

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-191745

(P2015-191745A)

(43) 公開日 平成27年11月2日(2015.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 Z NMB	4 G 1 6 9
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/92	5 H 0 1 8
BO 1 J 23/46 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M	5 H 0 2 6
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 4/90 X	
	BO 1 J 23/46 3 O 1 M	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-67263 (P2014-67263)
 (22) 出願日 平成26年3月27日 (2014. 3. 27)

(出願人による申告) 平成25年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/定置用燃料電池システムの低コスト化のためのMEA高性能化(高濃度CO耐性アノード触媒の開発)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (74) 代理人 100117226
 弁理士 吉村 俊一
 (72) 発明者 杉本 涉
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 大西 智弘
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内
 (72) 発明者 滝本 大裕
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極触媒

(57) 【要約】

【課題】固体高分子形燃料電池用電極のアノード触媒として好ましく用いられ、CO耐性及び触媒耐久性をより向上させることができる電極触媒を提供する

【解決手段】カーボンブラック上に白金粒子又はルテニウム白金粒子を担持した電極触媒と、RuO₂ナノシートとの複合触媒であって、その複合触媒を構成するRu/Ptモル比が0.1以上1.5以下の範囲内であるように構成した燃料電池用電極触媒により上記課題を解決する。この電極触媒は、HOR活性保持率が72%以上で触媒劣化率が13%以下であり、CO耐性用途及び触媒の劣化抑制用途で用いられることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンブラック上に白金粒子又はルテニウム白金粒子を担持した電極触媒と、 RuO_2 ナノシートとの複合触媒であって、
前記複合触媒を構成する Ru/Pt モル比が 0.1 以上 1.5 以下の範囲内であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

【請求項 2】

HOR 活性保持率が 72% 以上で触媒劣化率が 13% 以下である、請求項 1 に記載の燃料電池用電極触媒。

【請求項 3】

CO 耐性用途及び触媒の劣化抑制用途で用いられる、請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用電極触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用電極触媒に関し、さらに詳しくは、固体高分子形燃料電池用電極のアノード触媒として好ましく用いられ、 CO 耐性及び触媒耐久性をより向上させることができる、 RuO_2 ナノシート添加による燃料電池用電極触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

家庭用の固体高分子形燃料電池のアノード触媒は、燃料ガスに含まれる CO に対する被毒耐性の向上が必要とされている（非特許文献 1）。改質器の高性能化は、燃料ガス中の CO 含有量の減少に効果的であるが、燃料電池システムの高コスト化を招き、本格普及の障壁になっている。こうした状況下、家庭用燃料電池の本格普及を目的として、 CO 耐性が高いアノード触媒の開発が期待されている。

【0003】

カーボンブラック担体上にルテニウム - 白金合金粒子 ($\text{Ru}/\text{Pt} = 1.5/1$ (モル比)) を担持した $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ 電極触媒は、 CO 耐性が高いため、現在、家庭用燃料電池のアノード触媒で標準的に使用されている。この $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ 電極触媒は、 Pt と Ru が合金化することで Pt の電子状態が変化するため、二元機能機構 (Pt に強吸着した CO を酸化除去する機構) 又はリガンド効果 ($\text{Pt}-\text{CO}$ 結合が弱まり CO 酸化されやすくなる効果) により、 CO 耐性が高まることが知られている。

【0004】

しかしながら、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ の Ru は、一部合金化せずに存在しているため、十分な CO 耐性を引き出せていないことが問題になっている。さらに、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ は、 CO 耐性が高いながらも CO フリーでの水素酸化反応 (HOR) 活性が低いため、十分な性能でない。また、カーボンブラック担体上に白金粒子を担持した Pt/C 電極触媒は、触媒表面が Pt のみであるため、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ よりも高い水素酸化反応活性 (HOR 活性) を有するが、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ よりも低い CO 耐性であるという難点もある。

【0005】

上記のように、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ における CO フリーでの HOR 活性が Pt/C よりも低いことは、 Pt_2Ru_3 粒子の肥大化や表面 Pt 量の減少によると考えられている。したがって、微小な粒径で、かつ表面が Pt リッチな $\text{Pt}_x\text{Ru}_y/\text{C}$ の合成、すなわち CO フリーでの HOR 活性と CO 耐性の両方が高い触媒が必要とされている。

【0006】

こうした要求に対しては、カーボンブラック担体上にルテニウム - 白金合金粒子 ($\text{Ru}/\text{Pt} = 1/1$ (モル比)) を担持した $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ 電極触媒をナノカプセル法で合成した例が報告されている。 $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ の CO フリーでの HOR 活性は、同様の合成法で得られた $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ よりも高かった。これは、 $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ の表面が Pt リッチであったためと報告されている。また、 CO 耐性は、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ が最も高

10

20

30

40

50

く、次に Pt_1Ru_1/C が高いことも報告されている。これらの結果より、COフリーでのHOR活性とCO耐性は、 Pt_2Ru_3/C と Pt_1Ru_1/C でトレードオフの関係にあるため、改善が必要であるといえる。

【0007】

CO耐性を高める手段の一つに、 Pt_1Ru_1/C の改良が挙げられる。COフリーでのHOR活性が高い Pt_1Ru_1/C のCO耐性を高めるためには、酸化物材料の添加が効果的であるとされている。

【0008】

MoO_x と Pt_1Ru_1/C を組み合わせ、300 の熱処理で得られた $MoO_x - Pt_1Ru_1/C$ は、CO耐性とCO酸化能が高いと報告されている。特に、 MoO_x の添加量が増加するにつれて、CO耐性やCO酸化能が高まった。 MoO_x と Pt_1Ru_1 が複合化した結果、Ptに吸着したCOと MoO_x に吸着したOHとが反応し、COが酸化されやすくなりCO耐性が高まったと報告されている。これについては、*in-situ* ATR-FTIR測定で確認されている。また、Moと Pt_1Ru_1 が合金化したことで電子状態が変化したことも、CO耐性向上の要因であると報告されている。これらのことから、Pt近傍にOH種を引き寄せる金属種が存在することで、CO耐性及びCO酸化能を高められることがわかっている。

10

【0009】

また、 Pt_1Ru_1/C と SnO_2 とを複合化させた触媒でCOフリーのHOR活性とCO耐性を向上させることが報告されている。また、 Pt_2Ru_3/C と SnO_2 とを複合化させた触媒は、 Pt_2Ru_3/C よりもCO耐性が高いことも報告されている。さらに、 Pt/C と SnO_2 との複合触媒でも、CO耐性を向上させている。 SnO_2 粒子が $PtRu$ や Pt 粒子と隣接することで、二元機能機構によりCO酸化が促進されることが知られており、これに起因してCO耐性が高まったと報告されている。

20

【0010】

しかしながら、これらの金属酸化物添加による複合触媒は、電気化学的活性表面積を低下させてしまっていた。金属酸化物を添加しても活性表面積を低下させない触媒が合成できれば、COフリーでのHOR活性とCO耐性の両方が高い触媒であると期待できる。

【0011】

金属酸化物を添加しても電気化学的活性表面積を低下させずにCO耐性を高めた触媒として、 Pt_1Ru_1 粒子表面に RuO_2 凝集体が一部接した $RuO_2 - Pt_1Ru_1/C$ が挙げられる。 $PtRu$ 粒子表面に RuO_2 凝集体が近接することで、CO酸化能及びCO耐性が高まることがわかった。 RuO_2 凝集体の表面積を大きくできれば、CO酸化能をさらに高められると期待できる。そのため、比表面積の大きな RuO_2 が求められる。

30

【0012】

また、 Pt_xRu_y/C は、燃料電池の起動停止に対する耐久試験でRuが溶出することが知られている。その結果、電極触媒のCO耐性は顕著に低下する。そこで、電極触媒には、起動停止に対する高耐久化も必要とされている。触媒の高耐久化には、 SiO_2 や TiO_x 、 RuO_xH_y との複合触媒で実現できることがわかっている。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】S.M.M.Ehteshami and S.H.Chan, *Electrochim.Acta*, 93, 334 (2013).

【非特許文献2】W.Sugimoto, H.Iwata, Y.Yasunaga, Y.Murakami, and Y.Takasu, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 42, 4092 (2003).

【非特許文献3】W.Sugimoto, H.Iwata, Y.Murakami, and Y.Takasu, *J.Electrochem.Soc.*, 151, A1181 (2004).

【非特許文献4】T.Saida, W.Sugimoto, and Y.Takasu, *Electrochim.Acta*, 55, 857 (2010).

50

【非特許文献 5】W.Sugimoto, T.Saida, and Y.Takasu, *Electrochem.commun.*, 8, 411 (2006).

【非特許文献 6】D.Takimoto, C.Chauvin, and W.Sugimoto, *Electrochem.commun.*, 33, 123 (2013).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従来の研究をまとめた課題点は、活性表面積を低下させない酸化物材料の添加が必要であることであり、また、CO酸化能を高めるのに効果的な酸化物材料の表面積の増加が必要であることであるといえる。これに加えて、Pt_xRu_y/Cの触媒耐久性を高めることも重要な課題である。

10

【0015】

この課題点に対し、本発明者は、層状の酸化ルテニウムをはく離して得られる酸化ルテニウムナノシートの合成を報告している（非特許文献 2）。この酸化ルテニウムナノシートは、厚さが約 1 nm で横方向に数 μm の広がりを持つ二次元結晶であるため、約 250 m² g⁻¹ の比表面積を有している（非特許文献 3）。これまでに、酸化ルテニウムナノシートと Pt/C の複合触媒で、メタノール酸化反応活性と CO 酸化能、触媒耐久性を向上させたことがわかっている（非特許文献 4, 5）。また、高比表面積の酸化ルテニウムナノシートに吸着した OH 種が Pt に吸着した CO を、より多く酸化させたため CO 酸化能が向上したと報告している。このときの酸化ルテニウムナノシートは、二次元的な特長を有するため反応種の拡散を阻害しない。したがって、複合触媒は、Pt/C よりも高いメタノール酸化反応活性を示している。この複合触媒は、従来の複合触媒と異なり合成時に高温熱処理を必要としないため Pt 活性表面積を低下させない（非特許文献 6）。加えて、RuO₂ ナノシートの表面積が大きいため CO 被毒された Pt と隣接しやすくなるので CO 酸化能が高まることが期待できる。さらに、合成法が RuO₂ ナノシートコロイドと触媒水分散液を、ただ混ぜるだけなので組成制御が非常に簡単である。

20

【0016】

本発明は、従来の課題を解決するためになされたものであって、その目的は、固体高分子形燃料電池用電極のアノード触媒として好ましく用いられ、CO 耐性及び触媒耐久性をより向上させることができる電極触媒を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記課題を解決するための本発明に係る電極触媒は、カーボンブラック上に白金粒子又はルテニウム白金粒子を担持した電極触媒と、RuO₂ ナノシートとの複合触媒であって、前記複合触媒を構成する Ru/Pt モル比が 0.1 以上 1.5 以下の範囲内であることを特徴とする。

【0018】

本発明に係る電極触媒において、HOR 活性保持率が 72% 以上で触媒劣化率が 13% 以下であるように構成できる。

【0019】

本発明に係る電極触媒において、CO 耐性用途及び触媒の劣化抑制用途で用いられることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明に係る電極触媒によれば、固体高分子形燃料電池用電極のアノード触媒として好ましく用いられ、CO 耐性及び触媒耐久性をより向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】H₂ 飽和下における各電極触媒の Pt 量で割り付けたクロノアンペログラム (A) と、PtRu 量で割り付けたクロノアンペログラム (B) である。

50

【図2】 H_2 及び300ppmCO/ H_2 飽和下における各電極触媒のPt量で割り付けたクロノアンペログラム(A)と、PtRu量で割り付けたクロノアンペログラム(B)である。

【図3】耐久試験前(A)と耐久試験後(B)の各電極触媒のPtRu量で割り付けたクロノアンペログラムである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明に係る燃料電池用電極触媒について詳しく説明するが、本発明は、その技術的範囲に含まれる範囲において下記の説明に限定されない。

【0023】

本発明に係る電極触媒は、カーボンブラック上に白金粒子又はルテニウム白金粒子を担持した電極触媒と、 RuO_2 ナノシートとの複合触媒である。そして、その複合触媒を構成するRu/Ptモル比が、0.1以上、1.5以下の範囲内であることに特徴がある。こうした特徴を備えることにより、固体高分子形燃料電池用電極のアノード触媒として好ましく用いられ、CO耐性及び触媒耐久性をより向上させることができる燃料電池用電極触媒を提供できる。

【0024】

RuO_2 ナノシート(酸化ルテニウムナノシート。以下「 RuO_2ns 」と表す。)は、厚さがnmオーダー~サブnmオーダーの鱗片形状の化合物であり、縦と横がそれぞれ数百nm~ μm オーダーのサイズのシート状の結晶性ルテニウム酸化合物である。この RuO_2ns は、電気泳動法等で容易に積層させることができる。本発明では、酸素還元能を有する電極触媒、具体的には固体高分子形燃料電池用のアノード触媒として利用しているが、カソード触媒としても利用でき、さらには疑似二重層キャパシタとしても利用できる。

【0025】

RuO_2ns は、後述の実施例で説明するように、 RuO_2ns が積層して形成された層状ルテニウム酸化合物、例えば層状酸化ルテニウム(水素型： $H_{0.2}RuO_{2.1}$)の層間にアルキルアンモニウムイオンを含むアルキルアンモニウム-層状ルテニウム酸層間化合物を提供することにより、剥離して得ることができる。

【0026】

本発明では、 RuO_2ns を、カーボンブラック上に白金粒子を担持した電極触媒(Pt/C)とともに用いて複合触媒としたり、 RuO_2ns を、カーボンブラック上にルテニウム白金粒子を担持した電極触媒(Ru_1Pt_1/C)とともに用いて複合触媒とすれば、その複合触媒からなる酸素還元能を有する電極触媒、具体的には固体高分子形燃料電池用電極触媒の耐性をより向上させることができる。なお、Pt/Cや Ru_1Pt_1/C は、例えば特開2011-134477号公報に記載の従来公知のものを適用できる。

【0027】

複合触媒を構成するRu/Ptモル比が0.1以上1.5以下の範囲内で、優れたCO耐性と触媒耐久性を実現できる。

【0028】

本発明に係る電極触媒は、HOR活性保持率が72%以上であることが好ましい。また、触媒劣化率が13%以下であることが好ましい。こうした特徴を有する電極触媒は、CO耐性用途及び触媒の劣化抑制用途で用いられることが好ましい。なお、HOR活性保持率の上限は大きい方が望ましく特に限定されないが、後述の実施例の結果に示すように、87%を例示できる。

【実施例】

【0029】

実験例により本発明を具体的に説明する。以下の実験では、 Pt_1Ru_1/C と RuO_2ns との複合触媒を、現在、標準的に使用されている Pt_2Ru_3/C のRu/Ptモル比と同様になるように調製し、 RuO_2ns 添加が電極触媒性能にどのような影響を与

10

20

30

40

50

えるか検討した。また、CO耐性の向上が何に起因しているかを検討するために、さまざまなRu/Ptモル比で調製したPt/CとRuO₂nsとの複合電極触媒を用いた。

【0030】

[RuO₂nsの作製]

最初に、RuO₂nsを得るための層状酸化ルテニウムを作製した。層状酸化ルテニウムは、酸化ルテニウムとアルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）との複合酸化物であり、中でもK_{0.2}RuO_{2.1}・nH₂O、及びNa_{0.2}RuO₂・nH₂Oは、イオン交換能を利用することで層一枚単位にまで層剥離することが可能であるので、これによりRuO₂nsを得ることができる。

【0031】

具体的には、まず、酸化ルテニウム（RuO₂）と炭酸カリウム（K₂CO₃）とをモル比8：5の割合となるように量り取り、メノウ乳鉢を用いてアセトン中で1時間湿式混合した。その後、錠剤成形器を用いて混合粉末をペレット化した。このペレットをアルミナポートにのせ、管状炉にてアルゴン流通下で850℃、12時間焼成した。焼成後、ペレットを粉砕し、イオン交換蒸留水で洗浄し、上澄み液を取り除いた。この操作を上澄み液が中性になるまで繰り返したものを層状酸化ルテニウム（カリウム型）とした。

【0032】

次に、層状酸化ルテニウム（カリウム型）に1MのHClを加え、60℃のウォーターバス内で72時間酸処理をして、層状酸化ルテニウム（カリウム型）に含まれるK⁺イオンを水素イオン（プロトン）に置換した。その後、イオン交換蒸留水で洗浄し上澄み液を取り除いた。この操作を上澄み液が中性になるまで繰り返し、その後、層状酸化ルテニウム（水素型：H_{0.2}RuO_{2.1}）の粉末を得た。

【0033】

得られた層状酸化ルテニウム（水素型：H_{0.2}RuO_{2.1}）に、RuO₂nsを得る剥離剤としての10%TBAOH水溶液を加えた。層状酸化ルテニウム（水素型：H_{0.2}RuO_{2.1}）の濃度を、TBAOHとプロトンとの割合でTBA⁺/H⁺=1.5、固液比=4g/Lとした。そして、層状酸化ルテニウム（水素型：H_{0.2}RuO_{2.1}）を蒸留水に加え、10日間振とうさせた。この方法で単層剥離させたRuO₂nsを2000rpmで30分間遠心分離した後、上澄み液を回収して、超純水にて濃度を0.02g/Lまで希釈したRuO₂ns水分散液（コロイド）を得た。

【0034】

[実験1/RuO₂ns(x)-Pt/Cの調製]

RuO₂nsをPt/C（カーボンブラック担体上に白金触媒を担持した電極触媒）と組み合わせるために、まず、10mg/mLとなるようにPt/Cを超純水15mL中に加え、攪拌30分間及び超音波処理30分間を行って分散させた。この溶液に、上記した白金触媒のPtとの比（Pt：Ru）がモル比で、1：0.1，1：0.5，1：1.5になるように適量のRuO₂ns水分散液を、攪拌しながらゆっくり滴下した。RuO₂ns水分散液の濃度は任意に調整できるが、ここでは10mg/mLとした。

【0035】

さらに、均一な反応を確保するために、攪拌、超音波処理及び超純水洗浄を行い、過剰なTBAOHを除去した後、懸濁液を120℃で一晩乾燥させ、その後に粉砕して、各RuO₂ns(x)-Pt/Cを得た。xは、それぞれ、0.1，0.5，1.5である。

【0036】

[実験2/RuO₂ns(x)-Pt₁Ru₁/Cの調製]

RuO₂nsをPt₁Ru₁/C（カーボンブラック担体上にルテニウム白金触媒を担持した電極触媒）と組み合わせるために、まず、10mg/mLとなるようにPt₁Ru₁/Cを超純水15mL中に加え、攪拌30分間及び超音波処理30分間を行って分散させた。この溶液に、上記したルテニウム白金触媒のPtとの比（Pt：Ru）がモル比で、1：1.5になるように適量のRuO₂ns水分散液を、攪拌しながらゆっくり滴下した。RuO₂ns水分散液の濃度は任意に調整できるが、ここでは10mg/mLとした。

10

20

30

40

50

【0037】

さらに、均一な反応を確保するために、攪拌、超音波処理、60 で静置、デカンテーション（中性になるまで水洗浄）を順に行った後、120 で12時間乾燥させ、その後に粉碎して、各 $\text{RuO}_2/\text{ns}(0.5) - \text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ を得た。

【0038】

[実験3 / 触媒分散液及び試験電極の準備]

2 - プロパノール / 超純水溶液（75 / 25 体積割合）25 mL に、上記実験1, 2 で得られた複合電極触媒 18.5 mg を混合して、触媒分散液を準備した。試験電極に対して良好な密着性を確保するために、プロトン伝導性バインダーとして、5 質量% のナフイオン（Nafion、デュポン社の登録商標）溶液 100 μL を加えた。この触媒分散液を30分間超音波処理して分散させた。

10

【0039】

予め 0.05 μm のアルミナ粉末を用いてバフ研磨した直径 6 mm のグラッシーカーボンを、真空中で 60 で乾燥させた。こうしたグラッシーカーボンに触媒分散液を塗布して固体高分子形燃料電池用の試験電極を作製した。なお、触媒分散液の塗布は、試験電極上に設けられた複合電極触媒に含まれる RuO_2/ns の含有量に関わらず、カーボン含有量が 5.5 μg となるように塗布した。

【0040】

[実験4 / 電気化学的測定]

回転ディスク電極（RDE）測定は、標準的な3電極電気化学セルで行った。カウンター電極として、炭素繊維（Toho Tenax社製、HTA-3K、フィラメント番号：3000）を用い、参照電極として可逆水素電極（RHE）を用いた。RDE測定は、0.1 M の HClO_4 電解液中で行った。

20

【0041】

[HOR活性の評価]

各電極触媒のHOR活性を評価するために、 H_2 飽和下の 0.1 M HClO_4 電解液（25）で 20 mV（vs. RHE）のクロノアンペロメトリーを行った。図1（A）は、 H_2 飽和下における各電極触媒の Pt 量で割り付けたクロノアンペログラム（= 400 rpm）であり、図1（B）は、PtRu量で割り付けたクロノアンペログラム（= 400 rpm）である。図1（A）中の $\text{RuO}_2/\text{ns}/\text{C}$ のHOR活性は、約 1.4 A（g - RuO_2 ）⁻¹ であった。表1と表2に、 H_2 飽和下のHOR活性を示した。

30

【0042】

図1に示すように、 $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ の 20 mV（vs. RHE）におけるHOR活性は、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ と同等であった。また、 $\text{RuO}_2/\text{ns}(0.5) - \text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ と $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ のHOR活性の差は、約 1.0 A（g - Pt）⁻¹ で、誤差範囲とした。

【0043】

$\text{RuO}_2/\text{ns}(x) - \text{Pt}/\text{C}$ （ $x = 0.1, 0.5, 1.5$ ）の 20 mV（vs. RHE）におけるHOR活性は、 RuO_2/ns を添加しても同等であった。このことから、 RuO_2/ns 添加によるHOR活性の阻害もないことがわかった。

40

【0044】

[CO耐性の評価]

各電極触媒の 20 mV（vs. RHE）におけるCO耐性を、 H_2 飽和下と 300 ppm CO / H_2 飽和下の30分後のHOR活性を比較することで評価した。 H_2 飽和下又は 300 ppm CO / H_2 飽和下の 0.1 M HClO_4 電解液（25）を使用し、20 mV（vs. RHE）で30分間保持したクロノアンペロメトリーを行った。図2（A）は、 H_2 （A-1）及び 300 ppm CO / H_2 （A-2）飽和下における各電極触媒の Pt 量で割り付けたクロノアンペログラム（= 400 rpm）であり、図2（B）は、 H_2 （B-1）及び 300 ppm CO / H_2 （B-2）飽和下における各電極触媒の PtRu 量で割り付けたクロノアンペログラム（= 400 rpm）である。表1及び表2には

50

、 H_2 飽和下又は $300\text{ ppm CO} / H_2$ 飽和下のHOR活性とHOR活性保持率を示した。

【0045】

$RuO_2ns(0.5) - Pt_1Ru_1 / C$ の $300\text{ ppm CO} / H_2$ 飽和下でのHOR活性保持率は78%であった。 $Pt_1Ru_1 / C \rightarrow RuO_2ns$ を添加することでCO耐性が高まった。また、 $RuO_2ns(0.5) - Pt_1Ru_1 / C$ のCO耐性は、 Pt_2Ru_3 / C と同様であることがわかった。

【0046】

Pt / C のHOR電流は曲線を描くように減少し、 $300\text{ ppm CO} / H_2$ 飽和下でのHOR活性保持率は68%であった。 $RuO_2ns(x) - Pt / C$ ($x = 0.1, 0.5, 1.5$)のHOR電流は直線的に減少した。 $300\text{ ppm CO} / H_2$ 飽和下での $RuO_2ns(x) - Pt / C$ ($x = 0.1, 0.5, 1.5$)の $300\text{ ppm CO} / H_2$ 飽和下でのHOR活性保持率は、 Pt / C よりも高かった。

10

【0047】

RuO_2ns を添加することでCO耐性が高くなった。注目すべき結果は、 $RuO_2ns(0.1) - Pt / C$ のCO耐性が $RuO_2ns(x) - Pt / C$ ($x = 0.5, 1.5$)よりも高いことである。 Ru / Pt モル比が0.5の場合、 RuO_2ns 同士が重なって被覆されるため、 RuO_2ns の利用率が減少したと予測した。 Pt / C への RuO_2ns 添加による複合触媒でCO耐性を高めるには、 Ru / Pt モル比が0.1であることが適当であると予想される。

20

【0048】

【表1】

表1

触媒	HOR活性 / A (g-Pt) ⁻¹		HOR活性保持率
	0分	30分	
Pt/C	227	153	68%
$RuO_2ns(0.1) - Pt / C$	215	187	87%
$RuO_2ns(0.5) - Pt / C$	235	183	78%
$RuO_2ns(1.5) - Pt / C$	235	170	72%

30

※HOR活性保持率はHOR活性_{30 min} / HOR活性_{0 min}から算出。

【0049】

【表2】

表2

触媒	HOR活性 / A (g-PtRu) ⁻¹		HOR活性保持率
	0分	30分	
Pt_2Ru_3 / C	144	113	78%
Pt_1Ru_1 / C	148	109	74%
$RuO_2ns(0.5) - Pt_1Ru_1 / C$	160	125	78%

40

※HOR活性保持率はHOR活性_{30 min} / HOR活性_{0 min}から算出。

【0050】

[触媒耐久性の評価]

各電極触媒の 20 mV (vs. RHE) におけるCO耐性の耐久性を、耐久試験前後の $300\text{ ppm CO} / H_2$ 飽和下における30分後のHOR活性を比較することで評価した。耐久試験は、 $0\text{ V} \sim 0.04\text{ V (vs. RHE)}$ の電位範囲を 100 mV s^{-1} で走査し、1000サイクル行った。耐久試験前後に、 $300\text{ ppm CO} / H_2$ 飽和下の 0.1 M HClO_4 電解液(25)を使用し、 20 mV (vs. RHE) で30分間保持したクロノアンペロメトリーを行った。図3は、各電極触媒のPtRu量で割り付けた耐久試験前(A)と耐久試験後(B)のクロノアンペログラム($\omega = 400\text{ rpm}$)を示した。

50

表3には、耐久試験前後の300ppmCO/H₂飽和下の30分後のHOR活性と触媒劣化率を示した。

【0051】

Pt₂Ru₃/CとPt₁Ru₁/Cは、耐久試験で20%程度も劣化した。これは、耐久試験でRuが溶出してしまい劣化が顕著であったことが予想される。また、RuO₂ns(0.5)-Pt₁Ru₁/Cの劣化率は13%で、Pt₁Ru₁/Cの低耐久性を大きく改善できた。このことから、RuO₂ns添加は、触媒のCO耐性と触媒耐久性の両方を高められることがわかった。

【0052】

【表3】

10

表3

触媒	HOR活性 / A (g-PtRu) ⁻¹		触媒劣化率
	耐久試験前	耐久試験後	
Pt ₂ Ru ₃ /C	113	89	23%
Pt ₁ Ru ₁ /C	109	84	21%
RuO ₂ ns(0.5)-Pt ₁ Ru ₁ /C	125	109	13%

※触媒劣化率は(HOR活性_(耐久試験前)-HOR活性_(耐久試験後))/HOR活性_(耐久試験前)から算出。

【0053】

20

[結果]

標準性能なPt₁Ru₁/CやPt₂Ru₃/Cよりも高いCO耐性と触媒耐久性の両方を有する触媒開発を目的として、RuO₂nsを添加した複合触媒で評価・検討した結果、RuO₂ns-Pt₁Ru₁/C(Ru/Ptモル比=1.5)は、Pt₁Ru₁/CやPt₂Ru₃/Cよりも高いCO耐性と触媒耐久性であった。

【0054】

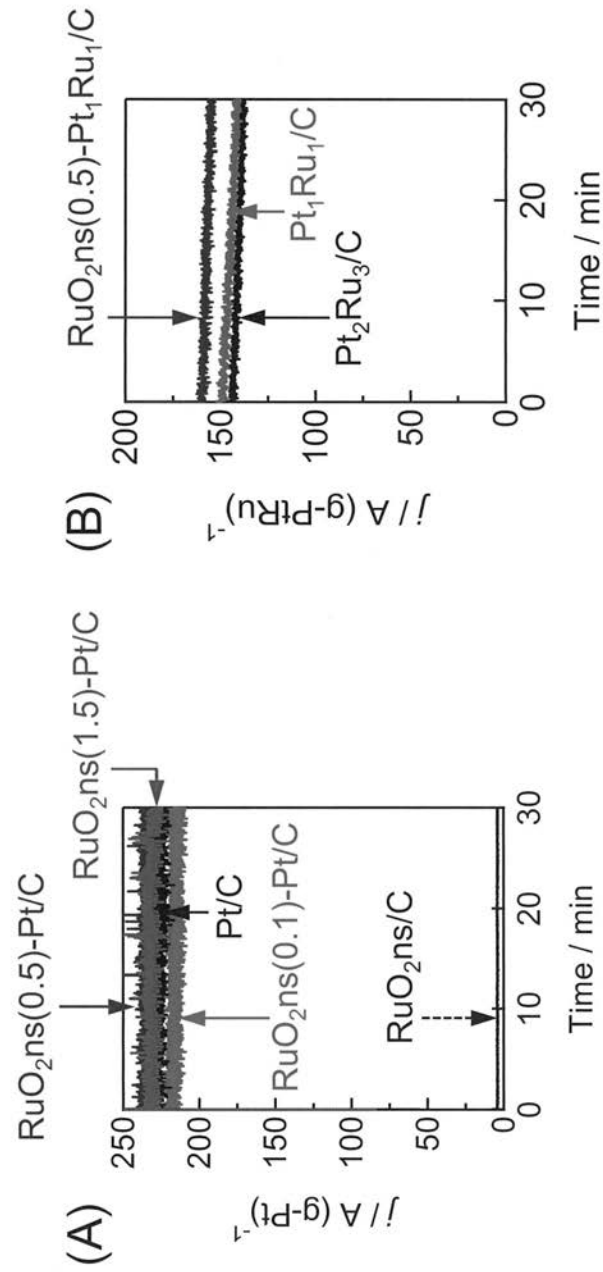
RuO₂nsを添加することでCO耐性が高まることがわかった。RuO₂ns自身にはCO酸化能はないことがわかっている。加えて、RuO₂ns添加で二元機能機構やリガンド効果はないこともわかっている。これらのことから、RuO₂ns添加でCO耐性が高まったことを考察すると、RuO₂nsがPtへのCO吸着を抑制していると考えられる。

30

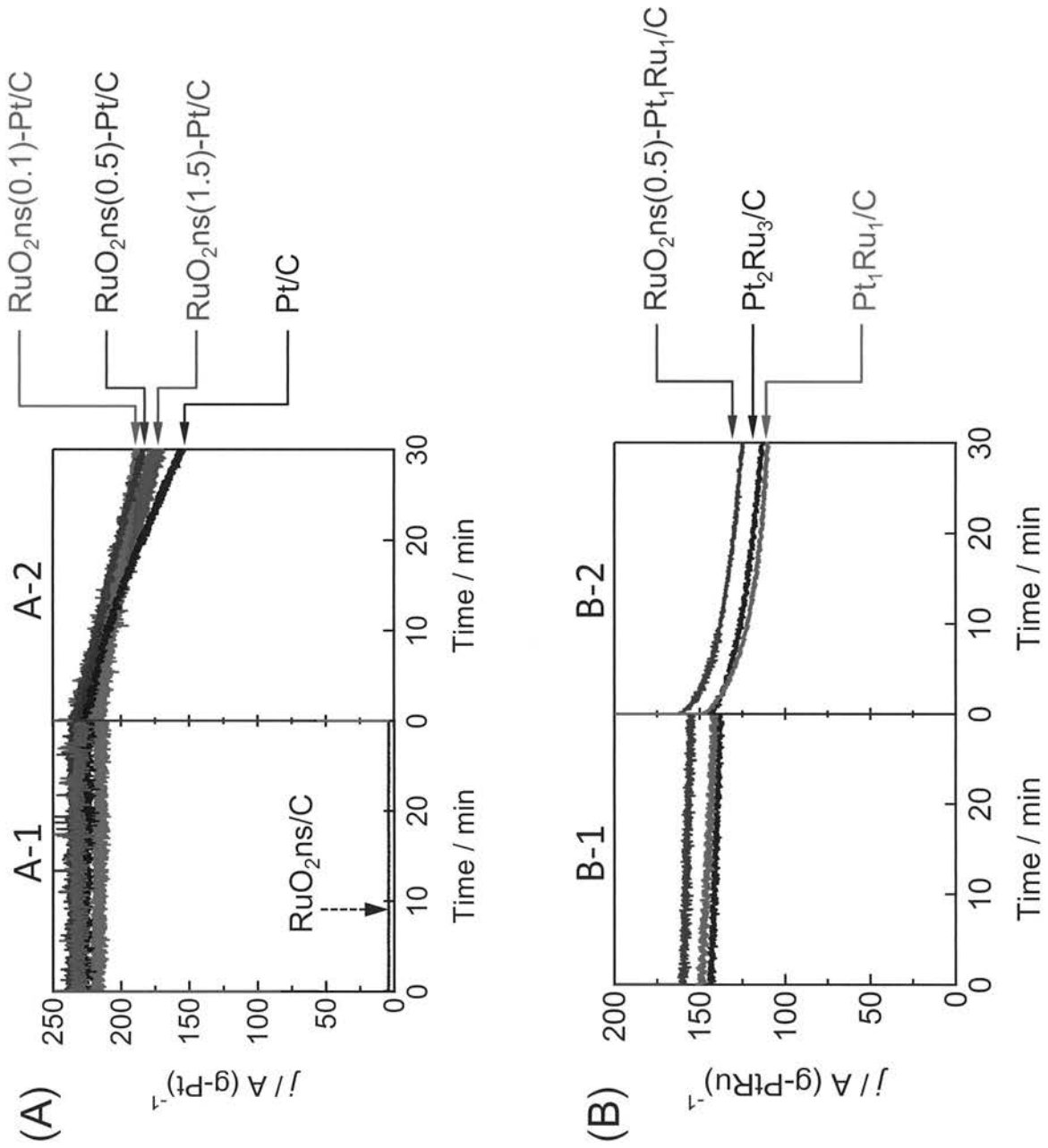
【0055】

RuO₂nsを添加することで、触媒耐久性が高まることがわかった。RuO₂nsは、負電荷を帯びているため、耐久試験中に溶出したRuイオンの再析出サイトとして作用したことが予想される。

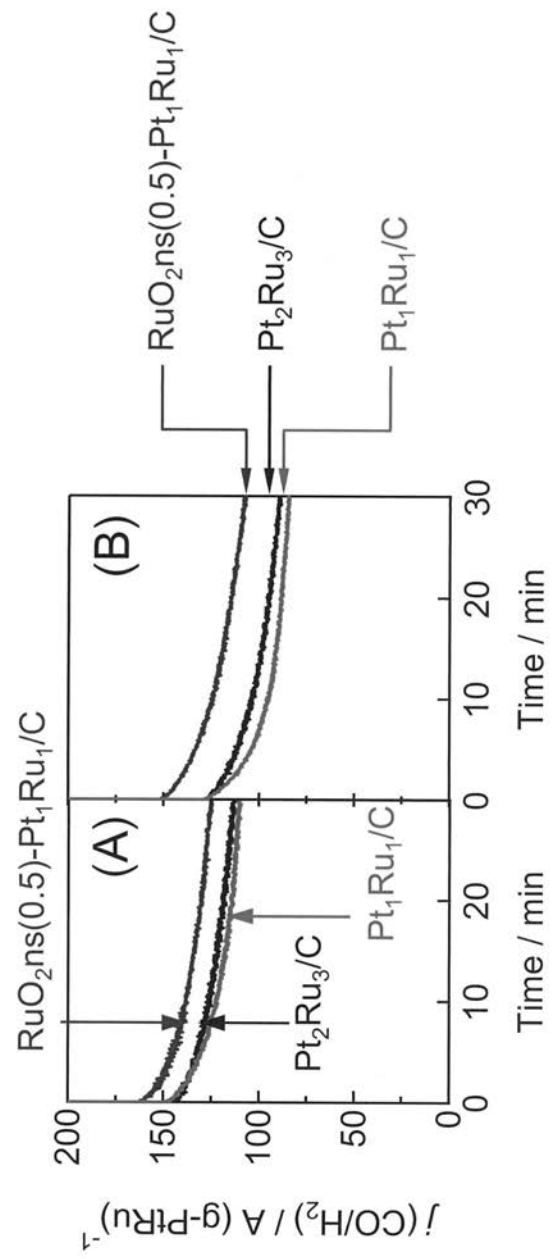
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/10

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA08A BA08B BB02A BB02B BB04A BB04B BC70A BC70B BC75A
BC75B CC32 CC40 EA07 EA11 FC08
5H018 AA06 AS02 BB06 BB08 BB11 BB12 BB13 EE03 EE08 EE10
EE12 HH00 HH05
5H026 AA06