(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第7315240号
(P7315240)
(45)発行日　令和5年7月26日(2023.7.26)　(24)登録日　令和5年7月18日(2023.7.18)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 23/46	*(2006.01)*	B01J	23/46	M
C25B 11/031	*(2021.01)*	B01J	23/46	301M
C25B 11/063	*(2021.01)*	B01J	23/46	311M
C25B 11/081	*(2021.01)*	C25B	11/031	
C25B 11/067	*(2021.01)*	C25B	11/063	

請求項の数 13　(全 34 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-525636(P2020-525636)
(86)(22)出願日　令和1年6月12日(2019.6.12)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/023369
(87)国際公開番号　WO2019/240200
(87)国際公開日　令和1年12月19日(2019.12.19)
審査請求日　令和2年12月10日(2020.12.10)
(31)優先権主張番号　特願2018-112139(P2018-112139)
(32)優先日　平成30年6月12日(2018.6.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　503360115
国立研究開発法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町四丁目１番８号
(74)代理人　100149548
弁理士　松沼　泰史
(74)代理人　100163496
弁理士　荒　則彦
(74)代理人　100161207
弁理士　西澤　和純
(74)代理人　100147267
弁理士　大槻　真紀子
(72)発明者　山内　美穂
福岡県福岡市西区元岡７４４　国立大学法人九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒及びその使用方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

電気伝導性を有する材料と、該材料に担持された遷移金属の酸化物と、を備えた複合体が、電気伝導性を有する基材に保持されてなる電極触媒であって、

前記遷移金属の酸化物は酸化イリジウム（IrO_2）であり、

前記複合体はアモルファス構造を有し、

前記電気伝導性を有する材料は、炭素系材料または遷移金属、並びに、炭素系材料または遷移金属の酸化物、炭化物、窒化物および炭窒化物から選択される少なくとも１種であり、

前記基材は、電気伝導性を有する多孔質材料からなり、

前記遷移金属の酸化物は、印加された電圧に応じて遷移金属の酸化数がフレキシブルかつ可逆的に変化する、電極触媒。

【請求項２】

前記電気伝導性を有する材料の形状は、粒状、針状、チューブ状またはシート状である、請求項１に記載の電極触媒。

【請求項３】

前記電気伝導性を有する材料の表面に水酸基がある、請求項１または２に記載の電極触媒。

【請求項４】

前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物は、ＸＰＳにより酸素を介してブ

リッジされていることが観測される、請求項１～３のいずれか一項に記載の電極触媒。
【請求項５】
前記遷移金属の酸化物上に水酸基が存在する、請求項１～４のいずれか一項に記載の電極触媒。
【請求項６】
前記遷移金属の酸化物は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から求められた平均粒径が１００ｎｍ以下の粒子である、請求項１～５のいずれか一項に記載の電極触媒。
【請求項７】
前記電気伝導性を有する材料は、炭素系材料および金属化合物からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１～６のいずれか一項に記載の電極触媒。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか一項に記載の電極触媒を含むアノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に設けられた電解質膜と、を具備する、膜電極接合体。
【請求項９】
請求項８に記載の膜電極接合体を備え、前記アノードに水または水蒸気を供給する第１の供給手段と、前記カソードにカルボン酸類を提供する第２の供給手段と、前記カソードにおいて生成されたアルコールを回収する手段と、を備える、アルコール合成装置。
【請求項１０】
請求項１～７のいずれか一項に記載の電極触媒の製造方法であって、
電気伝導性を有する材料を、遷移金属の酸化物の前駆体の溶液に浸漬し、前記材料を浸漬した前記溶液を加熱する工程を有する、電極触媒の製造方法。
【請求項１１】
請求項１～７のいずれか一項に記載の電極触媒の製造方法であって、
遷移金属の酸化物の前駆体をアルカリ金属の水溶液または多価アルコール水で処理して得られた遷移金属により得られた遷移金属を固体電解質膜に塗布し、電気伝導性を有する材料を保持した基材を併せて接合する工程を有する、電極触媒の製造方法。
【請求項１２】
前記電気伝導性を有する材料が酸化チタンであり、前記遷移金属の酸化物が酸化イリジウムであり、前記電気伝導性を有する基材がチタンである、請求項１０または１１に記載の電極触媒の製造方法。
【請求項１３】
電極触媒の活性化方法であって、
電解液中に設けた請求項１～７のいずれか一項に記載の電極触媒と標準電極の系において、オンセット電位に対し、印加電圧を－３．０Ｖ～１．５Ｖの範囲で１往復以上掃引する、電極触媒の活性化方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、触媒および電極に関し、詳しくは、水の電気分解などに対して高い活性を有する触媒、およびこの触媒を備えた電極に関する。
本願は、２０１８年6月１２日に、日本に出願された特願２０１８－１１２１３９号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。
【背景技術】
【０００２】
近年、二酸化炭素低減のために再生可能エネルギーを用いることが検討されている。太陽光発電や風力発電などにより電力として生産された再生可能エネルギーは蓄電することが難しいことから、再生可能エネルギーから生じた余剰エネルギーを備蓄する手段として、水素やアンモニア、メチルシクロヘキサンなどをエネルギーキャリアとして用いる方法が提案されている。いずれの場合も余剰エネルギーから水素を得ることが必要である。効率的に水素を得る方法としては、炭化水素などの化石燃料から水蒸気改質法などにより水素

を得る方法が知られている。しかし、地球環境問題を考えた場合、化石資源に依らない方法によって水素を得ることが重要である。

【０００３】

そのような方法として、水の電気分解が知られている。水の電気分解は化石燃料を用いる水蒸気改質法等と同様に、工業的に確立された水素製造方法であるが、石油化学の勃興により炭化水素の水蒸気改質法が経済的に有利とされている。かかる状況下において、電気分解を水素製造方法として産業上利用するために、高温高圧水電解、固体高分子電解質（Ｓｏｌｉｄ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅｓ、ＳＰＥ）電解、高温水蒸気電解などの技術開発が行われている。

【０００４】

水の電解槽の電圧は、理論電解電圧、電極における反応の抵抗による過電圧、および電解液や隔膜の電気抵抗のオーム損を加えたものである。理論電解電圧は、電気分解をするための電気量や必要な電気量とエンタルピー変化などから求められる電圧（１．２３Ｖ）である。水の電解槽の電圧を下げるためには、前記理論電解電圧、過電圧およびオーム損のいずれかを低減させることが考えられる。このうち理論電解電圧は計算からも求められるものであるが、オーム損はセルの設計変更により最適値を求めることができ、過電圧は電気化学反応を促進する能力の強い触媒活性の高い電極を用いれば低下させる事が出来る。

【０００５】

特許文献１には、酸化イリジウム触媒を用いたアノードにおいて水の電気分解を行い、生成したプロトンをカソードに供給し、カソードにおいてカルボン酸を水素化してアルコールを生成する技術が開示されている。

【０００６】

非特許文献１は、電着して得られた酸化イリジウムのフィルムの電子構造を調べたところ、水の電気分解反応中にＩｒ（ＩＩＩ）とＩｒ（Ｖ）の酸化状態が両方存在していることを明らかにしている。

【０００７】

非特許文献２には、５００℃で焼成して生成された酸化イリジウム（Ｔ－IrO_2）、それをさらに５００℃で還元して得られた金属であるイリジウム（Ａ－Ｉｒ）、それを電気化学的に酸化して得られたＥ－Ｉｒにおいて、アノードとしての性能を評価したことが記載されている。それによると、酸素発生反応が起こっている領域にはＩｒ（ＩＩＩ）が存在していること、Ｉｒ（ＩＩＩ）は、Ｔ－IrO_2とＥ－ＩｒとではＥ－Ｉｒの方が多く、Ｅ－Ｉｒはアモルファスであり、多孔表面でＩｒ原子の露出が多いことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】国際公開第２０１７／１５４７４３号

【非特許文献】

【０００９】

【非特許文献１】Ａｌｅｓｓａｎｄｒｏ Ｍｉｇｕｚｚｉ，Ｏｔｔａｖｉｏ Ｌｕｇａｒｓｅｉ，Ｅｌｉｓａｂｅｔｔａ Ａｃｈｉｌｌｉ，Ｃｒｉｓｔｉｎａ Ｌｏｃａｔｅｌｌｉ，Ａｌｂｅｒｔｏ Ｖｅｔｏｖａ，Ｐａｏｌｏ Ｇｈｉｇｎａ ａｎｄ Ｓａｎｄｒａ Ｒｏｎｄｉｎｉｎｉ，Ｃｈｅｍ．Ｓｃｉｌ，２０１４，５，３５９１－３５９７

【非特許文献２】Ｐｒｉｍｏｚ Ｊｏｖａｎｏｖｉｃ，Ｎｅｊｃ Ｈｏｄｎｉｋ，Ｆｒａｎｃｉｓｃｏ Ｒｕｉｚ－Ｚｅｐｅｄａ，Ｉｚｔｏｋ Ａｒｃｏｎ，Ｂａｒｂａｒａ Ｊｏｚｉｎｏｖｉｃ，Ｍｉｌｅｎａ Ｚｏｒｋｏ，Ｍａｒｊａｎ Ｂｅｌｅ，Ｍａｒｔｉｎ Ｓａｌａ，Ｖｉｄ Ｓｉｍｏｎ Ｓｅｌｉｈ，Ｓａｍｏ Ｈｏｃｅｖａｒ ａｎｄ Ｍｉｒａｎ Ｇａｂｅｒｓｅｃｋ，Ｊ．Ａｍ，Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２０１７ １３９，１２８３７－１２８４６

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
特許文献１に開示された方法においては、酸化イリジウム触媒により水の電気分解により水素を生成し得るが、この酸化イリジウム触媒の水の電気分解活性は十分に高いとは必ずしもいえず、水の電気分解をより高活性で行い得る触媒の開発が望まれていた。
【００１１】
一般に、遷移金属酸化物の中には水の電気分解活性のあるものが存在する。たとえば、酸化イリジウムの場合、電気分解における酸素発生反応には一部のＩｒの価数が変わることは明らかであるが、動作環境（印加電圧、温度、電解液濃度等）とＩｒの電子・形態構造との関係に着目し、安定かつ効率良く酸素発生しうる実用的な電極の提供には至っていなかった。
【００１２】
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、水の電気分解を高活性で行い得る触媒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】
【００１３】
発明者らは、電気伝導性を有する材料と遷移金属の酸化物を含む電極に対して電圧を印加したときに金属の酸化数が変化し、電圧の印加を解除したときに酸化数がさらに変化すること、その際に遷移金属の酸化物はアモルファスとなっていること、さらにその電極を水の電気分解のアノードに用いた場合に、過電圧が著しく減少することを見出し、本発明を完成させた。
［１］電気伝導性を有する材料と、該材料に担持された遷移金属の酸化物と、を備え、前記遷移金属の酸化物はアモルファス構造を有する複合体。
［２］前記遷移金属の酸化物は、印加された電圧に応じて遷移金属の酸化数がフレキシブルかつ可逆的に変化する［１］に記載の複合体。
［３］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物は、酸素を介してブリッジされている［１］または［２］に記載の複合体。
［４］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物の間に酸素原子が観測される前記［１］～［３］のいずれかに記載の複合体。
［５］前記電気伝導性を有する材料の表面に水酸基が存在する［１］～［４］のいずれかに記載の複合体。
［６］前記遷移金属の酸化物上に水酸基が存在する［１］～［５］のいずれかに記載の複合体。
［７］前記遷移金属の酸化物上に金属原子と酸素原子の二重結合（金属＝Ｏ）の構造が存在する［１］～［５］のいずれかに記載の複合体。
［８］前記遷移金属は、周期表第８族～第１０族の遷移金属の少なくとも１種である［１］～［７］のいずれかに記載の複合体。
［９］前記遷移金属の酸化物は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から求められた平均粒径が１００ｎｍ以下の粒子である［１］～［８］のいずれかに記載の複合体。
［１０］前記遷移金属の酸化物は格子欠陥を含む［１］～［９］のいずれかに記載の複合体。
［１１］前記電気伝導性を有する材料は、炭素系材料および金属化合物からなる群から選択される少なくとも１種である［１］～［１０］のいずれかに記載の複合体。
［１２］前記電気伝導性を有する材料の電気伝導度は、1×10^{-14} Scm^{-2}以上である［１］～［１１］のいずれかに記載の複合体。
［１３］前記電気伝導性を有する材料に用いられる金属化合物は酸化チタンである［１１］または［１２］に記載の複合体。
［１４］前記酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型である［１３］に記載の複合体。
［１５］電気伝導性を有する材料と、該材料に担持された遷移金属の酸化物と、を備え、前記遷移金属の酸化物はアモルファス構造を有する複合体を含む触媒。

［１６］前記遷移金属の酸化物は、印加された電圧に応じて遷移金属の酸化数がフレキシブルかつ可逆的に変化する［１５］に記載の触媒。
［１７］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物は、酸素を介してブリッジされている［１５］または［１６］に記載の触媒。
［１８］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物の間に酸素原子が観測される［１５］～［１７］のいずれかに記載の触媒。
［１９］前記電気伝導性を有する材料の表面に水酸基が存在する［１５］～［１８］のいずれかに記載の触媒。
［２０］前記遷移金属の酸化物上に水酸基が存在する［１５］～［１９］のいずれかに記載の触媒。
［２１］前記遷移金属の酸化物上に金属原子と酸素原子の二重結合（金属＝Ｏ）の構造が存在する［１５］～［２０］のいずれかに記載の触媒。
［２２］前記遷移金属は、周期表第８族～第１０族の遷移金属の少なくとも１種である［１５］～［２１］のいずれかに記載の触媒。
［２３］前記遷移金属の酸化物は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から求められた平均粒径が１００ｎｍ以下の粒子である［１５］～［２２］のいずれかに記載の触媒。
［２４］前記遷移金属の酸化物は格子欠陥を含む［１５］～［２３］のいずれかに記載の触媒。
［２５］前記電気伝導性を有する材料は、炭素系材料および金属化合物からなる群から選択される少なくとも１種である［１５］～［２４］のいずれかに記載の触媒。
［２６］前記電気伝導性を有する材料の電気伝導度は、1×10^{-14} Scm^{-2}以上である［１５］～［２５］のいずれかに記載の触媒。
［２７］前記電気伝導性を有する材料に用いられる金属化合物は酸化チタンである［２５］または［２６］に記載の触媒。
［２８］前記酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型である［２７］に記載の触媒。
［２９］電気伝導性を有する材料と、該材料に担持された遷移金属の酸化物とを備える複合体が、電気伝導性を有する基材に保持された構造体であって、前記遷移金属は、周期表第８族～第１０族の遷移金属の少なくとも１種であり、前記遷移金属の酸化物はアモルファス構造を有し、前記基材は多孔質材料である構造体。
［３０］前記遷移金属の酸化物は、印加された電圧に応じてフレキシブルかつ可逆的に変化する［２９］に記載の構造体。
［３１］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物は、酸素を介してブリッジされている［２９］または［３０］に記載の構造体。
［３２］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物の間に酸素原子が観測される［２９］～［３１］のいずれかに記載の構造体。
［３３］前記電気伝導性を有する材料の表面に水酸基が存在する［２９］～［３２］のいずれかに記載の構造体。
［３４］前記遷移金属の酸化物上に水酸基が存在する［２９］～［３３］のいずれかに記載の構造体。
［３５］前記遷移金属の酸化物上に金属原子と酸素原子の二重結合（金属＝Ｏ）の構造が存在する［２９］～［３４］のいずれかに記載の構造体。
［３６］前記遷移金属の酸化物は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から求められた平均粒径が１００ｎｍ以下の粒子である［２９］～［３５］のいずれかに記載の構造体。
［３７］前記遷移金属の酸化物は格子欠陥を含む［２９］～［３６］のいずれかに記載の構造体。
［３８］前記電気伝導性を有する材料は、炭素系材料および金属化合物からなる群から選択される少なくとも１種である［２９］～［３７］のいずれかに記載の構造体。
［３９］前記電気伝導性を有する材料の電気伝導度は、1×10^{-14} Scm^{-2}以上である［２９］～［３８］のいずれかに記載の構造体。
［４０］前記電気伝導性を有する材料に用いられる金属化合物は酸化チタンである［３８

］または［３９］に記載の構造体。
［４１］前記酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型である［４０］に記載の構造体。
［４２］電気伝導性を有する材料と、該材料に担持された遷移金属の酸化物とを備える複合体が、電気伝導性を有する基材に保持された触媒であって、前記遷移金属は、周期表第８族～第１０族の遷移金属の少なくとも１種であり、前記遷移金属の酸化物はアモルファス構造を有し、前記基材は多孔質材料である触媒。
［４３］前記遷移金属の酸化物は、印加された電圧に応じてフレキシブルかつ可逆的に変化する［４２］に記載の触媒。
［４４］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物は、酸素を介してブリッジされている［４２］または［４３］に記載の触媒。
［４５］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物の間に酸素原子が観測される前記［４２］～［４４］のいずれかに記載の触媒。
［４６］前記電気伝導性を有する材料の表面に水酸基が存在する［４２］～［４５］のいずれかに記載の触媒。
［４７］前記遷移金属の酸化物上に水酸基が存在する［４２］～［４６］のいずれかに記載の触媒。
［４８］前記遷移金属の酸化物上に金属原子と酸素原子の二重結合金属＝Ｏ（金属カルボニル）の構造が存在する［４２］～［４７］のいずれかに記載の触媒。
［４９］前記遷移金属の酸化物は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から求められた平均粒径が１００ｎｍ以下の粒子である［４２］～［４８］のいずれかに記載の触媒。
［５０］前記遷移金属の酸化物は格子欠陥を含む［４２］～［４９］のいずれかに記載の触媒。
［５１］前記電気伝導性を有する材料は、炭素系材料および金属化合物からなる群から選択される少なくとも１種である［４２］～［５０］のいずれかに記載の触媒。
［５２］前記電気伝導性を有する材料の電気伝導度は、1×10^{-14} Scm^{-2}以上である［４２］～［５１］のいずれかに記載の触媒。
［５３］前記電気伝導性を有する材料に用いられる金属化合物は酸化チタンである［５１］または［５２］に記載の触媒。
［５４］前記酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型である［５３］に記載の触媒。
［５５］前記触媒が、水の電気分解触媒である［４２］～［５４］のいずれかに記載の触媒。
［５６］電気伝導性を有する材料と、該材料に担持された遷移金属の酸化物とを備える複合体が、電気伝導性を有する基材に保持された電極であって、前記遷移金属は、周期表第８族～第１０族の遷移金属の少なくとも１種であり、前記遷移金属の酸化物はアモルファス構造を有し、前記基材は多孔質材料である電極触媒。
［５７］前記遷移金属の酸化物は、印加された電圧に応じてフレキシブルかつ可逆的に変化する［５６］に記載の電極触媒。
［５８］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物は、酸素を介してブリッジされている［５６］または［５７］に記載の電極触媒。
［５９］前記電気伝導性を有する材料と前記遷移金属の酸化物の間に酸素原子が観測される前記［５６］～［５８］のいずれかに記載の電極触媒。
［６０］前記電気伝導性を有する材料の表面に水酸基が存在する［５６］～［５９］のいずれかに記載の電極触媒。
［６１］前記遷移金属の酸化物上に水酸基が存在する［５６］～［６０］のいずれかに記載の電極触媒。
［６２］前記遷移金属の酸化物上に金属原子と酸素原子の二重結合（金属＝Ｏ）の構造が存在する［５６］～［６１］のいずれかに記載の電極触媒。
［６３］前記遷移金属の酸化物は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から求められた平均粒径が１００ｎｍ以下の粒子である［５６］～［６２］のいずれかに記載の電極触媒。
［６４］前記遷移金属の酸化物は格子欠陥を含む［５６］～［６３］のいずれかに記載の

電極触媒。
［６５］前記電気伝導性を有する材料は、炭素系材料および金属化合物からなる群から選択される少なくとも１種である［５６］～［６４］のいずれかに記載の電極触媒。
［６６］前記電気伝導性を有する材料の電気伝導度は、1×10^{-14} Scm^{-2}以上である［５６］～［６５］のいずれかに記載の電極触媒。
［６７］前記電気伝導性を有する材料に用いられる金属化合物は酸化チタンである［６５］または［６６］に記載の電極触媒。
［６８］前記酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型である［６７］に記載の電極触媒。
［６９］アノードである［５６］～［６８］のいずれかに記載の電極触媒。
［７０］［５６］～［６８］のいずれかに記載の電極をアノードに用いた電気化学反応装置。
［７１］標準電極と、前記電極との間に接続され、水を含む電解液、水を酸化して酸素を発生する前記電極および前記標準電極を備えた反応槽と、前記電極と前記標準電極との間のオンセット電位に対して、印加電圧を－３．０Ｖ～１．０Ｖの範囲で１往復以上掃引し得る電位可変装置と、を具備する［７０］に記載の電気化学反応装置。
［７２］電気伝導性を有する材料と、該材料に担持された遷移金属の酸化物とを備える複合体が、電気伝導性を有する基材に保持された構造体を含む［６９］に記載のアノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に設けられた電解質膜と、を具備する膜電極接合体。
［７３］アルコール合成用である［７２］に記載の膜電極接合体。
［７４］［７２］または［７３］に記載の膜電極接合体を備え、前記アノードに水または水蒸気を供給する第１の供給手段と、前記カソードにカルボン酸類を提供する第２の供給手段と、前記カソードにおいて生成されたアルコールを回収する手段と、を備えるアルコール合成装置。
［７５］標準電極と、前記アノードの標準電極に対するオンセット電圧の測定系、および前記アノードと前記標準電極との間のオンセット電位に対して、印加電圧を－３．０Ｖ～１．０Ｖの範囲で1往復以上掃引し得る電位可変装置と、を具備する［７４］に記載のアルコール合成装置。
［７５］［２９］～［４１］のいずれかに記載の構造体の製造方法であって、電気伝導性を有する材料を、遷移金属の酸化物の前駆体の溶液に浸漬し、前記材料を浸漬した前記溶液を加熱する工程を有する構造体の製造方法。
［７６］［５６］～［６９］のいずれかに記載の電極触媒の製造方法であって、遷移金属の酸化物の前駆体をアルカリ金属の水溶液または多価アルコール水で処理して得られた遷移金属により得られた遷移金属を固体電解質膜に塗布し、電気伝導性を有する材料を保持した基材を併せて接合する工程を有する電極触媒の製造方法。
［７７］前記電気伝導性を有する材料が酸化チタンであり、前記遷移金属の酸化物が酸化イリジウムであり、前記多孔質構造の電気伝導性基材がチタンである［７６］に記載の電極触媒の製造方法
［７８］電極触媒の活性化方法であって、電解液中に設けた［５６］～［６９］のいずれかに記載の電極触媒と標準電極の系において、オンセット電位に対し、印加電圧を－３．０Ｖ～１．５Ｖの範囲で１往復以上掃引する電極触媒の活性化方法。
【発明の効果】
【００１４】
本発明の触媒は、水の電気分解反応に対する活性が高い。本発明の触媒は、電極として好適に用いることができる。本発明の触媒は、印加された電圧に応じて、前記遷移金属の酸化物に含まれる金属の酸化数がフレキシブルに変化する特徴を有する。前記遷移金属の酸化物が酸化イリジウムである場合、印加された電圧に応じて、イリジウムの酸化数はフレキシブルに変化し、＋４以上の酸化数が出現する。酸化イリジウムが高電子価状態になることによって、水の電気分解反応において過電圧の減少が観測されており、高電子価状態の酸化イリジウムが活性の向上に寄与していることが確認される。

【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】図１（ａ)は、ＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ触媒の構造概略図であり、図１（ｂ）ＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ触媒のＴｉＯ$_2$針状体の局所拡大模式図であり、図１（ｃ)は、ＴｉＯ$_2$針状体の表面上のＩｒＯ$_x$ナノ粒子の拡大模式図である。
【図２】図２は、アルコール電解合成セルの構造を示す概略図である。
【図３】図３（ａ）は、ＴｉＯ$_2$－ＴｉメッシュのＳＥＭ像であり、図３（ｂ）は、ＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ触媒のＳＥＭ像であり、図３（ｃ）は、ＩｒＯ$_x$－ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ触媒の高解像度ＴＥＭ像である。
【図４】図４（ａ）は、ＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ触媒のサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）曲線であり、図４（ｂ）は掃引速度１０ｍＶ／ｓにおけるＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ触媒（ＩｒＯ$_x$担持量:０．５８ｍｇ／ｃｍ^2）のターフェルプロットである。
【図５】図５（ａ）は、 異なる焼成処理後のＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ触媒のサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）曲線である。図５（ｂ）は、ＯＥＲ性能とＯＨ濃度との相関を示す図である。図５（ｃ）は、異なる焼成処理後のＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ触媒のＯ１ｓ軌道における高分解能ＸＰＳスペクトルである。
【図６】図６は、ｉｎ　ｓｉｔｕ測定におけるセットアップを示す。
【図７】図７は、Ｉｒ－Ｌ３吸収端における電極試料および標準試料のＸＡＮＥＳスペクトルである。
【図８】図８は、Ｉｒ－Ｌ３吸収端における電極試料および標準試料のフーリエ変換後のＥＸＡＦＳスペクトルである。
【図９】図９は、 Ｔｉ－Ｋ吸収端における電極試料および標準試料のフーリエ変換後のＸＡＮＥＳスペクトルである。
【図１０】図１０は、 Ｔｉ－Ｋ吸収端における電極試料および標準試料のＥＸＡＦＳスペクトルである。
【図１１】図１１は、電圧印加時および無印加時におけるＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ(未焼成・活性化処理後)のＩｒ－Ｌ３吸収端のＸＡＮＥＳスペクトルである。
【図１２】図１２は、ＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ(未焼成・活性化処理後)のＩｒ－Ｌ３吸収端ＸのＸＡＮＥＳスペクトルにおける変曲点の印加電圧依存性を示す図である。
【図１３】図１３は、電圧印加時および無印加時におけるＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ(未焼成・活性化処理後)のＩｒ－Ｌ３吸収端のフーリエ変換後のＥＸＡＦＳスペクトルである。
【図１４】図１４は、ＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ(未焼成・活性化処理後)のＩｒ－Ｌ３吸収端のフーリエ変換後のＥＸＡＦＳスペクトルにおけるＩｒ－Ｏ原子間距離の印加電圧依存性を示す図である。
【図１５】図１５は、電圧印加時および無印加時におけるＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ(焼成・活性化処理後)のＩｒ－Ｌ３吸収端のＸＡＮＥＳスペクトルである。
【図１６】図１６は、ＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$(焼成・活性化処理後)のＩｒ－Ｌ３吸収端ＸＡＮＥＳスペクトルにおける変曲点の印加電圧依存性を示す図である。
【図１７】図１７は、電圧印加時および無印加時におけるＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ(焼成・活性化処理後)のＩｒ－Ｌ３吸収端のフーリエ変換後のＥＸＡＦＳスペクトルである。
【図１８】図１８は、ＩｒＯ$_x$／ＴｉＯ$_2$－Ｔｉメッシュ(焼成・活性化処理後)のＩｒ－Ｌ３吸収端のフーリエ変換後のＥＸＡＦＳスペクトルにおけるＩｒ－Ｏ原子間距離の印加電圧依存性を示す図である。
【図１９】図１９は、各電極試料のＩｒ－Ｌ３吸収端のＸＡＮＥＳスペクトルにおける変曲点の印加電位依存性を示す図である。
【図２０】図２０は、各電極試料のＩｒ－Ｌ３吸収端のフーリエ変換後のＥＸＡＦＳスペ

クトルのＩｒ－Ｏ原子間距離の印加電圧依存性を示す図である。
【図２１】図２１（ａ)はＴｉO_2(市販品）のＴＥＭ像、図２１（ｂ)はＴｉO_2－ｌａｂのＴＥＭ像である。
【図２２】図２２は、 ＩｒO_x／Ｔｉと市販されているＤＳＥの写真である。
【図２３】図２３は、ＩｒO_x／Ｃ、ＩｒO_x／Ｔｉおよび市販されているＩｒO_2を使って作製したカーボン担持電極（ＩｒO_2－ｗａｋｏ／Ｃ）でのＯＥＲ性能を比較する図である（０．２Ｍ Ｎａ$_2$ＳO_4ａｑ）。
【図２４】図２４は、 ＩｒO_x－Ｔｉと市販品とのＯＥＲ特性を比較した図である。
【図２５】図２５は、２５ＰＥＡＥＣに使用した場合の、ＩｒO_x－Ｔｉ（図中ではＩｒO_2（Ｙａｍａｕｃｈｉ））および市販のＤＳＥとの性能を比較した図である。
【図２６】図２６は、ＩｒO_x－ＴｉのＯＥＲ特性示す図である。
【図２７】図２７（ａ）は水酸化物を経たＩｒO_2微粒子の合成方法を示す図であり、図２７（ｂ）は金属Ｉｒ粒子を経たＩｒO_2微粒子の合成方法を示す図である。
【図２８】図２８は、ＩｒO_2－ｌａｒｇｅ、ＩｒO_2－ｓｍａｌｌおよびＩｒO_2－ｍｅｔａｌのＸＲＤパターンを示す図である。
【図２９】図２９は、ＩｒO_2－ｌａｒｇｅ、ＩｒO_2－ｓｍａｌｌおよびＩｒO_2－ｍｅｔａｌのＴＥＭ像を示す図である。
【図３０】図３０は、Ｉｒ－ＲｕO_2－ｓｍａｌｌおよびＩｒ－ＲｕO_2－ｍｅｔａｌのＸＲＤパターンを示す図である。
【図３１】図３１は、評価に用いたＰＥＡＥＣの構造を示す概略図である。
【図３２】図３２は、電流密度の時間変化を示す図である。
【図３３】図３３は、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す図である。
【図３４】図３４は、電流密度の時間変化を示す図である。
【図３５】図３５は、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す図である。
【図３６】図３６は、電流密度の時間変化を示す図である。
【図３７】図３７は、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す図である。
【図３８】図３８は、電流密度の時間変化を示す図である。
【図３９】図３９は、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す図である。
【図４０】図４０は、電流密度の時間変化を示す図である。
【図４１】図４１は、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す図である。
【図４２】図４２は、電流密度の時間変化を示す図である。
【図４３】図４３は、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す図である。
【図４４】図４４は、電流密度の時間変化を示す図である。
【図４５】図４５は、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す図である。
【図４６】図４６は、電流密度の時間変化を示す図である。
【図４７】図４７は、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す図である。
【図４８】図４８は、ＰＥＡＥＣの構造を示す概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明において「酸化状態がフレキシブルに変化する」とは、本発明の複合体に電圧を印加した時に遷移金属の酸化数が変化し、電圧の印加を解除した時に酸化数がさらに変化することを言う。多くの場合は、電圧を印加したときとそれを解除した時とは逆方向に酸

化数が変化する。本発明において、この変化は可逆的な電位応答性を示すものである。

本明細書においては、担体に担持された触媒の構造を「触媒／担体」と記載し、これが基材である電極などに付された構造を「触媒／担体－基材」と記載する。また、触媒／担体を「触媒」と記載することがあり、触媒／担体－基材のことを触媒と記載することがある。また、基材が電極である場合については、電極触媒と記載することがある。

【００１７】

［複合体］

本発明の複合体は、電気伝導性を有する材料と、該材料に担持された遷移金属の酸化物と、を備え、前記遷移金属の酸化物はアモルファス構造を有する。

【００１８】

本発明に係る複合体は、電気伝導性を有する材料に、周期表第８族～第１０族の遷移金属の酸化物を含む成分が担持してなるものであって、前記遷移金属の酸化物に含まれる金属の酸化数が、印加された電圧に応じてフレキシブルかつ可逆に変化する。

【００１９】

複合体は、電気伝導性を有する材料と遷移金属の酸化物を接触させるだけでも形成させてもよく、接触させて加熱などにより化学反応を行って形成させてもよい。

本発明の複合体において、前記遷移金属酸化物と前記材料との間には酸素原子が存在していることが観測される。この酸素原子は、遷移金属酸化物の由来であるか、前記材料由来のものであるか、についてはいずれでも良い。また、発明者らは、電位中において遷移金属の酸化数が変化するとき、この酸素原子は、全体の電荷のバランスを保持するのに寄与している、と考えている。

導電性を有する材料と、遷移金属の酸化物との中間に存在する酸素原子がどのような構造で存在しているかを明確に知ることは困難であるが、ＸＰＳなどの分析により、遷移金属酸化物の表面には水酸基や遷移金属の酸化物上に金属原子と酸素原子の二重結合（金属＝Ｏ）の存在が明らかとされている。例えば、計算化学的な手法により、酸化チタンと酸化イリジウムとの間には、Ｔｉ－Ｏ－Ｈ－Ｏ－Ｉｒ結合のようなブリッジ構造の存在を示すことができることから、前記遷移金属酸化物と前記材料の間に介在する酸素が、前記遷移金属酸化物と前記材料を結合している場合も考えられる。

本発明の複合体は、触媒、更には電極としての機能を有する。

【００２０】

（電気伝導性を有する材料）

前記電気伝導性を有する材料としては、特に制限はないが、例えば、アセチレンブラック、ケッツェンブラック（登録商標）、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン等の炭素系材料、Ｎｉ、Ｖ、Ｔｉ、Ｃｏ、Ｍｏ、 Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｗ、Ｚｒ等の遷移金属、およびその酸化物、炭化物、窒化物、炭窒化物等が挙げられる。これらの１種を単独で、または２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００２１】

前記電気伝導性の材料の電気伝導度は、好ましくは1×10^{-14} Scm^{-2}以上、より好ましくは1×10^{-12} Scm^{-2}以上、さらに好ましくは5×10^{-12} Scm^{-2}以上である 。前記材料の電気伝導度が前記の条件を満たすと、触媒反応において電子の伝達が好適に行われ、活性が向上する。

【００２２】

前記電気伝導性を有する材料は、金属酸化物であることが好ましい。また、金属酸化物の場合には、表面に水酸基を有することがより好ましい。

【００２３】

前記電気伝導性を有する材料は、表面に水酸基を有する金属酸化物であると、電気伝導性を有する材料と前記遷移金属酸化物が酸素を介した構造を取りやすくなり、前記遷移金属酸化物に含まれる遷移金属の酸化数が変化するときに、前記材料が有する水酸基が前記遷移金属の電気的中性を維持し、遷移金属の高い酸化状態を維持する機能を果たすことにより、遷移金属の酸化数のフレキシブルな変化がより好適に行われるようになる。

【００２４】
このような金属酸化物材料としては、 例えば、酸化チタンからなる材料が挙げられる。前記酸化チタンとしては、結晶構造がアナターゼ型であることが好ましく、表面に水酸基を有する酸化チタンがさらに好ましい。
【００２５】
前記電気伝導性の材料を担体として用いる場合の形状には特に制限はなく、例えば、粒状、針状、チューブ状、シート状等を挙げることができる。また、本発明の基材として金属を用いる場合に、金属は空気中で金属酸化物を被膜のように形成する場合が多いが、このような金属酸化物に電気伝導性があれば、担体として用いることができる。このような金属としてチタン、金属酸化物として酸化チタンを挙げることができる。かかる場合、酸化チタンの厚みは薄い方が好ましい。
【００２６】
（遷移金属の酸化物）
本発明の複合体において、前記材料に担持されるのは、周期表第８族～第１０族の遷移金属の酸化物である。前記材料に周期表第８族～第１０族の遷移金属の酸化物が担持されると、特に高い触媒活性が得られる。
【００２７】
　本発明の遷移金属酸化物は、印加された電圧に応じて、遷移金属酸化物中の遷移金属の酸化数がフレキシブルに変化する特徴を有する。この特徴については、実施例において詳述する。この特徴が、本発明に係る複合体の高い触媒活性に関与している。このとき、遷移金属酸化物はアモルファス構造を取る。
【００２８】
前記周期表第８族～第１０族の遷移金属の酸化物としては、ルテニウム、イリジウム、白金およびパラジウムから成る群から選択される１種以上の酸化物を好適に挙げることができる。
【００２９】
前記材料に担持する成分は、周期表第８族～第１０族の遷移金属の酸化物の他に、周期表第８族～第１０族の遷移金属を含んでもよい。前記周期表第８族～第１０族の遷移金属としては、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、白金およびパラジウムから成る群から選択される１種以上を好適に挙げることができる。
【００３０】
前記材料に担持する遷移金属酸化物はアモルファス構造を有することが好ましい。前述のとおり、前記複合体は、印加された電圧に応じて、前記遷移金属酸化物に含まれる遷移金属の酸化数がフレキシブルに変化する特徴を有する。担持する遷移金属酸化物が結晶構造を有すると、前記遷移金属酸化物に含まれる遷移金属の酸化数が変化した場合、遷移金属酸化物の構造が維持されにくくなるため、遷移金属の酸化数のフレキシブルな変化が起こりにくいのに対し、担持する遷移金属酸化物がアモルファス構造を有すると、前記遷移金属酸化物に含まれる遷移金属の酸化数が変化しても、遷移金属酸化物の構造は維持されるため、遷移金属の酸化数のフレキシブルな変化が起こりやすいと考えられる。
【００３１】
　このようなアモルファス構造を有する遷移金属酸化物は、後述する電気化学反応により生成する。
一方、得られた触媒を焼成した場合には、触媒に含まれる遷移金属酸化物は結晶構造になると考えられる。
【００３２】
前記材料に担持される成分は、格子欠陥を含むことが好ましい。
前記材料に担持される成分は、 例えば、酸化ルテニウム（RuO_2）、酸化ロジウム（Rh_2O_3）、酸化白金（PtO_2）、酸化パラジウム（ＰｄＯ）が好ましく、金属イリジウム、酸化イリジウム(ＩＶ：二酸化イリジウム（IrO_2))、酸化イリジウム(ＩＩＩ：三酸化二イリジウム（Ir_2O_3）)及び／又はそれらの混合物がより好ましい。さ

らに、バルクのイリジウム酸化物から大きく乱れた不規則性な結晶構造を有する酸化物を含むことができる。前記材料に担持する成分が前記条件を満たすと、遷移金属の酸化数のフレキシブルな変化が生じやすい。

【００３３】

透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）像から得られた平均粒径は、通常１０００ｎｍ以下であり、好ましくは１００ｎｍ以下、より好ましくは１０ｎｍ以下であり、さらに好ましくは５ｎｍ以下である。平均粒径は小さいほど高い触媒活性が得られる。触媒成分の平均粒径の下限値には特に制限はなく、例えば２ｎｍである。平均粒径が上記好ましい範囲の場合には、特に高い触媒活性が得られる。

【００３４】

前記材料に担持される成分の担持量は、前記材料の質量に対して０．０１質量％～５０質量％であることが好ましく、０．１質量％～３０質量％であることがより好ましく、０．２質量％～２０質量％であることがさらに好ましい。前記成分の担持量が前記範囲内であると、特に高い触媒活性が得られる。

【００３５】

前記成分に含まれる遷移金属酸化物は、酸性条件で電圧を可逆水素電極（ＲＨＥ）に対し、電圧を１．２３Ｖ以上に印加した場合に、通常の酸化物中での酸化状態よりも高い酸化状態を取りうることが好ましい。例えば、前記遷移金属酸化物として酸化イリジウムを使用した場合、酸化イリジウムは＋４以上の酸化数、すなわち、５価、あるいは６価の酸化数をとることができる。なお、酸化数は、例えば、Ｘ線吸収微細構造（Ｘ－ｒａｙ Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ｆｉｎｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ：ＸＡＦＳ）解析を使って求めることができる。

【００３６】

（電極触媒およびその反応）

前記複合体は、電極となる基材に保持することにより電極触媒として用いることができる。

前記複合体を電極触媒として用いる場合、前記電気伝導性を有する材料は担体として機能し、前記材料に担持する遷移金属の酸化物等は触媒成分として機能する。複合体が基材に保持されると、電極触媒となる。

【００３７】

本発明に用いられる電極触媒は、電極として多孔質構造であり、電気伝導性を有する基材を有し、該基材に前記電気伝導性を有する材料が担体として保持され、前記担体に前記遷移金属の酸化物が触媒成分として担持された構造体を挙げることができる。また、多孔質構造とは、一般に、細孔が非常に多く空いている材料のことをいい、細孔の大きさによってミクロポーラス材料、メソポーラス材料、マクロポーラス材料などに分けられているが、本発明の多孔質構造を有する基材には、シート状またはメッシュ状の炭素材料および金属材料も含まれる。触媒が基材を有する場合、基材、担体および触媒成分が、触媒の厚み方向において、この順に積層されている。

【００３８】

さらに、前記触媒の好ましい態様として、前記多孔質構造を有する基材がＴｉメッシュであり、前記担体がアナターゼ型TiO_2であり、前記担体に触媒成分として酸化イリジウム粒子が担持してなるIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒を挙げることができる。ここで、前記ｘは、ここでは未知のため、ｘとした。ここで、$0 \leqq x \leqq 3$である。この態様の触媒は、例えば、２段階の水熱合成法によって調製したTiO_2－Ｔｉメッシュ複合体を、N_2雰囲気下で$IrCl_3$の溶液に通常１時間～２４時間、好ましくは３時間～６時間浸漬した後、通常５５℃～２００℃、好ましくは８０℃～２００℃、より好ましくは１００℃～２００℃、さらに好ましくは１２０℃～１５０℃で加熱して作製される。$IrCl_3$の溶液の濃度を調整することにより、触媒成分であるIrO_xの担持量を調整することができる。本発明の触媒の製造方法は、実施例において具体的に詳述する。

【００３９】

この方法により得られたIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒は、Ｔｉメッシュに針状のTiO_2が保持され、このTiO_2針状体にIrO_xナノ粒子が担持している。IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒の構造の一例を図１に示す。図１（ａ)は、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒の構造概略図であり、 図１(ｂ) IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒のTiO_2針状体の局所拡大模式図であり、図１（ｃ)は、TiO_2針状体の表面上のIrO_xナノ粒子の拡大模式図である。

【００４０】

このようなIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒において、触媒成分であるIrO_xの担持量は、Ｔｉメッシュの単位面積当たり０．１ｍｇ／cm^2～１ｍｇ／cm^2であることが好ましく、０．４ｍｇ／cm^2～０．６ｍｇ／cm^2であることがより好ましい。

【００４１】

酸化イリジウムのような触媒成分を含む触媒は、一般的に焼成して用いられるが、前述のとおり、本発明の触媒は、触媒成分に含まれる遷移金属酸化物をアモルファス構造にする観点から、非焼成体であることが好ましい。しかし、本発明においては、電極触媒として印加電圧を変化させることによりアモルファス構造とすることができる。

【００４２】

本発明の触媒は、水の電気分解触媒として特に高い活性を有する。本発明の構造体は、電気伝導性を有する材料に遷移金属の酸化物を担持させたものを多孔質で電気伝導性の基材に保持させたものであるが、基材に電気伝導性があることから、電極触媒として使用することができる。この電極を用いて水の電気分解反応を行うことにより、水素および酸素を効率的に生産することができる。

【００４３】

前述のとおり、本発明の触媒は、印加された電圧に応じて、触媒成分に含まれる遷移金属酸化物中の遷移金属の酸化数がフレキシブルに変化する特徴を有する。遷移金属酸化物中の遷移金属の酸化数がフレキシブルに変化する性質は、遷移金属酸化物がアモルファス構造を有することに起因する。例えば、前記担体に酸化イリジウムを担持してなる本発明の触媒を用いて得られた電極および標準電極を電解液（０．０５ＭのH_2SO_4水溶液）中に設けた系において、標準電極に対し、印加電圧を１．０Ｖ～２．２Ｖ掃引したとき、触媒中のイリジウムの価数が０～＋４以上の範囲で変化する。より具体的には、前記系において、標準電極に対し、印加電圧を１．０Ｖ～２．２Ｖ掃引した際、ＸＡＦＳ（Ｘ線吸収微細構造）解析によって測定されたイリジウムの価数が０～＋４以上の範囲で変化する。すなわち、５価、あるいは６価の酸化数を取ることが出来る。本発明の触媒は、このように高電圧をかけなくても、遷移金属の酸化数を高くできることから、高い活性を発現できるものと推測される。このような特性を備えた触媒は、具体的には実施例に示した製造方法によって製造することができる。

【００４４】

本発明では、遷移金属酸化物を触媒として用いるためには、遷移金属酸化物がアモルファス構造を有している必要がある。アモルファス構造とするためには、以下の操作を行い、本発明においてはこの操作のことを「活性化」と称する。触媒の活性化のために、電解液（例えば、０．０５ｍｍｏｌ／ＬのH_2SO_4水溶液）中に設けた電極触媒と標準電極の系において、オンセット電位に対し、印加電圧を－３．０Ｖ～１．５Ｖの範囲で１往復以上掃引する。活性化のための電圧掃引条件としては、オンセット電位に対して－３．０Ｖ～１．５Ｖの範囲で１往復以上掃引することが好ましく、－３．０Ｖ～０．５Ｖの範囲で５往復以上掃引することがより好ましく、－０．４Ｖ～０．５Ｖの範囲で１０往復以上掃引することがさらに好ましい。

オンセット電位とは、前記電極触媒を用いたときに得られる電流電圧曲線において、酸素発生反応に由来する電流密度の増加をＸ軸に対して外挿したときに、電流密度が０になる電位とする。

【００４５】

本発明の触媒を用いた電極は、アノードとして好適に使用することができる。その結果、

水の電気分解を効率的に行うことができる。この点について、実施例１で詳述する。
本発明の触媒を用いた前記電極は、アノード触媒とカソード触媒との境目に電解質膜を用いれば、電気分解で生じたプロトンを、電解質膜を介してカソード触媒層に輸送し、適切なカソード触媒を用いれば、そのプロトンを用いて還元反応を行うことができる。例えば、カルボン酸の水素化触媒と組み合わせることにより、図２に示すようなアルコール電解合成セルを構成することができる。電解質膜には公知の電解質膜であれば特に制限はないが、図２に示すように、ナフィオン（ＮＡＦＩＯＮ（登録商標）、パーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマー）膜を電解質膜とすることが好ましい。この電解質膜をカソードおよびアノードで挟み、カソード触媒層およびアノード触媒層が前記電解質膜に密着するように熱圧着して、膜電極接合体（ＭＥＡ）を形成する。アノード触媒層として本発明の触媒からなる触媒層を使用する。図２においては、本発明の触媒として、炭素からなる担体に酸化イリジウムを担持してなる触媒が使用されている。カソード触媒層は、例えば、TiO_2層とすることができる。膜電極接合体の両側にシリコンラバーを挟んで、アノード側に電解反応槽を装着し、カソード側にカルボン酸の水素化反応槽を取り付ける。電解反応槽に水を供給し、水素化反応槽にカルボン酸を供給して、両電極間に電圧をかける。そうすると、アノード側で水の電気分解が起こり、発生したプロトンが電解質膜を通ってカソードに供給され、カソード側でカルボン酸の水素化が行われ、アルコールが生成される。本発明の触媒は、水の電気分解触媒として特に高い活性を有することから、このアルコール電解合成セルにより効率的なアルコール合成が可能である。
　かかる装置を本明細書において、ＰＥＡＥＣと称することがある。
ＰＥＡＥＣとしては、国際公開第２０１７／１５４７４３号に記載されているものを用いることができる。
【００４６】
なお、ＰＥＡＥＣを用いて触媒の活性化を行う場合は、以下のように行う。
アノード側の流路に液溜めがある装置を用い、参照電極（Ａｇ／ＡｇＣｌ電極）を液溜め中に挿入する（図４８参照）。装置のアノード側に支持電解質（例えば、０．２ｍｏｌ／Ｌ　Na_2SO_4）を含む水を流通させるとともに、カソード側に水を流通させて、アノードに所望の電位範囲で電位を複数サイクル掃引することで、アノード触媒を活性化することができる。その後、アノード側に水を流通させるとともに、カソード側にカルボン酸水溶液を流通させることにより、通常のアルコール電気化学合成を行うことができる。
【００４７】
（構造体の製造方法）
本発明の構造体は、電極として作用する基材に電気伝導性の材料である担体を保持させた後に、触媒である遷移金属酸化物を担持させて製造することができるし、逆に、電気伝導性の材料に遷移金属酸化物を担持させ、これを基材に保持させるという工程で製造してもよい。前者の方法は、基材の表面を、積極的に化学処理を施して担体としての電気伝導性材料を生成させてもよいし、基材の表面が自然に酸化されて酸化物の被膜が生成しているのを利用してもよい。酸化物の皮膜を利用する場合、酸化物は電気伝導性が低いため薄いほど電極触媒としての性能がよい。基材にチタンメッシュを用いる場合は、アルカリ水溶液で高温処理をすると表面に針状の酸化チタンが成長し、これに遷移金属酸化物の前駆体を反応させて担持する方法を用いることができる。
また、この構造体を膜電極接合体のアノードとする場合には、遷移金属酸化物の前駆体から遷移金属酸化物を製造し、これを固体電解質膜に塗布し、表面が空気中で自然酸化したチタンペーパーを合わせて構造体とすることもできる。遷移金属酸化物は、アルカリ処理により水酸化物として焼成したものを用いてもよいし、ナノパーティクルを形成して焼成した物を用いてもよい。
【００４８】
（電極触媒の活性化）
本発明の電極触媒は、遷移金属をアモルファス化する必要がある。
触媒の活性化のために、電解液（例えば、０．０５ｍｍｏｌ／ＬのH_2SO_4水溶液）中

に設けた電極触媒と標準電極の系において、オンセット電位に対し、印加電圧を－３．０Ｖ～１．５Ｖの範囲で１往復以上掃引する。活性化のための電圧掃引条件としては、オンセット電位に対して－３．０Ｖ～１．５Ｖの範囲で１往復以上掃引することが好ましく、－３．０Ｖ～０．５Ｖの範囲で５往復以上掃引することがより好ましく、－０．４Ｖ～０．５Ｖの範囲で１０往復以上掃引することがさらに好ましい。
オンセット電位とは、前記電極触媒を用いたときに得られる電流電圧曲線において、酸素発生反応に由来する電流密度の増加をＸ軸に対して外挿したときに、電流密度が０になる電位とする。
【実施例】
【００４９】
［実施例１］IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒の合成
　TiO_2－Ｔｉメッシュは、２段階の水熱合成法によって調製した。
まず、第１のステップとして、１Ｍ ＮａＯＨ水溶液３０ｍＬを入れたオートクレーブにＴｉメッシュ（面積：２ｃｍ×２ｃｍ）を入れた。
次いで、オートクレーブを１２時間、２２０℃に加熱して、Ｔｉメッシュ上に$H_2Ti_2O_5$・H_2Oを成長させた。その後、Ｔｉメッシュを水で洗浄し、０．１Ｍ ＨＣｌ水溶液に１０分間浸漬した後、水とエタノールで洗浄し、空気乾燥した。
【００５０】
　第２のステップとして、処理したＴｉメッシュを４０ｍＬの水とともにオートクレーブに入れ、２００℃で２４時間保持し、$H_2Ti_2O_5$・H_2Oをアナターゼ型TiO_2に変換した。
その後、水とエタノールで洗浄した後、TiO_2を保持したＴｉメッシュを空気中で乾燥させた。
【００５１】
　得られたTiO_2－Ｔｉ（１）メッシュをN_2雰囲気下で、$IrCl_3$をエチレングリコールと脱イオン水との６：４混合物に溶解して得られた溶液（$IrCl_3$溶液）に６時間浸漬し、１４０℃で加熱し、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒を合成した。$IrCl_3$溶液の濃度を調整することにより、IrO_xの担持量が０．５８ｍｇ／cm^2（１Ａ）、０．４３７ｍｇ／cm^2（１Ｂ）、０．３７９ｍｇ／cm^2、（１Ｃ）、０．３３ｍｇ／cm^2、（１Ｄ）、０．０８ｍｇ／cm^2で１Ｅ）である５種のIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒を製造した。
【００５２】
（試料の同定）
得られたTiO_2－Ｔｉ（１）およびIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒（１Ａ）の電子顕微鏡写真像の一例を図３に示す。図３（ａ）は、TiO_2－ＴｉメッシュのＳＥＭ像であり、図３（ｂ）は、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒（１Ａ）のＳＥＭ像であり、図３（ｃ）は、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒（１Ａ）の高解像度ＴＥＭ像である。
【００５３】
図３より、得られたIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒（１Ａ）は、Ｔｉメッシュに針状のTiO_2が保持され、このTiO_2針状体にIrO_xナノ粒子が担持されている構造を有することがわかった。IrO_xナノ粒子はすべて粒径１０ｎｍ未満であり、多孔質TiO_2針状体の表面に均一に堆積していることがわかった。
【００５４】
（触媒特性）
前記IrO_xの担持量（単位：ｍｇ／cm^2）の異なる数種のIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒に対してサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）曲線を求めた。結果を図４に示す。図４（ａ） は、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒のサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）曲線であり、図４（ｂ）は掃引速度１０ｍＶ／ｓにおけるIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒（IrO_x担持量:０．５８ｍｇ／cm^2、（１Ａ））のターフ

ェルプロット である。ターフェルプロットは、電気化学反応の速度と過電圧との間の関係を記述するため、測定された電流の絶対値の対数値と印加電位の関係を示したものである。ある電流値を得るためにどれだけの電圧を印加する必要があるのかを定量的に評価することができ、この勾配が小さいことは、触媒の効率が高いことを意味する。

【００５５】

図４より、これらのIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒は、酸性媒体中で優れた酸素発生反応（Ｏｘｙｇｅｎ　ｅｖｏｌｕｔｉｏｎ　ｒｅａｃｔｉｏｎ、ＯＥＲ）性能を示すことがわかった。IrO_xの担持量が増加すると、ＯＥＲ性能は向上した。IrO_xの担持量が０．５８ｍｇ／cm^2であるIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒（１Ａ）および公知の同種の１０ $mAcm^{-2}$における触媒の過電圧（Ｏｖｅｒｐｏｔｅｎｔｉａｌ，ｍＶ）、１０ $mAcm^{-2}$における酸素発生反応の電位 （ＥＯＥＲ（ＥＯＥＲ，Ｖｖｓ．ＲＨＥ）、ターフェルスロープ（Ｔａｆｅｌ　Ｓｌｏｐｅ）を表１に示す。本発明のIrO_xの担持が０．５８ｍｇ／cm_2であるIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒は、すでに公開された論文にて報告されたＩｒまたはＲｕベースの触媒と比較して、表1 に示すように、顕著に高いＯＥＲ性能を示すことがわかった。

【００５６】

【表１】

Samples	electrolyte	Overpotential @ 10 mA cm^{-2} (mV)	E_{OER}@10mA cm^{-2} (V vs. RHE)	Tafel Slope (mV dec^{-1})	Reference
IrO_x@TiO_2-Ti mesh	0.05 M H_2SO_4	242	1.43	48, 66	This work
IrO_2-RuO_2@Ru	0.5 M H_2SO_4	299~312	1.51-1.53	53.1-56.2	*J. Mater. Chem. A, 2017, 5,1722135*
IrO_2		317	1.55	57.3	
Ir_3RuO_3		293	1.53	56.5	
IrO_2 (CM)		318	1.54	-	
RuO_2 (CM)		289	1.53	-	
$RuIr_{0.2}O_2$	0.5 M H_2SO_4	>320	-	-	*Appl. Catal. B, 2012, 111-112, 376*
IrO_2/$NbTiO_2$	0.1 M $HClO_4$	~310	-	-	*ACS. Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, 746*
IrO_2 (Ir−Ni)	0.5 M H_2SO_4	-	1.60	62	*J. Phys. Chem. C 2016, 120, 19995*
IrO_2/Ir Bulk	0.5 M H_2SO_4	-	1.64	57	
Pt–Ir alloy nano-catalysts	0.5 M H_2SO_4	-	1.57-1.58	79-96	*Nanoscale, 2017,9, 1154–1165*
IrO_x in Stabilizing RuO_2	0.05 M H_2SO_4	356-405	1.62-1.68	-	*J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3 (3), pp 399–404*
Ni−Ir nano-cages	0.05 M H_2SO_4	302	1.53-1.54	46.6-56.1	*ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5 (11), pp 9787–9792*
Ir nano-dendrites	0.05 M H_2SO_4	280	1.63-1.72	55.6-57.7	*Chem. Sci., 2015, 6, 3321-3328*
IrFe alloy/C	0.5 M $HClO_4$	286-351	1.51-1.55	56-70	*Sustainable Energy Fuels, 2017, 1, 1199*
Cry-Ir	0.1 M $HClO_4$	-	1.51	76	*J. Mater. Chem. A, 2016,4, 12561–12570*
Aut-IrO_x	0.5 M H_2SO_4	-	1.48	-	*Applied Catalysis B: Environmental 218 (2017) 287–297*
leached-$Ir_{0.7}Co_{0.3}O_x$	0.5 M H_2SO_4	≈260	1.56	40	*ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 12729−1273612733*
Ir−Ni mixed oxide films	0.1 M $HClO_4$	-	1.53-1.58	-	*J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13031−13040*
dtf-$Ir_{25}Os_{75}$	0.1M $HClO_4$	-	≈ 1.52	-	*Nat. Commun. 2017 10.1038/s41467-01701734-7*
Ir/M_4N	0.5 M H_2SO_4	316-346	≈ 1.52	-	*ACS Catal. 2018, 8, 2615−2621*
Pt/IrO_2	0.5 M H_2SO_4	-	1.52-1.57	-	*ACS Catal. 2018, 8, 2081−2092*
$Ir_xMo_{1-x}O_\delta$	0.1 M $HClO_4$	-	≈ 1.54	57	*ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 4854−4862*
A-IrO_x-B	0.1 M $HClO_4$	283	1.554	-	*ACS Energy Lett. 2018, 3, 1110−1115*

【００５７】

（酸性媒体中でのＯＥＲに対するＩｒＯｘ／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ触媒の反応機構）

（１）表面水酸（ＯＨ）基の存在

酸素発生反応（ＯＥＲ）は、特に酸性媒体中の複数のエネルギー変換デバイスにおいて重要である。これまで関連触媒が種々報告されているが、触媒メカニズムは依然として不明な点が多い。ここでは、前記触媒の触媒メカニズムを明らかにするために、いくつかのＸ

線光電子分光分析（ＸＰＳ）およびＸＡＦＳ（Ｘ線吸収微細構造）解析を行った。

【００５８】

図５に、３５０℃での焼成前後のIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒のＣＶおよびＸＰＳの測定結果を示す。図５（ａ）は、 異なる焼成処理後のIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒のサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）曲線である。図５（ｂ）は、ＯＥＲ性能とＯＨ濃度との相関を示す図である。図５（ｃ）は、異なる焼成処理後のIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒の０信号に対する高分解能ＸＰＳスペクトルである。

【００５９】

図５（ａ）に示したＣＶ曲線にみられるように、活性が最も高かった、担持量が０．５８ｍｇ／cm^2で（１Ａ）あるＩｒO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒では、プラスとマイナスの逆方向に電圧を掃引した際の電圧に大きなギャップが観測された。これは、電極上に電荷が蓄積していることを示していると考えられる。一方、焼成時間が増加するにつれて、ギャップが減少するとともに、オンセットポテンシャルが増大することもわかった。したがって、高活性な電極上では、電荷を蓄積するメカニズムが働くものと考えられる。

【００６０】

ＸＰＳスペクトルの焼成時間依存性を図５（ｃ）に示す。Ｏ１ｓ領域をみると、ＩｒO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒上には、TiO_2の酸素（O^{2-}）以外に、水酸（OH^-）基に帰属されるピークが観測された。また、水酸基のスペクトル成分は、焼成が進むと減少することがわかった。図５（ｂ）にＸＰＳスペクトルから求めたＩｒO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒表面での全酸素量に占める水酸基の割合と１０ｍＡcm^{-2}における電位をプロットすると、水酸基の存在量の増大とともに電位が減少する、つまり、過電圧が減少することが明らかとなった。以上の結果から、触媒表面での水酸基の存在が活性発現には重要であると考えられる。

【００６１】

（２）電圧印加状態での高酸化状態の存在

触媒の状態を詳細に調べるため、触媒のＸＡＦＳ（Ｘ線吸収微細構造）解析実験を行なった。

【００６２】

実験方法：

試料の測定法として、透過法、蛍光法、転換電子収量法を用い、試料形態および測定元素種に適切な方法をそれぞれ適用した。

【００６３】

標準試料ペレットの作製においては、標準試料粉末約５ｍｇに窒化ホウ素粉末約１６０ｍｇを加えて混合し、１０ｍｍ径ペレット形成器を用いて約７ｔの圧力を１分間かけて作製した。

【００６４】

ロの字型のプラスチック製フレームにカプトン（登録商標）フィルムを固定し、セロハンテープを用いてカプトン（登録商標）フィルム上に電極試料を固定した。試料付プラスチックフレームをスタンドに固定し、試料にシンクロトロン光が照射される位置に調節した後、大気下２９３Ｋで測定を行った。Ｉｒ－Ｌ３吸収端の測定において、標準試料ペレット（金属Ｉｒ、IrO_2）は透過法、電極試料は蛍光法で測定した。Ｔｉ－Ｋ吸収端の測定においては、標準試料ペレット（アナターゼ型TiO_2）は透過法、電極試料は転換電子収量法で測定した。測定時間は、透過法で１５分、蛍光法で９０分、転換電子収量法で１０分の条件で測定した。

【００６５】

電極試料は、Ｉｒ－Ｌ３吸収端において、ＩｒO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理前）、ＩｒＯｘ／TiO_2－Ｔｉメッシュ(未焼成・活性化処理後)、ＩｒO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（焼成・活性化処理後）、Ｔｉ－Ｋ吸収端において、ＩｒO_x担持前のTiO_2メッシュ、ＩｒO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理前

）、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理後）、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（焼成・活性化処理後）の測定を行った。サイズは２ｃｍ×０．５ｃｍとした。ここで、ＣＶ測定を数サイクル行うことを活性化処理という。焼成は３５０℃で所定時間行った。IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュとしては、担持量が０．５８ｍｇ／ｃｍ^{2}であるIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ触媒を用いた。

【００６６】

補足：電極調整スキーム

・TiO_2－Ｔｉメッシュ（IrO_x担持前）→IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理前）→IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理後）

・TiO_2－Ｔｉメッシュ（ＩｒＯｘ担持前）→IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理前）→IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（焼成・活性化処理前）、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（焼成・活性化処理後）

【００６７】

・ＸＡＦＳ測定（ｉｎ　ｓｉｔｕ）

標準試料に関する操作は、全て上記と同様の条件で行った。ｉｎ　ｓｉｔｕ条件における測定は、全て蛍光法を用いて行った。

　電極試料は、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ(未焼成・活性化処理後)、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ(焼成・活性化処理後)を用い、サイズは２ｃｍ×１ｃｍとした。

【００６８】

図６にｉｎ　ｓｉｔｕ測定におけるセットアップの写真を示す。ｉｎ　ｓｉｔｕ測定における反応には、ポリエチレン製フタ付きポリプロピレン製直方体セル（１２０ｍｍ×８０ｍｍ×７０Ｈｍｍ、４６０ｃｍ^3、ＳＨＩＮＫＩＧＯＳＥＩ　Ｃｏ．，ＬＴＤ，Ｊａｐａｎ）を用いた。ポリプロピレン製直方体セルの一面（８０ｍｍ×７０Ｈｍｍ）の一部を１６ｍｍ×１６ ｍｍの大きさで切除し、測定窓とした。測定窓を全て被覆する範囲でカプトン（登録商標）シールをセルの内壁側に貼付した。

【００６９】

電極試料をステンレス製ロッドに固定し、作用極とした。作用極、白金コイル対極、銀塩化銀参照極、スターラーチップをセルに設置した。セルに０．０５Ｍ H_2SO_4水溶液（ＦＵＪＩＦＩＬＭ Ｗａｋｏ Ｐｕｒｅ Ｃｈｅｍｉｃａｌ ｃｏｒｐ．，Ｊａｐａｎ）を３４０ｃｍ^{3}加え、電極試料が水溶液に１ｃｍ×１ｃｍ浸漬するようにし、測定窓側から観察したときに浸漬部分が全て測定窓の範囲内に収まるように設置した。電極試料と測定窓のカプトン（登録商標）シールの距離は２ｍｍとした。シンクロトロン光が測定窓を通過して４５度の角度で電極試料に照射されるようにセルを設置し、検出器を照射方向に対して９０度（電極試料に対して４５度）になるように設置した。各電極をポテンショガルバノスタット（ＶｅｒｓａＳｔａ４，北斗電工）に接続した。１０００ｒｐｍで溶液を撹拌しながら作用極に１．０Ｖ－２．９Ｖ ｖｓＲＨＥの電圧を印加した状態または無印加状態でシンクロトロン光を照射し、１つの条件につき６０分～１２０分間程度測定を行った。

【００７０】

（結果）

・ＸＡＦＳ測定（電極のみ）

図７にＩｒ－Ｌ３吸収端におけるＸＡＮＥＳ測定の結果を示す。全ての電極試料の吸収端のピークトップの位置が金属ＩｒとＩｒO_2の中間の位置にあることから、作製した電極試料におけるＩｒ種は、０価と４価の中間の価数を有することがわかった。活性化処理前後の未焼成IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュのスペクトルに着目すると、吸収端のピークトップの位置が活性化処理により低エネルギー側にシフトしたことから、活性化処理によりＩｒ種が若干還元された状態に変化することが示唆された。焼成前後おけるIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュのスペクトルに着目すると、未焼成IrO_x／TiO_2－ＴｉメッシュのスペクトルはIrO_2のスペクトルに近く、焼成IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュのスペクトルは金属Ｉｒに近いことから、未焼成IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシ

ュにおけるＩｒ種のほうがより高い酸化状態であることが示唆された。

【００７１】

図８にＩｒ－Ｌ３吸収端におけるフーリエ変換後のＥＸＡＦＳ測定の結果を示す。IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理前）のスペクトルにおいては、IrO_2のスペクトルに類似した位置１．７（Ｉｒ－Ｏ）,２．９（Ｉｒ－Ｉｒ）,３．５（Ｉｒ－Ｉｒ）Åにピークがみられた。また、第二、第三配位圏の２．９、３．５Åのピーク強度がIrO_2のピークより小さかったことから、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理前）のIrO_xナノ粒子はIrO_2に類似した構造を有しており、その結晶性はIrO_2よりも低いことが明らかになった。活性化処理前後におけるIrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュのスペクトルに着目すると、活性化処理後の電極試料においては、２．９、３．５のピークが消失したことから、活性化処理によってＩｒナノ粒子の結晶性が低下しアモルファス状に変化したことが示唆された。未焼成IrO_x／TiO_2－ＴｉメッシュにおけるＩｒナノ粒子は結晶性が低いアモルファス状であるため、Ｉｒと酸素のモル比が不定比となり、Ir^0とIr^{4+}との中間の価数を有すると考えられる。IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ （焼成・活性化処理後）のスペクトルにおいては、IrO_2のスペクトルに類似した１．７Å（Ｉｒ－Ｏ）のピーク、金属Ｉｒのスペクトルに類似した２．９Å（Ｉｒ－Ｉｒ）のピークがみられた。焼成処理によってＩｒナノ粒子が凝集すると共に、一部が金属的なＩｒ種に変化し、酸化イリジウム種と金属イリジウム種が生成したことが示唆された。以上の結果から、アモルファス状の酸化イリジウム種（IrO_x）が本電極試料における高い活性の要因であることが示唆された。

【００７２】

図９および図１０に、Ｔｉ－Ｋ吸収端におけるＸＡＮＥＳおよびＥＸＡＦＳ測定の結果を示す。全ての電極試料におけるスペクトルはアナターゼ型TiO_2標準試料と同様の結果を示したことから、IrO_xナノ粒子 の担持前後において、TiO_2メッシュは変化しないことが明らかとなった。

【００７３】

・ＸＡＦＳ測定（電極反応中：ｉｎ　ｓｉｔｕ）

　IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理後）を用いたときの電圧印加時および無印加時におけるＩｒ－Ｌ３吸収端のＸＡＮＥＳ測定の結果を図１１に示す。よりポジティブな電圧を印加するほどスペクトルが高エネルギー側にシフトしたことから、ポジティブな電圧の印加するほどＩｒ種の価数がより高い酸化状態に変化することが明らかとなった。Ｉｒ－Ｌ３のＸＡＮＥＳ吸収端における変曲点を印加電圧に対してプロットしたグラフを図１２に示す。電圧無印加時および１．０５Ｖ ｖｓＲＨＥにおける変曲点は、IrO_4の変曲点よりも低エネルギー側にあったのに対し、１．２Ｖ ｖｓＲＨＥ以上の電圧印加時は、IrO_2の変曲点よりも高エネルギー側に変曲点がシフトした。すなわち、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理後）におけるＩｒ種は、電圧の印加に伴って価数が変化し、１．２Ｖ ｖｓＲＨＥ以上の電圧印加時はIr^{4+}以上の価数を有することが明らかとなった。また、測定における電圧を印加した順序は電圧の順序とは異なるにも関わらず、Ｉｒ種の価数は印加電圧に対して比例的に依存した。これら結果から、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理後）におけるＩｒ種のレドックス能が非常にフレキシブルであり、可逆的な電圧応答性を有することが明らかとなった。

【００７４】

IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理後）を用いたときの電圧印加時および無印加時におけるＩｒ－Ｌ３吸収端のフーリエ変換後のＥＸＡＦＳ測定の結果を図１３に示す。全ての条件において、Ｉｒ－Ｏに由来するピークのみが見られ、他のピークは見られなかったことから、電圧印加時もＩｒ種はアモルファス状態のIrO_xであることがわかった。１．２Ｖ ｖｓ ＲＨＥ以下の電圧印加時は、無印加時とほぼ同様の位置にＩｒ－Ｏピークが見られたのに対し、１．５Ｖ ｖｓＲＨＥ以上の電圧印加条件においては、よりポジティブな電圧を印加するほど、Ｉｒ－Ｏがより短距離側にシフトしたことが

明らかとなった。電圧の印加に伴ってＩｒの価数がより高い酸化状態に変化し、電荷を補償するため酸素がＩｒに接近したと考えられる。ＥＸＡＦＳスペクトルにおけるＩｒ－Ｏのピークトップの位置を印加電圧に対してプロットしたグラフを図１４に示す。Ｉｒ－Ｏピークの位置が変化した電位は、ＯＥＲのオンセット電位に近いことから、Ｉｒ－Ｏの原子間距離は反応の進行に依存することが明らかとなった。また、ＸＡＮＥＳ測定の結果と同様に、測定において電圧を印加した順序は電位の序列とは異なるにも関わらず、Ｉｒ－Ｏピークは系統的な変化を示したことから、Ｉｒ－Ｏの原子間距離も可逆的な電位応答性を有することが明らかとなった。以上をまとめると、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ(未焼成・活性化処理後)におけるＩｒ種の価数は印加電圧に一律に依存し、Ｉｒ－Ｏの原子間距離は反応の進行に起因することが明らかと成った。

【００７５】

IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（焼成・活性化処理後）を用いたときの電圧印加時および無印加時におけるＩｒ－Ｌ３吸収端のＸＡＮＥＳ測定の結果を図１５に示す。印加の電圧に関わらず、ほぼ同様のスペクトルがみられた。Ｉｒ－Ｌ３のＸＡＮＥＳ吸収端における変曲点を印加電圧に対してプロットしたグラフを図１６に示す。印加電圧に関わらず、変曲点のエネルギー位置は１１２２１．７ｋｅＶ付近となったことから、Ｉｒ種の価数は電位に依存せず、ほぼ一定であると考えられる。

【００７６】

IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（焼成・活性化処理後）を用いたときの電圧印加時および無印加時におけるＩｒ－Ｌ３吸収端のフーリエ変換後のＥＸＡＦＳ測定の結果を図１７に示す。全ての条件において、Ｉｒ－Ｏ、Ｉｒ－Ｉｒに由来するピークのみが見られたことから、電圧印加時もＩｒ種の状態は変化しないことが明らかになった。ＥＸＡＦＳスペクトルにおけるＩｒ－Ｏのピークトップの位置を印加電圧に対してプロットしたグラフを図１８に示す。電圧の印加によってＩｒ－Ｏの原子間距離は無印加の状態より長くなり、２．２Ｖ ｖｓＲＨＥ以下の電圧の印加条件においてはほぼ同様の１．８Åとなった。２．９Ｖ ｖｓＲＨＥの電圧印加条件においては、２．２Ｖ ｖｓ ＲＨＥ以下の電圧の印加条件よりもＩｒ－Ｏの原子間距離は短くなった。IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（未焼成・活性化処理後）の結果と比較すると、焼成した電極のＩｒ－Ｏの原子間距離は明確な電圧依存性を示さないと考えられる。以上より、IrO_x／TiO_2－Ｔｉメッシュ（焼成・活性化処理後）におけるＩｒ種の価数および原子間距離は共に電位に依存しないと考えられる。

【００７７】

各電極における、電位依存性をまとめたグラフを図１９及び図２０に示す。以上のＸＡＦＳ測定の結果から、TiO_2上の数ｎｍのIrO_xナノ粒子は、アモルファス構造の酸化物IrO_xの状態で存在しており、小粒子径およびアモルファス構造によって可能にされると考えられる価数とＩｒ－Ｏの原子間距離のフレキシブルな電圧応答性と、電圧印加時におけるIr^{4+}以上の価数を示すＩｒ活性種が、本電極試料における高活性・高耐久性を実現したと考えられる。

【００７８】

［実施例２］IrO_x担持カーボン（IrO_x／Ｃ）：水溶液法

既報（Ｊ Ｎａｎｏｐａｒｔ Ｒｅｓ（２０１１）１３：１６３９－１６４６）を参考に、H_2IrCl_6・nH_2O（１０ｇ），１９．４ｍＭ）粉末を最初にイオン交換水２００ｍＬに溶解した。

【００７９】

次いで、この水溶液を１００℃に加熱しし、４５分間攪拌した。Ｉｒ水酸化物の生成を促進するために１Ｍ水酸化ナトリウム溶液（１Ｍ，２００ｍＬ）を添加し、さらに１００℃で４５分間攪拌した。

【００８０】

その後、溶液を遠心分離機に１５分間入れ、濾過した。沈殿物をイオン交換水で洗浄して塩化物を除去した。得られたIrO_x粒子を８０℃で５時間乾燥させた。その後、空気中

、４００℃で１時間焼成した。

【００８１】

図２１に、市販のＩｒO_2（ａ）およびＢａｇｌｉｏの手順により調製されたＩｒO_2ナノ粒子（ＩｒＯｘ－ｌａｂ）（ｂ）のＴＥＭ像を示す。市販のＩｒO_2粒子とＩｒO_x－ｌａｂは凝集物の存在を示した。しかしながら、実験室で調製した試料中の凝集体は、市販中の凝集体よりもはるかに小さいことがわかった。さらに、ＩｒO_x－ｌａｂ（図２１（ｂ））のＴＥＭ画像において、凝集体に加えて１０ｎｍより小さい多数のＩｒＯｘ粒子が観察された。既報（Ｊ　Ｎａｎｏｐａｒｔ　Ｒｅｓ（２０１１）１３：１６３９－１６４６）においては、直径１０ｎｍ以下のＩｒO_xの小粒子の存在は確認されていないが、我々の実験においては、ＩｒO_x－ｌａｂの大部分は直径１０ｎｍ以下のＩｒO_xナノ粒子によって構成されていることが明らかとなった。

すなわち、上記の方法により、ＩｒO_xナノ粒子を得た。

【００８２】

４ｍｇのＩｒO_x－ｌａｂ、２４μＬのナフィオン（登録商標）溶液（５質量％）、２４０μＬの２－プロパノールおよび２４０μＬの水を含む混合物を数十分間超音波処理した。

【００８３】

次に、４ｃｍ^{2}の面積を有するガス拡散カーボン紙上にインクを塗装した後（ＩｒO_x：１ｍｇ／ｃｍ^2）、自然乾燥し、ＩｒO_x－Ｃを得た。

【００８４】

［実施例３］ＩｒO_x担持Ｔｉペーパー（ＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉ）：水溶液法

４ｍｇの前記ＩｒＯｘ－ｌａｂ、２４μＬのナフィオン（登録商標）溶液（５質量％）、２４０μＬの２－プロパノールおよび２４０μＬの水を含む混合物を数十分間超音波処理した。

【００８５】

次に、４ｃｍ^{2}の面積を有するＴｉペーパー（ＷＥＢＴｉ－Ｋ（０．０２５ｍｍ　ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ，Ｔｏｈｏ　Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ　Ｓｅｒｖｉｃｅ，Ｃｏ．）上にインクを塗装したのち、自然乾燥し、ＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉを得た。市販のＴｉペーパーの表面は酸化されているため、表面にはＴｉO_2が存在する。図２２に、得られたＩｒO_x／ＴｉO_2－ＴｉとＯＥＲに使用される市販品の構造安定化電極（ＤＳＥ）の写真を示す。

【００８６】

［実施例４］ＩｒO_x／ＣとＩｒO_x／ＴｉO_2－ＴｉのＯＥＲ性能の比較

０．２Ｍ Ｎａ$_2$ＳＯ$_4$水溶液中における、実施例２で得られたＩｒO_x／Ｃおよび実施例３で得られたＩｒO_x／ＴｉO_2－ＴｉのＬＳＶ測定結果を図２３に示す。ＩｒO_x－Ｃは、市販のＩｒO_2粒子を使って合成した電極(ＩｒO_2－ｗａｋｏ－Ｃ)と比較して高い性能を示すことがわかった。また、ＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉは、ＩｒO_x／Ｃと比較して、さらに高い触媒能を示した。ＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉのより高い触媒活性は、主にカーボン紙よりもＴｉペーパーの電気抵抗率が低いことによると考えられる。

【００８７】

［実施例５］ＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉと市販ＯＥＲ電極のＯＥＲ特性の比較

図２４に、実施例３で得られたＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉ（図中ではＩｒO_2（Ｙａｍａｕｃｈｉ））と市販されているＤＳＥとのＯＥＲ特性を示す。ＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉ上での過電圧（オーバーポテンシャル）は市販されているアノードよりも低く、高い電流密度を示すことがわかった。したがって、ＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉは優れたＯＥＲ能を示すことが明らかとなった。

【００８８】

［実施例６］ＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉの市販ＯＥＲ電極のＰＥＡＥＣにおける触媒能の比較

図２５に、実施例３で得られたＩｒO_x／ＴｉO_2－Ｔｉの、市販ＯＥＲ電極をポリマー電解質アルコール電解合成セル（ＰＥＡＥＣ）に用いた場合の、ＰＥＡＥＣ性能を示す。

全て同じ条件で実験したところ、IrO_x／TiO_2－Ｔｉが最も優れた触媒能を示すことがわかった。

【００８９】

［実施例７］耐久性

また、本触媒の耐久性試験を行った（図２６）。多くの水電解触媒が２０時間以下と低いのに対して（参考論文およびそのＳｕｐｐｏｒｔｉｎｇ ｄａｔａ：Ｔ．Ｆｕｊｉｇａｙａ，Ｙ．Ｓｈｉ，Ｊ．Ｙａｎｇ，Ｈ．Ｌｉ，Ｋ．Ｉｔｏ、Ｎ．Ｎａｋａｓｈｉｍａ，"Ａ ｈｉｇｈｌｙ ｅｆｆｉｃｉｅｎｔ ａｎｄ ｄｕｒａｂｌｅ ｃａｒｂｏｎ ｎａｎｏｔｕｂｅ－ｂａｓｅｄ ａｎｏｄｅ ｅｌｅｃｔｒｏｃａｔａｌｙｓｔ ｆｏｒ ｗａｔｅｒ ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｚｅｒｓ" Ｊ．Ｍａｔｅｒ．Ｃｈｅｍ．Ａ，２０１７，５，１０５８４－１０５９０．ＤＯＩ：１０．１０３９／ｃ７ｔａ０１３１８ｃ）、本触媒は、１００時間後も水電解電位はほとんど変化せず、本触媒が極めて高いＯＥＲ耐久性を示すことを示している。

【００９０】

［実施例８］

実施例２で、原料としてH_2IrCl_6・nH_2O１．０ｇ（１．９ｍｍｏｌ）とし、溶媒量を実施例２の１／１０としたこと以外は実施例２と同様な方法により、IrO_2微粒子を得た。なお、実施例８では、図２７に示す方法（ａ）により、IrO_2微粒子を合成した。

【００９１】

［実施例９］

H_2IrCl_6・nH_2O１．０ｇ（１．９ｍｍｏｌ）を１５ｍＬのエチレングリコールと１０ｍＬの水の混合溶液に溶解し、窒素気流中、１４０℃で６時間乾留し、黒色のサスペンジョンを得た。これを濾取した後、水で洗浄し、イリジウムのナノ粒子を得た。得られたイリジウムのナノ粒子を空気中、４００℃で１時間焼成して、IrO_2微粒子を得た。実施例９では、図２７に示す方法（ｂ）により、IrO_2微粒子を合成した。

【００９２】

［実施例１０］

実施例２で得られたIrO_2をIrO_2－ｌａｒｇｅ（ａ）、実施例８で得られたIrO_2をＩｒＯ$_2$－ｓｍａｌｌ（ｂ）と表示し、実施例９で得られたIrO_2をIrO_2－ｍｅｔａｌ（ｃ）と表示し、ＴＥＭおよびＸＲＤを比較した。IrO_2－ｌａｒｇｅ（ａ）、IrO_2－ｓｍａｌｌ（ｂ）およびIrO_2－ｍｅｔａｌ（ｃ）のＸＲＤパターンを図２８に、ＴＥＭ像を図２９に示す。

【００９３】

IrO_2－ｓｍａｌｌ（ｂ）は、IrO_2－ｌａｒｇｅ（ａ）とよく類似したＸＲＤパターンを示したことから、結晶子サイズには大きな変化がないことが分かった。しかし、ＴＥＭ像より、IrO_2－ｌａｒｇｅ（ａ）に比べ、IrO_2－ｓｍａｌｌ（ｂ）では凝集体のサイズが小さくなっていることが分かった。（IrO_2－ｌａｒｇｅ（ａ）：２μｍ～１０μｍ、IrO_2－ｓｍａｌｌ（ｂ）：０．２μｍ～１μｍ）。一方、金属Ｉｒ粒子を経て作製したIrO_2－ｍｅｔａｌ（ｃ）は、ＸＲＤパターンにおけるそれぞれのピークがブロード化していることから、結晶子サイズが小さくなっていることが分かった。さらに、ＴＥＭ像より、IrO_2－ｍｅｔａｌ（ｃ）は、大きさ０．２μｍ～１μｍ程度の凝集体であるものの、これは直径２ｎｍ～３ｎｍ程度のナノ結晶の凝集で構成されていることが分かった。

【００９４】

［実施例１１］Ｉｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌ

実施例２で、原料としてH_2IrCl_6・nH_2O１．０ｇ（１．９ｍｍｏｌ）と$RuCl_3$・nH_2O５５ｍｇ（０．２２ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例２と同様な方法により、Ｉｒ－RuO_2を得た。得られたＩｒ－RuO_2を、Ｉｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌと記す。

【００９５】
［実施例１２］Ｉｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌ
実施例９で、原料としてH_2IrCl_6・nH_2O１．０ｇ（１．９ｍｍｏｌ）と$RuCl_3$・nH_2O５５ｍｇ（０．２２ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例９と同様な方法により、Ｉｒ－RuO_2を得た。得られたＩｒ－RuO_2を、Ｉｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌと記す。
【００９６】
［実施例１３］
実施例１１で得られたＩｒ－RuO_2をＩｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌ（ａ）、実施例１２で得られたＩｒ－RuO_2をＩｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌ（ｂ）と表示し、ＸＲＤを比較した。Ｉｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌ（ａ）およびＩｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌ（ｂ）のＸＲＤパターンを図３０に示す。
【００９７】
Ｉｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌ（ａ）とＩｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌ（ｂ）は、ＸＲＤパターンにおけるピークがどれも単一であることから、ＲｕはＩｒO_2中に固溶化していると考えられる。また、２８°付近に観測されるそれぞれのサンプルの１１０面からの反射に由来するピークの半値幅は、ＩｒO_2－ｓｍａｌｌで０．３１°、Ｉｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌ（ａ）で０．３１°、ＩｒO_2－ｍｅｔａｌで１．０°、Ｉｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌ（ｂ）で０．７４°であった。すなわち、同じ合成法で作製したＩｒO_2とＩｒ－RuO_2は同程度の結晶子サイズをもつことが示唆された。
【００９８】
［実施例１４］Ｉｒ－RhO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ
実施例１で得られたＴｉO_2－Ｔｉメッシュを、ＩｒCl_3・nH_2O（２４ｍｇ、６８μｍｏｌ）とＲｈ（$C_2H_4O_2$）$_x$・H_2O（２．２ｍｇ、７．６μｍｏｌ）のエチレングリコール４５ｍＬと水３０ｍＬの混合液に浸漬し、窒素気流中、１４０℃で６時間還流し、Ｉｒ－RhO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュを得た。
【００９９】
［実施例１５］Ｉｒ－PdO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ
実施例１４で用いたＲｈ化合物の代わりに、ＰｄCl_2（１．３ｍｇ、７．６μｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例１４と同様な方法により、Ｉｒ－PdO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュを得た。
【０１００】
［実施例１６］Ｉｒ－PtO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ
実施例１４で用いたＲｈ化合物の代わりに、１９．４ｍｍｏｌ／Ｌ　H_2PtCl_6ａｑ．（０．４０ｍＬ、７．６μｍｏｌ）を用いたこと以外は実施例１４と同様な方法により、Ｉｒ－PtO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュを得た。
【０１０１】
［実施例１７］ＰＥＡＥＣを用いた評価（ＩｒO_2－ｌａｒｇｅ）
ＩｒO_2－ｌａｒｇｅを搭載したＰＥＡＥＣの性能評価を行った。
図３１に評価に用いたＰＥＡＥＣの構造を示す。
【０１０２】
ＩｒO_2－ｌａｒｇｅアノード触媒３ｍｇ～５ｍｇをナフィオン（登録商標）膜の一方の面に２ｃｍ×２ｃｍの範囲で塗布し、その上に多孔性Ｔｉペーパー（２ｃｍ×２ｃｍ）を重ねた。さらに、ナフィオン（登録商標）膜の反対側の面に、カソード触媒ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（２ｃｍ×２ｃｍ）を重ね合わせて熱プレスすることで膜－電極接合体（ｍｅｍｂｒａｎｅ　ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　ａｓｓｅｍｂｌｙ：ＭＥＡ）を作製した。
【０１０３】
作製したＭＥＡを、アノード側、カソード側両面からサンプル溶液用の流路（蛇行流路:２ｃｍ×２ｃｍ）が掘られたＴｉ製集電ブロックで挟み、ＰＥＡＥＣを組み立てた。
【０１０４】

なお、溶液の気密性保持のためにＭＥＡと両集電ブロックの間には、それぞれシリコン製のガスケットを挟んだ。カソード側の流路に１ｍｏｌ／Ｌシュウ酸水溶液を０．５０ｍＬ／ｍｉｎの流速で、アノード側の流路に純水を１．０ｍＬ／ｍｉｎの流速で流し、アノード、カソードの両集電ブロックにポテンシオスタットを用いて、アノード－カソード間に１．８Ｖ～３．０Ｖの電位差を印加し、６０℃でＰＥＡＥＣを駆動した。図３２に、その際の電流密度の時間変化を示す。

【０１０５】

カソード側の流路を通過した溶液を回収して、高速液体クロマトグラフィー（Ｈｉｇｈ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ、ＨＰＬＣ）で分析し、反応物であるシュウ酸、および、生成物であるグリコール酸の濃度、グリオキシル酸の濃度を定量した。図３３に、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す。

【０１０６】

［実施例１８］ＰＥＡＥＣを用いた評価（IrO_2－ｓｍａｌｌ）

IrO_2－ｓｍａｌｌを用いたこと以外は実施例１７と同様な方法により、IrO_2－ｓｍａｌｌを搭載したＰＥＡＥＣの性能評価を行った。

図３４に、電流密度の時間変化を示す。図３５に、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す。

【０１０７】

［実施例１９］ＰＥＡＥＣを用いた評価（IrO_2－ｍｅｔａｌ）

IrO_2－ｍｅｔａｌを用いたこと以外は実施例１７と同様な方法により、IrO_2－ｍｅｔａｌを搭載したＰＥＡＥＣの性能評価を行った。

図３６に、電流密度の時間変化を示す。図３７に、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す。

【０１０８】

水酸化物を経て合成したIrO_2について比較すると、大量合成で作製したIrO_2－ｌａｒｇｅ（図３２、図３３）に比べ、少量合成で作製したIrO_2－ｓｍａｌｌ（図３４、図３５）では、３．０Ｖ印加時において、電流密度が０．４３Acm^{-2}から０．６６Acm^{-2}へ向上し、シュウ酸の転化率が５４％から７０％へ向上した。さらに、金属Ｉｒ粒子を経て合成したIrO_2－ｍｅｔａｌ（図３６、図３７）の場合には、３．０Ｖ印加時における電流密度が１．０ Acm^{-2}、シュウ酸の転化率が８１％まで向上した。このようなIrO_2－ｓｍａｌｌおよびIrO_2－ｍｅｔａｌの採用によるＰＥＡＥＣの性能向上は、これらのIrO_2の高い水酸化触媒活性によるものであると考えられる。一方、グリコール酸生成のファラデー効率は、IrO_2－ｌａｒｇｅ（図３３）で３８％～９２％であったが、IrO_2－ｓｍａｌｌ（図３５）で３１％～９１％、IrO_2－ｍｅｔａｌ（図３７）で３３％～９２％であり、大きな変化はなかった。これは、カソード触媒に変更がないためであると考えられる。

【０１０９】

［実施例２０］ＰＥＡＥＣを用いた評価（Ｉｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌ）

Ｉｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌを用いたこと以外は実施例１７と同様な方法により、Ｉｒ－RuO_2－ｓｍａｌｌを搭載したＰＥＡＥＣの性能評価を行った。

図３８に、電流密度の時間変化を示す。図３９に、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す。

【０１１０】

［実施例２１］ＰＥＡＥＣを用いた評価（Ｉｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌ）

Ｉｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌを用いたこと以外は実施例１７と同様な方法により、Ｉｒ－RuO_2－ｍｅｔａｌを搭載したＰＥＡＥＣの性能評価を行った。

図４０に、電流密度の時間変化を示す。図４１に、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す。

【０１１１】

水酸化物を経て合成したＩｒO_2－ｓｍａｌｌ（図３４、図３５）とＩｒ－ＲｕO_2－ｓｍａｌｌ（図３８、図３９）を比較すると、３．０Ｖ 印加時において、電流密度が０．６６ｃｍ$^{-2}$から０．６２ｃｍ$^{-2}$へ低下し、シュウ酸の転化率が７０％から４９％へ低下した。さらに、金属Ｉｒ粒子を経て合成したＩｒO_2－ｍｅｔａｌ（図３６、図３７）とＩｒ－ＲｕO_2－ｍｅｔａｌ（図４０、図４１）を比較すると、３．０Ｖ 印加時における電流密度が１．０Ａｃｍ$^{-2}$から０．８４Ａｃｍ$^{-2}$へ低下し、シュウ酸の転化率が８１％から７２％へ、それぞれ低下した。従って、複合酸化物Ｉｒ－ＲｕO_2はＩｒO_2に比べて水酸化触媒能が劣ることが分かった。

【０１１２】

［実施例２２］ＰＥＡＥＣを用いた評価（Ｉｒ－ＲｈO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ）

Ｉｒ－ＲｈO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（２ｃｍ×２ｃｍ）、ナフィオン（登録商標）およびＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（２ｃｍ×２ｃｍ）をこの順に重ね合わせて熱プレスし、ＭＥＡを作製したこと以外は実施例１７と同様な方法により、Ｉｒ－ＲｈO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュを搭載したＰＥＡＥＣの性能評価を行った。

【０１１３】

図４２に、電流密度の時間変化を示す。図４３に、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す。

【０１１４】

［実施例２３］ＰＥＡＥＣを用いた評価（Ｉｒ－ＰｄO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ）

Ｉｒ－ＰｄO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（２ｃｍ×２ｃｍ）、ナフィオン（登録商標）およびＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（２ｃｍ×２ｃｍ）をこの順に重ね合わせて熱プレスし、ＭＥＡを作製したこと以外は実施例１７と同様な方法により、Ｉｒ－ＰｄO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュを搭載したＰＥＡＥＣの性能評価を行った。

【０１１５】

図４４に、電流密度の時間変化を示す。図４５に、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す。

【０１１６】

［実施例２４］ＰＥＡＥＣを用いた評価（Ｉｒ－ＰｔO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ）

Ｉｒ－ＰｔO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（２ｃｍ×２ｃｍ）、ナフィオン（登録商標）およびＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（２ｃｍ×２ｃｍ）をこの順に重ね合わせて熱プレスし、ＭＥＡを作製したこと以外は実施例１７と同様な方法により、Ｉｒ－ＰｔO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュを搭載したＰＥＡＥＣの性能評価を行った。

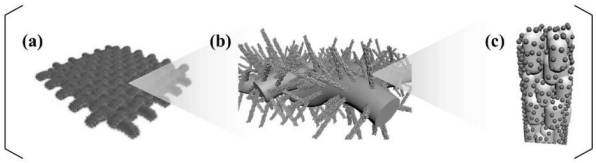
【０１１７】

図４６に、電流密度の時間変化を示す。図４７に、各電位におけるシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー効率、グリオキシル酸生成のファラデー効率を示す。

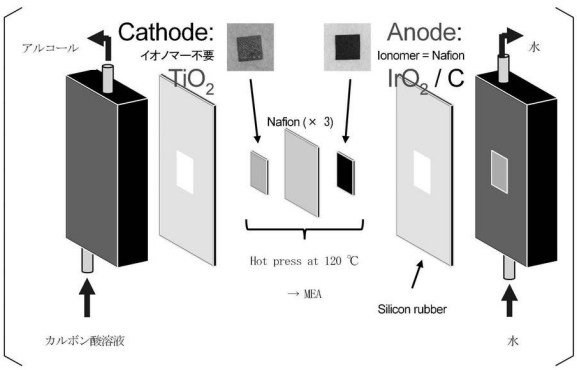
【０１１８】

３．０Ｖ印加時における電流密度をＩｒO_2－ｌａｒｇｅと比べると、ＩｒO_2－ｌａｒｇｅ（図３２、図３３）で０．４３Ａｃｍ$^{-2}$であったものが、Ｉｒ－ＲｈO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（図４２、図４３）で０．１９Ａｃｍ$^{-2}$、Ｉｒ－ＰｄO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（図４４、図４５）で０．１９Ａｃｍ$^{-2}$、Ｉｒ－ＰｔO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（図４６、図４７）で０．２１Ａｃｍ$^{-2}$であった。同様に、３．０Ｖ印加時におけるシュウ酸転化率は、Ｉｒ－ＲｈO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（図４２、図４３）で９．６％、Ｉｒ－ＰｄO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（図４４、図４５）で２１％、Ｉｒ－ＰｔO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシュ（図４６、図４７）で１５％であった。このように、Ｉｒ－ＭO_x／ＴｉO_2－Ｔｉメッシ（Ｍ＝Ｒｈ、Ｐｄ、Ｐｔ）をアノード触媒に用いた際に性能が従来のＩｒO_2に比べて低下するものの、ＰＥＡＥＣ性能が得られることを明らかにした。活性の低下は、実質的なＩｒ（－Ｍ）O_x使用量が少なかったためであると考えられる。今後、条件の最適化により、活性を向上させることができると考えられる。

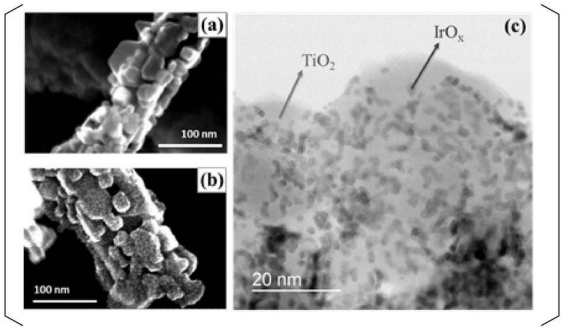
【図１】


(a)
(b)
(c)

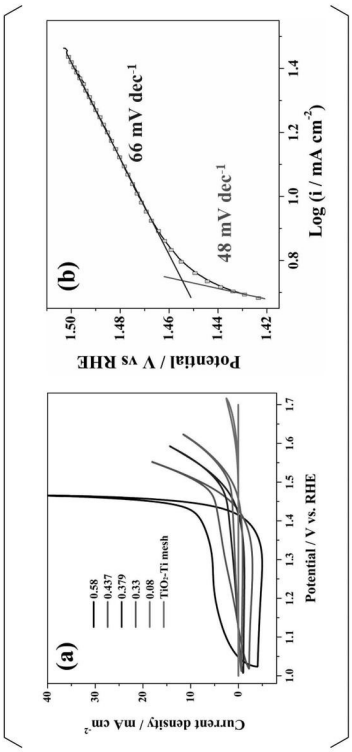
【図２】


Cathode:
イオノマー不要
TiO2
アルコール
カルボン酸溶液
Nafion (× 3)
Hot press at 120 ℃
→ MEA
Anode:
Ionomer = Nafion
IrO2 / C
Silicon rubber
水
水

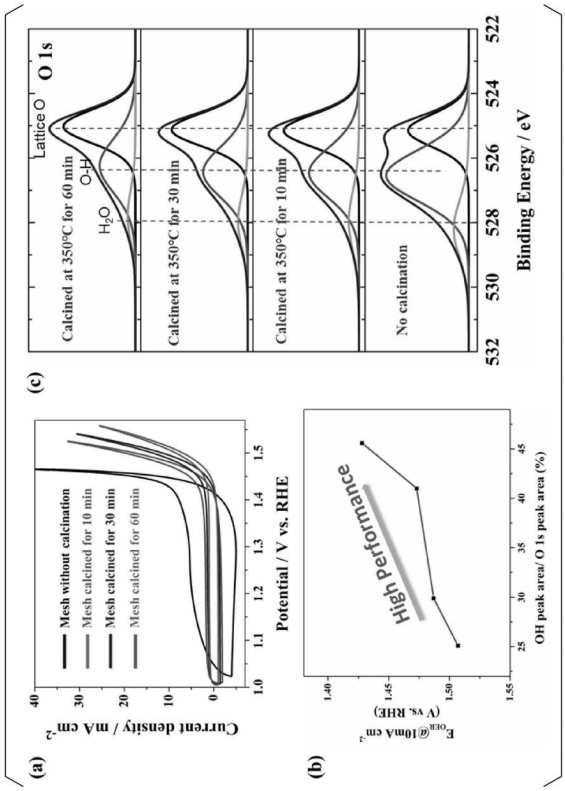
【図３】


(a)
100 nm
(b)
100 nm
(c)
TiO2
IrOx
20 nm

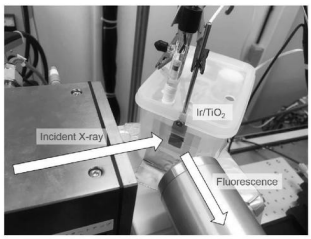
【図４】


(a)
Current density / mA cm-2
Potential / V vs. RHE
0.58
0.437
0.379
0.33
0.08
TiO2-Ti mesh
(b)
Potential / V vs RHE
66 mV dec-1
48 mV dec-1
Log (i / mA cm-2)

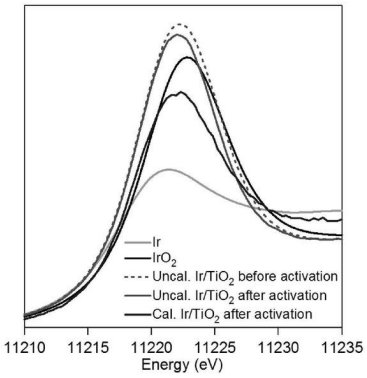
【図５】


(a)
Current density / mA cm-2
Potential / V vs. RHE
Mesh without calcination
Mesh calcined for 10 min
Mesh calcined for 30 min
Mesh calcined for 60 min
(b)
High Performance
OH peak area/ O 1s peak area (%)
(c)
Calcined at 350°C for 60 min
Calcined at 350°C for 30 min
Calcined at 350°C for 10 min
No calcination
Lattice O
O-H
H2O
O 1s
Binding Energy / eV

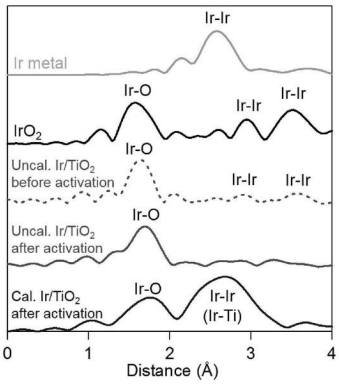
【図６】



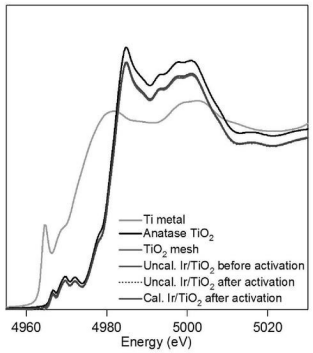
【図７】



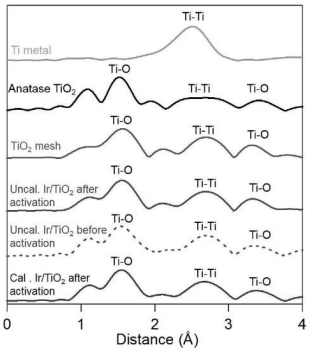
【図８】



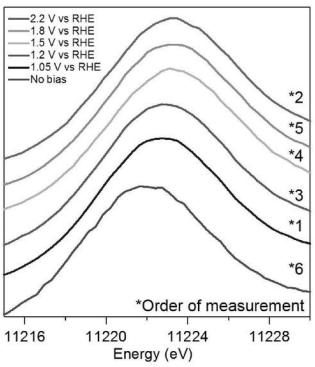
【図９】



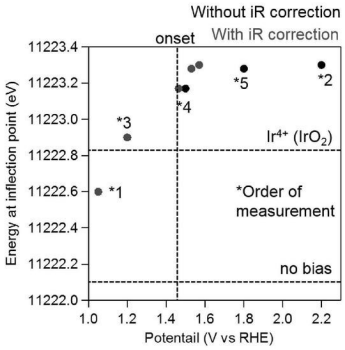
【図１０】



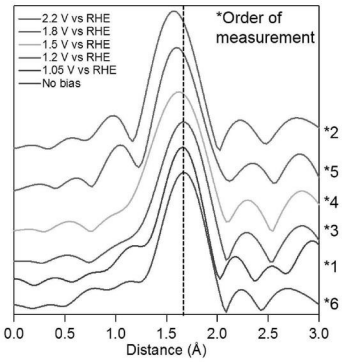
【図１１】



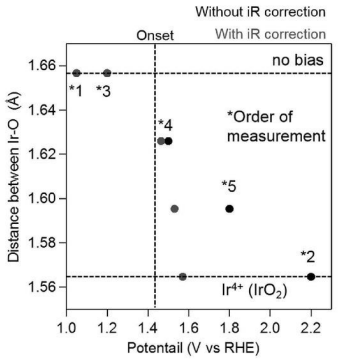
【図１２】



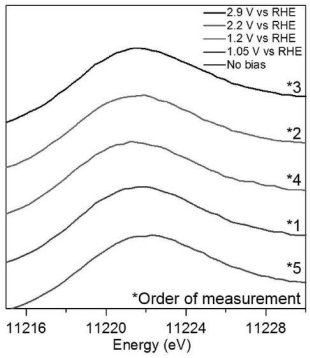
【図１３】



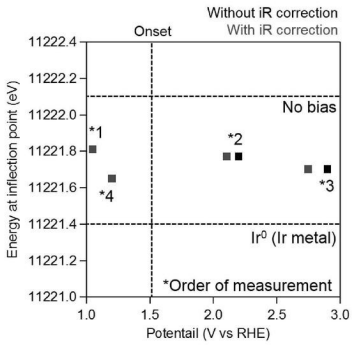
【図１４】



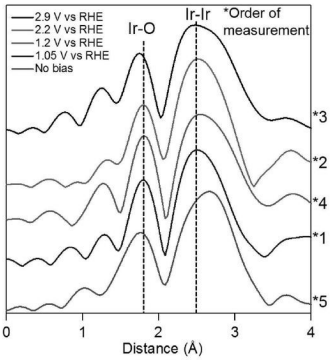
【図１５】



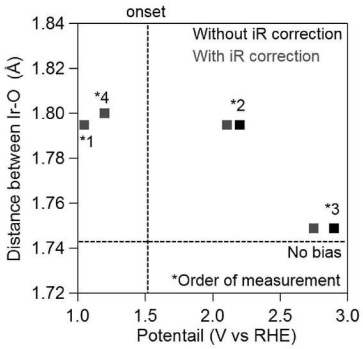
【図１６】



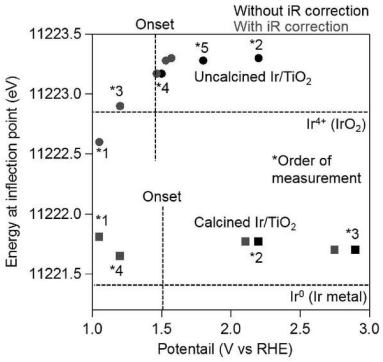
【図１７】



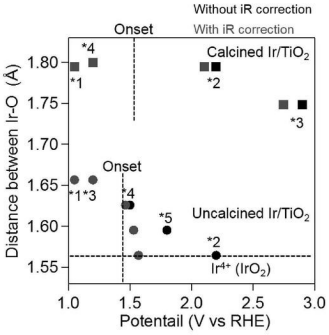
【図１８】



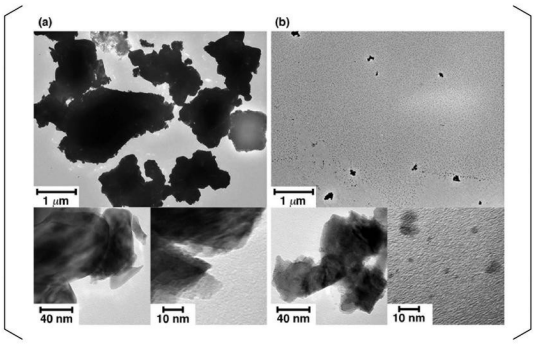
【図１９】



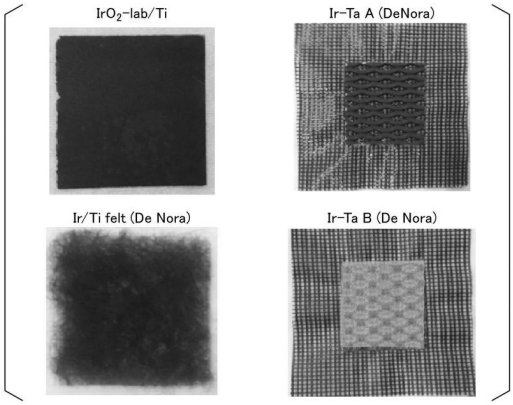
【図２０】



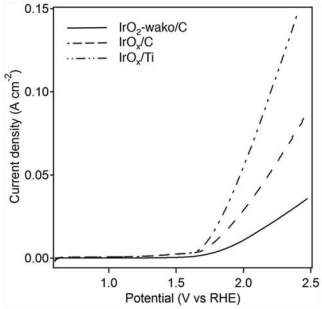
【図２１】



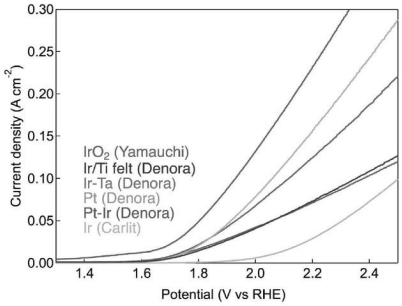
【図２２】



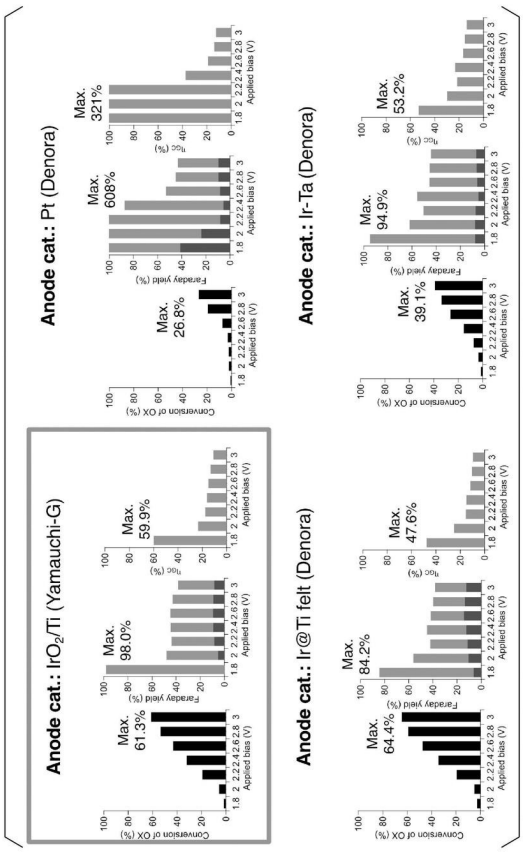
【図２３】



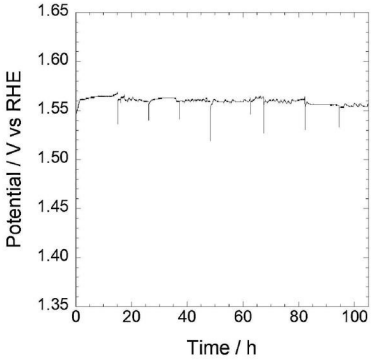
【図２４】



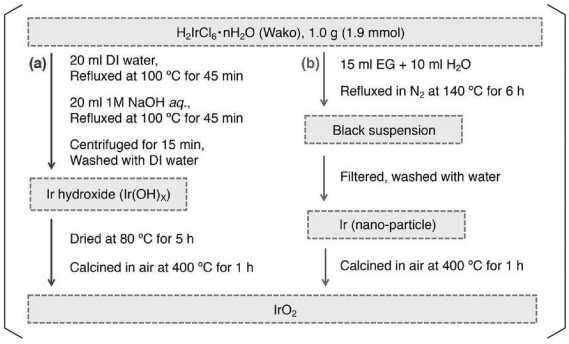
【図２５】



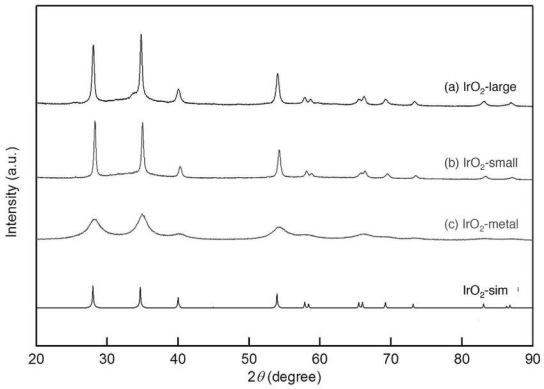
【図２６】



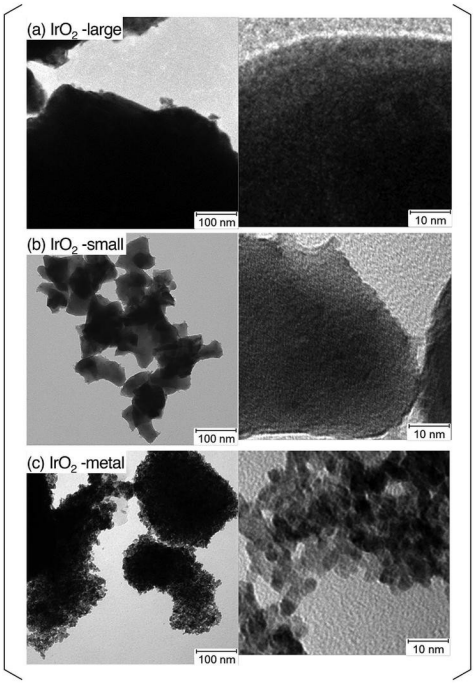
【図２７】



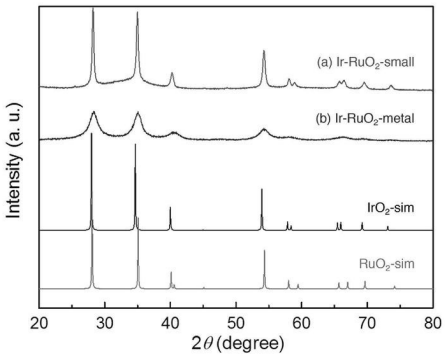
【図２８】



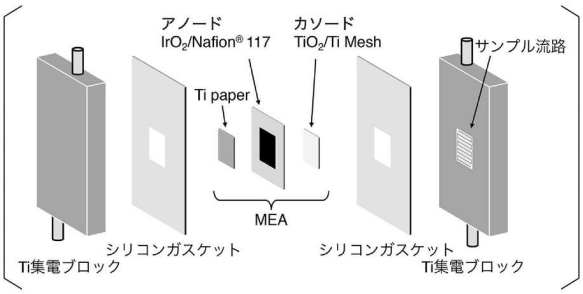
【図２９】



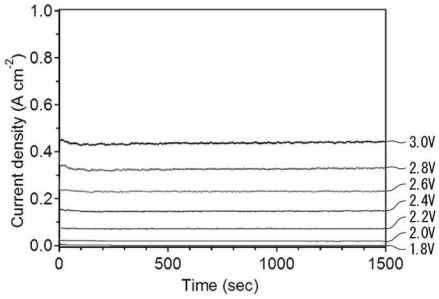
【図３０】



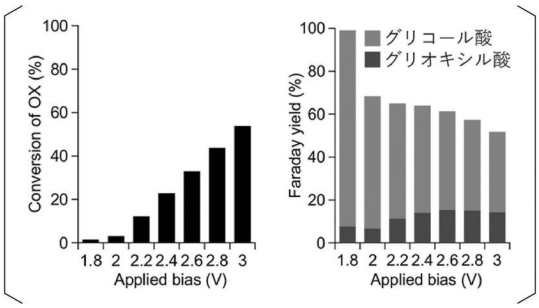
【図３１】



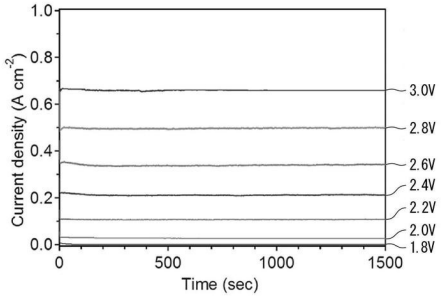
【図３２】



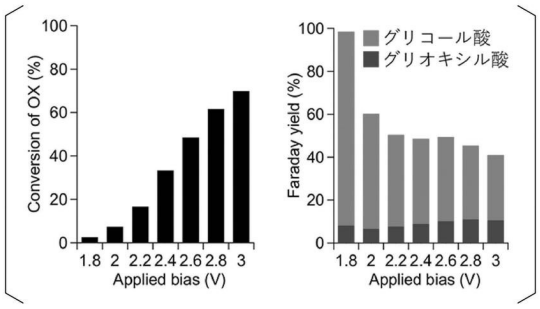
【図３３】



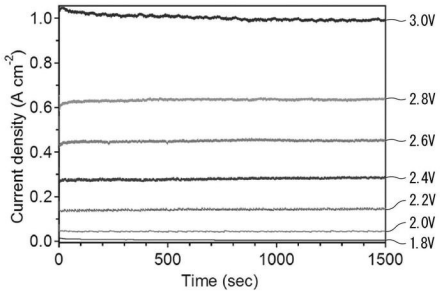
【図３４】



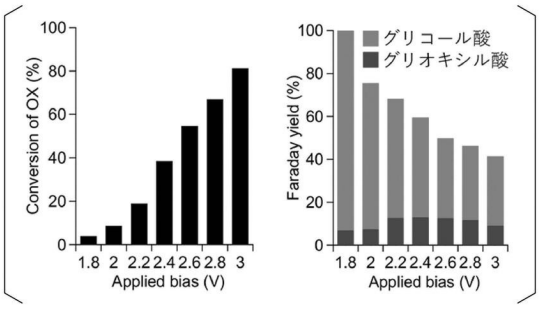
【図３５】



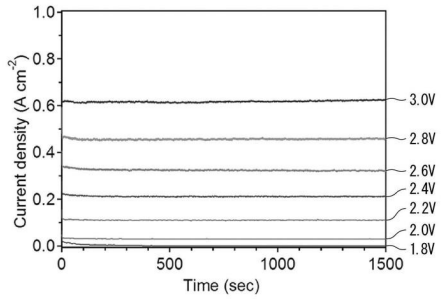
【図３６】



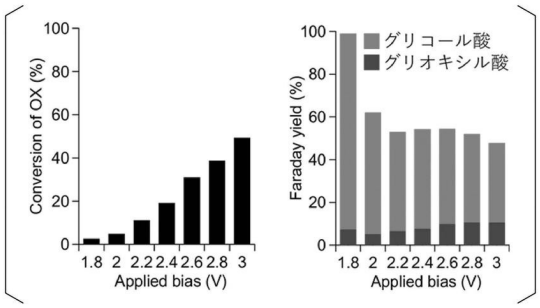
【図３７】



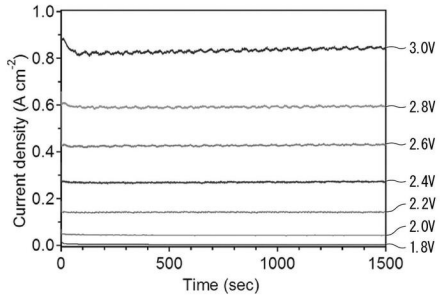
【図３８】



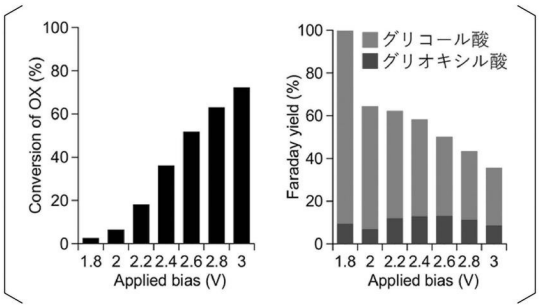
【図３９】



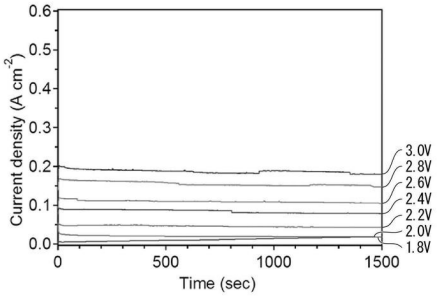
【図４０】



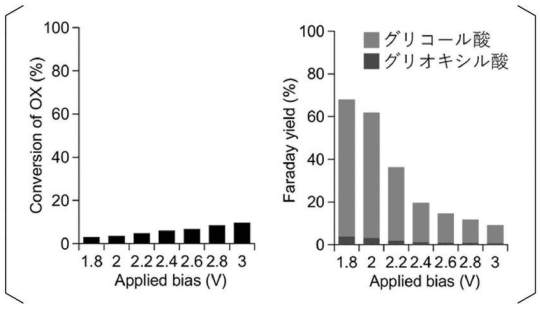
【図４１】



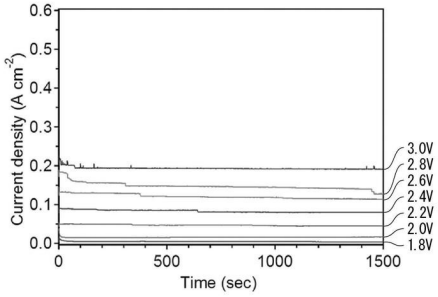
【図４２】



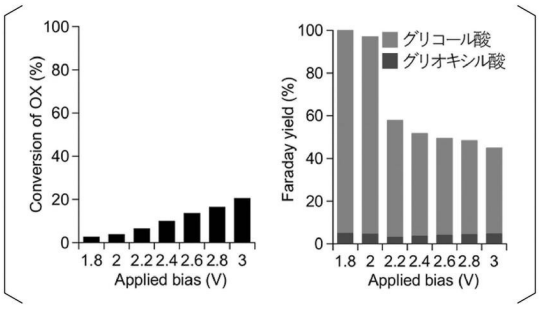
【図４３】



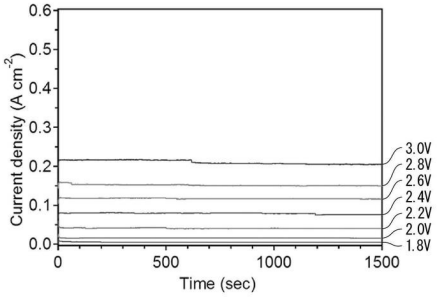
【図４４】



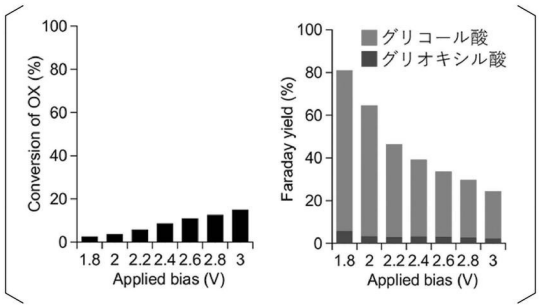
【図４５】



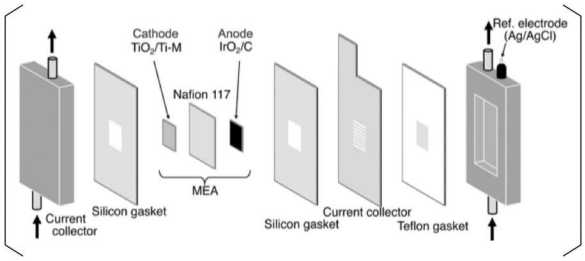
【図４６】



【図４７】



【図４８】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
Ｃ２５Ｂ	9/23	(2021.01)	Ｃ２５Ｂ	11/081
Ｃ２５Ｂ	3/25	(2021.01)	Ｃ２５Ｂ	11/067
Ｃ２５Ｂ	3/07	(2021.01)	Ｃ２５Ｂ	9/23
Ｃ２５Ｂ	11/054	(2021.01)	Ｃ２５Ｂ	3/25
Ｃ２５Ｂ	9/00	(2021.01)	Ｃ２５Ｂ	3/07
			Ｃ２５Ｂ	11/054
			Ｃ２５Ｂ	9/00 G

(72)発明者　中嶋　直敏
福岡県福岡市西区元岡７４４　国立大学法人九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所内
(72)発明者　北野　翔
福岡県福岡市西区元岡７４４　国立大学法人九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所内
(72)発明者　程　俊芳
福岡県福岡市西区元岡７４４　国立大学法人九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所内
(72)発明者　福嶋　貴
福岡県福岡市西区元岡７４４　国立大学法人九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所内
(72)発明者　東　学
福岡県福岡市西区元岡７４４　国立大学法人九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所内

審査官　磯部　香

(56)参考文献　中国特許出願公開第１０２３０２９３２（ＣＮ，Ａ）
特表２０１３－５０２６８２（ＪＰ，Ａ）
特表２０１７－５３３０８４（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００７／００９５６５７（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１４－５３０２９２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１７／０２３３８７９（ＵＳ，Ａ１）
特表２００７－５０７６１２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１５４７４３（ＷＯ，Ａ１）
特表２００７－５１４５２０（ＪＰ，Ａ）
HU, C. et al., Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors: effects of, Electrochimica Acta, 2000年, Vol.45, p.2685-2696, ISSN 0013-4686, 特に"Abstract"欄, "2. Experimental"欄
REIER, T. et al., Electrocatalytic Oxygen Evolution on Iridium Oxide: Uncovering Catalyst-Substrate Interactions and A, Journal of The Electrochemical Society, 2014年, Vol. 161, No.9, p.F876-F882, ISSN 0013-4651, 特にアブストラクト欄, "Experimental"欄, "Results and Discussion"欄中の"Structural ch

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