

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6932751号  
(P6932751)

(45) 発行日 令和3年9月8日(2021.9.8)

(24) 登録日 令和3年8月20日(2021.8.20)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 B 11/077 (2021.01)

C 2 5 B 11/077

C 2 5 B 9/00 (2021.01)

C 2 5 B 9/00

A

C 2 5 B 11/061 (2021.01)

C 2 5 B 11/061

C 2 5 B 11/054 (2021.01)

C 2 5 B 11/054

C 2 5 B 11/031 (2021.01)

C 2 5 B 11/031

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-159493 (P2019-159493)

(22) 出願日 令和1年9月2日(2019.9.2)

(65) 公開番号 特開2020-59917 (P2020-59917A)

(43) 公開日 令和2年4月16日(2020.4.16)

審査請求日 令和1年9月2日(2019.9.2)

(31) 優先権主張番号 201811190557.0

(32) 優先日 平成30年10月12日(2018.10.12)

(33) 優先権主張国・地域又は機関  
中国 (CN)

(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

(73) 特許権者 507190994

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG

UNIVERSITY

中華人民共和国上海市閔行区東川路800号

800 Dongchuan Rd., M

inhang District, Sha

nghai, 200240, P. R. CH

INA

(74) 代理人 100105957

弁理士 恩田 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水分解酸素発生用の四酸化三コバルトアレイ／チタンメッシュ電極及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水熱法によって、チタンメッシュに、前駆体であるアルカリ性炭酸コバルトナノビームアレイを成長させることによって、前駆体／チタンメッシュ複合体が得られることと、

前駆体／チタンメッシュ複合体を焼成してから、還元剤による還元処理を行うことによって、四酸化三コバルトナノビームアレイ／チタンメッシュ電極が得られることと、を含む、

四酸化三コバルトナノビームアレイ／チタンメッシュ電極の製造方法。

【請求項 2】

前記水熱法は、コバルト塩、尿素、フッ化アンモニウム、水及びチタンメッシュを水熱反応釜に入れて、水熱反応温度範囲を90～200 に、反応時間を1～50時間に制御することを含み、

前記焼成の温度が300～500 であり、

前記還元処理は、ヒドラジン又は水素化ホウ素ナトリウムの水溶液を還元剤とし、浸漬処理を5～60分間行うことを含む、

請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記コバルト塩は、塩化コバルト、臭化コバルト、フッ化コバルト、酢酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルトおよび炭酸コバルトから選ばれるものであり、その添加量が0.02～0.2 mol/Lであり、

10

20

前記水熱反応温度範囲が  $110 \sim 150$  で、反応時間が  $2 \sim 15$  時間であり、  
前記ヒドラジン又は水素化ホウ素ナトリウムの水溶液の濃度範囲が  $40\% \sim 90\%$  (w t) であり、前記浸漬処理の時間が、 $10 \sim 30$  分間である、  
請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記コバルト塩の添加量が、 $0.04 \sim 0.1 \text{ mol/L}$  であり、  
前記浸漬処理の時間が、 $15 \sim 25$  分間である、  
請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

得られた四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量が  $0.6 \sim 2.6 \text{ mg/cm}^2$  チタンメッシュであり、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さが  $1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$  であり、ナノビームの表面が多孔質構造である、

請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の製造方法で得られた四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の陽極としての水分解酸素発生における応用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属酸化物による電極触媒水分解の分野に属し、具体的には、水分解酸素発生用の四酸化三コバルトアレイ/チタンメッシュ電極及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ここ数十年、石炭や石油などの化石エネルギーの低減問題や、化石エネルギーの使用による環境汚染問題は、人々の生存と発展にひどい影響を与えている。そして、化石エネルギーの代わりとなる、環境にやさしい再生可能なエネルギーの探し及び開発は、国内外の新しいエネルギー研究課題になっており、特に太陽エネルギーの変換及び貯蔵に係る研究が着目されている。使い切れないエネルギーである太陽エネルギーの変換及び利用は、最近数十年の科学研究の重点方向になっている。太陽光発電やペロブスカイト太陽電池などの技術の発展にしたがって、太陽エネルギーから電気エネルギーへの変換も段々簡単になっている。しかしながら、他の形態のエネルギーに比べて、太陽エネルギーは、季節や時間による影響が大きいため、太陽エネルギーから電気エネルギーへの変換は、出力が不安定的である欠点がある。なお、電気エネルギーの貯蔵も、困難である。電気化学法によって水を分解して水素及び酸素を発生することで、電気エネルギーを安定的な化学エネルギーに変換して貯蔵する方法は、上記の課題を解決するための新しい手段である。なお、発生した水素を燃料電池に使用すれば、化学エネルギーを電気エネルギーに容易に変換できる。このような方法によれば、電気エネルギーと化学エネルギーとを好適に変換できる。しかし、水の電気分解には電気エネルギーによる駆動が必要とされる。コスト節約、エネルギー節約のためには、水の電気分解において触媒剤を使用することで、水電解にて必要となるエネルギーを低減させる。また、水の電気分解において使用される触媒剤としては、耐久性、物理化学安定性、触媒活性が高いものが要求される。また、エネルギーに係る他の貯蔵技術、例えば、リチウム空気電池、亜鉛空気電池、リチウム硫黄電池、電気化学（スーパー）コンデンサ、燃料電池などの分野でも、関連電極材料の利用が必要となる。電気触媒電極、光触媒電極及び電気化学デバイスにおける性能が優れる電極材料の量産は、上記の複数の分野で共通する研究テーマである。

【0003】

電気触媒によって水を分解して水素と酸素とを発生することは、グリーン的で持続的で経済的なエネルギー変換プロセスである。現時点、水電解において使用される電極材料は、貴金属（白金）や貴金属酸化物（例えば、酸化イリジウムおよび酸化ルテニウム）材料

10

20

30

40

50

であった。これらの貴金属は、地球の地殻における含有量が非常に低いため、非常に高価になっており、水の電気分解の大規模な適用が著しく制限されている。水分解において、アノード酸化反応（酸素発生）の理論的電位は1.23 Vであり、カソード還元反応（水素発生）の理論的電位は0 Vである。換言すれば、アノード酸化反応にてより多くのエネルギーが必要となる。よって、水の電気分解の効率を向上させるために、性能が安定的である触媒電極を水素電極とすることが望まれている。

#### 【0004】

このような触媒電極として、遷移金属酸化物は、化学物理的安定性及び触媒性能が優れるとともに、低価であるため、注目されている。遷移金属酸化物において、特に、四酸化三コバルトは、三価のコバルトと二価のコバルトとが混在するため、酸素発生効果が優れ、電極触媒として利用されることが多い。また、高い触媒性能を発揮するためには、触媒を相応しい担体に付着する必要がある。その理由として、担体は、電極を支持でき、導電ゲルを使用しなくてもよく、触媒反応においてより多くの活性部位を提供できるからである。また、担体と活性部位との緊密な連携は、電子の移動を促進できる。適切な担体材料の選択は、性能の高い電極材料の製造に対してとても重要である。現時点では、カーボンクロス、カーボンペーパー、ニッケルメッシュなどの担体に触媒活性材料をそのままアンカーすることにより、触媒性能を大幅に改善できることが知られている。ただし、これらの担体は、耐酸性、耐アルカリ性が弱い。例えば、ニッケルメッシュは酸性系で分解される。また、カーボンクロスやカーボンペーパーは、機械的性能が非常に劣り、それらによる電極材料は、長期間のサイクル使用において損傷しやすい。したがって、上記のような担体は、循環再使用が困難であるため、その産業上の利用が難しい。

#### 【0005】

四酸化三コバルトの良好な活性および構造安定性を確保できるとともに、担体材料の利点を最大に生かすことは、研究者にとって重要な課題になっている。

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

#### 【0006】

【非特許文献1】ジェン・ウー（Jian Wu）他「高効率酸素発生触媒としての単層カーボンナノチューブ上のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ結晶（“Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Nanocrystals on Single-Walled Carbon Nanotubes as a Highly Efficient Oxygen-Evolving Catalyst”）」、ナノ・リサーチ（Nano Research）、2012年、第5巻、第8号、p.521 - 530

【非特許文献2】シー・ボッカ（C Bocca）他「アルカリ溶液中でのCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における酸素発生およびLi-ドープされたCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆電極（“Oxygen evolution on Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li-doped Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated electrodes in an alkaline solution”）」、インターナショナル・ジャーナル・オブ・ハイドロジェン・エナジー（International Journal of Hydrogen Energy）、1999年、第24巻、第8号、p.699-707

【非特許文献3】シャオイェン・ジャン（Xiaoyan Zhang）他「高電流密度での水の酸化触媒作用を強化するためのCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Fe<sub>0.33</sub>Co<sub>0.66</sub>Pインターフェイスナノワイヤ（“Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Fe<sub>0.33</sub>Co<sub>0.66</sub>P Interface Nanowire for Enhancing Water Oxidation Catalysis at High Current Density”）」、アドバンスド・マテリアル（Advanced Materials）、第30巻、第45号、2018年11月8日、1803551

【非特許文献4】モード・カリド（Mohd. Khalid）他「カンファースルホン酸および金属有機フレームワークハイブリッドから誘導された酸素発生電極触媒としてのN、S共ドープ炭素層上の均一に自己装飾されたCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子（“Uniformly self-decorated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on N, S co-doped carbon layers derived from a camphor sulfonic acid and metal - organic framework hybrid as an oxygen evolution electrocatalyst”）」、ジャーナル・オブ・マテリアル・ケミストリーA（Journal of Materials Chemistry A）、2018年、第6巻、第25号、p.12106-12114

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明者らは、従来技術の課題を解決するべく研究した結果、優れる導電性を有するとともにリサイクル使用可能なチタンメッシュを担体材料とし、混合原子価状態を有する四酸化三コバルトナノビームアレイを活性材料として付着させることにより、水分解酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ複合電極を製造することがまさしく好適であることを見出した。四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュは、その界面が密着されているため、電気分解過程における電子移動の抵抗が顕著に低減され、電子輸送性が向上される。また、アレイ構造によれば、物質輸送性が大幅に向上されるため、触媒による水の電気化学分解、並びに光電変換、エネルギー貯蔵などの分野に、四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極を効果的に応用できる。

10

## 【0008】

本発明は、水分解酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極、その製造方法及び応用を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明の第1の態様では、水分解酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極であって、チタンメッシュと、メッシュ系に成長された四酸化三コバルトナノビームアレイとを含む四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が提供される。

## 【0010】

20

本発明の第2の態様では、四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の製造方法であって、水熱法によって、チタンメッシュに、前駆体であるアルカリ性炭酸コバルトナノビームアレイを成長させることによって、前駆体/チタンメッシュ複合体が得られることと、前駆体/チタンメッシュ複合体を焼成してから、還元剤による還元処理を行うことによって、四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られることと、を含む、四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の製造方法が提供される。

## 【0011】

本発明の第3の態様では、四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の陽極としての水分解酸素発生における応用が提供される。

30

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、アレイの成長が制御可能な酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ複合電極を製造できる。本発明は、製造プロセスが簡単で、制御もしやすい利点を有する。また、本発明にかかる四酸化三コバルトナノビームアレイは、規則的配列構造を有し、担体と密着されており、ナノビームの表面に細かな孔構造が形成されているため、電気分解過程における電子移動の抵抗が顕著に低減され、電子輸送性が向上されると共に、物質輸送性も大幅に向上される。また、得られた電極の活性及び安定性が優れ、量産化を容易に実現できる。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0013】

【図1】反応釜においてチタンメッシュに対して水熱反応、高温焼成、還元処理を行うことにより、メッシュ系の表面に四酸化三コバルトのナノアレイが成長されることを示す模式図。

【図2】チタンメッシュ、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ、及び四酸化三コバルト/チタンメッシュ酸素発生電極のそれぞれのデジタル写真である。

【図3】酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の走査型電子顕微鏡による写真である。

【図4】酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の透過型電子顕微鏡による写真である。

50

【図5】酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の高解像度透過型電子顕微鏡による写真である。

【図6】実施例1及び比較例1で得られた四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ酸素発生電極のそれぞれの線形掃引電流-電圧曲線を示すグラフである。

【図7】実施例1の電極に対するサイクリックボルタンメトリーテストにおいて得られた線形掃引電流-電圧曲線(1000回目程度)を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の製造方法は、以下に示す工程を含む。

10

原料としてのコバルト塩、フッ化アンモニウム及び尿素を反応溶媒としての水に添加して、十分に混合する。そして、均一に混合された混合物とチタンメッシュとを水熱反応釜に入れて、温度90～200、反応時間1～50時間の条件で水熱反応を行い、さらに、温度300～500で高温焼成し、その後、還元剤にて5～60分間で還元処理を行うことにより、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ複合電極が得られる。

【0015】

また、前記コバルト塩は、塩化コバルト、臭化コバルト、フッ化コバルト、酢酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト及び炭酸コバルトから選ばれる少なくとも1種である。水熱反応において、フッ化アンモニウムは、構造規定剤として作用する。尿素は、反応中に分解して $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{OH}^-$ とを生成することで、チタンメッシュに四酸化三コバルトナノビームアレイの前駆体であるアルカリ性炭酸コバルトナノビームアレイを生成させる。そして、得られたアルカリ性炭酸コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュの複合体を焼成工程及び還元処理工程を経て、四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュが得られ、さらに洗浄することにより、本発明の酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極を製造した。水熱反応は、温度110～150、反応時間2～10時間の条件が好ましい。

20

【0016】

高温焼成温度は、300～400が好ましい。前記還元剤としては、ヒドラジン及び水素化ホウ素ナトリウムを選択できる。還元処理は、還元剤の水溶液に浸泡することによって行われ、その後、焼成することで複合体が得られる。還元剤水溶液の濃度は、40%～90%(wt)であってもよい。還元処理の時間(浸漬時間)は、5～30分間であってもよい。

30

【0017】

前記チタンメッシュの網目数は、任意の数でもよいが、40～120目であることが好ましい。

希望される四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量及びアレイの長さに応じて、コバルト塩、尿素、フッ化アンモニウム等原料の添加量と濃度、及び反応時間等を適宜に調整できる。水熱反応において、コバルト塩の濃度が高ければ高いほど、成長量が高くなる。また、反応時間が長ければ長いほど、アレイの長さが長くなる。例えば、チタンメッシュにおける四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、通常0.24～3.5mg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.6～2.4mg/cm<sup>2</sup>であり、より好ましくは0.8～1.5mg/cm<sup>2</sup>である。アレイの長さ(ナノビーム高度)は、通常1μm～8μmであり、好ましくは3μm～7μmであり、より好ましくは4μm～5μmである。また、前述した成長量及びアレイの長さになるために、水熱反応におけるコバルト塩の濃度は、通常0.02～0.2mol/Lであり、好ましくは0.04～0.1mol/Lである。具体的な実施例においては、コバルト塩の濃度が0.06mol/Lで、尿素及びフッ化アンモニウムの濃度が、それぞれ0.3mol/L、0.16mol/Lであった。

40

【0018】

図1は、反応釜においてチタンメッシュに対して水熱反応、高温焼成、還元処理を行う

50

ことにより、メッシュ系の表面に四酸化三コバルトのナノアレイが成長されることを示す模式図である。チタンメッシュに成長された四酸化三コバルトナノビームアレイは、直径が約数十ナノメートル程度のナノニードルから錐状のナノビームを構成する。図3及び図4の顕微鏡写真に示すように、ナノビームの平均直径は約300nmであった。また、ナノビームアレイの平均長さは、5μmであった。しかし、本発明は、これらに限定されず、例えば1～8μmであってもよい。

#### 実施例

本願発明にかかる電極の製造の実施例において使用されたチタンメッシュは、面積が1cm×4cmで、チタン系の直径が100μmであるものであった。なお、網目数は、各実施例にて示す。なお、本発明は、これらの数値に限定されず、必要に応じて変更できる。また、成長量(担持量)は、ICP(誘導結合プラズマ)法で測定されたものである。(実施例1)

塩化コバルト1.5mmol、尿素7.5mmol、フッ化アンモニウム4mmol、及び25mL脱イオン水を混合してなる前駆体を50mLの反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて120℃で4時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、350℃で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液(水溶液、以下同じ。濃度80wt%)に20分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

#### 【0019】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、0.843mg/cm<sup>2</sup>であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは4～5μmであり、ナノビームサイズ(平均直径)は約300nmであった。

#### (実施例2)

塩化コバルト1.5mmol、尿素7.5mmol、フッ化アンモニウム4mmol、及び25mL脱イオン水を混合してなる前駆体を50mLの反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて120℃で4時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、350℃で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液(80wt%)に10分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

#### 【0020】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、0.843mg/cm<sup>2</sup>であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは4～5μmであり、ナノビームサイズは300nmであった。

#### (実施例3)

塩化コバルト1.5mmol、尿素7.5mmol、フッ化アンモニウム4mmol、及び25mL脱イオン水を混合してなる前駆体を50mLの反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて120℃で4時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、350℃で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液(80wt%)に30分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

#### 【0021】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、0.843mg/cm<sup>2</sup>であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイ

の長さは4～5 μmであり、ナノビームサイズは300 nmであった。

(実施例4)

塩化コバルト1.5 mmol、尿素7.5 mmol、フッ化アンモニウム4 mmol、及び25 mL脱イオン水を混合してなる前駆体を50 mLの反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて120℃で4時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、350℃で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液(80 wt%)に40分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

10

【0022】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、0.843 mg/cm<sup>2</sup>であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは4～5 μmであり、ナノビームサイズは300 nmであった。

(実施例5)

塩化コバルト1.5 mmol、尿素7.5 mmol、フッ化アンモニウム4 mmol、及び25 mL脱イオン水を混合してなる前駆体を50 mLの反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて120℃で4時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、350℃で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液(80 wt%)に50分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

20

【0023】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、0.843 mg/cm<sup>2</sup>であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは4～5 μmであり、ナノビームサイズは300 nmであった。

(実施例6)

塩化コバルト1.5 mmol、尿素7.5 mmol、フッ化アンモニウム4 mmol、及び25 mL脱イオン水を混合してなる前駆体を50 mLの反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて120℃で4時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、350℃で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液(80 wt%)に60分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

30

【0024】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、0.843 mg/cm<sup>2</sup>であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは4～5 μmであり、ナノビームサイズは300 nmであった。

40

(実施例7)

塩化コバルト1.0 mmol、尿素7.5 mmol、フッ化アンモニウム4 mmol、及び25 mL脱イオン水を混合してなる前駆体を50 mLの反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて120℃で4時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、350℃で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液(80 wt%)に20分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

【0025】

50

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、 $0.529 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは $3.5 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ であり、ナノビームサイズは $280 \text{ nm}$ であった。

(実施例 8)

塩化コバルト $2.0 \text{ mmol}$ 、尿素 $7.5 \text{ mmol}$ 、フッ化アンモニウム $4 \text{ mmol}$ 、及び $25 \text{ mL}$ 脱イオン水を混合してなる前駆体を $50 \text{ mL}$ の反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ( $80$ 目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて $120^\circ\text{C}$ で $4$ 時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、 $350^\circ\text{C}$ で $2$ 時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液( $80 \text{ wt}\%$ )に $20$ 分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

10

【0026】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、 $1.235 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは $4.8 \sim 6 \text{ }\mu\text{m}$ であり、ナノビームサイズは $350 \text{ nm}$ であった。

(実施例 9)

塩化コバルト $2.5 \text{ mmol}$ 、尿素 $7.5 \text{ mmol}$ 、フッ化アンモニウム $4 \text{ mmol}$ 、及び $25 \text{ mL}$ 脱イオン水を混合してなる前駆体を $50 \text{ mL}$ の反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ( $80$ 目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて $120^\circ\text{C}$ で $4$ 時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、 $350^\circ\text{C}$ で $2$ 時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液( $80 \text{ wt}\%$ )に $20$ 分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

20

【0027】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、 $1.59 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは $5.6 \sim 8 \text{ }\mu\text{m}$ であり、ナノビームサイズは $420 \text{ nm}$ であった。

(実施例 10)

30

塩化コバルト $1.5 \text{ mmol}$ 、尿素 $7.5 \text{ mmol}$ 、フッ化アンモニウム $4 \text{ mmol}$ 、及び $25 \text{ mL}$ 脱イオン水を混合してなる前駆体を $50 \text{ mL}$ の反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ( $80$ 目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて $90^\circ\text{C}$ で $4$ 時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、 $350^\circ\text{C}$ で $2$ 時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液( $80 \text{ wt}\%$ )に $20$ 分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

【0028】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、 $0.751 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは $3.7 \sim 4.6 \text{ }\mu\text{m}$ であり、ナノビームサイズは $285 \text{ nm}$ であった。

40

(実施例 11)

塩化コバルト $1.5 \text{ mmol}$ 、尿素 $7.5 \text{ mmol}$ 、フッ化アンモニウム $4 \text{ mmol}$ 、及び $25 \text{ mL}$ 脱イオン水を混合してなる前駆体を $50 \text{ mL}$ の反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ( $80$ 目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて $100^\circ\text{C}$ で $4$ 時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、 $350^\circ\text{C}$ で $2$ 時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液( $80 \text{ wt}\%$ )に $20$ 分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発

50



生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

【0029】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、 $0.738 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは $3.4 \sim 4.8 \text{ }\mu\text{m}$ であり、ナノビームサイズは $240 \text{ nm}$ であった。

(実施例12)

塩化コバルト $1.5 \text{ mmol}$ 、尿素 $7.5 \text{ mmol}$ 、フッ化アンモニウム $4 \text{ mmol}$ 、及び $25 \text{ mL}$ 脱イオン水を混合してなる前駆体を $50 \text{ mL}$ の反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて $120^\circ\text{C}$ で1時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、 $350^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液( $80 \text{ wt}\%$ )に20分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

10

【0030】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、 $0.428 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは $0.8 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ であり、ナノビームサイズは $180 \text{ nm}$ であった。

(実施例13)

塩化コバルト $1.5 \text{ mmol}$ 、尿素 $7.5 \text{ mmol}$ 、フッ化アンモニウム $4 \text{ mmol}$ 、及び $25 \text{ mL}$ 脱イオン水を混合してなる前駆体を $50 \text{ mL}$ の反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて $120^\circ\text{C}$ で2時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、 $350^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液( $80 \text{ wt}\%$ )に20分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

20

【0031】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、 $0.593 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは $1.5 \sim 3.5 \text{ }\mu\text{m}$ であり、ナノビームサイズは $251 \text{ nm}$ であった。

30

(実施例14)

塩化コバルト $1.5 \text{ mmol}$ 、尿素 $7.5 \text{ mmol}$ 、フッ化アンモニウム $4 \text{ mmol}$ 、及び $25 \text{ mL}$ 脱イオン水を混合してなる前駆体を $50 \text{ mL}$ の反応釜に入れた。さらに、表面が酸洗浄処理されたチタンメッシュ(80目)を反応釜に放置した。次に、該反応釜をオープンに入れて $120^\circ\text{C}$ で6時間加熱した後、自然冷却することにより、アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極が得られた。そして、該アルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極をマッフル炉に放置し、 $350^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。焼成後の電極をヒドラジン溶液( $80 \text{ wt}\%$ )に20分間浸漬し、水洗いした後、乾燥することによって、酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極が得られた。

40

【0032】

得られた電極において、四酸化三コバルトナノビームアレイの成長量は、 $0.982 \text{ mg/cm}^2$ であった。また、顕微鏡で観察した結果、四酸化三コバルトナノビームアレイの長さは $4.8 \sim 6 \text{ }\mu\text{m}$ であり、ナノビームサイズは $360 \text{ nm}$ であった。

比較例1：酸化イリジウム粉末/チタンメッシュ電極の製造

比較例として、酸化イリジウム粉末/チタンメッシュ電極の製造方法は、以下のとおりである。化学専門店から購入した市販の酸化イリジウムを研磨し、 $5 \text{ mg}$ 秤量してサンプルとした。そして、 $350 \text{ }\mu\text{L}$ 脱イオン水、 $700 \text{ }\mu\text{L}$ 無水エタノール、 $80 \text{ }\mu\text{L}$ ペルフルオロスルホン酸を添加して、超音波ミキサーにて混合することによって高分子導電ゲル状溶液を形成した。次に、該混合液 $177 \text{ }\mu\text{L}$ を取って、酸洗浄されたチタンメッシュ

50

( $1\text{ cm}^2$ ) に徐々に滴加し、自然乾燥することによって、比較例としての酸化イリジウム粉末/チタンメッシュ電極が得られた。

#### 【0033】

以下、実施例、特に実施例1で得られた四酸化三コバルトナノビームアレイ酸素発生電極について、次のように観察して評価を行った。

図2は、実施例1におけるチタンメッシュ(左)、水熱反応を経て得られたアルカリ性炭酸コバルト/チタンメッシュ電極(中)、及び、さらに焼成、還元処理を経て得られた四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ酸素発生電極(右)のそれぞれのデジタル写真である。図3は、実施例1における水分解酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の走査型電子顕微鏡による写真である。図4は、実施例1における水分解酸素発生用の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極の透過型電子顕微鏡による写真である。

#### 【0034】

図3に示すように、四酸化三コバルトナノビームアレイは、規則的配列構造を有し、チタンメッシュと密着されていることから、電気化学物質の輸送性や電子移動性に優れる。図4に示すように、ナノビームはナノ粒子から構成されるものであるから、反応中における物質輸送性に優れる。図5に示すように、ナノビームの表面は、多孔質構造であり、細かな孔構造を有するため、反応物の付着や発生した酸素の脱着が容易になる利点がある。

#### 【0035】

図6は、実施例1の四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュ電極と比較例1の酸化イリジウム/チタンメッシュ電極を酸素飽和1.0M PBSの中性緩衝液( $\text{pH} = 7.0$ )に入れて測定された線形掃引電流-電圧曲線である。また、図6に示すように、1.8V電位vs.可逆水素電極(RHE)に至る時点で、両者の電流密度はそれぞれ49.9mAと17.63mAであった。

#### 【0036】

実施例の結果の一部を表1に示す。

#### 【0037】

#### 【表1】

実施例	塩化コバルト加量 (mmol / 25 ml)	水熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) 水熱時間 (h)	還元浸漬 時間 (min)	成長量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	アレイ長さ ( $\mu\text{m}$ )	ナノビーム 直径(nm)	j @ 1.8V vs. RHE ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
1	1.5	120,4	20	0.843	4-5	300	49.9
2	1.5	120,4	10	0.843	4-5	300	31.83
3	1.5	120,4	30	0.843	4-5	300	27.72
4	1.5	120,4	40	0.843	4-5	300	23.45
5	1.5	120,4	50	0.843	4-5	300	21.71
6	1.5	120,4	60	0.843	4-5	300	16.68
7	1.0	120,4	20	0.529	3.5-5	280	37.94
8	2.0	120,4	20	1.235	4.8-6	350	42.67
9	2.5	120,4	20	1.59	5.6-8	420	32.89
10	1.5	90,4	20	0.751	2-4.2	160	29.84
11	1.5	100,4	20	0.738	3.4-4.8	240	41.83
12	1.5	120,1	20	0.428	0.8-2	180	14.29
13	1.5	120,2	20	0.593	1.5-3.5	251	20.66
14	1.5	120,6	20	0.982	4.8-6	360	37.75

備考：表に示す成長量は、ICP(誘導結合プラズマ)法によって得られる。アレイ長さ及びナノビームの直径は、それぞれ、走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡によって測

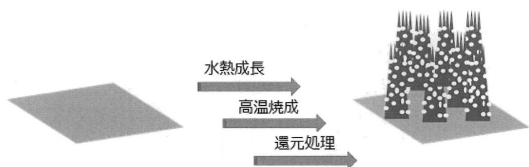
定される。

【 0 0 3 8 】

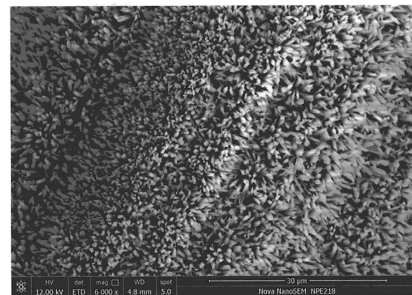
図 7 は、実施例 1 の電極に対するサイクリックボルタンメトリーテストにおいて得られた線形掃引電流-電圧曲線（1000 回目程度）を示すグラフである。

図 6 ～ 7 に示すデータから分かるように、本発明における四酸化三コバルトナノビームアレイ/チタンメッシュは、酸素発生用の電極としても非常に高い電流密度を得られるだけでなく、優れるサイクリック安定性も兼備できる。

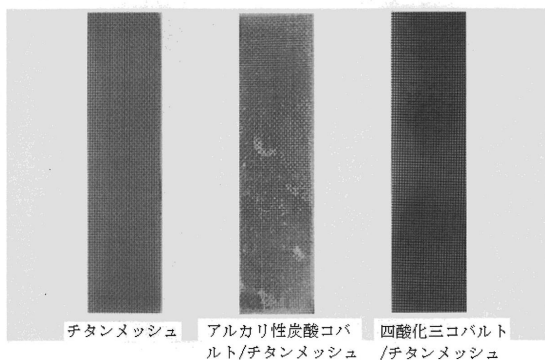
【 図 1 】



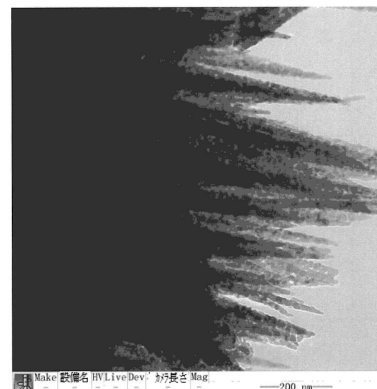
【 図 3 】



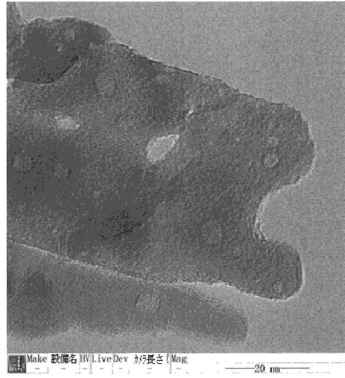
【 図 2 】



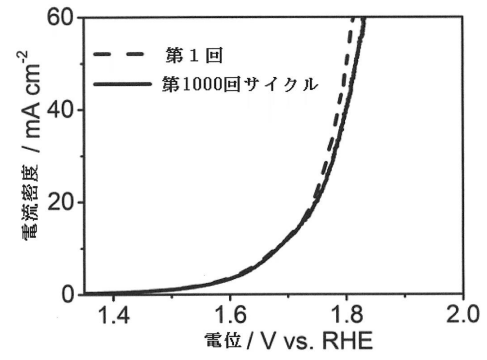
【 図 4 】



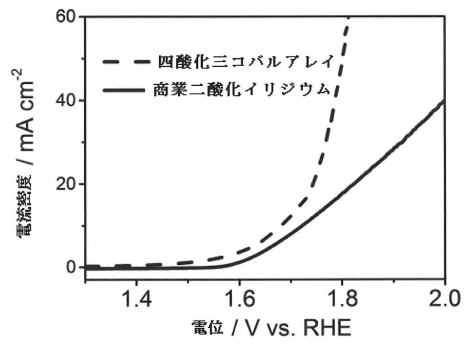
【図 5】



【図 7】



【図 6】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 2 5 B	1/04 (2021.01)	C 2 5 B 1/04
C 2 5 B	11/02 (2021.01)	C 2 5 B 11/02

(74)代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣

(72)発明者 李 新昊

中華人民共和国上海市閔行区東川路 8 0 0 号 上海交通大学内

(72)発明者 張 軍軍

中華人民共和国上海市閔行区東川路 8 0 0 号 上海交通大学内

(72)発明者 陳 接勝

中華人民共和国上海市閔行区東川路 8 0 0 号 上海交通大学内

(72)発明者 野田 克敏

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 原山 貴司

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 後藤 哲

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 辻 弘輔

(56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 8 6 1 1 6 5 9 ( C N , A )

特開 2 0 1 5 - 1 4 8 0 1 0 ( J P , A )

中国特許出願公開第 1 0 5 3 3 2 0 0 3 ( C N , A )

国際公開第 2 0 1 7 / 1 5 4 1 3 4 ( W O , A 1 )

特開昭 5 4 - 1 3 0 4 9 8 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 1 9 7 8 6 6 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 5 B 1 1 / 0 0 - 1 1 / 0 9 7