

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/076375 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/90 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080923
- (22) 国際出願日: 2014年11月21日(21.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-242682 2013年11月25日(25.11.2013) JP
特願 2014-078297 2014年4月7日(07.04.2014) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 魚崎 浩平(UOSAKI Kohel); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 野口 秀典

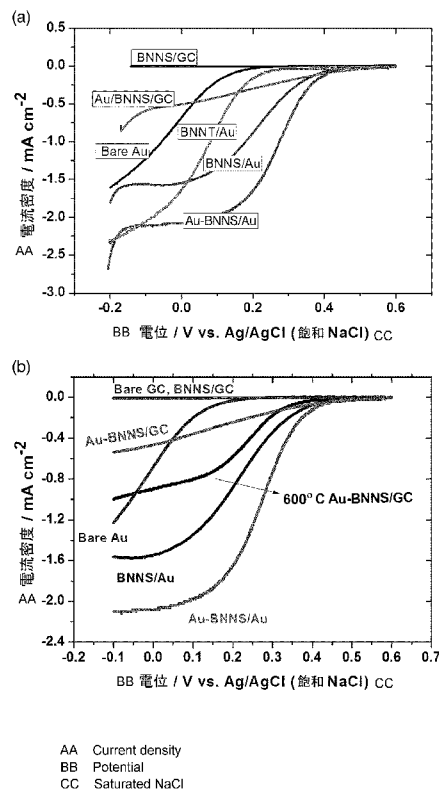
(NOGUCHI Hidenori); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: OXYGEN REDUCTION ELECTRODE CATALYST, ELECTRODE CATALYST FOR HYDROGEN GENERATION REACTION, AND ELECTRODE

(54) 発明の名称: 酸素還元電極触媒及び水素発生反応用電極触媒、並びに電極



(57) Abstract: To further improve the activity of an oxygen reduction electrode catalyst which uses boron nitride (BN). Oxygen reduction reaction activity is improved, in comparison to an electrode wherein a BN thin film is supported, by having the surface of Au or the like support a BN nanosheet. The activity can be further enhanced by having the BN nanosheet support Au fine particles. Vitreous carbon can be used for a substrate by having the BN nanosheet support Au fine particles. The oxygen reduction reaction activity can be further improved by using a BNNS that is further reduced in size. Also provided are: an electrode catalyst having high hydrogen generation reaction activity; and an electrode catalyst having high hydrogen generation reaction activity but not having hydrogen oxidation reaction activity, said hydrogen oxidation reaction being the reverse reaction of hydrogen generation reaction. High hydrogen generation reaction activity can be achieved by having the surface of Au substrate or the like support a BN nanosheet. The activity can be further improved by having the BN nanosheet support fine particles of Au or the like. An electrode catalyst which uses Au as a substrate has high hydrogen reaction activity but does not have hydrogen oxidation reaction activity.

(57) 要約: 窒化ホウ素 (BN) を使用した酸素還元電極触媒の活性をさらに向上させる。Au等の表面にBNナノシートを担持させることで、BN薄膜を担持させた電極に比べて酸素還元反応活性が向上する。BNナノシートにAu微粒子を担持させておくことで、その活性を更に高めることができる。BNナノシートにAu微粒子を担持させると、基板にガラス状炭素が使用できる。サイズをより小さく調整したBNNSを用いると、酸素還元反応活性を更に向上させることができる。また、水素発生反応活性が高い電極触媒や、水素発生反応活性は高いがその逆反応である水素酸化反応活性を示さない電極触媒を提供する。Au基板等の表面にBNナノシートを担持させることで高い水素発生反応活性が得られる。BNナノシートにAu等の微粒子を担持させることで更にその活性が向上する。基板としてAuを使用した電極触媒は、水素反応活性は高いが、水素酸化反応活性は示さない。



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

酸素還元電極触媒及び水素発生反応用電極触媒、並びに電極

技術分野

[0001] 本発明は、酸素還元電極触媒に関するものであって、例えば燃料電池の酸素極に使用することができる酸素還元電極触媒に関し、特に触媒の材料として窒化ホウ素を使用した酸素還元電極触媒及び当該触媒を使用した酸素極に関する。

[0002] また、本発明は、水素発生反応用電極触媒に関するものであって、例えば水を分解して水素を生成するために使用できる水素発生反応（H E R（hydrogen evolution reaction））用電極触媒及び当該触媒を使用したH E R用電極に関する。

背景技術

[0003] エネルギー変換効率が高くまた環境負荷が小さいことから、燃料電池が注目を集めている。燃料電池の実用化に当たって解決すべき問題の一つとして酸素極における酸素還元反応が遅いことが挙げられる。この反応を促進するため、酸素極の触媒として現在は白金が使用されている。しかし、白金触媒を使用しても効率はまだ十分なものとは言えないだけでなく、触媒としての寿命が短い、高価で資源量が少ないという問題もある。そのため、白金などの貴金属を使用せずに上記問題を解決する酸素還元電極触媒の開発が世界的に進められているが、満足できる触媒は未だに得られていない。従って、これまで検討されてこなかった材料を使用した全く新しい酸素還元電極触媒の探索が求められている。

[0004] この問題に対して、本願発明者らは以前に窒化ホウ素（B N）のナノ構造体が、希少資源である白金を使用しなくとも酸素還元反応の触媒として使用できることを見出し、これに関する特許出願を行った（特許文献1）。特許文献1の実施例においては、表面に金を蒸着させた導電性基板上にB N薄膜

をスパッタリングにより堆積させた試料、及び同じ導電性基板上に溶媒中に分散させたBNナノチューブ(BNNT)を塗布して乾燥させた試料により、BNナノ構造体の酸素還元反応についての触媒活性を検証した。また、本願発明者らはBNの酸素還元反応活性(ORR(oxygen reduction reaction)活性)を予測する理論計算を行い、その結果を非特許文献1及び2として公表した。

[0005] また、資源枯渇や環境汚染などの問題から、太陽光を利用してエネルギーを得るための多様な研究開発が盛んに行われている。その一つである太陽電池は一部実用化が進んでいる。太陽電池は電力を出力するが、電力は貯蔵が困難であるため、発生した電力を即座に使用しない場合には、二次電池に充電する、発生した電力で水素等の燃料を発生させるなどの対策が考えられている。しかしながら、このような対策では、二回の変換を行うことになるので、システムの複雑化や価格の上昇だけではなく、変換の度に起こるエネルギーの損失が累積してしまい、太陽光の利用効率が低下するという問題があった。

[0006] この問題を解決するため、太陽光から直接水素を発生させる方法や装置が研究されている。しかし、この際のHERに使用する触媒の材料として最高の性能を発揮するものは依然として白金であるため、このような高価かつ限られた資源を使用しない、あるいはその使用量をできるだけ低減した触媒が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2013-230415号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Andrey Lyalin, Akira Nakayama, Kohei Uosaki, and Tetsuya Taketsugu "Functionalization of Monolayer h-BN by a Metal Support for the Oxygen Reduction Reaction" J. Phys. Chem. C 117, 21359-21370 (2013).

非特許文献2: Andrey Lyalin, Akira Nakayama, Kohei Uosaki, and Tetsuya Taketsugu "Theoretical predictions for hexagonal BN based nanomaterials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction" Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 2809-2820 (2013).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 酸素還元反応は一般に遅い反応であるため、酸素還元反応触媒活性を向上させることが燃料電池の系全体の効率改善に直結する。従って、酸素還元反応触媒の触媒活性を可能な限り向上させることが常に求められている。

本発明の課題は、上述した特許文献1によって初めて示されたBNナノ構造体の酸素還元反応触媒活性をさらに向上させ、以て燃料電池の効率改善に資することにある。

また、電極での酸素還元反応において、酸素は、全て4電子反応で行われると水まで還元されることになるが、実際には、2電子反応による過酸化水素の生成反応も生じてしまい、酸素還元反応触媒活性を妨げる要因となっている。また、過酸化水素には電解質膜を損傷させる作用もある。そのため、電極での酸素還元反応で生成する過酸化水素を抑えることが望まれている。

そこで、本発明の課題は、電極での酸素還元反応で生成する過酸化水素を抑制して酸素還元反応触媒活性をさらに向上させ、更に燃料電池の効率改善に資することにもある。

[0010] また、本発明の課題は、水素発生分野における上述した従来技術の問題を解決し、高い触媒活性を有するHER用電極を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一側面によれば、Au、Ni、Pd及びPtよりなる群から選択された少なくとも一の金属の表面上に窒化ホウ素ナノシートを担持させた酸素還元電極触媒が与えられる。

ここで、前記窒化ホウ素ナノシートは元素周期表の8～11族の元素からなる群から選択された少なくとも一の金属の微粒子を担持してよい。

本発明の他の側面によれば、ガラス状炭素の表面上に窒化ホウ素ナノシートを担持させ、この窒化ホウ素ナノシートが、元素周期表の 8 ～ 11 族の元素からなる群から選択された少なくとも一の金属の微粒子を担持している、酸素還元電極触媒が与えられる。この場合、窒化ホウ素ナノシートに担持される前記少なくとも一の金属の微粒子の金属元素が Au であってよい。

本発明の他の側面によれば、上記何れかの酸素還元電極触媒に担持する窒化ホウ素ナノシートの大きさが、電極での酸素還元反応による過酸化水素の生成に対する選択性を抑制する大きさである、酸素還元電極触媒が与えられる。

本発明の他の側面によれば、上記何れかの酸素還元電極触媒を用いた酸素極が与えられる。

本発明の他の側面によれば、上記何れかの酸素極を備える燃料電池が与えられる。

本発明の他の側面によれば、前記酸素還元電極触媒に担持する前記窒化ホウ素ナノシートの大きさを調整することによって、電極での酸素還元反応による過酸化水素の生成を抑制して酸素還元反応触媒活性を向上させる方法が与えられる。

[0012] 本発明の他の側面によれば、Au、Ni、Pd 及び Pt よりなる群から選択された少なくとも一の金属の表面上に窒化ホウ素ナノシートを担持させた水素発生反応（HER）用電極触媒が与えられる。

ここで、前記窒化ホウ素ナノシートは元素周期表の 8 ～ 11 族の元素からなる群から選択された少なくとも一の金属の微粒子を担持してよい。

また、前記窒化ホウ素ナノシートは前記金属（Au、Ni、Pd 及び Pt よりなる群から選択された少なくとも一の金属）の表面の一部を覆っていてよい。

また、前記窒化ホウ素ナノシートを表面上に担持する前記金属は Au であってよい。

本発明の他の側面によれば、上記何れかの HER 用電極触媒を用いた水素

発生電極が与えられる。

本発明の他の側面によれば、前記H E R用電極を備える水素発生装置が与えられる。

発明の効果

[0013] 特許文献1で実現した電極において、B Nとして該特許文献に開示されたB Nナノ構造体（窒化ホウ素ナノチューブ、窒化ホウ素薄膜、窒化ホウ素ナノ微粒子、窒化ホウ素ナノリボン）とは異なるB Nナノシート（B N N S）を使用する本発明の酸素還元電極触媒によれば、O R R活性を向上させることができる。また、B N N SにA u微粒子を担持させることにより、更に高いO R R活性が得られる。また、基板の表面上に担持させるB N N Sとして、該B N N SにA u微粒子を担持させたものを使用すれば、基板としてガラス状炭素を使用しても高いO R R活性が得られるので、A uのような高価な貴金属の使用量を低減できる。また、大きさ（サイズ）をより小さく調整したB N N Sを用いることによって、O R R活性を更に向上させることができる。本発明により、更には、O R R活性の向上した酸素極や効率の良い燃料電池が得られる。

[0014] また、本発明により、白金と同等、場合によっては白金よりも高い触媒活性を有するH E R用電極触媒が得られる。また、本発明によれば、必要に応じて、H E Rの逆反応である水素酸化反応（H O R（hydrogen oxidation reaction））に対する触媒活性を示さないH E R用電極触媒を得ることもできる。本発明により、更には、高い触媒活性を有するH E R用電極や効率の良い水素発生装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] B N N S／A u電極の作製手順を概念的に示す図。

[図2]（a）、（b）：B N N S／A u電極の作製に使用したB N N SのH R T E M像であり、（a）はハニカム状のB－N格子を明瞭に示し、（b）はB－Nの六角形構成のジグザグ状の縁構造が示されているH R T E M像。ここで、各像の左下隅にあるスケールバーは1 n mを示す。（c）：B N N S

のE E S Lスペクトル。

[図3] (a) : B N N Sを担持させる前のA u電極表面のS E M像。(b)、
(c) : B N N Sを担持させた後のB N N S / A u電極表面のS E M像。

[図4]回転電極法によって電気化学測定を行う際に使用した装置の概念図。

[図5] (a) : 酸素飽和 H_2SO_4 中でのA u電極(実線; 図5及びそれ以降の
図面並びに表1中では、この電極をB a r e A uと表記する)及びB N N S
/ A u電極(破線)の線形走引ボルタモグラムを示す図。(b) : (a)に
示す測定結果に基づくT a f e lプロットを示す図。差し込み図は反応速度
パラメーター(kinetic parameter)(T a f e l勾配及び交換電流密度)を
比較する表である。

[図6]A u電極、B N N S / A u電極、G C電極及びB N N S / G C電極の線
形走査ボルタモグラムを比較する図。

[図7]B N N S及びA u微粒子/B N N SのX R Dパターンを示す図。

[図8] (a) : B N N SのT E M像。(b)、(c) : B N N SのH R T E M
像。(d) : A u微粒子/B N N SのT E M像。(e)、(f) : A u微粒
子/B N N SのH R T E M像。(b)の差し込み図は単層B N N SのF F T
パターンを示す。

[図9] (a) : 回転速度1 5 0 0 r p m、電位掃引速度1 0 m V / 秒としたと
きの、酸素飽和 H_2SO_4 中でのA u電極、B N N S / A u電極、B N N S /
G C電極、A u微粒子/B N N S / A u電極、A u微粒子/B N N S / G C
電極及びB N N T / A u電極の線形走引ボルタモグラムを示す図。(b) :
回転速度1 5 0 0 r p m、電位掃引速度1 0 m V / 秒としたときの、酸素飽
和 H_2SO_4 中でのA u電極、G C電極、B N N S / A u電極、B N N S / G
C電極、A u微粒子/B N N S / A u電極、A u微粒子/B N N S / G C電
極、及び6 0 0 °Cでの加熱後のA u微粒子/B N N S / G C電極の線形走引
ボルタモグラムを示す図。

[図10]A u電極、フィルターを使用せずに作製したA u / h - B N N S電極
、三種類のサイズ(1. 0 μm 、0. 4 5 μm 、0. 2 2 μm)のフィルタ

ーを使用して作製したAu/h-BNNS（六方晶BNナノシート）電極、及びPt電極の回転リングディスク電極（RRDE）法により測定された酸素の還元反応にともなう電流応答曲線（ここで、電極電位は、酸素飽和の0.5 M硫酸水溶液中での値）を示す図。

[図11] 0.1 Vでの、フィルターを使用せずに作製したAu/h-BNNS電極と三種類のサイズ（1.0 μm 、0.45 μm 、0.22 μm ）のフィルターを使用して作製したAu/h-BNNS電極で生成するH₂O₂の割合（%）とh-BNNSの粒子径（ μm ）との関係を示す図。

[図12] フィルターを使用せずに得られるh-BNNSと三種類のサイズ（1.0 μm 、0.45 μm 、0.22 μm ）のフィルターを使用して得られるh-BNNSの各種粒子径分布を示す図。

[図13] 基板としてAuを使用した実施例の電極触媒のHER特性を示す、これら電極触媒の線形走査ボルタモグラム。

[図14] 基板としてPtを使用した実施例の電極触媒のHER特性を示す、これら電極触媒の線形走査ボルタモグラム。

[図15] 基板としてNiを使用した実施例の電極触媒のHER特性を示す、これら電極触媒の線形走査ボルタモグラム。

[図16] 実施例中のBNNS/Au電極、Au-BNNS/Au電極、Ni-BNNS/Au電極、BNNS/Pt電極及びAu-BNNS/Pt電極を使用した場合のHER特性の測定結果に基づくTafelプロット。

[図17] 実施例中のBNNS/Au電極、Au-BNNS/Au電極、BNNS/Pt電極及びAu-BNNS/Pt電極の線形走査ボルタモグラムにより測定した、これらの電極のHOR特性を示す図。

発明を実施するための形態

[0016] 本願発明者は特許文献1に開示された、白金ではなくBNナノ構造体（窒化ホウ素ナノチューブ、窒化ホウ素薄膜、窒化ホウ素ナノ微粒子、窒化ホウ素ナノリボン）を使用した電極のORR活性を更に向上させるべく研究を継続したところ、特許文献1において検証したスパッタリングによるBN膜あ

るいはB N N Tの代わりに、該特許文献に開示された上記B N ナノ構造体とは異なる、B N N Sを使用することが有効であることを初めて見出した。このO R R活性の向上は、特許文献1で検証したB N 薄膜に比べてはるかに薄くまた特許文献に開示された上記B N ナノ構造体に比べて結晶性の高いB N N Sを使用することで実現されたものと考えられる。

[0017] 更に、このB N N SにA u微粒子を担持させることでO R R活性が更に向上することを見出した。更に、これらのB N 膜を担持させる導電性の基板としては、単に導電性基板というだけでなくA u基板が有効であることがわかった。なお、実施例としては示していないが、N i基板でもO R R活性の一層の向上が同様に達成できることが確認できており、またP dあるいはP t基板等でも同様にO R R活性の向上が達成可能である。

[0018] 上述のように、A u微粒子を担持させることでO R R活性がさらに向上する理由は、B Nと金属基板との電子的なやりとりがB N上に吸着した酸素のO-O結合に影響を与えている（結合を緩める方向に働いている）ためであると考えられる。また、A u微粒子以外に、P t、N i、元素周期表の8～11族のその他の元素の微粒子でも同様の効果を得ることが可能である。

[0019] また、酸素還元電極触媒において、基板に担持させるB N N SとしてA u微粒子を担持したB N N Sを使用すると、高価なA u基板の代わりに安価なガラス状炭素の基板を使用しても良好なO R R活性を達成できることがわかった。なお、A u微粒子以外に、P t、N i、元素周期表の8～11族のその他の元素の微粒子でも同様の効果を得ることが可能である。また、この酸素還元電極触媒に、加熱による熱処理を加えると、酸素還元電流を増大させることが可能である。

[0020] また、サイズを小さく調整したB N N Sを用いると、電極での酸素還元反応による過酸化水素の生成が抑制されることを見出した。具体的には、サイズを調整しなかったB N N Sとそれよりも小さなサイズに調整しただけのB N N Sを使用したA uを基板とした電極を使用して、それら電極での酸素還元反応によって生じる過酸化水素の生成割合を測定し、結果を比較すること

によって、BNNSのサイズを小さく調整するにつれて過酸化水素の生成割合が減少する（即ち、電極での酸素還元反応による過酸化水素の生成に対する選択性を抑制する）ことを見出した。また、サイズを小さく調整したBNNSを用いることによって、酸素を全て4電子反応で水まで還元できることも見出した。これにより、BNNSのサイズをより小さく調整していくにつれて、電極での酸素還元反応によるORR活性を一層向上させ、酸素還元に対する性能を白金に近づけていくことができることを見出した。その結果、性能等の面で、従来の白金触媒に代わる触媒が得ることが可能であることを見出した。

BNNSのサイズは、サイズを調整することなく作製したBNNSよりも小さな大きさであればよいが、できる限り小さい大きさが好ましい。

基板として、Au以外に、Ni、Pd、Pt基板等も使用することが可能であり、また、BNNSとして、Au微粒子、Pt、Ni、元素周期表の8～11族のその他の元素の微粒子を担持させて使用することも可能である。

[0021] 上述した通り、本願発明者は窒化ホウ素（BN）を使用した酸素還元電極触媒を開発し（特許文献1）、その酸素還元反応（ORR）活性を更に向上させるべく研究を継続したところ、特許文献1において検証したスパッタリングによるBN膜あるいはBNナノチューブ（BNNT）の代わりにBNナノシート（BNNS）を使用することが有効であることを見出し、またこのBNNSにAu微粒子を担持させることでORR活性が更に向上することを見出した。更に、このBNNSを担持させる導電性の基板としては、単に導電性基板というだけでなくAu基板が特に有効であることを見出した。本願発明者が更に研究を進めた結果、このようにして得られた酸素還元電極触媒はHER用電極触媒としても有用であることを見出し、HER用電極触媒に関する本発明も完成させるに至った。

[0022] なお、実施例としては示していないが、Pd基板等でも同様にHER活性の向上が達成されると考えられる。また、BNNSに担持させる微粒子も、Auだけではなく、Niや元素周期表の8～11族のその他の元素の微粒子

を使用することもできる。

[0023] なお、HERに使用する既存の触媒は、多くの触媒に見られる、逆反応（ここではHOR）も活性化するという性質を有しているため、HERで発生した水素を直ちに反応系から取り出さないと、水素が水素イオンに戻ってしまう。そのため、HERで発生した水素を直ちに反応系から取り出さなければ、水素の収率が低下するという問題もあった。ところが、この点で、本発明のHER用電極触媒の基板としてAu基板を使用したものは、逆反応であるHORに対する活性を示さないという非常に有利な特徴を有している。

[0024] なお、本願において特に定めがない限り、BNNSに担持させる金属微粒子の大きさは、5～30nmである。但し、本願発明の目的を達成することができる限り、その大きさに限定されるものではない。

[0025] 以下、実施例を参照して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲のみによって規定されるものであることに注意しなければならない。

実施例

[0026] [実施例1：BNNSを担持させたAu電極]

酸素還元電極触媒を使用した電極に関して、Au基板上にBNNSを担持させた電極（BNNS/Au電極）を以下のように作成した。

[0027] 先ず、図1に示す手順により、Au電極を作成した。すなわち、Si基板上にバインダーとしてTi層（15nm厚）をスパッタリングにより担持させ、次に、Au（150nm厚）をスパッタリングにより担持させることにより作成した。その後、以下のようにしてBNNSをAu電極上にスピコートにより担持させることで、BNナノシートからなる薄膜で修飾されたBNNS/Au電極を作成した。また、比較対照実験のため、BNNSからなる薄膜で修飾されたガラス状炭素（glassy carbon、以下、GCと略記する）表面を有する電極も作製した。

[0028] 先ずBNNSを作製した。そのため、1μmサイズのBN粉末3mgをイソプロパノール1mlに分散させた。この分散液を96時間超音波処理した

後、1500 rpmで1時間遠心分離し、遠心分離結果の上澄みのうちの上側3/4をスピコート液に使用するために取り出した。このようにして取り出した上澄み液中にはBN粉末から剥離したBNNSが分散している。

[0029] このようにして作製されたBNNSを透過電子顕微鏡（TEM）及びEELS（electron energy-loss spectroscopy、電子エネルギー損失分光法）により評価した。その結果を図2に示す。このEELSスペクトルから、BNが sp^2 混成軌道を有していること、すなわちヘキサゴナル構造を有していることが確認できた。また、カーボンなどのコンタミネーションがないことも確認できた。

[0030] スピコート法により、BNNSが分散しているこの上澄み液を上述のようにして作製されたAu電極、更にGC表面を有する基板上にコーティングした。スピコートにあたっては、先ず約90秒間、500 rpmで回転させ、次いで3分間、2000 rpmで回転させた。スピコートの終了後、これらの電極を熱風炉（hot air oven）中で100℃、30分間乾燥させた。

[0031] スピコート前後のAu電極表面のSEM像を図3に示す。図3（a）はスピコート前であって、BNNSが担持されていないAuの地肌のSEM像である。図3（b）はBNNSを担持させた状態の電極表面を低倍率で観察したSEM像、図3（c）は同じ電極表面を図3（a）よりもほぼ2倍の倍率で観察したSEM像である。これらのSEM像を比較することにより、スピコート後の電極は、Auの地肌の上にBNNSが載っているAu/BN電極となっており、またBNNSはAuの地肌を完全には覆っていないことがわかった。

[0032] このようにして作製したBNNS/Au電極及び比較対象としてBNNSを担持させる前のAu電極の酸化還元特性を、図4にその構成を概念的に示す回転電極電気化学セルを使用して回転電極法により測定した。回転電極法を用いることで、電極表面への物質移動を制御し、電荷移動反応を再現性よく定量的に解析することが可能となる。図4において、測定対象のBNNS

／Au電極あるいはBNNSを担持していないAu電極を作用極（WE）として取り付けた。電解液として酸素飽和0.5Mの硫酸を使用した。なお、ここで特定の電解液を挙げたが、これは単なる例示であり、電気伝導性があれば、電解質の種類も濃度も特に問わない。また、参照極（RE）としては飽和NaCl銀／塩化銀電極を使用した。対極（CE）として白金ワイヤを使用した。電極回転速度を1500rpm、電位掃引速度を10mV／秒として、測定を行った。

[0033] BNNSを担持させたBNNS／Au電極及びBNNSを担持していないAu電極についてこのようにして行った測定結果を図5（a）に示す。また、図5（b）は図5（a）のデータのX軸とY軸を入れ替えた上、X軸を対数化したグラフである。これらのグラフを見ると、無担持の金電極と比較してBNNS／Au電極の方が同じ電位のときの電流の絶対値が増大している。これから、BNNSをAu電極上に担持させることによって、酸素還元活性が向上することが確認できた。

[0034] 更に、GC電極及びGC電極上にBNNS／Au電極の作製と同じ方法によってBNNSを担持させた電極（以下、BNNS／GC電極と略記する）についても上と同じ測定を行い、Au電極、BNNS／GC電極、GC電極及びBNNS／GC電極の酸化還元特性と比較した。その結果を図6に示す。図6からわかるように、BNNSを担持させる電極の下地にGCを使用した場合には、全く効果がない。すなわち、GC上にBNNSを担持させても酸素還元反応活性は向上しないことがわかった。

[0035] [実施例2：Au微粒子担持BNナノシートを担持させたAu電極]

酸素還元電極触媒を使用した電極に関して、以下では担持させるBNNSとしてAu微粒子を担持させたものを使用した場合のORR活性を調べた。

[0036] 先ずHummer法により、以下のようにしてBNNSを作製した。2gのBN粉末を9mlの濃硝酸（97％）に分散し、0℃に維持して十分に攪拌した。そこに18mlの濃硫酸をゆっくりと混合して連続攪拌した。更に、10gのKMnO₄を1時間かけてゆっくりと投入し、5日間攪拌を継続し

た。この反応混合物を100mlの希釈水で希釈してろ過し、水で数回洗浄し、100℃で24時間乾燥した。その後、Ar雰囲気中で1050℃に加熱することによって、熱剥離 (thermal exfoliation) を行った。

[0037] 上の手順によって得られたBNNSに対して、以下のようにしてAu修飾を行った（以下、この生成物をAu微粒子／BNNS、またはAu-BNNSと略記する）。まず、BNNSを60mlのイソプロパノール（IPA）に分散して3時間の超音波処理を行った。次に、4mlの10mM濃度のHAuCl₄溶液（IPAを溶媒として使用）を投入して室温で約30分間十分に攪拌した。次に2mlの50mM濃度のNaBH₄溶液（IPA：H₂O＝4：1の溶液を溶媒として使用）をゆっくりと投入して、室温で3時間十分に攪拌した。生成物を水とエタノールで数回洗浄して、真空チャンバー中で一晩乾燥した。

[0038] このようにして作製したAu微粒子／BNNSの構造評価をXRDで行った結果を図7に示す。図7の結果から、当初のBNNS上には存在していなかったAuが、上述の処理後には担持されていることが確認できた。

[0039] 更に、BNNS及びAu微粒子／BNNSをTEM及びHRTEMで観察した結果を図8に示す。図8（a）、（b）及び（c）のBNNSには見られない微粒子が、上記Au修飾後のAu微粒子／BNNSについてのTEM像、HRTEM像である図8（d）、（e）、（f）では10nm前後のサイズの微粒子がBNNS表面に担持されていることが確認できる。

[0040] このAu微粒子／BNNSを実施例1と同じAu電極上に担持させた電極（Au微粒子／BNNS／Au電極、またはAu-BNNS／Au電極）を作製した。更に、比較用にBNNTをAu電極上に担持させた電極（BNNT／Au電極）も作製した。これらの電極の作製方法を以下に示す。

[0041] Au微粒子／Au電極の作製に当たっては、まず1mlのIPA中に3mgのBNNTを分散させて、48時間超音波処理した。このAu微粒子／BNNS分散液をAu電極上にスピンコートした。具体的には、最初500rpmで90秒間、次に2000rpmで3分間回転させた。これを熱風炉中

において100℃で約30分間乾燥させて、Au微粒子／BNNS／Au電極を得た。

[0042] BNNT／Au電極の作製に当たっては、先ず1mlのIPA中に3mgのAu微粒子／BNNSを分散させて、5分間超音波処理し、その後1500rpmで1時間遠心分離を行った。遠心分離結果の上澄みのうちの上側3／4をスピコート液に使用するために取り出した。このスピコート液をAu基板上にスピコートした。具体的には、最初500rpmで90秒間、次に2000rpmで3分間回転させた。これを熱風炉中において100℃で約30分間乾燥させて、Au微粒子／BNNS／Au電極を得た。

[0043] 更に、同じAu微粒子／BNNSをGC電極上に担持させた電極（Au微粒子／BNNS／Au電極またはAu－BNNS／Au電極）も作製した。

[0044] 上記3種類の電極を、実施例1と同一の回転電極電気化学セル及び条件で作用電極として使用して酸化還元特性を測定した。その測定結果を、実施例1における金電極、BNNS／Au電極及びBNNS／GC電極についての測定結果とともに図9（a）に示す。また、この測定結果のうちの電流密度 -0.02 mA cm^{-2} におけるORR電位を金電極、BNNS／Au電極、Au微粒子／BNNS／Au電極、BNNT／Au電極、及びAu微粒子／BNNS／GC電極について求めて以下の表1に示す。

[0045]

[表1]

電極	ORR 電位 (mV) (-0.02 mA cm^{-2} 1500 rpm)
Bare Au	215
BNNS/Au	493
Au-BNNS/Au	504
BNNT/ Au	318
Au-BNNS/ GC	509

[0046] 図9 (a) 及び表1 から明らかなように、実施例2のAu微粒子/BNNS/Au電極は実施例1のBNNS/Au電極よりも更に良好なORR活性を有する。更に、Au微粒子/BNNS/Au電極及びBNNS/Au電極は何れも、特許文献1で検証したBNNT/Au電極よりも良好であることが確認できた。

また、図9 (a) 及び表1 から明らかなように、Auの使用量の最も少ないAu微粒子/BNNS/GC電極は、Au微粒子/BNNS/Au電極と同等のORR活性電位を示すため、高活性な酸素還元触媒として機能することが確認できた。つまり、基板としてAuではなくGCを使用した場合でも、その表面上にAu微粒子/BNNS (Au微粒子を担持させたBNNS) を担持させれば、高活性な酸素還元触媒として機能するため、高価な貴金属を基板として使用することを抑制することが可能であることがわかった。

[0047] また、図9 (b) には、図9 (a) に示されているAu微粒子/BNNS/GC電極 (加熱による熱処理無し) の測定結果に加えて、このAu微粒子/BNNS/GC電極を600℃での加熱による熱処理に付したものの測定結果が、GC電極の測定結果や図9 (a) に示されている他の電極の測定結

果（但し、図9（a）に示されている上記BNNT/Au電極の測定結果は含まれていない。）とともに示されている。なお、新たに追加された電極の測定方法や測定条件は、図9（a）と同じである。

図9（b）から明らかなように、上記熱処理を加えると、図9（a）に示されているAu微粒子/BNNS/GC電極（加熱による熱処理無し）のORR電位とほとんど変化を与えずに（即ち、良好なORR活性を維持したままで）、Au基板上にAu微粒子/BNNSを担持した結果には及んでいないものの、酸素還元電流を著しく増大させることができることを確認した。

そのため、Au微粒子/BNNS/GC電極は、貴金属の使用を減らすという点で効果があり、また、この酸素還元電流も、加熱処理によって改善可能であることがわかった。

[0048] [実施例3：サイズを調整したBNNS（以下、h-BNNSとも称する。）を担持させたAu電極]

サイズを調整していないh-BNNSをAu基板上に担持させた電極（Au/h-BNNS電極）と、三種類のサイズ（1.0 μm 、0.45 μm 、0.22 μm ）のフィルターを用いて更にサイズだけを調整したh-BNNS（六方晶BNナノシート）をAu基板上に担持させた三種類の電極（Au/h-BNNS電極）を作製した。比較対象のため、h-BNNSを担持していないAu電極と、h-BNNSを担持していないPt電極も作製した。

Au電極およびPt電極は、図1に示す手順によって作成した。すなわち、Si基板上にバインダーとしてTi層（15 nm厚）をスパッタリングにより担持させ、次に、AuまたはPt（150 nm厚）をスパッタリングにより担持させることにより作製した。

次に、Hummer法により、以下のようにしてBNNSを作製した。

2 gのBN粉末を9 mlの濃硝酸（97%）に分散し、0℃に維持して十分に攪拌した。そこに18 mlの濃硫酸をゆっくりと混合して連続攪拌した。更に、10 gのKMnO₄を1時間かけてゆっくりと投入し、5日間攪拌を継続した。この反応混合物を100 mlの希釈水で希釈してろ過し、水で数

回洗浄し、100℃で24時間乾燥した。その後、Ar雰囲気中で1050℃に加熱することによって、熱剥離 (thermal exfoliation) を行った。上述の手順によって得られたBNNSをイソプロパノール (IPA) に分散して三種類のサイズ (1.0 μm 、0.45 μm 、0.22 μm) のフィルターを用いてろ過し、各ろ液をスピコート法により、上述のようにして作製されたAu電極基板上にコーティングした。スピコートにあたっては、先ず約90秒間、500 rpmで回転させ、次いで3分間、2000 rpmで回転させた。スピコートの終了後、これらの電極を熱風炉 (hot air oven) 中で100℃、30分間乾燥させた。

上記6種類の電極に関して、実施例1と同一の回転電極電気化学セル及び条件で作用電極として使用して酸化還元特性を測定した。測定対象のBNNS/Au電極あるいはBNNSを担持していないAu電極およびPt電極を作用極 (WE) として取り付けた。電解液として酸素飽和0.5 Mの硫酸を使用した。その測定結果を図10に示す。

図10より、BNNSを担持させたAu電極の方が、BNNSを担持していないAu電極よりもORR活性が高く、また、電極サイズを調整しなかったBNNSよりも三種類のサイズ (1.0 μm 、0.45 μm 、0.22 μm) のフィルターを用いて更にサイズだけを調整したBNNSを使用した三つの電極の方が、ORR活性が高く、また、そのフィルターのサイズが小さくなるにつれて (即ち、BNNSのサイズが小さくなるにつれて)、ORR活性は更に向上し、その性能はPt電極に近づくことが確認できた。

[0049] 更に、上記方法によって作製した、サイズを調整していないh-BNNSをAu基板上に担持させた電極と、三種類のサイズ (1.0 μm 、0.45 μm 、0.22 μm) のフィルターを用いて更にサイズだけを調整したh-BNNSをAu基板上に担持させた三つの電極を用いて、各電極での酸素還元反応によって生じる過酸化水素の生成割合を回転リング-ディスク電極法によって、実施例1と同一の電気化学セル及び条件下で測定し、各電極の酸化還元特性を調べた。ディスク電極には、脱着可能なAu電極 ($\phi 5\text{ mm} \times$ 厚

み5 mm)、BNNSをスピンコート法により担持した電極、そしてBNNSを担持していないAu電極の各電極を用い、リング電極にはPtを用いた。電解液として酸素飽和0.5 Mの硫酸を使用した。リング電極の電位は、測定中、常に+0.9 Vに保持し、ディスク電極で酸素還元反応によって生成した過酸化水素の酸化電流を検出することで、過酸化水素の生成割合を測定した。その結果を図11に示す。ここで、図11に示された各種電極の粒子径/ μm は、後述の図12の結果に基づいて算出した、各種電極で用いられているh-BNNSのサイズ（粒子径）の平均値である。

図11より、サイズを調整しなかったh-BNNSを使用した電極よりも三種類のサイズ（1.0 μm 、0.45 μm 、0.22 μm ）のフィルターを用いて更にサイズだけを調整したh-BNNSを使用した三つの電極の方が、過酸化水素の生成割合が小さく、また、h-BNNSのサイズが小さくなるにつれて、過酸化水素の生成割合が減少することが確認できた。

また、本願発明者は、BNNSのサイズを小さくしていくと、電極上で酸素が全て4電子反応によって水まで還元されることも確認した（図示せず）。

[0050] また、上記方法によって作製した、サイズを調整していないh-BNNSをAu基板上に担持させた電極と三種類のサイズ（1.0 μm 、0.45 μm 、0.22 μm ）のフィルターを用いて更にサイズだけを調整したh-BNNSをイソプロパノール溶媒に分散させ、流度分布測定装置を用いて流径分布を測定した。その結果を図12に示す。

図12から明らかなように、フィルターを使用せず、サイズを調整しなかったh-BNNSのサイズ（粒子径）の平均値は、上記三種類のサイズのフィルターを用いて更にサイズだけを調整したh-BNNSのいずれのサイズ（粒子径）の平均値よりも大きく、また、これらのフィルターのサイズを小さくするにつれて、そのサイズ（粒子径）の平均値も小さくなる（即ち、h-BNNSのサイズが小さくなる）ことを確認した。

[0051] [実施例4：BNNSを担持させたAu電極の作製]

H E R用電極触媒を使用した電極に関して、A u基板上にB N N Sを担持させた電極（B N N S／A u電極）を作製した。その作製と確認は、先の〔実施例1：B N N Sを担持させたA u電極〕の項に記載されている方法と同じように行った。具体的には、以下の通りである。

[0052] まず、図1に示す手順により、A u電極を作成した。すなわち、S i基板上にバインダーとしてT i層（15nm厚）をスパッタリングにより担持させ、次に、A u（150nm厚）をスパッタリングにより担持させることにより作成した。

[0053] 次にB N N Sを作製するため、まず1μmサイズのB N粉末3mgをイソプロパノール1mlに分散させた。この分散液を96時間超音波処理した後、1500rpmで1時間遠心分離し、遠心分離結果の上澄みのうちの上側3／4をスピコート液に使用するために取り出した。このようにして取り出した上澄み液中にはB N粉末から剥離したB N N Sが分散していた。

[0054] このようにして作製されたB N N Sを透過電子顕微鏡（T E M）及びE E L S（electron energy-loss spectroscopy、電子エネルギー損失分光法）により評価した。その結果は図2と同じであることを確認した（そのため、その結果を図2で代用する。）。このE E L Sスペクトルから、B Nがs p²混成軌道を有していること、すなわちヘキサゴナル構造を有していることが確認できた。また、カーボンなどのコンタミネーションがないことも確認できた。

[0055] スピコート法により、B N N Sが分散しているこの上澄み液を上述のようにして作製されたA u電極上にコーティングした。スピコートにあたっては、まず約90秒間、500rpmで回転させ、次いで3分間、2000rpmで回転させた。スピコートの終了後、これらの電極を熱風炉（hot a i r oven）中で100℃、30分間乾燥させた。

[0056] スピコート前後のA u電極表面のS E M像は図3と同じであることを確認した（そのため、その結果を図3で代用する。）。図3（a）はスピコート前であって、B N N Sが担持されていないA uの地肌のS E M像である

。図3（b）はBNNSを担持させた状態の電極表面を低倍率で観察したSEM像、図3（c）は同じ電極表面を図3（a）よりもほぼ2倍の倍率で観察したSEM像であり、単一のBNNSがAu上に載っていることが判る。これらのSEM像を比較することにより、スピコート後の電極は、Auの地肌の上にBNNSが載っているAu／BN電極となっており、またBNNSはAuの地肌を完全には覆っていないことがわかった。

[0057] [実施例5：Au微粒子担持BNナノシートを担持させたAu電極の作製]

また、水素発生反应用電極触媒を使用した電極に関して、BNNSにAu微粒子を担持させ、更にこのBNNSを担持させたAu電極を作製した。その作製と確認は、先の[実施例2：Au微粒子担持BNナノシートを担持させたAu電極]の項に記載されている方法と同様な方法で行った。具体的には、以下の通りである。

[0058] 先ずHummer法により、以下のようにしてBNNSを作製した。2gのBN粉末を9mlの濃硝酸（97％）に分散し、0℃に維持して十分に攪拌した。そこに18mlの濃硫酸をゆっくりと混合して連続攪拌した。更に、10gのKMnO₄を1時間かけてゆっくりと投入し、5日間攪拌を続けた。この反応混合物を100mlの希釈水で希釈してろ過し、水で数回洗浄し、100℃で24時間乾燥した。その後、Ar雰囲気中で1050℃に加熱することによって、熱剥離（thermal exfoliation）を行った。なお、ここでのBNNS作製方法と先に[実施例4：BNNSを担持させたAu電極の作製]の項で説明したBNNS／Au電極を作製する際のBNNS作製方法とは多少異なるが、この相違によるHER特性等への影響はないことを確認済みである。

[0059] 上の手順によって得られたBNNSに対して、以下のようにしてAu修飾を行った（以下、この生成物をAu微粒子／BNNS、またはAu－BNNSと略記する）。先ず、3時間の超音波処理により、20mgのBNNSを60mlのイソプロパノール（IPA）に分散した。次に、4mlの10mM濃度のHAuCl₄溶液（IPAを溶媒として使用）を投入して室温で約3

0分間充分に攪拌した。次に2mlの50mM濃度の NaBH_4 溶液（IPA： H_2O =4：1の溶液を溶媒として使用）をゆっくりと投入して、室温で約4時間十分に攪拌した。生成物を水とエタノールで数回洗浄して、真空チャンバー中で一晩乾燥した。

[0060] このようにして作製したAu微粒子／BNNSの構造評価をXRDで行った結果は図7と同じであることを確認した（そのため、その結果を図7で代用する。）。図7の結果から、当初のBNNS上には存在していなかったAuが、上述の処理後には担持されていることが確認できた。

[0061] 更に、BNNS及びAu微粒子／BNNSをTEM及びHRTEMで観察した結果は図8と同じであることを確認した（そのため、その結果を図8で代用する。）。図8（a）、（b）及び（c）のBNNSには見られない微粒子が、上記Au修飾後のAu微粒子／BNNSについてのTEM像、HRTEM像である図8（d）、（e）、（f）では10nm前後のサイズの微粒子がBNNS表面に担持されていることが確認できる。

[0062] このAu微粒子／BNNSを上述のBNNS／Au電極と同じAu基板上に担持させた電極（Au微粒子／BNNS／Au電極、またはAu－BNNS／Au電極）を作製した。その作製方法を以下に示す。

[0063] Au微粒子／BNNS／Au電極の作製に当たっては、先ず1mlのIPA中に3mgのAu微粒子／BNNSを分散させて、5分間超音波処理し、その後1500rpmで1時間遠心分離を行った。遠心分離結果の上澄みのうちの上側3／4をスピコート液に使用するために取り出した。このスピコート液をAu基板上にスピコートした。具体的には、最初500rpmで90秒間、次に2000rpmで3分間回転させた。これを熱風炉中において100℃で約30分間乾燥させて、Au微粒子／BNNS／Au電極を得た。

[0064] [実施例6：他の電極の作製]

更に、同じAu微粒子／BNNSをPt電極上に担持させた電極（Au微粒子／BNNS／Pt電極またはAu－BNNS／Pt電極）、Au微粒子

の代わりにNi微粒子を使用したNi微粒子/BNNS/Au電極（Ni-BNNS/Au電極）及びNi微粒子/BNNS/Pt電極（Ni-BNNS/Pt電極）、更に基板をNiに変えたAu微粒子/BNNS/Ni電極（Au-BNNS/Ni電極）、このAu微粒子もNi微粒子に変えたNi微粒子/BNNS/Ni電極（Ni-BNNS/Ni電極）も作製した。これに加えて、比較用としてAuの地肌のままの電極（Au電極）、Ptの地肌のままの電極（Pt電極）及びNiの地肌のままの電極（Ni電極）も作成した。

[0065] ここで、Ni微粒子/BNNSは以下のようにして作製した。

[0066] 先ず、[実施例5：Au微粒子担持BNナノシートを担持させたAu電極の作製]の項と同じ方法を用いてBNNSを作製した。次に、3時間の超音波処理により、20mgのBNNSを60mlのIPAに分散した。次に、4mlの10mM濃度のNiCl溶液（IPA）を投入して室温で約30分間十分に攪拌した。次に2mlの50mM濃度のNaBH₄溶液（IPA：H₂O＝4：1の溶液を溶媒として使用）をゆっくりと投入して、室温で約4時間十分に攪拌した。生成物を水とエタノールで数回洗浄して、真空チャンバー中で一晩乾燥した。

[0067] このようにして作製したNi微粒子/BNNSを[実施例5：Au微粒子担持BNナノシートを担持させたAu電極の作製]の項と同様な方法でAu電極、Pt電極及びNi電極上に担持させることにより、それぞれNi微粒子/BNNS/Au電極、Ni微粒子/BNNS/Pt電極及びNi微粒子/BNNS/Ni電極を作製した。また、Au微粒子/BNNS/Ni電極も、先に作製したAu微粒子/BNNSを上と同様な方法でNi電極上に担持させることで作製した。

[0068] [HER特性の測定]

このようにして作製したBNNS/Au電極、Au微粒子/BNNS/Au電極、Ni微粒子/BNNS/Au電極、BNNS/Pt電極、Au微粒子/BNNS/Pt電極、Ni微粒子/BNNS/Pt電極、BNNS/N

i 電極、Au 微粒子/BNNs/Ni 電極及びNi 微粒子/BNNs/Ni 電極並びに比較対象としてのAu 電極、Pt 電極及びNi 電極のHER 特性を、回転電極電気化学セルを使用して回転電極法により測定した。使用した回転電極電気化学セルの構成を概念的に示す図は、先述の図4 と同じである。回転電極法を用いることで、電極表面への物質移動を制御し、電荷移動反応を再現性よく定量的に解析することが可能となる。図4 において、測定対象の上記電極の一つを作用極（WE）として取り付けた。電解液として水素を飽和させた0.5 Mの硫酸を使用した。なお、ここで特定の電解液を挙げたが、これは単なる例示であり、電気伝導性があれば、電解質の種類も濃度も特に問わない。また、参照極（RE）としては飽和NaCl 銀/塩化銀電極を使用した。対極（CE）として白金ワイヤを使用した。電位掃引速度を0.1 mV/秒とし、電極は回転させずに測定を行った。

[0069] 図13 には、上記実施例の電極触媒中で基板としてAu を使用しているもの、すなわちBNNs/Au 電極、Au-BNNs/Au 電極及びNi-BNNs/Au 電極について、上で示した装置及び測定条件を用いて得られた線形走査ボルタモグラムを示した。更に、比較のため、Au 電極及びPt 電極について同じ測定を行った結果も図13 に示す。図13 の結果から、Pt 基板が最も高いHER 活性を示すものの、Au 基板を使用した実施例は比較例であるAu 基板よりもかなり高いHER 活性を示し、そのうちでもAu-BNNs/Au 電極及びBNNs/Au 電極はPt 電極にかなり近いHER 活性を示すことが判った。

[0070] 図14 には、上記実施例の電極触媒中で基板としてPt を使用しているもの、すなわちBNNs/Pt 電極、Au-BNNs/Pt 電極及びNi-BNNs/Pt 電極について、上で示した装置及び測定条件を用いて得られた線形走査ボルタモグラムを示した。更に、比較のため、Au 電極、Pt 電極及びNi 電極について同じ測定を行った結果も図14 に示す。図14 から、本発明の実施例であるAu-BNNs/Pt 電極及びNi-BNNs/Pt 電極は、比較例であるPt 電極よりも更に高いHER 活性を示すことが判つ

た。これは、これらの実施例に示される電極を使用すれば、従来のPt電極に比べてPtの使用量を低減できることを意味する。

[0071] 図15には、上記実施例の電極触媒中で基板としてNiを使用しているもの、すなわちBNNS/Ni電極、Au-BNNS/Ni電極及びNi-BNNS/Ni電極について、上で示した装置及び測定条件を用いて得られた線形走査ボルタモグラムの示した。更に、比較のため、Pt電極及びNi電極について同じ測定を行った結果も図15に示す。図15から、基板としてNiを使用した場合でも、BNNSを基板上に担持させることによってHER活性が向上し、特にAu微粒子を担持させたBNNSを使用した場合にはその効果が更に大きくなることが判った。

[0072] 図16に、実施例中のBNNS/Au電極、Au-BNNS/Au電極、Ni-BNNS/Au電極、BNNS/Pt電極及びAu-BNNS/Pt電極を使用した場合のHER特性の測定結果に基づくTafelプロットを示す。図16には更に比較のためにAu基板（Au電極）、Pt基板（Pt電極）及びNi基板（Ni電極）だけの場合のTafelプロットも示す。ここでプロットが右上にあるほどHER特定が良いことを示している。図16から、BNNSを担持させることによりHER活性が向上すること、特にBNNSとしてAu微粒子を担持させたものを使用した場合にその効果が特に大きくなることが判った。

[0073] このようにして作製されたHER用電極のHOR活性を調べた。図17は実施例中のBNNS/Au電極、Au-BNNS/Au電極、BNNS/Pt電極及びAu-BNNS/Pt電極、並びに比較対象としてのAu基板（Au電極）及びPt基板（Pt電極）だけの線形走査ボルタモグラムを示す。図17で電流密度が正の側がHORを、また負の側がHERを示す。多くの触媒はある反応に対して触媒活性があればその逆反応にも同様に触媒活性を示す。しかしながら、図17からわかるように、Au基板を使用した電極触媒であるBNNS/Au電極及びAu-BNNS/Au電極は、高いHER活性を示すにもかかわらず、HOR活性を示さないことが判った。これに

対してPt電極、BNNS/Pt電極及びAu-BNNS/Pt電極ではHER活性とHOR活性の両方が高かった。そのため、HER活性のみを示す電極触媒を使用することによって、HERにより発生した水素が逆反応であるHORで消費されることで水素の収率が低下するという問題を回避することもできる。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、白金を使用することなく、ORR活性が良好な酸素還元電極触媒及び酸素極が得られるため、燃料電池の一層の普及に大いに貢献するものと期待される。

さらに、白金を使用しないかあるいは使用してもその使用量を低減できるHER用電極触媒を提供でき、また基板材料を適宜選択することでHOR活性を示さないようにすることができるため、水素発生分野への利用が大いに期待できる。

請求の範囲

- [請求項1] Au、Ni、Pd及びPtよりなる群から選択された少なくとも一の金属の表面上に窒化ホウ素ナノシートを担持させた、酸素還元電極触媒。
- [請求項2] 前記窒化ホウ素ナノシートは元素周期表の8～11族の元素からなる群から選択された少なくとも一の金属の微粒子を担持している、請求項1に記載の酸素還元電極触媒。
- [請求項3] 前記窒化ホウ素ナノシートは前記Au、Ni、Pd及びPtよりなる群から選択された少なくとも一の金属の表面の一部を覆っている、請求項1または2に記載の酸素還元電極触媒。
- [請求項4] 請求項1～3の何れかに記載の酸素還元電極触媒に担持する窒化ホウ素ナノシートの大きさが、電極での酸素還元反応による過酸化水素の生成に対する選択性を抑制する大きさである、酸素還元電極触媒。
- [請求項5] ガラス状炭素の表面上に、元素周期表の8～11族の元素からなる群から選択された少なくとも一の金属の微粒子を担持している窒化ホウ素ナノシートを担持させた、酸素還元電極触媒。
- [請求項6] 前記窒化ホウ素ナノシートに担持されている金属の微粒子がAuである、請求項5に記載の酸素還元電極触媒。
- [請求項7] 請求項1～6の何れかに記載の酸素還元電極触媒を用いた酸素極。
- [請求項8] 請求項7に記載の酸素極を備える燃料電池。
- [請求項9] 請求項1～3の何れかに記載の酸素還元電極触媒に担持する窒化ホウ素ナノシートの大きさを調整することによって、電極での酸素還元反応による過酸化水素の生成を抑制して酸素還元反応触媒活性を向上させる方法。
- [請求項10] Au、Ni、Pd及びPtよりなる群から選択された少なくとも一の金属の表面上に窒化ホウ素ナノシートを担持させた、水素発生反应用電極触媒。
- [請求項11] 前記窒化ホウ素ナノシートは元素周期表の8～11族の元素からなる

群から選択された少なくとも一の金属の微粒子を担持している、請求項 10 に記載の水素発生反応用電極触媒。

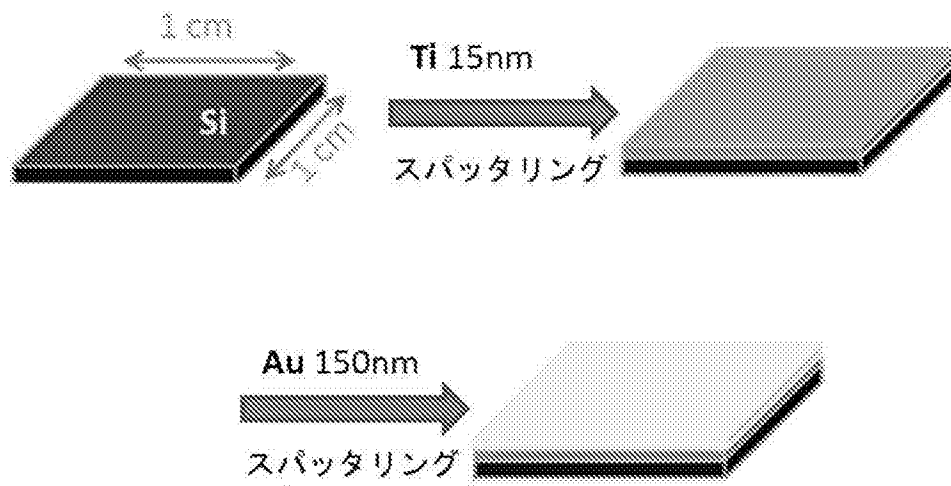
[請求項12] 前記窒化ホウ素ナノシートは前記 Au、Ni、Pd 及び Pt よりなる群から選択された少なくとも一の金属の表面の一部を覆っている、請求項 10 または 11 に記載の水素発生反応用電極触媒。

[請求項13] 前記窒化ホウ素ナノシートを表面上に担持する前記金属は Au である、請求項 10 ～ 12 の何れかに記載の水素発生反応用電極触媒。

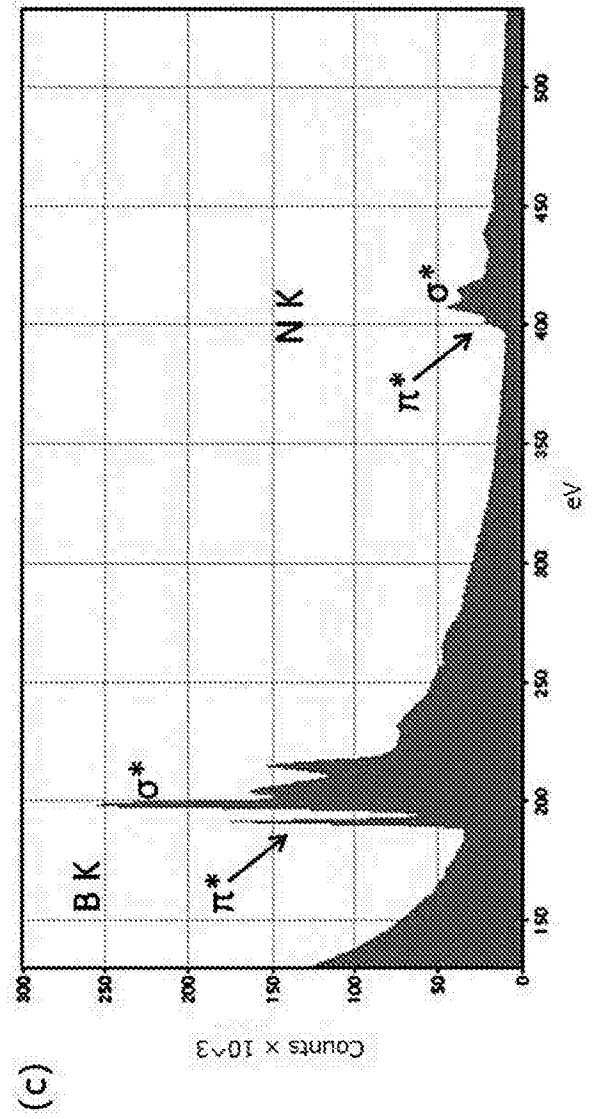
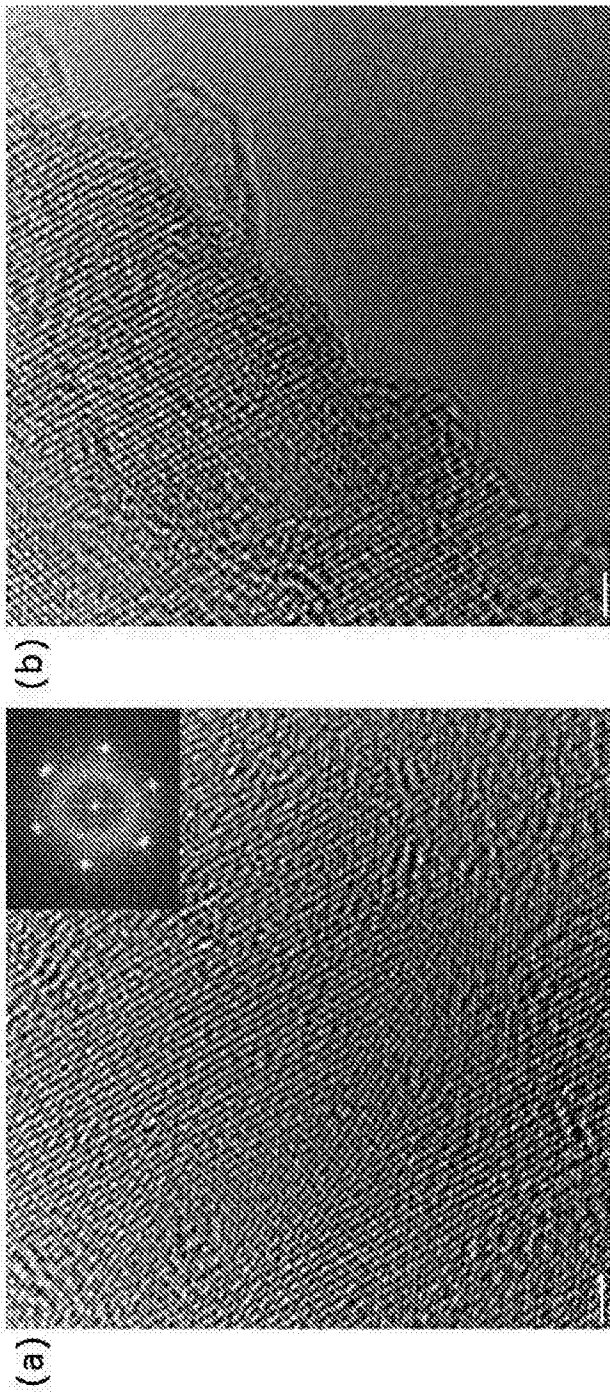
[請求項14] 請求項 10 ～ 13 の何れかの水素発生反応用電極触媒を用いた水素発生電極。

[請求項15] 請求項 14 に記載の水素発生電極を備える水素発生装置。

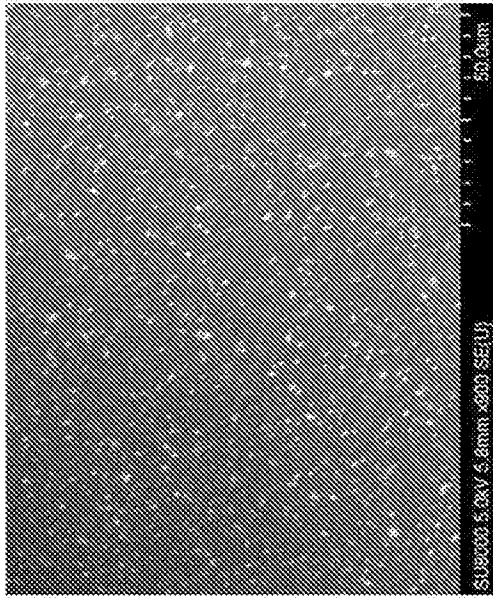
[図1]



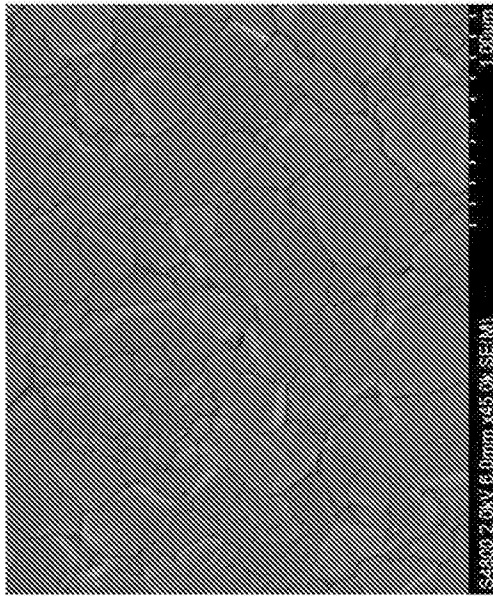
[図2]



[図3]



(b)

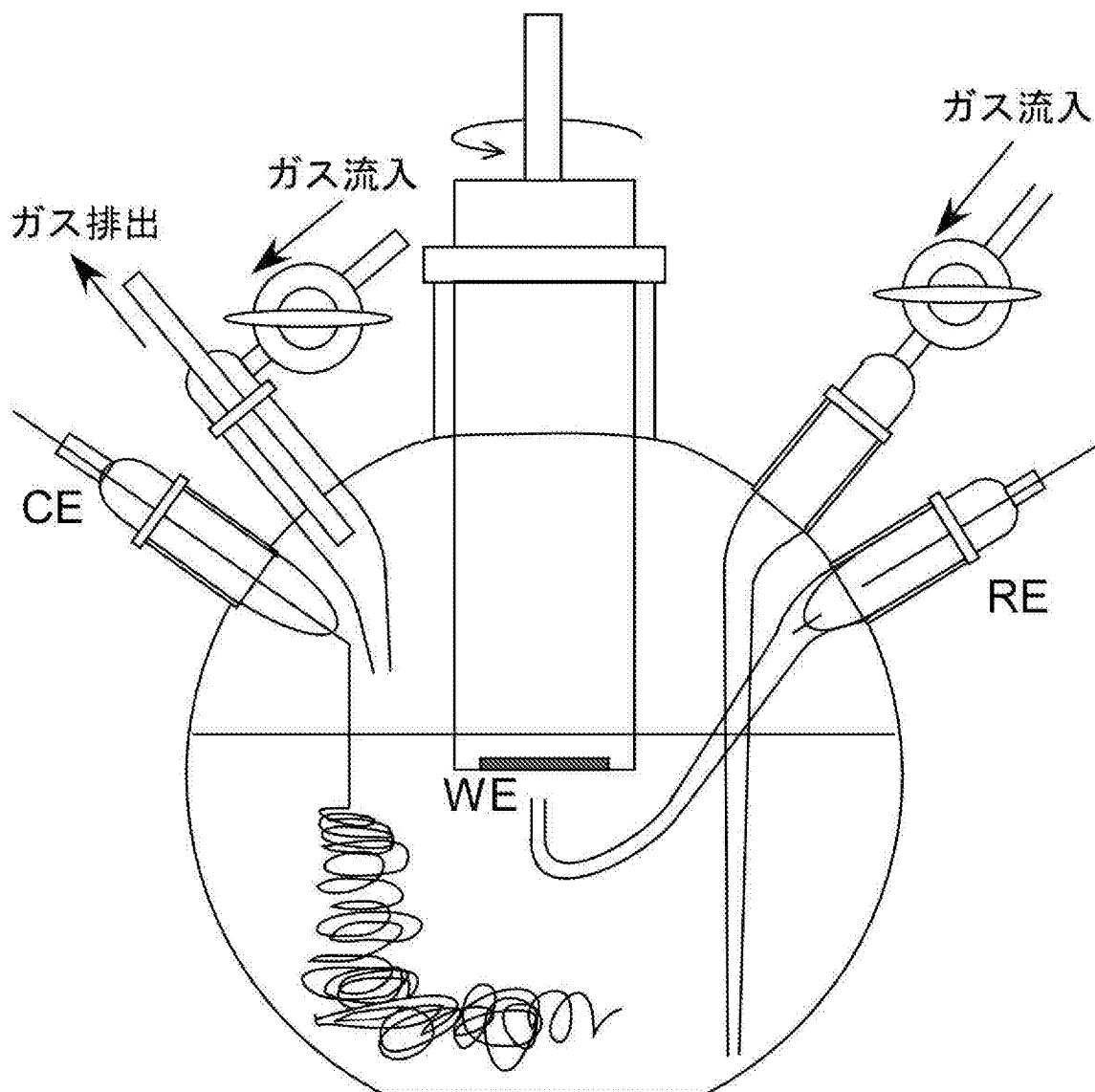


(a)

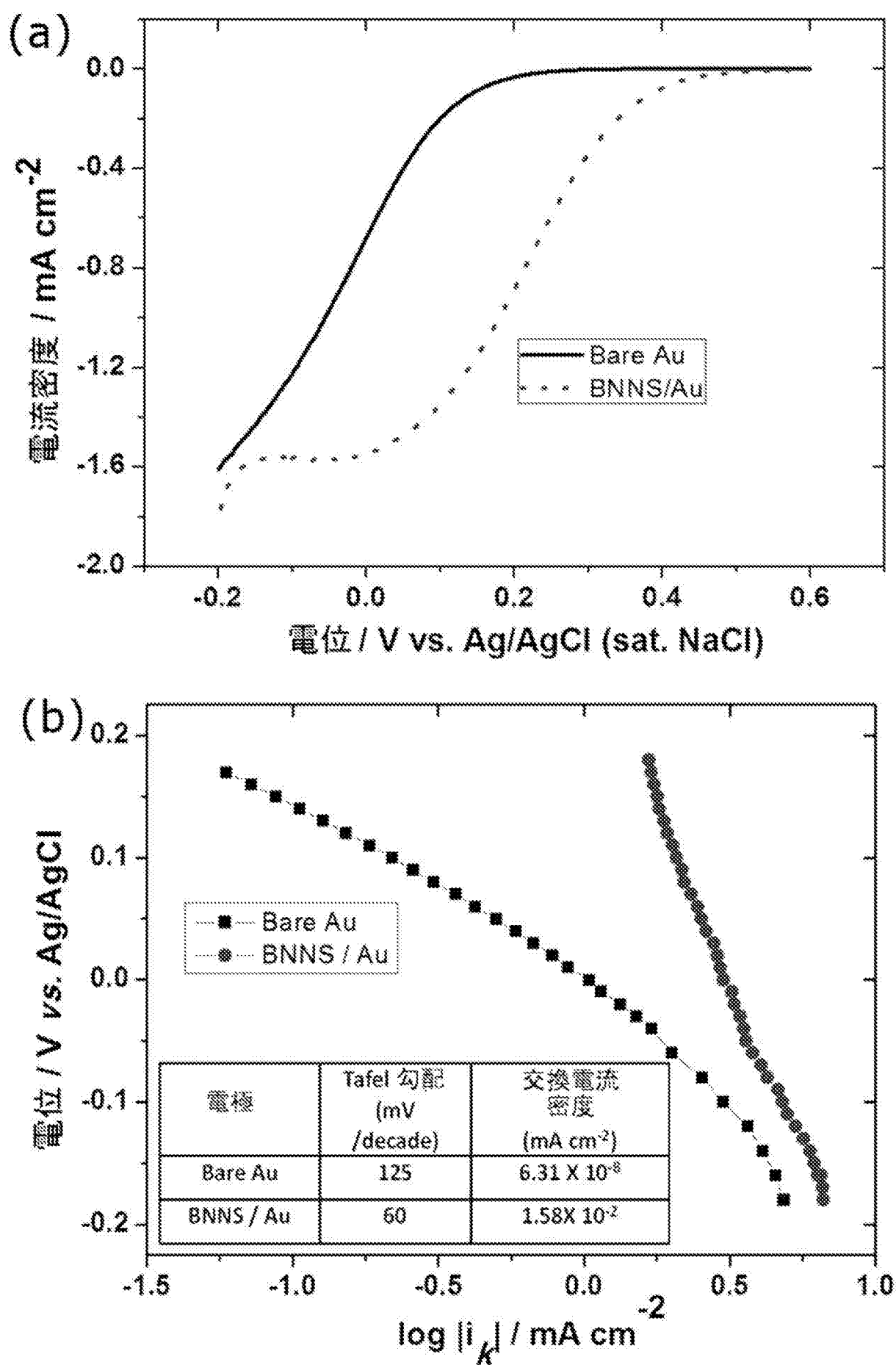


(c)

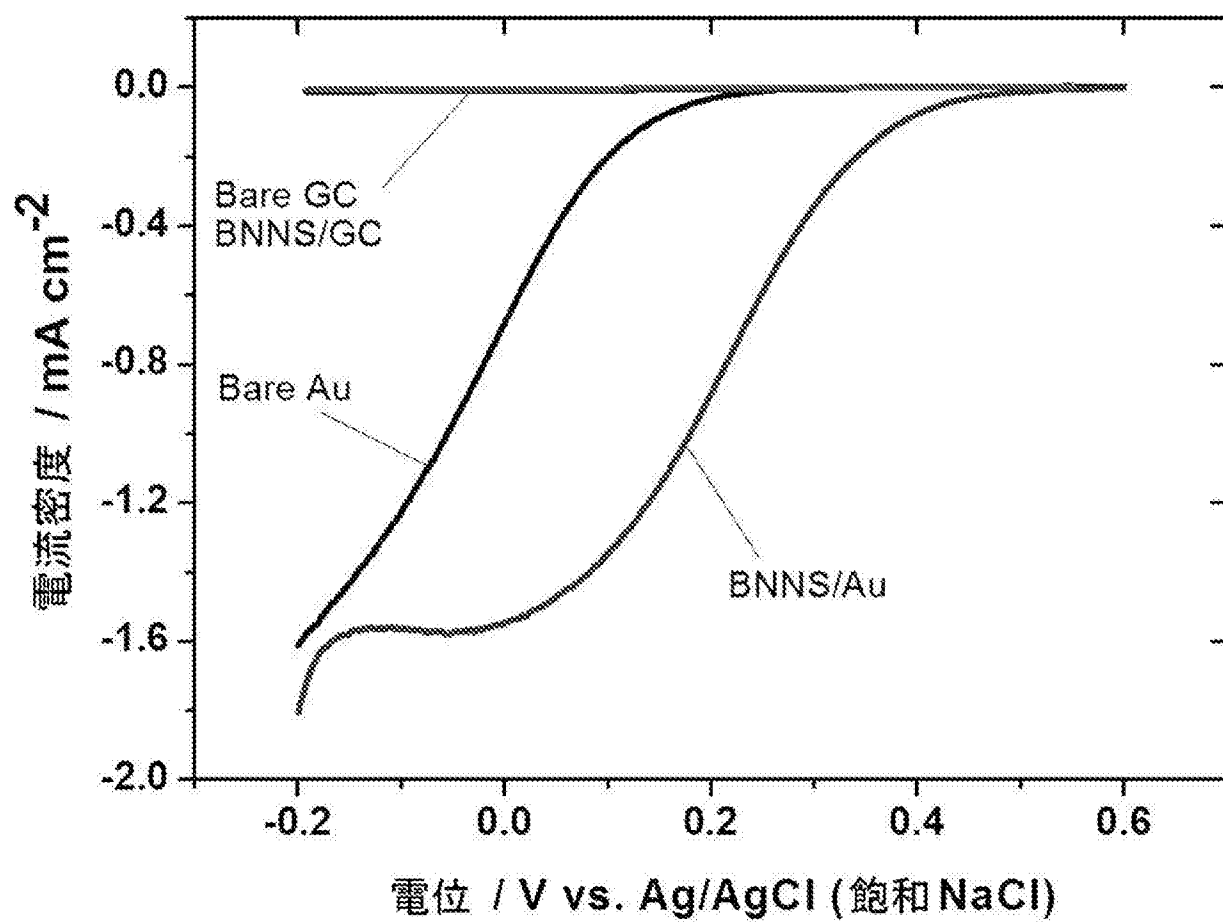
[図4]



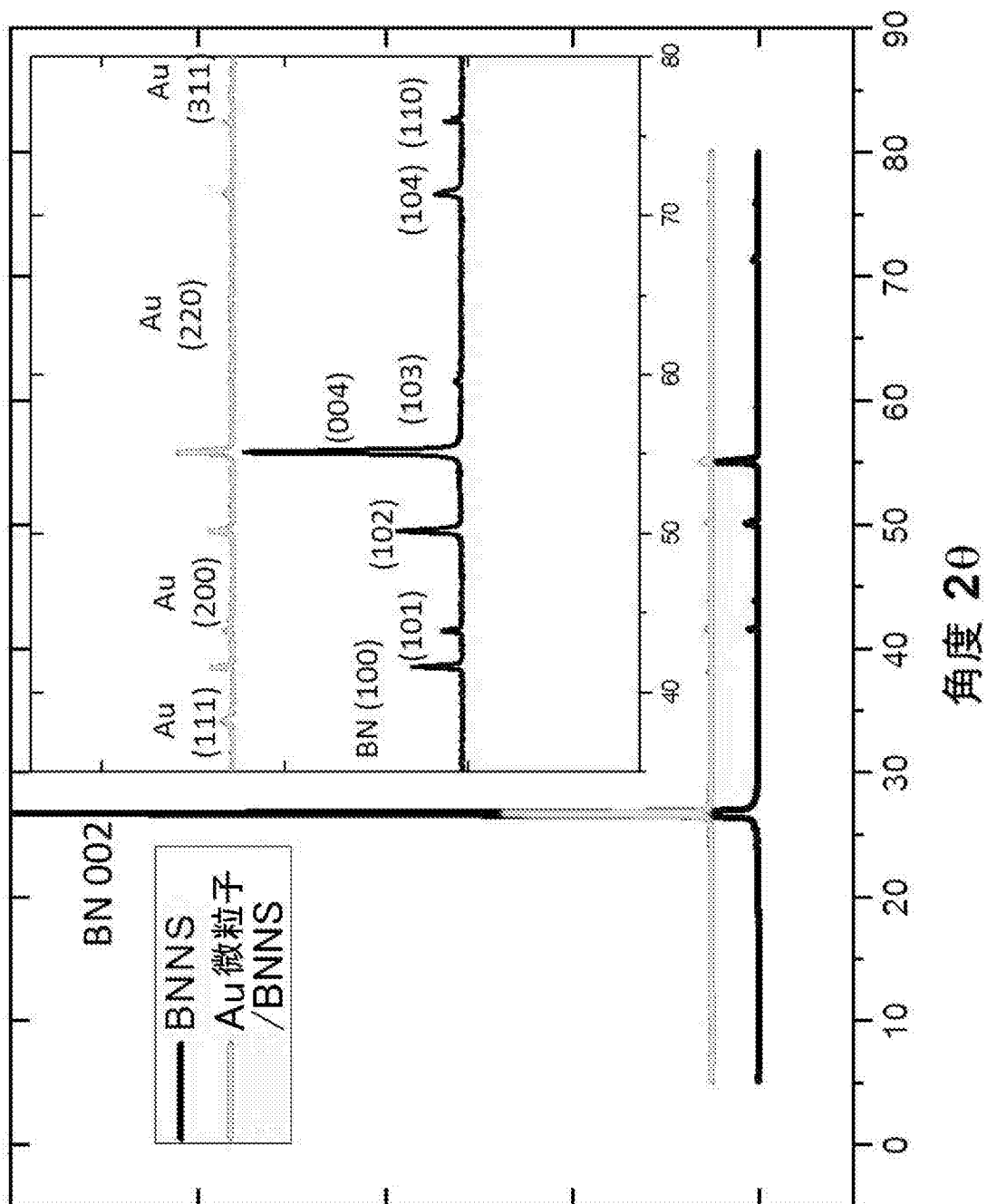
[図5]



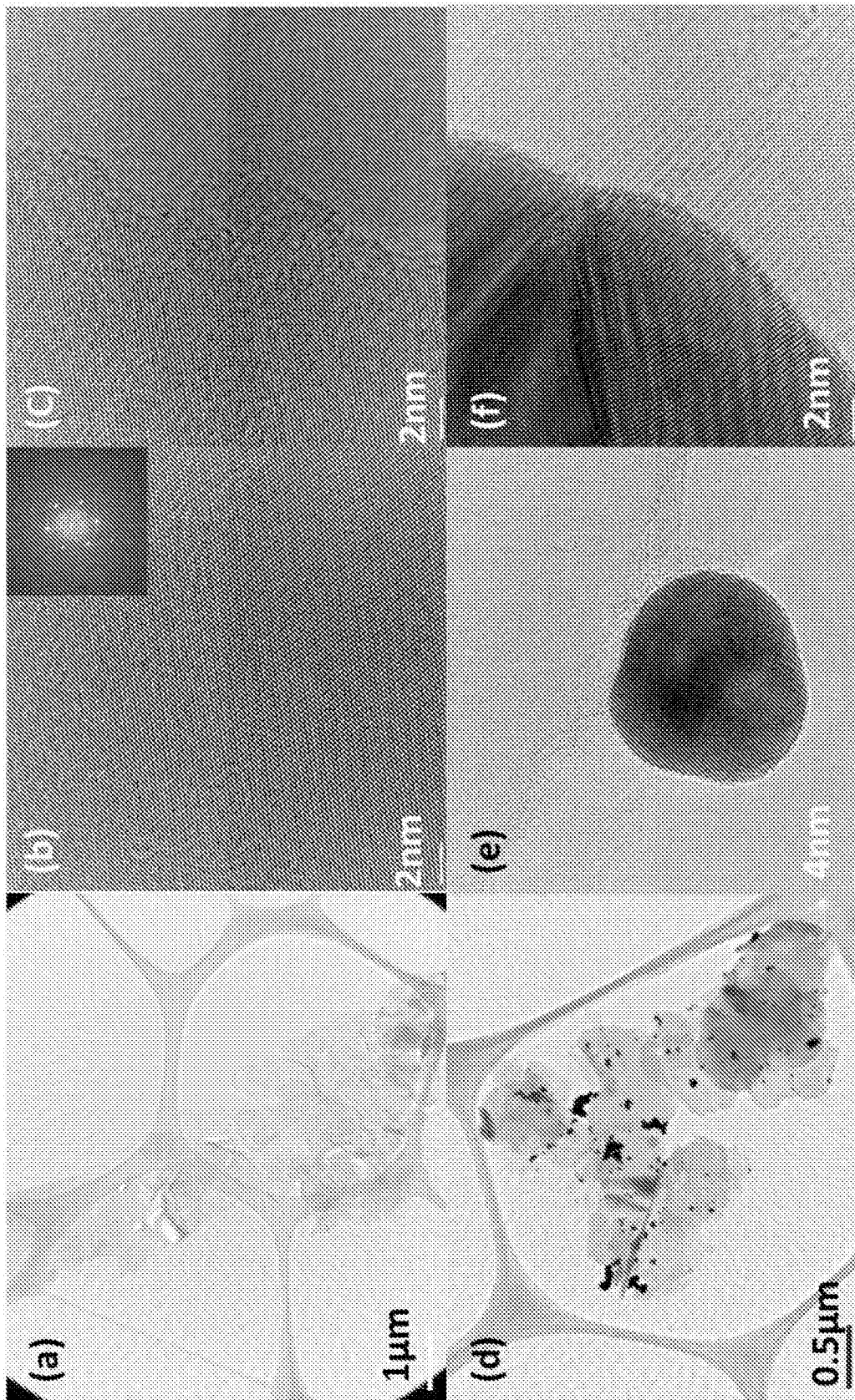
[図6]



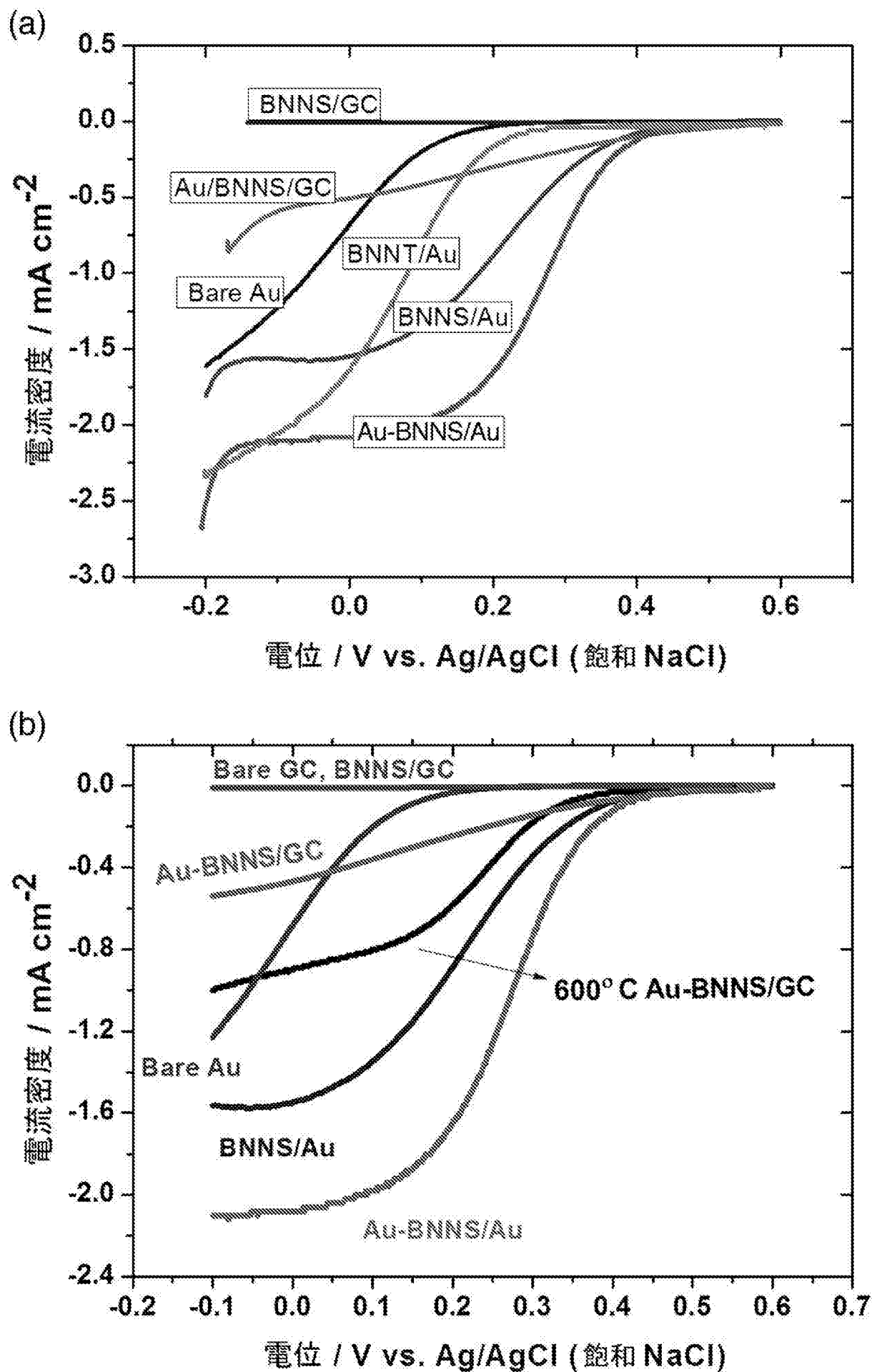
[図7]



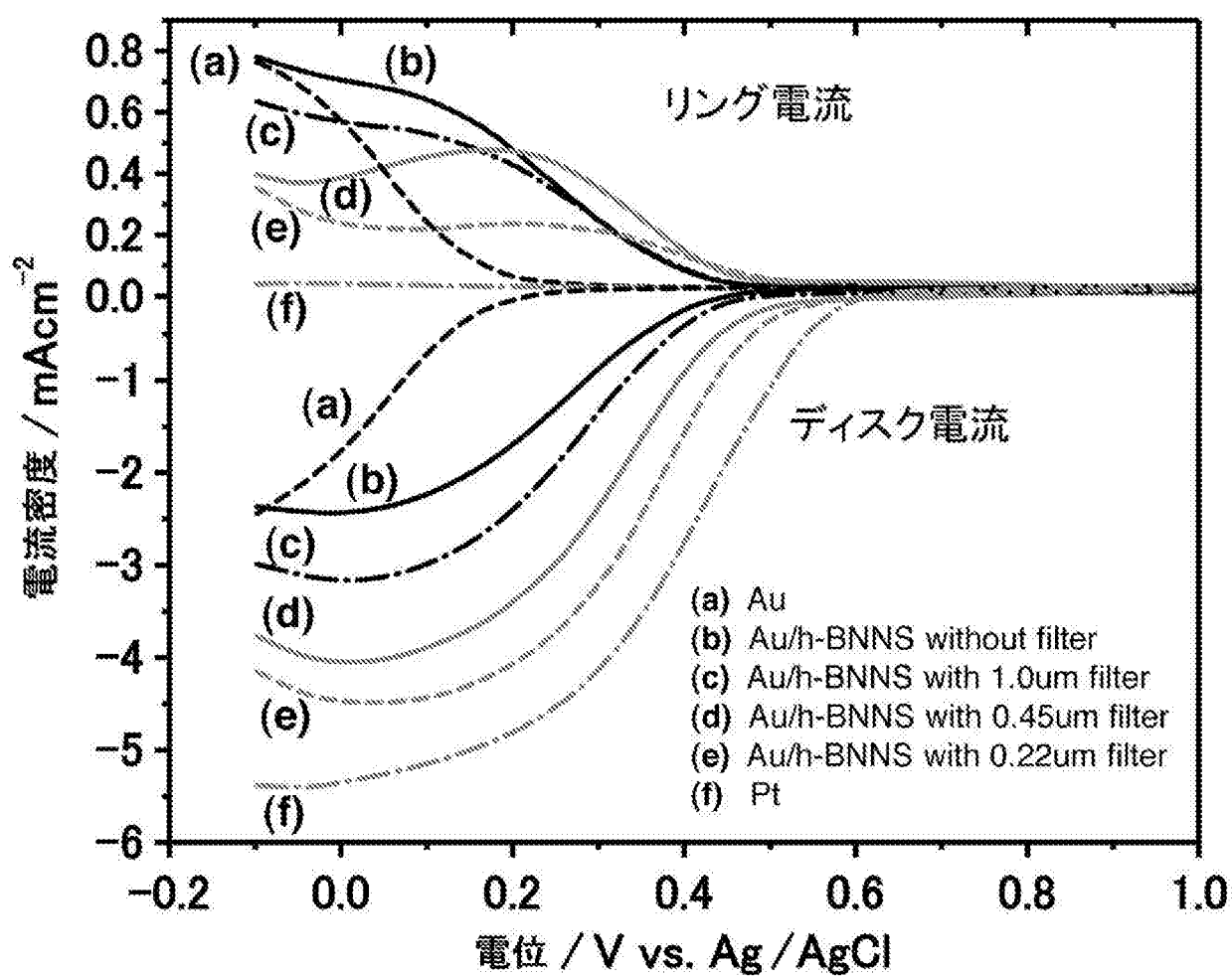
[図8]



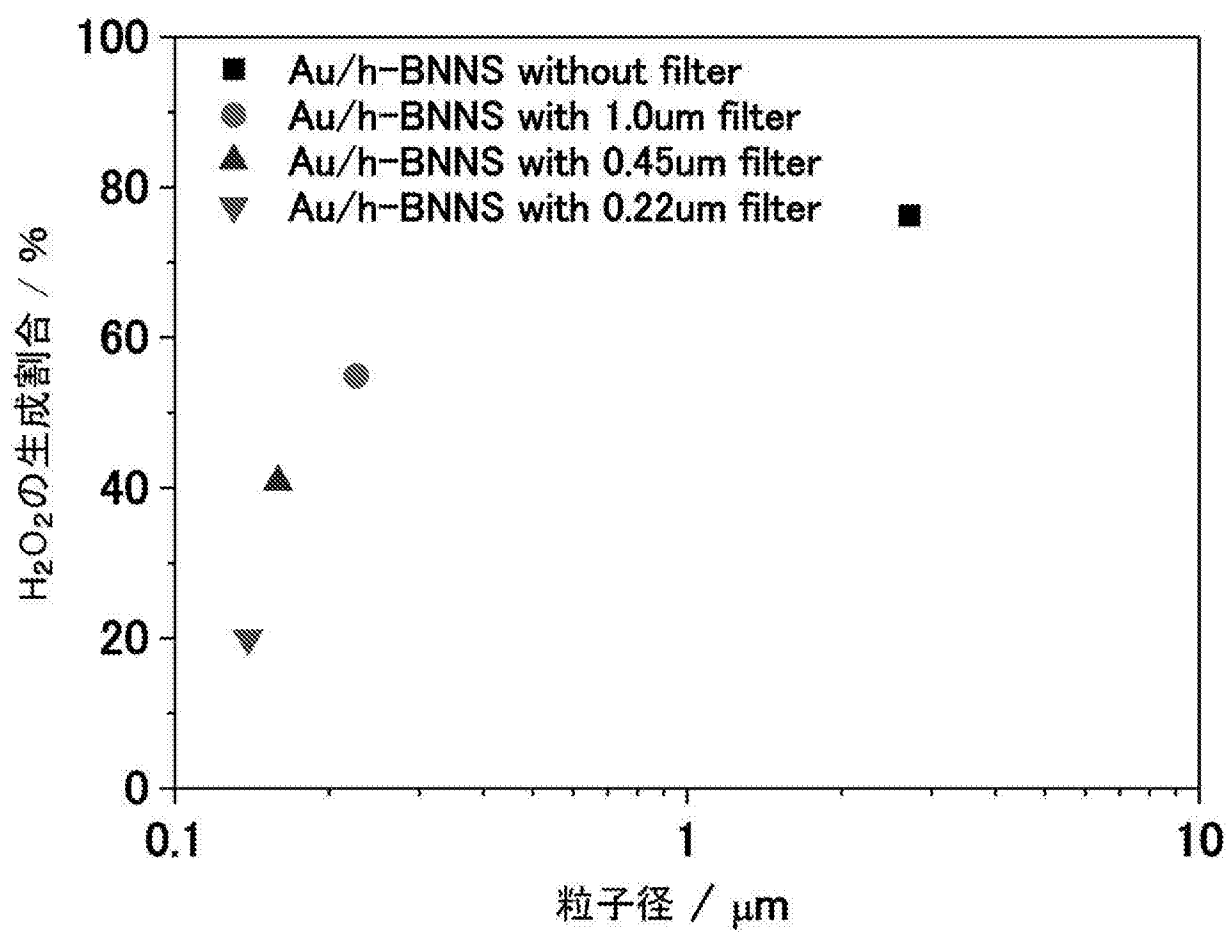
[図9]



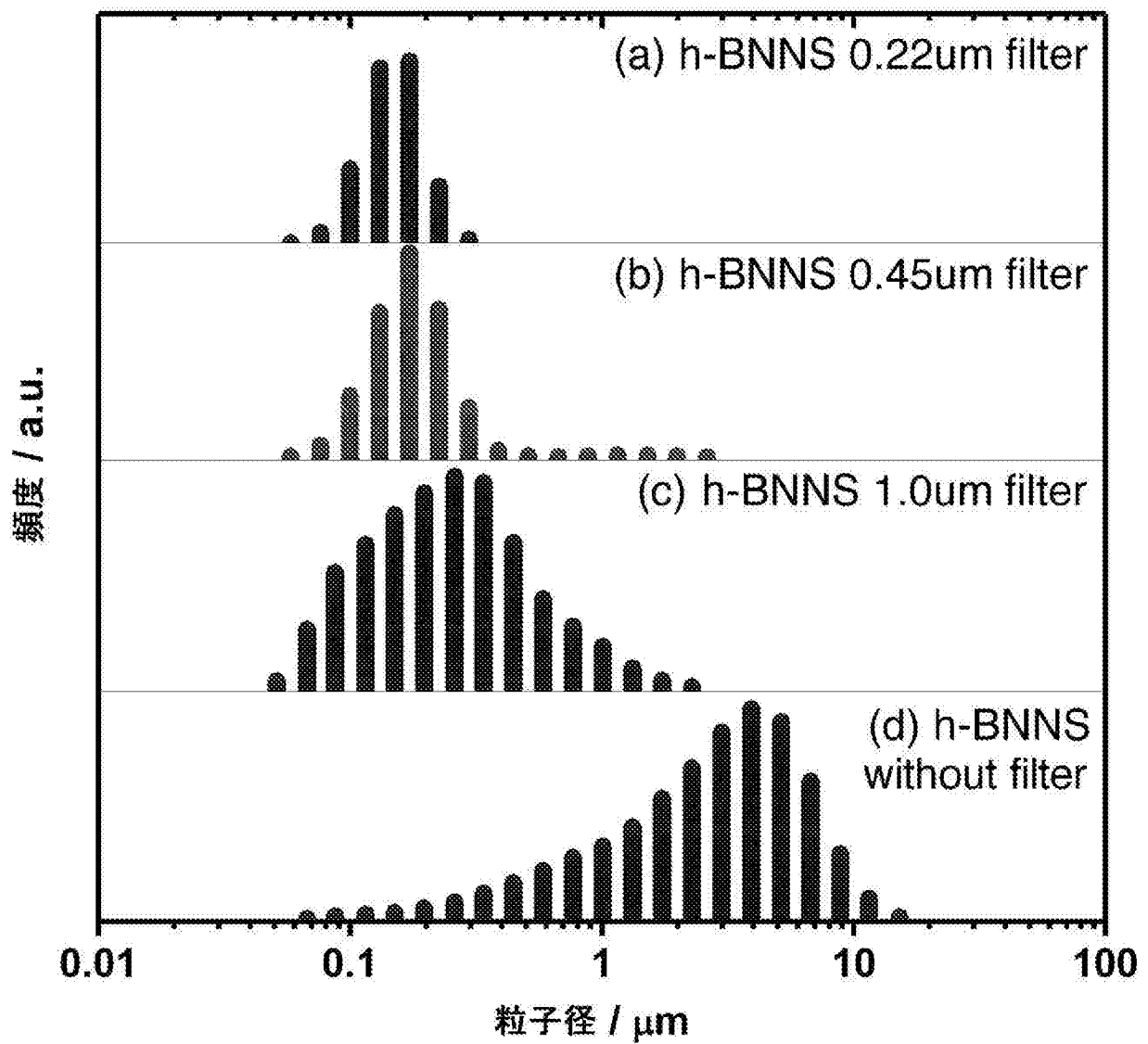
[図10]



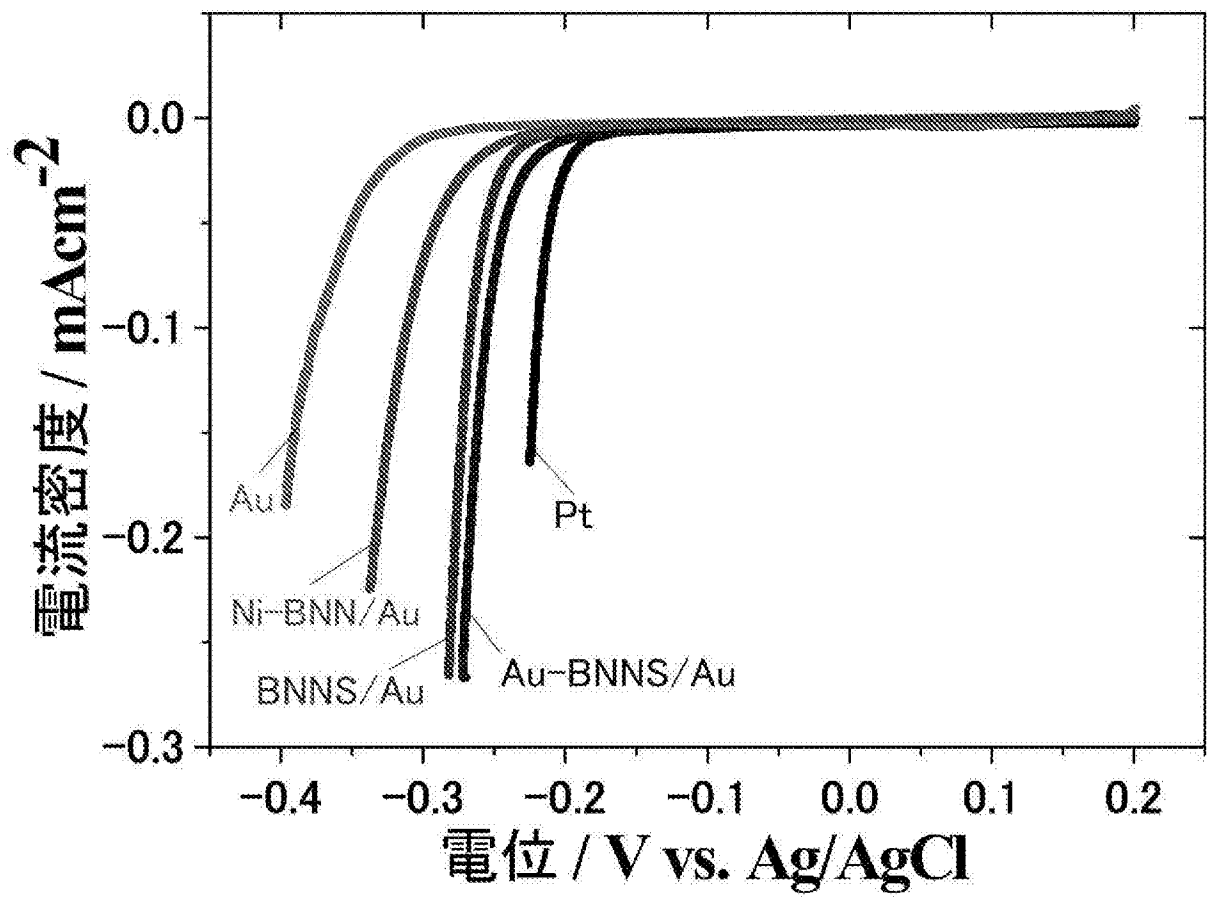
[図11]



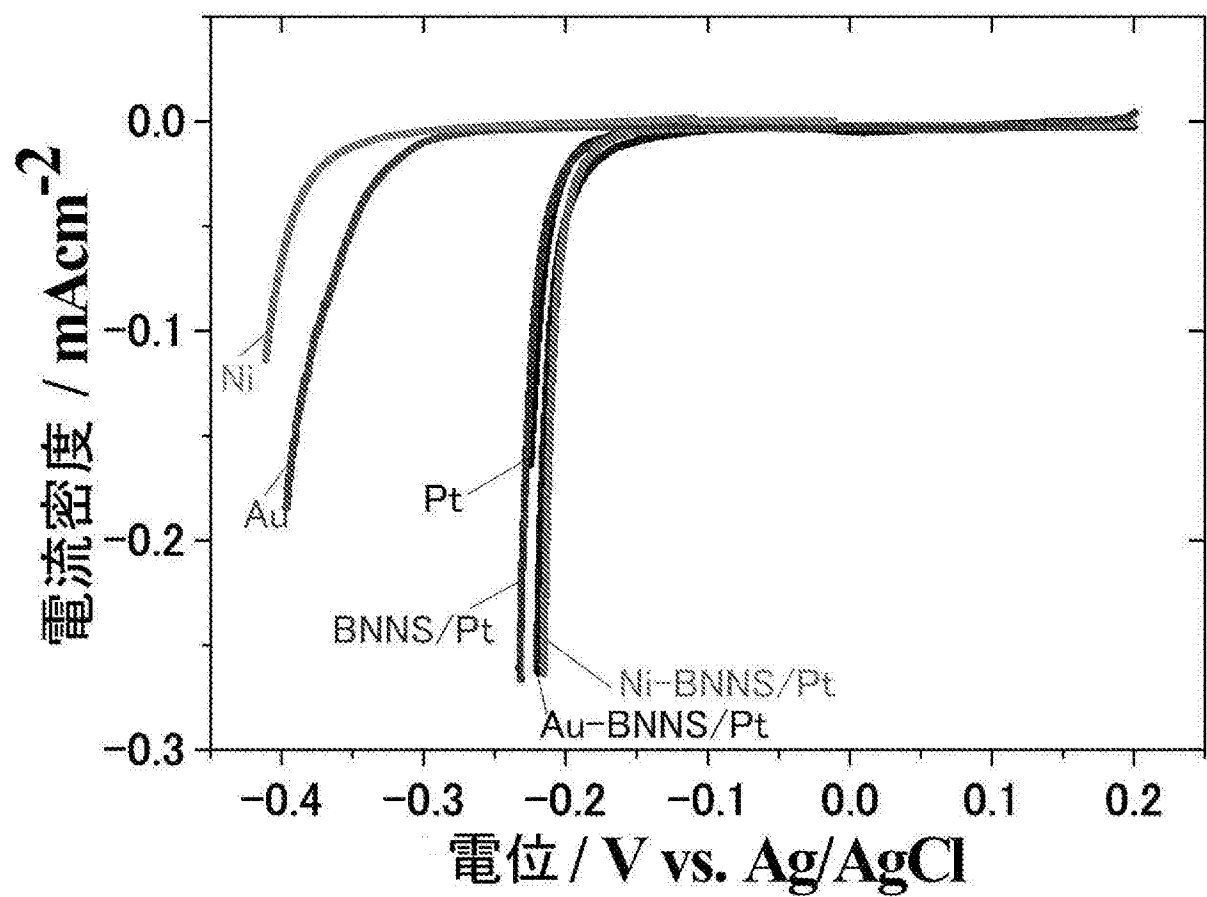
[図12]



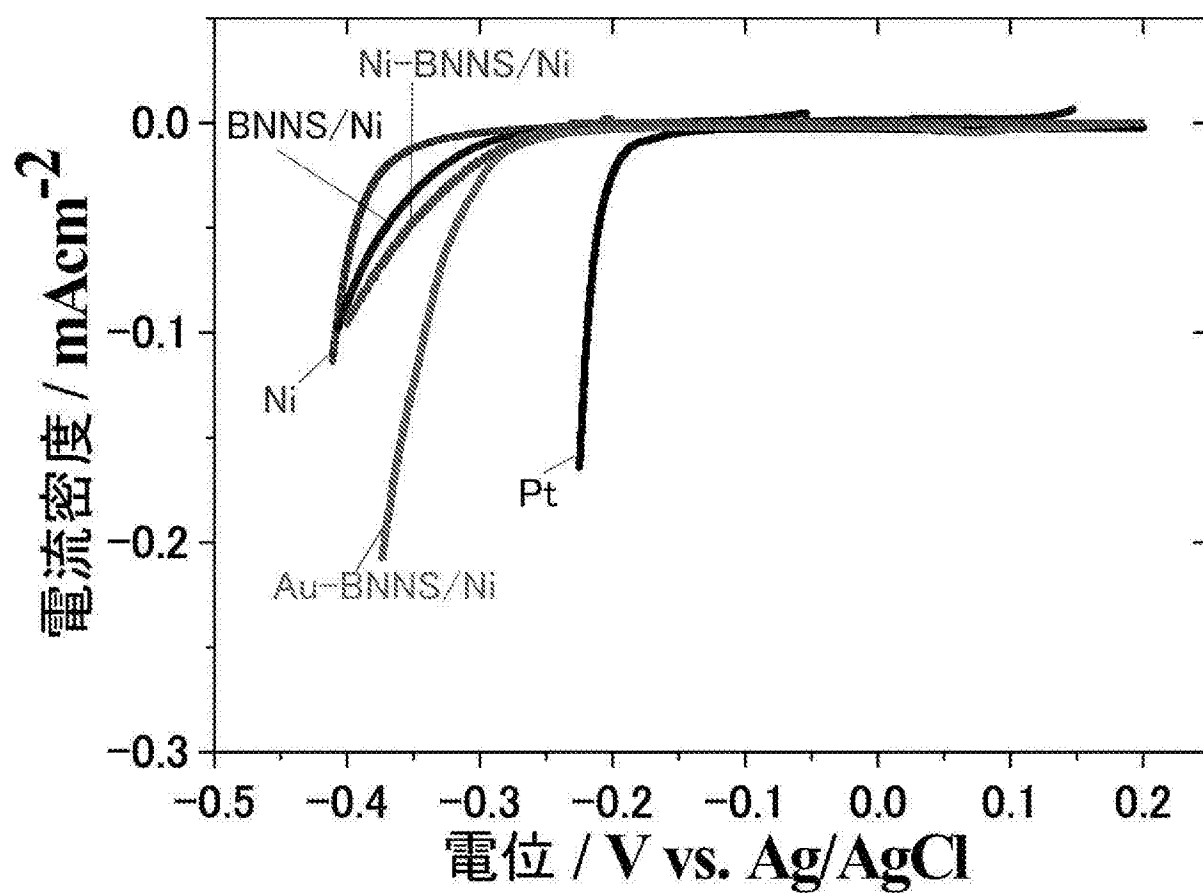
[図13]



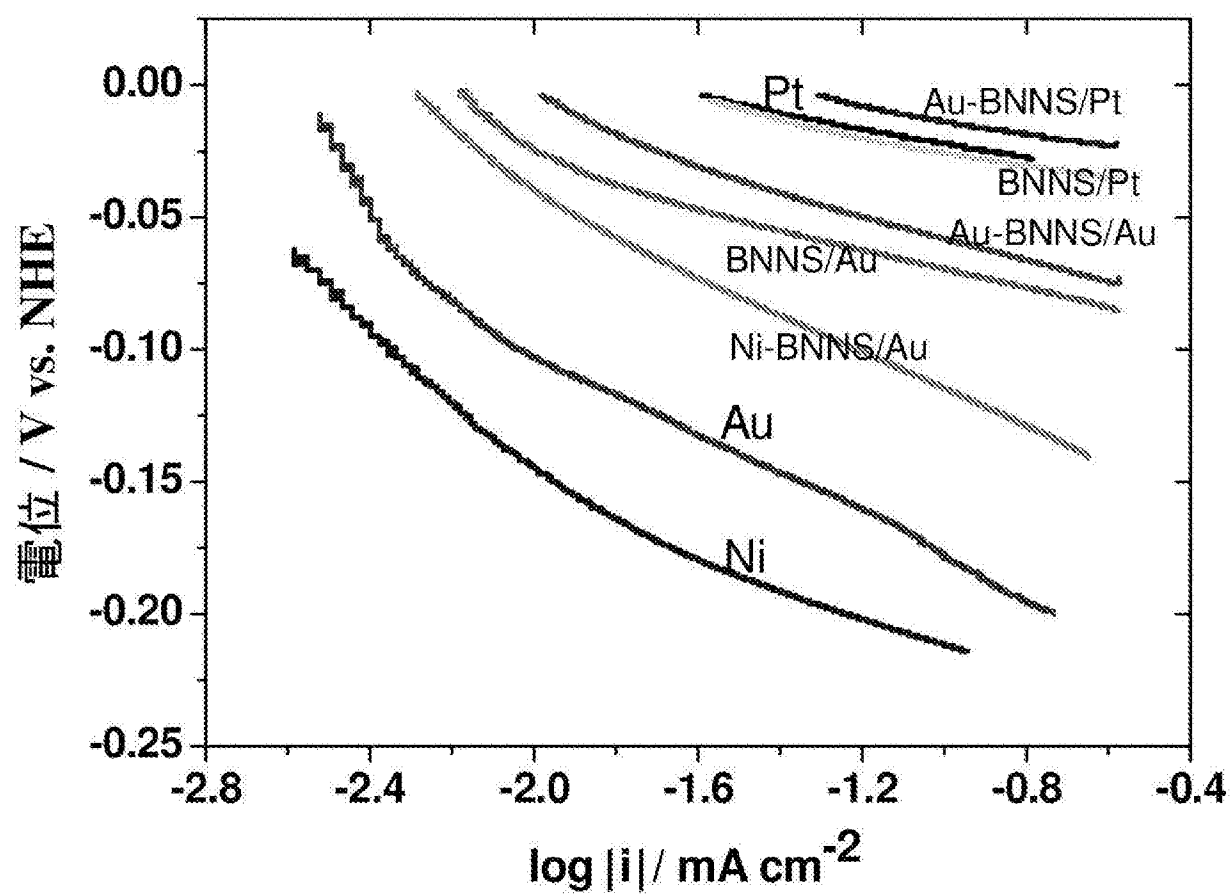
[図14]



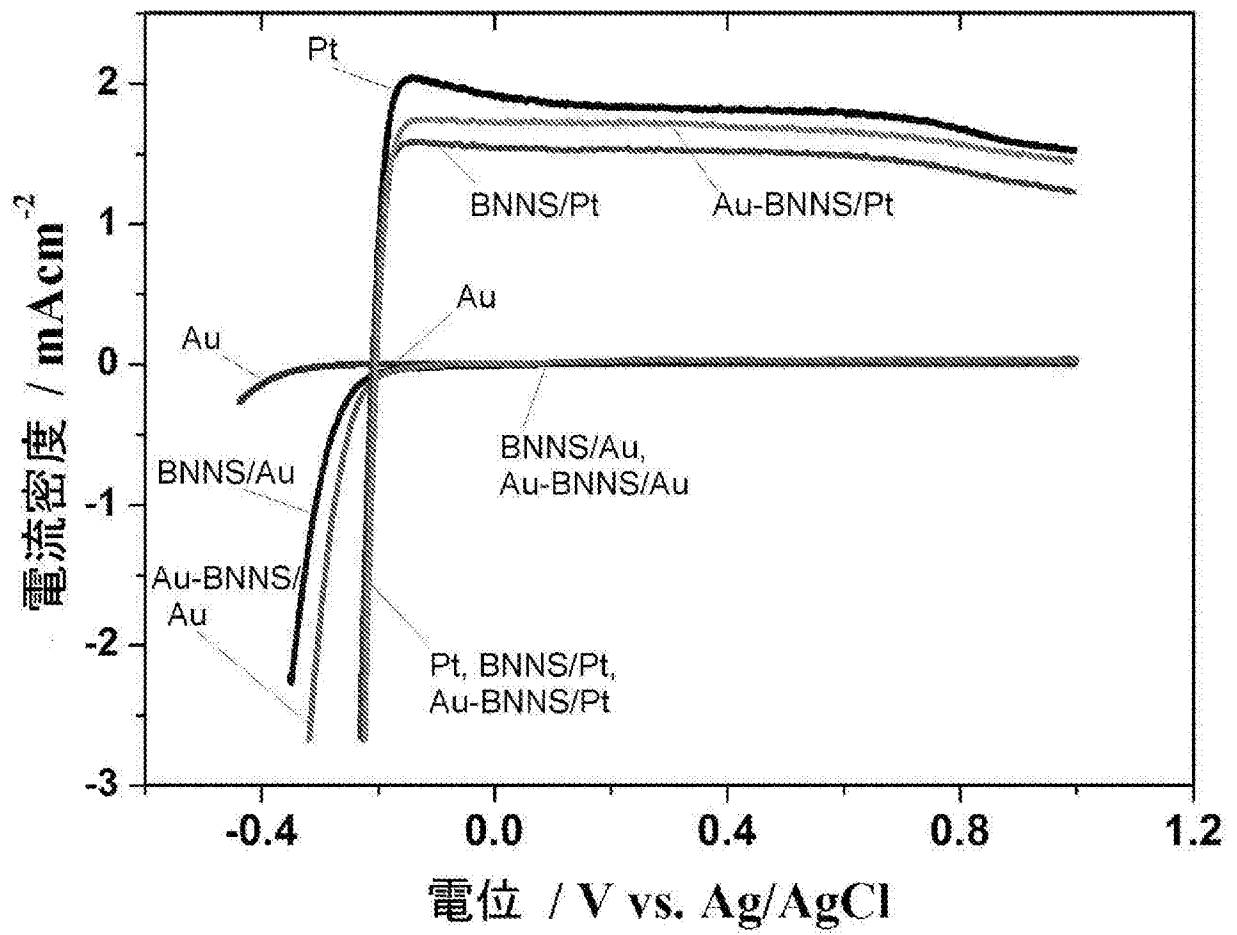
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/90(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/90, B01J27/24, B01J35/02, H01M4/92

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-230415 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 14 November 2013 (14.11.2013), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2011-79715 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 21 April 2011 (21.04.2011), entire text & US 2011/0086965 A1	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 February 2015 (13.02.15)

Date of mailing of the international search report
24 February 2015 (24.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080923

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-311223 A (Tokyo University of Science), 25 December 2008 (25.12.2008), claim 1; paragraph [0001] (Family: none)	1-15
A	JP 2013-58429 A (Shinshu University), 28 March 2013 (28.03.2013), claims 1 to 4 (Family: none)	1-15
A	JP 2011-134477 A (Shinshu University), 07 July 2011 (07.07.2011), claims 1 to 10 (Family: none)	1-15
A	WO 2006/087928 A1 (University of Miyazaki), 24 August 2006 (24.08.2006), entire text & JP 2006-228450 A	1-15
A	CN 103203462 A (Shanghai University), 17 July 2013 (17.07.2013), Background Art (Family: none)	1-15
A	CN 102976295 A (Shandong University), 20 March 2013 (20.03.2013), abstract; Background Art (Family: none)	1-15
A	CN 103130236 A (Harbin Institute of Technology), 05 June 2013 (05.06.2013), Background Art (Family: none)	1-15
A	Yoshio BANDO, Chunyi Zhi, Dmitri Golberg, "Synthesis and Property of BN Nanotubes and Nanosheets", Journal of the Surface Science Society of Japan, 2012, vol.33, no.10, pages 569 to 574	1-15
A	Andrey Lyalin, Akira Nakayama, Kohei Uosaki and Tetsuya Taketsugu, Theoretical predictions for hexagonal BN based nanomaterials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, Phys. Chem. Chem. Phys, 2012.12.17, Vol.15, pp.2809-2820	1-15
A	Andrey Lyalin, Akira Nakayama, Kohei Uosaki, and Tetsuya Taketsugu, Functionalization of Monolayer h-BN by a Metal Support for the Oxygen Reduction Reaction, J. Phys. Chem.C, 2013.09.17, Vol.117, pp.21359-21370	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080923

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Hiroaki Kuwahara, and Dimitri Golberg, Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties, Adv. Mater., 2009, Vol.21, pp.2889-2893	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/90(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/90, B01J27/24, B01J35/02, H01M4/92			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2013-230415 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2013. 11. 14, 全文（ファミリーなし）	1 - 1 5	
A	JP 2011-79715 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2011. 04. 21, 全文 & US 2011/0086965 A1	1 - 1 5	
A	JP 2008-311223 A（学校法人東京理科大学）2008. 12. 25, 請求項 1 , 段落 0001（ファミリーなし）	1 - 1 5	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 3 . 0 2 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 4 . 0 2 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 高木 康晴 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 2 7 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-58429 A (国立大学法人信州大学) 2013.03.28, 請求項 1-4 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2011-134477 A (国立大学法人信州大学) 2011.07.07, 請求項 1-10 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	WO 2006/087928 A1 (国立大学法人宮崎大学) 2006.08.24, 全文 & JP 2006-228450 A	1 - 1 5
A	CN 103203462 A (上海大学) 2013.07.17, 背景技術 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	CN 102976295 A (山東大学) 2013.03.20, 要約、背景技術 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	CN 103130236 A (哈爾濱工業大学) 2013.06.05, 背景技術 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	板東義雄, Chunyi Zhi, Dmitri Golberg, BNナノチューブ・ナノ シートの創製と機能発現, 表面科学, 2012, Vol.33, No.10, pp.569-574	1 - 1 5
A	Andrey Lyalin, Akira Nakayama, Kohei Uosaki and Tetsuya Taketsugu, Theoretical predictions for hexagonal BN based nanomaterials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, Phys. Chem. Chem. Phys, 2012.12.17, Vol.15, pp.2809-2820	1 - 1 5
A	Andrey Lyalin, Akira Nakayama, Kohei Uosaki, and Tetsuya Taketsugu, Functionalization of Monolayer h-BN by a Metal Support for the Oxygen Reduction Reaction, J. Phys. Chem.C, 2013.09.17, Vol.117, pp.21359-21370	1 - 1 5
A	Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Hiroaki Kuwahara, and Dimitri Golberg, Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties, Adv. Mater., 2009, Vol.21, pp.2889-2893	1 - 1 5