

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4712711号
(P4712711)

(45) 発行日 平成23年6月29日(2011.6.29)

(24) 登録日 平成23年4月1日(2011.4.1)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/90	(2006.01)	HO 1 M	4/90	B
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	M
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/10	

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-531843 (P2006-531843)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(86) (22) 出願日	平成17年8月18日(2005.8.18)	(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/015052	(72) 発明者	太田 健一郎 東京都小金井市貫井北町3-13-4
(87) 国際公開番号	W02006/019128	(72) 発明者	神谷 信行 神奈川県横浜市戸塚区南舞岡3-15-15
(87) 国際公開日	平成18年2月23日(2006.2.23)	(72) 発明者	光島 重徳 神奈川県鎌倉市岡本1188-4-3-403
審査請求日	平成19年2月2日(2007.2.2)	(72) 発明者	石原 顕光 神奈川県平塚市黒部丘20-14
(31) 優先権主張番号	特願2004-239589 (P2004-239589)		最終頁に続く
(32) 優先日	平成16年8月19日(2004.8.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-93651 (P2005-93651)		
(32) 優先日	平成17年3月29日(2005.3.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 金属酸化物電極触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒とし金を助触媒とし、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して 0.4 V より高い電位で使用されることを特徴とする耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項2】

前記遷移金属酸化物及び金を微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする請求項1に記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項3】

前記遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする請求項1に記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【請求項4】

酸性電解質を用いる燃料電池の酸素極触媒として用いられることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の耐食性酸素還元用電極触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水電解、無機・有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質を用いる電気化学システム用の酸素還元用電極触媒、特に、固体高分子電解質膜を用いる燃料電池の

酸素ガス拡散電極用の電極触媒、すなわち酸素極触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

貴金属、特に、白金は広い電位範囲で安定であり、各種の反応に対して触媒能が高いため、各種電気化学システムの電極触媒として用いられている。

【0003】

金属酸化物の中には、酸性電解質中で広い電位範囲で安定なものが存在する。そこで、白金と共存させることにより、白金の触媒能を高めることを目的とした研究が行われている（例えば、非特許文献1、2、特許文献1）。しかし、金属酸化物の触媒能そのものの詳細な評価は行われていなかった。

10

【0004】

貴金属系以外の酸素還元活性が高い触媒としてスピネル型やペロブスカイト型酸化物（特許文献2）、コロンバイト型構造、イルメナイト型構造、オリビン型構造、ナシコン型構造などの複合酸化物を燃料電池、空気電池、酸素センサーなどの触媒として用いること（特許文献3）が知られている。また、食塩電解用などのガス拡散電極に好適な、貴金属触媒微粒子の助触媒として希土類酸化物微粒子を混合した電極触媒（特許文献4）が知られている。

【0005】

さらに、固体高分子電解質膜を用いる燃料電池の前段にオゾン含有ガスを供給するためのオゾン発生装置を設置した装置において、オゾンの還元反応に適する触媒として WO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 PtO 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_3 から選ばれる金属酸化物を電極触媒とする方法が知られている（特許文献5）。その他、酸化物系の電極触媒としては、 TiO_2 や Ta_2O_5 などを使用するものが知られている（特許文献6～10）。

20

【0006】

【特許文献1】特開平9-167620号公報

【特許文献2】特開平7-289903号公報

【特許文献3】特開2003-200051号公報

【特許文献4】特開2004-197130号公報

【特許文献5】特開2004-95263号公報

【特許文献6】特開平3-252057号公報

30

【特許文献7】特許第3149629号公報

【特許文献8】米国特許2004/0058808号公開明細書

【特許文献9】特表2001-522122号公報

【特許文献10】特開2005-63677号公報

【非特許文献1】J. Shim et al., J. Power Sources, 102, 172 (2001)

【非特許文献2】A. Katayama., J. Phys. Chem., 84, 376 (1980)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

白金の価格が高いことや資源量が限られていること、燃料電池用などの電極触媒としてはさらに高活性の電極触媒が要求されることから、白金触媒の代替材料が望まれている。一般に、酸性電解質中で多くの酸化物は溶解する。また、特に0.4V以上の電極電位が高い状態では、炭化物を始めとする多くの非白金系化合物は活性溶解し、安定に存在することができないことが報告されている（米山宏ら、電気化学、41, 719 (1973)）。

【0008】

電極触媒としてペロブスカイトのような複合酸化物が知られているが、酸性電解質を用いる電気化学システム用の酸素還元用電極(カソード)触媒としては適しない。また、特許

50

文献5に示されているようにオゾンの還元反応に WO_3 などの酸化物を用いることが示されているが酸素の還元にはPt触媒を併用している。

【0009】

酸性電解質を用いるリン酸・硫酸・プロトン伝導高分子膜など固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池、硫酸形燃料電池、水電解槽などの電気化学システムの触媒として、貴金属に代わり得るものはほとんどない。したがって、酸性電解質中で広い電位範囲において触媒能を維持して安定性を持つ酸素還元用電極触媒を探索することは困難であった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を用いた酸素還元用電極触媒である。本発明者らは、これらの金属酸化物は、使用態様次第で酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0Vより高い電位で使用しても溶解しない耐食性が得られ、特に金を助触媒として用いると、電極の酸素還元活性はより向上し、0.4V以上で酸性電解質に接触して用いられる酸素還元用電極触媒として使用できることを見出した。

10

【0011】

すなわち、本発明は、(1)酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒とし金を助触媒とし、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用されることを特徴とする耐食性酸素還元用電極触媒、である。

20

【0012】

また、本発明は、(2)前記遷移金属酸化物及び金を微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする上記(1)の耐食性酸素還元用電極触媒、である。

【0013】

また、本発明は、(3)前記遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする上記(1)の耐食性酸素還元用電極触媒、である。

【0014】

また、本発明は、(4)固体高分子膜、リン酸、硫酸などの酸性電解質を用いる燃料電池の酸素極触媒として用いられることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかの耐食性酸素還元用電極触媒、である。

30

【0015】

本発明者等は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物は遷移金属原子と酸素原子の吸着結合エネルギーが大きいため、使用態様次第で酸性電解質中において、広い電位範囲で腐食せず、安定であり、これらの酸化物が触媒表面を形成することにより、触媒自体が安定に存在できること、さらに、これらの酸化物には酸素欠損によって酸化剤として用いる酸素(O_2)ガス中の酸素を受容し、電解質のプロトンと反応させる酸素還元触媒能があることを見出した。

40

【0016】

しかしながら、遷移金属酸化物のみでは、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して十分に高い電位を得るまでには至らない。本発明者は、更にこのような遷移金属酸化物からなる主触媒に助触媒として金を共存させると、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して0.4Vより高い電位で使用でき、電極の酸素還元活性はより向上することを見出した。

【発明の効果】

【0017】

本発明の耐食性酸素還元用電極触媒は、酸性電解質に接触して用いて広い電極電位において高い耐食性を持ち、かつ酸素還元用触媒能を有する。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の電極触媒は、酸素欠損を有する ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物を主触媒として用いる。これらの金属酸化物は、金属原子と酸素原子の吸着結合エネルギーが大きい。固体高分子形燃料電池の酸素還元用触媒、すなわち酸素極触媒として酸性電解質中において安定であるためには、吸着結合エネルギーが 550 kJ/mol 以上である必要がある。 Fe 、 Co 、 Ni は吸着結合エネルギーが $400\sim 500\text{ kJ/mol}$ 台で、 Zr 、 V と比較すると小さく、実際に酸性電解質中で活性に溶解するため、不安定である。また、貴金属系酸化物は吸着結合エネルギーが小さく不安定である。

10

【0019】

酸素欠損を有する ZrO_2 、 Th_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 のうち、少なくとも一つの遷移金属酸化物は、使用態様次第で酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して 0 V より高い電位で使用することができる。 0 V 以下では、水素発生が進行し、酸化物が還元される可能性があるため、電極触媒として使用できない。

【0020】

図1は、遷移金属酸化物として ZrO_{2-x} 層の厚みを変えてグラッシーカーボン表面にスパッタした場合の電位走査速度： 1 mV/s で測定した酸素還元反応の電流 - 電位曲線を示している。図2は、電位走査速度： 1 mV/s で測定した $-1\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ における電極電位の ZrO_{2-x} 層の厚さ依存性を示している。

20

【0021】

図1、図2から分かるように、 ZrO_{2-x} 層の厚さは電極電位の高さからすると 20 （図1中のⅠⅠ） $\sim 30\text{ nm}$ （図1中のⅠⅠⅠ）程度が好ましい。この理由は、膜厚の変化とともに表面の遷移金属と酸素の組成比が変わっていくためであり、 $20\sim 30\text{ nm}$ の厚さで触媒活性の高い状態になると考えられる。膜厚は 50 nm （図1中のⅠⅣ）のように厚すぎると、抵抗が大きくなり、電流値が減少する。

【0022】

したがって、酸性電解質に接触して可逆水素電極電位に対して 0.4 V より高い電位で使用されるように、遷移金属酸化物の使用態様として、層の厚みを調整することが重要である。また、酸性電解質中での安定性を損なわずに、触媒活性を得るためには酸素欠損は、 ZrO_{x_1} （ $0.25 < x_1 < 2.0$ ）、 TaO_{x_2} （ $0.15 < x_2 < 2.5$ ）、 NbO_{x_3} （ $0.15 < x_3 < 2.5$ ）、 TiO_{x_4} （ $0.25 < x_4 < 2.0$ ）、 VO_{x_5} （ $0.15 < x_5 < 2.5$ ）、 MoO_{x_6} （ $0.75 < x_6 < 3.0$ ）で示される組成比の範囲が望ましい。

30

【0023】

上記遷移金属酸化物からなる主触媒に助触媒として金を共存させると電極の酸素還元活性はより向上する。金を遷移金属酸化物と共存させることにより、遷移金属酸化物と金の間で電子の授受が生じる。その結果、遷移金属酸化物の電子状態は変化し、触媒活性が向上する。

【0024】

遷移金属酸化物と金は、お互いの間で電子の授受が可能であればよいので、共存させるには、合金や固溶体の形態であることはもちろん、電極基体に金属層を被覆し、さらにその上に遷移金属酸化物層を被覆した構造や、十分な電氣的接触がとれていれば微粒子の混合でもよい。

40

【0025】

また、金自体は反応に関与しないので、直径が 2 nm 程度以上 30 nm 程度以下の金微粒子を核としてそのまわりを遷移金属酸化物が被覆する粉末触媒も可能である。金の微粒子をコロイド法などで予め作製しておき、酸化物を構成する金属イオンを含む溶液に予め作製した金の微粒子を分散させ、 pH 調整により、水酸化物として金微粒子の周囲に析出させる。それを、適度な熱処理などにより脱水・縮合させることにより金微粒子を酸化物が

50

被覆した粉末触媒を作製できる。

【0026】

本発明の酸素還元用電極触媒として用いる金属酸化物及び金は、それぞれを微粒子として、又は、遷移金属酸化物を金微粒子に被覆した微粒子として、炭素、酸化タングステンや酸化イリジウムなど導電性酸化物等の電子伝導性粉末である触媒担体上に60～95重量%程度の割合で分散させて用いることができる。

【0027】

本発明の酸素還元用電極触媒として用いる金属酸化物を製造するには、原料金属化合物として、金属塩、金属錯体を用い、これらの単体、あるいは混合物を、例えば、アルコールなどの有機溶媒に溶解させ、温度約923K、大気中で約2時間熱処理するなどの方法を

10

【0028】

原料金属化合物として粉末を用いる場合は、得られる金属酸化物微粒子の大きさは、原料粉末の大きさでほぼ決まるので原料粉末の大きさを調整することによって所望の大きさの、例えば一次粒子径20～30nmの微粒子を得ることができる。

【0029】

電極触媒とするには、電子伝導性粉末上に分散させた方が良いので、カーボンブラックなどの炭素上に20～30nmの粒子径で分散させることが好ましい。そのためには、酸化物触媒を機械的に炭素と混合する方法や酸化物触媒を生成する溶液の段階で炭素粉末をあらかじめ混合しておくなどの方法を採用できる。

20

【0030】

金属酸化物層を金属の上に形成する方法としては、酸性電解質中、酸素雰囲気において安定であるもの、例えば、グラッシーカーボンなどの電極基体として用いる基材に予め金をスパッタリングし、次いで遷移金属酸化物をターゲットとしてアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気中でスパッタしてもよいし、遷移金属をターゲットとして酸素分圧0.01～0.5Pa程度の酸素雰囲気中で反応性スパッタリングを行ってもよい。

【0031】

図3は、遷移金属酸化物としてZrO₂層を30nmの厚さにスパッタした場合の電位走査速度：5mV/sで測定した酸素還元反応の電流電位曲線を示している。この場合、グラッシーカーボン表面に形成した金属の厚みは3nm(図3中I)程度から触媒能の増加が見られ、金属が厚くなるほど触媒能は増加するが10nm(図3中III)程度あれば十分である。

30

【0032】

使用環境で化学的、電気化学的に安定な電子伝導性粉末である触媒担体として、例えばカーボンブラックなどの炭素粉末を用いて前記金属酸化物を燃料電池へ使用する場合は、直径20～30nm程度の金属酸化物微粒子及び金微粒子として炭素に分散させることにより、触媒量を減少させることができる。

【0033】

本発明の耐食性酸素還元用電極触媒は、水電解、無機・有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質を用いる電気化学システム用の酸素還元用電極触媒、特に、酸素極(酸化剤極ともいう)に電極触媒を使用する、リン酸型燃料電池や高分子電解質型燃料電池等の酸性電解質型の燃料電池に用いることができる。

40

【実施例1】

【0034】

直径5.2mmの円柱状グラッシーカーボンを電極基体として用い、その底面部に、二回スパッタ法により、まず10nmの金属層を作製し、その後遷移金属としてジルコニウムを用いた金属酸化物電極触媒をスパッタし、Au-ZrO_{2-x}電極触媒を製作した。スパッタ時のヘリウム圧は1×10⁻³Pa以下とした。スパッタターゲットとしてAuと定比組成の酸化ジルコニウムを用いた。

50

【0035】

水晶振動式膜圧計を用いて、スパッタ量を計測し、ジルコニア酸化物皮膜の厚さがおよそ30nmのジルコニア酸化物電極を作製した。ジルコニウムと酸素の表面及び内部の原子組成比は、XPSにより同定した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

元 素	表 面		内 部	
	O	Zr	O	Zr
組成比(%)	67.9	32.1	62.1	37.9

10

【0037】

表1からZrとOの原子組成比を求めると、内部の組成 $ZrO_{1.6}$ に対して、表面の組成は $ZrO_{2.1}$ となる。内部の組成はスパッタ成膜時の組成であり、表面の組成は電気化学測定した後の組成であり内部と比較して酸化が進んでいる。成膜時の表面の組成は ZrO_2 よりもZrは低酸化状態、すなわち酸素欠損状態にあった。

【0038】

このようにして作製した $Au-ZrO_{2-x}$ 電極の触媒能を酸素還元反応に対して評価した。作製した電極を、 0.1mol/dm^3 硫酸溶液中、反応温度30℃、窒素雰囲気及び酸素雰囲気における電位が0.05Vから1.2Vの間で1mV/sの電位走査速度で分極し、電流-電位曲線で評価した。参照電極として同濃度硫酸溶液中での可逆水素電極を用いた。電流密度の表示は幾何面積当たりとした。図4に、作製した $Au-ZrO_{2-x}$ 電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及び ZrO_{2-x} 電極と対比して示す。

20

【0039】

酸素雰囲気において、Auのみの電極は酸素還元活性が低く、 0.1mol/dm^3 硫酸溶液中では約0.5Vで還元電流が観察されたが、 ZrO_{2-x} 電極では約0.9Vから還元電流が流れた。 ZrO_{2-x} 電極と比較して、 $Au-ZrO_{2-x}$ 電極は0.75V以上大きな還元電流が観察された。 ZrO_{2-x} 電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

【実施例2】

30

【0040】

遷移金属としてニオブを用いた以外は実施例1と同じ条件で $Au-NbO_{5-x}$ 電極触媒を製作した。このようにして作製した $Au-NbO_{5-x}$ 電極の触媒能を実施例1と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図5に、作製した $Au-NbO_{5-x}$ 電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及び NbO_{5-x} 電極と対比して示す。 NbO_{5-x} 電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

【実施例3】

【0041】

遷移金属として錫を用いた以外は実施例1と同じ条件で $Au-SnO_{2-x}$ 電極触媒を製作した。このようにして作製した $Au-SnO_{2-x}$ 電極の触媒能を実施例1と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図6に、作製した $Au-SnO_{2-x}$ 電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及び SnO_{2-x} 電極と対比して示す。 SnO_{2-x} 電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

40

【実施例4】

【0042】

遷移金属としてチタンを用いた以外は実施例1と同じ条件で $Au-TiO_{2-x}$ 電極触媒を製作した。このようにして作製した $Au-TiO_{2-x}$ 電極の触媒能を実施例1と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図7に、作製した $Au-TiO_{2-x}$ 電極の電流-電位曲線をAuのみの電極及び TiO_{2-x} 電極と対比して示す。 TiO_{2-x} 電極の酸素還元活性はAu層により向上したことを示している。

50

【実施例 5】

【0043】

遷移金属としてバナジウムを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で $Au - VO_{5-x}$ 電極触媒を製作した。このようにして作製した $Au - VO_{5-x}$ 電極の触媒能を実施例 1 と同じ条件で酸素還元反応に対して評価した。図 8 に、作製した $Au - VO_{5-x}$ 電極の電流 - 電位曲線を Au のみの電極及び VO_{5-x} 電極と対比して示す。 VO_{5-x} 電極の酸素還元活性は Au 層により向上したことを示している。

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明の酸素還元用電極触媒は、水電解、無機・有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質に接触して用いられる電気化学システム用の電極触媒として有用である。

10

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図 1】遷移金属酸化物として ZrO_{2-x} 層の厚みを変えてグラッシーカーボン表面にスパッタした場合の電位走査速度：1 mV / s で測定した酸素還元反応の電流 - 電位曲線を示すグラフである。

【図 2】電位走査速度：1 mV / s で測定した $-1 \mu A cm^{-2}$ における電極電位の ZrO_{2-x} 層の厚さ依存性を示すグラフである。

【図 3】 ZrO_2 層を 30 nm の厚さにスパッタした場合の電位走査速度：5 mV / s で測定した酸素還元反応の電流 - 電位曲線を示すグラフである。

20

【図 4】実施例 1 の $Au - ZrO_{2-x}$ 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

【図 5】実施例 2 の $Au - NbO_{5-x}$ 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

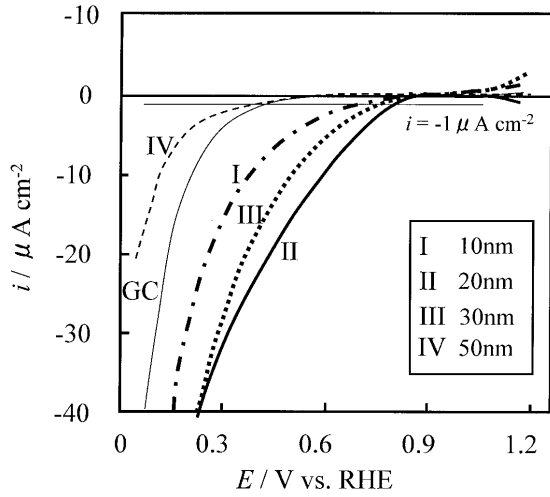
【図 6】実施例 3 の $Au - SnO_{2-x}$ 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

【図 7】実施例 4 の $Au - TiO_{2-x}$ 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

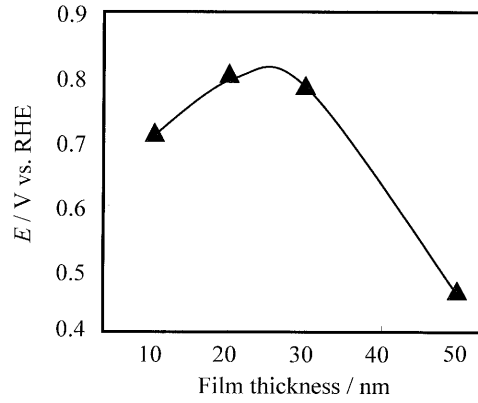
【図 8】実施例 5 の $Au - VO_{5-x}$ 電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

30

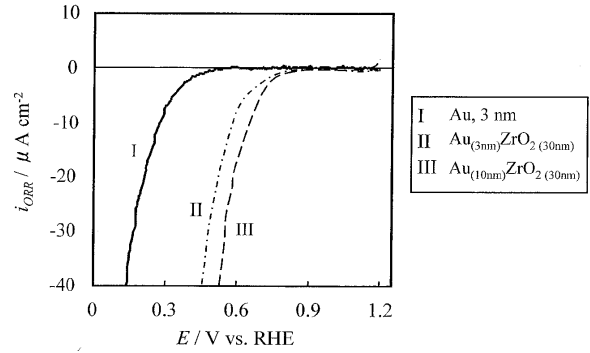
【 図 1 】



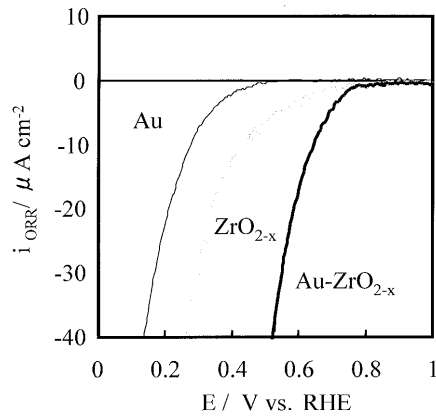
【 図 2 】



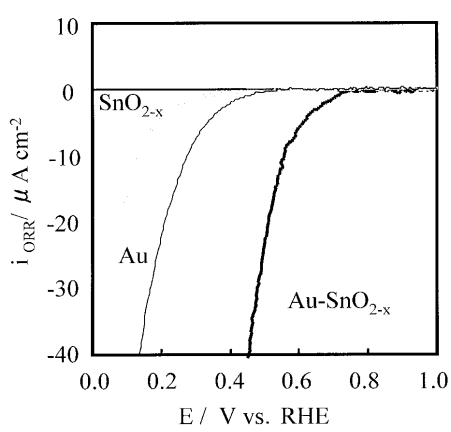
【 図 3 】



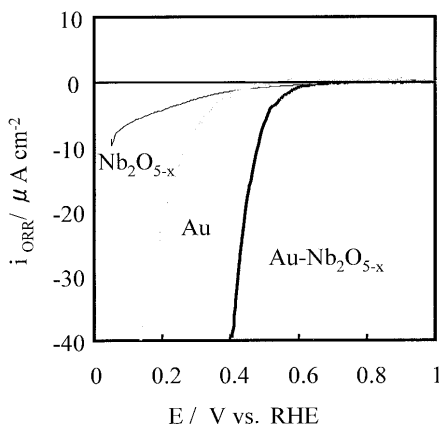
【 図 4 】



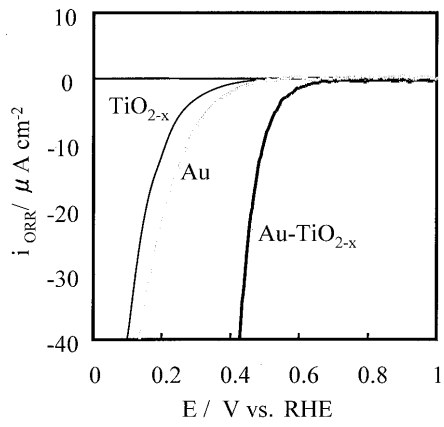
【 図 6 】



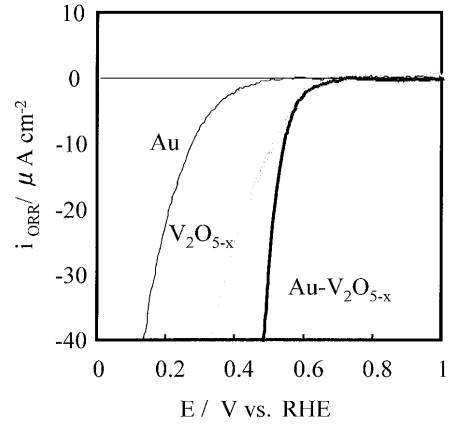
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 劉 岩

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町4 1 7 - 5 3 サニ - ヒルズ羽沢2 0 1

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開2 0 0 4 - 0 9 5 2 6 3 (J P , A)

特開2 0 0 4 - 3 0 3 6 6 4 (J P , A)

特開2 0 0 5 - 1 6 1 2 0 3 (J P , A)

堀部哲史、石原顕光、光島重徳、太田健一郎、神谷信行、「白金 - 酸化タンゲステン電極における酸素還元」、電気化学会第69回大会 講演要旨集、電気化学会、2 0 0 2年 3月2 5日、p . 9 0 , 3 C 1 1

H.Kohler,W.Gopel, “ Catalysis of the Oxygen Reduction on W18O49 Electrodes by OH- Induced Surface States ” , J.Electrochem.Soc. , 1 9 9 2年1 1月, Vol.139,No.11, p.3035 -3042

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01M 4/90

H01M 4/86

H01M 8/10