Alcohol Electrooxidation at Pt-Ru Sputter-deposited Electrode

Masahiko Shibamine Non-member (Nagaoka University of Technology)

Akifumi Yamada Non-member (Nagaoka University of Technology)

Minoru Umeda Member (Nagaoka University of Technology)

Shohji Tanaka Non-member (Ricoh Co., Ltd.)

Keywords: Pt-Ru electrode, sputtering, alcohol oxidation, direct alcohol fuel cells

The use of various alcohols including methanol has been considered as the fuel of direct alcohol fuel cells. Thus far, the Pt alloys have mainly been studied as anode electrocatalysts for fuel cells. Pt itself is poisoned by chemical species produced during the alcohol oxidation. There are many reports that the addition of Ru is effective for the alcohol oxidation. In this work, we will prepare Pt-Ru co-sputtered electrode by changing Ru content, sputtering time and Ar pressure for the sputtering. By using the prepared electrocatalysts, the relationships between sputtering conditions and electrocatalytic activity were measured for methanol and ethanol.

An Au flag electrode was used as a sputter-deposition substrate, which has 8 mm diameter and 0.05 mm thick Au disk connected with 0.3 mm wire by a spot welding technique. On the Au electrode, electrocatalyst layer was formed by co-sputtering of Pt and Ru. Electrochemical measurements were conducted by cyclic voltammetry (CV) in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ alcohol solution. An Ag/Ag₂SO₄ and Pt coil were used as reference and counter electrodes, respectively. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and XRD were conducted for the electrocatalyst characterization.

First, background CV was measured at Pt-Ru co-sputtered electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. When Ru content increases, proton adsorption and desorption peaks which originates in Pt crystalline structure are disappeared. This confirms that Ru makes alloy with Pt in the co-sputtered electrode.

Next, methanol oxidation current density measured by CV at the Pt-Ru electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH}$ is shown with respect to Ru content in Fig. 1. The maximum current density is recorded at the electrode containing 27 at.% Ru.

Ethanol electrooxidation was also measured in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$. The maximum current density is observed at the electrode containing 45 at.% as shown Fig. 2.

When the sputtering time is changed from 15 to 60 minutes, alcohol oxidation current density increases according to the increase in the sputtering time.

By changing the Ar pressure, Ru content decreased according to an increase in Ar pressure. The maximum current density observed at Ar pressure of 5 Pa for the alcohol oxidation.

Fig. 1. Effect of Pt-Ru ratio on CH₃OH oxidation

Fig. 2. Effect of Pt-Ru ratio on C₂H₅OH oxidation

スパッタ法を用いて作製したPt-Ru電極のアルコール酸化反応

非会員 柴嶺 匡彦* 非会員 山田 明文*
正員 梅田 実* 非会員 田中 正治**

Alcohol Electrooxidation at Pt-Ru Sputter-deposited Electrode

Masahiko Shibamine*, Non-member, Akifumi Yamada*, Non-member,
Minoru Umeda*, Member, Shohji Tanaka**, Non-member

The use of various alcohols including methanol has been considered as the fuel of direct alcohol fuel cells (DAFCs). Thus far, the Pt alloys have mainly been studied as anode electrocatalysts for DAFCs. Pt itself is poisoned by chemical species produced during the alcohol oxidation. There exist many reports that the addition of Ru is effective for the alcohol oxidation. In this work, we prepared Pt-Ru co-sputtered electrode by changing Ru content, sputtering time and Ar pressure for the sputtering. By using the prepared electrocatalysts, relationships between sputtering conditions and electrocatalytic activity were measured for some alcohols.

キーワード：Pt-Ru 電極, スパッタ法, アルコール酸化, 直接アルコール形燃料電池

Keywords: Pt-Ru electrode, sputtering, alcohol oxidation, direct alcohol fuel cells

1. まえがき

近年、携帯用小型電子機器の多様化に伴い、エネルギー効率が高く、環境への負荷が少ない直接アルコール形燃料電池（DAFC）が大きな期待を集めている⁽¹⁾。DAFCは燃料として、メタノールをはじめとする各種アルコール水溶液を直接使用するため、小型・軽量化が容易に行える利点がある。

その燃料電池用触媒としては、Pt 基合金が主に研究されているが、メタノール酸化において、Pt は CO などのさまざまな反応中間体が表面に強吸着し、触媒活性を阻害することが知られている。この改良の目的から、Ru を Pt に添加することで、Ru 上に吸着した OH などの含酸素種が反応に寄与し、活性が向上するとの報告がある⁽²⁾。

Pt-Ru 触媒に関しては多くの研究が行われており^{(3)~(15)}、その作成方法も従来は含浸法^{(4)~(6)}やコロイド法^{(7)~(10)}などを中心として研究されてきた。さらに最近では、小型燃料

電池の研究開発に伴い、触媒の新しい作成法も報告されている。特に、スパッタ法^{(11)~(15)}は組成や製膜時間などの制御が容易なことから、大きな期待が寄せられている。しかしながら、現在のところ粉体に対して触媒をスパッタする技術は確立されているとはいいがたい。そこで我々は平板基体を用いて、その上にスパッタ法により電極触媒を作製した。本研究ではスパッタ法による実用触媒作製を視野に入れ、スパッタ法を用いて作製した Pt-Ru 電極を用いて、Pt-Ru 組成、スパッタ時間、スパッタ圧力、製膜する基盤等の製膜条件とアルコール酸化反応について、系統的に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

〈2・1〉電極基板の作製 スパッタ製膜用の基板には Au フラッグ電極基板とグラッシーカーボン基板の二種類を使用した。これらの電極基板を図1に示す。

Au フラッグ電極基板は直径 8 mm、厚さ 0.05 mm の Au 箔と直径 0.3 mm の Au 線をスポット溶接し、作製した。グラッシーカーボン基板は 1 × 1 cm² に切り出し、表面を研磨した。二種類の基板はアセトン、超純水の順にそれぞれ 10 分間超音波洗浄を行った。

〈2・2〉スパッタ方法 スパッタ装置を図2に示す。製膜する電極基板をスパッタ装置のホルダーに取り付け、Ar 雰囲気下で、ホルダーを回転させながら、Pt と Ru を同時にスパッタすることで、φ5 mm の電極触媒層を形成した。スパッタした電極触媒層の厚さを検量線により算出し

* 長岡技術科学大学 物質・材料系
〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1
Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology
1603-1, Kamitomioka, Nagaoka 940-2188

** (株) リコー 先端技術研究所 環境技術研究室
〒224-0035 横浜市都築区新築町 16-1
Advanced Technology R&D Center, Environmental Technology Research Department, Ricoh Co., Ltd.
16-1, Shinei-cho, Tsuzuki-ku, Yokohama 224-0035

図1 Au フラッグ電極基板とグラッシーカーボン基板

Fig. 1. Au flag and Glassy carbon electrode.

図2 スパッタ装置

Fig. 2. Sputtering apparatus.

表1 スパッタ条件

Table 1. Sputtering condition.

Item	Condition
Ru content	Ru 0 at.% - Ru 53 at. %
Ar pressure	0.5 Pa - 10 Pa
Sputtering time	15 min - 60 min
Substrate	Au flag electrode Glassy carbon electrode

たところ、1500 Å から 6000 Å であった。このときのスパッタ製膜条件を表 1 に示す。Pt-Ru 組成を Ru 0 at.% から Ru 53 at.%, 製膜時間を 15 分から 60 分、スパッタ時の Ar 圧力を 0.5 Pa から 10 Pa に変化させて、Pt-Ru 電極を作製した。なお、ホルダー回転数は 10 rpm、基板温度は常温に固定した。

〈2・3〉電極のキャラクタリゼーション Pt-Ru 二元同時スパッタ膜の結晶性を調べるために X 線回折装置 (XD-D1, SHIMADZU) を用いて測定した。また、走査型電子顕微鏡 (JSM-6060A, JEOL) 付属のエネルギー分散 X 線分析装置 (JED-2300, JEOL) を用いて、約 $100\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ の範囲において原子比の測定を行った。

〈2・4〉電気化学測定 電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。CV 装置図を図 3 に示す。作用極に Pt-Ru スパッタ電極 (幾何学面積: 0.16cm^2)、参照極に Ag/Ag₂SO₄、そして対極には Pt 線を使用した。電解質溶液は $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Alcohol}$ を

図3 サイクリックボルタンメトリー (CV) 装置

Fig. 3. Schematic of cyclic voltammetry measurement.

用い、アルコールとしてメタノールとエタノールの二種類を使用した。測定前に 30 分間窒素ガスでバブリングをすることで溶存酸素の除去を行い、測定は 10 mV/s、室温で行った。なお、測定した電流は幾何学面積に対する電流密度とした。

3. 実験結果

〈3・1〉スパッタ製膜する電極基板の影響 基板に Au フラッグ電極とグラッシーカーボンの二種類を用い、比較した結果を図 4 に示す。これは Ru 45 at.% の Pt-Ru 電極のバックグラウンド特性を示すが、基板によらずほぼ同じ結果を示した。

また、この電極の $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中における CV を図 5 に示す。立ち上がりの電位、得られる電流密度ともにどちらの基板もほぼ同じ値を示した。このことは $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液においても同様であった。

よって、バックグラウンド特性、アルコール酸化活性ともに電極基板には依存せず、Pt-Ru 層と基板の間には相互作用がないことが分かった。以上の結果より、本論文では Au フラッグ電極基板を用いることとした。

〈3・2〉Pt-Ru 原子比依存性 Au フラッグ電極基板を用いて、スパッタ出力を変えて Pt-Ru 電極を作製した。これらの電極のアルコールを含まない、 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中での $-600\text{mV} \sim +800\text{mV}$ vs. Ag/Ag₂SO₄ のバックグラウンド特性を示したものが図 6 である。Pt 単独の場合においては、 -600mV から -300mV 付近にかけて、Pt 表面に水素が吸着または脱着する反応に起因した電流応答がはっきりと確認できるのに対し、Ru 原子比が増加するにつれて、この電流応答は徐々に不明瞭になっている。このことから Ru 含有量が多くなると、Pt と Ru の合金化が進行していることが分かる。

また、同じ電極の XRD 結果を示したものが図 7 である。 $2\theta = 46^\circ$ 付近で観測される Pt (200) に帰属されるピークに注目すると、Ru 原子比の増加に伴い、徐々に減少し、次第に観測されなくなる。このピークについて、ピーク角と格子定数についてまとめたものを表 2 に示す。Ru 比が増加するにつれて、ピーク位置が高角側にシフトしており、さ

図4 Pt : Ru = 55 : 45 の組成を持った電極の硫酸中における CV (基板の影響)

Fig. 4. CVs at Pt : Ru = 55 : 45 atomic ratio electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ (Effect of sputtered substrate).

図5 Pt : Ru = 55 : 45 の組成を持った電極のメタノール溶液中における CV (基板の影響)

Fig. 5. CVs at Pt : Ru = 55 : 45 atomic ratio electrodes in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ (effect of sputtered substrate).

らに格子定数が減少していることが分かる。

現在のところ、白金ルテニウム合金については、十分研究されている。Ru 原子比が 0.7 以下では、Pt と Ru は固溶体を形成し、Ru 原子が f.c.c. 構造の Pt 原子と置き換わる。さらに Pt の金属半径 0.139 nm に対して、Ru の金属半径は 0.133 nm と小さいため、Ru 原子比の増加に伴い、格子定数は減少する。Ru 原子比が 0.7 以上になると Pt が Ru の h.c.p. 構造の Ru 原子と置き換わるとの報告がある⁽¹⁶⁾。

よって、本研究の XRD 結果からも Pt と Ru が合金化していることが支持される。

この電極を用いて $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中で CV を行った結果を図 8 に示す。横軸は電極電位、縦軸は電流密度である。Ru 27 at.% で最も大きな電流が得られた。

また、図中の各電位における電流密度を、原子比に対し

図6 硫酸中での CV (Pt-Ru 原子比依存)

Fig. 6. CVs in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ (dependence of Pt-Ru ratio).

てプロットしたものを図 9 に示す。Ru 27 at.% までは Ru 比の増加に伴い、得られる電流は単調に増加し、それ以降では減少していることが分かる。これまでに Pt-Ru 組成は 50 at.% が最も活性が高いとの報告もあり、本研究の結果とは異なるが、これには触媒の形状、形態、結晶性などモルフォロジーも影響していると考えられ、それらが変化すれば最適組成も変わると推測される。

図7 XRD 結果 (Pt-Ru 元素比依存)

Fig. 7. XRD analysis (dependence of Pt-Ru ratio).

表2 Pt (200) に及ぼす Pt-Ru 元素比の影響

Table 2. Effect of Pt-Ru ratio on Pt(200).

Ru content / at. %	2θ / degree (CuKα)	Lattice constant / nm
0	46.616	0.3892
8.5	46.743	0.3882
14	46.828	0.3875

同様に、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中での特性を示したものが図10である。Ru 45 at.%で最大の電流密度が得られた。

〈3・3〉 スパッタ時間依存性 スパッタ時間を変えて、Pt-Ru 電極を作製した。なお、これらの電極はAu フラッグ電極基板を用いており、さらに元素分析を行ったところ組成はRu 45 at.%であることが分かった。これらの電極のバックグラウンド特性を図11に示す。 $-400 \text{ mV} \sim -300 \text{ mV}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ では反応が起こらないので、この領域における電流は二重層への充放電電流と考えられる。よって、この二重層への充放電電流を比較すると、スパッタ時間の増加とともに電流が大きくなっており、電極表面の粗さが増していることが分かる。

これらの電極について、先と同様に $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中でCVを行った。その結果をまとめたものが図12である。スパッタ時間の増加に伴い、得られる電流が単調に増加していることが分かる。また、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中でも測定を行い、同様の結果を得た。これは、バックグラウンド特性により、スパッタ時間の増加に伴い電極面積が増大していることが示されたので、そのためにアルコール酸化活性が変化したものと推測される。

図8 メタノール溶液中での CV (Pt-Ru 原子比依存)

Fig. 8. CVs in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ (dependence of Pt-Ru ratio).

〈3・4〉 スパッタ製膜時の Ar 圧力依存性 Au フラッグ電極基板を用いて、スパッタ製膜時の Ar 圧力を変化させ、Pt-Ru 電極を作製した。この電極について元素分析を行ったところ、Pt-Ru 原子比が変化することが分かった。したがって、これらの電極からは純粋に Ar 圧力の影響を議論することはできない。そこで、Pt-Ru 原子比を一定に固定しながら、Ar 圧のみを変化させた電極を作製し、評価を行なった。

電極触媒の原子比が $\text{Ru } 47 \pm 1.5 \text{ at.}\%$ とほぼ一定値を示すようなサンプルを作製し、これらの電極についてのバックグラウンド特性を図13に示す。

図 9 メタノール酸化における Pt-Ru 原子比の影響

Fig. 9. Effect of Pt-Ru ratio on CH_3OH oxidation.

図 10 エタノール酸化における Pt-Ru 原子比の影響

Fig. 10. Effect of Pt-Ru ratio on $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oxidation.

図 11 Pt : Ru = 55 : 45 の組成を持った電極の硫酸中における CV (スパッタ時間依存)

Fig. 11. CVs at Pt : Ru = 55 : 45 atomic ratio electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (effect of sputtered substrate).

図 12 Pt : Ru = 55 : 45 の組成を持った電極のメタノール酸化におけるスパッタ時間の影響

Fig. 12. Sputtering time dependence of current density at Pt : Ru = 55 : 45 atomic ratio electrodes in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ as a function of electrode potential.

図 13 Pt : Ru = 53 : 47 の組成を持った電極の硫酸中における CV (Ar 圧力依存)

Fig. 13. CVs at Pt : Ru = 53 : 47 atomic ratio electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (effect of Ar pressure).

図 14 Pt : Ru = 53 : 47 の組成を持った電極のメタノール酸化における Ar 圧力の影響

Fig. 14. Ar pressure dependence of current density at Pt : Ru = 53 : 47 atomic ratio electrodes in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ as a function of electrode potential.

先と同様にして、 $-400\text{ mV} \sim -300\text{ mV vs. Ag/Ag}_2\text{SO}_4$ における二重層への充放電電流を比較すると、 5 Pa 、 10 Pa 、 0.5 Pa の順に充放電電流が大きくなっており、表面の粗さが増していることが分かる。表面粗さが増減する理由としては、二つの理由が考えられる。一つは Ar 圧力を変えることによって、緻密な膜を形成し、これが粗さを小さくする要因となることである。そしてもう一つは、 Ar 圧力が低いときには、ターゲットに衝突する Ar の量が少ないため、堆積する触媒量が減少し、逆に Ar 圧力が高いときには、ターゲットから飛び出した触媒粒子が過剰に存在する Ar によって進路を妨げられるために堆積量が減少、その結果として表面の粗さが小さくなったと考察される。

この電極を用いて、 $0.5\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中でのアルコール酸化活性を評価したものを図 14 に示す。 5 Pa で最も大きな電流密度が得られ、続いて 10 Pa であった。また、 $0.5\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液に関しても同様に実験を行った結果、メタノール酸化活性と同じ傾向を示した。このアルコール酸化活性も電気化学的な表面積の増減と同様の傾向を示したため、電極面積が支配的であると推測される。

4. む す び

Pt-Ru 電極触媒について、スパッタ製膜条件と電極酸化活性の関係を系統的に検討した。その結果は次のとおりである。

(1) 基板の違いがアルコール酸化活性に及ぼす影響はなく、Pt-Ru 層と基板には相互作用がないことが分かった。

(2) Pt-Ru 組成とアルコール酸化電流の関係については、Ru 原子比 $27 \sim 45\text{ at.}\%$ で最大の電流密度が得られた。

(3) スパッタ時間を変えた条件については、製膜時間を長くするほど (1 hr 以内)、得られる電流密度が大きくなることがわかった。これはスパッタ時間の増加に伴う、電極表面の粗さの増大に依存するところが大きく、二重層への充放電電流の電荷量と一致した。

(4) スパッタ製膜時の Ar 圧力を変えると Pt-Ru 原子比が変化することが初めてわかり、さらに 5 Pa で最も大きな電流密度が得られた。これはスパッタ製膜時の Ar 圧力変化に伴う表面の粗さと一致した。

本研究は、文部科学省、産学官連携イノベーション創出事業費補助金(独創的革新技術開発研究事業)の助成を受けて実施した。

(平成 18 年 1 月 4 日受付, 平成 18 年 3 月 29 日再受付)

文 献

- (1) 携帯機器用燃料電池の実用化～構成材料における問題点と対応策～, 技術情報協会 (2002)
- (2) M. Watanabe and S. Motoo: "Electrocatalysis by ad-atoms part II enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms", *J. Electroanal. Chem.*, Vol.60, pp.267–273 (1975)

- (3) M.-S. Löffler, H. Natter, R. Hempelmann, and K. Wippermann: "Preparation and characterisation of Pt-Ru model electrodes for the direct methanol fuel cell", *Electrochim. Acta*, Vol.48, pp.3047–3051 (2003)
- (4) Z. Zhou, S. Wang, W. Zhou, L. Jiang, G. Wang, G. Sun, B. Zhou, and Q. Xin: "Preparation of highly active Pt/C cathode electrocatalysts for DMFCs by an improved aqueous impregnation method", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.5, No.24, pp.5485–5488 (2003)
- (5) Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto, and Y. Murakami: "Effects of surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt-Ru particles as catalysts for methanol oxidation", *Electrochimica Acta*, Vol.48, pp.3861–3868 (2003)
- (6) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, and Y. Takasu: "Particle growth behavior of carbon-supported Pt, Ru, PtRu catalysts prepared by an impregnation reductive-pyrolysis method for direct methanol fuel cell anodes", *J. Catal.*, Vol.229, pp.176–184 (2005)
- (7) M. Götz and H. Wendt: "Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas", *Electrochim. Acta*, Vol.43, pp.3637–3644 (1998)
- (8) J.-M. Leger: "Preparation and activity of mono- or bi-metallic nanoparticles for electrocatalytic reactions", *Electrochimica Acta*, Vol.50, pp.3123–3129 (2005)
- (9) Z. Liu, X.Y. Ling, X. Su, and J.Y. Lee: "Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell", *J. Phys. Chem.*, Vol.108, pp.8234–8240 (2004)
- (10) L. Dubau, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Leger, and C. Lamy: "Electrooxidation of methanol at platinum-Ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: Atomic composition and temperature effects", *J. Appl. Electrochem.*, Vol.33, pp.419–429 (2003)
- (11) M. Umeda, H. Ojima, M. Mohamedi, and I. Uchida: "Methanol electrooxidation at Pt-Ru-W sputter deposited on Au substrate", *J. Power Sources*, Vol.136, pp.10–15 (2004)
- (12) T. Wook, S.-J. Park, L.E. Jones, M.F. Toney, K.-W. Park, and Y.-E. Sung: "Structure and Electrocatalysis of Sputtered RuPt Thin-Film Electrodes", *J. Phys. Chem. B*, Vol.109, pp.12845–12849 (2005)
- (13) K.-W. Park and Y.-E. Sung: "Catalytic Activity of Platinum on Ruthenium Electrodes with Modified (Electro) chemical States", *J. Phys. Chem. B*, Vol.109, pp.13585–13589 (2005)
- (14) K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn, and Y.-E. Sung: "PtRu Alloy and PtRu-WO₃ Nanocomposite Electrodes for Methanol Electrooxidation Fabricated by a Sputtering Deposition Method", *J. Phys. Chem.*, Vol.108, pp.5989–5994 (2004)
- (15) T. Yajima, H. Uchida, M. Watanabe: "In-Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Electro-oxidation of Methanol and Adsorbed CO at Pt-Ru Alloy", *J. Phys. Chem.*, Vol.108, pp.2654–2659 (2004)
- (16) C. Pan, F. Dassenoy, M.-J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, and B. Chaudre: "A New Synthetic Method toward Bimetallic Ruthenium Platinum Nanoparticles; Composition Induced Structural Changes", *J. Phys. Chem.*, Vol.103, pp.10098–10101 (1999)

柴 嶺 匡 彦 (非会員) 2004 年 3 月長岡技術科学大学工学部卒業。同年 4 月長岡技術科学大学大学院工学研究科材料開発工学専攻入学。

山 田 明 文 (非会員) 1968 年 3 月東北大学大学院理学研究科化学専攻博士修了。同年 4 月日本学術振興会奨励研究員, 東北大学助手を経て, 1981 年長岡技術科学大学助教授, 1989 年同教授となり, 現在に至る。理学博士。1970 年電気化学協会佐野進歩賞, 2001 年電気化学会北陸支部功労賞受賞。日本化学会, 日本分析化学会, 電気化学会等会員。

梅 田 実 (正員) 1981年3月東北大学大学院工学研究科応

用化学専攻修了。同年4月株式会社リコー入社。2000年東北大学大学院工学研究科助教授, 2002年長岡技術科学大学助教授を経て, 2004年同教授となり, 現在に至る。工学博士。1995年電子写真学会研究奨励賞受賞。日本化学会, 電気化学会, 応用物理学会等会員。

田 中 正 治 (非会員) 1978年3月東京理科大学理学部応用

物理学科卒業。1980年3月同大学大学院理学研究科博士課程前期修了。同年4月日本真空技術(株)入社。1988年5月(株)リコー入社。主に真空・薄膜プロセス技術, 薄膜材料の研究開発に従事。2004年より長岡技術科学大学客員教授, 現在に至る。