の評価を前倒しで実施
- NIMSより提案された「被毒予防のPt配位存効果」をMEAレベルでも実証
- 新規触媒材料についてのMEAでの硫黄被毒回復効果の評価を開始



### 3. 研究開発成果について

#### ■ 車載上で適用可能なPt系触媒の硫黄被毒回復手法の立案と実証

##### ■ Pt系触媒での硫黄被毒メカニズムに基づく被毒回復手法立案

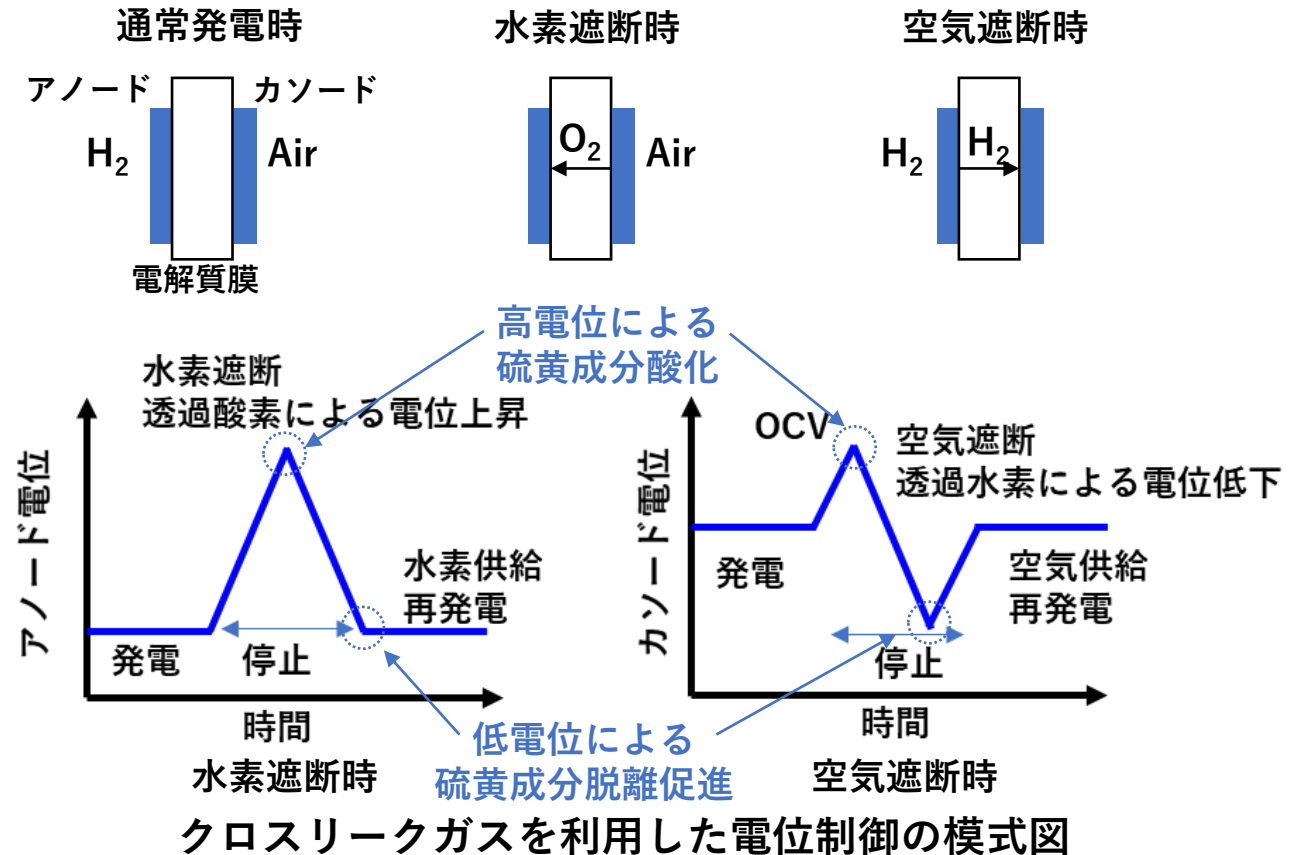
###### 硫黄被毒回復メカニズム<sup>[1-3]</sup>

- ・Pt系触媒の硫黄被毒状態は電位に依存し、高電位にすることで酸化脱離されやすくなる。
- ・高電位にしたあと、低電位にすることで酸化された硫黄化合物が脱離されやすくなる。

車載上で適用可能な手法として  
ガスクロスリークを利用した電位制御による  
回復手法を立案

アノード：カソードからの透過酸素を利用して  
高電位を実現

カソード：アノードからの透過水素を利用して  
低電位を実現



##### ■ Pt系触媒での硫黄被毒メカニズムに基づき、車載上で適用可能な被毒回復手法を立案

- [1] R. Mohtadi et al., *Appl. Catal. B*, **56**, 37–42 (2005).
- [2] W. Shi et al., *J. Power Sources*, **165**, 814–818 (2007).
- [3] B. D. Gould, et.al., *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1569–B1577 (2010).

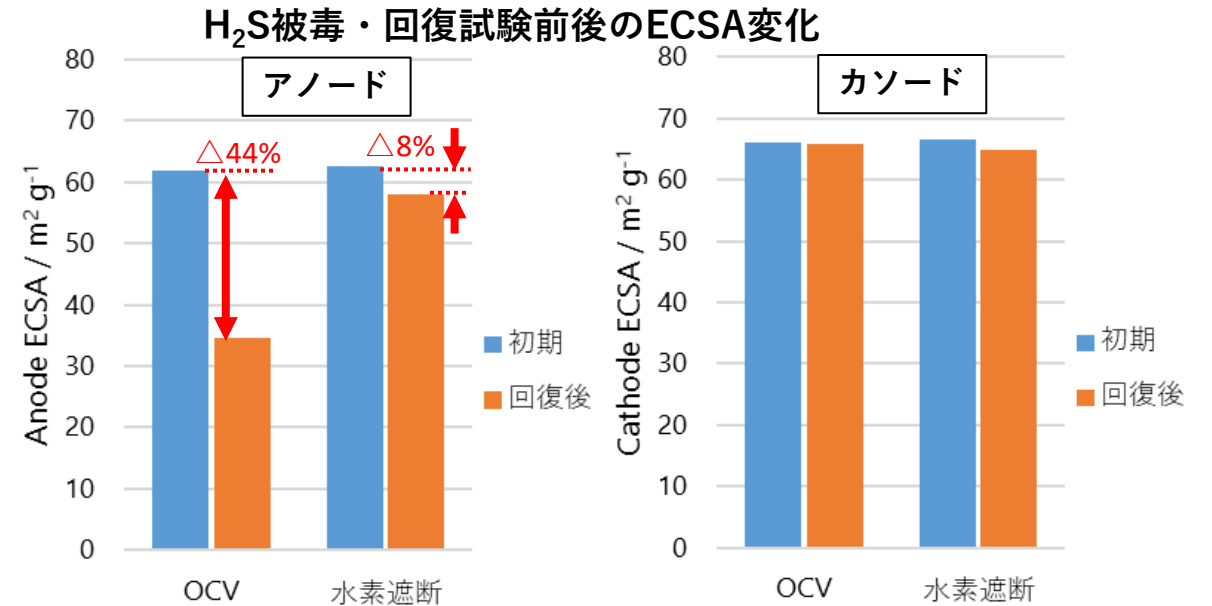
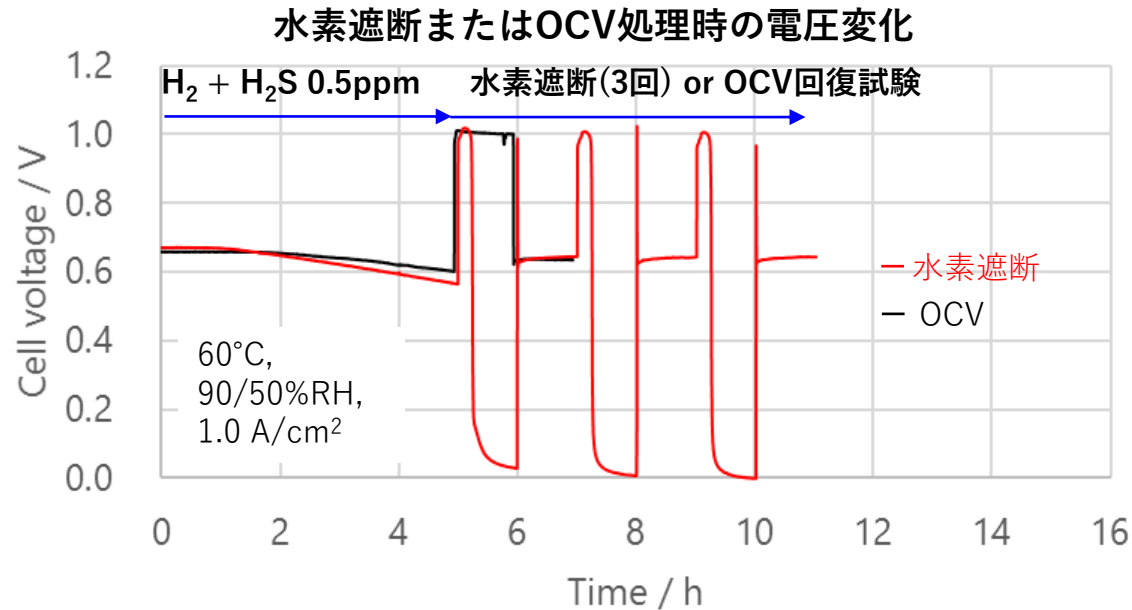
### 3. 研究開発成果について

#### ■ ガスクロスリークを利用した電位制御によるアノードの硫黄被毒回復の実証

##### ■ 水素遮断法によるアノード硫黄被毒回復

###### 水素遮断法

- ① 硫黄被毒後にアノードへの $H_2$ 供給を停止。アノードへ酸素が透過して電位が上昇し、吸着した硫黄が酸化
- ② 再運転時に硫酸化物がPt上から脱離



- 水素遮断によりアノードのECSAが大幅に回復することを確認→アノードに吸着した硫黄が脱離
- 過加湿条件下とすることでアノード、カソードから $SO_4^{2-}$ を排出させることが可能  
(課題：アノードへの空気導入が触媒担体または膜を劣化させる可能性があり、確認、対策が必要)

### 3. 研究開発成果について

#### ■ ガスクロスリークを利用した電位制御によるカソードの硫黄被毒回復の実証

##### ■ 空気遮断法によるカソード硫黄被毒回復

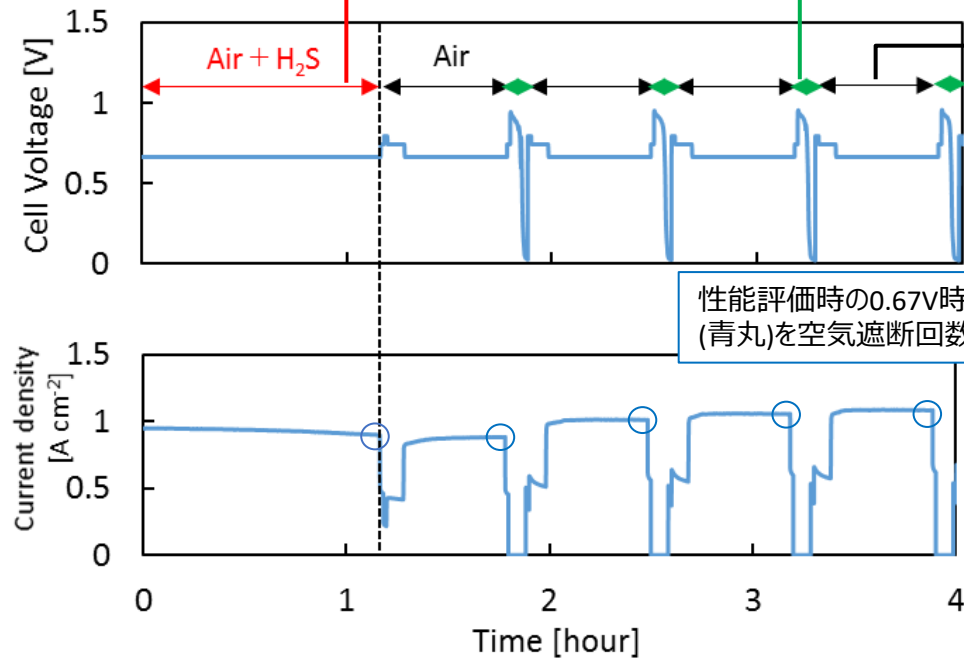
###### 硫黄被毒:

一定電圧でカソードに $H_2S$ を添加⇒電流密度が低下

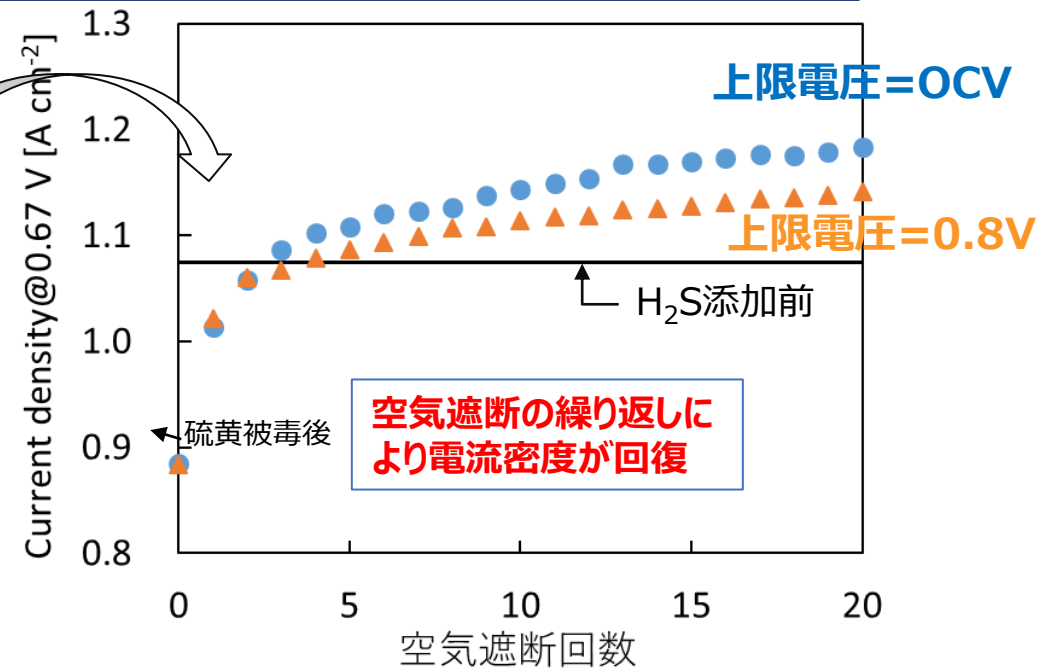
###### 空気遮断:

- ・上限電圧を制御(OCVまたは0.80V)しながら、無負荷に切り替え
- ・Airの供給を止める(5 min)  
⇒カソード残留酸素が消費され、電位が約0.02~0.03 Vまで低下

性能評価: 再びAirを供給し、0.67 V (定電圧) で発電



空気遮断による被毒回復時の電圧, 電流密度の変化



- 空気遮断を実施することで硫黄被毒により低下した電流密度が回復することを確認
- 上限電位が高いほど電流密度の回復効果は大きい

### 3. 研究開発成果について

#### ■ NIMSによる「被毒予防のPtの配位依存」の実証

##### ■ Pt配向によるカソード硫黄被毒への影響（Pt配向あり/なしの触媒で評価）

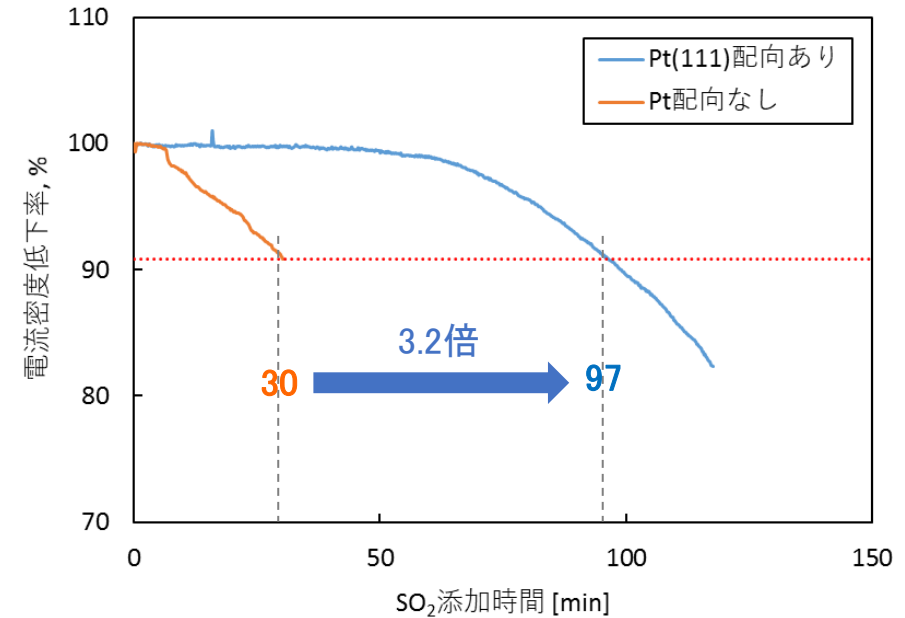
###### 山梨大学と連携

Pt(111)リッチな触媒をカソードに使用

MEAで硫黄被毒挙動を評価開始

MEA仕様			
Catalyst	An	Pt/C (TEC10E50E)	
	Ca	Pt/Nb-SnO <sub>2</sub> (Pt(111)配向あり)	Pt/Nb-SnO <sub>2</sub> (Pt配向なし)
Pt loading / mg cm <sup>-2</sup>	An	0.1	
	Ca	0.3	
Membrane	F系、12 μm		

##### SO<sub>2</sub>添加により電流密度が90%に低下するまでの時間



##### ■ 被毒耐性の低い(100)面の量

Pt(111)配向/Nb-SnO<sub>2</sub>触媒 < Pt(配向なし)/Nb-SnO<sub>2</sub>

##### ■ 被毒の起こりにくさ（90%に低下するまでの時間）

Pt(111)配向/Nb-SnO<sub>2</sub>触媒 > Pt(配向なし)/Nb-SnO<sub>2</sub>

##### ■ 単結晶電極での結果（NIMS）同様、(100)が少ない触媒の方が被毒耐性に優れることをセルレベルで実証

### 3. 研究開発成果について

#### NIMS

- 白金ナノ粒子を構成する各面方位での硫黄吸着・分解・脱離挙動を観察
- 電位依存性：正電位では酸化脱離するが、負電位では還元脱離しない
- 回復のしやすさの面方位依存性：(111) > (110) > > > (100)
- 被毒耐性が低い(100)フリー・被毒耐性に優れる(111)・(110)リッチな触媒
- 硫黄の酸化脱離のしやすさ(被毒回復性)は白金の配位数に依存
- 白金表面を添加物で修飾することにより硫黄被毒の予防・回復を促進
- 添加物による修飾はアノードで再現可能

#### JARI

- 水素遮断により酸素のクロスオーバーを誘発し、アノードに吸着した硫黄種が硫酸イオンへと酸化
- 過加湿の条件で燃料電池セルから排出
- NIMSの結果同様、より正電位ほど硫黄が脱離しやすい
- NIMSの結果同様、(100)が少ない触媒は被毒耐性に優れる

## 4. 今後の見通しについて

### ■ 実用化・事業化に向けて

#### < 今後の方針 >

- 本テーマでは、硫黄種の被毒・分解・脱離挙動の解明および予防・回復技術立案に加え、実セルでの実証（プラットフォーム・JARIなどと連携）までを行う。
- 自身らが見出した材料系について反応機構を電極レベル・セルレベルにて解明し、信頼されるシーズとして関心表明企業などに提案していく。
- 自動車用燃料電池への実装（事業化）を担うメーカーと緊密に情報交換を行い、NIMSの基礎研究とメーカーによる事業化をJARIの応用研究が橋渡しすることで、研究開発成果を円滑に事業化に結び付ける。
- 現在、さらに多様な材料系を探索中。

#### < 知財について >

- 関心表明企業に積極的・定期的に情報公開を行い、安心して使える技術として提案