熱拡散白金ルテニウム合金触媒の組成比が耐一酸化炭素被毒特性へ与える影響

多田 智之^{a,b,*}, 山本 夕美^a, 光島 重徳^b, 太田健一郎^b

^a田中貴金属工業株式会社 (〒254-0076 平塚市新町2-73)

^b横浜国立大学大学院 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)

The Effect of Pt : Ru Ratio of Thermal Alloying PtRu Catalyst on CO-tolerance

Tomoyuki TADA,^{a,b,*} Yumi YAMAMOTO,^a Shigenori MITSUSHIMA,^b and Kenichiro OTA^b

^aTanaka Kikinzoku Kogyo K. K. (2-73 Shinmachi, Hiratsuka, Kanagawa 254-0076, Japan)

^bYokohama National University (79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan)

Received July 31, 2008 ; Accepted September 10, 2008

Platinum-ruthenium catalysts of various Pt:Ru ratios were prepared by a newly developed three-step method for use as anodes in stationary polymer electrolyte fuel cells. As the first step, a well-dispersed platinum catalyst was prepared, and then ruthenium was deposited in the vicinity of the platinum particles by a chemical deposition method as the second step. As the final step, the Pt-Ru catalysts were heat-treated to obtain well-alloyed structures. The Pt-Ru catalysts prepared by this method showed good CO tolerance, even though the particle size was relatively large. The CO tolerance increased with increasing the ruthenium content, and the highest CO tolerance was obtained at Pt : Ru ratios in the range of 1 : 2 to 1 : 3. On air bleeding, the catalysts of a wider range of Pt : Ru ratios showed good CO tolerance. Potential sweep durability tests revealed that the stability of the Pt-Ru catalysts of Pt : Ru = 1 : 1 against high potentials (1000 mV vs. RHE) was lower than that of the catalysts of Pt : Ru = 1 : 1.5 and 1 : 2.

Key Words : Fuel Cell, Platinum-ruthenium Catalyst, CO-tolerance, Ratio of Platinum and Ruthenium

1 緒言

固体高分子形燃料電池は、来るべく水素社会において重要な役割を担うであろう発電システムであり、自動車用の動力源への適用を目指して、また、各家庭での発電と給湯を担うコージェネレーションシステムとしての適用を目指して、盛んに開発が進められている。特に後者の家庭用のコージェネレーション燃料電池システムの開発は、日本の技術開発が世界を牽引しており、既に実際の家庭用をフィールドにした大規模な実証試験が実施されている。近年の国を挙げての燃料電池開発の取り組みは、各社の燃料電池システムの性能向上を実現しただけでなく、基礎的アプローチによって燃料電池材料などの劣化機構の解明に貢献し、結果として燃料電池システムの耐久性が改善されるなど、確実に成果を挙げつつある。家庭用燃料電池は、都市ガスなどの燃料をベースにシステム内で燃料を改質して水素を生成させるため、それに起因したこのシステム特有の触媒の課題が存在する。その一つが改質システムに用いられる触媒の性能および耐久性の改善で、改質触媒、シフト触媒、選択酸化触媒と、それぞれの触媒について精力的に技術開発が実施されている。その成果として、水素中に含まれる一酸化炭素濃度は定常ベースでは安定して10 ppmを切る程になった。一方、スタックに用いられる電極触媒では、この微量な一酸化炭素濃度といえども触媒性能

を低下させるには十分な一酸化炭素濃度であるため、耐一酸化炭素被毒特性の向上を図るべく検討が実施されてきた。この一酸化炭素被毒に対して強い耐性を持つ触媒としては、1960年代から白金ルテニウム触媒の存在が知られ、白金ルテニウム触媒の耐一酸化炭素被毒特性の発現機構などの調査、触媒構造の最適化などが実施されてきた¹⁻⁵⁾。

水素に一酸化炭素が混入した燃料を用いて発電を実施した場合には、燃料極の触媒表面上で水素の吸着と一酸化炭素の吸着の競争反応が起こっていると考えられている。

固体高分子形燃料電池のような低温の燃料電池においては、一酸化炭素の触媒表面上への吸着が強固なために、水素の吸着および酸化に必要な触媒表面の有効サイトが一酸化炭素によって被覆され、水素の吸着および酸化が阻害され性能低下が生じる。したがって、この一酸化炭素の被覆を低減すること、すなわち、一酸化炭素の被覆がどのようなメカニズムによって低減されるかを解明することが、耐一酸化炭素被毒触媒を開発するうえで鍵となる。白金表面に吸着した一酸化炭素を除去する反応としては以下の反応メカニズムが想定される。

ところで、白金は500 mV (vs. RHE) 以下では水を吸着しないことが知られ、したがって、(4) の白金表面に吸着した一酸化炭素の酸化による脱離反応は500 mV (vs. RHE) 以下では生じ得ない。そのため、白金では吸着した一酸化炭素の除去が通常の燃料電池の反応環境下である100 mV (vs. RHE) 以下のアノード電位では起こらず、顕著な一酸化炭素被毒現象が観察される^{6,7)}。白金表面に吸着した一酸化炭素を除去する方策として、白金と別の金属との合金化や酸化物との複合化などの手法が盛んに検討されている⁸⁻¹¹⁾。合金化や酸化物との複合化効果による耐一酸化炭素被毒発現のメカニズムは、その金属種や酸化物種によって異なることが予想される。特に最も高い効果を発揮する白金ルテニウム触媒の系では既に多くの議論が成されている^{4,11-20)}。

Watanabeらは、白金ルテニウム触媒が高い耐一酸化炭素被毒特性を示すのは、白金表面へ吸着した一酸化炭素がルテニウム表面に吸着した酸素含有成分によって酸化される“Bi-functional mechanism”によると提案した⁴⁾。

この反応機構は、白金ルテニウム表面へ吸着した一酸化炭素の脱離が白金表面と比べて200～300 mV (vs. RHE) も低い電位にて生じることによって類推され、白金やルテニウム上への一酸化炭素とOHなどの酸素含有成分の吸着の挙動を詳細に検討することによって検証された。この反応メカニズムは、Gasteiger らによるルテニウムを白金上へ被覆したモデル触媒を用いた系における硫酸溶液中の一酸化炭素の酸化挙動の調査^{12,13)}、FriedrichらによるFT-IRを用いた一酸化炭素の吸着脱離挙動の解析¹⁵⁾、Iwase らによる燃料電池反応中の出口ガスでの二酸化炭素の確認²¹⁾ などによって支持され、現在も白金ルテニウムが耐一酸化炭素被毒特性を示す主の理由と考えられている。

一方、電解液中での一酸化炭素の脱離は白金ルテニウム触媒でも300 mV (vs. RHE) 以下では起こらず、かつ、実際の燃料電池反応の燃料極が100 mV (vs. RHE) 以下にて耐一酸化炭素被毒特性を発揮することを考慮すると、この“Bi-functional mechanism”で耐一酸化炭素被毒特性の発現メカニズムは説明できないとの主張も存在する。Cooperらは、燃料極電位が200 mV (vs. RHE) 以下の燃料電池反応の出口ガスに二酸化炭素をほとんど検出できなかったことから、燃料電池定常発電時の一酸化炭素被毒特性発現効果は白金ルテニウムの持つ本来の特性が変化した“Intrinsic effect”によって発現しているとした¹¹⁾。白金へのルテニウムの添加によって、触媒の電子状態が変化し、結果として一酸化炭素との結合状態に変化を与えたことが主要因だと結論付けている。この主張は、RusselらのX線吸収スペクトルによる白金-白金の結合距離がルテニウムの添加によって影響を受けたとの解析²⁰⁾、また、Giorgi らの硫酸中でのインピーダンス測定による、白金と白金ルテニウム合金上で水素酸化のメカニズムが異なっているとの解析によっても支持されている¹⁹⁾。

耐一酸化炭素被毒特性発現のメカニズムについて、これ以上の言及は避けるが、ルテニウムの添加によって耐一酸化炭素被毒特性が発現することは周知の事実である。

白金表面に吸着した一酸化炭素を除去する別の手法として、水素中に微量の酸素を添加して吸着した一酸化炭素を直接燃焼させる手法（エアブリーディング法）がGottesfeldらによって提案されている^{22,23)}。

実際の燃料電池雰囲気でも、エアブリーディング法によって触媒表面に吸着した一酸化炭素の除去を促すことが多くの実験によって確認され、一酸化炭素被毒対策として現実的に最も有効な手法と考えられている。

既に多くの研究者が最適な白金ルテニウムの組成^{2,5,6,18,19,21,24)}や、白金ルテニウム触媒の製法^{21,25-29)} に関して詳細な報告を実施している。また、実用を意識しての白金ルテニウム触媒の製法に関する特許も多く公開されている³⁰⁻³²⁾。

白金表面をルテニウムで被覆したモデル触媒などを用いた系では、ルテニウムの被覆率が50%前後のときに最も効率よく一酸化炭素の除去が進むと多くの研究者が述べている^{4,12,13,15)}。一方、Gasteiger らは同様のモデル触媒を用いた水素／一酸化炭素系で、ルテニウムの被覆率が90%の時に最も効率良く水素の酸化反応が進むと報告した¹⁴⁾。この結果は、ルテニウムの被覆率が90%の時には、白金表面を被覆した一酸化炭素の除去がわずかながら低電位において生じたことに起因しているとしている。Linらは、ルテニウムの被覆率が75%の時に最も低い電位で一酸化炭素の除去ができると報告した¹⁸⁾。詳細なRHEEDの解析によって、ルテニウムの被覆率が高いときにはルテニウムのアイランドが生じていることを確認し、それが一酸化炭素酸化の起点となるからと考察した。実際の担持触媒を用いた系においても、多くの研究者が白金とルテニウムのモル比が1:1の時に耐一酸化炭素被毒特性が最大になるとしている^{2,6,7,19,21)}。一方、りん酸形燃料電池の系ではあるが、Ross らは白金とルテニウムのモル比が3:97の時に耐一酸化炭素被毒特性が最大になると報告した⁵⁾。また、固体高分子形燃料電池の系においては、Zawodzinskiらが耐一酸化炭素被毒特性と発電温度の関係を調査し、80℃では白金とルテニウムのモル比が1:1の時に耐一酸化炭素被毒特性が最大となったが、100℃ではそれよりも白金含有率の高い時に優れた耐一酸化炭素被毒特性を示したと報告している²⁴⁾。

ところで、これら担持触媒を用いた系での報告は、ほとんどの場合において担持触媒の調製を、白金とルテニウムを共析する手法で作製している。共析した触媒でも、X線回折などによって白金とルテニウムが十分に合金化されていることが報告されている例もあるが、表面の酸化状態などは触媒の作製手法などによって様々な状態を取っていることが推測される。幾つかの報告においては、白金とルテニウムを共析させた後、加熱処理を施した例もあるが、その目的は白金とルテニウムをより合金化するための目的でなく、微粒子を作製するために用いたコロイド保護剤を取り除くといったことが主眼に置かれているため、粒子成長がなるべく生じない条件において実施されている。

著書らは、長年にわたり白金ルテニウム触媒の調製法を検

討した結果、高い耐一酸化被毒特性を発現する触媒は、高分散白金触媒を作製した後にルテニウムを白金近傍に担持し、その後高温での加熱処理を施すことによって作製できることを見出した^{32,33)}。この手法で得られる触媒は従来の触媒調整法で得られる触媒とミクロレベルでの触媒構造や表面状態が大きく異なるので、耐一酸化炭素被毒特性等に対する従来の実験事実が当てはまらない可能性がある。たとえば、高い耐一酸化炭素被毒特性を得るための白金とルテニウムの最適組成が異なることが予測される。

本研究では、この手法を用いて白金とルテニウムの組成比の異なる白金ルテニウム触媒を作製し、それら触媒を用いて触媒の物性調査、および、様々な条件下における耐一酸化炭素被毒特性を調査し、従来の知見との相違点を議論することを目的とした。

2 実験

2.1 白金ルテニウム触媒の作製

触媒作製のフロー図をFig. 1に示す。白金38.5 wt%触媒(TEC10E40E, 田中貴金属工業製) 5.0 gに8.4%塩化ルテニウム溶液(田中貴金属工業製)を加えて、白金:ルテニウムのモル比が9:1~1:3とした。その後、蒸留水を加え約450 mlとし、更にメタノールを50 ml加え8時間還流してルテニウムを白金表面へ析出させた。その後、ろ過洗浄して得た触媒を60℃で1晩乾燥した。乾燥後、乳鉢で粗粉碎し、水素気流中250℃で1時間、更に900℃で30分熱処理して白金とルテニウムを合金化して白金ルテニウム触媒を得た。

2.2 触媒の物性分析

貴金属含有率は灰化法によって分析した。触媒0.1 gを坩堝に秤量し、800℃で数時間加熱することで触媒中のカーボンを燃焼させた後、雰囲気炉にて水素気流中800℃で15分間加熱することで酸化物を金属に還元した。残渣を精秤し、投入触媒量で除して貴金属含有率を求めた。白金含有率、ルテニウム含有率は、求めた貴金属含有率から白金とルテニウムの投入比から計算した。合金化状態はX線回折装置(JDX-8030, 日本電子製)によって分析した。特性X線CuK α を用い、管電圧40 kV、管電流30 mAにおいて、ステップ角度0.02°, 各ステップでの計数時間2.5秒で測定した。得られたピーク(PtRu (220) 面相当)とそのピークの半価幅から、白金とルテニウムは均一分布していると仮定して、Scherrer

Fig. 1 Schematic flow of catalyst preparation.

の式より白金ルテニウムの粒子サイズを算出した。また、分散状態は透過電子顕微鏡(JEM-2010, 日本電子製)にて形態観察した。

2.3 一酸化炭素酸化ピーク測定

2.3.1 カーボンペーパーの撥水化 テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)分散液(FEP-120J, 三井デュボンフロロケミカル製)を蒸留水で希釈しFEP12.4%分散液を得た。カーボンペーパー(TGP-H-120, 東レ製)をそのFEP分散液に30分浸漬した後120℃で30分乾燥した。3回浸漬、乾燥を繰り返した後、2-プロパノールで余分なFEPを洗い流して乾燥し、その後345℃にて20分焼成して、約30%のFEPを含浸した撥水化カーボンペーパーを得た。

2.3.2 ハーフセル用Ionomer/CBペースト、触媒ペーストの作製 Nafion® 5%溶液(DuPont製)をスプレードライ装置(GS310, ヤマト科学製)で、120℃のチャンバー設定温度にて窒素中でスプレードライすることによってIonomer粉末を得た。その後、1 gのカーボン(ケッチェンブラックEC300J, ケッチェンブラックインターナショナル製)、0.8 gのIonomer粉末、4 mLの蒸留水、4 mLの1-プロパノール、4 mLの2-プロパノール、および、200 gの5 mm ϕ ジルコニアボールをジルコニア製容器(250cc)に投入した。そして、遊星ボールミル装置(LP-4, 伊藤製作所製)を用い、自転と公転比1:1にて200 rpmにて50分粉碎混合して、Ionomer/CBペースト(Ionomer/CB = 40/50 (wt%比))を作製した。

触媒ペーストは、カーボン量1 gの触媒に蒸留水8.5 mlを用い十分に触媒を湿らせた後、8.5 mLの1-プロパノール、8.5 mLの2-プロパノール、および、Ionomer粉末1.2 gを加えて、Ionomer/CBペーストと同一条件の遊星ボールミルにて粉碎混合して作製した。

2.3.3 ハーフセル用電極作製 バーコーター(K-202, 松尾産業製)を用い、No. 9のバー番手で撥水化処理を施したカーボンペーパーに、Ionomer/CBペーストを塗布した。湿潤状態の塗膜厚は約120 μ mであった。60℃にて5分乾燥後、130℃、20 kg/cm²にて1分ホットプレスした。その後、触媒ペーストを同様の手法で白金量が0.56 mg/cm²になるように塗布した。白金量は塗布回数とバー番手で制御した。なお、塗布毎にホットプレスした。

2.3.4 一酸化炭素酸化ピーク測定 得られたハーフセル用電極から4 cm ϕ の電極を切り出し、Fig. 2に示す半電

Fig. 2 Schematic design of half cell assembly.

池セルに組み込んだ（有効反応面積3 cm²）．電気化学的な表面クリーニング後，38℃，電位100 mV（vs.RHE）で，1%のCOを混合した窒素を溶液中と電極下部に設けたガス溝より電極部に供給した．15分後，100 mVから1000 mVまで30 mV/secにて電位を掃引し，一酸化炭素酸化ピークを測定した．

2.4 シングルセル用電極の作製

2.4.1 FEP/CBペースト，シングルセル用Ionomer/CBペースト，触媒ペーストの作製 2 gのカーボン（試作品，電気化学工業製），5.45 gのFEP分散液，30 mLの蒸留水，15 mLの1-プロパノール，15 mLの2-プロパノールを前記同様にして遊星ボールミルにて50分粉碎混合してFEP/CBペースト（FEP/CB = 60/40（wt%比））を作製した．また，ハーフセル用Ionomer/CBペースト，および，触媒ペーストと同様の手順にて，1 gのカーボン量に対してIonomer粉末量をそれぞれ1.2 g，および，1.6 gとしてペーストを作製し，シングルセル用Ionomer/CB（Ionomer/CB = 60/50（wt%比））ペースト，および，触媒ペーストを得た．なお，CB：Ionomer比を変更する場合は，適宜Ionomer粉末量を変更した．

2.4.2 Ionomer/CB層&撥水層（FEP/CB層）付きカーボンペーパー作製 バークレーターを用い，FEP/CBペーストをカーボンペーパー（TGP-H-120，東レ製）にバー番手8番で塗布した．湿潤状態の塗膜厚は約100 μmであった．100℃で30分乾燥後，345℃で20分焼成して，撥水層付きカーボンペーパーを作製した．その後，シングルセル用Ionomer/CBペーストをバー番手4番で塗布した．湿潤状態の塗膜厚は約40 μmであった．60℃で5分乾燥後，130℃，20 kg/cm²にて1分ホットプレスして，Ionomer/CB層&撥水層付きカーボンペーパーを作製した．

2.4.3 Catalyst Coated Substrate (CCS) タイプ触媒層の作製 触媒層作製のフロー図をFig. 3に示す．Ionomer/CB層&撥水層付きカーボンペーパーに，触媒ペーストをNo. 6のバー番手で塗布した．湿潤状態の塗膜厚は約60 μmであった．60℃にて5分乾燥後，130℃，20 kg/cm²にて1分ホットプレスした．同様にして，塗布を繰り返し，触媒量を塗布回数とバー番手で制御し，白金量で0.28 mg/cm²とした．なお，塗布毎にホットプレスした．以降，得られた触媒層をCCSタイプ触媒層と呼ぶ．

2.4.4 Catalyst Coated Membrane (CCM) タイプ触

Fig. 3 Schematic flow of CCS and CCM preparation.

媒層の作製 厚み0.3 mmのポリテトラフルオロエチレンシートに，触媒ペーストをNo. 8のバー番手で塗布した．湿潤状態の塗膜厚は約100 μmであった．60℃で5分乾燥後，Nafion®112膜（DuPont製）にホットプレスで転写して，触媒層付き膜（以降，CCMタイプ触媒層と呼ぶ）を作製した³⁴⁾．転写条件は130℃，20 kg/cm²にて30分とした．白金量は0.2～0.22 mg/cm²であった．

2.5 触媒層中のIonomer量が耐一酸化炭素被毒特性に与える影響

白金：ルテニウム = 1：1.5の触媒を用い，CB：Ionomer比を1：0.8～1：1.6の範囲のCCSタイプ触媒層，CCMタイプ触媒層をそれぞれ作製した．CCSタイプ触媒層の場合はそれら触媒層を直接アノードとし，CCMタイプ触媒層の場合はそれら触媒層を撥水層付きカーボンペーパーと接合してアノードとした．そして，カソードに白金46.5 wt.%触媒（TEC10E50E，田中貴金属工業製）を用いたCCSタイプ触媒層，電解質膜にNafion®112を用いて，一本溝サーペンタイン流路付きセパレータで締め付けて，シングルセルを準備した．水素/酸素を用いて十分に発電を繰り返して性能が安定になった後に，まず，純水素/空気をを用いて0.5 A/cm²で一晩放置し，電圧が安定することを確認した．セル温度70℃，アノード露点70℃，カソード露点50℃，アノード利用率70%，カソード利用率30%にて，ガス出口を大気圧開放にて発電試験を行った．電圧が安定したことを確認後，アノードガスを純水素から改質模擬ガス（75% H₂ + 25% CO₂ + 100 ppmCO）に切り替えて，セル電圧の変化を測定した．セル電圧が一定の挙動を示すところまでデータを取得し，測定終了とした．

2.6 白金：ルテニウム組成比の耐一酸化炭素被毒特性に与える影響

白金：ルテニウム = 1：1.0～1：3.0の触媒を用い，CB：Ionomer比を1：1.6としたCCSタイプ触媒層を作製した．なお，本実験ではPt量を0.56 mg/cm²で一定とした．それら触媒層をアノードとして，前述と同じ方法で耐一酸化炭素被毒特性の発電試験を行った．なお，セル温度を50℃～70℃として評価した．60℃ではアノード露点60℃，カソード露点45℃，50℃ではアノード露点50℃，カソード露点40℃とした．

2.7 エアブリーディング下における白金：ルテニウム組成比の耐一酸化炭素被毒特性に与える影響

白金：ルテニウム = 9：1～1：1.5の触媒を用い，CB：Ionomer比を1：1.6としたCCSタイプ触媒層を作製した．なお，本実験ではPt量を0.28 mg/cm²とした．そして，セル温度を50℃にて耐一酸化炭素被毒特性を評価した．改質模擬ガスに切り替えて電圧変化の挙動を測定後，アノードに空気を1%添加し，電圧の変化を測定した．電圧が安定するのを待ち，順次アノードの空気添加量を増やし，4%空気添加までの電圧変化を測定した．

2.8 ハーフセルにおける触媒の安定性の調査

2.8.1 初期の耐一酸化炭素被毒特性測定 前述の白金：ルテニウム = 1：1～1：2の触媒のハーフセル用電極を用い，Fig. 2に示すハーフセルで耐一酸化炭素被毒特性を評価した．ハーフセルに窒素を20 mL/minで供給して60℃とし，その後，供給ガスを純水素（100 mL/min）に切り替え，電流一定モードにて0～500 mA/cm²まで水素酸化

Table 1 Comparison of catalyst characterization.

Ratio of Pt : Ru	Pt wt %	Ru wt %	Metal wt %	Peak angle ^{※1}	FWHM ^{※1}	Paticle size by XRD	Surface area by BET	Surface area by BET
	wt %	wt %	wt %	°	°	nm	m ² /g-Cat	m ² /g-Carbon
9 : 1	38.9	2.2	41.1	67.72	2.36	4.1	429.9	730.0
6 : 1	38.5	3.3	41.8	67.80	2.53	3.8	416.0	714.9
4 : 1	37.4	4.9	42.4	67.94	2.58	3.7	441.0	765.5
3 : 1	38.5	6.7	45.2	68.06	2.50	3.8	406.9	741.9
2 : 1	37.0	9.6	46.6	68.44	2.65	3.6	423.4	792.2
1 : 1	32.6	16.9	49.5	68.86	3.05	3.2	402.2	796.4
1 : 1.5	29.8	23.2	53.0	68.92	2.59	3.7	370.0	787.1
1 : 2	27.6	28.7	56.3	69.06	2.38	4.1	338.2	773.9
1 : 2.5	25.7	33.3	59.0	69.11	1.88	5.1	319.2	778.5
1 : 3	24.6	38.3	62.9	69.34	1.65	5.9	265.9	716.6

※1. Peak angle and FWHM (full width of half maximum intensity) were obtained from XRD profile of PtRu (220) plane.

のI-V曲線を測定した。引き続き供給ガスを100 ppmの一酸化炭素を含む水素（100 mL/min）に切り替え、同様に、一酸化炭素存在下での水素酸化のI-V曲線を測定した。

2. 8. 2 触媒劣化加速試験

初期の耐一酸化炭素被毒特性の測定終了後、供給ガスを窒素（20 mL/min）に切り替え、セル温度を50℃とした。その後、保持電位の検討では、電極電位を、それぞれ300 mV, 600 mV, 900 mV, 1000 mV, および、1100 mmV (vs. RHE) で18時間保持した。電位掃引幅の検討では、電極電位を、下限電位10 mV, 上限電位をそれぞれ300 mV, 600 mV, 900 mV, 1000 mV, および1100 mmV (vs. RHE) とし、50 mV/secで18時間掃引した。その後、セル温度を60℃とし、供給ガスを再び純水素（100 mL/min）に切り替え、0～500 mA/cm²まで水素酸化のI-V曲線を測定した。引き続き、供給ガスを100 ppmの一酸化炭素を含む水素（100 mL/min）に切り替え、同様にして、一酸化炭素存在下での水素酸化のI-V曲線を測定した。

3 結果と考察

3. 1 触媒の物性解析

Table 1に作製した触媒の白金含有率、ルテニウム含有率、貴金属含有率、X線回折におけるピーク位置および半幅幅、それらから求めた粒子サイズ、および、窒素BET吸着による触媒表面積値をまとめた。白金触媒にルテニウムを加えたために、ルテニウム比率が高くなるに従って、貴金属含有率が高くなった。また、ルテニウム比率の増加に従いX線回折におけるピーク角度が高角度側へシフトし、触媒粒子サイズが大きく、また、単位重量あたりの触媒表面積値（m²/g-Cat.）が小さくなった。単位重量あたりの触媒表面積（m²/g-Cat.）は主にカーボン表面積由来の値であると考えられるが、投入ルテニウム量の増加に従って貴金属含有率が高くなったため、分母が大きくなり小さくなったと考えられる。単位カーボン量あたりの触媒表面積値（m²/g-Carbon）は、ルテニウム量にほとんど依存しなかったことから、投入ルテニウム量がカーボンの状態に変化を与えていないことが示唆される。今回は原料物質の白金触媒を固定して触媒試作をし

Fig. 4 Transmission electron micrograph of platinum-ruthenium catalyst of (a) Pt : Ru = 1 : 1 (b) Pt : Ru = 1 : 1.5 (c) Pt : Ru = 1 : 2 (d) Pt : Ru = 1 : 2.5.

ため、貴金属含有率、粒子径などに若干の違いが生じた。しかし、燃料電池反応は白金上でのみ起こることから、白金とルテニウム比の比較の実験は白金量基準ですべきと考えられ、白金触媒を固定すると、電極中の厚みを担うカーボン量も一定で評価することができる。よって、電極構造の触媒層特性への影響をより小さくできると判断した。

Fig. 4に白金：ルテニウム = 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 2.5 の透過電子顕微鏡写真を示す。ルテニウム量の増加に従って、触媒の分散性が悪くなり、触媒粒子サイズが大きくなる傾向を示した。白金：ルテニウム = 1 : 1の粒子径は4～5 nm, 1 : 2の場合は6～8 nmであった。Schmidtらのコロイド保護剤を用いた手法での白金ルテニウム触媒の粒子サイズは2～3 nmであり²⁵⁾、Giorgiらが白金ルテニウムの組成検討に用いた白金ルテニウム触媒の粒子サイズは2 nm程度で¹⁹⁾、今回試作した触媒は総じてそれより大きかった。粒子サイズには担持率や担体種などの物理的なパラメーターも影響を与えていると考えられるが、今回の処理で用い

た高温での加熱処理がその差の一要因になっていると推測される。

Fig. 5に白金：ルテニウム = 3 : 1 から 1 : 3 の $30^\circ \sim 50^\circ$ の X 線回折を示す。作製した触媒は白金単独のピークがルテニウムの添加によってシフトした。よって、合金化している触媒となっていることがわかった。また、白金：ルテニウム = 3 : 1 ~ 1 : 1.5 までの範囲は白金の面心立方格子のみ検出され、ルテニウム比の増加に従いピークがより高角度側にシフトしたことから、ルテニウムの固溶量が増加していることが確認された。白金：ルテニウム = 1 : 2 と 1 : 2.5 では、結晶相は白金の面心立方格子とルテニウムの六方最密格子の 2 相であった。白金：ルテニウム = 1 : 3 では若干の白金の面心立方格子の存在も確認できたが、ほとんどがルテニウムの六方最密格子であった。

Fig. 6 に白金：ルテニウム比 = 2 : 1 ~ 1 : 2 の触媒での一酸化炭素酸化ピークを示す。比較のために白金触媒の一酸化炭素酸化ピークも合わせて記載した。白金触媒の場合には一酸化炭素酸化ピークが 880 mV (vs. RHE) と最も高い電位となり、ルテニウムの添加は一酸化炭素酸化ピーク電位を

Fig. 5 XRD profile of platinum-ruthenium catalyst of from Pt : Ru = 1 : 3 to Pt : Ru = 3 : 1.

Fig. 6 CO stripping chart of platinum-ruthenium catalyst of from Pt : Ru = 2 : 1 to Pt : Ru = 1 : 2 with a comparison of that of Pt only catalyst. Measurement temperature : 38°C , electrolyte : 1mol/L H_2SO_4 , sweep rate : 30 mV/sec.

低電位にシフトさせた。白金：ルテニウム = 2 : 1 では複数のピークの重なりとなっていることが推測され、他のピークと比較して、ルテニウムが十分に固溶した面と、白金リッチな面の複数の表面が存在していることが示唆される。ルテニウム比が高くなるに従って、ピークが低電位側にシフトし、白金：ルテニウム = 1 : 1 ではピーク位置は 610 mV (vs. RHE) となり、白金：ルテニウム = 1 : 2 では 580 mV (vs. RHE) となった。Russell らの用いた白金：ルテニウム = 1 : 1 の粉末触媒では、一酸化炭素酸化ピーク位置は 480 mV (vs. RHE) であり²⁰⁾、また、Shumidt ら²⁵⁾、および、Giorgi ら¹⁹⁾ の用いた触媒の一酸化炭素酸化ピーク位置はそれぞれ、570 mV (vs. RHE)、および、740 mV (vs. RHE) であった。このように触媒の調製方法によって、同じ白金とルテニウム組成でも異なる一酸化炭素酸化ピーク位置を示すことがわかるが、今回試作した触媒の一酸化炭素酸化ピーク位置は既報と同等範囲であった。

3.2 触媒層中の Ionomer 量が耐一酸化炭素被毒特性に与える影響

Fig. 7 に CCS タイプ触媒層を用いた場合の、耐一酸化炭素被毒特性に与える触媒層中のカーボンと Ionomer 比の影響を示す。CB : Ionomer = 1 : 1.4 ~ 1 : 1.8 において耐一酸化炭素被毒特性に大きな差は見られず、評価条件における低下電圧はいずれも約 40 mV だった。Ionomer 量が極端に多い場合や、少ない場合の挙動はこれとは異なることが推測されるが、耐一酸化炭素被毒特性に、この範囲の Ionomer 量の変更は大きく影響を与えないことがわかった。また、一酸化炭素導入後でも、特に電圧の振動等なく安定して測定することができた。

Fig. 8 に CCM タイプ触媒層を用いた場合の、耐一酸化炭素被毒特性に与える触媒層中のカーボンと Ionomer 比の影響を示す。CCS タイプ触媒層の場合と同等のカーボン / Ionomer 比の CB : Ionomer = 1 : 1.4 および 1 : 1.6 の場合には、一酸化炭素導入後に大きな電圧振動が見られた。CB : Ionomer = 1 : 1.2 以下の Ionomer 比になると一酸化炭素導入後の電圧が安定になり、CB : Ionomer = 1 : 1.2 ~ 1 : 0.8 の範囲では耐一酸化炭素被毒特性に大きな差は見られ

Fig. 7 Change in cell voltage when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO in the case of CCS-type catalyst layer. Cell temperature : 70°C , current density : $0.5\text{A}/\text{cm}^2$, Pt loading of anode : $0.28\text{mg}/\text{cm}^2$.

ず、評価条件における低下電圧は50～56 mVだった。Ionomer が過剰な場合の電圧の振動は、Ionomerが過剰故に触媒層内の電子導電性の欠落が生じ、結果として有効触媒表面積が減少したことによって生じたものと推測した。

Table 2にCCSタイプ触媒層を用いた場合、および、CCMタイプ触媒層を用いた場合の、純水素から一酸化炭素を含んだ改質模擬ガスに切り替えた際の電圧の変化を、カーボン/Ionomer 比でまとめた。Table 2からCCSタイプ触媒層とCCMタイプ触媒層で、耐一酸化炭素被毒特性を最大に発揮するカーボン/Ionomer 比の最適値が異なることがわかる。これは同じ触媒、同じ触媒ペーストを用いた場合でも、触媒層の形成の仕方によりカーボン/Ionomer比の最適値が異なる場合のあることを示す。最適組成のカーボン/Ionomer比では、CCSタイプ触媒層の方が低下電圧が小さかった。これは、CCSタイプ触媒層の方が若干触媒量が多いことに起因している可能性があり、最適化後の耐一酸化炭素被毒特性には触媒層タイプの差はないと考えられる。Fig. 9にCCSタイプ触媒層とCCMタイプ触媒層の表面を実体顕微鏡で撮影した写真を示す。Fig. 9に示されたように、CCSタイプ触媒層表面には触媒層を塗布する前の基材表面由来と思われるクラックが多数見られたのに対して、CCMタイプ触媒層表面は滑

Fig. 8 Change in cell voltage when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO in the case of CCM-type catalyst layer. Cell temperature : 70 °C, current density : 0.5 A/cm², Pt loading of anode : 0.20～0.22 mg/cm².

Table 2 Dropping voltage caused by CO when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO in the case of platinum-ruthenium catalyst of Pt : Ru = 1 : 1.5. Cell temperature : 70 °C, current density : 0.5 A/cm², Pt loading of anode : 0.28 mg/cm² in the case of CCS-type catalyst layer. 0.20～0.22 mg/cm² in the case of CCM-type catalyst layer.

Ratio of CB : Ionomer	1 : 0.8	1 : 1.0	1 : 1.2	1 : 1.4	1 : 1.6	1 : 1.8
CCM	50	53	56	(260)* ¹	(300)* ²	—
CCS	—	—	—	39	39	38

*1. There was a voltage oscillation between 220～280.

*2. There was a voltage oscillation between 140～450.

らかな表面で、かつ、クラックは存在しなかった。このクラックの有無が触媒層中の細孔量に変化を与えて、最適なCB : Ionomer 比に影響を与えたと推測した。

3. 3 白金：ルテニウム組成比の耐一酸化炭素被毒特性に与える影響

Fig. 10に白金：ルテニウム = 1 : 1の触媒を用いた時の耐一酸化炭素被毒特性評価の結果を示す。純水素から一酸化炭素を100 ppm含んだ改質模擬ガスに切り替えた際の電圧低下は、50 °C, 60 °C, 70 °Cで、それぞれ234 mV, 64 mV, 33 mVであり、セル温度が上昇するに従って触媒の耐一酸化炭素被毒が急激に減少した。Fig. 11に白金：ルテニウム = 1 : 2の触媒を用いた時の耐一酸化炭素被毒特性評価の結果を示す。一酸化炭素による電圧低下は、50 °C, 60 °C, 70 °Cで、それぞれ100 mV, 44 mV, 20 mVであり、こちらもセル温度が上昇するに従って触媒の耐一酸化炭素被毒が急激に減少した。Fig. 10, 11より、白金：ルテニウム = 1 : 2の触媒の方が全ての温度領域で高い耐一酸化炭素被毒特性を示した。Fig. 12に白金とルテニウムの組成比が一酸化炭素被

Fig. 9 Microscope photograph of surface of catalyst layer of (a) CCS-type catalyst layer (b) CCM-type catalyst layer.

Fig. 10 Change in cell voltage when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO in the case of platinum-ruthenium catalyst of Pt : Ru = 1 : 1. Cell temperature : 50, 60, and 70 °C, current density : 0.5 A/cm², Pt loading of anode : 0.56 mg/cm².

Fig. 11 Change in cell voltage when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO in the case of platinum-ruthenium catalyst of Pt : Ru=1 : 2. Cell temperature : 50, 60, and 70 °C, current density : 0.5 A/cm², Pt loading of anode : 0.56 mg/cm².

Fig. 12 Dropping voltage caused by CO when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO in the case of platinum-ruthenium catalyst of from Pt : Ru = 1 : 1.0 to Pt : Ru = 1 : 3.0. Cell temperature : 50, 60, and 70 °C, current density : 0.5 A/cm², Pt loading of anode : 0.56 mg/cm².

毒による電圧低下に与える影響を示す。一酸化炭素被毒による電圧低下は、50 °C ~ 70 °C のいずれの温度領域でも、白金：ルテニウム = 1 : 1 ~ 1 : 2 の範囲はルテニウム比率が高くなるに従って減少し、白金：ルテニウム = 1 : 2 ~ 1 : 3 の範囲はほぼ一定となった。特に、耐一酸化炭素被毒の厳しい条件下である低温で、その傾向は顕著となった。多くの報告が耐一酸化炭素被毒特性は、白金：ルテニウム = 1 : 1 の時に最大になったとの結果を報告しているが^{2,6,7,19,21)}、今回の結果はそれらとは異なった。この結果は一酸化炭素酸化ピークが白金：ルテニウム = 1 : 2 で最も低い電位を示したと相関し、本調製法の触媒では、白金：ルテニウム = 1 : 2 の時に最も高い耐一酸化炭素被毒特性を示したと考えている。

X線回折の結果と比較してみると、白金の面心立方格子の中にルテニウムが固溶する過程では、固溶量の増加に従って

Table 3 Comparison of dropping voltage caused by CO (cell voltage with pure H_2 - cell voltage with mixed fuel of H_2 + CO).

Source	Dropping voltage (mV)	Conditions
		Cell temp., Pt loading, CO conc., CD *1
This report (Pt : Ru = 1 : 2)	20	70 °C, 0.56 mg/cm ² -Pt, 100 ppmCO, 0.5 A/cm ²
Oetjen, <i>et al</i> (Pt : Ru = 1 : 1) ⁶⁾	100	80 °C, 0.66 mg/cm ² -Pt, 100 ppmCO, 0.5 A/cm ²
Zawodzinski, <i>et al</i> (Pt : Ru = 1 : 1) ²⁴⁾	150	80 °C, 0.60 mg/cm ² -Pt, 100 ppmCO, 0.6 A/cm ²
Iwase, <i>et al</i> (Pt : Ru = 1 : 1) ²¹⁾	13	80 °C, 0.40 mg/cm ² -Pt, 100 ppmCO, 0.6 A/cm ²

※ 1. CD = current density.

耐一酸化炭素被毒特性が向上し、一方、ルテニウムの六方最密格子が認められる領域では、耐一酸化炭素被毒特性に差は見られなかった。そのことから、白金の面心立方格子に固溶したルテニウムが、白金の耐一酸化炭素被毒特性に強く関与していることが示唆された。つまり、Watanabe らが“Bi-functional mechanism”で提唱するように⁴⁾、白金近傍に如何に効率よくルテニウムを配置するかが耐一酸化炭素被毒特性を決定付ける重要な因子となっていることがわかる。今回のような触媒調製手法を用いた場合には、白金：ルテニウム = 1 : 1 ではルテニウムを十分に白金近傍に配置することができず、結果としてより多くのルテニウムを必要とした可能性がある。一方、今回の結果では白金中心の面心立方格子相とルテニウム中心の六方最密格子相で、耐一酸化炭素被毒特性に極端な差が見られなかったことから、結晶構造そのものは耐一酸化炭素被毒特性を決定付ける重要因子ではないことがわかった。Table 3に、今回の結果とこれまでに報告された耐一酸化炭素被毒特性との結果を比較した。完全に同一な発電条件での比較は難しいが、評価条件などが比較的近いところからのデータを参照した。今回得られた耐一酸化炭素被毒特性は、Iwase らの報告^{7,21)}である触媒と同等の高い耐一酸化炭素被毒特性を示した。Iwase らの記述によると、Iwase らの触媒には加熱処理が施してあり合金化が促されているとのことである。今回の触媒も同様の処理を施してあることから、高温での合金化処理が、耐一酸化炭素被毒特性を向上させる重要な因子であることが示唆された。

3. 4 エアブリーディング下における白金：ルテニウム組成比の耐一酸化炭素被毒特性に与える影響

Fig. 13に白金触媒を用い50 °Cにてエアブリーディング効果を測定した結果を示す。なお、白金担持量はPt = 0.28 mg/cm²とした。純水素から改質模擬ガスに切り替えると、急激に一酸化炭素被毒によって大きな電圧低下があり、その後一酸化炭素被毒によって電圧が振動し安定した電圧が得られなかった。空気を1%, 2%, 3%と添加するも電圧の振動は収まらず、電圧も回復しなかった。4%の空気を添加すると電圧振動幅は幾分か小さくなり、電圧も回復する傾向を示したが、安定した電圧を得ることができなかった。白金触媒量をPt = 0.5 mg/cm²、発電温度を70 °Cとした場合では、

Fig. 13 Change in cell voltage when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO, and to 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO + 1~4% air in the case of platinum only catalyst. Cell temperature : 50 °C, current density : 0.5 A/cm², Pt loading of anode : 0.28 mg/cm².

Fig. 14 Change in cell voltage when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO, and to 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO + 1~4% air in the case of platinum-ruthenium catalyst of Pt : Ru = 2 : 1. Cell temperature : 50 °C, current density : 0.5 A/cm², Pt loading of anode : 0.28 mg/cm².

1%空気添加にて、一酸化炭素被毒は完全には回復せずとも既に電圧の振動は収まり、その後空気を3%添加すると一酸化炭素被毒による電圧低下がほぼ完全に回復した。そのことから、エアブリーディング運転での耐一酸化炭素被毒特性の発現は、その発電条件、触媒量に大きく影響されることがわかった。今回は、白金とルテニウム組成の影響を評価するため、一般的に耐一酸化炭素被毒特性測定条件とされる測定条件より、少し厳しい測定条件としてPt = 0.28 mg/cm²、発電温度 50 °C、CO濃度 100 ppmにて、ルテニウムの添加効果を確認することとした。

Fig. 14に白金：ルテニウム = 2 : 1とした時の耐一酸化炭素被毒特性に与えるエアブリーディングの効果を示す。COを100 ppm含む改質模擬ガスに切り替えた途端に大きな電圧低下を確認したが、その後1%の空気添加で性能が回復し、一酸化炭素被毒による性能低下はほとんど無視できる範

Fig. 15 Dropping voltage caused by CO when fuel is changed from pure H_2 to mixed fuel of 75% H_2 + 25% CO_2 + 100 ppmCO + air 1% or + air 3% in the case of platinum-ruthenium catalyst of from Pt : Ru = 9.1 to Pt : Ru = 1 : 1.5. Cell temperature : 50 °C, current density : 0.5 A/cm², Pt loading of anode : 0.28 mg/cm².

囲となった。2%、3%、4%と空気量を増加しても1%の空気添加と同等の性能となった。前項のエアブリーディングなしの条件では、白金：ルテニウム = 1 : 2において最大の耐一酸化炭素被毒特性を示したが、エアブリーディング運転下では少量のルテニウムが耐一酸化炭素被毒特性に大きな影響を与えた。

Fig. 15に白金とルテニウムの組成比が、空気添加量1%と3%の時の一酸化炭素被毒による電圧低下に与える影響を示す。空気添加が1%の時は、白金：ルテニウム = 2 : 1よりもルテニウム含有量が低くなるに従って電圧低下が大きくなった。しかしながら、白金：ルテニウム = 6 : 1でも電圧低下は30 mVであり、50 °Cでの発電を考慮すると十分に小さい値となった。一方、空気添加量が3%の時は、白金：ルテニウム = 1 : 1.5~6 : 1の範囲で電圧低下がほぼ一定となり、その値は約15 mVだった。白金：ルテニウム = 9 : 1では電圧低下は22 mVだった。今回の一連の結果から、発電条件にもよるが、エアブリーディング運転をすれば、耐一酸化炭素被毒対策に用いるルテニウム量を大幅に削減できる見込みがあることがわかった。

エアブリーディングが触媒安定性に与える影響や膜劣化に及ぼす影響については議論を残すが、近年、ルテニウム溶出によるカソード特性の低下などが報告されるようになっており、その対策として、アノード触媒中のルテニウム量削減の可能性が示されたことは興味深い。また、前項で示したように、今回の触媒調製法では、最大の耐一酸化炭素被毒特性を示すためには白金：ルテニウム = 1 : 2が必要だった。この場合の優れた一酸化炭素被毒特性の発現は、白金を被覆した一酸化炭素が、ルテニウムに吸着した酸素含有成分によって酸化除去されることによる性能発現だと推測した。一方、エアブリーディングの場合には、供給した空気が直接白金表面に吸着した一酸化炭素を酸化除去するため、必ずしもルテニウムを必要としない可能性があった。しかし、今回の実験において、ルテニウムの添加効果が顕著に確認されたことから、エアブリーディングなしの場合と同様、ルテニウム

が白金へ吸着した一酸化炭素を酸化除去させるのにも貢献していることがわかった。

3.5 ハーフセルにおける触媒の安定性の調査

Fig. 16 に白金：ルテニウム = 1 : 1.5 の触媒を用いた場合の、電位保持試験前後の 200 mA/cm² における一酸化炭素 100 ppm 存在下での水素の酸化活性過電圧（耐一酸化炭素被毒特性）の変化を示した。グラフの縦軸は、「電位保持後の一酸化炭素存在下での水素酸化過電圧」－「初期の一酸化炭素存在下での水素酸化過電圧」で示しており、数値の増加は耐一酸化炭素被毒特性の劣化を示し、数値の低下はその性能改善を示している。なお、純水素での水素酸化過電圧は電位保持試験前後で変化が見られなかった。300 mV, 600 mV, 900 mV (vs. RHE) の電位保持後では、耐一酸化炭素被毒特性の低下は確認されず、1000 mV (vs. RHE) の電位保持後では、10 mV の耐一酸化炭素被毒特性の低下が確認された。また、1100 mV (vs. RHE) の電位保持後では、約 70

Fig. 16 Increase in overvoltage of H₂ oxidation with mixed fuel of H₂ + 100 ppmCO after potential holding at 300, 600, 900, 1000, and 1100 mV for 18 hours in the case of platinum-ruthenium catalyst of Pt : Ru = 1 : 1.5. Cell temperature : 60 °C, current density : 0.2 A/cm², Pt loading of anode : 0.56 mg/cm².

Fig. 17 Increase in overvoltage of H₂ oxidation with mixed fuel of H₂ + 100 ppmCO after potential sweep between 10 mV to 300, 600, 900, 1000, and 1100 mV for 18 hours in the case of platinum-ruthenium catalyst of Pt : Ru = 1 : 1.5. Cell temperature : 60 °C, current density : 0.2 A/cm², Pt loading of anode : 0.56 mg/cm².

mV の耐一酸化炭素被毒特性の低下が確認された。

Fig. 17 に同様にして、電位掃引試験前後の耐一酸化炭素被毒特性の変化を示した。なお、純水素での水素酸化過電圧はこの場合でも変化が見られなかった。上限電位が 300 mV, 600 mV, 900 mV (vs. RHE) の電位掃引後には、耐一酸化炭素被毒特性の性能低下は確認されず、10 ~ 1000 mV (vs. RHE) の電位掃引後には、60 mV の耐一酸化炭素被毒特性の低下が確認された。また、10 ~ 1100 mV (vs. RHE) の電位掃引後には、電位掃引後の一酸化炭素存在下での測定では、一酸化炭素の吸脱着による電位の変動によって測定値が安定せず、データを取得することができなかった。電位保持試験と電位掃引試験の比較から、保持電位または上限電位が 1000 mV と 1100 mV (vs. RHE) の時において、電位掃引試験の場合に顕著な性能劣化が確認されたことから、電位掃引試験の方が、耐一酸化炭素被毒特性に大きな影響を与えていることがわかった。家庭用の燃料電池を想定した場合に、停止時においてアノード電位が空気導入によって 1000 mV (vs. RHE) 程度まで上昇することが想定されるが、その範囲の電位変動において性能低下が確認されたことは興味深く、今後の実際の燃料電池セルとの関連調査が期待される。ところで、1100 mV (vs. RHE) 保持後、および、10 mV から 1100 mV (vs. RHE) 幅での電位掃引後の触媒の X 線回折測定からは、白金とルテニウムの状態変化を示す物性変化を確認できなかった。また、透過電子顕微鏡による観察からも、触媒の粒子サイズの顕著な変化は確認できなかった。したがって、触媒の耐一酸化炭素被毒特性の低下の理由を物性データを基に論じることができないが、電位掃引試験などによって触媒表面に変化が生じていると推測している。

Fig. 18 に 1000 mV (vs. RHE) の電位保持試験前後、10 ~ 1000 mV (vs. RHE) の電位掃引試験前後の耐一酸化炭素被毒特性の変化に白金ルテニウム組成が与える影響を示す。白金ルテニウム組成は、電位保持試験前後の特性変化にほとんど影響を与えなかった。一方、電位掃引試験前後の耐一酸化炭素被毒特性は、白金：ルテニウム = 1 : 1 の場合に白

Fig. 18 Increase in overvoltage of H₂ oxidation with mixed fuel of H₂ + 100 ppmCO after potential holding at 1000 mV or after potential sweep between 10 mV and 1000 mV for 18 hours in the case of platinum-ruthenium catalyst of from Pt : Ru = 1 : 1.0 to 1 : 2.0. Cell temperature : 60 °C, current density : 0.2 A/cm², Pt loading of anode : 0.56 mg/cm².

金：ルテニウム = 1 : 1.5, 1 : 2 よりも顕著な性能低下が確認された。Yamadaらは、硫酸溶液中において、白金ルテニウムの組成をパラメーターにして電位掃引試験を実施し、水素の吸脱着波、一酸化炭素脱離ピーク、銅のストリッピングボルタモグラムによって表面構造の変化を追跡した。その結果³⁵⁾、電位掃引時の上限電位が200 mV (vs. RHE) の時には、白金：ルテニウム = 1 : 1 の触媒が白金：ルテニウム = 1 : 2 の触媒に比べて安定であり、一方、電位掃引時の上限電位が600 mV (vs. RHE) の時には、白金：ルテニウムの = 1 : 2 の触媒がより安定な挙動を示すことを示した。今回の実験の上限電位は1000 mV (vs. RHE) であったことから、Yamadaらによる実験における上限電位が600 mV (vs. RHE) の時の結果と比較すべきであるが、白金：ルテニウム = 1 : 1 の触媒の劣化速度が大きかった傾向は一致した。

4 結 論

白金触媒とルテニウム溶液を混合し、ルテニウムを白金近傍に化学的に還元し、その後加熱処理を施して白金とルテニウムを合金化して得られる白金ルテニウム合金触媒について、その白金とルテニウムの組成を変化させた触媒を調製し、触媒の物性および耐一酸化炭素被毒特性に与える影響について調査した。この手法で得られた白金ルテニウム触媒は粒子径が4 nm ~ 8 nm 程度と比較的大きな触媒粒子径を示した。また、白金とルテニウムは合金化しており、その結晶構造が組成比に依存した。白金：ルテニウム = 1 : 1.5 よりもルテニウムの含有率が低い場合は面心立方格子のみで、白金：ルテニウム = 1 : 2, および、1 : 2.5 においては面心立方格子と六方最密格子の2相となった。また白金：ルテニウム = 1 : 3 においては六方最密格子となった。この手法で得られた触媒は白金とルテニウムの組成比が白金：ルテニウム = 1 : 2 以上のルテニウム含有率で特に高い耐一酸化炭素被毒特性を示した。

また、エアブリーディング環境下では幅広い組成領域で十分な耐一酸化炭素被毒特性を示したが、エアブリーディングなしの環境下同様、ルテニウム含有率が高くなるに従って耐一酸化炭素被毒特性が向上した。なお、白金：ルテニウム = 2 : 1 よりルテニウム含有率を高くしても性能向上は確認できなかった。また、電位保持試験・電位掃引試験による、白金とルテニウムの組成比が白金：ルテニウム = 1 : 1 ~ 1 : 2 の範囲での触媒の安定性比較は、電位保持試験後では白金とルテニウムの組成比の影響を示さなかったが、電位掃引試験後では白金：ルテニウム = 1 : 1 の組成の時により大きな性能劣化を示した。

文 献

- 1) *US Patent*, 1077128 (1964).
- 2) L. W. Niedrach, D. W. McKee, J. Paynter, and I. F. Danzig, *J. Electrochem. Tech.*, **5**, 318 (1967).
- 3) D. W. McKee and A. J. Scarpellino, *J. Electrochem. Tech.*, **6**, 101 (1968).
- 4) M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 275 (1975).
- 5) P. N. Ross, K. Kinoshita, A. J. Scarpellino, and P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 97 (1975).
- 6) H. -F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, and F. Trila, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3838 (1996).
- 7) M. Iwase and S. Kawatsu, *Proceedings of 13th International Electric Vehicle Symposium*, Vol.1 p.675 (1996).
- 8) *European Patent*, 0838872 A2 (1998).
- 9) Y. Morimoto and E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 77 (1998).
- 10) T. Ioroi, Z. Shiroma, S. Yamazaki, N. Fujiwara, H. Senoh, and K. Yasuda, *Proceedings of The 46th Battery Symposium in Japan*, p.124 (2005) [in Japanese].
- 11) S. J. Cooper, A. G. Gunner, G. Hoogers, and D. Thompson, *Proceedings of 2nd International Symposium on "New Materials for Fuel Cell and Modern Battery System"*, p.286 (1997).
- 12) H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, Jr., and Elton J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **98**, 617 (1994).
- 13) H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, and P. N. Ross, Jr., *J. Phys. Chem.*, **99**, 8290 (1995).
- 14) H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, and P. N. Ross, Jr., *J. Phys. Chem.*, **99**, 16757 (1995).
- 15) K. A. Friedrich, K. -P. Geyzers, U. Linke, U. Stimming, and J. Stumper, *J. Electroanal. Chem.*, **402**, 123 (1996).
- 16) T. Springer, T. Zawadzinski, and S. Gottesfeld, *Proc. Electrochem. Soc.*, **97**, 15 (1997).
- 17) F. Bautie de Mongeot, M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki, and R. J. Bhém, *Surf. Sci.*, **411**, 249 (1998).
- 18) W. F. Lin, M. S. Zei, M. Eiswirth, G. Ertl, T. Iwashita, and W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6968 (1999).
- 19) L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Giorgi, and S. Turtu, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 325 (2001).
- 20) A. E. Russell, S. Maniguet, R. J. Mathew, J. Yao, M. A. Roberts, D. Thompson, *J. Power Sources*, **96**, 226 (2001).
- 21) M. Iwase and S. Kawatsu, *Proc. Electrochem. Soc.*, **95**, 12 (1995).
- 22) S. Gottesfeld and J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2651 (1988).
- 23) *US Patent*, 4910099 (1990).
- 24) T. A. Zawadzinski, C. Karuppaiah, F. Uribe, and S. Gottesfeld, *Proc. Electrochem. Soc.*, **97** (1997) 139.
- 25) J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. Britz, and H. Boennemann, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 925 (1998).
- 26) H. Boennemann, R. Brinkmann, P. Britz, U. Endruschat, R. Moertel, U. A. Paulus, G. J. Feldmeyer, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, **3**, 199 (2000).
- 27) M. Watanabe, M. Uchida, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 395 (1987).
- 28) K. A. Starz, E. Auer, Th. Lehmann, and R. Zuber, *Proceedings of the 3rd International Fuel Cell Conference*, p.93 (1999).
- 29) H. Daimon and Y. Kurobe, *Catalyst Today*, **111**, 182 (2006).
- 30) *US Patent*, 6066410 (2000).
- 31) *US Patent*, 6007934 (1999).
- 32) *US Patent*, 6339038 B1 (2002).
- 33) *Japanese Patent*, 3839961 B2B2 (2006).
- 34) M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L28 (1992).
- 35) H. Yamada, D. Shimoda, K. Matsuzawa, A. Tasaka, and M. Inaba, *ECS Transactions*, **11**, 325 (2007).