

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4448792号
(P4448792)

(45) 発行日 平成22年4月14日(2010.4.14)

(24) 登録日 平成22年1月29日(2010.1.29)

(51) Int. Cl.	F I
B 0 1 J 27/24 (2006.01)	B O 1 J 27/24 M
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 3 O 1 P
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/06 K
H O 1 M 4/88 (2006.01)	H O 1 M 4/88 K
H O 1 M 4/90 (2006.01)	H O 1 M 4/90 X

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-164885 (P2005-164885)
 (22) 出願日 平成17年6月3日(2005.6.3)
 (65) 公開番号 特開2006-334542 (P2006-334542A)
 (43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)
 審査請求日 平成18年5月11日(2006.5.11)

(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
 (74) 代理人 100108671
 弁理士 西 義之
 (72) 発明者 太田 健一郎
 東京都小金井市貫井北町3-13-4
 (72) 発明者 神谷 信行
 神奈川県横浜市戸塚区南舞岡3-15-15
 (72) 発明者 光島 重徳
 神奈川県鎌倉市岡本1188-4-3-403
 (72) 発明者 石原 顕光
 神奈川県平塚市黒部丘20-14
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属オキシナイトライド酸素還元電極触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用される酸素還元電極触媒であって、該電極触媒は、担体材料表面にスパッタリング法により担体材料を200 ~ 600 に加熱した状態で付着させた厚み20nm ~ 50nmのTa, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素のオキシナイトライド薄膜を有することを特徴とする酸素還元電極触媒。

【請求項2】

原子数比で遷移金属元素と酸素と窒素の比が、 $1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1$ であることを特徴とする請求項1記載の酸素還元電極触媒。

【請求項3】

電極触媒担体が電子伝導性微粒子であることを特徴とする請求項1記載の酸素還元電極触媒。

【請求項4】

酸性電解質を用いる燃料電池用電極触媒として用いられることを特徴とする請求項1記載の酸素還元電極触媒。

【請求項5】

電極触媒担体材料を200 ~ 600 に加熱した状態でTa, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素のオキシナイトライドの厚み20nm ~ 50nmの薄膜をスパッタリング法により該担体材料表面に付着させることを

特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の酸素還元電極触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水電解、有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質中で用いられる電気化学システム用の酸素還元電極触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

貴金属、特に、白金は高い電位で安定であり、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。しかしながら、白金の価格が高いことや資源量が限られていること、燃料電池用の電極触媒としては更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。

10

例えば、 WO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 PtO 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_3 などの金属酸化物（特許文献1）、酸化ルテニウムなどの酸化物や窒化モリブデンなどの窒化物（特許文献2）を用いた電極触媒に係わる発明の出願がなされている。

【0003】

金属オキシナイトライドは水を可視光で分解する光触媒として開発されてきた（例えば、非特許文献1、特許文献3～5）が、これまで電極触媒としての利用は試みられてこなかった。

【0004】

20

【非特許文献1】M. Hara et al., Catal. Today., 78, 555 (2003)

【特許文献1】特開2004-95263号公報

【特許文献2】特開2005-63677号公報

【特許文献3】特開2002-66333号公報

【特許文献4】特開2002-154823号公報

【特許文献5】特開2003-321782号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一般に、酸性電解質中で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おり（米山宏ら、電気化学、41,719(1973)）、電極触媒としての適用範囲は電極電位が低い場合に限定されており、このような条件下において触媒能を維持して安定性を向上した電極触媒を開発する必要があった。

30

【0006】

遷移金属の酸化物や窒化物の中で、モリブデンや鉄、ニッケル系の4族又は5族元素以外の酸化物や窒化物は酸性電解質中では活性溶解し安定に存在できない。貴金属系の酸化物は酸素還元反応の活性点が、酸化物を形成することにより激減してしまうので、安定ではあるが、酸素還元触媒能が急激に低下してしまう。Ta, Nb, Ti, Zrからなる弁金属は酸素との結合力が強く、酸化物が酸性電解質中でも安定に存在できる。

40

【0007】

しかしながら、例えば、図11に、ジルコニウム酸化物の電流-電位曲線、図12に、チタン窒化物の電流-電位曲線を示すように、弁金属の酸化物や窒化物は酸素還元触媒能がない。なお、図11、図12は、 0.1mol/dm^3 硫酸溶液中、30、窒素雰囲気及び酸素雰囲気における 5mV/s の電位走査速度で分極し、電流-電位曲線を測定して得られたものである。参照電極として同濃度の硫酸溶液中での可逆水素電極を用いた。

【0008】

酸化物中の酸素の一部を窒素で置換した遷移金属のオキシナイトライドは、光触媒機能を有するものがあることが知られており、酸性電解質中で安定に存在することができる。しかしながら、これらの遷移金属のオキシナイトライドは還元電流が小さく、触媒活性が低

50

く、これまで、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用されるような遷移金属オキシナイトライドは見出されていなかった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、Ta, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの金属を含むオキシナイトライドからなる電極触媒を提供する。本発明者は、電極触媒担体材料にTa, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの金属元素のオキシナイトライドをスパッタリング法により付着させる際に、担体材料を高温に加熱することによって得られた金属オキシナイトライド薄膜は、優れた触媒活性を示し、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用しても溶解しない耐食性が得られることを見出した。

10

【0010】

すなわち、本発明は、(1)酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用される酸素還元電極触媒であって、該電極触媒は、担体材料表面にスパッタリング法により担体材料を200 ~ 600 に加熱した状態で付着させた厚み20nm ~ 50nmのTa, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素のオキシナイトライド薄膜を有することを特徴とする酸素還元電極触媒、である。

また、本発明は、(2)原子数比で遷移金属元素と酸素と窒素の比が、 $1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1$ であることを特徴とする上記の酸素還元電極触媒、である。

20

【0011】

また、本発明は、(3)電極触媒担体が電子伝導性微粒子であることを特徴とする請求項1記載の酸素還元電極触媒、である。

また、本発明は、(4)酸性電解質を用いる燃料電池用電極触媒として用いられることを特徴とする上記の酸素還元電極触媒、である。

【0012】

また、本発明は、(5)電極触媒担体材料を200 以上 ~ 600 に加熱した状態でTa, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素のオキシナイトライドの厚み20nm ~ 50nmの薄膜をスパッタリング法により該担体材料表面に付着させることを特徴とする上記の酸素還元電極触媒の製造方法、である。

30

【0013】

従来知られている遷移金属のオキシナイトライドの粉末試料では電子伝導性が確保されず、触媒活性は確認できなかった。本発明者は、スパッタリング法を用いて薄膜を作製することにより、金属オキシナイトライドの電気抵抗の影響を低減でき、その結果、優れた触媒活性を初めて見出した。金属オキシナイトライドの合成法には、金属酸化物と尿素の混合物の加熱による方法、酸化物を高温のガス状窒素やアンモニア雰囲気中で処理する方法などが知られているが、本発明によれば、酸素と窒素雰囲気を制御できるスパッタリング法を用いた製膜によって、還元状態から酸化状態まで、金属の酸化状態を広範囲に制御することができ、触媒活性を持つ酸化状態を実現することができた。

【発明の効果】

40

【0014】

本発明の製造方法で得られるTa, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの金属元素のオキシナイトライド電極触媒は、酸性電解質中において高い電極電位において高い耐食性を持ち、かつ優れた酸素還元触媒能を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の製造方法で得られる電極触媒は、Ta, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの金属元素のオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用されるものである。

【0016】

50

弁金属のTa, Nb, Ti, Zrは、いずれも酸化物が酸性電解質中、高電位で腐食せず、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。しかし、それらの酸化物には酸素還元触媒能がない。しかし、本発明の製造方法によって、部分的に窒化しオキシナイトライドを形成することにより、電子状態が連続的に変化し、ある特定の窒化度で触媒能を持つようになると思われる。触媒能は、一般的には、原子数比で遷移金属と酸素と窒素の比が、 $1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1$ 付近が望ましい。

【0017】

本発明の製造方法で得られるTa, Nb, Ti, Zrからなる弁金属の群から選択される少なくとも一つの金属元素のオキシナイトライド電極触媒は、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スパッタリング法により薄膜を形成して用いることができる。電極触媒担体は、導電性と適度な耐食性を備えていれば特に限定されないが、電極触媒担体として十分な電子伝導性を持っているチタンなどの金属板、グラッシーカーボン、カーボンブラック、グラファイト化カーボン、活性炭などの導電性カーボン材料を使用することが望ましい。

10

【0018】

これらの電極触媒担体は、導電性が十分とれるような状況にするために触媒層と接触する面積が大きく取れる担体が望ましい。燃料電池の場合には、触媒をより細かくして、導電性がよくとれるようにカーボン粉末とよく混合し、単位体積あたりの触媒量を多くすることが好ましい。

20

【0019】

スパッタリングにより製膜する厚さは、実用的には50nm程度以下が好ましい。薄膜の厚みが50nmよりも大きくなるにつれて触媒層の電気抵抗が大きくなり、触媒自身の電気抵抗によるオーム降下によって、電流値が減少してしまい触媒能が低下する。また、厚みが薄くなるにつれて下地の基材の影響を受け、また触媒の量が少なくなり触媒能が不十分となるため、20nm程度以上の厚みとすることが好ましい。

【0020】

水電解・有機電解では板状の電極を用いることが多く、例えばチタン板基材の上に50nm以下の厚さで成膜すればよい。燃料電池の電極触媒の場合には、カーボンなどの電子伝導性微粒子に高分散させて用いることが好ましい。例えば、カーボン粉末からなる基材層を形成し、その上に厚さ50nm以下に薄くスパッタリングすることにより触媒層を形成する。

30

【0021】

また、スパッタリングにより微粉末のオキシナイトライドを作製し、カーボン粉末と一緒に混合してカーボンペーパーなどに塗布して電極触媒層として用いることができる。このときの触媒微粉末の粒径は50nm以下が好ましい。

【0022】

弁金属のTa, Nb, Zr, 又はTiのオキシナイトライドを形成するスパッタリング方法の具体例としては、Ta, Nb, Zr, 又はTiをターゲットとして窒素分圧0.1~0.5Pa、酸素分圧0.05~0.2Pa程度の窒素及び酸素の混合ガス雰囲気で行う。スパッタリングの基材となる触媒担体としては酸性電解質中、酸素雰囲気において安定である電子伝導性微粒子、例えば、グラッシーカーボンなどを用いることができる。このとき、基材を200 以上に加熱することにより、より結晶性の高い電極触媒を得ることが出来、触媒能の向上も図ることが出来る。

40

【0023】

図1に、ZrONに関して、図2に、TaONに関して、スパッタリング時の触媒担体の加熱温度と酸素還元電流の関係を示す。触媒担体の加熱温度が200 程度から明確な触媒活性が認められ、加熱温度が上昇するにつれて触媒活性が大きくなり、600 を超える加熱温度まで高い活性が得られる。実的に好ましくは、400~600 程度である。触媒担体の加熱により、このような効果が得られる理由は明確ではないが、加熱により、金属オキシナイトライドの結晶性が向上し、酸素分子の吸着が促進され、さらにバンド構造が変化すること

50

により、吸着酸素種への電子移動反応の活性化エネルギーが減少し、結果として酸素還元反応が促進されると推察される。

【0024】

図3に、ZrONに関して、触媒担体の無加熱時の触媒活性のない試料と、触媒担体の500での加熱時の触媒活性のある試料のXRDを示す。触媒担体の無加熱時はアモルファス状態でXRDにはシャープなピークが確認されていないが、加熱時には結晶性が高くなっていることがわかる。

【実施例1】

【0025】

基材に相当する試験片として、直径5.2mm、長さ20mmの円柱状グラッシーカーボンを用い、その底面にチタンオキシナイトライド薄膜をスパッタリング法により付着させた。スパッタ時のアルゴン分圧は 1×10^{-1} Pa、窒素分圧は 4×10^{-1} Pa、酸素分圧は 1×10^{-2} Pa程度とした。スパッタターゲットとしてTiを用いた。スパッタ時に基材を500で加熱した。水晶振動式膜厚計を用いて、スパッタ量を計測し、薄膜の厚さがおよそ40nmのTiON電極触媒を作製した。SEM観察によって、円柱状グラッシーカーボンの底面の表面全体が薄膜で覆われていた。

10

【0026】

このようにして作製した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、 0.1 mol/dm^3 硫酸溶液中、30、窒素雰囲気及び酸素雰囲気における5mV/sの電位走査速度で分極し、電流-電位曲線を測定した。参照電極として同濃度の硫酸溶液中での可逆水素電極を用いた。酸素雰囲気での還元電流と窒素雰囲気での還元電流の差を、酸素還元電流とし、触媒能を評価した。したがって、両者に差が現れ始める電位が高く、また、差がより大きい方が触媒能が高いことを示す。

20

【0027】

図4に、作製したチタンオキシナイトライド薄膜の電位が0.05Vから1.0Vの間で50mV/sで走査したときの、温度30、窒素雰囲気での電流-電位曲線を示す。電位走査を繰り返しても、曲線の形状に変化はなく、硫酸溶液中で安定に存在することがわかった。

【0028】

図5に、窒素雰囲気及び酸素雰囲気での、走査速度を5mV/sと遅くした場合の電位走査により得られる電流-電位曲線を示す。酸素雰囲気において、窒素雰囲気と比較して、約0.5Vから還元電流が観察され、これは酸素還元反応に対して触媒活性があることを示している。

30

【0029】

比較例1

基材を加熱しない以外は、実施例1と同じ条件でおよそ40nmのTiON電極触媒を作製した。

【0030】

図6に、基材を500で加熱した試料(実施例1)と無加熱で作製した試料(比較例1)の酸素還元に対する電流-電位曲線を示す。測定条件は前記と同じとした。無加熱の場合は、還元電流が小さく、触媒活性が低い。それに対して、500で加熱した場合は、より高電位から還元電流が観察される。これは、基材を加熱することにより、酸素還元触媒能が向上していることを示している。

40

【実施例2】

【0031】

スパッタターゲットとしてZrを用いた他は実施例1と同じ条件で、皮膜の厚さがおよそ40nmのジルコニウムオキシナイトライド電極触媒を作製した。このようにして作製した電極の触媒能を酸素還元反応に対して評価した。測定条件は実施例1と同じである。

【0032】

図7に、作製したジルコニウムオキシナイトライド薄膜の、電位が0.05Vから1.0Vの間で50mV/sで走査したときの、温度30、窒素雰囲気での電流-電位曲線を示す。電位走査を繰り返しても、曲線の形状に変化はなく、硫酸溶液中で安定に存在することがわかった。

50

【 0 0 3 3 】

図 8 に、窒素雰囲気及び酸素雰囲気での、走査速度を5mV/sと遅くした場合の電位走査により得られる電流 - 電位曲線を示す。酸素雰囲気において、窒素雰囲気と比較して、約0.7Vから還元電流が観察され、これは酸素還元反応に対して触媒活性があることを示している。

【 0 0 3 4 】

比較例 2

基材を加熱しない以外は、実施例 2 と同じ条件でおよそ40nmのZrON電極触媒を作製した。

【 0 0 3 5 】

図 9 に、基材を500 で加熱した試料(実施例 2)と無加熱で作製した試料(比較例 2)の酸素還元に対する電流 - 電位曲線を示す。測定条件は前記と同じとした。無加熱の場合は、還元電流が小さく、触媒活性が低い。それに対して、500 で加熱した場合は、より高電位から還元電流が観察される。これは、基材を加熱することにより、酸素還元触媒能が向上していることを示している。

10

【実施例 3】

【 0 0 3 6 】

スパッタターゲットとしてTaを用いた他は実施例 1 と同じ条件で、皮膜の厚さがおよそ40nmのタンタルオキシナイトライド電極触媒を作製した。このようにして作製した電極の触媒能を酸素還元反応に対して評価した。測定条件は実施例 1 と同じである。

【 0 0 3 7 】

比較例 3

基材を加熱しない以外は、実施例 3 と同じ条件でおよそ40nmのTaON電極触媒を作製した。

20

【 0 0 3 8 】

図 10 に、基材を500 で加熱した試料(実施例 3)と無加熱で作製した試料(比較例 3)の酸素還元に対する電流 - 電位曲線を示す。測定条件は前記と同じとした。無加熱の場合は、還元電流が小さく、触媒活性が低い。それに対して、500 で加熱した場合は、より高電位から還元電流が観察される。これは、基材を加熱することにより、酸素還元触媒能が向上していることを示している。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 9 】

本発明の電極触媒は、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用いられ、スパッタリング法による薄膜は、安価な材料を用いて電気抵抗の影響を低減できる薄膜を製造できる方法として有用である。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 0 】

【図 1】ZrONに関して、触媒担体の加熱温度と酸素還元電流の関係を示すグラフである。

【図 2】TaONに関して、触媒担体の加熱温度と酸素還元電流の関係を示すグラフである。

【図 3】ZrONに関して、触媒活性のない無加熱時の試料と、触媒活性のある500 での加熱時のXRDを示すグラフである。

40

【図 4】実施例 1 の電極触媒の窒素雰囲気における電流 - 電位曲線を示すグラフである。

【図 5】実施例 1 の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 1 と比較例 1 の電極触媒の酸素還元反応の触媒能に対する基材加熱の影響を示したグラフである。

【図 7】実施例 2 の電極触媒の窒素雰囲気における電流 - 電位曲線を示すグラフである。

【図 8】実施例 2 の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 9】実施例 2 と比較例 2 の電極触媒の酸素還元反応の触媒能に対する基材加熱の影響を示したグラフである。

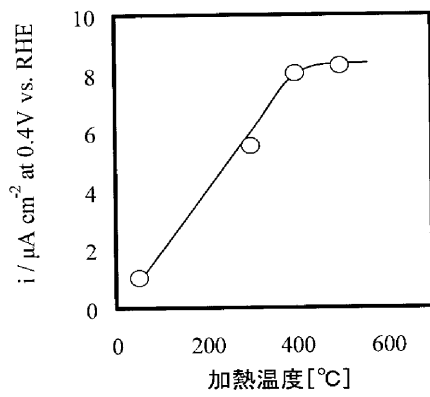
【図 10】実施例 3 と比較例 3 の電極触媒の酸素還元反応の触媒能に対する基材加熱の影響を示したグラフである。

50

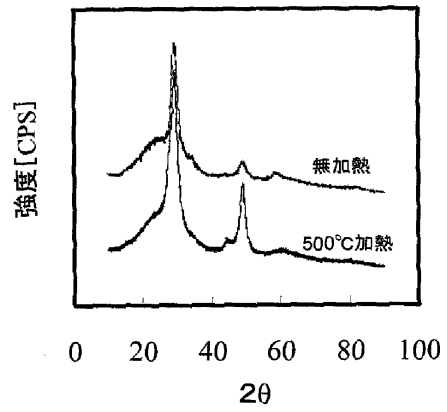
【図 1 1】ジルコニウム酸化物の酸素雰囲気及び窒素雰囲気における電流 - 電位曲線。

【図 1 2】チタン窒化物の酸素雰囲気及び窒素雰囲気における電流 - 電位曲線。

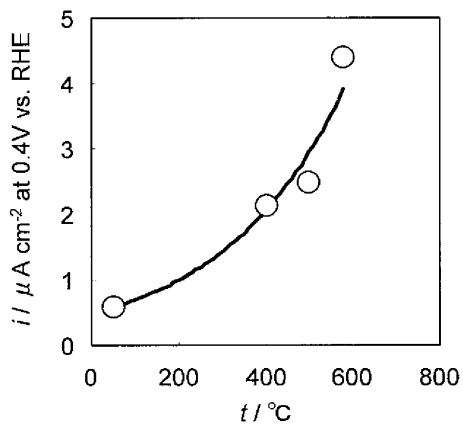
【図 1】



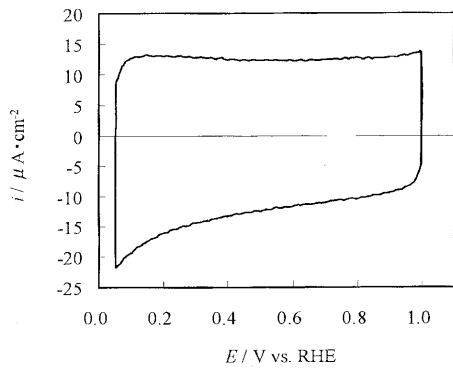
【図 3】



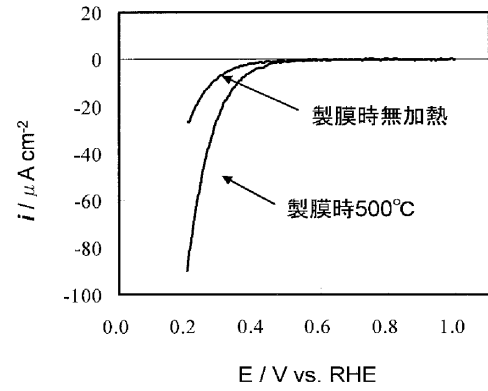
【図 2】



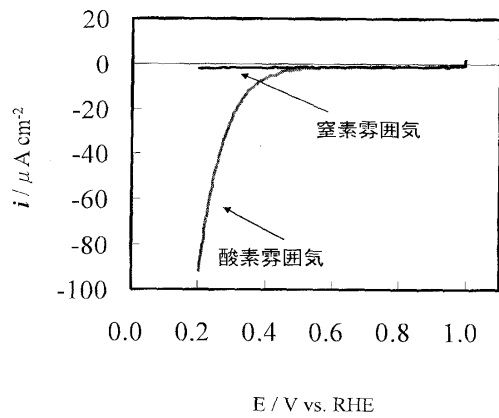
【 図 4 】



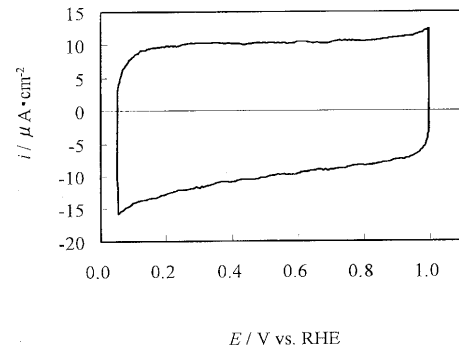
【 図 6 】



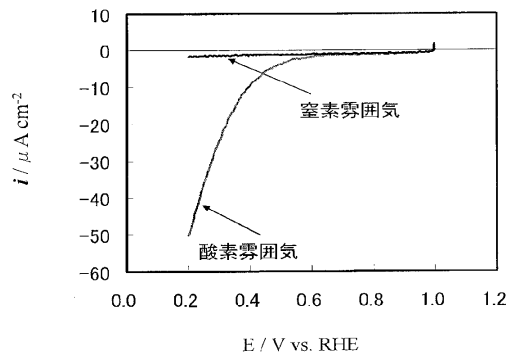
【 図 5 】



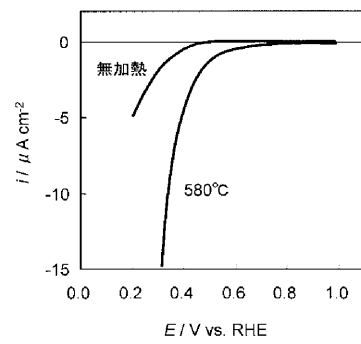
【 図 7 】



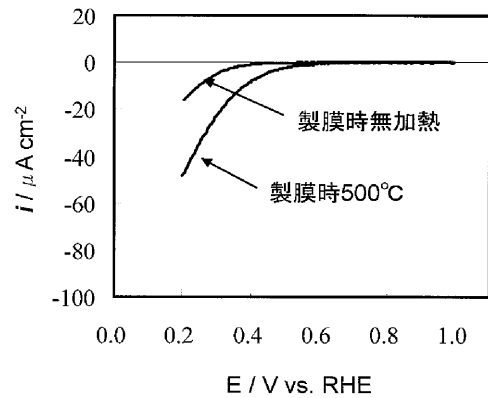
【 図 8 】



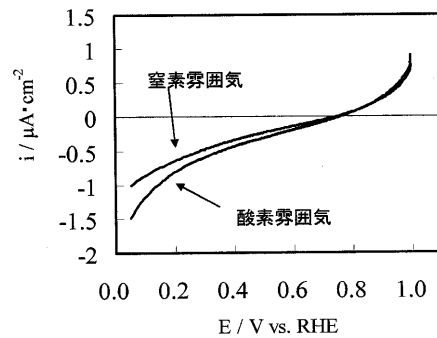
【 図 10 】



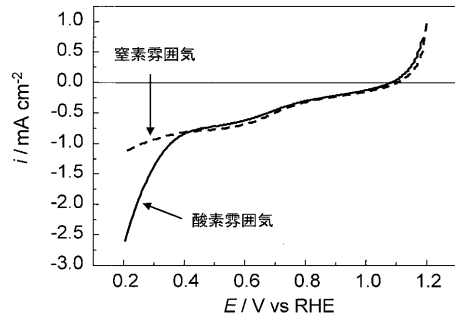
【 図 9 】



【 図 11 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 土井 将太郎

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町318 藤巻荘101号

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開平06-251873(JP,A)

特開2001-046882(JP,A)

特開2005-161203(JP,A)

土井 将太郎 外7名, 非白金系酸素還元触媒 - タンタルオキシナイトライドのPEFCへの応用
 , 電気化学会大会講演要旨集, 2004年, Vol.71st, pp.371

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00~38/74

C23C 14/06

C25B 11/06

H01M 4/88、4/90

JSTPlus(JDreamII)