(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6059225号
(P6059225)

(45)発行日　平成29年1月11日(2017.1.11)　(24)登録日　平成28年12月16日(2016.12.16)

(51)Int.Cl.		F I		
C25B 1/04	(2006.01)	C25B	1/04	
C25B 11/06	(2006.01)	C25B	11/06	B
C01B 13/02	(2006.01)	C01B	13/02	B
B01J 23/74	(2006.01)	B01J	23/74	M

請求項の数 22　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2014-525015 (P2014-525015)
(86)(22)出願日　平成24年6月26日 (2012.6.26)
(65)公表番号　特表2014-527579 (P2014-527579A)
(43)公表日　平成26年10月16日 (2014.10.16)
(86)国際出願番号　PCT/US2012/044152
(87)国際公開番号　WO2013/022524
(87)国際公開日　平成25年2月14日 (2013.2.14)
審査請求日　平成27年5月12日 (2015.5.12)
(31)優先権主張番号　13/207,998
(32)優先日　平成23年8月11日 (2011.8.11)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　507342261
トヨタ　モーター　エンジニアリング　アンド　マニュファクチャリング　ノース　アメリカ，インコーポレイティド
アメリカ合衆国，ケンタッキー　４１０１８，アーランガー，アトランティック　アベニュ　２５
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100146466
弁理士　高橋　正俊

最終頁に続く

(54)【発明の名称】効率的な水酸化触媒及びエネルギー生成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水から酸素を発生させる方法であって、

金属イオン種と酸素アニオン種を含む金属酸化物を含有するアノードを、酸素の存在下で前記金属イオン種をある酸化時間にわたって400℃以下に加熱することを含む操作によって形成し；

前記水から酸素を発生させるようにしてそのアノードを光の存在下で水と接触させる操作を含み、前記金属イオン種が、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｎ、またはＣｕを含み、前記金属イオン種がＩｒではない方法。

【請求項２】

前記金属イオン種が、Co^{2+}またはCo^{3+}である、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記加熱温度が250℃～400℃である、請求項１に記載の方法。

【請求項４】

前記酸化時間が２時間以上である、請求項１に記載の方法。

【請求項５】

前記酸化時間が３～６時間である、請求項１に記載の方法。

【請求項６】

前記酸化時間が350℃で4時間である、請求項１に記載の方法。

【請求項７】

前記酸素を空気から供給する、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記酸素を実質的に精製された供給源として提供する、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記金属イオン種がＣｏであり、前記酸素が空気に由来する、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記金属イオン種が、少なくとも第１のタイプと第２のタイプの金属イオン種を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
前記アノードが基板を含んでいて、その基板の少なくとも一部を前記金属酸化物が被覆している、請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
前記基板が、シリコン・ビーズまたはＣｕＯナノワイヤである、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記金属酸化物がCo_3O_4である、請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
前記加熱温度が250℃～400℃であり、かつ前記酸化時間が２時間以上である、請求項１記載の方法。
【請求項１５】
水から酸素ガスを発生させる方法であって、
金属イオン種と酸素アニオン種を含む金属酸化物を含有するアノードを、酸素の存在下で前記金属イオン種をある酸化時間にわたって400℃以下に加熱することを含む操作によって形成し；
そのアノード内に電圧を発生させ；
そのアノードを前記電圧の存在下で水と接触させて前記水から酸素ガスを発生させる操作を含み、前記金属イオン種が、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｎ、またはＣｕを含み、前記金属イオン種がＩｒではない方法。
【請求項１６】
前記金属イオン種が、Co^{2+}またはCo^{3+}である、請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
前記加熱温度が250℃～400℃である、請求項１５に記載の方法。
【請求項１８】
前記酸化時間が２時間以上である、請求項１５に記載の方法。
【請求項１９】
前記酸素を空気から供給する、請求項１５に記載の方法。
【請求項２０】
前記金属イオン種が、少なくとも第１のタイプと第２のタイプの金属イオン種を含む、請求項１５に記載の方法。
【請求項２１】
前記第１の金属イオン種がＣｏであり、前記第２の金属イオン種がＦｅである、請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
前記加熱温度が250℃～400℃であり、かつ前記酸化時間が２時間以上である、請求項２０記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水を酸化する効率的な方法と、エネルギーの大規模な生成または貯蔵のための容易に形成されて効率的かつ商業的に可能な触媒に関する。電気化学装置を使用して触

媒により水から酸素ガスまたは水素ガスを形成する。

【背景技術】

【０００２】

現在の人口増加と開発途上国における発展が理由で今後50年の間に交通機関の燃料に対する要求が劇的に増大することが予想される。化石燃料は容易に利用できて比較的安価であるため、現在の交通機関のエネルギー消費の70％超をまかなっている。化石燃料は、将来の需要増加を一時的には満たすことができるかもしれないが、大気中のCO_2の濃度増大と結びついているため、化石燃料を使用し続けると予想不能でおそらく破壊的な気候変動が起こることが予想される。そのため代替燃料、すなわちクリーンな供給源からのエネルギーが、緊急に必要とされている。可能なさまざまなクリーンな燃料源のうちで、太陽が、近い将来に予想されるテラワット・レベルのエネルギー不足を満たす最も有望な手段である。Lewis N.S.及びG. Nocera Daniel、Proc. Natl. Acad. Sci. USA、2006年；第103巻(43)、15729-15735頁。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

エネルギー発散源としての太陽が直面する１つの問題点は、強力な入射太陽光が必要とされることである。現在のところ、太陽エネルギーを効率的に貯蔵する方法はない。太陽エネルギーを利用した水の分解は、太陽エネルギーを携帯燃料として貯蔵して利用する理想的な方法である。太陽によって水を分解するという技術的なアプローチは、熱サイクルまたは熱化学サイクルの範疇に入るか、光電気化学的経路に従う。どちらのアプローチも現在急速に発展しており、水分解プロセスの半分を酸化するための新たな触媒が大いに研究されている。

【０００４】

元々の光合成では、水の酸化は、ＰＳIIの酸素放出中心におけるＭｎ含有リガンドによって容易になる。このリガンドは、高効率だが、人工的なシステムの極端な酸化条件下では不安定であるため、連続的な光合成を維持するには迅速に再生する必要がある。また、人工的な光合成システムでは、触媒をその場で再生することはほとんど不可能である。このような人工的なシステムでは、RuO_2触媒とIrO_2触媒が、従来から知られている最高の触媒である。しかしこれら錯体は、自然界に豊富に存在していないという理由で大規模な使用に適していない。したがって水を酸化するための効率的で、安定で、容易に入手できる触媒と、その触媒を利用して水を効率的に酸化反応させる方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明に関する以下のまとめは、本発明に独自の革新的な特徴のいくつかを理解しやすくするために提示するのであり、完全な説明は意図していない。本発明のさまざまな特徴の完全な理解は、明細書全体、請求項、図面、要約を全体として考慮することによって得られる。

【０００６】

水の電気分解によって酸素ガスおよび／または水素ガスを発生させる方法として、金属イオン種と酸素アニオン種を含む金属酸化物をベースとした電極を形成する操作を含む方法が提供される。この形成操作には、金属イオン種を酸素の存在下である酸化時間にわたって400℃以下に加熱する操作が含まれる。酸素は、電極に電圧が存在している状態でその電極を水と接触させることによって水から発生する。電圧は、場合によっては、電極に電磁波（例えば太陽光または人工光）を照射することによって、または外部電源（光電池または別の人工的な供給源）から電圧を印加することによって発生させる。

【０００７】

金属イオン種は、いくつかの金属のうちの1種類以上である。金属の例として、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｎ、Ｃｕが挙げられる。いくつかの実施態様では、金属イオン種はCo^{2+}または

Co^{3+}である。得られる金属酸化物は、場合によってはCo_3O_4である。いくつかの実施態様では、２種類以上の金属イオン種が存在していて、そのそれぞれがある加熱時間にわたって加熱されて複数の金属酸化物をベースとした電極が製造される。場合によっては、２種類の金属酸化物（例えばＣｏとＦｅ）が使用される。

【０００８】

電極を形成する方法は、場合によっては、金属イオン種を250℃～400℃に加熱することによって実現される。いくつかの実施態様では、金属イオン種を350℃に加熱する。酸化時間は、場合によっては２時間以上であり、場合によっては３～６時間である。酸素は任意の酸素含有供給源からのものであり、場合によっては空気に由来する。酸素は場合によっては精製される。

【０００９】

アノードは、場合によっては、金属イオン種または金属酸化物を被覆するか埋め込んだ基板を含んでいる。いくつかの実施態様では、基板は、シリコン・ビーズ、またはＣｕＯナノワイヤである。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本発明の一実施態様に従って水から酸素ガスを発生させる方法を示す。

【図２】金属酸化物触媒を含むように形成した電極の位置で水から酸素ガスを発生させるためのセルを示す。

【図３】大気中で加熱することによるコバルト・フィルムの表面上のCo_3O_4ナノ構造の成長を示す。

【図４】熱処理中とCo_3O_4ナノ構造の製造中のさまざまな時点におけるＣｏ金属シートの表面形態の変化を示す。

【図５】ＰｔとCo_3O_4ナノ構造の電気化学活性の比較である。

【図６】加熱によって形成したアノードを用いた水の電気分解による酸素ガスを示す。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

特別な実施態様に関する以下の説明は事実上単なる例示であり、本発明の範囲や、その応用または用途を制限することはまったく想定しておらず、それらはもちろんさまざまなものが可能である。本発明をこの明細書に含まれる非限定的な定義と用語に関して説明する。これらの定義と用語は本発明の範囲または実施を制限するのではなく、説明のために提示されているのであり、説明のみを目的とする。方法は個別のステップの順番として、または特定の材料を利用して説明するが、記載したステップまたは材料は入れ替え可能であるため、本発明の説明には、多くのやり方で配置される多数の部品またはステップが含まれることが当業者であれば容易にわかるであろう。

【００１２】

本発明は、効率的で大規模化が可能な燃料製造方法としてのほか、電気エネルギーまたは化学エネルギーを生成させるための電極として有用である。容易に生成する触媒表面を利用して酸素ガスまたは水素ガスを発生させるという長年の要求に応える方法が提供される。金属酸化物をベースとした触媒を製造して人工的光合成システムまたは水電気分解システムで利用し、酸素ガスと水素ガスの一方または両方を発生させる。提供する水の酸化触媒は、金属をベースとした化合物（場合によっては金属酸化物）である。金属をベースとした電極は、水の電気分解の触媒として有望である。例えば電気化学的に合成したリン酸Coは、低い過電圧で水の酸化の触媒となることが明らかにされた。Kanan, M.W.とD.G. Nocera、Science、2008年：第321巻(5892)：1072-1075頁。Lawrence Berkley National LabのJiaoとFreiも、Co_3O_4ナノクラスターが天然の光合成と同等の回転率で水を酸化させる可能性のあることを明らかにした。Jiao H.F.、Angewandte Chemie Intenational Edition、2009年；第48巻(10)：1841-1844頁。電極を製造するためのJiaoとFreiの条件は複雑であり、実用的な大量エネルギー貯蔵のために十分に大規模にすることは難しい。ナノ構造のCo_3O_4を合成するはるかに簡単な方法が最近報告されたが、水を分解するための

効率的な触媒とは見なされていない。Yu, T.、J. Mater. Sci. Technol.、2008年；第24巻(4)：597-602頁。

【００１３】

結局のところ、水の分解は、熱力学的に有利でない。アノードにおける酸化反応は、以下の式で記述される。

【００１４】

$2H_2O$（液体）→ O_2（気体）＋$4H^+$（水溶液）＋$4e^-$ （I）

【００１５】

ただし、標準的な温度と圧力でE^0_{ox}＝-1.23Vである。これは、ギッブスの自由エネルギーが正であることに等しく、水を分解するにはシステムに外部からエネルギーを供給する必要があることを示している。外部エネルギーは、電気または光エネルギーの形態で供給される。

【００１６】

金属酸化物触媒は、水の酸化に必要な追加エネルギー（すなわち過電圧）を減らす機能を有する。触媒は、関連する半反応の熱力学的な値（E^0）に近い電圧で動作するときに最も効率的である。したがって1.23Veの近傍で動作する触媒が最大の効率を提供するであろう。例えば金属酸化物は触媒として機能する。この明細書に記載した方法の一部として形成される金属酸化物は、標準的なワイヤや他のアノードと比べて過電圧がはるかに小さい。

【００１７】

触媒は、十分に安定であって比較的小さな過電圧で動作する必要もある。触媒は、安価かつ大規模な製造に適したものになるよう、豊富な地球元素から形成することが望ましい。最後に、適切な触媒は、アノードで必要とされる酸化条件への長期にわたる曝露に耐えられることが望ましい。効率的かつロバストな水の電気分解または光化学的分解の方法を開発する上で第１に考慮するのは、コストと、大規模なシステムを構成できることという、触媒形成法を研究している研究者とエネルギー生成を研究している研究者の乖離によって生じる問題である。この明細書に記載する方法は、容易に入手できる豊富な出発材料が、酸素ガスまたは水素ガスを発生させるための触媒、または有機燃料（例えばメタノール）を製造するための触媒としての能力を持つことを認識した上で、その材料を使用して容易に大量生産できる方法を得るという長年の要求に対処するものである。

【００１８】

水から酸素または水素を生成させる方法として、金属酸化物をベースとした電極を形成し、その電極を適切な条件下で水と接触させて水を酸素ガスに分解する操作を含む方法が提供される。提供するこの方法は、化石燃料を必要としないエネルギーという要求を満たす燃料を製造する効率的な方法が長く必要とされていたことに対処している。

【００１９】

いくつかの実施態様では、本発明の方法は、金属イオン種と酸素イオン種が組み合わさって形成される金属酸化物をベースとした電極を形成する操作を含んでいる。電極を形成するこの方法は、特別な装置なしに、簡単かつ容易に実施できる。例えば金属イオン種を酸素含有雰囲気の存在下で加熱して金属酸化物を形成する。次に、得られた金属酸化物を、水が酸素と水素に分解される条件下で水と接触させる。形成された電極をアノードとして使用して水の電気分解反応を触媒する。

【００２０】

いくつかの実施態様では、水の分解に必要とされる追加エネルギーは、水から酸素ガスを放出させるのに十分な強度と適切な波長の電磁波によって供給される。金属酸化物をベースとした触媒を水の存在下で電磁波に曝露する。光がアノード内の半導性材料を励起すると、帯電したキャリア（例えば電子／正孔対）が形成される。水は、形成された金属酸化物電極触媒の存在下でアノードにおいて生成した正孔によって酸化され、酸素ガスを形成する。（アノードと比べてマイナスのバイアスにされた）第２の電極により、放出された水素に電子が結合することが可能になり、水素ガスを形成する水素が減少する。

【００２１】
金属イオン種と酸素イオン種を含む金属酸化物をベースとした電極が形成される。金属イオン種は、場合によっては酸化された形態であり、例えば（ｎ）の酸化状態にある（ここに（ｎ）は、１，２，３，またはそれ以上である）。場合によっては、金属イオン種は、（ｎ）よりも大きい例えば（ｎ＋１）および／または（ｎ＋２）の酸化状態にアクセスする。（ｎ）は任意の整数が可能であり、特に０、１、２、３、４、５、６、７、８が含まれるが、これらの数に限定されない。いくつかのケースでは、（ｎ）はゼロではない。いくつかの実施態様では、（ｎ）は１、２、３、４のいずれかである。（ｘ）は任意の整数が可能であり、特に０、１、２、３、４が例示される。場合によっては、（ｘ）は１、２、３のいずれかである。考えられる別の金属イオン種は、アメリカ合衆国特許出願公開第2010/0133111号に記載されている。

【００２２】
金属イオン種の具体例として、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔｃ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｈｇが挙げられる。金属イオン種は、場合によっては、ランタニドまたはアクチニド（例えばＣｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｔｂ、Ｌｕ、Ｔｈ、Ｐａ、Ｕなど）である。いくつかの実施態様では、金属イオン種はコバルト・イオンを含んでいる。コバルト・イオンは、場合によってはＣｏ(II)またはＣｏ(III)の形態である。いくつかの実施態様では、金属イオン種は、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｉｒ、Ｒｈではない。場合によっては、金属酸化物は、２種類以上の金属イオン種を含んでいる。場合によっては、２、３、４、５、６種類、またはそれ以上の金属イオン種が含まれる。場合によっては、金属酸化物はＣｏとＦｅの両方を含んでいる。いくつかのケースでは、金属イオン種はＣｏだけであるか、ＣｏとＦｅの組み合わせである。

【００２３】
本発明の方法により、豊富な地球元素を用いて金属酸化物をベースとした電極が安価に形成される。この方法の本質は、容易に入手できるアニオン種を用いた金属イオン種の酸化である。従来の大規模システムとは異なり、この明細書に記載する方法で使用する金属酸化物のアニオン種は、酸素アニオン種である。そのためこの方法で形成されるアノードは、水の電気化学的または光化学的な分解反応で酸素ガスまたは水素ガスを発生させるための触媒として作用する金属酸化物を含んでいる。

【００２４】
金属酸化物は、１つ以上の金属：酸化物比（互いに対する量）で組み合わされた金属イオン種とアニオン種を含むことができる。場合によって、金属イオン種とアニオン種は、特に、20：１、15：１、10：１、７；１、６：１、５：１、４：１、３：１、２：１の比で、またはそれよりも小さな比で形成されるか，１：１、１：２、１：３、１：４、１：５、１：10の比で、またはそれよりも大きな比で形成される。

【００２５】
いくつかの実施態様では、金属酸化物は、１種類以上の添加剤（例えば対カチオンおよび／または対アニオン）を含むことができる。例えば、金属イオン種とアニオン種と対カチオンおよび／または対アニオンは、比が２：１：１、３：１：１、３：２：１、２：２：１、２：１：２、１：１：１のいずれかである。添加剤がドーパントして存在するときには、比は、場合によって、Ｘ：１：0.1、Ｘ：１：0.005、Ｘ：１：0.001、Ｘ：１：0.0005などになる。ただしＸは、特に、１、1.5、２、2.5、３のいずれかである。この明細書に記載したそれぞれの比は、製造誤差または実験誤差の範囲内にあるものとし、この明細書に記載した正確な比になった金属酸化物の特性を実質的に変化させないようにして望む程度まで変えることができる。

【００２６】
いくつかの実施態様では、金属酸化物をベースとした電極は、２種類以上のタイプの金属イオン種を含むように形成される。金属イオン種の数は、場合によっては２種類、３種類、４種類、５種類、またはそれ以上である。いくつかの実施態様では、第１のタイプの

金属イオン種はＣｏであり、第２のタイプの金属イオン種はＮｉまたはＦｅである。第１のタイプと第２のタイプの金属イオン種を合わせて用いる場合には、それぞれをこの明細書に記載した金属イオン種の中から選択することができる。

【００２７】

第２のタイプの金属イオン種に対する第１のタイプの金属イオン種の比は、例えば１：１、１：２、１：３、１：４、１：５、１：６、１：７、１：８、１：９、１：10、１：20、またはそれ以上である。いくつかの実施態様では、第２のタイプの金属イオン種は存在量が非常に少ないため、ドーパントして機能して例えば材料の導電性その他の特性を変化させる。その場合には、第２のタイプの金属イオン種に対する第１のタイプの金属イオン種の比は、１：0.1、１：0.005、１：0.001、１：0.0005などが可能である。

【００２８】

方法は、金属酸化物を含有する電極の形成を含んでいる。電極を形成する方法は、酸素含有ガスに曝露できる適切な形態の金属イオン種を用意することによって実現される。いくつかの実施態様では、電極を形成する方法が、Yu, T.とShen, Z.、J. Mater. Sci. Technol.、2008年；第24巻(4)：597-602頁に記載されている。この明細書に記載したように、発明者は、この方法に基づいて改良を行ない、より優れた特性の電極を提供するに至った。

【００２９】

金属酸化物を含む電極は、液体ではない金属イオン種を用意し、その金属イオン種を酸素含有ガスの存在下である酸化時間にわたって酸化温度まで加熱することによって形成される。適切な酸化温度は、場合によって200℃-400℃である。温度は、場合によって、200、225、250、275、300、325、350、375、400℃のいずれかであるか、200℃-400℃の間の任意の値または範囲である。いくつかの実施態様では、加熱温度は350℃である。

【００３０】

金属イオン種は、ある酸化時間にわたって加熱する。酸化時間は、場合によって１時間～10時間以上である。酸化時間は、場合によって、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0時間、またはそれ以上であるか、0.10～10時間の間の任意の値または範囲である。いくつかの実施態様では、酸化時間は３～６時間であり、６時間を超えない。場合によっては、酸化時間は４時間である。発明者は、酸化時間が６時間を超えても金属酸化物のナノ構造の形成が促進されないことを見いだした。加熱してから５分以内に金属酸化物のナノ構造の形成が観察される。いくつかの実施態様では、酸化時間は２時間以下である。酸化時間が６時間を超えても金属酸化物のナノ構造の形成が促進されない一方で、この明細書に記載した方法により、２時間以下で金属酸化物の優れたナノ構造を生成させることができる。そのためいくつかの実施態様では、酸化時間は２時間以下である。

【００３１】

金属イオン種の加熱は、酸化ガスとしてのこの明細書に記載した酸素含有ガスの中、または酸素だけからなるガスの中で実施される。例えば酸化ガスは、精製した酸素、または酸素含有ガスである。例えば酸素含有ガスは空気である。酸化ガスの他の成分として、場合によって、窒素、アルゴン、二酸化炭素、オゾン、メタン、ネオン、ヘリウム、水素、クリプトンや、他のガス成分が挙げられる。酸化ガス中の酸素の割合は、場合によって0.1～100体積％であるか、その間の任意の値または範囲である。いくつかの実施態様では、酸化ガスは、少なくとも５体積％、６体積％、７体積％、８体積％、９体積％、10体積％、11体積％、12体積％、13体積％、14体積％、15体積％、16体積％、17体積％、18体積％、19体積％、20体積％、21体積％、22体積％、23体積％、24体積％、25体積％、26体積％、27体積％、28体積％、29体積％、30体積％、35体積％、40体積％、45体積％、50体積％、またはそれ以上である。

【００３２】

金属酸化物は、場合によっては基板上に形成されて電極（例えばアノード）を形成する。基板は、金属酸化物、光活性化材料、またはその組み合わせを含むか形成するのに適し

た任意の材料である。基板材料は、導電性でも非導電性でもよい。例として、基板として用いられる材料である無機基板（例えば石英、ガラスなど）；ポリマー基板（例えばポリテレフタル酸エチレン、ポリナフタル酸エチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレンなど）；導電性材料（例えば金属、金属酸化物など）がある。いくつかの実施態様で使用される基板の例として、シリコン・ビーズまたはナノワイヤ（例えばＣｕＯをベースとしたナノワイヤ）が挙げられる。

【００３３】

電極は、さまざまな形のうちの１つ以上の形にすることができる。電極の形の例として、ホイル、シート、リボン、ワイヤ、球、立方体、円筒、中空チューブ、発泡体、メッシュ、ファブリックや、他の任意の二次元形または三次元形が挙げられる。いくつかの実施態様では、電極はホイルまたはワイヤの形態である。電極のサイズは、場合によっては適切な任意のサイズである。これは、市場で実用化できるほど大規模に水から酸素を放出させる方法という長年の要求を本発明がどのようにして満たすかをさらに示している。それに加え、電極は、他の電極、および／または電源、および／または別の電気装置への１つ以上のコネクタまたは接続部を含むことができる。

【００３４】

場合によっては光活性化組成物を基板材料に埋め込むか被覆する。光活性化組成物の例は、アメリカ合衆国特許出願公開第2010/0133111号に見いだされる。例えばそのような材料は、透明にすること、実質的に透明にすること、実質的に不透明にすること、不透明にすることができる。光活性化材料は、場合によって固体、半多孔性、多孔性のいずれかである。光活性化組成物の例として、TiO_2、WO_3、$SrTiO_3$、TiO_2-Si、$BaTiO_3$、$LaCrO_3$-TiO_2、$LaCrO_3$-RuO_2、TiO_2-In_2O_3、ＧａＡｓ、ＧａＰ、ｐ－ＧａＡｓ／ｎ－ＧａＡｓ／$pGa_{0.2}In_{0.48}P$、ＡｌＧａＡｓ・ＳｉRuO_2、ＰｂＯ、$FeTiO_3$、$KTaO_3$、$MnTiO_3$、SnO_2、Bi_2O_3、Fe_2O_3（ヘマタイトを含む）、ＺｎＯ、ＣｄＳ、MoS_2、ＣｄＴｅ、ＣｄＳｅ、ＣｄＺｎＴｅ、ＺｎＴｅ、ＨｇＴｅ、ＨｇＺｎＴｅ、ＨｇＳｅ、ＺｎＴｅ、ＺｎＳ、ＨｇＣｄＴｅ、ＨｇＺｎＳｅや、これらの複合体が挙げられる。

【００３５】

光活性化材料は、場合によってはドープされる。例えばTiO_2は、場合によってはＹ、Ｖ、Ｍｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔａ、Ｂ、Ｒｕ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｎｂ、Ｉｎ、Ｐｂ、Ｇｅ、Ｃ、Ｎ、Ｓなどをドープされ、$SrTiO_3$は、場合によってはＺｒをドープされる。光活性化材料は、適切な任意の形態または構成で提供することができる。形態として、例えば、単結晶ウエハ、被覆（例えば薄膜）、ナノ構造のアレイ、ナノワイヤなどがある。例えばドープされたTiO_2は、スパッタリング、および／またはゾル-ゲル、および／またはＴｉのアノード化によって用意することができる。他のドーピング材料（例えば感光剤）は、アメリカ合衆国特許出願公開第2010/0133111号に見いだされる。

【００３６】

金属酸化物は、場合によっては結合の形成を通じて基板に付着させる。結合として、例えば、イオン結合、共有結合（例えば炭素-炭素、炭素-酸素、酸素-シリコン、イオウ-イオウ、リン-窒素、炭素-窒素、金属-酸素や、他の共有結合）、水素結合（例えばヒドロキシル、アミン、カルボキシル、チオール、および／または同様の官能基）、供与結合（例えば金属イオンと一価リガンドまたは多価リガンドの間の錯体化またはキレート化）、ファンデルワールス相互作用や、これらの組み合わせがある。

【００３７】

電極（例えばこの明細書に記載した方法で形成される金属酸化物を有するアノード）を光電気化学セルで使用して水からO_2を発生させる。典型的な電気化学セルを図２に示す。電気化学セル10は、場合によって、開放されているか閉鎖されたケース12を備えている。ケース12には、水を含む電解質24が収容されている。電解質24は例えば水性である。金属酸化物16の被覆を含むように形成されたアノード14が存在していて、その金属酸化物16が電解質中の水に曝露される。カソード18が存在している。電気的接続線20がアノード14

とカソード18の間に設けられていて、カソード18の位置で水素ガスを形成するためにアノードからカソードへと電子を移動させる。場合によっては電源22を設けて電圧をアノード14に供給し、水の酸化を促進する。いくつかの実施態様には、水素透過膜、分割装置、ゲルや、アノード14とカソード18を隔てる他の分離装置が含まれる。

【００３８】

基質として用いる水は任意の形態であり、液体またはガス（例えば水蒸気）となっている。水は、場合によって、精製された水、実質的に精製された水（例えば蒸留水）、脱イオン水、化学品質の水であるか、１種類以上の他の成分を含んでいる。水の純度は、抵抗、炭素含有量、UV吸光度、酸素吸光度試験、カブトガニ・アメーバ細胞ライセート試験などの方法を利用して求めることができる。

【００３９】

いくつかの実施態様では、水は、少なくとも１種類の不純物を含んでいてもよい。不純物は、場合によっては、公知のさまざまな供給源（例えば水道水、瓶詰めの水、海水など）からの水の中に通常見いだされる任意の追加成分である。いくつかの実施態様では、水は海水であり、不純物の１つは塩素イオンの可能性がある。

【００４０】

場合によっては金属酸化物を含む電極が電解質とともに使用されて、O_2とH_2の一方または両方が形成される。電解質は、場合によっては水を含んでおり、O_2とH_2の一方または両方を発生させるための水供給源として機能する。電解質は、場合によって、液体、および／またはゲル、および／または固体である。電解質は、場合によっては、メタノール、エタノール、硫酸、メタンスルホン酸、硝酸、ＨＣｌの混合物、有機酸（例えば酢酸など）を含んでいる。いくつかの実施態様では、電解質は、溶媒（例えば水、有機溶媒、アミン）の混合物を含んでいる。電解質の例は、アメリカ合衆国特許出願公開第2010/0133111号に見いだされる。

【００４１】

水からの酸素ガスまたは水素ガスの発生は、場合によっては、反応の促進に十分なエネルギーを提供する適切な強度と波長の光の存在下で、またはアノードに電圧を印加して反応を促進することによって促進される。アノードとカソードへの電圧の印加により、アノードとカソードにそれぞれ接触する水供給源から酸素と水素の発生が促進されることになる。

【００４２】

いくつかの実施態様では、外部電源を利用して電圧を印加する。外部電源は、任意の電気エネルギー供給源（例えば電池、離れた電気エネルギー供給源（例えば発電所）への配電網を通じた接続、グリーンなエネルギー供給源（例えば風力発電機、太陽電池、波エネルギー発電機）への接続）、またはこれらの供給源と他の供給源の組み合わせである。アノードで酸素を発生させるのに必要な電圧は、アノードがこの明細書に記載した方法で形成された金属酸化物触媒を含んでいると低下する。アノードとカソードの一方または両方に印加される電圧は、場合によって0.1～２ボルトであるか、その間の任意の値または範囲である。いくつかの実施態様では、電圧は0.5～1.8ボルトである。電圧は、場合によって1.2、1.6、1.8ボルトまたはそれ以上である。電圧は、場合によって、連続的であったり、間欠的であったり、それ以外の変化をしたりする。例えば金属酸化物で被覆したコバルト・ワイヤは、従来の白金ワイヤ製アノードと比べて同じ電圧で数倍多くの酸素を発生させるであろう。

【００４３】

いくつかの実施態様では、エネルギー供給源は光（例えば太陽光や、キセノン・ランプまたは他の人工光源から発生する人工光）である。電磁波を電気エネルギーに変換するため適切な組成を持つアノードに電磁波を照射すると、金属酸化物の表面で酸素発生反応が生じる。これらの実施態様には金属酸化物が存在しているため、水の電気分解が促進され、その結果としてシステムから酸素ガスおよび／または水素ガスが形成される。特定の１つの理論に限定しなければ、金属酸化物の全体または近傍に分散された半導体材料（例え

ばｎ型半導体）を含むアノードは、光を照射されると、電子を価電子帯から伝導帯へと移動さて価電子帯に正孔を作り出すとともに、この材料に電圧を発生させる。正孔は表面に移動し、金属酸化物を通じて水分子と反応できるため、アノードの表面で酸素ガスの形成を促進する。分かれた自由電子は、電気接続線により、カソードとして機能する第2の電極まで移動し、アノードで発生した自由な水素から、または電解質中の他の水素供給源（例えば酸）から、水素イオンを形成することができる。

【００４４】

水の電気分解反応は、場合によっては、そのような反応に適した容器または装置の中で実施される。本発明で用いるさまざまな要素（例えばアノード、カソード、電源、電解質、分離装置、容器、回路絶縁材料、ゲート電極など）は、当業者に知られているさまざまな要素のうちの任意のものから当業者が製造することができる。本発明の要素は、成形すること、加工すること、押し出すこと、プレスすること、等方圧プレスすること、含浸させること、被覆すること、生の状態または焼成状態にすること、他の適切な任意の技術によって形成することができる。装置、技術、方法、組立体、試薬、電解質、基板材料などは、アメリカ合衆国特許出願公開第2010/0133111号に記載されている。

【００４５】

本発明のさまざまな特徴を以下の非限定的な実施例によって説明する。実施例は例示を目的としており、本発明の実施を制限することはない。本発明の精神と範囲を逸脱することなく、バリエーションや改変が可能であることが理解されよう。

【００４６】

実施例１：コバルト基板の表面へのCo_3O_4触媒被覆の形成

【００４７】

コバルト製のホイルまたはシートとコバルト製ワイヤをAmerican Elements社（ロスアンジェルス、カリフォルニア州）から入手する。コバルト製のホイルまたはシートを、あらかじめ350℃に加熱したホットプレートの表面に、周囲条件で空気に曝露した状態で6時間にわたって載せる。金属の表面に黒い酸化物層が形成されるのが観察される。Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｎのワイヤまたはホイルを用いて酸化物の形成を繰り返すと、それぞれ同様の結果になる。

【００４８】

得られたCo_3O_4／Co材料の表面の形状をSEM（走査顕微鏡法）と電気化学的測定によって特徴づけ、水の酸化に関する触媒活性を検証する。コバルト製ホイルを加熱する前と後の表面の形状を図3に示す。空気の存在下で加熱すると、サイズがナノメートルの範囲の壁のような構造が生じる。

【００４９】

コバルト製ワイヤ（直径1mm）を14時間経過するまで350℃に加熱し、加熱中のさまざまな時点でコバルト酸化物のナノ構造の成長を観察する。図４に示したように、加熱開始から５分間という早い時期にナノ-フレークが形成されることが観察され、約２時間後にはナノ-フレークが完全に発達している。ナノ-フレークの壁は、典型的には厚さが10～20nmであり、長さは0.5μｍまでである。図４。

【００５０】

実施例２：サイクリック・ボルタンメトリー

【００５１】

実施例１の金属酸化物をベースとしたアノードを２つのチェンバー・セルの中でサイクリック・ボルタンメトリー（ＣＶ）によって分析する。比較として、Ｐｔも作用電極として調べる。電解質（ｐＨ7.0、リン酸塩緩衝液）を使用前にアルゴンで完全にパージする。電圧を電極に印加し、異なる走査速度（典型的には10～100mV/秒の範囲）で走査する。CV分析により、物理的サイズ（見かけの表面積）が同様だと、Ｃｏワイヤ／Co_3O_4電極は、Ｐｔワイヤ電極と比べてはるかに大きな電流密度、またははるかに小さな過電圧を発生させることが確認された。図５。

【００５２】

実施例３：金属酸化物をベースとしたアノードでの酸素発生

【００５３】

実施例２の電気化学セルを使用し、Ｃｏワイヤ／Co_3O_4電極の隣に光学的酸素センサー（OceanOptics社、ダニーディン、フロリダ州）を設置する。酸素センサーは、Ｃｏワイヤ／Co_3O_4作用電極の上方約２mmの位置に配置する。電気化学セルのハウジングに取り付けた研磨したガラス製ジョイントの中のゴム製隔膜を用いてシステム全体を環境から密封し、Ｈｅガス（または他の不活性ガス（例えばN_2、Ａｒ））を吹き込むことによって空気を追い出す。作用電極をＡｇ／ＡｇＣｌ基準電極に対して約15分間ずつ0.6V、0.8V、1.0V、1.2V、1.4V、1.6Vにする。それぞれの試験中、電極内の酸素の濃度を連続的に記録する。図６は、作用電極の電位を0.2Vの間隔（ステップごとに15分間）で0.6Vから1.6Vまで上昇させたとき、Ａｇ／ＡｇＣｌに対して1.2Vのときに有意な酸素の形成が検出されることを示している。酸素濃度が変化するこの傾向は、電流の変化とも一致している。作用電極に電位が印加されなくなると（90分後）、酸素濃度が低下することが観察される。目視によってＣｏワイヤ／Co_3O_4電極の周囲に泡が形成されることも観察される。これは、システムで測定された酸素の発生に対応する。これらのデータは、金属酸化物をベースとしたアノードの表面で大量の酸素が発生することを示している。

【００５４】

実施例４：Ｔｉをコアとするアノードを用いた酸素発生

【００５５】

ほぼO’Regan他、J. Phys. Chem.、1990年、第94巻、8720-8726頁に記載されているようにして、中間細孔性二酸化チタン（TiO_2）フィルムを導電性ＦＴＯガラス基板の表面に形成し、感光剤としてのRuO_3（Ｌ＝2,2’-ビピリジン-4,4’-ジカルボン酸）染料をTiO_2フィルムに吸着させる。次に、ＲＦスパッタリングによってコバルトの薄膜を感光性TiO_2基板の上に堆積させる。次に、実施例１のようにして、得られた材料を空気中で２時間という酸化時間にわたって加熱する。

【００５６】

次に、得られた電極を、環境から密封した光化学セルの中に配置し、電極をＡｇ／ＡｇＣｌ基準電極およびＰｔワイヤ（別の区画にある水素発生電極）ともに１ＭのＮａＯＨ水性電解質に浸した状態でＨｅガスを吹き込むことによって空気を追い出す。次に、得られたセルにＸｅアーク・ランプを用いて透明な光学的石英ウインドウを通じてAM 1.5シミュレーション太陽光を発生させた光を当て、バイアスを印加し、Ａｇ／ＡｇＣｌ基準電極に対して-0.2Vから0.6Vまで掃引する。電流効率に対する入射フォトンを測定する。

【００５７】

あるいは光がない状態で、外部電圧発生装置（例えば太陽電池）によってTiO_2をベースとした電極に０～1.5ボルトのバイアスを与える。発生する酸素ガスと水素ガスを反応容器から取り出し、質量分析器に接続したガス・クロマトグラフを用いて分析する。

【００５８】

光に基づく励起エネルギーと離れた電圧に基づく励起エネルギーの両方のもとでの酸素と水素の発生を観察する。

【００５９】

実施例５：ドープされたＴｉをコアとするアノードを用いた酸素発生

【００６０】

チタン酸化物をベースとした電極にスパッタリングによって窒素をドープする。次に、この材料にコバルト・スパッタリングをしてコバルト材料を構造上に局在させる。次に、この構造を実施例1のようにして加熱し、CoO_2ナノ構造の電極を形成する。この電極が光または電圧の助けを借りた酸素の発生を触媒する能力を実施例４のようにして調べる。酸素と水素がうまく発生することが観察される。

【００６１】

当業者には、上記の説明から、この明細書に示して説明した改変に加え、本発明のさまざまな改変が明らかであろう。そのような改変も、添付の請求項の範囲に含まれるものと

する。
【００６２】
特に断わらない限り、あらゆる試薬は、公知の供給源から入手できることがわかるであろう。
【００６３】
この明細書で言及した特許と刊行物は、本発明が関係する分野の当業者のレベルを示す。そうした特許と刊行物は、個々の出願または刊行物が具体的かつ個別に参考としてこの明細書に組み込まれているかのように、参考としてこの明細書に組み込まれている。
【００６４】
上記の記述は本発明の特別な実施態様の説明だが、本発明の実施を制限することを意味しない。以下の請求項は、その等価物も含め、本発明の範囲を規定するものとする。本発明の実施態様の一部を以下の項目［１］－［２２］に記載する。
［１］
水から酸素を発生させる方法であって、
金属イオン種と酸素アニオン種を含む金属酸化物を含有するアノードを、酸素の存在下で前記金属イオン種をある酸化時間にわたって400℃以下に加熱することを含む操作によって形成し；
そのアノードを適切な強度と波長の光の存在下で水と接触させて前記水から酸素を発生させる操作を含む方法。
［２］
前記金属イオン種が、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｎ、またはＣｕである、項目１に記載の方法。
［３］
前記金属イオン種が、Co^{2+}またはCo^{3+}である、項目１に記載の方法。
［４］
前記加熱が250℃～400℃である、項目１に記載の方法。
［５］
前記酸化時間が２時間以上である、項目１に記載の方法。
［６］
前記酸化時間が３～６時間である、項目１に記載の方法。
［７］
前記酸化時間が350℃で4時間である、項目１に記載の方法。
［８］
前記酸素を空気から供給する、項目１に記載の方法。
［９］
前記酸素を実質的に精製された供給源として提供する、項目１に記載の方法。
［１０］
前記金属イオン種がＣｏであり、前記酸素が空気に由来する、項目１に記載の方法。
［１１］
前記金属イオン種が、少なくとも第１のタイプと第２のタイプの金属イオン種を含む、項目１に記載の方法。
［１２］
前記アノードが基板を含んでいて、その基板の少なくとも一部を前記金属酸化物が被覆している、項目１に記載の方法。
［１３］
前記基板が、シリコン・ビーズまたはＣｕＯナノワイヤである、項目１２に記載の方法。
［１４］
前記金属酸化物がCo_3O_4である、項目１に記載の方法。
［１５］
水から酸素ガスを発生させる方法であって、

金属イオン種と酸素アニオン種を含む金属酸化物を含有するアノードを、酸素の存在下で前記金属イオン種をある酸化時間にわたって400℃以下に加熱することを含む操作によって形成し；

そのアノード内に電圧を発生させ；

そのアノードを前記電圧の存在下で水と接触させて前記水から酸素ガスを発生させる操作を含む方法。

［１６］

前記金属イオン種が、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｎ、またはＣｕである、項目１５に記載の方法。

［１７］

前記金属イオン種が、Co^{2+}またはCo^{3+}である、項目１５に記載の方法。

［１８］

前記加熱が250℃～400℃である、項目１５に記載の方法。

［１９］

前記酸化時間が２時間以上である、項目１５に記載の方法。

［２０］

前記酸素を空気から供給する、項目１５に記載の方法。

［２１］

前記金属イオン種が、少なくとも第１のタイプと第２のタイプの金属イオン種を含む、項目１５に記載の方法。

［２２］

前記第１の金属イオン種がＣｏであり、前記第２の金属イオン種がＦｅである、項目２１に記載の方法。

【図１】

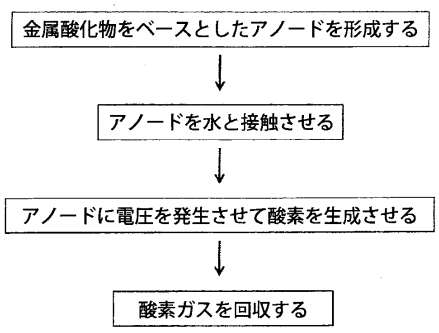


図１

【図２】

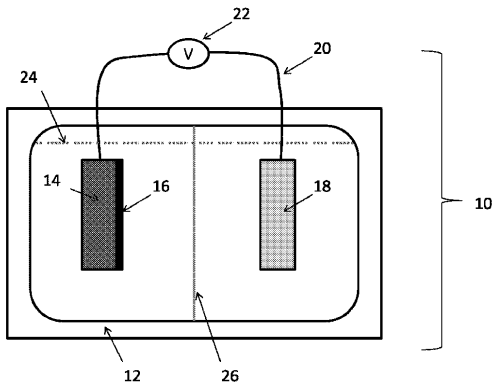


FIG. 2

【図５】

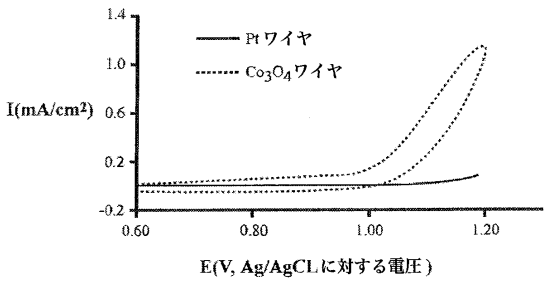


図５

【図６】

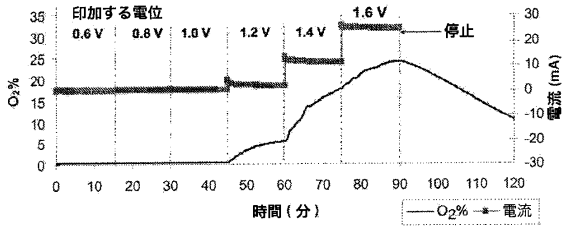


図6

【図３】

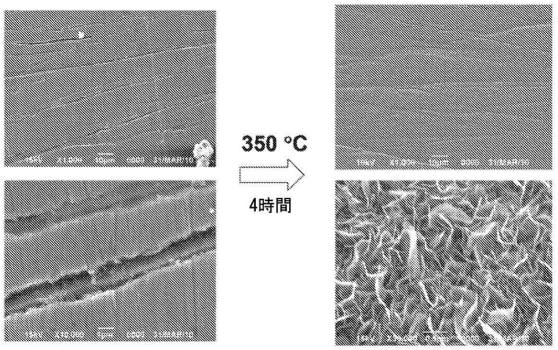
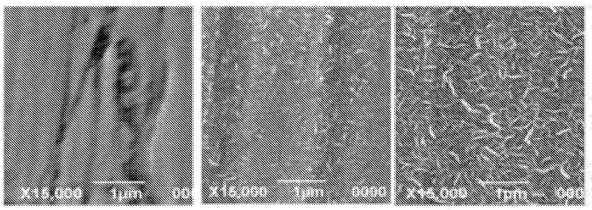


図3

【図４】



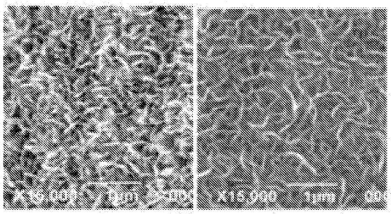


図4

フロントページの続き

(74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(72)発明者 チャ ホンフェイ
アメリカ合衆国, ミシガン ４８１０３, アナーバー, ボールダー リッジ ブールバード ２２７０
(72)発明者 デバシシュ バネルジー
アメリカ合衆国, ミシガン ４８１０５, アナーバー, スプリング ホロー コート ３１０４

審査官 宮本 靖史

(56)参考文献 特開昭５８－１３６７８９（ＪＰ, Ａ）
国際公開第２０１０／０４２１９６（WO, Ａ1）
米国特許出願公開第２０１０／０１３３１１１（ＵＳ, Ａ1）
欧州特許出願公開第００５３８９５５（ＥＰ, Ａ1）
特開２００４－１８６３２０（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ２５Ｂ １／００ － １５／０８
Ｃ０１Ｂ １３／００ － １３／３６
Ｂ０１Ｊ ２１／００ － ３８／７４
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）