

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5905839号  
(P5905839)

(45) 発行日 平成28年4月20日 (2016. 4. 20)

(24) 登録日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 3/02 (2006. 01)

C O 1 B 3/02 H

B O 1 J 23/85 (2006. 01)

B O 1 J 23/85 M

B O 1 J 35/02 (2006. 01)

B O 1 J 35/02 J

C O 1 B 13/02 (2006. 01)

C O 1 B 13/02 B

C 2 5 B 11/06 (2006. 01)

C 2 5 B 11/06 A

請求項の数 14 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-15095 (P2013-15095)  
 (22) 出願日 平成25年1月30日 (2013. 1. 30)  
 (65) 公開番号 特開2013-155106 (P2013-155106A)  
 (43) 公開日 平成25年8月15日 (2013. 8. 15)  
 審査請求日 平成27年2月16日 (2015. 2. 16)  
 (31) 優先権主張番号 13/362, 041  
 (32) 優先日 平成24年1月31日 (2012. 1. 31)  
 (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 4101  
 8, アーランガー, アトランティック ア  
 ベニュー 25  
 (73) 特許権者 000003207  
 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 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水酸化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水を酸化する方法であって、  
 非晶質タングステン酸コバルトから本質的になるコーティングを有する電極を提供する  
 こと、

水を提供すること、及び

前記電極と水とを接触させること、

を含み、前記非晶質タングステン酸コバルトが、電流密度により測定した、結晶質タング  
 ステン酸コバルトの触媒活性よりも少なくとも200%高い触媒活性を有する方法。

【請求項 2】

前記非晶質タングステン酸コバルトが複数の非晶質タングステン酸コバルトナノ粒子で  
 ある、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記非晶質タングステン酸コバルトと水の間に電位を加えることをさらに含む、請求項  
 2記載の方法。

【請求項 4】

前記非晶質タングステン酸コバルトが電極に結合されている、請求項3記載の方法。

【請求項 5】

前記電極が水を含む電気化学セルの一部である、請求項4記載の方法。

【請求項 6】

10

20

水に光増感剤を加え、光増感剤を含む水を電磁放射線に暴露することをさらに含み、前記光増感剤が非晶質タングステン酸コバルトと水の間に電位を与える、請求項 2 記載の方法。

【請求項 7】

前記光増感剤がルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物である、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記ルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物がルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)クロリドである、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

水を酸化するためのセルであって、  
非晶質タングステン酸コバルトから本質的になるコーティングを有する電極と  
水を収納する容器  
を含み、前記非晶質タングステン酸コバルトを有する電極が、電流密度により測定した、結晶質タングステン酸コバルトの触媒活性よりも少なくとも 200% 高い触媒活性で水の酸化を触媒するセル。

【請求項 10】

前記非晶質タングステン酸コバルトが複数の非晶質タングステン酸コバルトナノ粒子である、請求項 9 記載のセル。

【請求項 11】

前記セルが電気化学セルである、請求項 10 記載のセル。

【請求項 12】

前記水中の光増感剤及びこの光増感剤を含む水を電磁放射線に暴露するように配置された電磁放射線源をさらに含み、前記光増感剤が前記非晶質タングステン酸コバルトと水の間に電位を与える、請求項 9 記載のセル。

【請求項 13】

前記前記光増感剤がルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物である、請求項 12 記載のセル。

【請求項 14】

前記ルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物がルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)クロリドである、請求項 13 記載のセル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

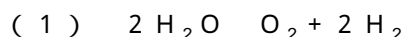
【0001】

本発明は、水の電気化学及び光化学電気分解用の触媒としてのタングステン酸コバルトの使用方法及び装置に関し、詳細には、水の光化学酸化用の触媒としての非晶質タングステン酸コバルトの使用方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水素は、クリーンな無公害化石燃料代替物であるため、理想的な燃料源であると長い間考えられてきた。1つの水素源は、下式(1)



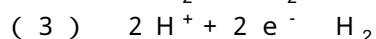
で示されるように、水素( $H_2$ )と酸素( $O_2$ )への水の分解である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

電気化学的半電池において、水分解反応は2つの半反応を含んでいる。



そして日光を用いて水から製造された水素は、豊富な、再生可能な、クリーンエネルギー

10

20

30

40

50

一源を与える。そのため、水から水素を製造する有効な酸素発生反応反応 (OER) 触媒が研究されてきた。具体的には、ルテニウム及びイリジウムの酸化物が確認されている。しかしながら、それらは地球上もっとも希少な元素であるため、その触媒を大スケールで用いることは実際的ではない。従って、代替燃料源としての水素の開発において、改良された OER 触媒がとても有用である。

【課題を解決するための手段】

【0004】

一態様において、水素を製造するための水の酸化方法が開示されている。この方法は、水の酸化を触媒して水素と酸素を製造する非晶質タングステン酸コバルトに水を接触させることを含む。この非晶質タングステン酸コバルトは複数の非晶質タングステン酸コバルトナノ粒子であってよく、電極と水の間に電位を加えて水素及び / 又は酸素を発生させる電極に結合されていてもいなくてもよい。

10

【0005】

本発明の他の態様において、水を酸化して水素を製造するためのセルが開示されている。このセルは水と非晶質タングステン酸コバルトを含み、非晶質タングステン酸コバルトは水の酸化を触媒して水素を製造する。このセルは水を保持するための容器をさらに含んでいてもよい。

【0006】

さらに他の態様において、非晶質タングステン酸コバルトと接触している水に光増感剤を加えてもよく、この水 + 非晶質タングステン酸コバルト + 光増感剤混合物は電磁線に暴露される。この態様において、光増感剤は非晶質タングステン酸コバルトと水の間に電位を与える。ある場合には、光増感剤はルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物、例えばルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)クロリドであってよい。

20

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】 $[Ru(bpy)_3]^{3+}$  及び  $S_2O_8^{2-}$  のような犠牲電子受容体に電子を移して水をその元素成分に転化する水酸化触媒として機能するタングステン酸コバルト ( $CoWO_4$ ) によるメカニズムの略図である。

【0008】

【図2】非晶質  $CoWO_4$  ナノ粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

30

【0009】

【図3】0 ~ 10 wt % の非晶質  $CoWO_4$  触媒材料を担持させたカーボンペースト電極において 25 mV/s のスキャン速度を用いたサイクリックボルタンメトリー軌跡を表すグラフである。

【0010】

【図4】0 wt %、0.05 wt %、及び 0.25 wt % 非晶質  $CoWO_4$  触媒材料を担持させたカーボンペースト電極において電流密度を強調した、図3の分離図である。

【0011】

【図5】さまざまな pH の緩衝溶液中の非晶質 1 wt %  $CoWO_4$  - カーボンペースト電極において 5 mV/s のスキャン速度を用いたサイクリックボルタンメトリー軌跡を表すグラフである。

40

【0012】

【図6】非晶質  $CoWO_4$  (合成したまま)、結晶質  $CoWO_4$ 、300 °C でアニールした非晶質  $CoWO_4$ 、400 °C でアニールした非晶質  $CoWO_4$ 、及び 500 °C でアニールした非晶質  $CoWO_4$  の触媒活性を比較したグラフである。

【0013】

【図7】非晶質  $CoWO_4$  触媒材料を担持したもしくは担持していない酸化インジウムスズ (ITO) 電極のアノード電流を比較したサイクリックボルタモグラムのグラフである。

【0014】

50

【図 8】0、100、200、300及び500層の非晶質  $\text{CoWO}_4$  触媒材料を有する非晶質  $\text{CoWO}_4$ -ITO 電極の電極活性を比較したサイクリックボルタンメトリー軌跡を表すグラフである。

【0015】

【図 9】80層の非晶質  $\text{CoWO}_4$  触媒材料でコートした ITO 電極に加えた作動電位の時間に対する生成した酸素の率を示すグラフである。

【0016】

【図 10】超純水 (UPW) の電解液、pH 7 の緩衝水性電界液、及び pH 8 の緩衝水性電界液における非晶質  $\text{CoWO}_4$  触媒材料の光 - 触媒活性を比較するグラフである。

【0017】

【図 11】pH 8 の緩衝水性電界液中の非晶質  $\text{CoWO}_4$ 、UPW 中の  $\text{CO}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 、UPW 中の  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、及び pH 8 の緩衝水性電界液中のコポリオキシメタレート (Co-POM) の光 - 触媒活性を比較するグラフである。

【0018】

【図 12】pH 7 の緩衝水性電界液中の非晶質  $\text{CoWO}_4$ 、 $\text{CO}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、及び Co-POM の光 - 触媒活性を比較するグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本開示は、水を酸化して水素及び / 又は酸素ガスを生成させるための方法、装置及び / 又は組成物を提供する。この方法は、非晶質タングステン酸コバルト ( $\text{CoWO}_4$ ) 触媒を提供すること及び水素及び / 又は酸素を生成させるのに有効な条件において、この触媒を水に加えること、を含む。一態様において、この方法は、触媒を含む水に光照射し、水素及び / 又は酸素ガスを生成させることをさらに含む。

【0020】

本明細書において「触媒」とは、化学電気分解反応 (又は他の電気化学反応) の速度を高め、電気分解の一部としてそれ自身反応を受けるが、その反応によりほとんど消費されず、多くの化学変化に関与する材料を意味する。本発明の触媒材料は数回の使用の間にわずかの量消費され、多くの態様においてその当初の化学状態に再生される。

【0021】

触媒は、複数の非晶質タングステン酸コバルトナノ粒子を含む。ある場合には、このナノ粒子はサイズが均一であり、100nm 未満の平均粒度を有する。一態様において、非晶質タングステン酸コバルトは、当該分野において公知の方法により電極に結合している。例えば、吸着法、接着、蒸着法等を用いて非晶質タングステン酸コバルトを電極に結合することができる。

【0022】

ある場合には、電極は溝を有し、この電極の溝に水を混入させる速度で水を触媒と接触させる。さらに、電極は水溶液であってよく、及び / 又は電気化学電池の一部、及び / 又は光 - 電気化学電池の一部であってよい (これは容器を含んでいても含んでいなくてもよい)。

【0023】

容器は、電気化学デバイスの部材を保持もしくは収納することのできるどのような容器であってもよい。この容器は、当業者に公知の方法もしくは材料を用いて加工してよい。この容器は、電気化学デバイスの部材を収納することができる限り、どのような形状もしくはサイズであってよい。電気化学デバイスの部材は容器内に取り付けてもよい。すなわち、例えば電極を容器に対して固定されるように、あるいは、容器に保持されるように取り付けられてもよい。

【0024】

ある場合には、本発明の態様を含む電気化学電池は、電位を加える必要なく、日光を用いて水を分裂させる効率の高い方法を提供する。光 - アノードにおいて水が酸化すると、水素プロトンが発生し、これは還元されてつい電極において水素ガスを形成する。さらに

10

20

30

40

50

、この電池から発生した酸素及び水素は直接燃料電池に送られ、さらなる電力を発生する。

#### 【0025】

他の態様において、外部電位もしくは染料増感半導体のような光 - アノードのいずれかにより電気化学電池が駆動される。染料増感半導体は、化学 / 光 - 電気リレーシステムとして作用する。例えば、図 1 は光 - 電気リレーシステムにおいて生ずる電位移動の順序を示している。そのようなリレーシステムの例は、可視光を吸収し、非晶質タングステン酸コバルト触媒材料から電子を受け取り、それにより触媒と接触している水の酸化を促進するルテニウムポリピリダル染料のようなルテニウム N 供与体を含む。ある場合には、光増感剤は、ルテニウムトリス(2,2'-ビピリジル)クロリドのようなルテニウムトリス(2,2'-

10

#### 【0026】

本発明を以下の実施例によりさらに説明するが、この例は本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0027】

##### 例 I

非晶質  $\text{CoWO}_4$  の製造

#### 【0028】

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mw} = 291.03\text{g/mol}$ ) 及び  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mw} = 329.8$  5g/mol) の出発材料をSigma-Aldrichより購入し、さらなる精製を行うことなく直接用いた。典型的な合成において、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot$  溶液 (10ml の水中7.85g) を  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液 (15ml の水中8.91g) に激しく攪拌しながら滴下した。紫色の懸濁液は、 $\text{CoWO}_4$  沈殿が素早く形成したことを示している。この溶液混合物を遠心によって水で洗浄し、次いで粒子をエタノールで洗浄し、45 ° のオープン内で一晚乾燥させた。最終粉末生成物をSEMにより観察し (図 2)、エネルギー分散 X 線 (EDX) により分析し、平均粒度が100nm未満であり、コバルト、タングステン、及び酸素の存在が確認された。この粒子を透過電子顕微鏡 (TEM) 及びパワー X 線回折により調べ、非晶質であることが確認された。

20

#### 【0029】

##### 例 II

$\text{CoWO}_4$  のサイクリックボルタンメトリー (CV)

#### 【0030】

上記例 I に従って製造した  $\text{CoWO}_4$  ナノ粒子をカーボンペースト (BAS I、CF - 1010) とともに、0 ~ 10 wt % の  $\text{CoWO}_4$  材料の重量でつぶすことにより、カーボンペースト電極を製造した。次いで  $\text{CoWO}_4$  担持カーボンペーストを電極本体 (BAS I、MF - 2010) 上にのせ、みがいて作動電極を製造した。この電極の直径は 3 mm、表面積は  $0.071\text{cm}^2$  であった。参照電極及び対電極として Ag / AgCl 及び Pt ワイヤを用いる簡単な 3 電極電池において CV 研究を行った。この電極は 7 の pH を有し、50 及び 200mM の濃度のリン酸緩衝液を有する。典型的なスキャン速度は 5 及び 25mV/s であり、非触媒電流の大きな増加を生ずる界面キャパシタンスのため、より高いスキャン速度 ( > 100mV/s) を避けた。

30

40

#### 【0031】

$\text{CoWO}_4$  担持カーボンペースト電極のサイクリックボルタンメトリートレースを図 3 に示す。この図に示されているように、 $\text{CoWO}_4$  を含まないカーボンペースト電極では、高い電圧 (1.2 ~ 1.3V) においてさえ触媒電流は観察されなかった。対照的に、0.25wt % の  $\text{CoWO}_4$  を有する電極では、図 3 及び 4 に示すような明らかな触媒電流が検出された。

#### 【0032】

水酸化はプロトンの形成を含むから、水酸化による電気化学電池のアノード電位は、以下のネルンストの式に基づいて溶液 pH (プロトン濃度) に関連付けられる。

50

$E(\text{アノード}) = 1.23 \text{ V} - 0.059(\text{pH}) \text{ V vs. 標準水素電極 (NHE)}$

別のいいかたをすれば、水酸化プロセスの半反応が熱力学的に制御され、電解質のpHの変化とともに、測定された過電圧の大きな変化が起こる。5、6、7、8及び9のpHを有する電解質溶液の電位の関数として電流密度を示す図5において、この原理が観察され、pHが増加するにつれて低電位において酸化電流が観察される。図5は非晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子(1wt%)がプロトン形成反応を触媒したことの二次的証拠を示している。

【0033】

例III

$\text{CoWO}_4$ 活性に対する焼結の影響

10

【0034】

非晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子の活性を決定するため、上記例Iによって製造した非晶質 $\text{CoWO}_4$ 粉末を300、400及び500 のアニール温度に1時間付した。このアニール処理後、得られたアニールされた粉末を、上記のようにしてカーボンペーストと混合し、電極を製造し、この電極についてCVテストを行った。図6は、市販入手可能な結晶質 $\text{CoWO}_4$ 粉末により製造した結晶質材料のCVテスト結果のプロットを示している。この図に示すように、非晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子を焼結すると、触媒活性が低下し、結晶構造の変化によってナノ粒子が凝集し、表面特性等が変化する。

【0035】

例IV

20

インジウムスズ酸化物電極上の $\text{CoWO}_4$ の付着

【0036】

SPI Suppliesより購入した25×75mmのITOガラススライド(#6415-CF)によりさらなる水酸化テストを行うために、インジウムスズ酸化物(ITO)電極を選択した。ダイヤモンドブレードを用いてITOガラススライドを4つの等しい切片に切り取ることにによりITO電極を製造した。

【0037】

ITO電極上に非晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子を固定もしくは結合するために、まず例Iに従って製造したタングステン酸コバルトナノ粒子をエタノールに分散させた。典型的な分散溶液は、1mlのエタノール中に10mgの $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子を含んでいた。この分散液に役20分間超音波をかけ、 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子はエタノール中に7日間よく分散していた。

30

【0038】

均一なコーティングを達成するために、Nima Dip Coaterを用いて浸漬法により、 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子のITOガラススライド上への付着を行った。この $\text{CoWO}_4$ -ITO電極をオープン中で150 において1時間焼成した。

【0039】

例V

ITO電極上の $\text{CoWO}_4$ の触媒活性の検査

【0040】

対照実験として、 $\text{CoWO}_4$ を含む及び含まないITO電極についてサイクリックボルタメトリーテストを行い、その結果を図7に示す。この図に示すように、 $\text{CoWO}_4$ を含まないITO電極では触媒電流は観察されず、一方、上記のNima Dip Coaterを用いて $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子の80の層を設けたITO電極では、アノード電流の大きな増加が観察された。さらに、図8は $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子の層を含まない、及び100、200、300及び500の層を有するITO電極の電位の関数としての電流密度を示している。図8より、0層と100層の間及び100層と200層の間の電流密度の増加は大きい、200、300及び500の間のさらなる増加は最小であった。理論付けるものではないが、200層以上の非結晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子において、物質移動が水酸化反応における律速段階であると仮定される。

40

【0041】

例VI

50

## 酸素製造の検査

## 【0042】

電池中の酸素製造を定量するため、気密H電池を設計した。ワニ口クリップを有する同棒を一端に取り付け、 $\text{CoWO}_4$ -ITO電極を保持し、対照及びついで電極として $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 及び白金コイルを用いた。このH電池内の2つのチャンバーを35mlのpHリン酸緩衝液(200mM)で満たした。望ましくない領域をテフロンテープで覆うことにより、電極面積を調節した。この実験において用いた典型的な電極面積は $1\text{cm}^2$ であり、電界sつに溶解した酸素の濃度をリアルタイムでモニターする定電位実験において、 $5\sim 25\text{mV/s}$ のスキャン速度を用いた。この実験は、 $\text{CoWO}_4$ -ITO作用電極を用い、 $0.8\sim 1.3\text{V}$ の電圧にセットし、各電圧において15分間 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 参照電極を用い、電極付近の酸素濃度を連続的に記録した。図9に示すように、 $1.0\text{V}$ ( $\sim 200\text{mV}$ 過電圧)の電圧において酸素濃度の増加が観察された。電圧を加えなくなると酸素濃度の低下も観察された。理論付けようとするものではないが、この結果は $\text{Co}^{2+}$ イオンが $\text{Co}^{3+}$ もしくは $\text{Co}^{4+}$ に活性化され、水の酸化を触媒することが示唆される。

10

## 【0043】

例VII

## 【0044】

電磁放射線、例えば可視光を上記非晶質 $\text{CoWO}_4$ を用いる水酸化用のエネルギー源として用いることができるかを調べるために、光増感剤の使用を調べた。光増感剤としてのルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)( $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ )クロリド及び犠牲酸化剤としてのナトリウムペルオキソジスルフェート(図1)を、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 電極及びPt電極を有する電池の電解質に加えた。さらに、 $550\text{Watt}/\text{m}^2$ の光強度を有する100ワットキセノンランプを電磁放射線源として用いた。

20

## 【0045】

図10を参照し、pH7及び8の電解質及び超純水(UPW)中の $2.5\text{mg}/\text{ml}$ の非晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子について、時間に対する酸素濃度を示す。この図に示すように、非晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子は溶液のpHに応じた光触媒活性を明らかに示した。

## 【0046】

上記に加えて、図11は、従来知られている触媒材料、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 及び $\text{Co}-\text{POM}$ の公表されているデータと比較した、本発明の材料の光触媒活性を示す、時間に対する酸素濃度のグラフである。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 及び $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 材料のデータは、UPWの電解質を用いて得られ、一方 $\text{Co}-\text{POM}$ 及び非晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子のデータは8のpHを有する電解質を用いて得られた。このように、 $2.5\text{mg}/\text{ml}$ の触媒材料濃度及び $0.1\text{M}$ リン酸緩衝液により得られた7のpHを有する1つの電解質を用いて実験が行われた。この実験の結果を図12に示し、ここで非晶質 $\text{CoWO}_4$ ナノ粒子は他の材料よりも少なくとも1.4倍すぐれていた。

30

## 【0047】

本発明は上記実施例に限定されるものではない。開示された実施例は本発明の範囲を限定するものではない。他の変形も可能であり、本発明の範囲は特許請求の範囲によって規定される。本発明の実施態様の一部を以下の項目[1]-[19]に記載する。

40

## [1]

水を酸化する方法であって、

非晶質タングステン酸コバルトを提供すること、

水を提供すること、及び

水の酸化を触媒する前記非晶質タングステン酸コバルトと水とを接触させること、を含む方法。

## [2]

前記非晶質タングステン酸コバルトが複数の非晶質タングステン酸コバルトナノ粒子である、項目1記載の方法。

## [3]

50

前記非晶質タングステン酸コバルトと水の間に電位を加えることをさらに含む、項目 2 記載の方法。

[ 4 ]

前記非晶質タングステン酸コバルトが電極に結合されている、項目 3 記載の方法。

[ 5 ]

前記電極が水を含む電気化学セルの一部である、項目 4 記載の方法。

[ 6 ]

水に光増感剤を加え、光増感剤を含む水を電磁放射線に暴露することをさらに含み、前記光増感剤が非晶質タングステン酸コバルトと水の間に電位を与える、項目 2 記載の方法。

[ 7 ]

前記光増感剤がルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物である、項目 6 記載の方法。

[ 8 ]

前記ルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物がルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)クロリドである、項目 7 記載の方法。

[ 9 ]

電流密度により測定した前記非晶質タングステン酸コバルトの触媒活性が結晶質タングステン酸コバルトの触媒活性よりも少なくとも 200 % 高い、項目 1 記載の方法。

[ 10 ]

水を酸化するためのセルであって、  
水とこの水と接触している非晶質タングステン酸コバルト  
を含み、この非晶質タングステン酸コバルトが水の酸化を触媒するセル。

[ 11 ]

前記水を収納する容器をさらに含む、項目 10 記載のセル。

[ 12 ]

前記非晶質タングステン酸コバルトが複数の非晶質タングステン酸コバルトナノ粒子である、項目 11 記載のセル。

[ 13 ]

前記非晶質タングステン酸コバルトと水の間に電位をさらに含む、項目 11 記載のセル。

[ 14 ]

電極をさらに含み、前記非晶質タングステン酸コバルトがこの電極に結合している、項目 13 記載のセル。

[ 15 ]

前記セルが電気化学セルである、項目 14 記載のセル。

[ 16 ]

前記水中の光増感剤及びこの光増感剤を含む水を電磁放射線に暴露するように配置された電磁放射線源をさらに含み、前記光増感剤が前記非晶質タングステン酸コバルトと水の間に電位を与える、項目 11 記載のセル。

[ 17 ]

前記前記光増感剤がルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物である、項目 16 記載のセル。

[ 18 ]

前記ルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)化合物がルテニウム-トリス(2,2'-ビピリジル)クロリドである、項目 17 記載のセル。

[ 19 ]

電流密度により測定した前記非晶質タングステン酸コバルトの触媒活性が結晶質タングステン酸コバルトの触媒活性よりも少なくとも 200 % 高い、項目 11 記載のセル。

10

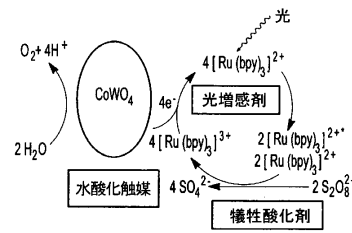
20

30

40

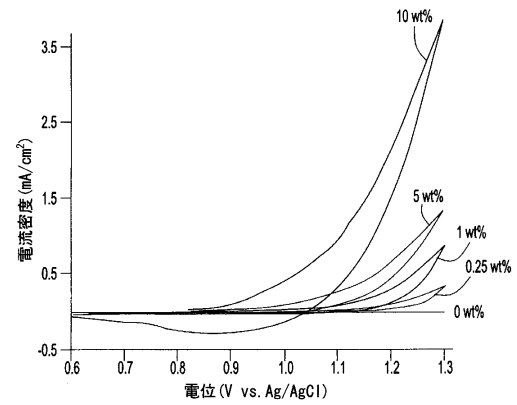
【図 1】

図1



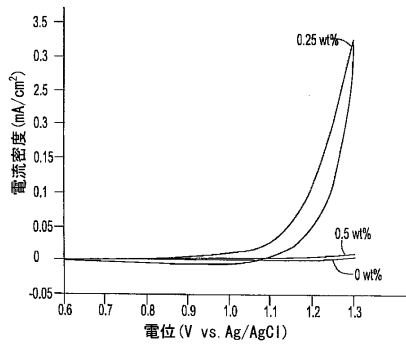
【図 3】

図3



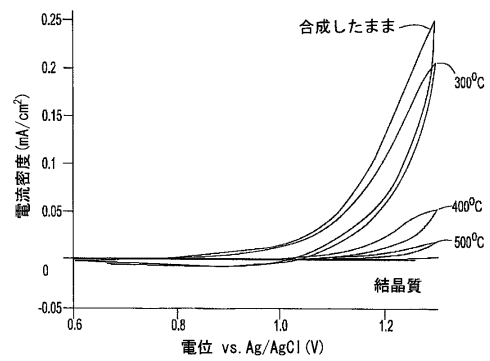
【図 4】

図4



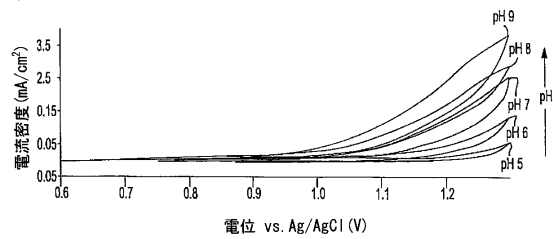
【図 6】

図6



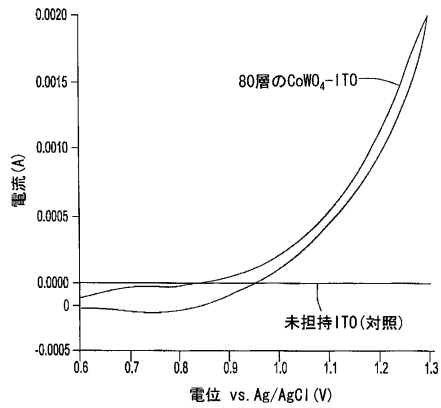
【図 5】

図5



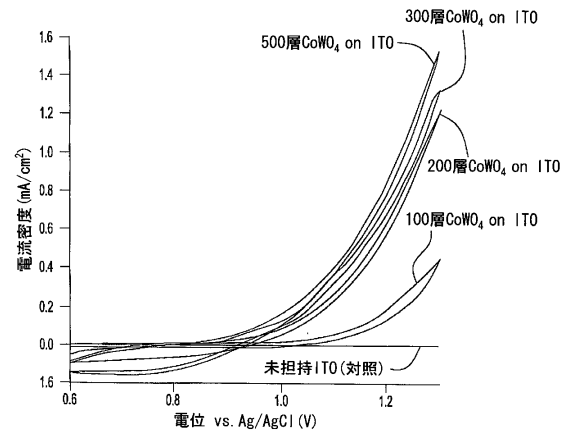
【図 7】

図7



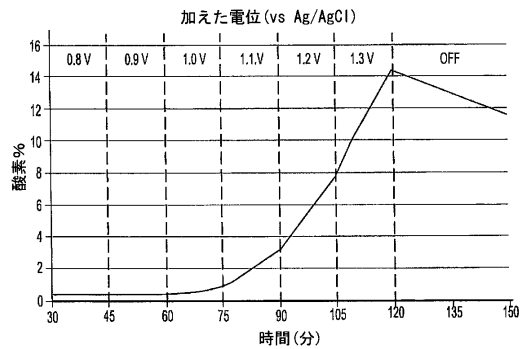
【図 8】

図8



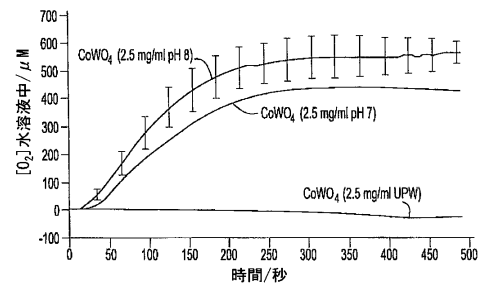
【図 9】

図9



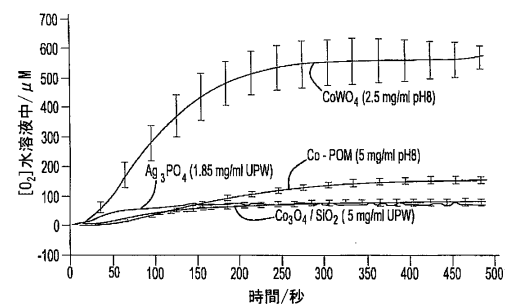
【図 10】

図10



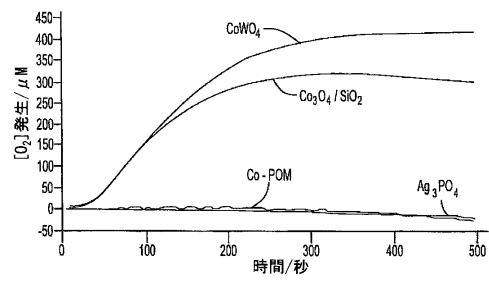
【図 11】

図11



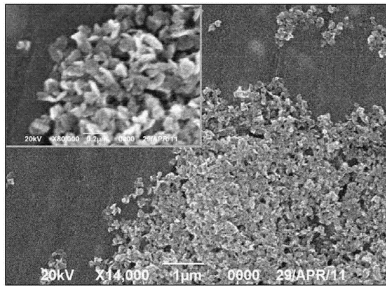
## 【図 12】

図12



## 【図 2】

図2



## フロントページの続き

- (74)代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100146466  
弁理士 高橋 正俊
- (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 ヒア ホンフェイ  
アメリカ合衆国, ミシガン 48103, アナーバー, ボルダー リッジ ブールバード 2270
- (72)発明者 関藤 武士  
愛知県刈谷市井ヶ谷町寺山下8-1

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 特開2001-073102(JP, A)  
特開平02-298348(JP, A)  
特開2011-243315(JP, A)  
特開2005-252217(JP, A)  
特開2008-218890(JP, A)  
特開昭57-049176(JP, A)  
米国特許出願公開第2011/0114496(US, A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00 - 3/58  
B01J 23/85  
B01J 35/02  
C01B 13/02  
C25B 11/06  
  
B01J 23/85  
B01J 35/02  
C01B 13/02  
C25B 11/06