

# PEFC 用超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持電極の 新規製造方法

## Development of New Manufacturing Process of Ultra-Low Pt-Ru Binary Alloy Catalyst Loading Electrode for PEFC

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

Yoshinobu Yasunaga      Naohiro Tsumura      Shuji Hitomi  
Hideo Yasuda      Masanori Yamachi

### Abstract

A new manufacturing process for ultra-low Pt-Ru binary alloy catalyst loading electrode has been developed to reduce its alloy formation period of ageing subsequent to hydrogen reduction process of catalyst ions after ion exchange process of their ions and H<sup>+</sup> ion in the cluster of the polymer electrolyte on the surface of carbon powders. The process is able to drastically shorten the ageing time with temperature rise from 200 °C to 300 °C under hydrogen atmosphere for the formation of the binary alloy catalyst by the additional processes of pretreatment of K<sup>+</sup> ion substitution for H<sup>+</sup> ion before the ion exchange process and posttreatment of the same substitution method after the hydrogen reduction process. This new manufacturing process was found to be little harmful to CO tolerance performance of PEFC.

### 1 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、内燃機関と比較してエネルギー効率がよく、また環境への負荷が少ないことから、自動車用あるいは定置用電源として、その技術開発が急速に進められている。その燃料としては、メタノールや天然ガスなどの炭化水素からの改質ガスが、純水素に比べてコストやインフラ整備の観点から有力視されている。しかしながら、その改質ガスは、PEFC のアノード触媒に使用される白金を被毒す

る一酸化炭素 (CO) を微量に含んでいる。現在のところ、その耐 CO 被毒性能のある触媒としては、Pt-Ru 二元合金だけである<sup>1)</sup> と言ってよい。その触媒担持量は、純水素の場合でも、少なくとも 0.1 mg cm<sup>-2</sup> 以上の白金材料を使用しなければ実用的な性能確保は困難であり、十分な耐 CO 被毒性能を確保するためには、さらに多くの合金触媒が必要であった。したがって、その使用量を大幅に低減しなければ、コスト面からも PEFC の実用化は困難であるとも言え、本質的な大きな技術課題として認識されている。この課題を解決するために、我々は、超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持電極という極めて触媒担持量を少なくした新電極を提案した。この新電極の合金触媒は、カーボンの表

\* 研究開発センター基盤技術研究室

\*\* 研究開発センター

面と高分子電解質のクラスター部との接面に選択的に担持されているので、その活性が高いという特長がある。その製造方法は、触媒イオンをクラスターの水素イオンとイオン交換をしたのちに、水素雰囲気下で還元するという特殊なものであり、合金触媒の形成はその還元温度で保持するというエージング処理で促進される。その処理温度を高くすると、合金形成に要する時間を短縮することができるものと考えられるが、高分子電解質の耐熱温度による制約のために200℃が上限であり、その工程時間が長いという問題があった<sup>2)</sup>。本報告では、その処理温度を300℃に高めることが可能な新規な製造方法を開発することによって、合金形成時間を著しく低減することに成功したので、その詳細について述べる。

## 2 実験方法

超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持電極の基本的な製造工程は、つぎのとおりである。まず、カーボン (Cabot, Vulcan XC-72) と高分子電解質溶液との混合物を金属シート上に塗布・乾燥して触媒未担持の薄層を製作したのちに、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) 陽イオンを含む混合溶液に浸漬することによって、触媒イオンを電解質の対イオンである水素イオンとイオン交換反応させる。つぎに、200℃の水素で還元をすることによって、カーボンとクラスターとの接面に Pt-Ru 合金を選択的に形成させる。さらに、合金形成を促進させるために、その還元処理温度を維持するというエージング処理をおこなったのち、希硫酸で洗浄する工程である<sup>2)</sup>。この還元温度を高める新規な製造方法として、対イオンの水素イオンをカリウムイオンに置換するという新たな工程を入れることを試みた。そのカリウムイオン源としては、0.5 mol l<sup>-1</sup> の水酸化カリウム水溶液を用い、そのエージング処理条件を変えて、超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持電極を製作した。なお、触媒金属の陽イオンを含む溶液には 38 mmol l<sup>-1</sup> のテトラアンミン白金 (II) 陽イオンと 13 mmol l<sup>-1</sup> のヘキサアンミンルテニウム (III) 陽イオンを含む混合溶液を用いた。

### 2.1 熱質量 (TG) 分析

対イオンが水素イオンあるいはカリウムイオンの高分子電解質の分解温度を調べるために、窒素雰囲気下において昇温速度 10℃ min<sup>-1</sup> で、TG 分析をおこなった。

### 2.2 イオン交換容量の測定

窒素雰囲気下で 200℃、300℃および 350℃の温度で 2 時間、熱処理した高分子電解質のイオン交換容量の値はつぎのように測定した。まず、熱処理後の高分子電解質を 60℃、0.5 mol l<sup>-1</sup> の水酸化カリウム水溶液に 6 時間浸漬させることによって、対イオンをカリウムイオンに置換した。つぎに、その電解質を 60℃、0.5 mol l<sup>-1</sup> の硫酸水溶液に 6 時間浸漬させることにより、溶出したカリウムイオンを ICP 発光分析によって定量分析して、その値を算出した。なお、比較のために未処理の高分子電解質のイオン交換容量についても同様の方法で求めた。

### 2.3 ボルタメトリー

種々のアノード電極の触媒活性を調べるために、アノードおよびカソードにそれぞれ窒素および水素を供給しながら、走査速度 100 mV sec<sup>-1</sup>、電位範囲 50 ~ 800 mV vs. RHE のボルタメトリーをおこなった。さらに、CO の酸化特性はつぎのように調べた。まず、1000 ppm の CO を含むアルゴンガスの雰囲気下でアノードを 300 mV vs. RHE の電位に保持して、触媒金属の表面に CO を吸着させてから、余分な CO をアルゴンガスで置換したのちに、同様な条件でボルタメトリーをおこなった。

### 2.4 性能評価

耐 CO 被毒性能を評価するために、燃料電池の単セルを試作し、燃料に 10 ppm の CO を含む水素と二酸化炭素との混合ガス (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 80:20) を、酸化剤に空気を用いてその分極測定をおこなった。なお、セル温度は 80℃、ガスは 85℃で加湿してセルに供給した。

## 3 結果および考察

### 3.1 カリウム対イオンの高分子電解質膜の分解温度

対イオンの水素イオンをカリウムイオンに置換した高分子電解質の耐熱性を調べるために熱質量分析をおこなった。その TG 曲線を図 1 に示す。比較として、対イオンが水素イオンの場合も示す。対イオンが水素イオンの場合では、330℃まではわずかな質量減少が認められ、それ以上になると減少量は大きくなり、420℃を超えると急激になることがわかる。これらの減少は、それぞれ電解質中の水の蒸発、側鎖の SO<sub>3</sub>H 基の分解にともなう SO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O とのガス発生およびテフロン類似の骨格部分の分解が生じたことに起因するものと考えられる<sup>3)</sup>。したがって、高分子電解質の

分解温度は330℃で起こるといえる。対イオンがカリウムイオンの場合では、水の蒸発にともなうわずかな質量減少は440℃まで続き、その温度を超えると電解質の分解にともなう急激な質量減少が認められる。このことは、対イオンをカリウムイオンに置換することによって分解温度が110℃も高くなったことを意味する。これは、カリウムイオンの置換によって側鎖間の結合が強くなったことに起因するものと推定される。

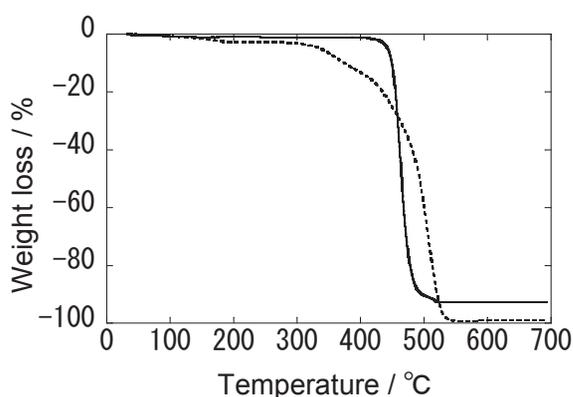


図1 昇温速度10℃min<sup>-1</sup>、窒素雰囲気下でのカリウム対イオン(—)および水素対イオン(.....)高分子電解質のTG曲線

Fig.1 TG curves of solid polymer electrolyte with counter potassium ion (—) and proton (.....) under N<sub>2</sub> atmosphere at heating rate of 10℃min<sup>-1</sup>.

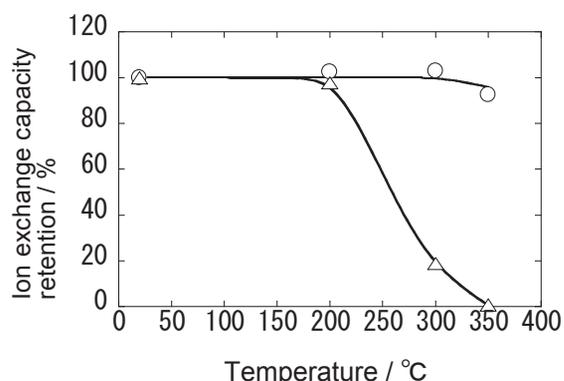


図2 窒素雰囲気下、2時間の熱処理温度の上昇にともなうカリウム対イオン(O)および水素対イオン(Δ)高分子電解質のイオン交換容量の変化

Fig.2 Change in ion exchange capacity of solid polymer electrolyte with counter potassium ion (O) and proton (Δ) with increasing the temperature of heat treatment for 2 hours under the atmosphere of N<sub>2</sub>.

### 3.2 カリウム対イオン高分子電解質膜のイオン交換容量への影響

対イオンを水素イオンからカリウムイオンに置換した高分子電解質は、その分解温度の観点からは、エージング処理温度の上限を440℃にすることができることになる。しかしながら、性能面からは、電解質の本質的な機能であるイオン交換容量への影響を明らかにしなければならない。そこで、高分子電解質のイオン交換容量の値におよぼす処理温度の影響を調査した。その結果を図2に示す。図2から、カリウムイオンに置換した場合には、その温度が300℃の高温になってもイオン交換容量の値は一定で、350℃になるとやや低下することがわかる。一方、カリウムイオンに置換しない場合のイオン交換容量の値は、200℃を超えると急激に低下している。したがって、カリウムイオンで置換した場合には、300℃という高温下でもその電解質としての機能が保持されるといえる。

### 3.3 カリウム対イオン高分子電解質膜のエージング処理工程への適用

3.2項で述べたカリウム対イオン高分子電解質膜をエージング処理工程へ適用すれば、その処理温度の限界を従来の200℃から300℃まで高めることができ、その時間を大幅に短縮することが期待できる。そこで、この置換処理を超少量Pt-Ru二元合金触媒担持電極に適用したのちに、300℃の高温下、水素圧1.5atmで2時間のエージング処理をおこなった。この電極の触媒活性をボルタメトリーで調べたところ、予想に反して、得られたボルタモグラムには水素の吸着波が全く観察されなかった。このことは、カリウムイオン置換処理およびエージング処理とをおこなうことによって、何らかの触媒の被毒に似た不活性化がおこったことを意味する。その原因を調べるために、カリウムイオン置換処理した電極を室温から300℃まで昇温加熱し、さらにその温度で1時間保持したときに発生したガスの成分をガスクロマトグラフィで分析した結果、SO<sub>2</sub>が検出された。したがって、その被毒作用は、熱処理によって発生するSO<sub>2</sub>に起因するものと考えられる<sup>4)</sup>。

### 3.4 新規な超少量Pt-Ru二元合金触媒担持電極の製造方法

3.3項で、300℃の高温エージング処理をおこなうとSO<sub>2</sub>によるものと思われる被毒現象が生じるので、そのままエージング処理工程に適用できないことが明らかとなった。このSO<sub>2</sub>の発生量は極めて微量であると推定できるので、触媒担持前にもカリウムイオン

への置換と高温処理とをエージング前におこなった場合の影響について、電極の触媒活性を調べた。そのボルタモグラムを図3に示す。比較のために、通常の200℃で12時間のエージング処理をおこなった従来のものの結果を併記する。図から、100～400 mVの間の電位に水素の吸着波が観察され、従来の方法と同様な触媒活性が存在することがわかる。このことは、触媒担持前にその事前処理をおこなうことによって、触媒被毒による不活性化を抑制できることを意味する。さらに、この電極のCOの酸化特性を示すボルタモグラムを図4に示す。比較のために、通常の200℃で12時間のエージング処理をおこなった従来のものも示す。図から、高温エージング処理した電極では、650 mV vs. RHE 付近のピークが従来のものよりも増大し、さらにそのピークが卑な電位にシフトしていることがわかる。このことは、その新規な製造方法によって、白金とルテニウムとの合金化が促進されたことを意味する。

この電極を備えたPEFCの耐CO被毒性能を評価するために、その単セルの分極特性をしらべた。その結果を図5に示す。図から、新規な製造方法を適用したセルの0.7 Vでの電流密度の値は、高温エージング処理によって31%も大きくなるがわかる。このことは、高温エージング処理方法によって、Pt-Ru合金を2時間という短時間で形成させ、さらに耐CO被毒性能も向上させることができたことを意味する。し

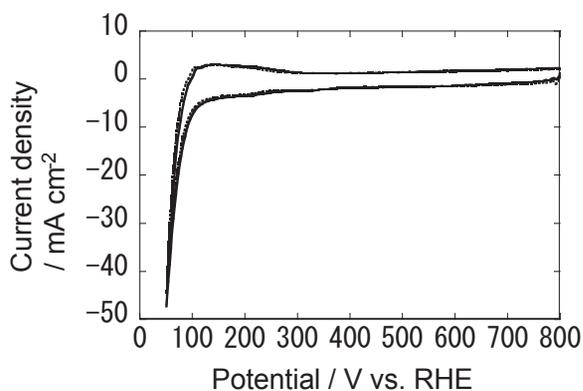


図3 走査速度  $100 \text{ mV s}^{-1}$ 、アルゴン雰囲気下での  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2時間 (—) および  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、12時間 (----) の条件でエージング処理した超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持電極のボルタモグラム

Fig.3 Voltammograms of UL(Pt-Ru)LE using ageing process at  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 hours (—) and  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 12 hours (----) under the atmosphere of Ar. The sweep rate was  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

たがって、この新規な製造方法によって、高い耐CO被毒性能を示す超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持電極を短時間で製作できる。

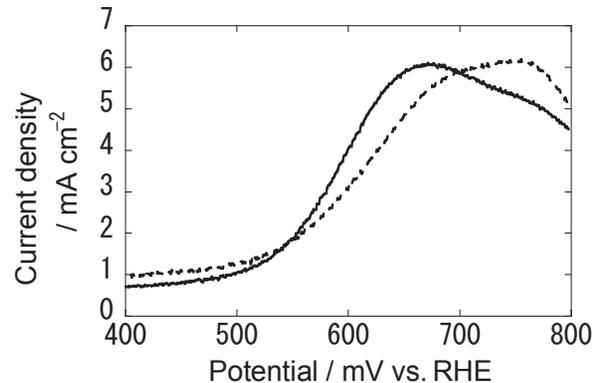


図4  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2時間 (—) および  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、12時間 (----) の条件でエージング処理した超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持電極のCOの酸化反応を示すボルタモグラム

Fig.4 Voltammograms for CO oxidation reaction on the ultra-low catalyst loading electrode with Pt-Ru binary alloy of  $0.022 \text{ mg cm}^{-2}$  after ageing process at  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 hours (—) and  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 12 hours (----).

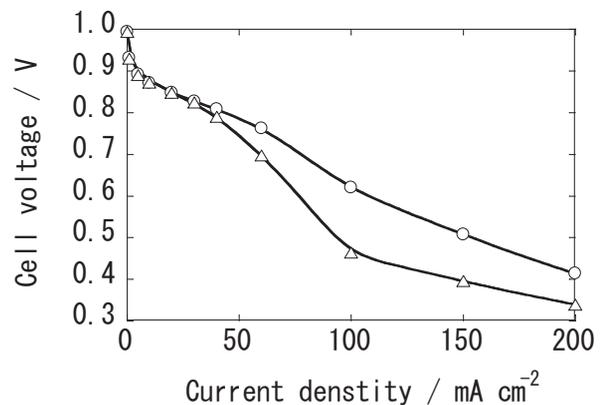


図5  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2時間 (○) および  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、12時間 (△) の条件でエージング処理した超少量 Pt-Ru 二元合金触媒担持電極を備えたセルの耐CO被毒性能  
燃料組成: 10 ppm CO を含む  $80\% \text{ H}_2$  および  $20\% \text{ CO}_2$  の混合ガス

Fig.5 CO tolerance performance of ultra-low catalyst loading electrode with Pt-Ru binary alloy of  $0.022 \text{ mg cm}^{-2}$  after ageing process at  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 hours (○) and  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 12 hours (△) of PEFC under the condition of fuel / air.

Fuel composition: 10 ppm CO in  $80\% \text{ H}_2$  and  $20\% \text{ CO}_2$ .

## 4 結言

新規な超少量 Pt-Ru 合金製造方法を開発することにより、従来の方法と比較して、短い時間で白金とルテニウムとの合金の形成をおこなうことができた。その特長はつぎのとおりである。

- 1) 触媒担持前にカリウムイオン置換処理および 300℃高温処理をおこなうことによって、触媒の不活性化を抑制することができる。
- 2) 触媒担持後にカリウムイオン置換処理および 300℃の高温エージング処理によって、白金とルテニウムとの合金化が促進できる。

## 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) Hubert A. Ganteiger, Nenad Markovic, Philip N. Ross, and Jr. Elton J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1795 (1994)
- 2) 津村直宏, 人見周二, 安田秀雄, 山地正矩, 第 42 回電池討論会講演要旨集, p.570 (2001).
- 3) 竹中啓恭, *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, **52**, 351 (1984) (in Japanese).
- 4) 坂本滋, 唐金光雄, 磯野隆博, 浜田陽, 三宅泰夫, 第 7 回 燃料電池シンポジウム予稿集, p.93 (2000).