

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-189265

(P2020-189265A)

(43) 公開日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 D	4 G O O 2
<b>B O 1 J 37/08 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/08	4 G O 4 8
<b>B O 1 J 35/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/02 J	4 G 1 6 9
<b>B O 1 J 23/888 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/888 M	4 K O 1 1
<b>B O 1 J 23/883 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/883 M	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-95465 (P2019-95465)  
 (22) 出願日 令和1年5月21日 (2019.5.21)

(71) 出願人 304027279  
 国立大学法人 新潟大学  
 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地  
 (74) 代理人 100091292  
 弁理士 増田 達哉  
 (74) 代理人 100091627  
 弁理士 朝比 一夫  
 (72) 発明者 八木 政行  
 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地 国立大学法人新潟大学 工学部内  
 (72) 発明者 ザキ ナビホ アハメド ザハラン  
 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地 国立大学法人新潟大学 工学部内  
 Fターム(参考) 4G002 AA03 AB02 AD00 AE05  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の製造方法、金属酸化物の製造方法および触媒

(57) 【要約】

【課題】高い触媒活性を有する触媒を提供することができる触媒の製造方法を提供すること、高い触媒活性を有する金属酸化物を提供することができる金属酸化物の製造方法を提供すること、また、当該金属酸化物を含む触媒を提供することにある。特に、酸素発生アノードや水素発生カソードとして好適に用いることができる触媒を提供すること。

【解決手段】本発明の金属酸化物の製造方法は、基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、焼結処理を施す焼結工程とを有することを特徴とする。前記液体は、前記金属イオンとして、W、Fe、Bi、V、Cu、Ni、Ir、Ru、PtおよびMoよりなる群から選択される少なくとも1種についてのイオンを含むものであるのが好ましい。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、焼結処理を施す焼結工程とを有することを特徴とする触媒の製造方法。

## 【請求項 2】

前記液体は、前記金属イオンとして、W、Fe、Bi、V、Cu、Ni、Ir、Ru、PtおよびMoよりなる群から選択される少なくとも1種についてのイオンを含むものである請求項1に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 3】

前記液体は、前記イミダゾール類として、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、(1-プロピルイミダゾール)、および、1-n-ブチルイミダゾールよりなる群から選択される少なくとも1種を含むものである請求項1または2に記載の触媒の製造方法。

10

## 【請求項 4】

前記液体は、前記イミダゾール類を溶質として含む溶液である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 5】

前記液体は、溶媒としてアルコールを含んでいる請求項1ないし4のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 6】

前記液体は、前記アルコールとしてメタノールを含んでいる請求項5に記載の触媒の製造方法。

20

## 【請求項 7】

前記液体における前記金属イオンの含有率と前記イミダゾール類の含有率との比率が、質量比で、0.1:99.9以上99.9:0.1以下である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 8】

前記基材として、FTO、ITOまたはガラス状炭素で構成されたものを用いる請求項1ないし7のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 9】

前記焼結工程における焼結温度が350以上900以下である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

30

## 【請求項 10】

基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、焼結処理を施す焼結工程とを有することを特徴とする金属酸化物の製造方法。

## 【請求項 11】

前記金属酸化物は、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $BiVO_4$ または $CuWO_4$ を含むものである請求項10に記載の金属酸化物の製造方法。

## 【請求項 12】

前記金属酸化物は、 $CuBi_2O_4$ を含むものである請求項10に記載の金属酸化物の製造方法。

40

## 【請求項 13】

前記金属酸化物は、 $FeNiWO_x$ または $FeNiMoO_x$ を含むものである請求項10に記載の金属酸化物の製造方法。

## 【請求項 14】

請求項10ないし13のいずれか1項に記載の製造方法を用いて製造された金属酸化物を含むことを特徴とする触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、触媒の製造方法、金属酸化物の製造方法および触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

各種の金属酸化物が触媒として用いられている。

例えば、次世代の水素製造システムとして水電解装置が、非常に注目されており、この水電解装置に用いられる酸素発生アノード、水素発生カソードとして、各種の金属酸化物が提案されている（例えば、非特許文献1）。

しかしながら、従来の金属酸化物では、触媒としての機能が低いという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0003】

【非特許文献1】P. Zhang, L. Li, D. Nordlund, H. Chen, L. Fan, B. Zhang, X. Sheng, Q. Daniel and L. Sun, Nat. Commun., 2018, 9, 381.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、高い触媒活性を有する触媒を提供することができる触媒の製造方法を提供すること、高い触媒活性を有する金属酸化物を提供することができる金属酸化物の製造方法を提供すること、また、当該金属酸化物を含む触媒を提供することにある。特に、酸素発生アノードや水素発生カソードとして好適に用いることができる触媒を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

このような目的は、下記(1)～(14)に記載の本発明により達成される。

(1) 基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、焼結処理を施す焼結工程とを有することを特徴とする触媒の製造方法。

【0006】

(2) 前記液体は、前記金属イオンとして、W、Fe、Bi、V、Cu、Ni、Ir、Ru、PtおよびMoよりなる群から選択される少なくとも1種についてのイオンを含むものである上記(1)に記載の触媒の製造方法。

30

【0007】

(3) 前記液体は、前記イミダゾール類として、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、(1-プロピルイミダゾール)、および、1-n-ブチルイミダゾールよりなる群から選択される少なくとも1種を含むものである上記(1)または(2)に記載の触媒の製造方法。

【0008】

(4) 前記液体は、前記イミダゾール類を溶質として含む溶液である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の触媒の製造方法。

【0009】

(5) 前記液体は、溶媒としてアルコールを含んでいる上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の触媒の製造方法。

40

【0010】

(6) 前記液体は、前記アルコールとしてメタノールを含んでいる上記(5)に記載の触媒の製造方法。

【0011】

(7) 前記液体における前記金属イオンの含有率と前記イミダゾール類の含有率との比率が、質量比で、0.1:99.9以上99.9:0.1以下である上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の触媒の製造方法。

【0012】

50

(8) 前記基材として、FTO、ITOまたはガラス状炭素で構成されたものを用いる上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の触媒の製造方法。

【0013】

(9) 前記焼結工程における焼結温度が350以上900以下である上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の触媒の製造方法。

【0014】

(10) 基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、

焼結処理を施す焼結工程とを有することを特徴とする金属酸化物の製造方法。

【0015】

(11) 前記金属酸化物は、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $BiVO_4$ または $CuWO_4$ を含むものである上記(10)に記載の金属酸化物の製造方法。

【0016】

(12) 前記金属酸化物は、 $CuBi_2O_4$ を含むものである上記(10)に記載の金属酸化物の製造方法。

【0017】

(13) 前記金属酸化物は、 $FeNiWO_x$ または $FeNiMoO_x$ を含むものである上記(10)に記載の金属酸化物の製造方法。

【0018】

(14) 上記(10)ないし(13)のいずれかに記載の製造方法を用いて製造された金属酸化物を含むことを特徴とする触媒。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、高い触媒活性を有する触媒を提供することができる触媒の製造方法を提供すること、高い触媒活性を有する金属酸化物を提供することができる金属酸化物の製造方法を提供すること、また、当該金属酸化物を含む触媒を提供することができる。特に、酸素発生アノードや水素発生カソードとして好適に用いることができる触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、実施例1で得られた触媒をアノードとしてLSVを測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的酸素発生能(酸化能)の評価に用いることのできるグラフである。

【図2】図2は、実施例2で得られた触媒をアノードとしてLSVを測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的酸素発生能(酸化能)の評価に用いることのできるグラフである。

【図3】図3は、実施例3で得られた触媒をアノードとしてLSVを測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的酸素発生能(酸化能)の評価に用いることのできるグラフである。

【図4】図4は、実施例4で得られた触媒をアノードとしてLSVを測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的酸素発生能(酸化能)の評価に用いることのできるグラフである。

【図5】図5は、実施例5で得られた触媒をアノードとしてLSVを測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的酸素発生能(酸化能)の評価に用いることのできるグラフである。

【図6】図6は、実施例6で得られた触媒をアノードとしてLSVを測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的酸素発生能(酸化能)の評価に用いることのできるグラフである。

【図7】図7は、実施例7で得られた触媒をアノードとしてLSVを測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的酸素発生能(酸化能)の評価に用いることのできるグラ

10

20

30

40

50

フである。

【図 8】図 8 は、実施例 8 で得られた触媒をアノードとして L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的酸素発生能（酸化能）の評価に用いることのできるグラフである。

【図 9】図 9 は、比較例 1 で得られた触媒をアノードとして L S V を測定したときの結果を示すグラフである。

【図 10】図 10 は、比較例 2 で得られた触媒をアノードとして L S V を測定したときの結果を示すグラフである。

【図 11】図 11 は、実施例 9 で得られた触媒をアノードとして L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的水素発生能（還元能）の評価に用いることのできるグラフである。

10

【図 12】図 12 は、実施例 10 で得られた触媒をアノードとして L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、電気化学的水素発生能（還元能）の評価に用いることのできるグラフである。

【図 13】図 13 は、比較例 3 で得られた触媒をアノードとして L S V を測定したときの結果を示すグラフである。

【図 14】図 14 は、実施例 11 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光酸素発生能（酸化能）の評価に用いることのできるグラフである。

【図 15】図 15 は、実施例 12 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光酸素発生能（酸化能）の評価に用いることのできるグラフである。

20

【図 16】図 16 は、実施例 13 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光酸素発生能（酸化能）の評価に用いることのできるグラフである。

【図 17】図 17 は、実施例 14 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光酸素発生能（酸化能）の評価に用いることのできるグラフである。

【図 18】図 18 は、実施例 15 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光酸素発生能（酸化能）の評価に用いることのできるグラフである。

30

【図 19】図 19 は、実施例 16 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光酸素発生能の評価に用いることのできるグラフである。

【図 20】図 20 は、実施例 17 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光酸素発生能（酸化能）の評価に用いることのできるグラフである。

【図 21】図 21 は、実施例 18 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光水素発生能（還元能）の評価に用いることのできるグラフである。

【図 22】図 22 は、実施例 19 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光水素発生能（還元能）の評価に用いることのできるグラフである。

40

【図 23】図 23 は、実施例 20 で得られた触媒を作用電極として L S V を測定したときの結果を示すグラフであり、光水素発生能（還元能）および光酸素発生能（酸化能）の評価に用いることのできるグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[1] 触媒の製造方法、金属酸化物の製造方法

まず、本発明の触媒の製造方法、金属酸化物の製造方法について説明する。

50

## 【0022】

本発明の触媒の製造方法は、基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、焼結処理を施す焼結工程とを有する。

## 【0023】

これにより、高い触媒活性を有する触媒を提供することができる触媒の製造方法を提供することができる。特に、酸素発生アノードや水素発生カソードとして好適に用いることができる触媒に適用可能な金属酸化物の製造方法を提供することができる。

## 【0024】

また、本発明の金属酸化物の製造方法は、基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、焼結処理を施す焼結工程とを有する。

10

## 【0025】

これにより、高い触媒活性を有する金属酸化物を提供することができる金属酸化物の製造方法を提供することができる。特に、酸素発生アノードや水素発生カソードとして好適に用いることができる触媒に適用可能な金属酸化物の製造方法を提供することができる。

## 【0026】

本発明の触媒の製造方法で製造される触媒は、触媒活性を有するものであれば、金属酸化物であってもよいし、金属酸化物以外の物質（例えば、後述する白金等）であってもよいが、以下の説明では、触媒活性を有する金属酸化物を生成する場合について、中心的に説明する。

## 【0027】

20

## [1-1] 液体付与工程

液体付与工程では、基材上に、金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する。

## 【0028】

本工程では、予め所定の組成となるように調製された前記液体を、前記基材上に直接付与してもよいが、例えば、複数種の組成物を用いて基材上で所定の組成の前記液体（金属イオンとイミダゾール類とを含む液体）を調製してもよい。

## 【0029】

前記液体中に含まれる金属イオンとしては、各種金属元素についてのイオンを用いることができ、製造すべき触媒、金属酸化物の組成、特性等に応じて選択されるが、W、Fe、Bi、V、Cu、Ni、Ir、Ru、PtおよびMoよりなる群から選択される少なくとも1種についてのイオンであるのが好ましい。

30

## 【0030】

これにより、より高い触媒活性を有する触媒、金属酸化物を好適に形成することができる。

## 【0031】

特に、前記液体が金属イオンとして、W、Fe、Bi、V、Cu、Ni、Ir、RuおよびMoよりなる群から選択される少なくとも1種についてのイオンを含む場合、これらに対応する金属酸化物を好適に形成することができ、前記液体が金属イオンとしてPtについてのイオンを含む場合、金属Ptで構成された触媒を形成することができる。

## 【0032】

40

前記液体中における前記金属イオン（触媒、金属酸化物の構成元素に対応する金属イオン）の含有率は、特に限定されないが、0.01質量%以上33.3質量%以下であるのが好ましく、0.1質量%以上25.0質量%以下であるのがより好ましく、0.5質量%以上20.0質量%以下であるのがさらに好ましい。

## 【0033】

これにより、高い触媒活性を有する触媒、金属酸化物を、より効率よく形成することができる。

## 【0034】

前記液体中に含まれるイミダゾール類としては、イミダゾールやイミダゾールの各種の誘導体（例えば、イミダゾールを構成する少なくとも1つの水素原子を他の原子または原

50

子団で置換した化合物等)が挙げられる。イミダゾールの誘導体としては、例えば、1 - メチルイミダゾール、1 - エチルイミダゾール、(1 - プロピルイミダゾール)、1 - n - ブチルイミダゾール、1 - n - ペンチルイミダゾール、1 - n - ヘキシルイミダゾール、1 - n - デシルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、(2 - プロピルイミダゾール)、2 - n - ブチルイミダゾール、2 - n - ペンチルイミダゾール、2 - n - ヘキシルイミダゾール、2 - n - デシルイミダゾール、N - アセチルイミダゾール等が挙げられるが、前記液体は、1 - メチルイミダゾール、1 - エチルイミダゾール、(1 - プロピルイミダゾール)、および、1 - n - ブチルイミダゾールよりなる群から選択される少なくとも1種を含むものであるのが好ましい。

【0035】

これにより、前記液体中において、イミダゾール類と金属イオンとをより均一に混合することができ、生成物における不本意な組成や特性のばらつきを効果的に抑制することができ、形成される触媒、金属酸化物の触媒活性をより高いものとすることができる。また、生成物中に好ましくない副生成物、残留物が含まれることをより効果的に防止することができる。

【0036】

前記液体中におけるイミダゾール類の含有率は、特に限定されないが、0.01質量%以上33.3質量%以下であるのが好ましく、0.1質量%以上25.0質量%以下であるのがより好ましく、0.5質量%以上20.0質量%以下であるのがさらに好ましい。

【0037】

これにより、高い触媒活性を有する触媒、金属酸化物を、より効率よく形成することができる。

【0038】

前記液体における前記金属イオン(触媒、金属酸化物の構成元素に対応する金属イオン)の含有率と前記イミダゾール類の含有率との比率は、質量比で、0.1:99.9以上99.9:0.1以下であるのが好ましく、0.8:99.2以上99.2:0.8以下であるのがより好ましく、2.5:97.5以上97.5:2.5以下であるのがさらに好ましい。

【0039】

これにより、高い触媒活性を有する触媒、金属酸化物を、より効率よく形成することができる。

【0040】

前記液体は、全体として液状をなすものであればよいが、通常、前述した金属イオンおよびイミダゾール類に加え、これらを溶解および/または分散する機能を有する液性媒体、言い換えると、溶媒および/または分散媒として機能する液状成分を含んでいる。

【0041】

前記液体を構成する前記液性媒体としては、例えば、水；メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルイソプロピルケトン(MIPK)、シクロヘキサノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン等のケトン系化合物；メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、t - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、n - ヘキサノール、シクロヘキサノール、1 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、2 - メトキシエタノール、アリルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール等のアルコール系化合物；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、1,2 - ジメトキシエタン(DME)、1,4 - ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、2 - メトキシエタノールや、前記多価アルコールの縮合物(多価アルコールエーテル)、前記多価アルコールまたは前記多価アルコールエーテルのアルキ

10

20

30

40

50

ルエーテル（例えば、メチルエーテル、エチルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル等）等のエーテル系化合物；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系化合物；ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ジデカン、メチルシクロヘキセン、イソブレン等の脂肪族炭化水素系化合物；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系化合物；ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、フルフリルアルコール等の芳香族複素環化合物系化合物；N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMA）等のアミド系化合物；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化合物系化合物；アセチルアセトン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸イソペンチル、クロロ酢酸エチル、クロロ酢酸ブチル、クロロ酢酸イソブチル、ギ酸エチル、ギ酸イソブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル等のエステル系化合物；トリメチルアミン、ヘキシルアミン、トリエチルアミン、アニリン等のアミン系化合物；アクリロニトリル、アセトニトリル等のニトリル系化合物；ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ系化合物；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール、アクリルアルデヒド等のアルデヒド系化合物等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

20

30

40

50

**【0042】**

上記のように、前記液体は、溶液であってよいし、分散液であってもよいが、イミダゾール類を溶質として含む溶液であるのが好ましい。言い換えると、前記液体は、イミダゾール類を溶解する溶媒を含んでいるのが好ましい。

**【0043】**

これにより、前記液体中において、イミダゾール類と金属イオンとをより均一に混合することができ、生成物における不本意な組成や特性のばらつきを効果的に抑制することができ、形成される触媒、金属酸化物の触媒活性をより高いものとすることができる。

**【0044】**

前記液体が溶液である場合、前記液体は、溶媒としてアルコールを含んでいるのが好ましく、メタノールを含んでいるのがより好ましい。

**【0045】**

これにより、焼結工程でより好適に反応を進行させることができ、形成される触媒、金属酸化物の触媒活性をより高いものとするできるとともに、生成物中に好ましくない副生成物、残留物が含まれることをより効果的に防止することができる。

**【0046】**

本工程で前記液体を付与する基材は、いかなる材料で構成されたものであってもよく、例えば、各種金属材料（特に、酸化反応を受けにくい金属材料等）、各種金属酸化物、セラミックス材料、各種炭素材料、各種ガラス材料等で構成されたものを用いることができるが、FTO（フッ素ドーパ酸化スズ）、ITO（スズドーパ酸化インジウム）またはガラス状炭素（GC）で構成されたものが好ましい。

**【0047】**

これにより、形成される触媒、金属酸化物と基材との密着性をより優れたものとすることができる。また、これらの基材は、それ自体が優れた導電性を有しているため、本発明の製造方法により得られる触媒（前記基材と前記触媒（例えば、金属酸化物）とを備える触媒）を電極として好適に用いることができる。

**【0048】**

基材を構成する金属材料としては、例えば、ニッケルの多孔質体等を好適に用いることができる。

また、基材の大きさや形状も特に限定されない。

**【0049】**

例えば、基材の形状としては、粉末状、膜状、板状、ブロック状（塊状）等が挙げられ



る。

【 0 0 5 0 】

また、基材は、緻密体であってもよいし、多孔質体であってもよい。

基材として多孔質体を用いることにより、基材が有する空孔内に、十分な量の前記液体を好適に浸透させることができ、空孔内に触媒、金属酸化物を好適に生成することができる。このような効果は、金属イオンおよびイミダゾール類を含む組成物として液体を用いることにより得られるのであって、液体以外の形態の組成物を用いた場合は得られない。

【 0 0 5 1 】

基材への前記液体の付与方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法、刷毛塗り等の各種塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷、オフセット印刷、タコ印刷等の各種印刷法等が挙げられる。

10

【 0 0 5 2 】

[ 1 - 2 ] 液性媒体除去工程

前述した液体付与工程と後述する焼結工程との間に、基材に付与された前記液体中に含まれる液性媒体を除去する液性媒体除去工程を有していてもよい。

【 0 0 5 3 】

これにより、後述する焼結工程に供される基材における液性媒体の含有量を十分に少なくすることができ、焼結工程において、液性媒体が好ましくない反応に寄与することを好適に防止することができるとともに、前記液体中に含まれる液性媒体が急激に蒸発することにより、形成される触媒、金属酸化物等に不本意な変形が生じること等をより効果的に防止することができる。また、焼結工程での液性媒体の気化熱による温度低下を効果的に防止することができ、焼結工程での温度管理をより容易に行うことができる。以上のようなことから、所望の形状を有し、高品質な触媒、金属酸化物をより確実に得ることができる。

20

【 0 0 5 4 】

本工程は、例えば、前記液体が付与された基材を、加熱環境下に置く加熱処理や、減圧環境下に置く減圧処理や、自然乾燥等により行うことができる。

【 0 0 5 5 】

本工程を加熱処理により行う場合、前記液体を構成する液性媒体の沸点を  $T_b$  [ ] としたとき、本工程での加熱温度は、 $30$  以上  $T_b$  以下であるのが好ましく、 $35$  以上 ( $T_b - 5$ ) 以下であるのがより好ましく、 $40$  以上 ( $T_b - 10$ ) 以下であるのがさらに好ましい。

30

【 0 0 5 6 】

これにより、本工程における液性媒体の突沸等を好適に防止し、形成される触媒、金属酸化物に不本意な変形が生じることがをより効果的に防止することができる。

【 0 0 5 7 】

なお、前記液体が液性媒体として複数種の成分を含む場合には、前記沸点としては、質量基準の含有率が最大の成分についての沸点の値を採用することができる。また、液性媒体を構成する複数の成分が共沸混合物を形成するものであり、かつ、当該共沸混合物の含有率が、他の液性媒体の成分の含有率よりも高い場合、当該共沸混合物の沸点を前記沸点の値として採用することができる。

40

【 0 0 5 8 】

本工程を行う場合でも、前記液体中に含まれる液性媒体の全てを除去しなくてもよい。このような場合でも、後の焼結工程で十分に除去することができる。

【 0 0 5 9 】

本工程終了時点での基材（焼結工程に供される基材）における前記液性媒体の含有率は、 $2.0$  質量% 以下であるのが好ましく、 $1.0$  質量% 以下であるのがより好ましく、 $0.5$  質量% 以下であるのがさらに好ましい。

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

【 0 0 6 0 】

50

## [ 1 - 3 ] 焼結工程

焼結工程では、前記液体が付与された基材を加熱することにより、前記液体の構成成分を焼結し、触媒（例えば、金属酸化物）を含む材料で構成された部位を形成する焼結処理を施す。

## 【 0 0 6 1 】

特に、本実施形態では、基材に付与された前記液体から液性媒体を除去した後に、焼結処理を施す。

## 【 0 0 6 2 】

本工程における焼結温度（最高温度、保持温度）は、形成すべき触媒、金属酸化物の種類等により異なるが、350 以上900 以下であるのが好ましく、400 以上850 以下であるのがより好ましく、450 以上800 以下であるのがさらに好ましい。

10

## 【 0 0 6 3 】

これにより、触媒、金属酸化物の形成反応をより好適に進行させることができる。また、基材の不本意な変性や変形等をより好適に防止することができる。

## 【 0 0 6 4 】

特に、触媒、金属酸化物として $W O_3$ 、 $C u W O_4$ および $C u B i_2 O_4$ よりなる群から選択される少なくとも1種を形成すべき場合には、本工程における焼結温度（最高温度、保持温度）は、350 以上650 以下であるのが好ましく、400 以上600 以下であるのがより好ましく、450 以上550 以下であるのがさらに好ましい。

20

## 【 0 0 6 5 】

また、触媒、金属酸化物として $B i V O_4$ 、 $R u O X$ 、 $I r O X$ および金属Ptよりなる群から選択される少なくとも1種を形成すべき場合には、本工程における焼結温度（最高温度、保持温度）は、300 以上600 以下であるのが好ましく、350 以上550 以下であるのがより好ましく、400 以上500 以下であるのがさらに好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

また、触媒、金属酸化物として $F e_2 O_3$ を形成すべき場合には、本工程における焼結温度（最高温度、保持温度）は、600 以上900 以下であるのが好ましく、650 以上850 以下であるのがより好ましく、700 以上800 以下であるのがさらに好ましい。

30

## 【 0 0 6 7 】

また、本工程での加熱時間（特に、250 以上での加熱時間の総和）は、10分間以上1200分間以下であるのが好ましく、30分間以上900分間以下であるのがより好ましく、60分間以上600分間以下であるのがさらに好ましい。

## 【 0 0 6 8 】

これにより、目的とする反応をより好適に進行させることができるとともに、触媒、金属酸化物の生産性をより優れたものとすることができる。

## 【 0 0 6 9 】

本工程では、例えば、異なる温度で処理を行ってもよい。より具体的には、第1の加熱温度で所定時間保持した後、第1の温度とは異なる第2の温度にして、さらに所定時間保持してもよい。

40

## 【 0 0 7 0 】

本工程は、いかなる雰囲気で行ってもよいが、酸素を含む雰囲気で行うのが好ましい。これにより、触媒、金属酸化物をより好適に形成することができる。酸素を含む雰囲気としては、例えば、酸素ガス雰囲気、大気等が挙げられる。

## 【 0 0 7 1 】

本工程での雰囲気中における酸素分圧は、5 Pa以上であるのが好ましく、10 Pa以上であるのがより好ましく、20 Pa以上であるのがさらに好ましい。

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

50

【0072】

なお、本工程は、例えば、酸素以外の酸化性物質（例えば、オゾン、各種過酸化物等の酸化剤等）を含む環境下で行ってもよい。

【0073】

焼結工程を経て得られる触媒、金属酸化物の組成は、通常、前記液体中に含まれる金属イオンの種類による。

【0074】

焼結工程を経て得られる金属酸化物が、 $W O_3$ 、 $-F e_2 O_3$ 、 $B i V O_4$ または $C u W O_4$ を含むものである場合、当該金属酸化物を、例えば、光酸素発生能を有する電極材料として好適に利用することができる。

10

【0075】

また、焼結工程を経て得られる金属酸化物が、 $C u B i_2 O_4$ を含むものである場合、当該金属酸化物を、例えば、光水素発生能を有する電極材料として好適に利用することができる。

【0076】

また、焼結工程を経て得られる金属酸化物が、前記金属酸化物が、 $F e N i W O_x$ または $F e N i M o O_x$ を含むものである場合、当該金属酸化物を、例えば、電気化学的酸素発生能を有する電極材料として好適に利用することができる。

【0077】

[2] 触媒

20

次に、本発明の触媒について説明する。

【0078】

本発明の触媒は、前述した方法を用いて製造することができる。例えば、本発明の金属酸化物の製造方法を用いて製造された金属酸化物を含むものとすることができる。

【0079】

この場合、高い触媒活性を有する金属酸化物を含む触媒を提供することができる。特に、酸素発生アノードや水素発生カソードとして好適に用いることができる触媒を提供することができる。

【0080】

本発明の触媒は、前述した成分（例えば、金属酸化物や金属Pt）を含むものであればよく、さらに、他の成分を含んでいてもよい。

30

【0081】

例えば、本発明の触媒は、金属酸化物ではない金属（Pt以外の金属）、金属窒化物等の金属酸化物以外の金属化合物等を含んでいてもよい。

【0082】

また、本発明の触媒は、例えば、主として金属酸化物で構成された部位と、主として前述した金属酸化物（本発明の金属酸化物の製造方法で生成した金属酸化物）以外の成分で構成された部位とを有するものであってもよい。

【0083】

より具体的には、例えば、主として金属酸化物で構成された部位と、主として前述した金属酸化物（本発明の金属酸化物の製造方法で生成した金属酸化物）以外の成分で構成された部位（例えば、前述した基材の構成成分で構成された部位）とを有するものであってもよい。これにより、例えば、触媒全体としての導電性を優れたものとすることができ、本発明の触媒を電極材料等（例えば、水電解装置の電極の材料等）として好適に用いることができる。また、本発明の触媒を他の部材に好適に接合することができる。

40

【0084】

本発明の触媒は、前述した方法により生成した触媒活性を有する生成物（例えば、本発明の金属酸化物の製造方法で生成した金属酸化物）を含む材料で構成された部位における当該触媒活性を有する生成物の含有率は、30質量%以上であるのが好ましく、50質量%以上であるのがより好ましく、80質量%以上であるのがさらに好ましい。

50

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

【0085】

本発明の触媒の用途としては、水の酸化触媒、水の還元触媒、水の光酸化触媒、水の光還元触媒（光カソードに、二酸化還元、酸素還元能を有する助触媒を付与することにより、それぞれ、二酸化光還元触媒、酸素光還元触媒として働くもの）等が挙げられる。水の酸化触媒は、水から電気化学的に酸素を生成する反応に用いられる触媒であり、エネルギー変換、水素生成等の分野においてアノード触媒等として、好適に使用することができる。水の還元触媒は、水から電気化学的に水素を生成する反応に用いられる触媒であり、エネルギー変換、水素生成等の分野においてカソード触媒等として、好適に使用することができる。

10

【0086】

本発明の触媒が電気化学的酸素発生能を有する電極材料として機能するものである場合、以下の条件を満足するのが好ましい。すなわち、本発明の触媒をアノードとして用い、カウンター電極として水素電極（RHE）を用い、0.1MのKPi緩衝液（pH=7.0）を用いた場合における、10mV/sの走査速度で測定されるLSV（Linear Sweep Voltammetry）でカウンター電極の電位（V）に対するアノードでの電位（V）の比率（V vs. RHE）を横軸、反応電流密度（ $i$  [mA/cm<sup>2</sup>]）を縦軸にとったグラフにおいて、V vs. RHEが2.2における反応電流密度 $i$ は、0.05mA/cm<sup>2</sup>以上であるのが好ましく、0.10mA/cm<sup>2</sup>以上であるのがより好ましく、0.15mA/cm<sup>2</sup>以上であるのがさらに好ましい。

20

【0087】

これにより、本発明に係る触媒を、電気化学的酸素発生能を有する電極材料として好適に用いることができる。言い換えると、水の酸化による酸素発生反応（例えば、水電解装置の酸素発生アノードでの反応）をより効率よく進行させることができ、酸素の発生効率をより優れたものとすることができる。

【0088】

本発明の触媒が光酸素発生能を有する電極材料として機能するものである場合、本発明の触媒を作用電極として用いて、後述する実施例で詳述するような測定および変換を行ったときに、水素電極（RHE）の電位（V）に対する本発明の触媒を用いた電極での電位（V）の比率（V vs. RHE）を横軸、反応電流密度（ $i$  [mA/cm<sup>2</sup>]）を縦軸にとったグラフにおいて、V vs. RHEが1.2における反応電流密度 $i$ は、0.30mA/cm<sup>2</sup>以上であるのが好ましく、0.50mA/cm<sup>2</sup>以上であるのがより好ましく、1.0mA/cm<sup>2</sup>以上であるのがさらに好ましい。

30

【0089】

これにより、本発明に係る触媒を、光酸素発生能を有する電極材料として好適に用いることができる。

【0090】

本発明の触媒が光水素発生能を有する電極材料として機能するものである場合、本発明の触媒を作用電極として用いて、後述する実施例で詳述するような測定および変換を行ったときに、水素電極（RHE）の電位（V）に対する本発明の触媒を用いた電極での電位（V）の比率（V vs. RHE）を横軸、反応電流密度（ $i$  [mA/cm<sup>2</sup>]）を縦軸にとったグラフにおいて、V vs. RHEが0.6における反応電流密度 $i$ は、-0.05mA/cm<sup>2</sup>以下であるのが好ましく、-0.10mA/cm<sup>2</sup>以下であるのがより好ましく、-0.15mA/cm<sup>2</sup>以下であるのがさらに好ましい。

40

【0091】

これにより、本発明に係る触媒を、光水素発生能を有する電極材料として好適に用いることができる。

【0092】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。

50

## 【0093】

例えば、本発明の触媒の製造方法、金属酸化物の製造方法は、前述した工程以外の工程（例えば、前処理工程、中間処理工程、後処理工程等）を有していてもよい。

## 【0094】

より具体的には、例えば、焼結工程の後に、得られた生成物を洗浄する洗浄工程を有していてもよい。

## 【0095】

また、焼結工程により得られた触媒、金属酸化物を、基材から分離する工程を有していてもよい。

## 【0096】

また、焼結工程の後に、得られた生成物を粉砕または解砕する粉砕解砕工程を有していてもよい。

## 【0097】

これにより、粉末状の触媒、金属酸化物をより好適に得ることができ、その後に所望の形状に形成することが容易となる。また、粉砕解砕条件を適宜調整することにより、得られる触媒粉末の粒径等を調整することができる。

## 【実施例】

## 【0098】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特に温度条件を示していない処理、測定については、20

## 【0099】

## [3] 触媒の製造

## (実施例1)

まず、体積比で、1:3のイミダゾール類としての1-n-ブチルイミダゾールとメタノールとの混合物としての溶液を用意し、この溶液中に、金属イオンを含む金属塩(Fe塩)としての $Fe(NO_3)_3$ と、金属イオンを含む金属塩(Ni塩)としての $NiSO_4$ と、金属イオンを含む金属塩(W塩)としての $WCl_6$ とを投入し、その後、2時間の超音波処理を施し、金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を得た。この液体中における $Fe(NO_3)_3$ の濃度、 $NiSO_4$ の濃度、 $WCl_6$ の濃度は、いずれも、0.5Mであった。

## 【0100】

次に、ドクターブレードにより、前記液体を、基材としての板状のGC(ガラス状炭素)の表面に、 $10\mu L/cm^2$ の割合で塗布し、その後、室温で放置することにより溶媒を除去した。

## 【0101】

次に、大気中で、2段階オープンプログラムで加熱した。より具体的には、まず、30分で室温から200に上げ、2時間200に保持した後、30分で350に到達させた。350で5時間保持した後、室温まで自然冷却した。これにより、基材上に、金属酸化物としての $FeNiWO_x$ で構成された被膜が設けられた触媒が得られた。

## 【0102】

## (実施例2)

焼結処理での最高温度を350から300に変更した以外は、前記実施例1と同様にして触媒を製造した。

## 【0103】

## (実施例3)

焼結処理での最高温度を350から400に変更した以外は、前記実施例1と同様にして触媒を製造した。

## 【0104】

## (実施例4)

10

20

30

40

50

焼結処理での最高温度を350 から450 に変更した以外は、前記実施例1と同様にして触媒を製造した。

【0105】

(実施例5)

焼結処理での最高温度を350 から500 に変更した以外は、前記実施例1と同様にして触媒を製造した。

【0106】

(実施例6)

焼結処理での最高温度を350 から550 に変更した以外は、前記実施例1と同様にして触媒を製造した。

【0107】

(実施例7)

まず、体積比で、1:3のイミダゾール類としての1-n-ブチルイミダゾールとメタノールとの混合物としての溶液を用意し、この溶液中に、金属イオンを含む金属塩(Fe塩)としての $Fe(NO_3)_3$ と、金属イオンを含む金属塩(Ni塩)としての $NiSO_4$ と、金属イオンを含む金属塩(Mo塩)としての $MoCl_6$ とを投入し、その後、2時間の超音波処理を施し、金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を得た。この液体中における $Fe(NO_3)_3$ の濃度、 $NiSO_4$ の濃度、 $MoCl_6$ の濃度は、いずれも、0.5Mであった。

【0108】

次に、基材としての金属Niの多孔体(ニラコ社製、NI-318161)を、前記液体中に2秒間浸漬した後に当該液体から取り出し、室温で放置することにより溶媒を除去した。

【0109】

次に、大気中で、2段階オープンプログラムで加熱した。より具体的には、まず、30分で室温から200 に上げ、2時間200 に保持した後、30分で350 に到達させた。350 で5時間保持した後、室温まで自然冷却した。これにより、基材上に、金属酸化物としての $FeNiMoO_x$ で構成された被膜が設けられた触媒が得られた。

【0110】

(実施例8)

まず、体積比で、1:3のイミダゾール類としての1-n-ブチルイミダゾールとメタノールとの混合物としての溶液を用意し、この溶液中に、金属イオンを含む金属塩(Ir塩)としての $IrCl_3$ を投入し、その後、2時間の超音波処理を施し、金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を得た。この液体中における $IrCl_3$ の濃度は、0.01Mであった。

【0111】

次に、基材としての金属Niの多孔体(ニラコ社製、NI-318161)を、前記液体中に2秒間浸漬した後に当該液体から取り出し、室温で放置することにより溶媒を除去した。

【0112】

次に、大気中で、2段階オープンプログラムで加熱した。より具体的には、まず、30分で室温から200 に上げ、2時間200 に保持した後、30分で450 に到達させた。450 で5時間保持した後、室温まで自然冷却した。これにより、基材上に、金属酸化物としての $IrO_x$ で構成された被膜が設けられた触媒が得られた。

【0113】

(実施例9)

まず、体積比で、1:3のイミダゾール類としての1-n-ブチルイミダゾールとメタノールとの混合物としての溶液を用意し、この溶液中に、金属イオンを含む金属塩(Ir塩)としての $RuCl_3$ を投入し、その後、2時間の超音波処理を施し、金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を得た。この液体中における $RuCl_3$ の濃度

10

20

30

40

50

は、0.01 Mであった。

【0114】

次に、基材としての金属Niの多孔体（ニラコ社製、NI-318161）を、前記液体中に2秒間浸漬した後に当該液体から取り出し、室温で放置することにより溶媒を除去した。

【0115】

次に、大気中で、2段階オープンプログラムで加熱した。より具体的には、まず、30分で室温から200に上げ、2時間200に保持した後、30分で450に到達させた。450で5時間保持した後、室温まで自然冷却した。これにより、基材上に、金属酸化物としての $RuO_x$ で構成された被膜が設けられた触媒が得られた。

10

【0116】

（実施例10）

まず、体積比で、1:3のイミダゾール類としての1-n-ブチルイミダゾールとメタノールとの混合物としての溶液を用意し、この溶液中に、金属イオンを含む金属塩（Pt塩）としてのヘキサクロリド白金（IV）酸アンモニウムを投入し、その後、2時間の超音波処理を施し、金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を得た。この液体中におけるヘキサクロリド白金（IV）酸アンモニウムの濃度は、0.01 Mであった。

【0117】

次に、基材としての金属Niの多孔体（ニラコ社製、NI-318161）を、前記液体中に2秒間浸漬した後に当該液体から取り出し、室温で放置することにより溶媒を除去した。

20

【0118】

次に、大気中で、2段階オープンプログラムで加熱した。より具体的には、まず、30分で室温から200に上げ、2時間200に保持した後、30分で450に到達させた。450で5時間保持した後、室温まで自然冷却した。これにより、基材上に、Ptで構成された被膜が設けられた触媒が得られた。

【0119】

（実施例11）

まず、体積比で、1:3のイミダゾール類としての1-n-ブチルイミダゾールとメタノールとの混合物としての溶液を用意し、この溶液中に、金属イオンを含む金属塩（Cu塩）としての $Cu(NO_3)_2$ と、金属イオンを含む金属塩（W塩）としての $WCl_6$ とを投入し、その後、2時間の超音波処理を施し、金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を得た。この液体中における $Cu(NO_3)_2$ の濃度、 $WCl_6$ の濃度は、いずれも、1 Mであった。

30

【0120】

次に、ドクターブレードにより、前記液体を、基材としての板状のFTO（フッ素ドープ酸化スズ）の表面に、 $10 \mu L / cm^2$ の割合で塗布し、その後、室温で放置することにより溶媒を除去した。

【0121】

次に、大気中で、2段階オープンプログラムで加熱した。より具体的には、まず、30分で室温から200に上げ、2時間200に保持した後、30分で500に到達させた。500で5時間保持した後、室温まで自然冷却した。これにより、基材上に、金属酸化物としての $CuWO_4$ で構成された被膜が設けられた触媒が得られた。

40

【0122】

（実施例12）

イミダゾール類として、1-n-ブチルイミダゾールの代わりに1-メチルイミダゾールを用いた以外は、前記実施例11と同様にして触媒を製造した。

【0123】

（実施例13）

50

イミダゾール類として、1 - n - ブチルイミダゾールの代わりに1 - エチルイミダゾールを用いた以外は、前記実施例11と同様にして触媒を製造した。

【0124】

(実施例14)

まず、体積比で、1 : 3のイミダゾール類としての1 - n - ブチルイミダゾールとメタノールとの混合物としての溶液を用意し、この溶液中に、金属イオンを含む金属塩(W塩)としての $WCl_6$ を投入し、その後、2時間の超音波処理を施し、金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を得た。この液体中における $WCl_6$ の濃度は、1Mであった。

【0125】

次に、ドクターブレードにより、前記液体を、基材としての板状のFTO(フッ素ドーパ酸化スズ)の表面に、 $10\mu L/cm^2$ の割合で塗布し、その後、室温で放置することにより溶媒を除去した。

【0126】

次に、大気中で、2段階オープンプログラムで加熱した。より具体的には、まず、30分で室温から200に上げ、2時間200に保持した後、30分で500に到達させた。500で2時間保持した後、室温まで自然冷却した。これにより、基材上に、金属酸化物としての $WO_3$ で構成された被膜が設けられた触媒が得られた。

【0127】

(実施例15)

金属イオンを含む金属塩として、 $WCl_6$ (W塩)の代わりに $Fe(NO_3)_3$ (Fe塩)を用いた以外は、前記実施例14と同様にして触媒を製造した。前記液体を用いて形成された金属酸化物は、 $Fe_2O_3$ であった。

【0128】

(実施例16)

金属イオンを含む金属塩として、 $WCl_6$ (W塩)の代わりに $Bi(NO_3)_3$ (Bi塩)および $NH_4VO_3$ (V塩)を用いて金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を調製し、当該液体中における、 $WCl_6$ (Bi塩)の濃度、および、 $NH_4VO_3$ (V塩)の濃度を、いずれも、1Mとした以外は、前記実施例14と同様にして触媒を製造した。前記液体を用いて形成された金属酸化物は、 $BiVO_4$ であった。

【0129】

(実施例17)

金属イオンを含む金属塩として、 $WCl_6$ (W塩)とともに $SnCl_4$ (Sn塩)を用いて金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を調製し、当該液体中における、 $WCl_6$ (Bi塩)の濃度、および、 $SnCl_4$ (Sn塩)の濃度を、いずれも、1Mとし、500での保持時間を5時間に変更した以外は、前記実施例14と同様にして触媒を製造した。前記液体を用いて形成された金属酸化物は、 $SnWO_4$ であった。

【0130】

(実施例18)

金属イオンを含む金属塩として、 $WCl_6$ (W塩)の代わりに $Cu(NO_3)_2$ (Cu塩)および $Bi(NO_3)_3$ (Bi塩)を用いて金属塩およびイミダゾール類が溶解した溶液としての液体を調製し、当該液体中における、 $Cu(NO_3)_2$ (Cu塩)の濃度を1Mとし、 $Bi(NO_3)_3$ (Bi塩)の濃度を2Mとした以外は、前記実施例14と同様にして触媒を製造した。前記液体を用いて形成された金属酸化物は、 $CuBi_2O_4$ であった。

【0131】

(実施例19)

金属イオンを含む金属塩として、 $WCl_6$ (W塩)の代わりに $Cu(NO_3)_2$ (Cu塩)を用い、500での保持時間を5時間に変更した以外は、前記実施例14と同様にして触媒を製造した。前記液体を用いて形成された金属酸化物は、 $CuO$ であった。

10

20

30

40

50



## 【0132】

(実施例20)

金属イオンを含む金属塩として、 $WCl_6$  (W塩)の代わりに $Bi(NO_3)_3$  (Bi塩)を用い、500 での保持時間を5時間に変更した以外は、前記実施例14と同様にして触媒を製造した。前記液体を用いて形成された金属酸化物は、 $Bi_2O_3$ であった。

## 【0133】

(比較例1)

前記実施例1で基材として用いたのと同様の板状のGC (ガラス状炭素)を用意し、これに対して、処理を施すことなく、そのまま、触媒として用いることにした。

## 【0134】

(比較例2)

前記実施例11で基材として用いたのと同様の板状のFTO (フッ素ドーパ酸化スズ)を用意し、これに対して、処理を施すことなく、そのまま、触媒として用いることにした。

## 【0135】

(比較例3)

前記実施例7~10で基材として用いたのと同様の金属Niの多孔体 (ニラコ社製、NI-318161)を用意し、これに対して、処理を施すことなく、そのまま、触媒として用いることにした。

## 【0136】

前記実施例1~10および各比較例で得られた触媒を、それぞれ、アノードとして、以下のような測定を行った。すなわち、前記各触媒をアノードとして用い、カウンター電極として水素電極 (RHE)を用い、0.1MのKPi緩衝液 ( $pH = 7.0$ )を用い、 $10\text{ mV/s}$ の走査速度でLSV (Linear Sweep Voltammetry)を測定した。このときのカウンター電極の電位 (V) に対するアノードでの電位 (V) の比率 (V vs. RHE) を横軸、反応電流密度 ( $i [mA/cm^2]$ ) を縦軸にとったグラフを作成した。

## 【0137】

これらのグラフについて、V vs. RHEが2.2における反応電流密度*i*を求めたところ、前記実施例1~6の触媒を用いた場合には、いずれも、 $0.17\text{ mA/cm}^2$ 以上 $0.27\text{ mA/cm}^2$ 以下の範囲内の値であった。これに対し、各比較例では、 $0.03\text{ mA/cm}^2$ 以下の値であった。

## 【0138】

また、これらのグラフについて、V vs. RHEが-0.4における反応電流密度*i*を求めたところ、前記実施例11、12の触媒を用いた場合には、いずれも、約 $-0.3\text{ mA/cm}^2$ であったのに対し、各比較例では、 $-0.03\text{ mA/cm}^2$ 以上 $0.03\text{ mA/cm}^2$ 以下の値であった。

## 【0139】

実施例1~8の結果を、それぞれ、図1~図8に示し、比較例1、2の結果を、それぞれ、図9、図10に示し、実施例9、10の結果を、それぞれ、図11、図12に示し、比較例3の結果を、図13に示す。

## 【0140】

前記実施例11~20および各比較例で得られた触媒を用いて、 $10\text{ mV/s}$ の走査速度でLSV (Linear Sweep Voltammetry)の測定を以下のようにして行った。

## 【0141】

すなわち、測定は、25 での、0.1MのKPi緩衝液 ( $pH = 7.0$ )、電気化学測定システム (北斗電工社製、HZ-7000)、および、2室式光電気化学セルを使用して行った。ここで、一方の区画の電極として、前記実施例8~17または各比較例の触媒、および、Ag/AgCl電極をそれぞれ作用電極、および、参照電極として使用し、他方の区画の白金ワイヤを対電極として使用する3電極システムを用いた。

## 【0142】

10

20

30

40

50

そして、UVカットフィルター（L39）および熱線をカットするための液体フィルター（ $0.2 \text{ M CuSO}_4$ 、光路長  $5 \text{ cm}$ ）を備えた  $500 \text{ W}$  キセノンランプ（ウシオ電機社製、Optical ModuleX）を用いて、作用電極の裏側から光（ $> 390 \text{ nm}$ ）を照射した。ここで、分光強度計（ウシオ電機社製、USR-40）を用いて、光強度の出力を  $100 \text{ mW/cm}^2$  として較正した。

【0143】

そして、上記のような条件で測定を行った後、参照電極の電位を、以下のようにしてRHEに対する電位（V vs. RHE）に変換した。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + (0.059 \text{ pH}) + E^0_{\text{Ag/AgCl}}$$

【0144】

ここで、 $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 、および、 $E^0_{\text{Ag/AgCl}}$  は、それぞれ、Ag/AgCl電極（参照電極）に対する測定電位、および、Ag/AgCl電極（参照電極）の標準電位（ $0.199 \text{ V vs SHE}$ ）である。

【0145】

また、 $500 \text{ W}$  キセノンランプ（ウシオ電機社製、Optical ModuleX）を用いなくて遮光条件とした以外は、前記と同様の条件で測定・変換を行った。

【0146】

これらの結果に基づいて、水素電極（RHE）の電位（V）に対する本発明の触媒を用いた電極での電位（V）の比率（V vs. RHE）を横軸、反応電流密度（ $i [\text{mA/cm}^2]$ ）を縦軸にとったグラフを作成した。

【0147】

これらのグラフについて、V vs. RHEが1.2における反応電流密度  $i$  を求めたところ、前記実施例8～14の触媒を用いた場合には、光を照射した状態では、いずれも、 $0.1 \text{ mA/cm}^2$  以上  $50 \text{ mA/cm}^2$  以下の範囲内の値であったのに対し、各比較例では、 $-0.01 \text{ mA/cm}^2$  以上  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  以下の値であった。

【0148】

また、これらのグラフについて、V vs. RHEが0.6における反応電流密度  $i$  を求めたところ、前記実施例15、16の触媒を用いた場合には、いずれも、 $-3.3 \text{ mA/cm}^2$  以上  $-0.07 \text{ mA/cm}^2$  以下の範囲内の値であった。これに対し、各比較例では、 $-0.01 \text{ mA/cm}^2$  以上  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  以下の値であった。

【0149】

また、前記実施例20の触媒を用いた場合には、電位を変更することにより、光酸素発生能（酸化能）、および、光水素発生能（還元能）の両方が発揮されるものであることが分かった。

【0150】

実施例11～17のグラフを、それぞれ、図14～図20に示す。

実施例18、19のグラフを、それぞれ、図21、図22に示す。

実施例20のグラフを図23に示す。

【0151】

上記のように、前記各実施例の触媒は、触媒の組成に応じて、電気化学的酸素発生能（酸化能）を有する電極材料（実施例1～8）、電気化学的水素発生能（還元能）を有する電極材料（実施例9、10）、光酸素発生能（酸化能）を有する電極材料（実施例11～17、20）、光水素発生能（還元能）を有する電極材料（実施例18～20）として、好適に利用することができた。

【0152】

また、基材として、ITOで構成されたものを用いた以外は、前記各実施例および比較例と同様にして触媒を製造し、前記と同様の評価を行ったところ、前記と同様の結果が得られた。

【0153】

また、前記液体として、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、（1-ブ

10

20

30

40

50

ロピルイミダゾール)、および、1 - n - ブチルイミダゾールよりなる群から選択される2種以上を組み合わせ用いた以外は、前記各実施例と同様にして触媒を製造し、前記と同様の評価を行ったところ、前記と同様の傾向の結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0154】

本発明の触媒の製造方法は、基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、焼結処理を施す焼結工程とを有する。これにより、高い触媒活性を有する触媒を提供することができる触媒の製造方法を提供することができる。

【0155】

本発明の金属酸化物の製造方法は、基材上に金属イオンとイミダゾール類とを含む液体を付与する液体付与工程と、焼結処理を施す焼結工程とを有する。これにより、高い触媒活性を有する金属酸化物を提供することができる金属酸化物の製造方法を提供することができる。

【0156】

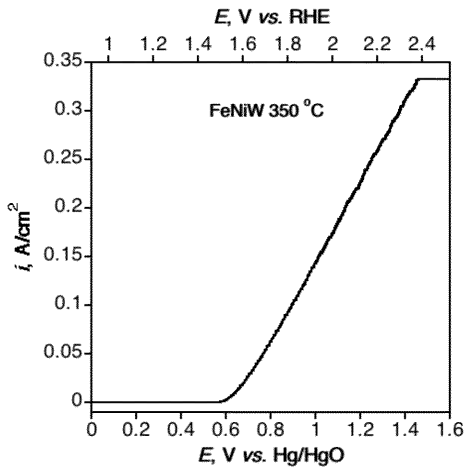
また、本発明の触媒は、本発明の金属酸化物の製造方法を用いて製造された金属酸化物を含むものである。

【0157】

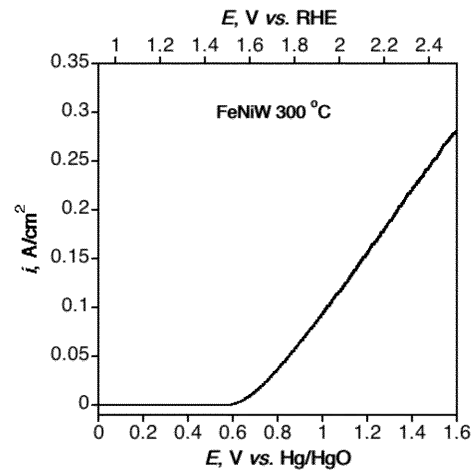
したがって、本発明の触媒の製造方法、本発明の金属酸化物の製造方法および触媒は、産業上の利用可能性を有する。

10

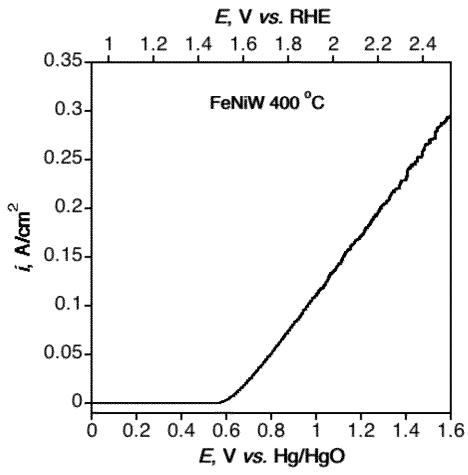
【図1】



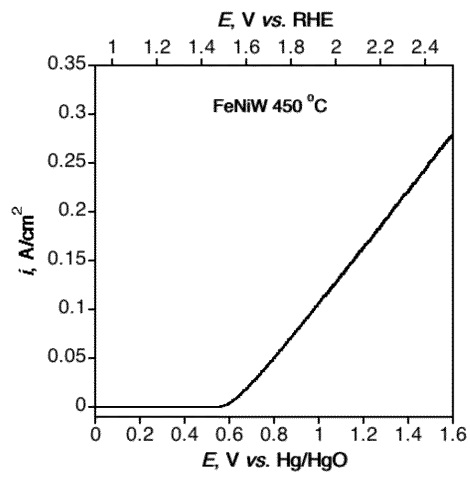
【図2】



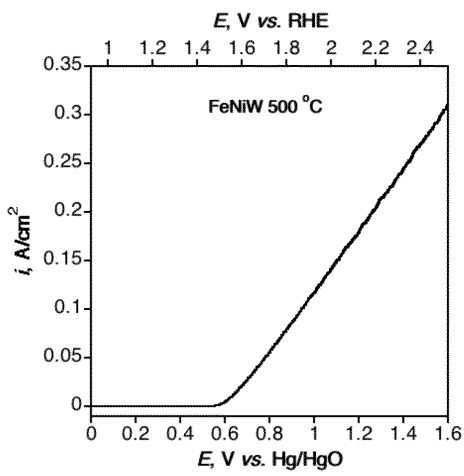
【 図 3 】



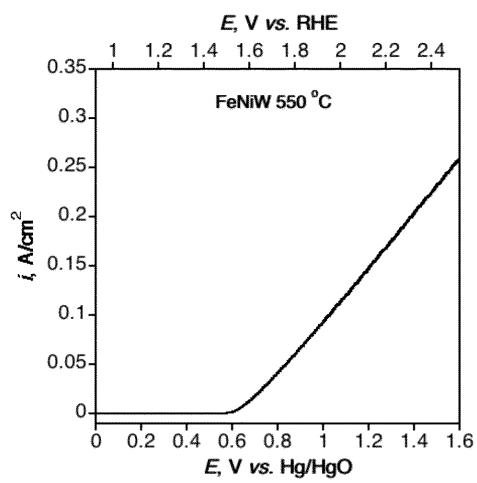
【 図 4 】



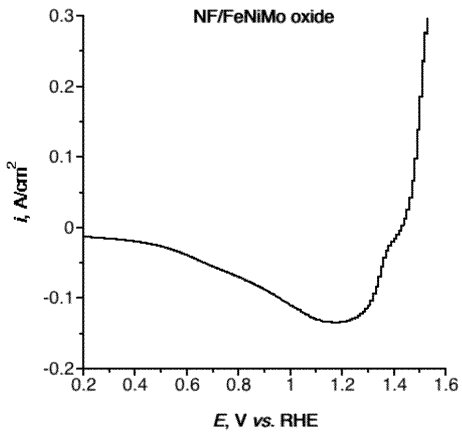
【 図 5 】



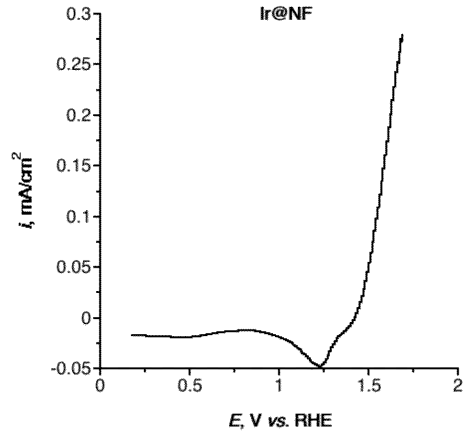
【 図 6 】



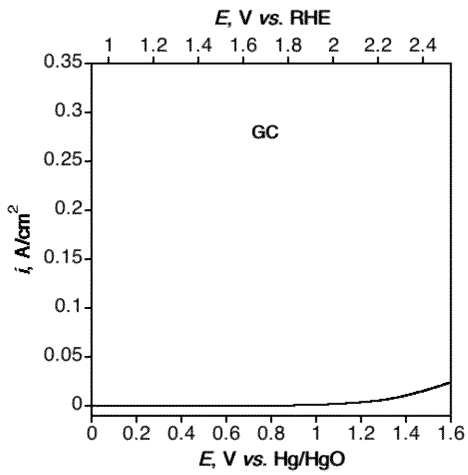
【 図 7 】



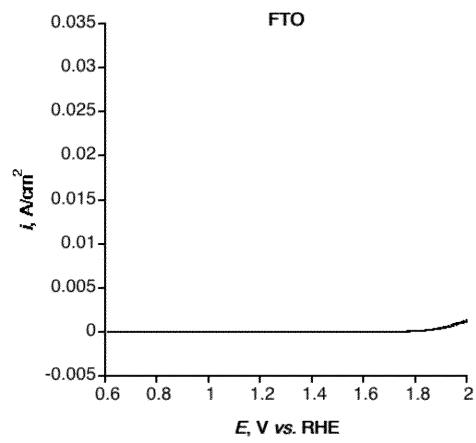
【 図 8 】



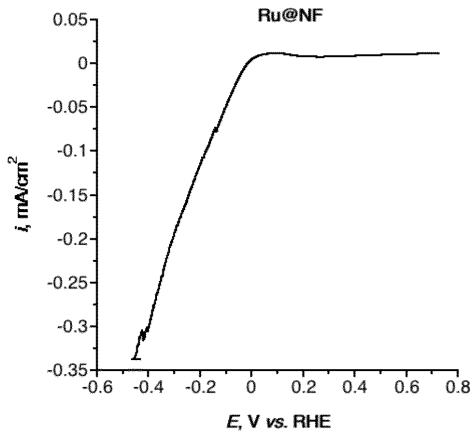
【 図 9 】



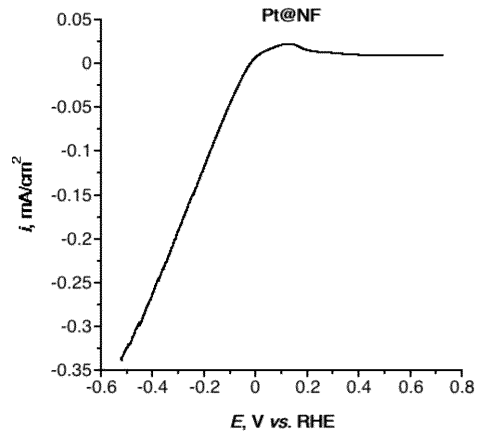
【 図 10 】



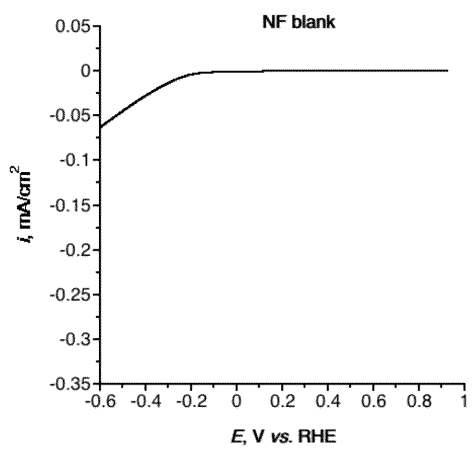
【 図 1 1 】



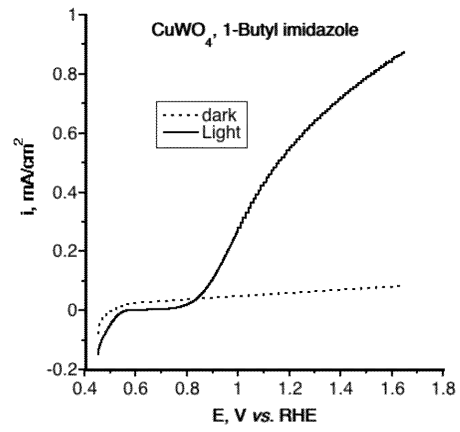
【 図 1 2 】



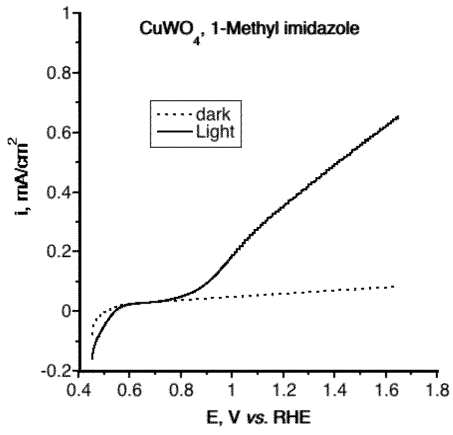
【 図 1 3 】



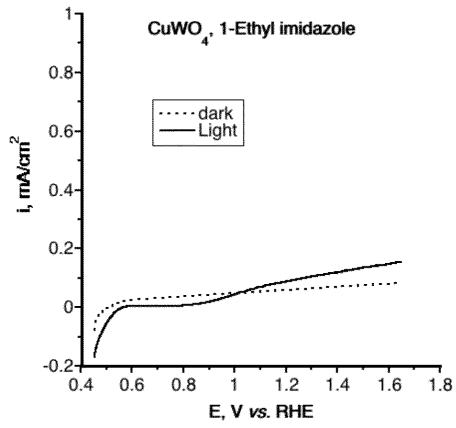
【 図 1 4 】



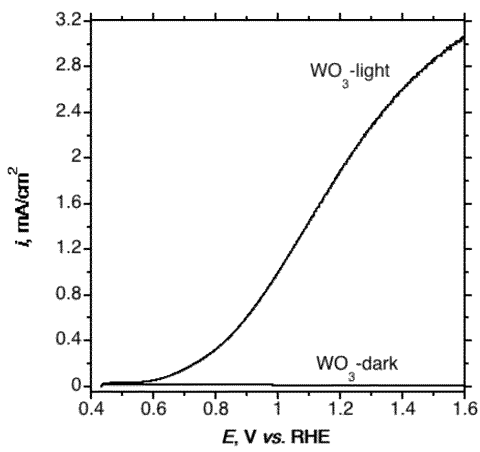
【 図 1 5 】



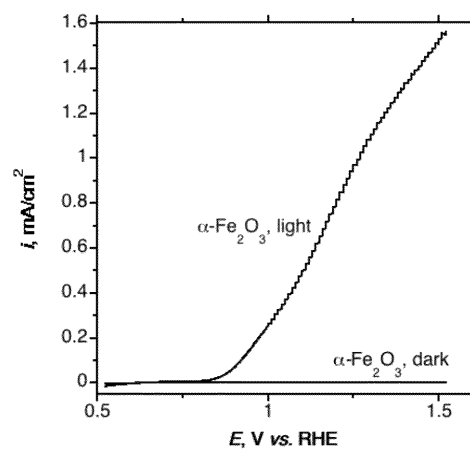
【 図 1 6 】



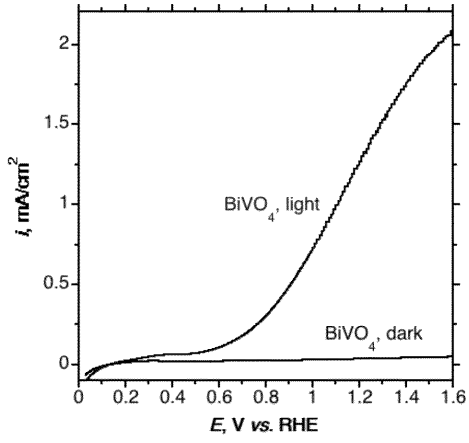
【 図 1 7 】



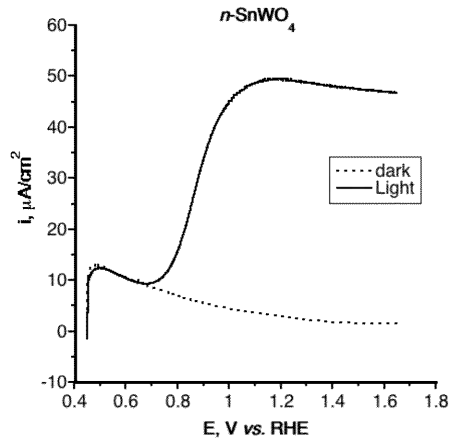
【 図 1 8 】



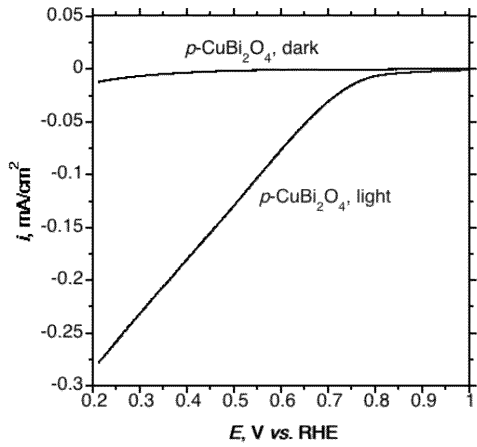
【 図 1 9 】



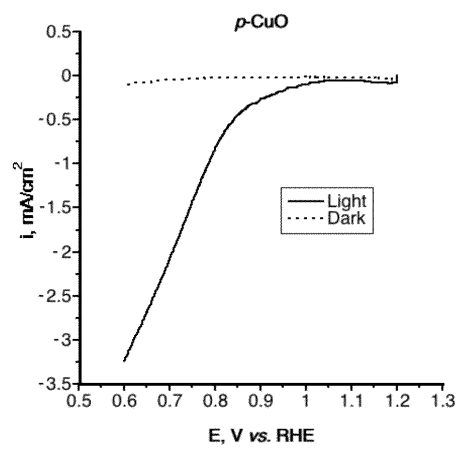
【 図 2 0 】



【 図 2 1 】

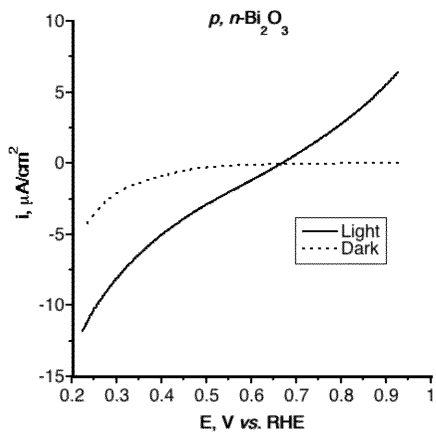


【 図 2 2 】





【 図 2 3 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J 23/46 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/46	M
<b>B 0 1 J 23/42 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/46	3 0 1 M
<b>B 0 1 J 23/30 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/42	M
<b>B 0 1 J 23/745 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/30	M
<b>B 0 1 J 23/22 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/745	M
<b>B 0 1 J 23/843 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/22	M
<b>B 0 1 J 23/72 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/843	M
<b>B 0 1 J 23/16 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/72	M
<b>C 0 1 G 53/00 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/16	M
<b>C 0 1 G 55/00 (2006.01)</b>	C 0 1 G 53/00	A
<b>C 0 1 G 41/00 (2006.01)</b>	C 0 1 G 55/00	
<b>C 0 1 G 41/02 (2006.01)</b>	C 0 1 G 41/00	A
<b>C 0 1 G 49/06 (2006.01)</b>	C 0 1 G 41/02	
<b>C 0 1 G 31/00 (2006.01)</b>	C 0 1 G 49/06	A
<b>C 0 1 G 29/00 (2006.01)</b>	C 0 1 G 31/00	
<b>C 0 1 G 3/02 (2006.01)</b>	C 0 1 G 29/00	
<b>C 2 5 B 11/06 (2006.01)</b>	C 0 1 G 3/02	
	C 2 5 B 11/06	A

Fターム(参考) 4G048 AA02 AA03 AB02 AC08 AD02 AE06 AE07 AE08  
 4G169 AA03 AA08 AA09 BA08A BA08B BA17 BA36A BA48A BB04A BB04B  
 BB06A BB06B BB08A BC18A BC22A BC22B BC25A BC25B BC31A BC31B  
 BC54A BC54B BC59A BC59B BC60A BC60B BC66A BC66B BC68A BC68B  
 BC70A BC70B BC74A BC74B BC75A BC75B BD15A CB81 CC33 DA06  
 EA08 EA11 EA12 EB11 EC22X EC22Y EE06 FA01 FA06 FB23  
 FB33 FC07 FC10 HA01 HB06 HC18 HC28 HD10 HE09  
 4K011 AA04 AA24 AA33 AA40 AA51 AA52 AA56 DA01