

# PEFC 用超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持 ガス拡散電極の開発

## Development of Ultra-Low Pt-Ru Binary Alloy Catalyst Loading Gas Diffusion Electrode for PEFC

津 村 直 宏\*      人 見 周 二\*  
安 田 秀 雄\*      山 地 正 矩\*\*

Naohiro Tsumura      Shuji Hitomi  
Hideo Yasuda      Masanori Yamachi

### Abstract

Ultra-low Pt-Ru binary alloy catalyst loading gas diffusion electrode for anode of PEFC has been successfully prepared using the novel loading process for the formation of binary alloy using the ion-exchange reaction of proton and platinum-ruthenium ion in the proton conductive polymer followed by the chemical reduction occurred on the surface of carbon powders at the low temperature below 200°C. The evidence of the formation of Pt-Ru binary alloy was strongly supported by the fact showing the sufficient CO tolerance performance of this electrode even in the 10 ppm CO concentration of hydrogen gas. The formation of the binary alloy and the control method of its composition will be discussed in this paper.

## 1 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は環境問題を契機にして、家庭用コジェネレーションシステムや自動車などの電源へ適用するためにその技術開発が急速に進められてきている。その燃料としては、天然ガスやメタノールなどの炭化水素を改質処理して得られる水素ガス (改質ガス) が有力視されている。その改質ガスは不純物として微量の一酸化炭素 (CO) を含んでおり、その CO は PEFC のアノード触媒に使用される白金に吸着して不活性化を引き起こす触媒毒として知られ

ている。そのために、改質ガスの CO 濃度低減化技術とともに、その耐被毒性能のある触媒の開発が進められている。しかしながら、耐被毒性能のある触媒としては、現在のところ、白金-ルテニウム (Pt-Ru) 二元合金だけである<sup>1,2)</sup>とあってよい。これらの合金触媒は、通常、表面積の大きなカーボン材料に微粒子として担持したものが使用され、1000°C のような高温処理をおこなって合成される。その触媒担持量は、少なくとも 0.1 mg cm<sup>-2</sup> 以上のものを使用しなければ実用的な性能を確保できないものと考えられる。このように触媒量を多くすると PEFC のコストが高くなるので、その使用量を大幅に低減しなければ、その実用化は困難であるとも言え、耐久性向上と並んで、本質的な大きな技術課題として認識されている。近年、筆者らは、超少量白金担持ガス拡散電極という極めて、白金の担

\* 研究開発センター基盤技術研究室

\*\* 研究開発センター

持量を少なくした新電極を提案した。この新電極は、カーボン材料に被覆された固体高分子電解質のプロトンチャンネルとカーボン粒子の表面との接面に白金触媒を選択的に担持させるというものであり、その触媒量は少ないだけでなく、その利用率が極めて高いという画期的なものである。この電極の製造プロセスは当然ながら、従来のものとは根本的に異なり、まず、カーボン表面に固体高分子電解質を保持させたのち、白金イオンをプロトンチャンネルのプロトンとのイオン交換反応によって吸着させる。そののち、カーボン粒子上に還元反応で白金金属を担持させるという特別な方法を採用している。その還元反応は通常、水素還元雰囲気中で加温しておこなうが、その還元温度は固体高分子電解質の分解温度以下、たとえば180℃以下にしなければならない<sup>3)</sup>。とくに、代表的な耐CO被毒触媒であるPt-Ru二元合金を、このような方法で形成させることが可能かどうかは極めて大きな関心事である。本報告では、Pt-Ru二元合金が、この方法によって形成できることおよびその合金組成の制御も可能であるという重要な知見を得たのでその結果を報告する。

## 2 実験

超少量Pt-Ru二元系触媒担持ガス拡散電極の製作方法は、まず、カーボン粒子(Vulcan XC-72, Cabot)と高分子電解質溶液(Nafion 5%溶液, Aldrich)とのペーストをFEPフィルム上に塗布したのちに乾燥することによって、カーボン粒子と高分子電解質との混合物のシートを製作した。つぎに、そのシートをテトラアンミン白金(Ⅱ)陽イオンとヘキサアンミンルテニウム(Ⅲ)陽イオンとの混合溶液に浸漬した。つづいて、そのシートを乾燥したのちに200℃の水素雰囲気中で熱処理することによって、白金とルテニウムとを触媒層のカーボン粒子の表面と高分子電解質のイオンクラスター部分との接面に析出させた。さらに、この触媒層をFEPフィルムから高分子電解質膜に転写したのちにカーボンペーパーを積層することによって超少量Pt-Ru二元系触媒担持ガス拡散電極を製作した。比較のために、白金のみを担持した超少量Pt触媒担持ガス拡散電極および従来法、すなわち市販されている33%のPt-Ru二元合金(ルテニウム原子比50%)担持カーボン粉末と高分子電解質溶液とのペーストを使用した電極も製作した。担持した白金とルテニウムとの定量方法は、まず水素雰囲気下での熱処

理前の触媒層に吸着した各金属の錯体陽イオンを0.5 mol/l希硫酸水溶液を用いて抽出したのちに、この溶液中の金属の量をICP発光分析法によって求める。つぎに、熱処理によって還元されなかった金属の量を同様の方法で求めて、その熱処理前後の金属量の差を担持量とした。これらのガス拡散電極をアノードとし、カソードには通常の白金担持ガス拡散電極を、固体高分子膜にはNafion 115(DuPont社)を用いて電極面積5 cm<sup>2</sup>の評価用セルを構成した。

### 2.1 ボルタメトリー

種々のアノード電極のCO酸化特性をボルタメトリーで測定した。まず、アノード極を1000 ppmのCOを含むアルゴンガスの雰囲気下で0.3 V vs. RHEの電位に保持することによって、触媒金属の表面にCOを吸着させた。つぎに、余分なCOをアルゴンガスで置換したのちに、電極電位を0.05 V vs. RHEから0.8 V vs. RHEまで0.1 V/secの速度で走査してアノード電流を測定した。ルテニウムの溶出を避けるために、電位の上限を0.8 V vs. RHEとした。測定には、ポテンシオスタット(HB-111, 北斗電工)、ファンクションジェネレーター(HA-151, 北斗電工)およびX-Yレコーダー(3025, YOKOGAWA)を用いた。

### 2.2 電流—電圧特性の測定

実際のセルを使用して、耐CO被毒性能を評価するために、10 ppmまたは100 ppmのCOを含む水素ガスを用いて電流—電圧特性を測定した。これらのガスの供給量はそれぞれ60 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>および30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>とし、加湿してからセルに供給した。加湿温度はそれぞれ95℃および60℃に設定した。

## 3 結果と考察

Pt-Ru二元合金の耐CO被毒性能はルテニウム原子比が50%のときに最も高くなる<sup>1)</sup>。そこで、超少量Pt-Ru二元系触媒担持ガス拡散電極の触媒層に担持させる白金とルテニウムとの割合を制御する方法を検討した。配合比の異なるテトラアンミン白金(Ⅱ)陽イオンとヘキサアンミンルテニウム(Ⅲ)陽イオンとの混合溶液を用いて触媒層を製作し、その触媒層中の白金とルテニウムとを定量した結果を図1に示す。図では、触媒層中および混合溶液中のルテニウムの含有量を白金とルテニウムとの合計の原子数に対するルテニウムの原子比で表した。この図から、混合溶液中のルテニウム原子比を調整することによって触媒層中の

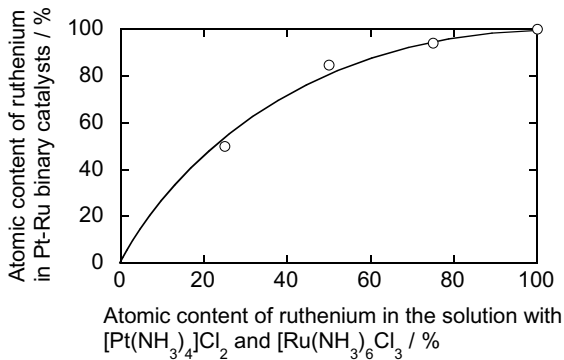


図1 超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極のルテニウム含有量におよぼす  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  と  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  との組成の影響

Fig.1 Effect of composition of  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  and  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  on ruthenium content of the binary catalyst of the ultra-low Pt-Ru binary catalyst loading gas diffusion electrode.

ルテニウム原子比を制御できることがわかる。たとえば、ルテニウム原子比が50%にするためには、Pt-Ru 混合液のルテニウム原子比が25%のものを用いればよいことになる。

この電極のCO酸化特性のボルタモグラムを図2に示す。比較のために、白金を担持させたのちにルテニウムを担持させる方法で製作した電極と白金のみを担持させた電極との結果を併記する。これらの超少量触媒担持電極の二元系触媒中のルテニウムの含有量を、参考のために表1にまとめて示す。図から、白金-ルテニウム二元系触媒の電極 (E1 と E2) のアノード電流は、白金単独触媒の電極 (E3) の場合に比較してより卑な電位から増加しはじめることがわかる。このことはルテニウム原子が、隣接する白金原子に吸着したCOの酸化反応を促進したことに起因するものである。したがって、超少量触媒担持ガス拡散電極の製造方法によって白金とルテニウムとの二元合金が形成されたことを意味するものである。さらに、その担持方法の違いによっても異なることがわかる。すなわち、二元系合金を形成させる方法として、白金イオンとルテニウムイオンとの混合液を使用した電極 E1 は、それぞれ別々の溶液を交互に使用する電極 E2 に比較してアノードピークの電位が卑なことがわかる。これは、白金とルテニウムとの担持方法が電極の耐CO被毒性能に影響をおよぼすことを意味しており、前者の方法がPt-Ru二元合金の形成に有利であると言える。つぎに、これらの電極の100 ppmのCOを含む水素雰囲気下での電流-電圧測定をおこない、各電流密度

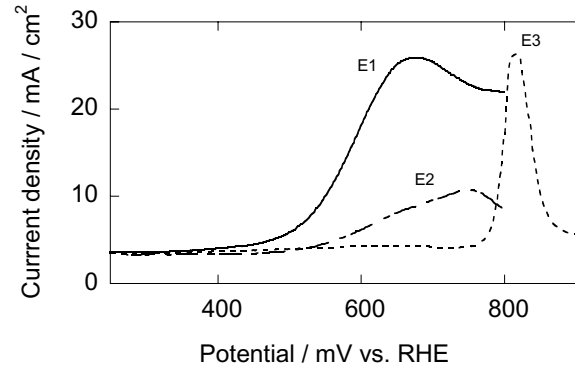


図2 超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極のCO酸化特性

E1: 白金イオンおよびルテニウムイオン混合溶液を使用した電極

E2: 白金イオン溶液につづいてルテニウムイオン溶液を使用した電極

E3: 白金イオン溶液を単独で使用した電極

Fig.2 CO oxidation characteristics on the ultra-low Pt-Ru binary catalyst loading gas diffusion electrodes.

E1: Prepared by using mixed platinum and ruthenium ions solution.

E2: Prepared by using the platinum ion solution followed by ruthenium ion solution.

E3: Prepared by using the platinum ion single solution.

表1 超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極のルテニウムの含有量

Table 1 Ruthenium content of the ultra-low Pt-Ru binary catalyst loading gas diffusion electrodes.

Symbol	Loading amount of Pt-Ru binary catalyst / $\text{mg cm}^{-2}$	Ru content of Pt-Ru binary catalyst / mol %
E1	0.079	49.7
E2	0.032	52.3
E3	0.030	0

E1: Prepared by using mixed platinum and ruthenium ions solution.

E2: Prepared by using the platinum ion solution followed by ruthenium ion solution.

E3: Prepared by using the platinum ion single solution.

における電極電位を調べた。その結果を図3に示す。この図では、電極間の触媒金属量の差の影響をなくするために電流密度の値を二元系触媒中の白金 1 mg あた

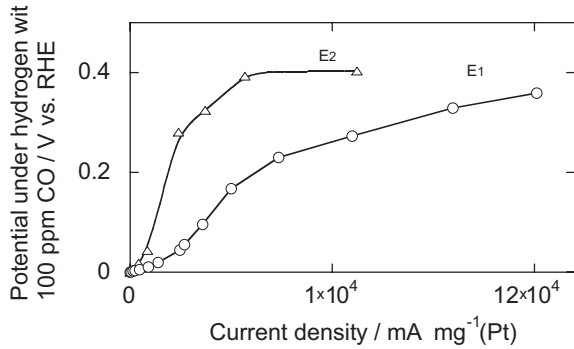


図3 担持方法の違いによる超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極の耐 CO 被毒性能  
E1: 白金イオンおよびルテニウムイオン混合溶液を使用した電極  
E2: 白金イオン溶液につづいてルテニウムイオン溶液を使用した電極

Fig.3 Effect of different loading methods on CO tolerance performance for the ultra-low Pt-Ru binary catalyst loading gas diffusion electrode.  
E1: Prepared by using mixed platinum and ruthenium ions solution.  
E2: Prepared by using platinum ion solution followed by ruthenium ion solution.

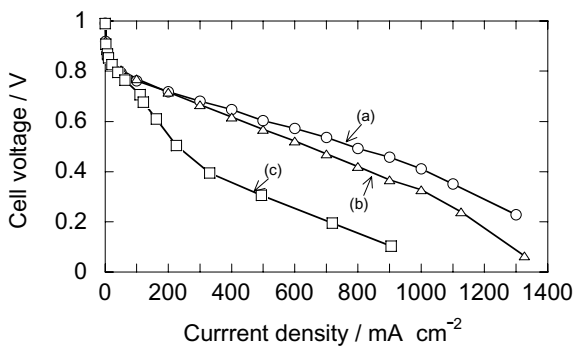


図4 超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散アノード電極を備えた PEFC の耐 CO 被毒性能  
(a) 水素ガス  
(b) 10 ppm の CO を含む水素ガス  
(c) 100 ppm の CO を含む水素ガス  
Fig.4 CO tolerance performances for PEFC with the ultra-low Pt-Ru binary catalyst loading gas diffusion anode electrode under the various CO contents of hydrogen gas.  
(a) Hydrogen gas  
(b) Hydrogen gas with 10 ppmCO  
(c) Hydrogen gas with 100 ppmCO

りの電流値で表した。図から、混合溶液を使用した電極 E1 の分極は、すべての電流密度の範囲で別々の液を交互に使用して製作した電極 E2 のそれよりも小さいことがわかる。これは、これは、混合溶液を使用したものは白金粒子とルテニウム粒子とが均一に担持され、その合金化が促進されたことに基づくものと考えられる。

最も良好な性能を示す混合溶液を使用した電極 E1 の耐 CO 被毒性能を調べるために、その水素ガス中の CO 濃度を変えて電流-電圧特性を測定した。その結果を図4に示す。図から、100 ppm の CO を含む水素ガスを用いた場合、セル分極はで純水素ガスを用いた場合と比べて大きい耐 CO 被毒性能を示すことがわかる。とくに CO 濃度が 10 ppm の場合には、その分極は、200 mA cm<sup>2</sup> 以下の範囲において、純水素ガスを用いた場合と同等で、それ以上の電流密度においても耐被毒性能を示すことがわかる。都市ガスからの改質ガスに含まれる CO 濃度は 10 ppm 以下になることが想定されている。そのことから、超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極の耐 CO 被毒性能は充分に実用的なレベルであるといえる。

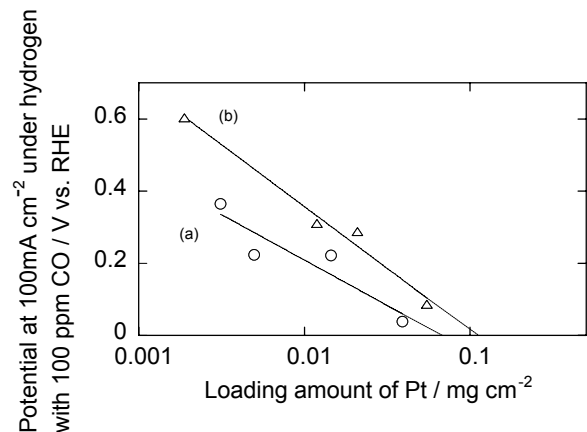


図5 超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散アノード電極の CO 酸化電位と触媒金属量との関係  
(a) 超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散アノード電極  
(b) 従来の Pt-Ru 二元合金担持カーボン粉末を使用したガス拡散アノード電極  
Fig.5 CO oxidation potential for the ultra-low Pt-Ru binary catalyst loading gas diffusion anode electrodes with different amounts of loading level.  
(a) The ultra-low Pt-Ru binary catalyst loading gas diffusion anode electrode.  
(b) The existing gas diffusion anode electrode with Pt-Ru binary alloy loading carbon powders.

ここで、超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極を用いることによって削減できる触媒金属の量を見積もるために、この電極の耐 CO 被毒性能と触媒金属の量との関係を調査し、従来の Pt-Ru 二元合金担持カーボン粉末を使用した電極の場合の結果と比較した。これらの電極の 100 ppm の CO を含む水素雰囲気下における電流密度  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  での電位と触媒金属量との関係を図 5 に示す。この図では、触媒金属の量をその触媒金属中の白金の量で表した。この図から、超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極の電位はすべての触媒金属量の範囲で Pt-Ru 二元合金担持カーボン粉末を使用した電極よりも卑な傾向があることがわかる。これは、前者の電極の Pt-Ru 二元合金触媒が、カーボン粒子表面と高分子電解質のイオンクラスターとの接面に選択的に担持されているためである。すなわち、触媒金属の全量に対する電極反応に利用される触媒金属の割合が後者の電極のそれよりも高く、その担持量を大幅に減少させることができることを意味するものである。

#### 4 結言

触媒層の高分子電解質のイオンクラスター部分に白金(Ⅱ)陽イオンとテニウム(Ⅲ)陽イオンとを吸着させたのちに  $200^\circ\text{C}$  以下の低温の水素雰囲気下で還元することによって、超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極を製作して、その耐 CO 被毒性能を評価した。その結果つぎのことがわかった。

- 1) 担持した Pt-Ru 二元系触媒は、CO 濃度が 10 ppm においても、十分な耐 CO 被毒性能を示したことから、Pt-Ru 合金が形成しているものと考えられる。
- 2) Pt-Ru 二元系触媒中のルテニウムの含有量は、使用する白金イオン-ルテニウムイオン混合溶液中のルテニウムイオン濃度によって制御できる。
- 3) 超少量 Pt-Ru 二元系触媒担持ガス拡散電極に担持された触媒金属の利用率は従来の Pt-Ru 二元合金担持カーボン粉末を使用した電極のそれと比べてはるかに高い。

#### 謝 辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて実施したものである。

#### 文 献

- 1) Masahiro Watanabe, Takeshi Suzuki, and Satoshi Motoo, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **38**, 927 (1970) (in Japanese).
- 2) Hubert A. Ganteiger, and Nenad Markovic, Philip N. Ross, Jr., Elton J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1795 (1994).
- 3) S. Hitomi, H. Yasuda, and M. Yamachi, *The 3rd International Fuel Cell Conference Proc.*, **111** (1999).