

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02141972.8

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1282269C

[22] 申请日 2002.8.29 [21] 申请号 02141972.8

[30] 优先权

[32] 2001.8.29 [33] JP [31] 2001-259283

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 外邨正 大坂武男

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱 丹

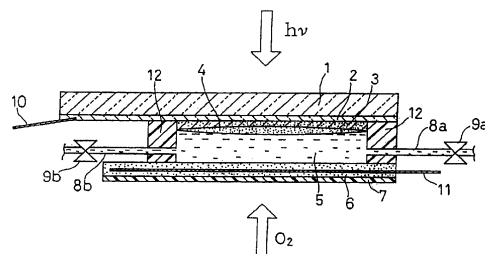
权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 5 页

[54] 发明名称

氧还原用复合电极

[57] 摘要

一种氧还原用复合电极，至少包括催化由氧的
电化学还原生成过氧化氢的双电子还原反应的电化
学催化剂 A 和催化分解所生成的过氧化氢并生成氧
的分解反应的催化剂 B，其特征在于所述复合电极
的电极电位为电化学催化剂 A 的氧还原电位，催化
剂 A 使由催化剂 B 分解过氧化氢而生成的氧发生双
电子还原反应，再生成过氧化氢。本发明中对于
氧的电化学还原，表观上可以以近 100% 的选择性
进行 4 电子还原反应。



1. 一种氧还原用复合电极，至少包括催化由氧的电化学还原生成过氧化氢的双电子还原反应的电化学催化剂A和催化分解所生成的过氧化氢并生成氧的分解反应的催化剂B，其特征在于所述复合电极的电极电位为电化学催化剂A的氧还原电位，催化剂A使由催化剂B分解过氧化氢而生成的氧发生双电子还原反应，再生成过氧化氢，并且其中电化学催化剂A和催化剂B负载在导电性基体上，催化剂B被电绝缘以便防止电子直接或通过导体在催化剂B及导电性基体或/和电化学催化剂A之间发生转移。

2. 根据权利要求1所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述电化学催化剂A为以 αLn 、其中n是配位基的配位数，表示的具有中心金属原子 α 和配位于该金属原子 α 的配位基L的金属配位化合物。

3. 根据权利要求2所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述金属配位化合物的配位基为含有氮原子的单啮或多啮配位基。

4. 根据权利要求3所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述配位基具有卟啉环或酞菁环。

5. 根据权利要求4所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述卟啉环或酞菁环具有聚合性取代基。

6. 根据权利要求1所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述催化剂B为过氧化氢分解酶或以 βO_x 、其中 β 为金属元素，x为由金属元素的化合价决定的氧原子数，表示的金属氧化物。

7. 根据权利要求6所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述金属氧化物为钙钛矿氧化物或以 MnO_y 、其中y是由锰的化合价决定的氧原子数，表示的锰氧化物。

8. 一种氧还原用复合电极，其特征在于至少包括从金属材料、碳材料、金属氧化物、以 αLn 、其中n是配位基的配位数，表示的具有中心金属原子 α 和配位于该金属原子 α 的配位基L的金属配位化合物中选择其中一种并催化由氧的电化学还原生成过氧化氢的双电子还原反应的电化学催化剂A及由过氧化氢分解酶或以 βO_x 、其中 β 为金属元素，x为由金属

元素的化合价决定的氧的原子数，表示的金属氧化物组成并催化分解由电催化剂A生成的过氧化氢生成氧的分解反应的催化剂B，并且其中电化学催化剂A和催化剂B负载在导电性基体上，催化剂B被电绝缘以便防止电子直接或通过导体在催化剂B及导电性基体或/和电化学催化剂A之间发生转移。

9. 根据权利要求8所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述电化学催化剂A兼作导电性基体。

10. 根据权利要求8所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述催化剂B分散于质子导电性聚合物中。

11. 根据权利要求8所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述电化学催化剂A为以 αL_n 、其中n是配位基的配位数，表示的具有中心金属原子为 α 和配位于该金属原子 α 的配位基L的金属配位化合物，所述金属配位化合物的配位基为含有氮原子的单啮或多啮配位基。

12. 根据权利要求11所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述配位基具有卟啉环或酞菁环。

13. 根据权利要求12所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述卟啉环或酞菁环具有聚合性的取代基。

14. 根据权利要求8所述的氧还原用复合电极，其特征在于所述催化剂B为以 βO_x 表示的、作为钙钛矿氧化物或以 MnO_y 表示的锰氧化物的金属氧化物，其中 β 为金属元素且x为由金属元素的化合价决定的氧原子数，并且其中y是由锰的化合价决定的氧原子数。

15. 根据权利要求8所述的氧还原用复合电极，其特征在于组成催化剂B的所述金属氧化物为钙钛矿氧化物，所述钙钛矿氧化物为 $La_xSr_{1-x}MnO_3$ ，其中 $x=0\sim 0.5$ 。

16. 一种发电电池，其特征在于具有正极、进行负极活性物质或燃料物质的活性材料的氧化反应的负极及电解质，该正极由至少包括催化由氧的电化学还原生成过氧化氢的双电子还原反应的电化学催化剂A和催化分解所生成的过氧化氢生成氧的分解反应的催化剂B的氧还原用复合电极构成，所述复合电极的电极电位为电化学催化剂A的氧还原电位，且电化学催化剂A使由催化剂B分解过氧化氢而再生成的氧进行双电子还原，

重新生成过氧化氢，并且其中电化学催化剂A和催化剂B负载在导电性基体上，催化剂B被电绝缘以便防止电子直接或通过导体在催化剂B及导电性基体或/和电化学催化剂A之间发生转移。

17. 根据权利要求16所述的发电电池，其特征在于所述电化学催化剂A为以 αLn 、其中n是配位基的配位数，表示的具有中心金属原子为 α 和配位于该金属原子 α 的配位基L的金属配位化合物；所述催化剂B为过氧化氢分解酶或以 βO_x 、其中 β 为金属元素，x为由金属元素的化合价决定的氧原子数，表示的金属氧化物。

18. 操作发电电池的方法，所述发电电池包括正极和负极，所述正极包括氧还原用复合电极，所述氧还原用复合电极包括通过氧的双电子还原反应生成过氧化氢的电化学催化剂A和分解所生成的过氧化氢生成氧的催化剂B，其中所述复合电极的电极电位设定为电化学催化剂A的氧还原电位，且通过电化学催化剂A使由催化剂B分解过氧化氢而生成的氧进行双电子还原，重复生成过氧化氢，所述负极氧化负极用活性材料或者燃料，并且其中电化学催化剂A和催化剂B负载在导电性基体上，催化剂B被电绝缘以便防止电子直接或通过导体在催化剂B及导电性基体或/和电化学催化剂A之间发生转移，所述方法包括向所述负极或电解质的至少一方赋予受光照后可被激发并用电化学方法氧化碳水化合物的分子，边用光照射该分子边供给碳水化合物，在负极用该分子氧化碳水化合物。

19. 根据权利要求16所述的发电电池，其特征在于所述发电电池为燃料电池，所述正极作为空气极，所述负极作为燃料极，并通过质子导电性离子交换膜连接正极和燃料极。

20. 根据权利要求16所述的发电电池，其特征在于所述发电电池为空气电池，所述负极中使用锌、锰及铝中的任意一种金属。

氧还原用复合电极

技术领域

本发明涉及以氧作为电极反应物质的氧化还原复合电极，本发明的氧化还原复合电极用于以氧的还原反应作为正极反应的锌—空气电池、铝—空气电池、砂糖—空气电池等空气电池或氢氧燃料电池、甲醇燃料电池等燃料电池等电化学装置的氧极或空气极。

背景技术

众所周知在电解还原氧（ O_2 ）时，单电子还原会生成过氧化物，双电子还原会生成过氧化氢，而4电子还原会生成水（JACEK KIPKOWSKI, PHILIP N. ROSS编辑，ELECTROCATALYSIS, WILEY—VCH出版，1998年，204—205页）。为了以氧的还原反应作为电池的正极反应，得到大容量、高电压且高电流的电池等电化学装置，应在尽可能高的（正的）电位且尽量减小超电势的条件下，进行伴随尽可能多的电子转移的氧的电化学还原反应。

即，优选在高电位且可以降低超电势的催化4电子还原反应的催化剂。为了得到这种催化剂，至今公开有几种组合。特公平2—30141号公报、特公平2—30142号公报上提出了由载有具氧气还原能的酞菁铁、钴卟啉等金属螯合物的导电性粉末和氟树脂的多孔质成形体构成的催化剂，并提到使用金属螯合物的二聚体（二核配位化合物），有望得到更高的氧化还原能（4电子还原能），可以获得大输出功率的空气电池。

采用钴卟啉二核配位化合物等以Cr、Mn、Fe、Co等过渡金属为中心金属的大环状配位化合物的氧还原催化剂的技术，已公开于前述的ELECTROCATALYSIS, WILEY—VCH出版，1998年，232—234页上。特开平11—253811号公报上公开了氧还原用二核锰配位化合物催化剂，还提到该二核配位化合物可以以高选择性催化氧的4电子还原反应，锰原子的化合价为2至7，可在 $-0.5V$ 至 $+2V$ 的电位范围内催化氧还原反应。

但是，目前尚不清楚在什么样的条件下何种催化剂对氧的单电子还原反应、双电子还原反应或4电子还原反应有效。4电子还原反应的选择性随配位化合物的种类不同而不同，很难了解到使用何种金属配位化合物可以稳定保持进行4电子还原反应时的较高选择性等涉及实际应用的技术内容。还有，根据至今公开的技术，若要得到高电位，则需要具有化合价高的中心金属原子的二核金属配位化合物，而这种二核金属配位化合物具有强氧化性，因此存在在实际应用时会和这种二核金属配位化合物一起使用的电池的其它构成要素，如电解液、电极导线、集电体、电池盒、隔膜、气体选择性透过膜等带来氧化老化的问题。

发明内容

本发明提供了一种可以解决上述问题、无须使用具有高化合价中心金属的二核配位化合物等强氧化性催化剂成分并可对氧电化学还原的4电子还原反应带来稳定的接近100%的选择性的氧还原复合电极。

为了解决上述问题，本发明的氧还原用复合电极，至少包括催化由氧的电化学还原生成过氧化氢的双电子还原反应的电化学催化剂A和催化分解所生成的过氧化氢生成氧的分解反应的催化剂B，其特征在于所述复合电极的电极电位为电化学催化剂A的氧还原电位，电化学催化剂A使由催化剂B分解过氧化氢而生成的氧进行双电子还原反应，再生成过氧化氢。

本发明的氧还原复合电极，至少包括可进行还原一分子氧生成一分子过氧化氢的氧的双电子还原反应的电化学催化剂和进行分解生成的一分子过氧化氢再生成1/2分子氧的过氧化氢的分解反应的催化剂，通过重复进行所述的双电子还原反应和所述的分解反应，可以进行氧的4电子还原，且可以以近100%的选择性进行氧的4电子还原反应。这里，所谓氧的4电子还原反应的选择性为近100%，是指实质上没有观察到由除了氧的4电子还原反应以外的还原反应引起的电流。

所述电化学催化剂A，优选以 αLn (n 是配位基的配位数) 表示的具有中心金属原子为 α 、配位于该金属原子 α 的配位基L的金属配位化合物，所述催化剂B优选以 βO_x (β 为金属元素， x 为由金属元素的化合价

决定的氧原子数)表示的金属氧化物或过氧化氢分解酶。在此,用于本发明的金属配位化合物,除了特别排除的之外,是指单核的金属配位化合物。与现有技术中记载的二核配位化合物相比,单核的配位化合物的氧化性较弱,可以抑制电池中其它构成要素的氧化老化。

另外,金属配位化合物的配位基优选为含有氮原子的单啮或多啮配位基。更优选卟啉环或酞菁环配位基。还有,卟啉环或酞菁环具有聚合性取代基为宜。

此外,金属氧化物可以用钙钛矿氧化物或以 MnO_y (y 是由锰的化合价决定的氧原子数)表示的锰氧化物。

本发明的氧还原用电极的构成至少包括催化由氧的电化学还原生成过氧化氢的双电子还原反应的下述的电化学催化剂A和对分解由电化学催化剂A催化的双电子还原反应生成的过氧化氢并生成氧的分解反应起催化作用的下述催化剂B。

另外,电化学催化剂A和催化剂B最好保持于导电性基体上,进而,电化学催化剂A可以兼作导电性基体。

还有,为了防止电子直接或通过导体在催化剂B和导电性基体或/和电化学催化剂A之间发生转移,催化剂B最好具有电绝缘性。催化剂B分散于质子导电性聚合物中为宜。

电化学催化剂A可以从金属材料、碳材料、金属氧化物、以 αLn (n 是配位基的配位数)表示的具有中心原子 α 和配位于该金属原子 α 的配位基L的金属配位化合物中选择其中一种使用。

此外,金属配位化合物的配位基可使用含有氮原子的单啮或多啮配位基。优选具有卟啉环或酞菁环的配位基。且卟啉环或酞菁环可以具有聚合性取代基。

催化剂B可使用过氧化氢分解酶或以 βO_x (β 为金属元素, x 为由金属元素的化合价决定的氧的原子数)表示的金属氧化物。

还有,可以使用钙钛矿氧化物或以 MnO_y (y 是由锰的化合价决定的氧原子数)表示的锰氧化物。且钙钛矿氧化物可用 $La_xSr_{1-x}MnO_3$ ($x=0\sim 0.5$)。

尤其优选的电化学催化剂A为以 αLn (n 是配位基的配位数)表示的具有中心原子 α 和配位于该金属原子 α 的配位基L的金属配位化合物,且

催化剂B为过氧化氢分解酶或以 βO_x （ β 为金属元素， x 为由金属元素的化合价决定的氧的原子数）表示的金属氧化物。

通过将本发明氧还原用复合电极用作以氧的还原反应为正极反应的空气电池的正极或燃料电池的正极，可以构成发电电池。

即，本发明提供一种发电电池，包括正极、进行负极活性物质或燃料物质的氧化反应的负极及电解质，该正极由至少包括催化由氧的电化学还原生成过氧化氢的双电子还原反应的电化学催化剂A、对分解所生成的过氧化氢并生成氧的分解反应起催化作用的催化剂B的氧还原用复合电极构成，所述的复合电极的电极电位为电化学催化剂A的氧还原电位，且电化学催化剂A使由催化剂B分解过氧化氢而再生成的氧进行双电子还原，重新生成过氧化氢。

所述发电电池可为于负极或电解质的至少一方赋予受光照后可被激发且用电化学方法氧化碳水化合物的分子并通过边用光照射该分子边供给碳水化合物，在负极用该分子氧化碳水化合物，以在正极和负极之间产生电动势的以碳水化合物为燃料的发电电池。

另外，在所述发电电池中，可以以本发明的氧还原用复合电极作为空气极，负极作为燃料极，通过质子导电性离子交换膜连接空气极和燃料极构成燃料电池。

还有，在所述发电电池中，可以以本发明的氧还原用复合电极作为空气极，从锌、镁及铝中选择任意一种金属用于负极，构成锌—空气电池、镁—空气电池及铝—空气电池。

附图说明

图1 本发明电极的电流-电压响应特性图。

图2 本发明电极在恒电位电解时的电流-时间响应图。

图3 本发明一发电电池实施例的结构模式截面图。

图4 本发明的一燃料电池实施例的结构模式图。

图5 本发明的一空气电池实施例的结构的部分截面示意图。

具体实施方案

本发明提供了以氧为电极活性物质的氧还原用复合电极。本发明的氧还原用复合电极至少含有把氧电化学还原生成过氧化氢的电化学催化剂 A 和把所生成的过氧化氢分解生成氧的催化剂 B。电化学催化剂 A 催化了由 $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow OH^- + HO_2^-$ (碱溶液中) 所表示的氧的双电子还原反应(1), 生成了过氧化氢(H_2O_2 , 在碱溶液中以 HO_2^- 表示的过氧化氢离子)。

催化剂 B 催化以 $2HO_2^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$ 表示的分解反应(2), 把所生成的过氧化氢离子再生成为氧。再生成的氧再次由电化学催化剂 A 催化的双电子还原生成过氧化氢离子。1 分子氧由双电子还原反应(1)生成 1 分子过氧化氢离子, 所生成的 1 分子过氧化氢离子经分解反应(2)再生成 1/2 分子的氧。1/2 分子氧经双电子还原反应(1)生成了 1/2 分子过氧化氢离子, 所生成的 1/2 分子过氧化氢经分解反应(2)再生成 1/4 分子的氧。

1/4 分子氧经双电子还原反应(1)生成了 1/4 分子过氧化氢离子, 所生成的 1/4 分子过氧化氢经分解反应(2)再生成 1/8 分子的氧。不断反复进行双电子还原反应(1)和分解反应(2)。即, 对于 1 分子氧的还原, 用了 2 个电子、1 个电子、1/2 个电子、1/4 个电子、1/8 个电子、.....(1/2)ⁿ 个电子($n \rightarrow$ 无穷大)的总合 4 个电子, 相当于 1 分子氧以双电子还原反应的电位进行 4 电子还原反应, 即, 虽然是 2 电子反应, 但是, 得到了电量相当于双电子反应 2 倍的 4 电子反应($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)的反应结果。

本发明的氧还原用复合电极, 因为至少含有给出这样的氧还原途径的电化学催化剂 A 和催化剂 B, 因此可以以近于 100% 的选择性进行氧的 4 电子还原。

下面来详细说明本发明。无论是有机、无机、金属还是它们的混合物、复合物, 凡是能把氧电化学还原成过氧化氢(H_2O_2 、 HO_2^-)的材料都可用作本发明的电化学催化剂 A。可以使用铂、钴、钌、钼、镍、金、银、铜、铂-钴合金、铂-钌合金等金属材料; 石墨或活性炭等碳材料; 氧化铜、氧化镍、氧化钴、氧化钌、氧化铅、氧化钼、二氧化锰、钌酸铅、镧-锰-铜的钙钛矿氧化物等金属氧化物; 酞菁铁、酞菁钴、酞菁铜、酞菁锰、酞菁锌等具有卟啉环的金属酞菁或金属卟啉、钌氨配位化合物、钴氨配位化合物、钴乙撑二氨配位化合物等金属配位化合物。

其中, 优选使用对氧的电化学还原活性高的、以 αLn 表示的金属配位

化合物。使用金属配位化合物具有可使氧的还原电位不仅随中心金属 α 的种类或化合价还随配位基 L 的改变而可以向正方向或负方向变化的优点。例如， α 为 2 价钴的酞菁钴配位化合物(以 PcCo(II) 表示)，在其配位基酞菁环中引入拉电子性的羧基($-\text{COOH}$)、氰基($-\text{CN}$)等就可以把氧的双电子还原电位往正方向从 10 变为 50mV。

还有，除了 PcCo(II) 之外， α 为 2 价锌的酞菁锌配位化合物(以 PcZn(II) 表示)或 α 为 2 价铜的酞菁铜配位化合物(以 PcCu(II) 表示)，通过在酞菁环上引入八丁氧基(OBu)等推电子性烷氧基就可以使氧的双电子还原电位往负方向改变 10 至 200mV。而且，可用由具有质子解离平衡能的配位基构成的金属配位化合物改变在进行氧的还原反应时所用的电解液等的溶剂的 pH，使氧的双电子还原电位有高达数百 mV 的变化。

作为配位基，优选酞菁、八丁氧基酞菁、八氰基酞菁、酞菁四乙酸、四(邻氨基苯基)卟啉、四氨基酞菁、四甲基苯基卟啉、四苯基卟啉、四(*N*-甲氧基苯基)卟啉等有卟啉环的配位基；氨、乙撑二胺、四乙酸乙撑二胺、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、联二吡啶等含氮原子并通过该氮原子与中心金属 α 形成配位化合物的单齿或多齿配位基，这些可以形成较稳定的金属配位化合物而为优选。其中，具有氨基或氨基苯基等聚合性取代基的四氨基酞菁或四(邻氨基苯基)卟啉等配位基，可以形成由聚合反应完成高分子化的稳定性进一步提高的金属配位化合物而被优选。

其次，这种金属配位化合物(αLn)的中心金属(α)优选使氧的还原反应可以在较小的超电势下进行的铂、钌、钴、锰、铁、铜、银、锌等。还有， α 的化合价以 4 价以下为宜。化合价小于 4 时，可抑制催化剂的氧化性，可以有效防止与金属配位化合物一起使用的、电池或其它构成要素，例如，电解液、电解引线、集电体、电池盒、隔膜、气体选择性透过膜等的氧化老化。

本发明的催化剂 B 可以使用可把过氧化氢分解生成氧的任何有机、无机、金属以及它们的混合物、复合物材料，还可以有效使用过氧化氢酶等过氧化氢分解酶。其中，优选的是与过氧化氢的亲合性高、摄取释放氧的氧交换能力高的、以 βO_x 表示的金属氧化物。这样的氧化物有，把 MnSO_4 等 2 价锰盐用过氧化氢等进行化学氧化并必要时在含氧气的气氛

中加热氧化后得到的 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 、 $\gamma\text{-MnOOH}$ (Mn_3O_4 与 Mn_5O_8 的混合物)等锰的氧化物(MnO_y)、铂黑、氧化钨、 $\text{Cu}_{x-1}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0\sim 0.5$)、 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 0.5$)、 SrTiO_3 等钙钛矿氧化物等。其中, 由于锰的低级氧化物分解过氧化氢的活性高、老化少而且便宜而被优选。所述锰的低级氧化物是指锰原子的原子价不到 4 的锰的氧化物, 由于使用后的锰干电池的二氧化锰正极可以拿来就用, 或者可把它焙烧后使用, 从资源再利用观点而言, 这是特别优选的。

本发明的氧还原用复合电极具有担载电化学催化剂 A 和催化剂 B 的导电性基体。导电性基体可以用由金属材料、碳质材料、导电性氧化物材料等构成的板状、棒状、圆筒状、圆盘状或多孔体等各种各样形状的物质, 也可以兼为集电体。

另外, 电化学催化剂 A 可以兼作导电性基体。此时, 必须把催化剂 B 担载在电化学催化剂 A 的表面。

在本发明的氧还原用复合电极内的电化学催化剂 A 和催化剂 B 可以相互邻接配置或分开配置, 以相互配置在近旁为优选。通过这种措施, 由电化学催化剂 A 中的氧的电化学还原所生成的过氧化氢可以不经迁移过程或只需迁移最短的距离就到达催化剂 B 而分解再生成氧, 再生成的氧又可以不经迁移过程或只需迁移最短的距离就到达电化学催化剂 A 而被还原。作为氧还原用复合电极的整体可以减小氧还原的超电势。而且, 用金属配位化合物作为电化学催化剂 A 时, 由于每个金属配位化合物分子具有氧化还原能力, 电化学催化剂 A 和催化剂 B 可在分子水平处于相邻位置, 可得到较小超电势的氧还原用复合电极。

为了由与氧还原用复合电极组合使用的、进行电化学氧化反应的电极得到进行氧的电化学还原所必须的电子, 电化学催化剂 A 要担载在导电性基体上并电连接到电极引线和/或连接导体上。

另一方面, 催化剂 B 不一定要担载在导电性基体上。反而希望配置成与这些电绝缘的状态。把催化剂 B 配置成电绝缘状态使得兼具分解过氧化氢生成氧和把氧电解还原的两方面作用的材料可被用作催化剂 B。在此情况下, 由于把催化剂 B 配置成电绝缘状态, 不会引发电化学反应, 可以只引发生成氧的过氧化氢分解。

所以，本发明的氧还原用复合电极的电极电位是仅由电化学催化剂 A 的氧还原电位所决定的，使用所述电极的电化学装置的设计就变得容易了。还有，作为催化剂 B，除了前面列出的材料之外，也可以使用对氧的还原反应和过氧化氢的分解反应两者有活性的材料。这些材料有，铂、金、钌、钨、二氧化锰、活性炭、石墨、金属卟啉化合物、金属酞菁化合物。而且，由于不引起氧的还原反应以外的多余电化学反应，就可以有效防止所生成的过氧化氢被与由多余的电化学反应所生成的被还原物质的反应所消耗或再生成的氧被与由多余的电化学反应所生成的被氧化物质的反应所消耗，使得以近于表观 100% 的选择性进行氧的 4 电子还原反应成为可能。

电化学催化剂 A 只要能把氧还原生成过氧化氢，则与分解过氧化氢生成氧的任何催化剂 B 复合使用时并没有别的限制。不过，在使用本发明的氧还原用复合电极作为正极，与通过外部电路把电子提供给正极的负极组合构成空气电池或燃料电池等发电电池时，若负极的电极活性物质或燃料物质有溶解于电解质中而与正极相接触之虞，可以合当选择对氧的还原反应选择性高的电化学催化剂 A 和对过氧化氢的分解反应选择性高的催化剂 B 的组合。就以溶解于电解质的甲醇、乙醇、乙二醇、葡萄糖等糖类为燃料的燃料电池而言，选择对氧的还原反应选择性高的金属酞菁配位化合物、金属卟啉配位化合物作为电化学催化剂 A，选择氧化性弱、过氧化氢分解能高的 Mn_2O_3 或 Mn_5O_8 等锰的低级氧化物或对分解过氧化氢有高选择性的过氧化氢酶等酶类作为催化剂 B，并组合为本发明的氧还原用复合电极来使用为宜。

为了制作本发明的氧还原用复合电极，把电化学催化剂 A 与催化剂 B 担载于导电性基体时，可以使用涂布含催化剂的涂液的涂布法、电化学沉积法等湿式法或真空蒸镀法等干式法或用粘合剂将薄片状的催化剂层压着在导电性基体上的方法等。例如，在涂布法的情况下，把含电化学催化剂 A 的涂液涂布在导电性基体的表面，形成第 1 催化剂层，在此第 1 催化剂层上涂布含催化剂 B 的涂液，形成第 2 催化剂层为宜，因为这样就防止了催化剂 B 与导电性基体的直接接触。

还有，在形成第 2 催化剂层时，含催化剂 B 的涂液中含有质子导电性

的聚合物，例如，全氟磺酸聚合物者为宜。而若在第 2 催化剂层中含有质子导电性的聚合物，可使由过氧化氢的分解生成的氢氧离子迅速与质子反应而被去除，可以进一步促进过氧化氢的分解反应。

还有，如果催化剂本身可以进行电解析出或电解聚合，则可以通过恒电位或恒电流或电位扫描等方法沉积在导电性基体上形成催化剂层。例如，电化学催化剂 A 使用前述的具有氨基或氨基苯基等聚合性取代基的四氨基酞菁或四(邻氨基苯基)卟啉等配位基的金属配位化合物时，通过电解聚合可以形成由介以氨基经高分子化的金属配位化合物构成的催化剂层。在该由经高分子化的金属配位化合物构成的催化剂层上，可以根据涂布法或电化学沉积法等形成含催化剂 B 的催化剂层。

作为与本发明的氧还原用复合电极组合使用的电解液，可以采用水溶液、有机电解液中的任何电解液。 O_2 溶解度大且扩散速度快的 1M 以下低浓度碱性水溶液可以有效引起电解反应，故特别优选。下面根据实施例具体说明本发明。

实施例

实施例 1

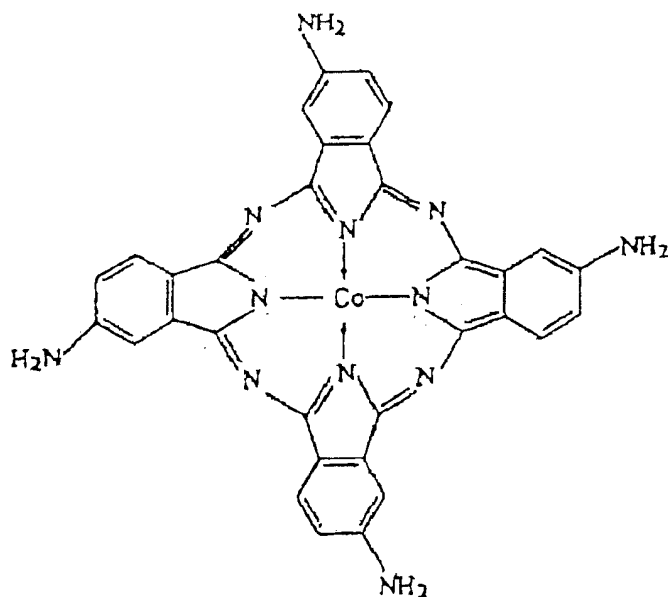
(1) 试验电极 11、12、13、14、15 的制作

以聚 4,4',4'',4'''-四氨基酞菁钴(p-CoTAPc)为电化学催化剂 A、 γ -MnOOH (Mn_3O_4 和 Mn_5O_8 的混合物)为催化剂B,用直径6mm的玻璃碳(GC)制作试验电极。玻璃碳是厚度 5mm、直径 6mm 的圆片，把其一面与电极引线连接，另一面处于露出的状态，埋入于直径 10mm、长度 80mm 的由聚酰亚胺树脂制造的护套中。以露出面上什么也没有形成的 GC 作为试验电极 13。

在 0.1M 磷酸四丁基铵溶解于二甲基亚砜(DMSO)的溶液里，溶解具有化学式 1 所示结构的 4,4',4'',4'''-四氨基酞菁钴 (CoTAPc)，制成 0.2mM 的电解液。在此电解液中，以 GC 为工作电极、铂为对电极、Ag/AgCl(饱和 KCl)电极为参照电极进行电解，在 GC 的露出面上形成了 p-CoTAPc。

将相对于 Ag/AgCl 参照电极的 GC 的电位从+0.5V 到-1.4V 之间以 50mV/s 的速度反复增减 30 次进行电解，在 GC 上形成了 p-CoTAPc。把

它作为电极 12。这里，p-CoTAPc 是指 CoTAPc 的 4,4',4'',4''' 位氨基被电解氧化而通过此氨基完成高分子化了的物质。



化学式 1

接着，在 5 μ L 溶解有 0.05wt% 质子传导性的全氟磺酸聚合物(杜邦公司制造的 Nafion112)的乙醇溶液中，分散 25 μ g γ -MnOOH 粉末，再把它滴在所述形成 p-CoTAPc 的 GC 并全面覆盖。接着，把它以热风干燥使乙醇蒸发，再滴下 5 μ L 的同样溶液并把乙醇蒸发掉，制作成试验电极 11。

其次，把 5 μ L 分散有 γ -MnOOH 的上述乙醇溶液滴在裸露的 GC 上并把它全面覆盖，使乙醇蒸发，将此操作反复进行 2 次，制作成试验电极 14。

然后，把 5 μ L 分散有 γ -MnOOH 的上述乙醇溶液滴在裸露的金(Au)电极上并把它全面覆盖、使乙醇蒸发，将此操作反复进行 2 次，制作成试验电极 15。这里用的 Au 电极是长 5mm、直径 6mm 的圆片，一面与电极引线连接，另一面以露出的状态被埋入直径 10mm、长度 80mm 的聚酰亚胺制护套中而制成。

(2) 试验电极的氧还原特性的评价

以由上述工序制作的试验电极为工作电极，铂为对电极、Ag/AgCl(饱和 KCl)电极为参照电极，构成 3 极电池，评价氧的还原特性。电解液用

的是 pH7.4 的 0.1M 磷酸缓冲溶液。在电解液中通氧气 30min 使溶解氧饱和后进行电解。将工作电极的电位以相对于参照电极在+0.1V 到-1.2V 间以 50mV/s 的速度减少, 到达-1.2V 后以 50mV/s 的速度向 0V 增加, 此时, 把在工作电极与对电极之间流动的电解电流以相对于工作电极的电位记录下来。

图 1 是由试验电极 11、12、13 所得到的电流-电位曲线。图 1 中, 与氧的还原反应对应的还原电流的峰值电位(E_p)为: 试验电极 11 是-0.45V, 试验电极 12 是-0.35V, 试验电极 13 是-0.75V。

通过于 GC 上形成 p-CoTAPc, 使氧的还原电位从-0.75V 到-0.35~-0.45V 向正侧移动, 可在较正的电位进行氧的还原。与只有 p-CoTAPc 的试验电极 12 相比, 复合使用 p-CoTAPc(电化学催化剂 A)和 MnOOH(催化剂 B)的本发明试验电极 11, 得到了几乎 2 倍的氧还原峰电流值。据认为这是由于通过 p-CoTAPc 的作用由氧的双电子还原所生成的过氧化氢受 MnOOH 的作用分解再生成为氧, 而再生成的氧又被 p-CoTAPc 还原, 这样反复发生循环反应, 相当于发生氧的 4 电子还原, 可得到 2 倍的峰电流值而引起的。即, 按照本发明的试验电极 11 可以在较正的电位下以近 100% 的选择性进行电子还原。

图 2 示出了试验电极 11、12、13 在各自的峰值电位(E_p)下连续进行恒电位电解时的电流-时间曲线。所有的试验电极, 在电解开始后的 30 秒左右内其电流达到几乎恒定的恒电流值(Ist)。恒电流值分别是, 比较例的试验电极 12 和 13 为 12~13 μ A, 本发明的试验电极 11 为 25 μ A。本发明的试验电极 11 给出了大约 2 倍于试验电极 12 或 13 的恒电流值, 氧被表观为 4 电子反应并以近 100% 的选择性所还原。

表 1 中归纳了试验电极 11、12、13、14、15 各自的 E_p 值、恒电位电解 200 秒后的 Ist 值、120 小时后的 Ist 值。

还有, 在进行恒电位电解时同时不断将氧气吹入于电解液中。

表 1

试验电极	电化学催化剂 A	催化剂 B	氧还原电流的 峰值电位 Ep(V) 相对于 Ag/AgCl	在峰值电位的恒电位电解时的 恒电流值 Ist. (μA)	
				电解 200 秒 后	电解 120 小时后
11	p-CoTAPc	MnOOH	-0.45	25	23
12	p-CoTAPc	...	-0.35	13	12
13	GC	...	-0.75	13	...
14	GC	MnOOH	-0.75	18	...
15	Au	MnOOH	-0.35	24	...
21	CoTAPc	MnOOH	-0.40	26	15
22	CoTAPc	...	-0.35	12	6
31	CoHFPc	MnOOH	-0.20	15	...
32	CoHFPc	...	-0.15	8	...
41	CoCOOHPc	MnOOH	-0.15	20	...
42	CoCOOHPc	...	-0.05	11	...
51	CoOBuPc	MnOOH	-0.35	28	...
52	CoOBuPc	...	-0.25	16	...
61	p-CoTAPc	过氧化氢酶	-0.35	29	...
62	CoHFPc	过氧化氢酶	-0.15	18	...
63	CoCOOHPc	过氧化氢酶	-0.05	22	...
64	CoOBuPc	过氧化氢酶	-0.25	30	...
65	GC	过氧化氢酶	-0.75	22	...
66	Au	过氧化氢酶	-0.35	26	...
71	p-CoTAPc	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	-0.40	27	...
72	CoHFPc	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	-0.15	16	...
73	CoCOOHPc	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	-0.10	20	...
74	CoOBuPc	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	-0.25	28	...
75	GC	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	-0.75	21	...
76	Au	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	-0.35	25	...

实施例 2

(3) 试验电极 21、22 的制作

以四氨基酞菁钴(CoTAPc)为电化学催化剂 A、 γ -MnOOH(Mn_3O_4 和 Mn_5O_8 的混合物)为催化剂 B, 以与实施例 1 同样的直径 6mm 的 GC 制作试验电极。

把 5 μL 1mM 的 CoTAPc 溶解于 *N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)中的溶液滴到 GC 的露出面并全面覆盖, 经 2 小时热风干燥后, 制成了在表面有 CoTAPc 的试验电极 22。接着, 把 25 μg γ -MnOOH 分散在 5 μL 的溶解有 0.05wt% 的 Nafion 的乙醇溶液中, 取 5 μL 并把它滴在有 CoTAPc 的 GC 上并全面覆盖, 用热风干燥使乙醇蒸发, 再滴下同样的溶液 5 μL 、蒸发乙醇, 制成了表面有 CoTAPc 和 MnOOH 的本发明试验电极 21。

(4) 试验电极的氧还原特性的评价

把由上述工序制作的试验电极为工作电极, 铂为对电极、Ag/AgCl(饱和 KCl)电极为参照电极, 构成 3 极电池, 评价氧的还原特性。电解液用的是 pH7.4 的 0.1M 磷酸缓冲溶液。在电解液中通氧气 30min 使溶解氧饱和后进行电解。将工作电极的电位以相对于参照电极在 +0.1V 到 -1.2V 间以 50mV/s 的速度减少, 到达 -1.2V 后以 50mV/s 的速度向 0V 增加, 此时, 把在工作电极与对电极之间流动的电解电流以相对于工作电极的电位记录下来。

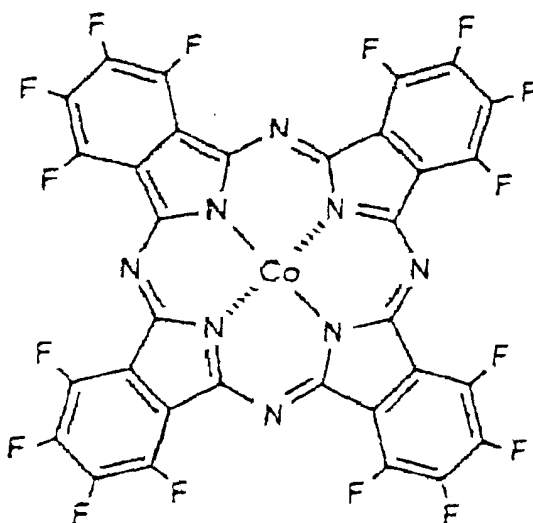
与仅有 CoTAPc 的试验电极 22 相比, 由 CoTAPc(电化学催化剂 A)和 MnOOH(催化剂 B)组合而成的本发明试验电极 21, 给出了近其 2 倍的氧还原峰电流值。表 1 示出了与氧的还原反应对应的还原电流的峰值电位(E_p)。试验电极 21 是 -0.40V, 试验电极 22 是 -0.35V。氧的还原电位从 -0.75V 到 -0.40~-0.35V 向正侧移动, 可在较正的电位进行氧的还原。

接着, 使试验电极 21、22 在各自的峰值电位(E_p)下连续进行恒电位电解。表 1 示出了恒电位电解后的 I_{st} 值。就恒电流值而言, 相对于比较例的试验电极 22 的 12 μA (200 秒后)、6 μA (120 小时后), 本发明的试验电极 21 为 26 μA (200 秒后)、15 μA (120 小时后)。与试验电极 22 相比较, 试验电极 21 给出了约 2 倍的恒电流值, 氧通过 4 电子反应以近 100% 的选择性被还原。

实施例 3

(5) 试验电极 31、32 的制作

把具有以化学式 2 表示的结构式的十六氟酞菁钴(CoHFPC)为电催化
剂 A、 γ -MnOOH(Mn_3O_4 和 Mn_5O_8 的混合物)为催化剂 B, 用与实施例 1
相同的直径 6mm 的 GC 制作试验电极。



化学式 2

取 5 μL 1mM CoHFPC 溶解于 DMF 的 DMF 溶液滴到 GC 的露出面并
全面覆盖, 经 2 小时热风干燥后, 再滴下同样的 DMF 溶液 5 μL , 热风干
燥 2 小时, 制成了在表面有 CoHFPC 的试验电极 32。

另一方面, 取 5 μL 分散有 50 μg γ -MnOOH 的所述 DMF 溶液滴在 GC
的露出面上并全面覆盖, 滴下一次后, 用热风干燥 2 小时。再把上述 DMF
溶液滴在含有 CoHFPC 的 GC 上并全面覆盖, 经热风干燥使 DMF 蒸发后,
制作了表面有 CoHFPC 和 MnOOH 的本发明试验电极 31。

(6) 试验电极的氧还原特性的评价

把由上述工序制作的试验电极为工作电极, 铂为对电极、Ag/AgCl(饱
和 KCl)电极为参比电极, 构成 3 极电池, 评价氧的还原特性。电解液用
的是 pH7.4 的 0.1M 磷酸缓冲溶液。在电解液中通纯氧气 30min 使溶解氧

饱和后进行电解。将工作电极的电位以相对于参照电极在+0.1V 到-1.2V 间以 50mV/s 的速度减少, 到达-1.2V 后以 50mV/s 的速度向 0V 增加, 此时, 把在工作电极与对电极之间流动的电解电流以相对于工作电极的电位记录下来。

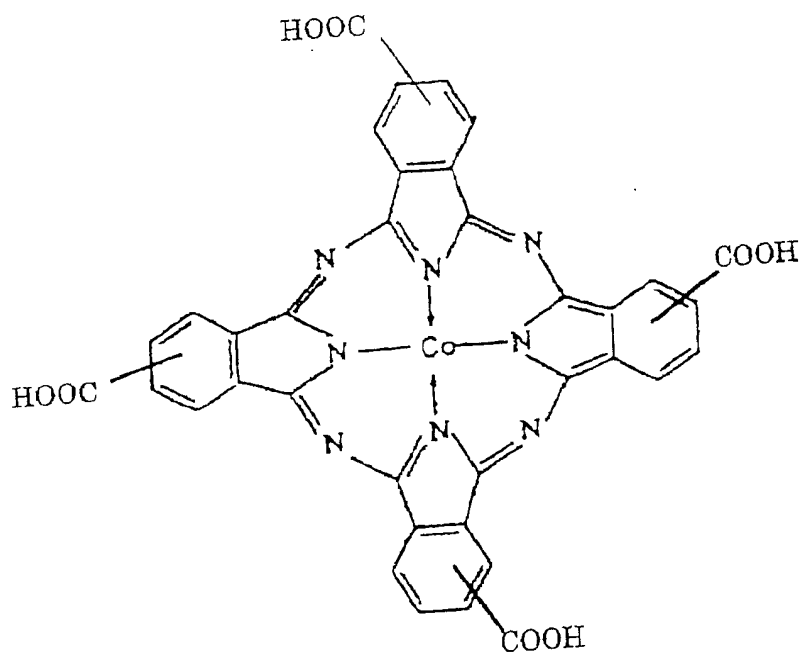
与仅有 CoHFPC 的试验电极 32 相比, 由 CoHFPC(电化学催化剂 A)和 MnOOH(催化剂 B)复合而成的本发明试验电极 31 给出了近 2 倍的氧还原峰电流值。表 1 示出了与氧的还原反应对应的还原电流的峰值电位(Ep)。试验电极 31 是-0.20V, 试验电极 32 是-0.15V。氧的还原电位从-0.75V 到-0.15~-0.20V 向正侧移动, 在较正的电位进行氧的还原。

接着, 使试验电极 31、32 在各自的峰值电位(Ep)连续进行恒电位电解。表 1 示出了经恒电位电解 200 秒后的 Ist 值。就恒电流值而言, 相对于比较例的试验电极 32 的 8 μ A, 本发明的试验电极 31 为 15 μ A。与试验电极 32 相比较, 试验电极 31 给出了约 2 倍的恒电流值, 氧由表观 4 电子反应以乎 100%的选择性被还原。

实施例 4

(7) 试验电极 41、42 的制作

以具有化学式 3 表示的结构式的四羧基酞菁钴(CoCOOHPC)为电化学催化剂 A、 γ -MnOOH(Mn₃O₄ 和 Mn₅O₈ 的混合物)为催化剂 B, 以与实施例 1 同样的直径 6mm 的 GC 制作试验电极。



化学式 3

取 5 μ L 1mM CoCOOHPC 溶解于 DMF 中的 DMF 溶液滴到 GC 的露出面并全面覆盖, 经 2 小时热风干燥后, 进一步滴下同样的 DMF 溶液 5 μ L, 热风干燥 2 小时, 制成了在表面有 CoCOOHPC 的试验电极 42。

另一方面, 取 5 μ L 分散有 50 μ g γ -MnOOH 的所述 DMF 溶液滴在只滴一次所述 DMF 溶液后经 2 小时热风干燥而形成的含有 CoCOOHPC 的 GC 上并全面覆盖, 经热风干燥使 DMF 蒸发后, 制作了表面含有 CoCOOHPC 和 MnOOH 的本发明试验电极 41。

(8) 试验电极的氧还原特性评价

把由上述工序制作的试验电极为工作电极, 铂为对电极、Ag/AgCl(饱和 KCl)电极为参比电极, 构成 3 极电池, 评价氧的还原特性。电解液用的是 pH7.4 的 0.1M 磷酸缓冲溶液。在电解液中通氧气 30min 使溶解氧饱和后进行电解。将工作电极的电位以相对于参比电极在 +0.1V 到 -1.2V 间以 50mV/s 的速度减少, 到达 -1.2V 后以 50mV/s 的速度向 0V 增加, 此时, 把在工作电极与对电极之间流动的电解电流以相对于工作电极的电位记录下来。

与仅有 CoCOOHPC 的试验电极 42 相比较, 由 CoCOOHPC(电化学催

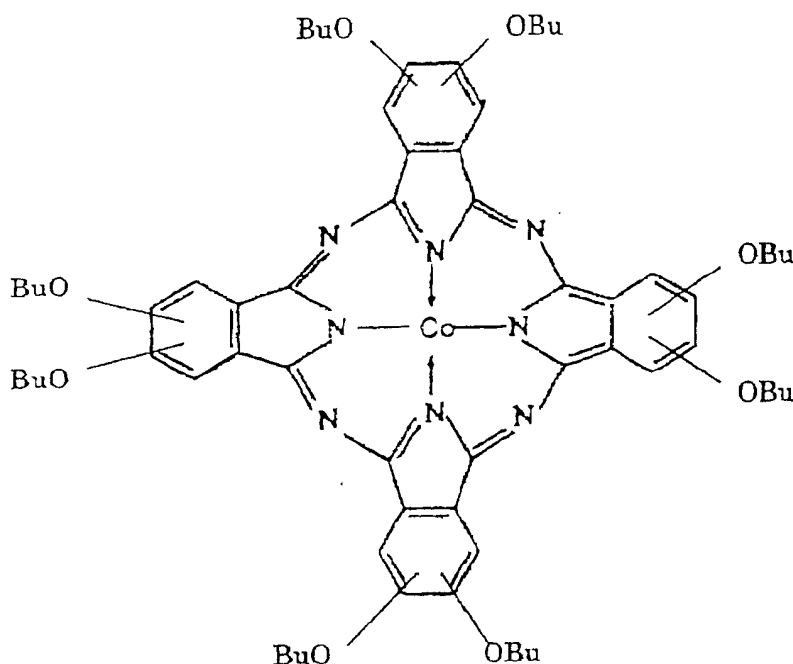
化剂 A)和 MnOOH (催化剂 B)复合而成的本发明试验电极 41 给出了近 2 倍的氧还原峰电流值。表 1 示出了与氧的还原反应对应的还原电流的峰值电位(E_p)。试验电极 41 是 -0.15V , 试验电极 42 是 -0.05V 。氧的还原电位从 -0.75V 到 $-0.05 \sim -0.15\text{V}$ 向正侧移动, 在较正的电位进行氧的还原。

接着, 使试验电极 41、42 在各自的峰值电位(E_p)下连续进行恒电位电解。表 1 示出了恒电位电解 200 秒后的 I_{st} 值。就恒电流值而言, 相对于比较例的试验电极 42 的 $11\mu\text{A}$, 本发明的试验电解 41 为 $20\mu\text{A}$ 。与试验电极 42 相比较, 试验电极 41 给出了约 2 倍的恒电流值, 氧由表观 4 电子反应以近 100% 的选择性被还原。

实施例 5

(9) 试验电极 51、52 的制作

把具有化学式 4 表示的结构式的八丁氧基酞菁钴(CoOBuPc)作为电化学催化剂 A、 $\gamma\text{-MnOOH}$ (Mn_3O_4 和 Mn_5O_8 的混合物)为催化剂 B, 以与实施例 1 同样的直径 6mm 的 GC 制作试验电极。



化学式 4

把 1mM CoOBuPc 溶解于含 0.05 wt%氧透过性的聚-4-乙烯吡啶的 DMF 里, 把此溶液 5 μ L 滴到 GC 的露出面并全面覆盖, 经 2 小时热风干燥后, 进一步滴下同样的 DMF 溶液 5 μ L, 热风干燥 2 小时, 制成了在表面有 CoOBuPc 的试验电极 52。另一方面, 取 5 μ L 分散有 50 μ g γ -MnOOH 的所述 DMF 溶液滴在 GC 的露出面上并全面覆盖, 热风干燥 2 小时, 进一步滴下同样的溶液 5 μ L, 经热风干燥使 DMF 蒸发后, 制作了表面有 CoOBuPc 和 MnOOH 的本发明试验电极 51。

(10) 试验电极的氧还原特性的评价

把由上述工序制作的试验电极为工作电极, 铂为对电极、Ag/AgCl(饱和 KCl)电极为参比电极, 构成 3 极电池, 评价氧的还原特性。电解液用的是 pH7.4 的 0.1M 磷酸缓冲溶液。在电解液中通纯氧气 30min 使溶解氧饱和后进行电解。将工作电极的电位以相对于参比电极在+0.1V 到-1.2V 间以 50mV/s 的速度减少, 到达-1.2V 后以 50mV/s 的速度向 0V 增加, 此时, 把在工作电极与对电极之间流动的电解电流以相对于工作电极的电位下记录下来。

与仅有 CoOBuPc 的试验电极 52 相比较, 由 CoOBuPc(电化学催化剂 A)和 MnOOH(催化剂 B)复合而成的本发明试验电极 51 给出了近 2 倍的氧还原峰电流值。表 1 示出了与氧的还原反应对应的还原电流的峰值电位(Ep)。试验电极 51 是-0.35V, 试验电极 52 是-0.25V。氧的还原电位从-0.75V 到-0.35~-0.25V 向正侧移动, 在较正的电位进行氧的还原。

接着, 使试验电极 51、52 在各自的峰值电位(Ep)下连续进行恒电位电解。表 1 示出了恒电位电解 200 秒后的 Ist 值。就恒电流值而言, 相对于比较例的试验电极 52 的 16 μ A, 本发明的试验电极 51 为 28 μ A。与试验电极 52 相比较, 试验电极 51 给出了约 2 倍的恒电流值, 氧由表观 4 电子反应以近 100%的选择性被还原。

实施例 6

(11) 试验电极 61、62、63、64、65、66 的制作

把 p-CoTAPc、CoHFPc、CoCOOHPc、CoOBuPc 为电化学催化剂 A、作为过氧化氢分解酶的过氧化氢酶为催化剂 B, 以与实施例 1 相同的直

径 6mm 的 GC 制作试验电极。

除了把试验电极 21、31、41、51 中用作催化剂 B 的 MnOOH 用过氧化氢酶来代替之外，用与试验电极 21、31、41、51 同样的制法制作试验电极 61、62、63、64。

还有，除了把试验电极 14 中用作催化剂 B 的 MnOOH 用过氧化氢酶来代替之外，用与试验电极 14 同样的制法制作试验电极 65。

另外，除了把试验电极 15 中用作催化剂 B 的 MnOOH 用过氧化氢酶来代替之外，用与试验电极 15 同样的制法制作试验电极 66。

(12) 试验电极的氧还原特性的评价

把由上述工序制作的试验电极为工作电极，铂为对电极、 Ag/AgCl (饱和 KCl)电极为参比电极，构成 3 极电池，评价氧的还原特性。电解液用的是 pH7.4 的 0.1M 磷酸缓冲溶液。在电解液中通氧气 30min 使溶解氧饱和后进行电解。将工作电极的电位以相对于参比电极在 +0.1V 到 -1.2V 间以 50mV/s 的速度减少，到达 -1.2V 后以 50mV/s 的速度向 0V 增加，此时，把在工作电极与对电极之间流动的电解电流以相对于工作电极的电位记录下来。

与不含催化剂 B 的试验电极 22、32、42、52 相比较，由电化学催化剂 A 和催化剂 B 复合而成的本发明试验电极 61、62、63、64 给出了近 2 倍的氧还原峰电流值。表 1 示出了与氧的还原反应对应的还原电流的峰值电位(E_p)。氧的还原电位从 -0.75V 到 -0.35~-0.05V 向正侧移动，在较正的电位进行氧的还原。

接着，使试验电极 61、62、63、64、65、66 在各自的峰值电位(E_p)下连续进行恒电位电解。表 1 示出了恒电位电解 200 秒后的 I_{st} 值。本发明的试验电极 61、62、63、64、65、66 的恒电流值为 18~30 μA 。与不含催化剂 B 的试验电极 22、32、42、52 相比较，给出了约 2 倍的恒电流值，氧由表观 4 电子反应以近 100% 的选择性被还原。

实施例 7

(13) 试验电极 71、72、73、74、75、76 的制作

把 p-CoTAPc、CoHFPc、CoCOOHPc、CoOBuPc 为电化学催化剂 A、

钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 为催化剂 B, 以与实施例 1 相同的直径 6mm 的 GC 制作试验电极。

除了把试验电极 21、31、41、51 中用作催化剂 B 的 MnOOH 用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 来代替之外, 用与试验电极 21、31、41、51 同样的制法制作试验电极 71、72、73、74。

还有, 除了把试验电极 14 中用作催化剂 B 的 MnOOH 用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 来代替之外, 用与试验电极 14 同样的制法制作试验电极 75。

再是, 除了把试验电极 15 中用作催化剂 B 的 MnOOH 用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 来代替之外, 用与试验电极 15 同样的制法制作试验电极 76。

(14) 试验电极的氧还原特性的评价

把由上述工序制作的试验电极为工作电极, 铂为对电极、 Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极为参照电极, 构成 3 极电池, 评价氧的还原特性。电解液用的是 pH7.4 的 0.1M 磷酸缓冲溶液。在电解液中通氧气 30min 使溶解氧饱和后进行电解。将工作电极的电位以相对于参照电极在 +0.1V 到 -1.2V 间以 50mV/s 的速度减少, 到达 -1.2V 后以 50mV/s 的速度向 0V 增加, 此时, 把在工作电极与对电极之间流动的电解电流以相对于工作电极的电位记录下来。

与不含催化剂 B 的试验电极 22、32、42、52 相比较, 由电化学催化剂 A 和催化剂 B 复合而成的本发明试验电极 71、72、73、74、75、76 给出了近 2 倍的氧还原峰电流值。表 1 示出了与氧的还原反应对应的还原电流的峰值电位(E_p)。氧的还原电位从 -0.75V 到 -0.40~-0.10V 向正侧移动, 在较正的电位进行氧的还原。

接着, 使试验电极 71、72、73、74、75、76 在各自的峰值电位(E_p)下连续进行恒电位电解。表 1 示出了恒电位电解 200 秒后的 I_{st} 值。本发明的试验电极 71、72、73、74、75、76 的恒电流值为 16~28 μA 。与不含催化剂 B 的试验电极 22、32、42、52 相比较, 给出了约 2 倍的恒电流值, 氧由表观 4 电子反应以近 100% 的选择性被还原。

另外, 把中心金属钴(Co)全部或部分置换为铁(Fe)、锰(Mn)来制作与试验电极 71 至 74 相应的试验电极, 评价其氧还原特性时, 得到了与中心金属为钴(Co)的金属配位化合物试验电极几乎同样的效果, 也就是说,

氧的还原电位向正向移动，并得到约 2 倍的峰值电流和恒电流值。

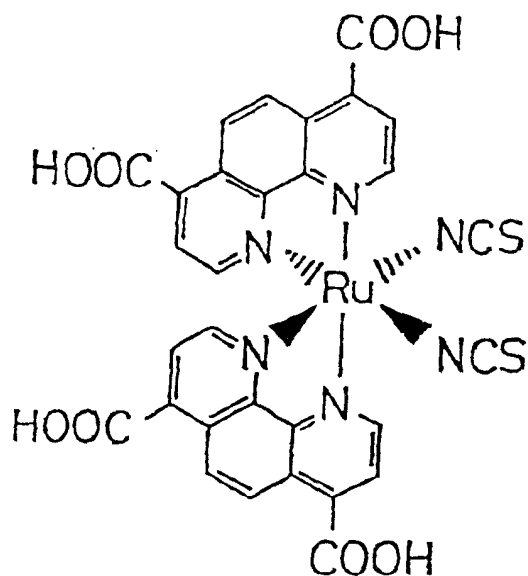
实施例 8

(13)发电电池的组装

组装如图 3 所示构成的发电电池 A 和发电电池 B。

发电电池 A 中，起正极作用的空气电极 6 是把由含 2.0wt%具有以化学式 3 所示结构式的四羧基酞菁钴(CoCOOHPC)的 Mn_2O_3 粉末 2 重量份、活性炭粉末 1 重量份、乙炔碳黑粉末 0.3 重量份、聚四氟乙烯(PTFE)粘结剂(binder)0.2 重量份所构成的混合物埋入厚度 0.2mm 的镍筛(screen)中保持而制作的。

起负极作用的光催化剂电极是由玻璃基板 1、ITO 薄膜 2、 TiO_2 微粒膜 3 和色素分子所构成。采用在厚度 1mm 的玻璃基板 1 上形成有表面电阻率为 10Ω 的铟锡氧化物(ITO)薄膜 2 的光透过性导电基板，把含 30wt%分散有 11wt%平均粒径为 10nm 的 TiO_2 微粒的聚乙二醇的乙腈溶液用浸渍法涂布在 ITO 薄膜上。把它在 80°C 下干燥后，在空气中以 400°C 加热 1 小时，形成了厚度约 $10\mu\text{m}$ 的 TiO_2 微粒膜 3。然后，把 TiO_2 微粒膜浸渍在溶解有 10mM 的具有化学式 5 所示结构的钌金属配位化合物色素分子的乙醇中，使色素分子附着在 TiO_2 微粒膜上。进而，把它浸渍在 4-叔丁基吡啶中之后，用乙腈洗净、干燥，制作成光催化剂电极。还有，12 是由透明的硅橡胶构成的包封材料。



化学式 5

把溶解有碳水化合物即 50mM 葡萄糖、 5mM NADH 的 0.1M KOH 水溶液作为电解液•燃料液 5 来使用。从电解液•燃料液注入口 8a 把电解液•燃料液 5 注入，发电后，由排出口 8b 排出。通过氧透过性疏水膜 7 从外部向发电电池内部供给空气。

除了采用由没有加入 CoCOOHPC 的 Mn_2O_3 制成的空气电极之外，用与发电电池 A 同样的构成来制作发电电池 B。

通过用光照射光催化剂电极生成光活性物质(S^+)和电子。 S^+ 从 NADH(还原剂)取得电子，回到原来的基态物质(S)。给出电子的 NADH 变成氧化剂 NAD^+ ，该 NAD^+ 氧化作为燃料的葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)而从葡萄糖得到电子又回到 NADH。由光催化剂电极所生成的电子通过外部电路到达作为正极的氧电极，供氧(O_2)的还原反应使用。以上的放电反应用下面的反应式表示。

<负极> $\text{S} \rightarrow \text{S}^+ + \text{e}^-$ (向外部电路)

$\text{NDAH} + \text{S}^+ \rightarrow \text{NAD}^+ + \text{S}$

$\text{NAD}^+ + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{NADH} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 + \text{H}^+$ (向正极)

<正极> $1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ (来自于外部电路) + 2H^+ (来自于负极) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$

<总反应> $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$

(15) 发电电池的工作特性

把由上述工序制作的发电电池在装满电解液•燃料液之后，用由太阳光模拟器(AM1.5、100mW/cm²)发出的光照射玻璃基板 1 一侧，测定发电电池的电动势(OCV)以及在 100μA 恒电流下放电 20 分钟时的发电电池电压。发电电池 A 的 OCV 为 1.30V，而发电电池 B 为 1.20V，放电 20 分钟后的发电电池电压则是发电电池 A 为 1.20V，发电电池 B 为 1.0V。

与发电电池 B 相比较，具有本发明的氧还原用复合电极的发电电池 A，在得到高电动势的同时，还可以在放电时维持高的电压。

实施例 9

(燃料电池)

用本发明的氧还原用复合电极为空气电极，燃料电极为负极，空气电极与燃料电极通过质子导电性的离子交换膜相连接，就可以构成燃料电池。

图 4 是燃料电池的结构之一例的模式示意图。燃料电池的单电池 20 是通过质子导电性的电解质 23 把空气电极 21 和燃料电极 22 连接起来的。从空气供给口 24 向空气电极 21 供给空气，反应后从空气排气口 25 排气。另一方面，从燃料供给口 26 向燃料电极 22 供给含氢的燃料气体，反应后，从燃料排气口 27 排气。这里，放电反应以下面的反应式所表示。

<负极> $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (向外部电路)

<正极> $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (来自于外部电路) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$

对空气电极来说，可以使用，例如，把含有 2.0wt%具有以化学式 3 所示的结构的四羧基酞菁钴(CoCOOHPC)的 Mn_2O_3 粉末 2 重量份、活性炭粉末 1 重量份、乙炔碳黑粉末 0.3 重量份、PTFE 粘结剂 0.2 重量份所构成的混合物混练、压延所制成的薄片状空气电极。另一方面，对燃料电极来说，可以采用把 PTFE 粘结剂加入到担载了预定数量的铂的碳粒子中加以混练、压延所制成的薄片状燃料电极。接着，例如，在 Nafion112 等质子导电性离子交换膜的两面分别压上薄片状空气电极和薄片状燃料电极而形成一体化，制作成单电池。或者可以把液体状的离子交换膜涂布在空气电极和燃料电极中的一面，经干燥、固化之后，介以经固化的

离子交换膜把空气电极和燃料电极压制成一体。再层积多个由上述方法制作的单电池，就可以构成电池组。

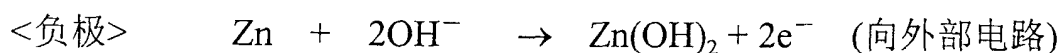
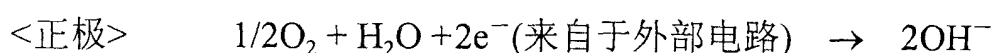
通过把本发明的氧还原用复合电极作为正极使用，与以往相比，可以得到电动势和放电时的电池电压高的燃料电池。

实施例 10

(空气电池)

用本发明的氧还原用复合电极为正极，负极用锌、镁、铝等金属，可以构成空气电池。例如，用锌为负极的空气锌电池可以用下面的方法来制作。

图 5 是空气电池结构之一例的部分截面示意图。在底部有空气孔 36 的金属制正极盒 37 中，从底侧依次层积有氧选择透过膜 35、疏水膜 34、空气电极 31、隔膜 33。另一方面，在金属制的负极盒 38 中，收纳了锌粉、凝胶化试剂、含电解液的负极 32，把正极盒 37 和负极盒 38 用垫圈为中介绝缘封口。40 是把空气孔 36 封起来的粘合密封片。这里，疏水膜的作用是向空气电极供给氧并防止电解液向电池外泄漏。还有，下式表示了放电反应。



起正极作用的空气电极，可以使用，例如，把含有 2.0wt% 具有以化学式 3 所示的结构的四羧基酞菁钴 (CoCOOHPC) 的 Mn_2O_3 粉末 2 重量份、活性碳粉末 1 重量份、乙炔碳黑粉末 0.3 重量份、PTFE 粘结剂 0.2 重量份所构成的混合物埋入厚度 0.2mm 的镍筛保持而制作。

其次，在底部有空气孔的金属制正极盒 37 中，从底侧依次层积有氧选择性透过膜、疏水膜、空气电极、隔膜。另一方面，在金属制的负极盒中，收纳了作为负极活性物质的锌粉、凝胶化试剂、含碱性电解液的负极。然后，把正极盒和负极盒用垫圈为中介绝缘封口。

通过用本发明的氧还原用复合电极为正极，与以往相比，可以得到电

动势和放电时的电压高 0.1V 到 0.5V 左右的空气电池。

另外，本实施例 10 负极中使用的是锌，当用镁或铝代替锌时也可用与本实施例 10 相同的方法进行制作，并可得到相同的效果。

根据本发明，可以提供作为以氧的还原反应为正极反应的锌-空气电池、铝-空气电池、砂糖-空气电池等空气电池或氢氧燃料电池、甲醇燃料电池等的燃料电池等电化学装置的氧电极或空气电极使用的氧还原用复合电极，它对氧的电化学还原表观上以近 100% 选择性进行 4 电子还原反应且稳定性优异。

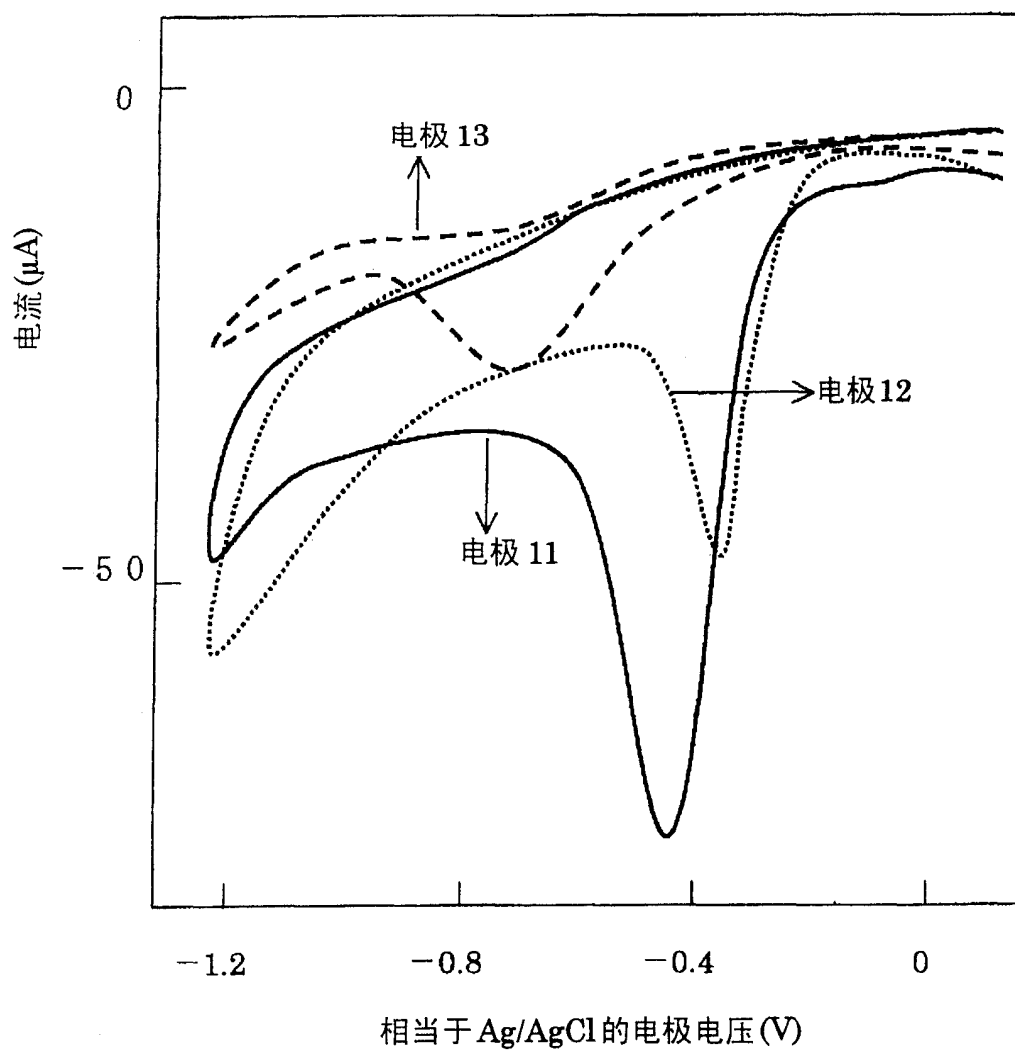


图 1

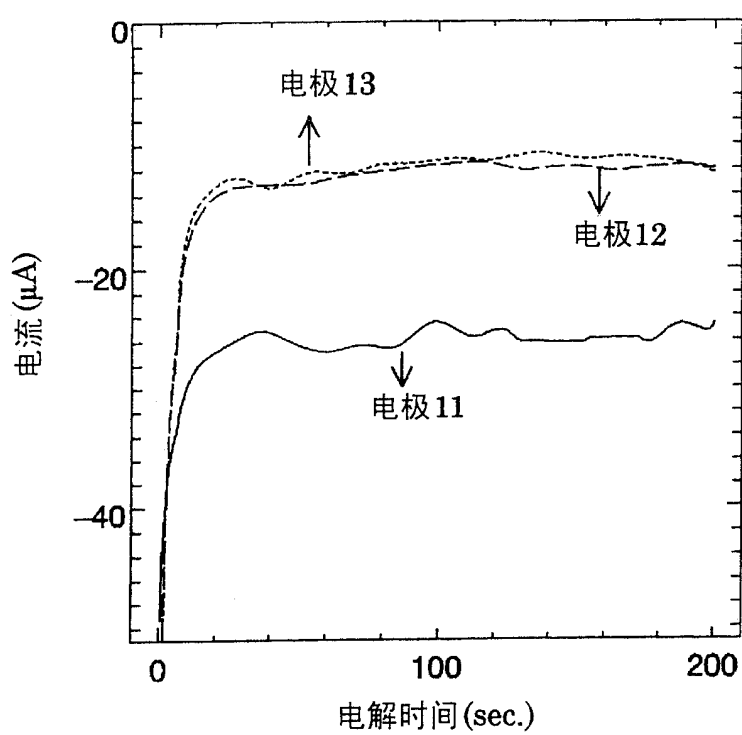


图 2

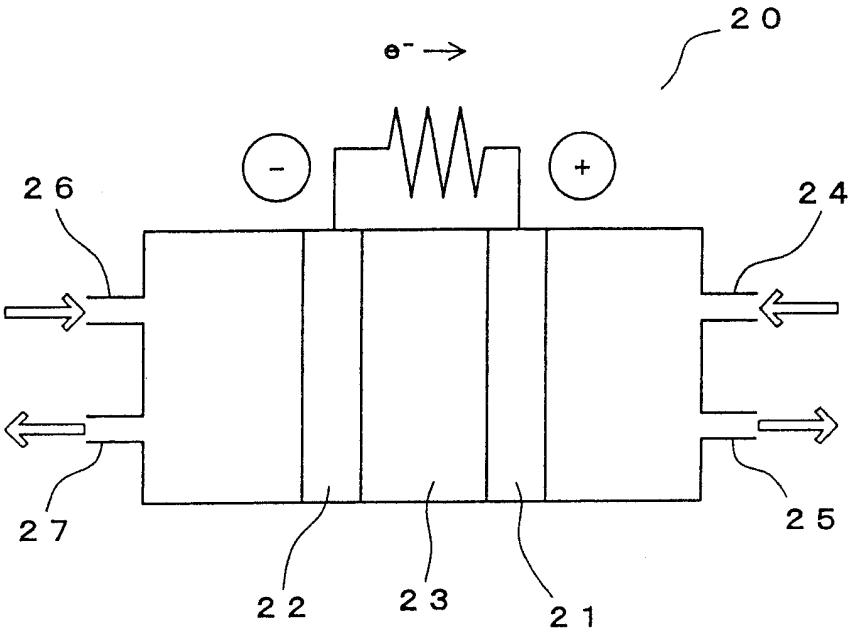


图 4

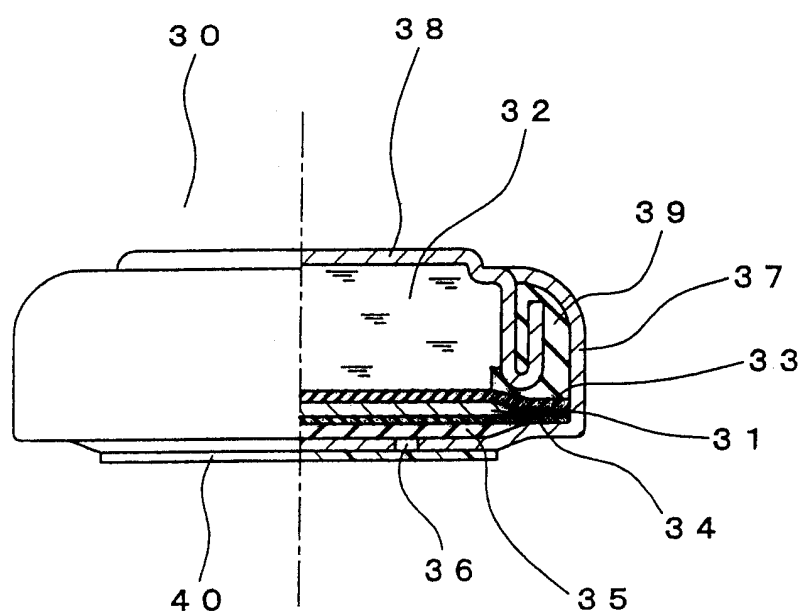


图 5