

(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2019-155355

(P2019-155355A)

(43) 公開日 令和1年9月19日 (2019.9.19)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
B 0 1 J	23/46	(2006.01)	B 0 1 J	23/46	3 O 1 M	4 G 0 4 2
B 0 1 J	35/08	(2006.01)	B 0 1 J	35/08	B	4 G 1 6 9
C 0 1 B	13/02	(2006.01)	C 0 1 B	13/02	Z	4 K 0 1 1
C 2 5 B	11/08	(2006.01)	C 2 5 B	11/08	A	5 H 0 1 8
H 0 1 M	4/90	(2006.01)	H 0 1 M	4/90	X	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号	特願2018-242435 (P2018-242435)	(71) 出願人	000003609
(22) 出願日	平成30年12月26日 (2018.12.26)		株式会社豊田中央研究所
(31) 優先権主張番号	特願2018-19730 (P2018-19730)		愛知県長久手市横道41番地の1
(32) 優先日	平成30年2月7日 (2018.2.7)	(71) 出願人	000003207
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100110227
			弁理士 畠山 文夫
		(72) 発明者	吉野 修平
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	兒玉 健作
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
最終頁に続く			

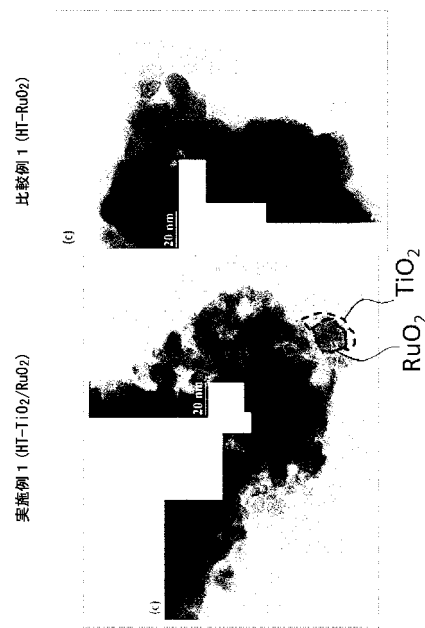
(54) 【発明の名称】 酸素生成触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】酸化イリジウムと同等以上の初期活性及び耐久性を有し、かつ、酸化イリジウムより低コストな酸素生成触媒の提供。

【解決手段】コアと、コアの表面を被覆するシェルとを備え、コアは、少なくとも表面に酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを含み、シェルは、チタニア、又は、チタンとルテニウムとの複合酸化物を含む酸素生成触媒。チタニア被覆率（シェルに含まれるチタンがすべてチタニアとなっており、チタニアがコアの表面を均一に被覆していると仮定した時の、チタニア原子層の層数）は、0.05～5.0MLである酸素生成触媒。水電解装置の酸素極に用いられる酸素生成触媒。燃料電池のアノードに添加される酸素生成触媒。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアと

前記コアの表面を被覆するシェルとを備え、

前記コアは、少なくとも表面に酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを含み、

前記シェルは、チタニア、又は、チタンとルテニウムとの複合酸化物を含む酸素生成触媒。

【請求項 2】

チタニア被覆率は、 0.05 M L 以上 5.0 M L 以下である請求項 1 に記載の酸素生成触媒。 10

但し、「チタニア被覆率」とは、前記シェルに含まれる前記チタンがすべて前記チタニアとなっており、前記チタニアが前記コアの表面を均一に被覆していると仮定した時の、チタニア原子層の層数をいう。

【請求項 3】

水電解装置の酸素極に用いられる請求項 1 又は 2 に記載の酸素生成触媒。

【請求項 4】

燃料電池のアノードに添加される請求項 1 又は 2 に記載の酸素生成触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、酸素生成触媒に関し、さらに詳しくは、水電解装置の酸素極や燃料電池のアノードにおいて使用することが可能な酸素生成触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

酸素生成 (OER) 活性を示す材料として、酸化ルテニウム、酸化イリジウムなどが知られている。このような OER 活性を示す材料は、

(a) 水電解装置の酸素極側の触媒、

(b) 燃料電池スタック内の一部の単セルへの燃料供給が途絶えた状態で発電を継続した場合において、燃料供給が途絶えた単セル (燃料欠セル) のアノードで生ずるカーボン材 30

料の酸化を抑制するための触媒などに利用されている。

【0003】

これらの中でも、酸化イリジウムは、他の材料に比べて OER 活性の耐久性が高い。そのため、酸素生成触媒として、酸化イリジウムが用いられることが多い。しかし、酸化イリジウムは、初期活性が低く、コストも高い。

一方、酸化ルテニウムは、酸化イリジウムに比べて低コストであり、初期活性も高い。しかし、酸化ルテニウムは、OER 活性の耐久性が低いという問題がある。

【0004】

そこでこの問題を解決するために、従来から種々の提案がなされている。 40

例えば、特許文献 1 には、

(a) TiO_2 ($\text{BET} > 300 \text{ m}^2/\text{g}$) の懸濁液にヘキサクロロイリジウム酸 (H_2IrCl_6) 溶液を加え、懸濁液を 70°C に加熱し、

(b) 生成物を濾過により単離し、さらに

(c) 生成物を 400°C で仮焼する

$\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 触媒の製造方法が開示されている。

【0005】

同文献には、

(A) このような方法により、無機酸化物材料 (TiO_2) 上に酸化イリジウム (IrO_2) 粒子が微細に堆積している触媒が得られる点、 50

(B) 高比表面積の無機酸化物材料上に酸化イリジウムを堆積させると、熱処理後においても酸化イリジウムの凝集が抑制され、高比表面積が維持されるのに対し、酸化イリジウムのみでは粒子が凝集しやすい点、及び、

(C) その結果として、 $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 触媒は、 IrO_2 触媒に比べて、酸素発生のための開始電位が低くなる(すなわち、OER活性が高くなる)点、
が記載されている。

【0006】

特許文献1には、 TiO_2 表面に微細な IrO_2 粒子を担持させることにより、OER活性の低下(IrO_2 の凝集)が抑制される点が記載されている。

しかし、同文献に記載の触媒は、触媒劣化の起点となる触媒表面を保護する構成とはな
10
っておらず、耐久性の課題を解決するものではない。また、触媒として IrO_2 を用いて
いるので、高コストである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2007-514520号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、酸化イリジウムと同等以上の初期活性及び耐久性を
20
有し、かつ、酸化イリジウムより低コストな酸素生成触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、本発明に係る酸素生成触媒は、
コアと

前記コアの表面を被覆するシェルと
を備え、

前記コアは、少なくとも表面に酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを含み、
前記シェルは、チタニア、又は、チタンとルテニウムとの複合酸化物を含む
ことを要旨とする。
30

【発明の効果】

【0010】

本発明に係る酸素生成触媒は、酸化イリジウムを用いた従来の触媒と同等以上の初期活
性及び耐久性を示す。これは、酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを含むコアの表面を、
チタニア、又は、チタンとルテニウムとの複合酸化物を含むシェルで被覆することによ
って、触媒劣化の起点となる触媒表面が保護されるためと考えられる。さらに、本発明に係
る酸素生成触媒は、酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを主成分とするので、酸化イリジ
ウムを主成分とする従来の触媒よりも低コストである。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1及び比較例1で得られた酸素生成触媒のTEM像である。

【図2】実施例1で得られた酸素生成触媒のEDXマッピングである。

【図3】実施例1及び比較例1～3で得られた酸素生成触媒の初期の水電解活性である。

【図4】実施例1及び比較例1～3で得られた酸素生成触媒の電位サイクル(0.07V
1.8V)中の活性変化である。

【図5】図5(A)は、実施例1で得られた酸素生成触媒のI-V特性の変化である。図
5(B)は、比較例1で得られた酸素生成触媒のI-V特性の変化である。

【0012】

【図6】実施例1～5及び比較例1～2で得られた酸素生成触媒の電位サイクル(0.0
7V 1.8V)中の活性変化である。
50

【図 7】実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 2 で得られた酸素生成触媒の初期活性と耐久試験後の活性のチタニア被覆率依存性である。

【図 8】実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 2 で得られた酸素生成触媒に電位サイクル (0 . 0 7 V ~ 1 . 8 V) を加えた時の、電位の上昇幅である。

【図 9】実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 で得られた酸素生成触媒に電位サイクル (0 . 0 7 V ~ 1 . 8 V) を加えた時の、電位の上昇幅のチタニア被覆率依存性である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

[1 . 酸素生成触媒]

本発明に係る酸素生成触媒は、
コアと

前記コアの表面を被覆するシェルと
を備え、

前記コアは、少なくとも表面に酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを含み、

前記シェルは、チタニア、又は、チタンとルテニウムとの複合酸化物を含む。

【 0 0 1 4 】

[1 . 1 . コア]

コアは、少なくとも表面に酸化ルテニウム (RuO_2) 又は金属ルテニウム (Ru) を含む。酸化ルテニウム又は金属ルテニウムは、コアの表面にのみ含まれていても良く、あるいは、コアの全体に含まれていても良い。コアの表面は、実質的に酸化ルテニウム又は金属ルテニウムのみからなるものが好ましいが、不可避免の不純物が含まれていても良い。コアの中心部は、酸素生成反応にあまり寄与しないので、必ずしも酸化ルテニウム又は金属ルテニウムで構成されている必要はなく、他の材料で構成されていても良い。

コアの粒径は、特に限定されない。一般に、コアの粒径が小さくなるほど、少量の添加で高い効果が得られる。そのためには、コアの平均粒径は、 $1\mu m$ 以下が好ましい。コアの平均粒径は、好ましくは、 $500nm$ 以下、さらに好ましくは、 $200nm$ 以下である。

【 0 0 1 5 】

[1 . 2 . シェル]

シェルは、チタニア (TiO_2)、又は、チタンとルテニウムとの複合酸化物 ($(Ti, Ru)O_2$) を含む。後述するように、シェルは、コアの周囲にチタニア前駆体を形成し、焼成することにより形成される。この時、コア表面の酸化ルテニウム又は金属ルテニウムとチタニア前駆体とが反応し、複合酸化物が形成される場合がある。シェルは、実質的にチタニア又は複合酸化物のみからなるものが好ましいが、不可避免の不純物が含まれていても良い。

コアの表面を被覆するシェルは、酸化ルテニウム又は金属ルテニウムの OER 活性を阻害せず、かつ、酸化ルテニウム又は金属ルテニウムの耐久性を向上させることが可能なものである限りにおいて、特に限定されない。

【 0 0 1 6 】

[1 . 3 . チタニア被覆率]

「チタニア被覆率」とは、シェルに含まれるチタンがすべてチタニア (TiO_2) となっており、チタニアがコアの表面を均一に被覆していると仮定した時の、チタニア原子層の層数をいう。「1ML」は、1 原子層のチタニアを表す。「1ML」は、具体的には、 TiO_2 の表面原子数密度 (単位面積当たりの Ti と O の数の合計) が $1.5 \times 10^{15} cm^{-2}$ である時と定義される。

【 0 0 1 7 】

チタニア被覆率が小さくなるほど、酸素生成触媒の耐久性が低下する。酸化イリジウムと同等以上の耐久性を得るためには、チタニア被覆率は、0.05ML 以上が好ましい。チタニア被覆率は、好ましくは、0.1ML 以上である。

10

20

30

40

50

一方、チタニア自体は、OER活性がない。そのため、チタニア被覆率が大きくなりすぎると、コア表面への水の拡散及びコア表面からの酸素の拡散の抵抗が増大するために、OER活性が低下する。従って、チタニア被覆率は、5.0 mL以下が好ましい。チタニア被覆率は、好ましくは、0.5 mL以下である。

【0018】

[1.4. 用途]

本発明に係る酸素生成触媒は、

- (a) 水電解装置の酸素極に用いられる触媒、
 - (b) 燃料電池のアノードに添加される触媒（燃料欠セルのアノードで生ずるカーボン材料の酸化を抑制するための触媒）、
- などに用いることができる。

10

【0019】

[2. 酸素生成触媒の製造方法]

本発明に係る酸素生成触媒は、いわゆるゾルゲル法により作製することができる。

【0020】

[2.1. 分散液の作製]

まず、少なくとも表面に酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを含むコア粒子を溶媒に分散させ、分散液を得る。溶媒は、

- (a) コア粒子を分散させることができ、かつ、
 - (b) コア粒子の表面がチタニア前駆体で被覆されるように、Ti源（アルコキシド）の加水分解及び縮重合を行うことができるもの、
- であればよい。

20

溶媒としては、例えば、アルコール、水、及び、それらの混合溶媒などがある。

分散液中のコア粒子の濃度は、コア粒子を均一に分散させることが可能なものである限りにおいて、特に限定されない。

【0021】

[2.2. Ti源の添加]

次に、分散液にTi源を添加する。分散液にTi源を添加すると、分散液中においてTi源の加水分解及び縮重合が進行する。その結果、コア粒子の表面がチタニア前駆体で被覆された前駆体粒子が得られる。

30

Ti源としては、例えば、オルトチタン酸テトライソプロピル、オルトチタン酸テトラブチルなどがある。

分散液に添加するTi源の量は、目的とする組成に応じて、最適な量を選択する。

【0022】

[2.3. 熱処理]

分散液から前駆体粒子を回収し、乾燥させた後、前駆体粒子を熱処理する。これにより、コア粒子の表面がチタニア、又は、チタンとルテニウムとの複合酸化物からなるシェルで被覆された酸素生成触媒が得られる。

熱処理は、OH基が残留しているチタニア前駆体を脱水・結晶化させるために行われる。熱処理条件は、チタニア前駆体を脱水・結晶化させることが可能なものである限りにおいて、特に限定されない。通常、大気中において、300 ~ 800 で、0.5時間 ~ 3時間程度、熱処理するのが好ましい。

40

【0023】

[3. 作用]

酸化ルテニウム及び金属ルテニウムは、酸化イリジウムに比べて低コストであり、初期活性も高い。しかし、酸化ルテニウム及び金属ルテニウムはOER活性の耐久性が低い。

これに対し、本発明に係る酸素生成触媒は、酸化イリジウムを用いた従来の触媒と同等以上の初期活性及び耐久性を示す。これは、酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを含むコアの表面を、チタニア、又は、チタンとルテニウムとの複合酸化物を含むシェルで被覆することによって、触媒劣化の起点となる触媒表面が保護されるためと考えられる。さらに

50

、本発明に係る酸素生成触媒は、酸化ルテニウム又は金属ルテニウムを主成分とするので、酸化イリジウムを主成分とする従来の触媒よりも低コストである。

【実施例】

【0024】

(実施例1、比較例1～3)

[1. 試料の作製]

[1.1. 実施例1]

市販の酸化ルテニウム触媒0.3gを溶媒(イソプロパノール80%、水20%)50mLに分散させた。これに、オルトチタン酸テトライソプロピル(TTIP)を0.6mL加え、室温で4時間攪拌した。攪拌後、分散液を濾過し、触媒前駆体を回収・乾燥した。さらに、触媒前駆体を空気雰囲気下において、400℃で1時間熱処理し、酸素生成触媒を得た。

10

なお、実施例1のTTIP添加量は、酸化ルテニウムの表面にチタニアの原子層が5層形成される量に相当する。以下、ML(Mono Layer)という単位を使用して、実施例1を「5ML」とも表記する。

【0025】

[1.2. 比較例1～3]

市販の酸化ルテニウム触媒をチタニアで修飾せずに、そのまま空気雰囲気下において、400℃で1時間熱処理した(比較例1)。

さらに、市販の酸化ルテニウム触媒であって、熱処理を行わなかったもの(比較例2)、及び市販の酸化イリジウム触媒(比較例3)をそのまま試験に供した。

20

【0026】

[2. 試験方法]

[2.1. TEM観察及びEDSマッピング]

実施例1及び比較例1～3の触媒のTEM観察及びEDXマッピングを行った。

【0027】

[2.2. 活性及び耐久性評価]

実施例1及び比較例1～3の触媒を、それぞれ、金ディスクに塗布して乾燥させた。これを作用極に用いて、電気化学測定を行った。なお、触媒担持量は、すべて $15\mu\text{g cm}^{-2}$ に統一した。なお、実施例1について、「触媒担持量」とは、チタニアを除いた量を表す。参照電極は可逆水素電極、対極は白金、電解液は過塩素酸(0.1M)とした。

30

測定手順は、以下の通りである。

(a) まず、1.0V～1.6Vの電位走査を1サイクル行った。

(b) 次に、1.0V～1.7Vの電位走査を1サイクル行った。

(c) さらに、0.07V～1.8Vの電位走査を20～50サイクル行った。

【0028】

[3. 結果]

[3.1. TEM観察及びEDSマッピング]

図1に、実施例1及び比較例1で得られた酸素生成触媒のTEM像を示す。全体的に、比較例1より実施例1の粒子の方が丸みを帯びているように見える。また、実施例1のTEM像を詳細に観察すると、酸化ルテニウム粒子(図1中、破線で囲った領域)をアモルファス状の物質(図1中、破線で囲った領域)が覆っているように見える。

40

【0029】

図2に、実施例1で得られた酸素生成触媒のEDXマッピングを示す。RuとTiの分布は、ほぼ重なっており、酸化ルテニウム粒子の表面全体をチタニアが覆っていると考えられる。

【0030】

[3.2. 活性及び耐久性評価]

[3.2.1. 初期活性]

図3に、実施例1及び比較例1～3で得られた酸素生成触媒の初期の水電解活性(測定

50

手順 (a) で得られた水電解活性) を示す。初期活性は、未処理酸化ルテニウム (RuO_2 、比較例 2) > 未修飾熱処理酸化ルテニウム (HT-RuO_2 、比較例 1) > チタニア修飾酸化ルテニウム ($\text{HT-TiO}_2\text{-RuO}_2$ 、実施例 1) > IrO_2 (比較例 3) の順となった。図 3 より、 $\text{HT-TiO}_2\text{-RuO}_2$ は、 RuO_2 及び HT-RuO_2 より活性は低い、 IrO_2 より活性が高いことがわかる。

【0031】

[3.2.2. 耐久性]

図 4 に、実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 で得られた酸素生成触媒の電位サイクル ($0.07\text{ V} \sim 1.8\text{ V}$) 中の活性変化を示す。図 4 中、縦軸の「電位 @ $0.5\text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$ 」は、 0.07 V から電位を増大させた場合において、電流密度が $0.5\text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$ に到達した時の電位を表す。「電位 @ $0.5\text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$ 」が小さくなるほど、OER 活性が高いことを表す。また、図 4 中の 1 サイクル目の値は、測定手順 (a)、(b) を行った後、測定手順 (c) を行った際の 1 サイクル目において、電流密度が $0.5\text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$ に到達した時の電位を表す

【0032】

図 3 では、 HT-RuO_2 (比較例 1) の活性は、 $\text{HT-TiO}_2\text{-RuO}_2$ (実施例 1) のそれより大きかった。しかし、図 4 の 1 サイクル目での実施例 1 の活性は、比較例 1 とほぼ同等であった。これは、測定手順 (a) + 測定手順 (b) で既に劣化が進行し、測定手順 (c) の開始時点で両者の触媒活性が同等となったためである。図 4 より、 HT-RuO_2 (比較例 1) 及び RuO_2 (比較例 2) はサイクル中に活性が低下 (触媒が劣化) しているのに対し、実施例 1 はほとんど活性が低下していないことが分かる。

【0033】

図 5 に、実施例 1 (図 5 (A)) 及び比較例 1 (図 5 (B)) で得られた酸素生成触媒の I-V 特性の変化を示す。図 5 より、酸化ルテニウムをチタニアで修飾すると、電位サイクルを付加しても活性が低下しないことが分かる。初期活性は比較例 1 > 実施例 1 であるが、サイクル中に両者の活性は逆転する。以上から、酸化ルテニウムの表面をチタニアで修飾することによって、高い活性と高い耐久性とを有する OER 触媒が得られることが分かった。

【0034】

(実施例 2 ~ 5)

[1. 試料の作製]

TTIP 添加量を 0.06 mL (0.5 mL 相当、実施例 2)、 0.03 mL (0.25 mL 相当、実施例 3)、 0.012 mL (0.1 mL 相当、実施例 4)、又は、 0.006 mL (0.05 mL 相当、実施例 5) とした以外は、実施例 1 と同様にして、酸素生成触媒を作製した。

【0035】

[2. 試験方法]

実施例 1 と同様にして、活性及び耐久性を評価した。得られた電流値は、Ru の重量で規格化した。

【0036】

[3. 結果]

[3.1. 活性変化]

図 6 に、実施例 2 ~ 5 で得られた酸素生成触媒の電位サイクル ($0.07\text{ V} \sim 1.8\text{ V}$) 中の活性変化を示す。なお、図 6 には、実施例 1 及び比較例 1 ~ 2 の結果も併せて示した。図 6 中、縦軸は $0.5\text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$ に到達する電位を表し、縦軸の下側に向かうほど OER 活性が高いことを示す。

【0037】

比較例 1 (HT-RuO_2) 及び比較例 2 (市販の RuO_2) は、サイクル中に活性が低下し、触媒の劣化が認められた。

一方、実施例 1 (5 mL) は、ほとんど活性が低下しなかった。さらに、被覆率を減ら

10

20

30

40

50

した実施例 2 ~ 5 (0 . 5 ~ 0 . 0 5 M L) では、1 サイクルから 2 0 サイクルにかけて劣化が見られた。しかし、2 0 ~ 5 0 サイクルにかけてはほとんど劣化がなく、5 0 サイクル後でも比較例 1 よりも活性が高かった。

【 0 0 3 8 】

[3 . 2 . 活性変化の被覆率依存性]

図 7 に、実施例 2 ~ 5 で得られた酸素生成触媒の初期活性と耐久試験後の活性のチタニア被覆率依存性を示す。なお、図 7 には、実施例 1 及び比較例 1 ~ 2 の結果も併せて示した。図 7 中、縦軸は、 $0 . 5 \text{ mA } \mu \text{g}^{-1}$ に到達する電位を表し、縦軸の下側に向かうほど O E R 活性が高いことを示す。また、図 7 中、黒丸は 1 サイクル目の電位 (初期活性) を表し、白丸は 5 0 サイクル目の電位 (耐久試験後の活性) を表す。さらに、図 7 中、実線は比較例 1 又は 2 の 1 サイクル目の電位 (初期活性) を表し、破線は 5 0 サイクル目の電位 (耐久試験後の活性) を表す。

10

【 0 0 3 9 】

図 7 より、実施例 1 ~ 5 の初期活性は、比較例 1 ~ 2 のそれより高いことが分かる。耐久試験後の活性も同様であった。さらに、被覆率依存性については、初期活性及び耐久試験後の活性のいずれも、0 . 2 5 M L で極大となった。

【 0 0 4 0 】

[3 . 3 . 電位の上昇幅]

図 8 に、実施例 2 ~ 5 で得られた酸素生成触媒に電位サイクル (0 . 0 7 V ~ 1 . 8 V) を加えた時の、電位の上昇幅を示す。なお、図 8 には、実施例 1 及び比較例 1 ~ 2 の結果も併せて示した。

20

ここで、「電位の上昇幅」とは、1 サイクル目と N サイクル目の電位差をいう。図 8 は、図 6 を 1 サイクル目からの電位の上昇幅として規格化したグラフであり、1 サイクル目からの劣化の進行の度合いを表す。図 8 は、縦軸の上側に向かうほど、劣化が進んでいることを示す。

【 0 0 4 1 】

図 8 より、実施例 1 ~ 5 の劣化の程度は、比較例 1 ~ 2 に比べて小さいことが分かる。さらに、図 7 及び図 8 より、実施例 1 ~ 5 は、比較例 1 ~ 2 に比べて O E R 活性そのものが高いことに加えて、劣化も進行しにくいことが分かる。

【 0 0 4 2 】

30

[3 . 4 . 電位の上昇幅のチタニア被覆率依存性]

図 9 に、実施例 2 ~ 5 で得られた酸素生成触媒に電位サイクル (0 . 0 7 V ~ 1 . 8 V) を加えた時の、電位の上昇幅のチタニア被覆率依存性を示す。なお、図 9 には、実施例 1 及び比較例 1 の結果も併せて示した。図 9 中、黒丸は 1 サイクル目と 2 0 サイクル目の電位差を表し、白丸は 1 サイクル目と 5 0 サイクル目の電位差を表す。また、図 9 は、縦軸の下側に向かうほど、劣化抑制効果が大きいことを示す。

【 0 0 4 3 】

図 9 より、チタニア被覆率が大きくなるほど、劣化の抑制効果が大きいことが分かる。なお、5 M L では、2 0 サイクル目の電位差と 5 0 サイクル目の電位差に差がなかったため、両者は重なって表示されている。

40

【 0 0 4 4 】

[3 . 5 . まとめ]

以上より、ルテニウム系触媒の表面をチタニアで被覆することによる効果は、以下のよう

にまとめられる。
(1) 実施例 1 ~ 5 の耐久試験後 (0 . 0 7 V ~ 1 . 8 V サイクルを 5 0 回行った後) の O E R 活性は、比較例 1 より高い (図 6 参照) 。

(2) 実施例 1 ~ 5 は、比較例 1 より初期活性及び耐久試験後の活性がともに高い。また、初期活性及び耐久試験後の活性は、いずれも 0 . 2 5 M L で極大となる (図 7 参照) 。

(3) 実施例 1 ~ 5 のサイクル数に対する劣化の程度は、比較例 1 ~ 2 よりも小さい (図 8 参照) 。また、劣化の程度は、被覆率が大きくなるほど、小さくなる (図 9 参照) 。

50

【 0 0 4 5 】

以上から、本発明のようにルテニウム系触媒の表面を、0.05 M L 以上 5 M L 以下のチタニアで被覆することによって、高い活性と耐久性とを有する O E R 触媒を得ることが可能となった。耐久性はチタニア被覆率が高くなるほど高くなったが、活性の絶対値は 0.25 M L 付近で最も高くなった。実験したすべての被覆率 (0.05 M L 以上 5 M L 以下) で耐久性と活性は比較例 1 よりも高くなったが、最適な被覆率は 0.25 M L 付近にあると考えられる。

【 0 0 4 6 】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

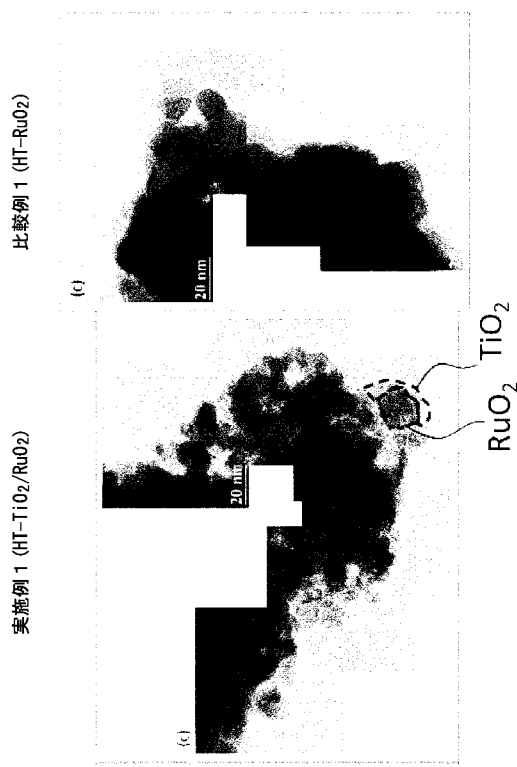
10

【 産業上の利用可能性 】

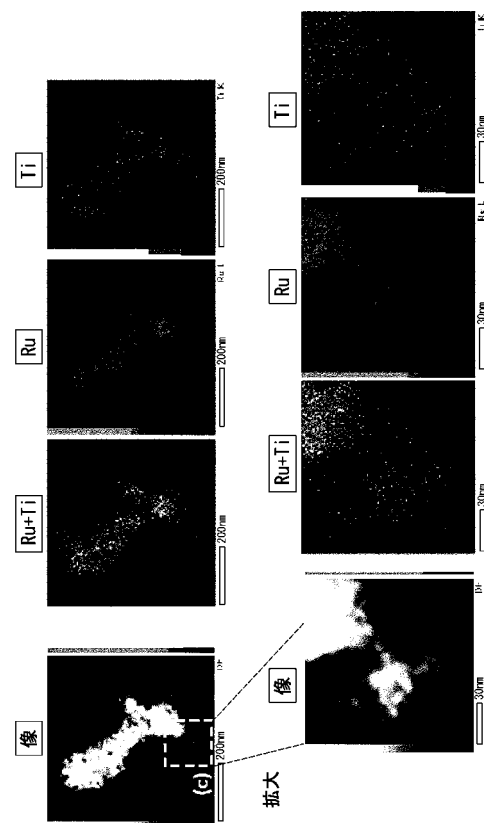
【 0 0 4 7 】

本発明に係る酸素生成触媒は、水電解装置の酸素極に用いられる触媒、燃料電池のアノードに添加されるカーボン劣化抑制触媒などに用いることができる。

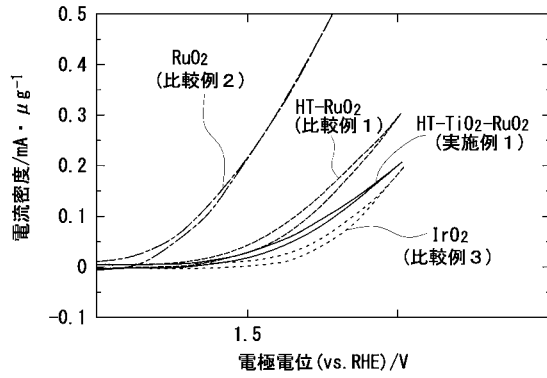
【 図 1 】



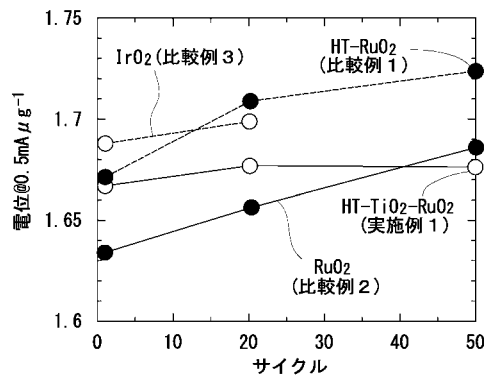
【 図 2 】



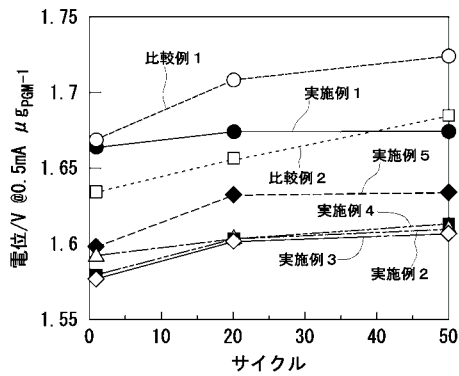
【図 3】



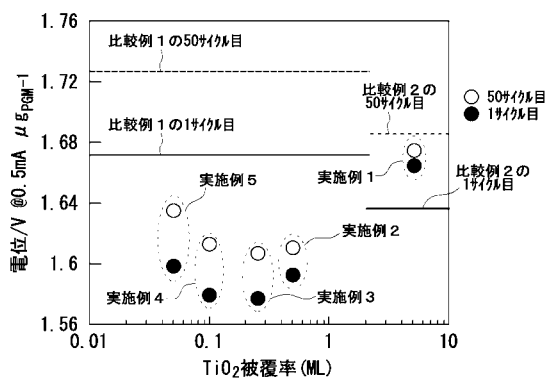
【図 4】



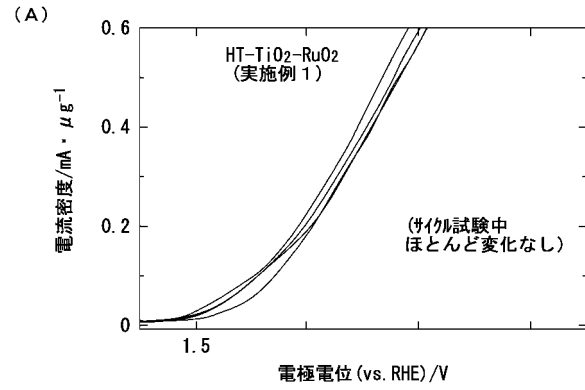
【図 6】



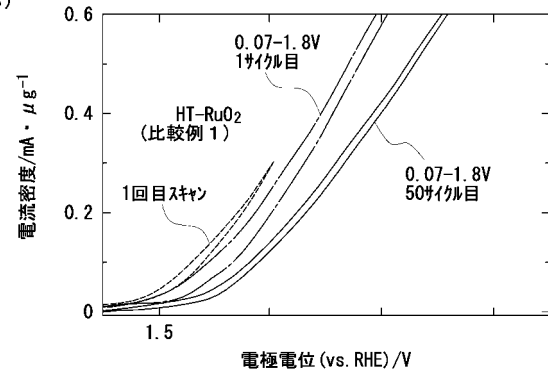
【図 7】



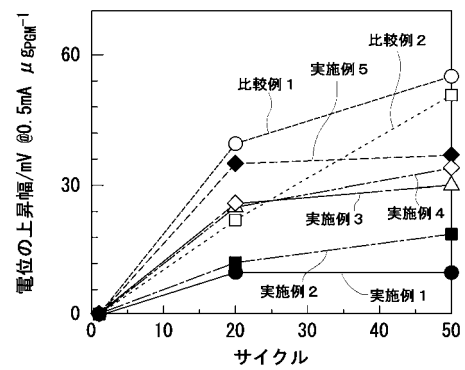
【図 5】



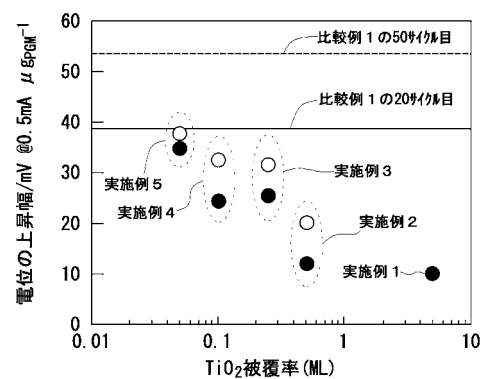
(B)



【図 8】



【図 9】



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 4/86 (2006.01)	H 0 1 M 4/90 M	
	H 0 1 M 4/86 M	

(72)発明者 提嶋 佳生
愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 大石 敬一郎
愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 長谷川 世里子
愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 喜多尾 典之
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 4G042 BA10 BB04
4G169 AA02 BA04A BA04B BB02A BB04A BB04B BB06A BB06B BC70A BC70B
CB81 CC32 DA06 EC27 EE01
4K011 AA04 AA20 AA34 DA01
5H018 AS02 DD10 EE02 EE12 EE13 HH05