

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月22日(22.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/113019 A1

(51) 国際特許分類:

<i>B01J 35/02</i> (2006.01)	<i>C25B 1/55</i> (2021.01)
<i>B01J 27/045</i> (2006.01)	<i>C25B 9/00</i> (2021.01)
<i>B01J 37/06</i> (2006.01)	<i>C25B 9/50</i> (2021.01)
<i>B01J 37/08</i> (2006.01)	<i>C25B 11/049</i> (2021.01)
<i>C01B 3/04</i> (2006.01)	<i>C25B 11/052</i> (2021.01)
<i>C01B 13/02</i> (2006.01)	<i>C25B 11/077</i> (2021.01)
<i>C01G 23/00</i> (2006.01)	<i>C25B 11/087</i> (2021.01)
<i>C25B 1/04</i> (2021.01)	<i>C25B 11/093</i> (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046448

(22) 国際出願日: 2022年12月16日(16.12.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-204414	2021年12月16日(16.12.2021) JP
特願 2022-199802	2022年12月14日(14.12.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人信州大学(SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP). 人工光合成化学プロセ

ス技術研究組合(JAPAN TECHNOLOGICAL RESEARCH ASSOCIATION OF ARTIFICIAL PHOTOSYNTHETIC CHEMICAL PROCESS) [JP/JP]; 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目11番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田 紘章(YOSHIDA, Hiroaki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 堤内出(TSUTSUMINAL, Susumu); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 仮屋 伸子(KARIYA, Nobuko); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 堂免 一成(DOMEN, Kazunari); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 久富 隆史(HISATOMI, Takashi); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 林 励華(LIN, Lihua); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 陶 晓萍(TAO, Xiaoping); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 梁 希壮(LIANG, Xizhuang); 〒3808553 長

(54) Title: PHOTOCATALYST PRODUCTION METHOD, AND HYDROGEN AND OXYGEN PRODUCTION METHOD USING SAID PHOTOCATALYST

(54) 発明の名称: 光触媒の製造方法と、この光触媒を用いた水素及び酸素の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a photocatalyst that, with a YTOS composition or a composition in which the yttrium in YTOS is substituted with another element, has markedly improved water splitting ability. Provided is a production method for a photocatalyst having a composition represented by general formula (I), said production method being characterized by comprising a step for mixing, with a raw material for the photocatalyst and at a mass ratio of 0.01-50 times with respect to the raw material, a flux component comprising one or more of an iodide and/or a chloride of one or more elements selected from among Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, and Ba, and performing firing at 450-1,050°C. $M_aTi_bO_cS_d \dots$ (I) (where M is one element or a combination of two or more elements selected from among Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y, $a=1.7-2.3$, $b=2$, $c=4.7-5.3$, and $d=1.7-2.3$.)

(57) 要約: YTOS、或いはYTOSのイットリウム元素を他の元素に置き換えた組成において、水分解能力を著しく高めた光触媒を提供する。下記一般式(I)で示される組成の光触媒の製造方法であって、該光触媒の原料に対して、Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる1種又は2種以上の塩化物及び／又はヨウ化物の1種又は2種以上よりなるフラックス成分を0.01～50倍の質量比で混合し、450～1050℃で焼成する工程を含むことを特徴とする光触媒の製造方法。 $M_aTi_bO_cS_d \dots$ (I) (ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a=1.7 \sim 2.3$ 、 $b=2$ 、 $c=4.7 \sim 5.3$ 、 $d=1.7 \sim 2.3$ の数である。)

野県長野市若里四丁目 1 7 番 1 号 国立大学
法人信州大学工学部内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 H A R A K E N Z
O W O R L D P A T E N T & T
R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD
PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府
大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大
和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

光触媒の製造方法と、この光触媒を用いた水素及び酸素の製造方法

技術分野

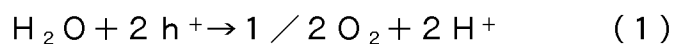
[0001] 本発明は、光触媒の製造方法と、この光触媒を用いた水素及び酸素の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 再生可能エネルギーとして太陽エネルギーを利用した高性能な光エネルギー変換システムの開発は、地球温暖化の抑制、および枯渇しつつある化石資源依存からの脱却を目指す観点から、近年になって急激にその重要性が増している。中でも、太陽エネルギーを用いて水を分解し水素を製造する技術は、現行の石油精製、アンモニア、メタノールの原料供給技術としてのみならず、燃料電池のエネルギーキャリアとして活用できる技術となり、その技術開発に対する社会的要請が益々高まっている。

[0003] 光触媒による水分解反応は、古くから広く研究されている。

光触媒粒子上での酸性水溶液中における水の分解反応は、次のように推定されている。



[0004] このような反応を起こす光触媒としては、例えば特許文献1に示す $\text{Y}_2\text{T i}_2\text{O}_5\text{S}_2$ （以下「Y T O S」と略記する場合がある。）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2020-138188号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、Y T O Sのイットリウム元素を他の元素に置き換えた場合

、水分解能力は極めて低く、検討の対象にならないという問題があった。このため、従来、Y T O S のイットリウム元素を他の元素に置き換えることにより、吸収波長の制御や各種特性、例えば水分解性能、耐久性、強度などを改良しようという試みは殆ど検討されていなかった。

[0007] 本発明は、Y T O S、或いはY T O S のイットリウム元素を他の元素に置き換えた組成において、水分解能力を著しく高めた光触媒を提供することを課題とする。

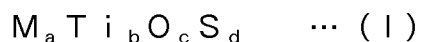
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、Yを含むランタノイド元素に関しては、特定の元素の塩化物又はヨウ化物をフラックス成分として添加して焼成することにより、同一組成において光触媒活性に優れた新規光触媒が得られること、そしてこの光触媒を用いれば、水素及び酸素をより効率的に製造できることを見出し、本発明に到達した。

[0009] 即ち、本発明は以下を要旨とする。

[0010] 本発明の一態様に係る光触媒の製造方法は、下記の一般式（I）で示される組成の光触媒の製造方法であって、

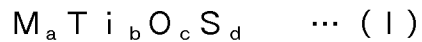
該光触媒の原料に対して、L i、N a、K、R b、M g、C a、S r、及びB aから選ばれる1種又は2種以上の塩化物及び／又はヨウ化物の1種又は2種以上よりなるフラックス成分を0.01～50倍の質量比で混合し、450～1050℃で焼成する工程を含むことを特徴とする光触媒の製造方法。



（ただし、MはP r、N d、P m、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a = 1.7 \sim 2.3$ 、 $b = 2$ 、 $c = 4.7 \sim 5.3$ 、 $d = 1.7 \sim 2.3$ の数である。）

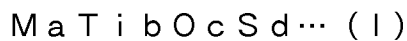
[0011] また、本発明の一態様に係る光触媒は、下記の一般式（I）で示される組成の光触媒であって、10体積％濃度のメタノール水溶液または20mmol

I/LのNa₂S-Na₂SO₃緩衝水溶液において、300Wキセノンランプ(λ>420nm)で光照射することにより、一時間に100μmol以上の水素を生成することを特徴とする光触媒。



(ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、a=1.7~2.3、b=2、c=4.7~5.3、d=1.7~2.3の数である。)

[0012] また、本発明の一態様に係る光触媒は、下記の一般式(I)で示される組成の光触媒であって、XPS測定により得られるTiに対するSの表面元素組成比(S/Ti)が0.50~1.08の範囲にあることを特徴とする光触媒。



(ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、a=1.7~2.3、b=2、c=4.7~5.3、d=1.7~2.3の数である。)

[0013] 本発明によれば、YTOS、或いはYTOSのイットリウム元素を他の元素に置き換えた組成において、水分解能力を著しく高めた光触媒が提供される。

本発明による光触媒を用いて、水を効率的に全分解して水素と酸素を製造することができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、YTOS、或いはYTOSのイットリウム元素を他の元素に置き換えた組成において、水分解能力を著しく高めた光触媒が提供される。

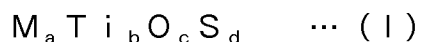
本発明による光触媒を用いて、水を効率的に全分解して水素と酸素を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。

[0016] 本発明の光触媒の製造方法は、下記の一般式（Ⅰ）で示される組成の光触媒の製造方法であって、該光触媒の原料に対して、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、及び Ba から選ばれる１種又は２種以上の塩化物及び／又はヨウ化物の１種又は２種以上よりなるフラックス成分を $0.01 \sim 50$ 倍の質量比で混合し、 $450 \sim 1050^\circ\text{C}$ で焼成する工程を含むことを特徴とする。

また、本発明の光触媒は、下記の一般式（Ⅰ）で示される組成の光触媒であって、 10 体積％濃度のメタノール水溶液または 20 mmol/L の $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ 緩衝水溶液において、 300 W キセノンランプ（ $\lambda > 420\text{ nm}$ ）で光照射することにより、一時間に $100\text{ }\mu\text{mol}$ 以上の水素を生成することを特徴とする。



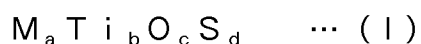
（ただし、 M は Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 及び Y から選ばれる１種又は２種以上を組み合わせたものであり、 $a = 1.7 \sim 2.3$ 、 $b = 2$ 、 $c = 4.7 \sim 5.3$ 、 $d = 1.7 \sim 2.3$ の数である。）

[0017] 本発明の光触媒は、通常、本発明の光触媒の製造方法により製造される。

以下において、本発明の光触媒の製造方法により製造される光触媒を含めて、本発明の光触媒を「本発明の光触媒」と称す。

[0018] [光触媒の組成]

本発明の光触媒は、下記一般式（Ⅰ）で示される組成の光触媒である。



(ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a = 1.7 \sim 2.3$ 、 $b = 2$ 、 $c = 4.7 \sim 5.3$ 、 $d = 1.7 \sim 2.3$ の数である。)

[0019] すなわち基準としてTiのモル数bを2と置いたときに、それぞれのモル比が $a = 1.7 \sim 2.3$ 、 $c = 4.7 \sim 5.3$ 、 $d = 1.7 \sim 2.3$ となるものである。

a、c、dは、Tiのモル数 $b = 2$ に対して、 $a = 1.8 \sim 2.2$ 、 $c = 4.8 \sim 5.2$ 、 $d = 1.8 \sim 2.2$ であることが好ましく、 $a = 1.85 \sim 2.15$ 、 $c = 4.85 \sim 5.15$ 、 $d = 1.85 \sim 2.15$ であることがより好ましい。

[0020] 式(1)中のMは、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上である。Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tmはランタノイド(Ln)元素であるが、これらのLn元素及びY元素は $M_2Ti_2O_5S_2$ の構造中において、Ti、O、Sからなる混成軌道への電子的な影響が弱く、またランタノイド元素であれば最外殻電子が変わらず内側の4f軌道の電子数のみが変わることから、Ln元素が構造中に入ることによる影響が小さい。上記の理由からいずれのLn元素を使用した場合でもほぼ同程度の光触媒活性を期待できる。よってこれらのLn元素は本発明における元素をいずれも適用可能だと考えられるが、加えて得られる結晶粒子が小粒径となりやすく、光触媒の表面積が確保されやすい観点から、好ましくはGd、Sm、Er、Dy、Y、Nd、Ho等の1種又は2種以上であり、より好ましくはGd、Sm、Er、Dy、Yである。

[0021] [光触媒の製造方法]

本発明の光触媒は、M源、Ti源、O源、S源となる原料を前記式(1)を満たすように秤量して十分混合し、得られた混合物(光触媒原料)に特定のフラックス成分を所定の割合で混合し、所定の温度で焼成することにより

製造することができる。

[0022] M源としては、 M_2O_3 、 M_2O_2S 、 M_2S_3 、M、 $MC l_3$ 等の1種又は2種以上を用いることができる。ここで、 M_2O_3 、 M_2O_2S はO源ともなる。また、 M_2S_3 、 M_2O_2S はS源ともなる。

即ち、例えば、M源のうちY源としては、 Y_2O_3 、 Y_2O_2S 、 Y_2S_3 、Y、 $YC l_3$ 等の1種又は2種以上を用いることができる。ここで、 Y_2O_3 、 Y_2O_2S はO源ともなる。また、 Y_2S_3 、 Y_2O_2S はS源ともなる。

M源のうちGd源としては、 Gd_2O_3 、 Gd_2O_2S 、 Gd_2S_3 、Gd、 $GdC l_3$ 等の1種又は2種以上を用いることができる。ここで、 Gd_2O_3 、 Gd_2O_2S はO源ともなる。また、 Gd_2S_3 、 Gd_2O_2S はS源ともなる。

また、M源のうち、Sm源としては、 Sm_2O_3 、 Sm_2O_2S 、 Sm_2S_3 、Sm、 $SmC l_3$ 等の1種又は2種以上を用いることができる。ここで、 Sm_2O_3 、 Sm_2O_2S はO源ともなる。また、 Sm_2S_3 、 Sm_2O_2S はS源ともなる。

また、M源のうち、Er源としては、 Er_2O_3 、 Er_2O_2S 、 Er_2S_3 、Er、 $ErC l_3$ 等の1種又は2種以上を用いることができる。ここで、 Er_2O_3 、 Er_2O_2S はO源ともなる。また、 Er_2S_3 、 Er_2O_2S はS源ともなる。

また、M源のうち、Dy源としては、 Dy_2O_3 、 Dy_2O_2S 、 Dy_2S_3 、Dy、 $DyC l_3$ 等の1種又は2種以上を用いることができる。ここで、 Dy_2O_3 、 Dy_2O_2S はO源ともなる。また、 Dy_2S_3 、 Dy_2O_2S はS源ともなる。

[0023] Ti源としては、 TiO_2 、 TiS_2 、Ti等の1種又は2種以上を用いることができる。ここで、 TiO_2 はO源ともなる。また、 TiS_2 はS源ともなる。

[0024] O源としては、上記の通り、M源、Ti源を兼ねて用いることが好ましい。

[0025] S源としては、S、 H_2S 等の1種又は2種以上を用いることができる。こ

の際、 H_2S などをガスとして流通して反応させる手法は、本発明の光触媒を製造する上で好ましい態様の一つである。また、上記の通り、 M_2S_3 、 $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 TiS_2 もS源となる。

[0026] これらの光触媒の混合は、空気や微量の水分が混入し、酸化物相などの不純物生成を引き起こすため窒素等の不活性ガス雰囲気下で、露点が -20°C 以下としたグローブボックスなどで行うことが好ましい。

[0027] 本発明においては、このようにして得られる光触媒原料に、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、および Ba の塩化物及び／又はヨウ化物から選ばれる1種類以上のフラックス成分を混合する。

[0028] フラックス成分としては具体的には LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、 BaCl_2 、 LiI 、 NaI 、 KI 、 RbI 、 MgI_2 、 CaI_2 、 SiI_2 、 BaI_2 である。

フラックス成分は、これらの塩化物及び／又はヨウ化物の1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0029] 2種以上のフラックス成分を用いる場合、原料への均一な分散が容易となることから、これらのフラックス成分の2種以上を予め混合したものを光触媒原料に混合することが好ましい。この場合、混合するフラックス成分の組み合わせとしては、塩化物同士、ヨウ化物同士であることが好ましく、 LiCl と CaCl_2 、 LiCl と KCl 、 LiCl と NaCl 、 MgCl_2 と CaCl_2 、 MgCl_2 と SrCl_2 、 MgCl_2 と BaCl_2 、 LiCl と MgCl_2 をモル比で1：0.1～100の割合で混合して得られる混合フラックス成分を用いることも好ましい。

[0030] 光触媒原料へのフラックス成分の混合割合は、光触媒原料に対してフラックス成分の質量比で0.01～50倍とする。

フラックス成分が光触媒原料に対して0.01質量倍よりも少ないと、焼成時に溶融したフラックス成分が光触媒原料全体に行きわたらず、反応が十分に進行しないことから目的とする光触媒の純度が低下し、良好な光触媒活性が得られない。以上より、光触媒原料に対するフラックス成分の混合質量

比は0.01倍以上であり、好ましくは0.1倍以上、より好ましくは0.5倍以上である。一方で、フラックス成分の混合質量比が多い場合、光触媒性能に悪影響はないが、反応容器が一定体積である場合、フラックス成分が多ければ、光触媒原料の封入量が少なくなることから、目的の光触媒が得られる量も少なくなる。このことから、取り扱い上はフラックスの成分混合質量比は50倍以下であり、好ましくは40倍以下、より好ましくは30倍以下である。

[0031] 光触媒原料へのフラックス成分の混合は、光触媒原料の混合と同様空気や微量の水分が混入し、酸化物相などの不純物生成を引き起こすため窒素等の不活性ガス雰囲気下で、露点が -20°C 以下のグローブボックスなどで行うことが好ましい。

[0032] 本発明において、光触媒原料にフラックス成分を混合した後の焼成温度は、 $450\sim1050^{\circ}\text{C}$ で行う。この焼成温度が低すぎると添加したフラックス成分が溶融せず、フラックスとして機能せず、反応が十分に進行しないことから目的とする光触媒の純度が低下し、良好な光触媒活性が得られない。このため焼成温度は 450°C 以上で、好ましくは 500°C 以上、より好ましくは 550°C 以上である。一方で、焼成温度が高すぎると、酸化物不純物相が生成して純度が低下すると共に、光触媒の粒子が成長し粗大化することで、粒子の表面積が低下し、光触媒反応に用いる粒子表面が減ることで、光触媒活性の低下が起こる。このため、焼成温度は 1050°C 以下であり、好ましくは 1000°C 以下、より好ましくは 980°C 以下である。

[0033] 焼成時間は焼成温度によっても異なるが、短か過ぎると不純物相が生成し、目的とする光触媒の純度が低下することから、光触媒活性の向上を十分に図ることができないおそれがあり、一方で長過ぎると、光触媒の粒子が成長し粗大化することで、粒子の表面積が低下し、光触媒反応に用いる粒子表面が減ることで、光触媒活性の向上を十分に図ることができないおそれがある。このことから、焼成時間は0.05時間以上、特に0.5時間以上で、500時間以下、特に300時間以下であることが好ましい。

[0034] より好ましい焼成条件は、 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ の焼成温度で、 $1\sim 200$ 時間、特に $3\sim 100$ 時間である。

[0035] 焼成雰囲気については特に制限はないが、副反応防止の観点から真空中で行うことが好ましい。

[0036] 焼成により得られた光触媒は、必要に応じて過剰硫黄分を酸化処理して除去するために、空気中にて $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度で $0.1\sim 3$ 時間程度加熱する熱処理を行ってもよい。この熱処理後は水洗して硫黄酸化物を除去し、光触媒を固液分離することが好ましい。

[0037] また、得られた光触媒は、必要に応じて $20\sim 80$ 質量％程度の硫酸、硝酸、王水等の酸に接触させる酸処理を行ってもよく、酸処理を行うことで、光触媒粒子表面の不純物を除去することができる。

[0038] また、得られた光触媒は、必要に応じて粉砕、分級等の整粒処理を行ってもよい。

粉砕後の粒径としては、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}$ 以上とすることにより取り扱いが容易になるために好ましい。一方、当該粒径を $20\mu\text{m}$ 以下とすることにより、触媒の表面積が増加し、触媒活性が向上するために好ましい。この粒径は、例えばSEMで写真を撮影し、無作為に粒子を 50 個程度選んで直径を測定し、その平均値から算出されるものである。粉砕後の粒子が球形から大きく外れている場合には、写真より粒子径を面積相当径で測定し、算出してもよい。

[0039] 更に、得られた光触媒は、必要に応じて助触媒含有溶液中に懸濁してMW（マイクロウェーブ）処理を行ってもよく、MW処理を行うことで後述の評価用光触媒を短時間で調製することができる場合がある。MW処理としては、例えばAnton Paar社製「Microwave synthesis Reactor Monowave 300」などを使用し、推奨条件を適宜選んで実施すればよい。

[0040] このようにして製造される本発明の光触媒は、光触媒活性に優れ、後掲の実施例の結果からも明らかなように、 10 体積％濃度のメタノール水溶液ま

たは 20 mmol/L の $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ 緩衝水溶液において、 300 W のキセノンランプ ($\lambda > 420\text{ nm}$) で光照射することにより、一時間に $100\text{ }\mu\text{mol}$ 以上、好ましくは $105\text{ }\mu\text{mol}$ 以上、より好ましくは $120\text{ }\mu\text{mol}$ 以上の水素を生成することができるものであり、どちらかの方法でこの水素発生量を満たせばよいが、より好ましくは 10 体積%濃度のメタノール水溶液で満たせることである。

[0041] [用途]

本発明の光触媒は、水分解用光触媒として有効であり、特に高い光触媒活性を示し、単独の電極で、つまり対極が不要で水の全分解が可能な光触媒として水の全分解を行うことができる。

[0042] [水素及び酸素の製造方法及び製造装置]

本発明の水素及び酸素の製造方法及び製造装置は、本発明の光触媒を用いて、犠牲試薬を用いることなく水素と酸素とを発生させることを特徴とする。また、本発明の光触媒を用いることにより、水素と酸素とを同一の電極上で発生させることもできる。尚、本発明においては、基材上に本発明の光触媒を含む光触媒層を設けた積層体、あるいは本発明の光触媒を含む複合体を電極と称する。

[0043] 本発明の光触媒は、そのみで十分な光触媒活性を示すが、好ましくは助触媒と共に使用される。

[0044] 助触媒としては、酸化反応助触媒（酸素発生側）および還元反応助触媒（水素発生側）があり、これらの一方又は双方を YTMOs に担持して用いることが好ましい。酸化反応助触媒としては、周期表第 $2 \sim 14$ 族の金属、該金属の金属間化合物、合金、または、これらの酸化物、複合酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物、あるいは、これらの混合物のいずれかを用いることが好ましい。ここで、「金属間化合物」とは、 2 種以上の金属元素から形成される化合物であり、金属間化合物を構成する成分原子比は必ずしも化学量論比でなく、広い組成範囲をもつものをいう。「これらの酸化物、複合酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物」とは、周期表第 $2 \sim 1$

4 族の金属、該金属の金属間化合物、または、合金の酸化物、複合酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物をいう。「これらの混合物」とは、以上例示した化合物のいずれか二以上の混合物をいう。

[0045] 酸化反応助触媒としては、好ましくは、Mg、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Ce、Ta、W、Ir、Pt または Pb の金属、これらの酸化物または複合酸化物であり、より好ましくは、Mn、Co、Ni、Ru、Rh、Ir の金属、これらの酸化物または複合酸化物であり、さらに好ましくは、Ir、MnO、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、CoO、Co₃O₄、NiCo₂O₄、RuO₂、Rh₂O₃、IrO₂ である。

[0046] 還元反応助触媒としては、周期表第3～13族の金属、該金属の金属間化合物、合金、または、これらの酸化物、複合酸化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物、炭化物、窒化物、あるいは、これらの混合物のいずれかを用いることが好ましい。ここで、「金属間化合物」は上記と同様であり、「これらの酸化物、複合酸化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物、炭化物、窒化物」とは、周期表第3～13族の金属、該金属の金属間化合物、合金の酸化物、複合酸化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物、炭化物または窒化物をいう。「これらの混合物」とは、以上例示した化合物のいずれか二以上の混合物をいう。

[0047] 還元反応助触媒としては、好ましくは、Pt、Pd、Rh、Ru、Ni、Au、Fe、NiO、RuO₂、IrO₂、Rh₂O₃、および、Cr-Rh 複合酸化物、コアシェル型 Rh/Cr₂O₃、Pt/Cr₂O₃ 等を挙げることができる。

[0048] 上記した助触媒の担持量としては、酸化反応助触媒の金属担持量は、特に限定されないが、YTMOs を基準（100質量%）として、通常0.01質量%以上、5質量%以下、好ましくは上限が4質量%以下、より好ましくは上限が3質量%以下、下限が0.05質量%以上である。還元反応助触媒の金属担持量は、特に限定されないが、YTMOs を基準（100質量%）として、通常0.01質量%以上、20質量%以下、好ましくは上限が15

質量%以下、より好ましくは上限が10質量%以下である。

ここでいう「金属担持量」とは、担持させた助触媒中の金属元素が占める量をいう。

[0049] 本発明の光触媒を実際に水の分解に使用する場合における光触媒の形態については特に限定されるものではなく、水中に光触媒粒子を分散させる形態、光触媒粒子を固めて成形体として当該成形体を水中に設置する形態、基材上に光触媒層を設けて積層体とし当該積層体を水中に設置する形態、集電体上に光触媒を固定化して光水分解反応用電極とし対極とともに水中に設置する形態等が挙げられる。特に、光水分解反応を大規模にて行う場合、バイアスを付与して水分解反応を促進できる観点から、光水分解反応用電極とする。また、別の態様としては、本発明の光触媒が本触媒単独で水の全分解が可能であることを利用し、バイアスを付与することなく、基材上に本発明の光触媒を含む光触媒層を設けた積層体、あるいは本発明の光触媒を含む複合体を、水中に設置することもできる。この態様により、加工や取り扱いの容易さ、メンテナンスの容易さ、それに広い面積を使用する人工光合成装置などとして使用したときのコストを抑えることができ、工業的に優位な水分解装置、酸素発生装置、水素発生装置、あるいは人工光合成システムを得ることができる。

[0050] 光水分解反応用電極は公知の方法により作製可能である。例えば、いわゆる粒子転写法 (Chem. Sci., 2013, 4, 1120-1124) によって容易に作製可能である。ここで粒子転写法においては、以下の手順で光水分解反応用電極を製造するのが一般的である。すなわち、ガラス等の第1の基材上に光触媒粒子を載せて、光触媒層と第1の基材層との積層体を得る。得られた積層体の光触媒層表面に蒸着等によって導電層 (集電体) を設ける。ここで、光触媒層の導電層側表層にある光触媒粒子が導電層に固定化される。その後、導電層表面に第2の基材を接着し、第1の基材層から導電層及び光触媒層を剥がす。光触媒粒子の一部は導電層の表面に固定化されているので、導電層とともに剥がされ、結果として、光触媒層と導電層と第2の基

材層とを有する光水分解反応用電極を得ることができる。

或いは、その他の手法として、光触媒粒子が分散されたスラリーを集電体の表面に塗布して乾燥させることで、光水分解反応用電極を得てもよいし、光触媒粒子と集電体とを加圧成形等して一体化することで光水分解反応用電極を得てもよい。また、光触媒粒子が分散されたスラリー中に集電体を浸漬し、電圧を印可して光触媒粒子を電気泳動により集電体上に集積してもよい。

或いは、助触媒の担持を後工程で行うような形態であってもよい。例えば、上記した粒子転写法において、光触媒粒子ではなく光半導体粒子を用いて、同様の方法で光半導体層と導電層と第2の基材層とを有する積層体を得て、その後、光半導体層の表面に助触媒としての酸化物粒子を担持させることで、光水分解反応用電極を得てもよい。

[0051] 本発明の光触媒、或いは、上記した光水分解反応用電極を、水又は電解質水溶液に浸漬し、当該光触媒又は光水分解反応用電極に光を照射して光水分解を行うことで、水素及び／又は酸素を製造することができる。

[0052] 例えば、上述のように導電体で構成される集電体上に光触媒を固定化して光水分解反応用電極を得る一方、対極として水素生成触媒を担持した導電体を使用し、液体状又は気体状の水を供給しながら光を照射し、水分解反応を進行させる。必要に応じて電極間に電位差を設けることで、水分解反応を促進することができる。或いは、対極として水素生成触媒を担持した光半導体を使用してもよい。この場合、光半導体としては水素生成反応を触媒する公知の光半導体を用いることができる。

[0053] 一方、絶縁基材上に光触媒粒子を固定化した固定化物に、又は、光触媒粒子を加圧成形等した成形体に、水を供給しながら光を照射して水分解反応を進行させてもよい。或いは、光触媒粒子を水又は電解質水溶液に分散させて、ここに光を照射して水分解反応を進行させてもよい。この場合、必要に応じて攪拌することで、反応を促進することができる。

本発明の光触媒は、これ単独で水の全分解をすることができるため、酸素

発生用電極と水素発生用電極をつなぐことは必要なく、光触媒を水中に載置し、そこに水を供給する手段と、水素及び／又は酸素を取り出す手段があれば水素と酸素を製造することができる。

これにより構造が簡易になると同時に、酸素発生電極と水素発生電極を並列に並べることに比べ、半分の面積で稼働させることも可能である。発生した水素と酸素は、例えばゼオライト膜等を用いて水素と酸素に分離することができる。

[0054] 水素及び／又は酸素の製造時の反応条件については特に限定されるものではないが、例えば反応温度を0℃以上200℃以下とし、反応圧力を2 MPa (G) 以下とする。

照射光は650 nm以下の波長を有する可視光、又は紫外光である。照射光の光源としては太陽や、キセノンランプ、メタルハライドランプ等の太陽光近似光を照射可能なランプ、水銀ランプ、LED等が挙げられる。

[0055] [まとめ]

以上に説明した通り、本発明は、以下を要旨とする。

[0056] [1] 下記の一般式(1)で示される組成の光触媒の製造方法であって、
該光触媒の原料に対して、Li、Na、K、Rb、Mg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる1種又は2種以上の塩化物及び／又はヨウ化物の1種又は2種以上よりなるフラックス成分を0.01～50倍の質量比で混合し、450～1050℃で焼成する工程を含むことを特徴とする光触媒の製造方法。



(ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、
a=1.7～2.3、b=2、c=4.7～5.3、d=1.7～2.3の数である。)

[0057] [2] 前記焼成後に酸洗浄する[1]に記載の光触媒の製造方法。

[0058] [3] 前記光触媒が、水の全分解に使用される光触媒である[1]又は[

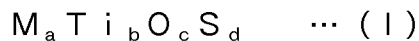
2] に記載の光触媒の製造方法。

[0059] [4] [1] ～ [3] の何れかに記載の光触媒の製造方法により製造された光触媒を固定化した固定化物、又は、成形した成形体、を用いて水素と酸素を発生させる水素及び酸素の製造方法。

[0060] [5] [1] ～ [3] の何れかに記載の光触媒の製造方法により製造された光触媒を用いる電極の作製方法。

[0061] [6] [5] に記載の電極の作製方法により作製された電極により水素及び／又は酸素を発生させる水素及び酸素の製造方法。

[0062] [7] 下記の一般式 (1) で示される組成の光触媒であって、10体積％濃度のメタノール水溶液または20mmol/Lの $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ 緩衝水溶液において、300Wキセノンランプ ($\lambda > 420\text{nm}$) で光照射することにより、一時間に100 μmol 以上の水素を生成することを特徴とする光触媒。



(ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a=1.7\sim 2.3$ 、 $b=2$ 、 $c=4.7\sim 5.3$ 、 $d=1.7\sim 2.3$ の数である。)

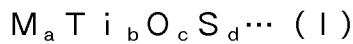
[0063] [8] 前記光触媒が、水の全分解に使用される光触媒である[7]に記載の光触媒。

[0064] [9] [7] 又は[8]に記載の光触媒を固定化した固定化物、又は、成形した成形体、を用いて水素と酸素を発生させる水素及び酸素の製造装置。

[0065] [10] [7] 又は[8]に記載の光触媒を用いて作製された電極。

[0066] [11] [10]に記載の電極により水素及び／又は酸素を発生させる水素及び酸素の製造装置。

[0067] [12] 下記の一般式 (1) で示される組成の光触媒であって、XPS測定により得られるTiに対するSの表面元素組成比 (S/Ti) が0.50～1.08の範囲にあることを特徴とする光触媒。



(ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a = 1.7 \sim 2.3$ 、 $b = 2$ 、 $c = 4.7 \sim 5.3$ 、 $d = 1.7 \sim 2.3$ の数である。)

[0068] [13] 前記XPS測定により得られるTiに対するSの表面元素組成比(S/Ti)が0.50～0.95である[12]に記載の光触媒。

[0069] [14] 前記XPS測定により得られるTiに対するSの表面元素組成比(S/Ti)が0.80～0.95である[12]又は[13]に記載の光触媒。

[0070] [15] 前記光触媒が、水の全分解に使用される光触媒である[12]～[14]の何れかに記載の光触媒。

[0071] [16] [12]～[14]の何れかに記載の光触媒を固定化した固定化物、又は、成形した成形体、を用いて水素と酸素を発生させる水素及び酸素の製造装置。

[0072] [17] [12]～[14]の何れかに記載の光触媒を用いて作製された電極。

[0073] [18] [17]に記載の電極により水素及び／又は酸素を発生させる水素及び酸素の製造装置。

[0074] 以上のように、本発明によれば、本発明の光触媒を用いることで、光水分解反応により水素及び／又は酸素を効率的に製造することができる。

よって、本発明によれば、国連が提唱する持続可能な開発目標(SDGs)、例えば目標7「エネルギーをみんなに、そしてクリーンに」、の達成への貢献が期待される。

実施例

[0075] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限

の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0076] [評価用光触媒の合成環境]

評価用光触媒の原料及び添加フラックスの一部では空気中の水分を吸着する性質があり、これにより焼成工程において封管容器が破裂し、目的の評価用光触媒が得られないことがある。以下の実施例では、上記の微量水分の混入を防ぐために、評価用光触媒の原料及び添加フラックスは窒素雰囲気下で露点 -60°C 以下のグローブボックス中に保存、混合調製を行い、反応容器（石英製）に封じ込めた上で、焼成することで、目的とする評価用光触媒を調製した。

[0077] [評価用光触媒の活性化処理と光触媒活性の評価]

以下の実施例及び比較例で合成した光触媒粉末は、活性化処理1, 2のいずれか、水素生成助触媒担持処理1～4のいずれかを経て水素生成評価試験1又は2を行った。各工程の詳細を以下に示す。

[0078] [活性化処理]

<活性化処理1>

各光触媒について、触媒活性を促進させる処理として、空气中酸化処理を行った。

空气中酸化処理では、空气中 200°C にて1時間熱処理することで過剰硫黄分を酸化処理し、水洗処理により除去を行った。

[0079] <活性化処理2>

各光触媒について、触媒活性を促進させる処理として、空气中酸化処理及び酸洗浄処理を行った。

空气中酸化処理では、空气中 200°C にて1時間熱処理することで過剰硫黄分を酸化処理し、水洗処理により除去を行った。

酸洗浄処理では、空气中酸化処理を行ったのち、各粉末 400mg を50重量%濃度の硫酸中で15分間混合洗浄することで粒子表面に付着した不純

物を除去した。

[0080] [水素生成助触媒担持処理]

<水素生成助触媒担持処理 1>

各光触媒粉末を 20 mmol/L の $\text{Na}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{SO}_3$ 緩衝水溶液中にて、 RhCl_3 水溶液を Rh 金属が各光触媒粉末に対して 2 重量%となる濃度で添加し、系内を不活性雰囲気化に保った上で、3 時間の可視光照射を行った。光源は 300 W のキセノンランプ ($\lambda > 420\text{ nm}$) を使用した。反応後、各光触媒粉末は水洗処理により未反応物を除去した。

[0081] <水素生成助触媒担持処理 2>

各光触媒粉末とヘキサクロロ白金 (IV) 酸水溶液を Pt 金属が各光触媒粉末に対して 1 重量%となる濃度で混合し、更に 0.5 mg/mL 濃度の NaBH_4 水溶液を加えたのち水洗を行った。

[0082] <水素生成助触媒担持処理 3>

各光触媒粉末とヘキサクロロ白金 (IV) 酸水溶液を Pt 金属が各光触媒粉末に対して 1 重量%となる濃度で混合し、更に 0.5 mg/mL 濃度の NaBH_4 水溶液を加えたのち水洗を行った。得られた粉末を 10 体積%のメタノール水溶液中にて、 K_2CrO_4 溶液を Cr 金属が各光触媒粉末に対して 0.5 重量%となるよう添加し、系内を不活性雰囲気化に保った上で、2 時間の光照射を行った。光源は 300 W のキセノンランプ ($\lambda > 300\text{ nm}$) を使用した。反応後、各光触媒粉末は水洗処理により未反応物を除去した。

[0083] <水素生成助触媒担持処理 4>

各光触媒粉末と塩化イリジウム水和物を Ir 金属が各光触媒粉末に対して 0.5 重量%となる比率で蒸留水に分散させ、Anton Paar 社製マイクロ波リアクターにて 150°C で 10 分間加熱し、水洗及び濾過により未反応物を除去したのち、得られた粉末に対しヘキサクロロ白金 (IV) 酸水溶液を Pt 金属が各光触媒粉末に対して 1 重量%となる濃度で混合し、エチレングリコール中に分散させ、Anton Paar 社製マイクロ波リアクターにて 150°C で 10 分間加熱し、水洗及び濾過により未反応物を除去した。

。得られた粉末を10体積%のメタノール水溶液中にて、 K_2CrO_4 溶液をCr金属が各光触媒粉末に対して0.5重量%となるよう添加し、系内を不活性雰囲気化に保ったうえで、2時間の光照射を行った。光源は300Wのキセノンランプ($\lambda > 300\text{ nm}$)を使用した。反応後、各光触媒粉末は水洗処理により未反応物を除去した。

[0084] [水素生成評価試験]

<水素生成評価試験1>

調製した水素生成評価用光触媒を用いて光分解反応性能の評価を行った。光分解反応は、真空排気用ポンプ、循環ポンプ、光触媒固定化物を入れるセル、気体採取バルブ、及びガスクロマトグラフ分析装置(GC)を備えた閉鎖系の反応装置で行った。光源は300Wのキセノンランプ($\lambda > 420\text{ nm}$)を使用し、温度上昇を避けるためランプとセルの間にはウォーターフィルタを設け、さらにセルは冷却水を用いて外側から冷却した。評価の際は、あらかじめ反応装置内を数回脱気した後、空気が残っていないことを確認した。真空度は $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 程度とした。その後に光照射を開始し、ガスの生成量を測定した。分析条件はカラム(モレキュラーシーブ5A)、キャリアガス(アルゴン)、温度($50 \sim 70^\circ\text{C}$)とした。試験は水素生成評価用光触媒300mgに対して20mmol/Lの $Na_2S - Na_2SO_3$ 緩衝水溶液150mLをセルに封入し試験を実施した。

[0085] <水素生成評価試験2>

調製した水素生成評価用光触媒を用いて光分解反応性能の評価を行った。光分解反応は、真空排気用ポンプ、循環ポンプ、光触媒固定化物を入れるセル、気体採取バルブ、及びガスクロマトグラフ分析装置(GC)を備えた閉鎖系の反応装置で行った。光源は300Wのキセノンランプ($\lambda > 420\text{ nm}$)を使用し、温度上昇を避けるためランプとセルの間にはウォーターフィルタを設け、さらにセルは冷却水を用いて外側から冷却した。評価の際は、あらかじめ反応装置内を数回脱気した後、空気が残っていないことを確認した。真空度は $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 程度とした。その後に光照射を開始し、ガ

スの生成量を測定した。分析条件はカラム（モレキュラーシーブ5 A）、キャリアガス（アルゴン）、温度（50～70℃）とした。試験は水素生成評価用光触媒300mgに対して10体積%のメタノール水溶液150mLをセルに封入し試験を実施した。

[0086] [純度の評価]

調製した光触媒の純度の評価には下記のX線回折装置を用いて得られた回折図形の相同定を行い、強度比の値から算出した。

<X線回折装置>

装置：R i g a k u社製S m a r t L a b

線源：C u - K α 線

測定範囲：10～90°

[0087] [S/Tiの評価]

調製した光触媒のTiに対するSの表面元素組成比（S/Ti）の評価には下記のX線電子分光（XPS）分析装置を用い、光触媒の深さ方向10nmにて測定したS2sにおける放出光電子強度のピークと、Ti2p3/2における放出光電子強度のピークとの面積比として算出した。

<XPS分析装置>

装置：K R A T O S U L T R A 2

線源：単色化A l - K α 線，出力15kV－225W（15mA）

測定角度：90°（表面より）

エネルギー補正 C1s=284.6eV（CC，CH）

[0088] [光触媒粉末の合成と評価]

<実施例1>

光触媒の原料としてGd₂O₃、Gd₂S₃、TiO₂を1：2：6のモル比で混合し、更に原料の総重量の5重量%のSを混合した原料混合粉（光触媒原料）に、2：1のモル比で混合したLiCl－CaCl₂混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となるように添加し、十分に混合を行った後、石英ガラス中に真空脱気しながら封管を行い、空気と遮断したうえで、

700℃で24時間焼成を行った。得られた試料は目的とする光触媒とフラックス成分が混在していることから、これを十分に水洗除去し、40℃の真空乾燥機で乾燥することで目的の光触媒粉末Aを得た。

光触媒粉末Aに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理1を行い、水素生成評価試験1を行ったところ、 $450\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0089] <実施例2>

実施例1に記載の光触媒粉末Aに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理4を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $2500\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0090] <実施例3>

焼成温度を950℃に変更したこと以外は実施例1と同様に行って、目的の光触媒粉末Bを得た。

光触媒粉末Bに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理1を行い、水素生成評価試験1を行ったところ、 $250\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0091] <実施例4>

焼成温度を550℃に変更したこと以外は実施例1と同様に行って、目的の光触媒粉末Cを得た。

光触媒粉末Cに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理1を行い、水素生成評価試験1を行ったところ、 $280\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0092] <実施例5>

2:1のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で1倍量となるように添加したこと以外は実施例1と同様に行って、目的の光触媒粉末Dを得た。

光触媒粉末Dに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理4を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $2400\mu\text{mol}/\text{h}$

の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0093] <実施例 6>

2 : 1 のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 30 倍量となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 E を得た。

光触媒粉末 E に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $2360 \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0094] <実施例 7>

2 : 1 のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 0.5 倍量となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 F を得た。

光触媒粉末 F に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $1010 \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0095] <実施例 8>

2 : 1 のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 0.05 倍量となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 G を得た。

光触媒粉末 G に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $275 \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0096] <実施例 9>

RbCl フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 H を得た。

光触媒粉末 H に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $640 \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0097] <実施例 10>

1 : 1 のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 I を得た。

光触媒粉末 I に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $535 \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0098] <実施例 11>

1 : 1 のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{NaCl}$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 J を得た。

光触媒粉末 J に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $110 \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0099] <実施例 12>

1 : 1 のモル比で混合した $\text{MgCl}_2-\text{BaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加し、 720°C で焼成したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 K を得た。

光触媒粉末 K に前項記載の活性化処理 1 を行った後、水素生成助触媒担持処理 2 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $480 \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0100] <実施例 13>

1 : 1 のモル比で混合した $\text{MgCl}_2-\text{SrCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加し、 720°C で焼成したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 L を得た。

光触媒粉末 L に前項記載の活性化処理 1 を行った後、水素生成助触媒担持処理 2 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $450 \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0101] <実施例 1 4>

1 : 1 のモル比で混合した $MgCl_2 - CaCl_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加し、720℃で焼成したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 M を得た。

光触媒粉末 M に前項記載の活性化処理 1 を行った後、水素生成助触媒担持処理 2 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $310 \mu mol/h$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0102] <実施例 1 5>

光触媒の原料として Sm_2O_3 、 Sm_2S_3 、 TiO_2 を 1 : 2 : 6 のモル比で混合し、更に原料の総重量の 5 重量%の S を混合した原料混合粉（光触媒原料）に、2 : 1 のモル比で混合した $LiCl - CaCl_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加し、700℃で焼成したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 N を得た。

光触媒粉末 N に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $1980 \mu mol/h$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0103] <実施例 1 6>

光触媒の原料として Er_2O_3 、 Er_2S_3 、 Gd_2O_3 、 Gd_2S_3 、 TiO_2 を 1 : 2 : 1 : 2 : 12 のモル比で混合し、更に原料の総重量の 5 重量%の S を混合した原料混合粉（光触媒原料）に、2 : 1 のモル比で混合した $LiCl - CaCl_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 O を得た。

光触媒粉末 O に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $1070 \mu mol/h$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0104] <実施例 1 7>

光触媒の原料として Dy_2O_3 、 Dy_2S_3 、 TiO_2 を 1 : 2 : 6 のモル比で

混合し、更に原料の総重量の5重量%のSを混合した原料混合粉に、2 : 1のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となるように添加したこと以外は実施例1と同様に行って目的の光触媒粉末Pを得た。

光触媒粉末Pに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理4を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $280\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0105] <実施例18>

光触媒の原料として Y_2O_3 、 Y_2S_3 、 TiO_2 を1 : 2 : 6のモル比で混合し、更に原料の総重量の5重量%のSを混合した原料混合粉に、 CaCl_2 フラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となるように添加したこと以外は実施例1と同様に行って目的の光触媒粉末Qを得た。

光触媒粉末Qに前項記載の活性化処理1を行った後、水素生成助触媒担持処理2を行い、水素生成評価試験1を行ったところ、 $390\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0106] <実施例19>

MgCl_2 フラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となるように添加したこと以外は実施例18と同様に行って、目的の光触媒粉末Rを得た。

光触媒粉末Rに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理3を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $860\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0107] <実施例20>

光触媒の原料として Pr_2O_3 、 Pr_2S_3 、 Gd_2O_3 、 Gd_2S_3 、 TiO_2 を1 : 2 : 1 : 2 : 12のモル比で混合し、更に原料の総重量の5重量%のSを混合した原料混合粉（光触媒原料）に、2 : 1のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となるように添加したこと以外は実施例1と同様に行って目的の光触媒粉末Sを得た。

光触媒粉末Sに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理4を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $382\ \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0108] <実施例21>

光触媒の原料として Nd_2O_3 、 Nd_2S_3 、 Gd_2O_3 、 Gd_2S_3 、 TiO_2 を1:2:1:2:12のモル比で混合し、更に原料の総重量の5重量%のSを混合した原料混合粉（光触媒原料）に、2:1のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となるように添加したこと以外は実施例1と同様に行って目的の光触媒粉末Tを得た。

光触媒粉末Tに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理4を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $391\ \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0109] <実施例22>

光触媒の原料として Ho_2O_3 、 Ho_2S_3 、 Gd_2O_3 、 Gd_2S_3 、 TiO_2 を1:2:1:2:12のモル比で混合し、更に原料の総重量の5重量%のSを混合した原料混合粉（光触媒原料）に、2:1のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となるように添加したこと以外は実施例1と同様に行って目的の光触媒粉末Uを得た。

光触媒粉末Uに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理4を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $962\ \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0110] <実施例23>

光触媒の原料として Tb_2O_3 、 Tb_2S_3 、 Gd_2O_3 、 Gd_2S_3 、 TiO_2 を1:2:1:2:12のモル比で混合し、更に原料の総重量の5重量%のSを混合した原料混合粉（光触媒原料）に、2:1のモル比で混合した $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となる

ように添加したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 V を得た。

光触媒粉末 V に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $435 \mu\text{mol/h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0111] <比較例 1>

光触媒の原料として Gd_2O_3 、 Gd_2S_3 、 TiO_2 を 1 : 2 : 6 のモル比で混合し、更に原料の総重量の 5 重量%の S を混合した原料混合粉を石英ガラス中に真空脱気しながら封管を行い、空気と遮断したうえで、 1100°C で 96 時間焼成を行い、光触媒粉末 a を得た。

光触媒粉末 a に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 1 を行い、水素生成評価試験 1 を行ったところ、 $20 \mu\text{mol/h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0112] <比較例 2>

比較例 1 記載の光触媒粉末 a に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 1 及び水素生成評価試験 2 を行ったところ、それぞれ $60 \mu\text{mol/h}$ 、 $15 \mu\text{mol/h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0113] <比較例 3>

比較例 1 記載の光触媒粉末 a に前項記載の活性化処理 1 を行った後、水素生成助触媒担持処理 2 を行い、水素生成評価試験 1 及び水素生成評価試験 2 を行ったところ、それぞれ $10 \mu\text{mol/h}$ 、 $3 \mu\text{mol/h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0114] <比較例 4>

焼成温度を 800°C としたこと以外は比較例 1 と同様に行って光触媒粉末 b を得た。

光触媒粉末 b に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 1 を行い、水素生成評価試験 1 を行ったところ、 $40 \mu\text{mol/h}$ の速

度で水素が生成されたことを確認した。

[0115] <比較例 5>

焼成温度を 400℃としたこと以外は実施例 1 と同様に行って、目的の光触媒粉末 c を得た。

光触媒粉末 c に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 1 を行い、水素生成評価試験 1 を行ったところ、 $10\ \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0116] <比較例 6>

焼成温度を 1200℃としたこと以外は実施例 1 と同様に行って、目的の光触媒粉末 d を得た。

光触媒粉末 d に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 1 を行い、水素生成評価試験 1 を行ったところ、 $40\ \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0117] <比較例 7>

$\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ 混合フラックスを光触媒原料に対して質量比で 0.005 倍量となるように添加し、700℃で焼成したこと以外は実施例 1 と同様に行って目的の光触媒粉末 e を得た。

光触媒粉末 e に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $15\ \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0118] <比較例 8>

CsCl フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添加したこと以外は実施例 15 と同様に行って、目的の光触媒粉末 f を得た。

光触媒粉末 f に前項記載の活性化処理 2 を行った後、水素生成助触媒担持処理 4 を行い、水素生成評価試験 2 を行ったところ、 $20\ \mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0119] <比較例 9>

CsCl フラックスを光触媒原料に対して質量比で 5 倍量となるように添

加し、700℃で焼成したこと以外は実施例1と同様に行って目的の光触媒粉末gを得た。

光触媒粉末gに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理4を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $10\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0120] <比較例10>

光触媒の原料として Gd_2O_3 、 TiO_2 、 TiS_2 を1:1:1のモル比で混合し、更に原料の総重量の10モル%のSを混合した原料混合粉（光触媒原料）に、CsClフラックスを光触媒原料に対して質量比で5倍量となるように添加し、十分に混合を行った後、空気を排除した管状炉にて H_2S を流通させ、875℃で5時間焼成を行った。得られた試料は目的とする光触媒とフラックス成分が混在していることから、これを十分に水洗除去し、40℃の真空乾燥機で乾燥することで目的の光触媒粉末hを得た。

光触媒粉末hに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理2を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $25\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0121] <比較例11>

光触媒の原料として Y_2O_3 、 Y_2S_3 、 TiO_2 を1:2:6のモル比で混合し、更に原料の総重量の5重量%のSを混合した原料混合粉を石英ガラス中に真空脱気しながら封管を行い、空気と遮断したうえで、800℃で96時間焼成を行い、光触媒粉末iを得た。

光触媒粉末iに前項記載の活性化処理1を行った後、水素生成助触媒担持処理2を行い、水素生成評価試験1を行ったところ、 $90\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0122] <比較例12>

比較例11記載の光触媒粉末iに前項記載の活性化処理2を行った後、水素生成助触媒担持処理3を行い、水素生成評価試験2を行ったところ、 $10\mu\text{mol}/\text{h}$ の速度で水素が生成されたことを確認した。

[0123] 実施例 1～23、比較例 1～12 で得られた光触媒の純度（質量％）及び光触媒の製造条件と水素生成評価試験、表面元素組成比（S／Ti）の評価の結果を表 1 にまとめた。

[0124] [表1]

		光触媒粉末	M元素	フラックス	光触媒原料 に対する フラックス量 (重量比)	焼成 温度 (℃)	純度 wt. %	活性化処理		助触媒 担持処理	水素生成 評価試験	水素 発生量 (μmol/h)	XPS結果
								手法	酸洗浄時間 /分				S/Ti
実施例	1	A	Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	1	1	450	0.82
	2	A	Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	4	2	2500	0.82
	3	B	Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	950	>98	2	15	1	1	250	1.04
	4	C	Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	550	>98	2	15	1	1	280	0.75
	5	D	Gd	LiCl-CaCl ₂	1倍	700	>98	2	15	4	2	2400	0.86
	6	E	Gd	LiCl-CaCl ₂	30倍	700	>98	2	15	4	2	2360	0.88
	7	F	Gd	LiCl-CaCl ₂	0.5倍	700	>98	2	15	4	2	1010	0.82
	8	G	Gd	LiCl-CaCl ₂	0.05倍	700	>98	2	15	4	2	275	
	9	H	Gd	RbCl	5倍	700	>98	2	15	4	2	640	
	10	I	Gd	LiCl-KCl	5倍	700	>98	2	15	4	2	535	
	11	J	Gd	LiCl-NaCl	5倍	700	>98	2	15	4	2	110	
	12	K	Gd	MgCl ₂ -BaCl ₂	5倍	720	>98	1	-	2	2	480	
	13	L	Gd	MgCl ₂ -SrCl ₂	5倍	720	>98	1	-	2	2	450	
	14	M	Gd	MgCl ₂ -CaCl ₂	5倍	720	>98	1	-	2	2	310	
	15	N	Sm	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	4	2	1980	0.84
	16	O	Er・Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	4	2	1070	0.86
	17	P	Dy	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	4	2	280	
	18	Q	Y	CaCl ₂	5倍	700	>98	1	-	2	1	390	
	19	R	Y	MgCl ₂	5倍	700	>98	2	15	3	2	860	
	20	S	Pr・Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	4	4	382	
	21	T	Nd・Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	4	2	391	
	22	U	Ho・Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	4	2	962	
	23	V	Tb・Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	700	>98	2	15	4	2	435	
比較例	1	a	Gd	なし	-	1100	>98	2	15	1	1	20	1.14
	2	a	Gd	なし	-	1100	>98	2	15	4	1, 2	60, 15	1.14
	3	a	Gd	なし	-	1100	>98	1	-	2	1, 2	10, 3	1.14
	4	b	Gd	なし	-	800	60	2	15	1	1	40	
	5	c	Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	400	30	2	15	1	1	10	
	6	d	Gd	LiCl-CaCl ₂	5倍	1200	90	2	15	1	1	40	
	7	e	Gd	LiCl-CaCl ₂	0.005倍	700	50	2	15	4	2	15	
	8	f	Sm	CsCl	5倍	700	>98	2	15	4	2	20	1.21
	9	g	Gd	CsCl	5倍	700	>98	2	15	4	2	10	
	10	h	Gd	CsCl	5倍	875	>98	2	15	2	2	25	
	11	i	Y	なし	-	800	>98	1	-	2	1	90	1.09
	12	i	Y	なし	-	800	>98	2	15	3	2	10	1.09

[0125] [考察]

表 1 より以下のことが分かる。

比較例 1 ではフラックスを用いない従来の固相合成法（J. Phys. Chem. B 2004, 108, 8, 2637-2642）で得られる水素生成評価試験 1 の結果を示しているが、焼成温度を下げた比較例 4 では水素の生成速度が上昇する傾向が確認されるものの、その純度は大幅に低下した（表 1 記載）。これは焼成温度の

低下により $Gd_2Ti_2O_5S_2$ の生成反応が十分に進行しないためである。

一方で実施例 1 では比較例 1、4 と比較して、更に反応温度が低いものの目的とする $Gd_2Ti_2O_5S_2$ を高純度で得られ（表 1 記載）、水素生成評価試験 1 における水素生成速度も大幅に上昇している。

実施例 1、3、4 及び比較例 5、6 より、焼成温度により水素生成評価試験 1 における水素生成速度が顕著に変化する傾向が確認できた。これは焼成温度が低すぎれば添加したフラックス成分が溶融せず、フラックスとして機能せず、反応が十分に進行しないことから目的とする $Gd_2Ti_2O_5S_2$ の純度が低下（表 1 の純度に記載）し、良好な光触媒活性が得られないと考えられる。一方で焼成温度が高すぎれば、酸化物不純物相が生成して純度が低下し、同様に光触媒活性の低下が起こるものと考えられる。以上から、焼成温度は好ましくは $450^{\circ}C$ 以上かつ $1050^{\circ}C$ 以下であり、より好ましくは $500^{\circ}C$ 以上かつ $1000^{\circ}C$ 以下である。

[0126] 実施例 2、5、6、7、8 及び比較例 7 より、光触媒原料に対して添加するフラックス量により水素生成評価試験 2 における水素生成速度が顕著に変化する傾向が確認できた。これはフラックス量が十分に多くなければ、溶融したフラックスが原料全体に行きわたらず、反応が十分に進行しないことから目的とする $Gd_2Ti_2O_5S_2$ の純度が低下（表 1 の純度に記載）し、良好な光触媒活性が得られないと考えられる。以上より光触媒に対するフラックスの混合質量比は 0.01 以上であり、より好ましくは 0.1 以上である。一方でフラックスの混合質量比は実施例 6 のような非常に高い状態でも、光触媒性能に悪影響はないが、反応容器が一定体積である場合、フラックス量が多ければ、光触媒原料の封入量が少なくなることから、目的の光触媒が得られる量も少なくなる。このことから、取り扱い上はフラックス混合質量比は 50 以下が望ましく、より好ましくは 40 以下である。

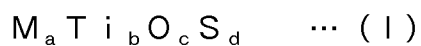
[0127] 実施例 2、9～14 及び比較例 2、3、9 より、光触媒原料に対し添加するフラックス種の影響が確認できる。この結果より、 $Ln_2Ti_2O_5S_2$ の原料に対し添加するフラックス種としては $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 、 Rb

Cl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、および BaCl_2 などの多くのアルカリ・アルカリ土類塩化物フラックスが有効であった。また、既存検討においてアルカリ塩化物フラックスである CsCl を用いた $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ の合成に関する検討があるが（J. Phys. Chem. C 2018, 122, 13492-13499）、比較例10にて同条件にて調製したが、水素生成速度は乏しかった。よって、本発明におけるフラックスは一般的なフラックス材料すべてが有効のではなく、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、および BaCl_2 を用いることが重要であることが確認された。

[0128] 実施例2、15～17及び比較例8、9では前述で判明した有効なフラックス種を様々な $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ に適用しているが、 Ln 元素は Gd に限定されず Sm 、 Er 、 Dy などの様々な元素に適用可能であり、ランタノイド元素（ Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm ）には適用が可能であると考えられる。

また実施例18、19及び比較例11、12に示した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ における結果においても、水素生成速度が顕著に向上しており、 Y 元素も本発明の適用が可能だと判明した。

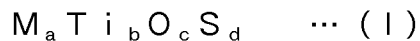
[0129] 以上から下記の一般式（I）で示される組成の光触媒の合成時に、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、及び Ba の塩化物及び／又はヨウ化物から選ばれる1種類以上のフラックス成分を所定の割合で光触媒原料に混合し、所定の温度で焼成することにより製造された光触媒は、優れた水素生成活性を示すことが確認された。



（ただし、 M は Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 及び Y から選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a=1.7\sim2.3$ 、 $b=2$ 、 $c=4.7\sim5.3$ 、 $d=1.7\sim2.3$ の数である。）

請求の範囲

- [請求項1] 下記の一般式（Ⅰ）で示される組成の光触媒の製造方法であって、
該光触媒の原料に対して、L i、N a、K、R b、M g、C a、S r、及びB aから選ばれる1種又は2種以上の塩化物及び／又はヨウ化物の1種又は2種以上よりなるフラックス成分を0.01～50倍の質量比で混合し、450～1050℃で焼成する工程を含むことを特徴とする光触媒の製造方法。



（ただし、MはP r、N d、P m、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a = 1.7 \sim 2.3$ 、 $b = 2$ 、 $c = 4.7 \sim 5.3$ 、 $d = 1.7 \sim 2.3$ の数である。）

- [請求項2] 前記焼成後に酸洗浄する請求項1に記載の光触媒の製造方法。
- [請求項3] 前記光触媒が、水の全分解に使用される光触媒である請求項1又は2に記載の光触媒の製造方法。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか一項に記載の光触媒の製造方法により製造された光触媒を固定化した固定化物、又は、成形した成形体、を用いて水素と酸素を発生させる水素及び酸素の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～3の何れか一項に記載の光触媒の製造方法により製造された光触媒を用いる電極の作製方法。
- [請求項6] 請求項5に記載の電極の作製方法により作製された電極により水素及び／又は酸素を発生させる水素及び酸素の製造方法。
- [請求項7] 下記の一般式（Ⅰ）で示される組成の光触媒であって、10体積％濃度のメタノール水溶液または20mmol/Lの $Na_2S-Na_2SO_3$ 緩衝水溶液において、300Wキセノンランプ（ $\lambda > 420nm$ ）で光照射することにより、一時間に100μmol以上の水素を生成することを特徴とする光触媒。



(ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a = 1.7 \sim 2.3$ 、 $b = 2$ 、 $c = 4.7 \sim 5.3$ 、 $d = 1.7 \sim 2.3$ の数である。)

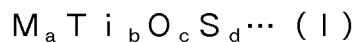
[請求項8] 前記光触媒が、水の全分解に使用される光触媒である請求項7に記載の光触媒。

[請求項9] 請求項7又は8に記載の光触媒を固定化した固定化物、又は、成形した成形体、を用いて水素と酸素を発生させる水素及び酸素の製造装置。

[請求項10] 請求項7又は8に記載の光触媒を用いて作製された電極。

[請求項11] 請求項10に記載の電極により水素及び／又は酸素を発生させる水素及び酸素の製造装置。

[請求項12] 下記の一般式(1)で示される組成の光触媒であって、XPS測定により得られるTiに対するSの表面元素組成比(S/Ti)が0.50～1.08の範囲にあることを特徴とする光触媒。



(ただし、MはPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせたものであり、 $a = 1.7 \sim 2.3$ 、 $b = 2$ 、 $c = 4.7 \sim 5.3$ 、 $d = 1.7 \sim 2.3$ の数である。)

[請求項13] 前記XPS測定により得られるTiに対するSの表面元素組成比(S/Ti)が0.50～0.95である請求項12に記載の光触媒。

[請求項14] 前記XPS測定により得られるTiに対するSの表面元素組成比(S/Ti)が0.80～0.95である請求項12又は13に記載の光触媒。

[請求項15] 前記光触媒が、水の全分解に使用される光触媒である請求項12～14の何れか一項に記載の光触媒。

[請求項16] 請求項12～14の何れか一項に記載の光触媒を固定化した固定化

物、又は、成形した成形体、を用いて水素と酸素を発生させる水素及び酸素の製造装置。

[請求項17] 請求項12～14の何れか一項に記載の光触媒を用いて作製された電極。

[請求項18] 請求項17に記載の電極により水素及び／又は酸素を発生させる水素及び酸素の製造装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/02(2006.01)i; **B01J 27/045**(2006.01)i; **B01J 37/06**(2006.01)i; **B01J 37/08**(2006.01)i; **C01B 3/04**(2006.01)i; **C01B 13/02**(2006.01)i; **C01G 23/00**(2006.01)i; **C25B 1/04**(2021.01)i; **C25B 1/55**(2021.01)i; **C25B 9/00**(2021.01)i; **C25B 9/50**(2021.01)i; **C25B 11/049**(2021.01)i; **C25B 11/052**(2021.01)i; **C25B 11/077**(2021.01)i; **C25B 11/087**(2021.01)i; **C25B 11/093**(2021.01)i

FI: B01J35/02 J ZAB; B01J27/045 M; C01G23/00 C; C01B3/04 A; C01B13/02 B; C25B11/049; C25B11/087; C25B11/077; C25B11/052; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B1/55; C25B9/50; C25B11/093; B01J37/08; C01G23/00 D; B01J37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74; C01B3/04; C01B13/02; C01G23/00; C25B1/00-15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 /JSTChina (JDreamIII); CAlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MA, Guijun et al. Visible Light-Driven Z-Scheme Water Splitting Using Oxsulfide H2 Evolution Photocatalysts. The Journal of Physical Chemistry Letters. 14 September 2016, vol. 7, pp. 3892-3896, Supporting InformationS1-S22, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b01802 abstract, p. 3893, left column, line 8 to right column, line 9, Supporting Information S4, S10	12
Y		15-18
A		1-11, 13, 14
Y	JP 2020-138188 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 03 September 2020 (2020-09-03) claims 1, 3-6	15-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2023

Date of mailing of the international search report

28 February 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046448

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MA, Guijun et al. Plate-like Sm ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ Particles Prepared by a Flux-Assisted One-Step Synthesis for the Evolution of O ₂ from Aqueous Solutions by Both Photocatalytic and Photoelectrochemical Reactions. The Journal of Physical Chemistry C. 11 January 2018, vol. 122, pp. 13492-13499, Supporting Information S1-S5, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b1208 abstract	1-18
A	高田剛、他, Ln ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ 光触媒による可視光照射下での光触媒活性, 第9回触媒討論会討論会A予稿集, 18 September 2003, pp. 108, 3C24, non-official translation (TAKADA, Tsuyoshi et al. Photocatalytic activity under visible light irradiation by Ln ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ photocatalyst. Preprints of the 92nd forum A of Catalysis Society of Japan Meeting.) entire text, all drawings	1-18
A	JP 2018-58733 A (MITSUI CHEMICALS INC) 12 April 2018 (2018-04-12) paragraphs [0034], [0040]-[0045]	1-18

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1, 7, and 12 share the common technical feature of a “photocatalyst having a composition represented by general formula (I),” but said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1 (MA, Guijun et al. Visible Light-Driven Z-Scheme Water Splitting Using Oxysulfide H₂ Evolution Photocatalysts. The Journal of Physical Chemistry Letters. 14 September 2016, vol. 7, pp. 3892-3896, Supporting Information S1-S22, DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01802), and thus cannot be said to be a special technical feature. Also, there are no other same or corresponding special technical features among claims 1, 7, and 12.

Therefore, the claims are classified into the following three inventions.

(Invention 1) Claims 1-6, (invention 2) claims 7-11, and (invention 3) claims 12-18

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/046448

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-138188	A	03 September 2020	(Family: none)	
JP	2018-58733	A	12 April 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/02(2006.01)i; B01J 27/045(2006.01)i; B01J 37/06(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C01B 3/04(2006.01)i; C01B 13/02(2006.01)i; C01G 23/00(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; C25B 1/55(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/50(2021.01)i; C25B 11/049(2021.01)i; C25B 11/052(2021.01)i; C25B 11/077(2021.01)i; C25B 11/087(2021.01)i; C25B 11/093(2021.01)i FI: B01J35/02 J ZAB; B01J27/045 M; C01G23/00 C; C01B3/04 A; C01B13/02 B; C25B11/049; C25B11/087; C25B11/077; C25B11/052; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B1/55; C25B9/50; C25B11/093; B01J37/08; C01G23/00 D; B01J37/06																	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01J21/00-38/74; C01B3/04; C01B13/02; C01G23/00; C25B1/00-15/08 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 /JSTChina (JdreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリ*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>MA, Guijun, et al., Visible Light-Driven Z-Scheme Water Splitting Using Oxysulfide H₂ Evolution Photocatalysts, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016.09.14, Vol. 7, p.3892-3896, Supporting Information S1-S22, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01802 ABSTRACT, p.3893左欄8行-右欄9行, Supporting Information S4, S10</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-11, 13, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-138188 A (三菱ケミカル株式会社) 03.09.2020 (2020-09-03) 請求項1, 3-6</td> <td>15-18</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	MA, Guijun, et al., Visible Light-Driven Z-Scheme Water Splitting Using Oxysulfide H ₂ Evolution Photocatalysts, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016.09.14, Vol. 7, p.3892-3896, Supporting Information S1-S22, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01802 ABSTRACT, p.3893左欄8行-右欄9行, Supporting Information S4, S10	12	Y		15-18	A		1-11, 13, 14	Y	JP 2020-138188 A (三菱ケミカル株式会社) 03.09.2020 (2020-09-03) 請求項1, 3-6	15-18
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	MA, Guijun, et al., Visible Light-Driven Z-Scheme Water Splitting Using Oxysulfide H ₂ Evolution Photocatalysts, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016.09.14, Vol. 7, p.3892-3896, Supporting Information S1-S22, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01802 ABSTRACT, p.3893左欄8行-右欄9行, Supporting Information S4, S10	12															
Y		15-18															
A		1-11, 13, 14															
Y	JP 2020-138188 A (三菱ケミカル株式会社) 03.09.2020 (2020-09-03) 請求項1, 3-6	15-18															
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																	
* 引用文献のカテゴリ “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 13.02.2023		国際調査報告の発送日 28.02.2023															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 安齋 美佐子 4G 9439 電話番号 03-3581-1101 内線 3416															

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	MA,Guijun, et al., Plate-like Sm ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ Particles Prepared by a Flux-Assisted One-Step Synthesis for the Evolution of O ₂ from Aqueous Solutions by Both Photocatalytic and Photoelectrochemical Reactions, The Journal of Physical Chemistry C, 2018.01.11, Vol. 122, p.13492-13499, Supporting Information S1-S5,DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b1208 ABSTRACT	1-18
A	高田剛、他, Ln ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ 光触媒による可視光照射下での光触媒活性, 第92回触媒討論会討論会A予稿集, 2003.09.18, p.108, 3C24 全文, 全図	1-18
A	JP 2018-58733 A (三井化学株式会社) 12.04.2018 (2018 - 04 - 12) [0034], [0040]-[0045]	1-18

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1, 7, 12は、「一般式(I)で示される組成の光触媒」という共通の技術的特徴を有しているが、当該技術的特徴は、文献1 (MA, Guijun, et al., Visible Light-Driven Z-Scheme Water Splitting Using Oxysulfide H₂ Evolution Photocatalysts, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016.09.14, Vol. 7, p.3892-3896, Supporting InformationS1-S22, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b01802) の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項1, 7, 12の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

よって、請求の範囲は、以下の3つの発明に区分される。
(発明1) 請求項1-6、(発明2) 請求項7-11、(発明3) 請求項12-18

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/046448

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-138188	A	03.09.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-58733	A	12.04.2018	(ファミリーなし)	