

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3612552号
(P3612552)

(45) 発行日 平成17年1月19日(2005.1.19)

(24) 登録日 平成16年11月5日(2004.11.5)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B O 1 J 35/02

B O 1 J 35/02

J

A 6 1 L 9/00

A 6 1 L 9/00

C

A 6 1 L 9/18

A 6 1 L 9/18

B O 1 D 53/86

B O 1 J 23/42

A

B O 1 D 53/94

B O 1 J 23/42

M

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-142441 (P2000-142441)
 (22) 出願日 平成12年5月15日(2000.5.15)
 (62) 分割の表示 特願平7-237424の分割
 原出願日 平成7年9月14日(1995.9.14)
 (65) 公開番号 特開2001-869 (P2001-869A)
 (43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)
 審査請求日 平成12年5月15日(2000.5.15)
 審判番号 不服2003-1769 (P2003-1769/J1)
 審判請求日 平成15年2月5日(2003.2.5)

(73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (72) 発明者 佐山 和弘
 茨城県つくば市東1丁目1番工業技術院物
 質工学工業技術研究所内
 (72) 発明者 草間 仁
 茨城県つくば市東1丁目1番工業技術院物
 質工学工業技術研究所内
 (72) 発明者 岡部 清美
 茨城県つくば市東1丁目1番工業技術院物
 質工学工業技術研究所内
 (72) 発明者 荒川 裕則
 茨城県つくば市東1丁目1番工業技術院物
 質工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光反応用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、又は $SrTiO_3$ から選ばれる異なる2種類以上の酸化物半導体光触媒に、白金、ロジウム、ニッケル及び銅から選ばれる金属又は酸化ルテニウムからなる金属酸化物から選ばれる金属又は金属酸化物を担持してなり、前記異なる2種類以上の酸化物半導体光触媒を光反応時に混合することにより構成されることを特徴とする光反応用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光反応用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体光触媒は、二酸化チタンや酸化亜鉛等の半導体又は該半導体に白金、ロジウム、ニッケル、銅等の金属や酸化ルテニウム等の金属酸化物を担持した触媒である。この触媒に、触媒を構成する半導体のバンドギャップより大きいエネルギーレベルの光を照射すると、伝導帯には電子が価電子帯には正孔が形成され、これらが触媒表面の吸着種に作用して反応が起る。このような反応としては、例えば、水を分解して水素と酸素を発生させたり、有害物を分解して無害化する反応等が知られている。

半導体光触媒は、太陽光を利用する水分解法水素の製造用触媒や有害物分解無害化用触媒

として注目されているが、現在のところ触媒性能が低いために実用化が進んでおらず、そのため半導体光触媒の性能向上が強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の半導体光触媒より大幅に高性能な光反応用触媒を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決する手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、又は $SrTiO_3$ から選ばれる異なる2種類以上の酸化物半導体光触媒に、白金、ロジウム、ニッケル及び銅から選ばれる金属又は酸化ルテニウムからなる金属酸化物から選ばれる金属又は金属酸化物を担持してなり、前記異なる2種類以上の酸化物半導体光触媒を光反応時に混合することにより構成されることを特徴とする光反応用触媒が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒は、異なる2種類以上の半導体からなる触媒を混合することにより構成した半導体物質光触媒からなることを特徴とする光反応触媒である。この半導体からなる触媒には半導体光触媒としては公知品が使われる。具体的には、二酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化亜鉛、酸化ニオブ等の酸化物半導体；硫化カドミウム等の硫化物半導体；炭化珪素等の炭化物等が使われるが、活性の高い酸化物半導体の使用が好ましい。また、通常は前記半導体に反応系で安定な金属や金属酸化物等を担持させると更に好ましい。担持させる金属は白金、ロジウム、ニッケル、銅等であり、金属酸化物は酸化ルテニウム等である。そして、その担持量は半導体の0.001～50重量%、好ましくは0.01～10重量%である。なお、金属や金属酸化物は担持触媒製造の際の常法で担持させれば良く、例えば含浸法で水溶性金属塩を担持させてから水素還元する方法で金属を担持させたり、光電着法、沈澱法、イオン交換法等で担持させることができる。

【0006】

半導体光触媒を構成する半導体からなる触媒は2種類でも3種類以上でも良いが、触媒種が多いほど高活性の傾向にある。これらは反応時に混合することにより構成される。また、通常は高活性半導体光触媒が含まれている方が高活性なので、半導体光触媒の中で格段に高活性な金属担持二酸化チタンと、高活性で安定性等にも問題のない酸化物半導体光触媒から成るものが好ましい。なお、ここで使われる酸化物半導体光触媒としては、金属担持酸化タンタル、金属担持チタン酸ストロンチウム、酸化ジルコニウム等が挙げられる。触媒を構成する個々の半導体光触媒は、その存在比や形状を広い範囲で変えることができる。例えば、一種類の半導体光触媒の存在比は全触媒の0.01～99.99重量%、好ましくは1～99重量%とすれば良い。しかし、通常は存在比によって触媒活性が変動し、一般に触媒を構成する触媒全部がほぼ同重量の場合に最高活性の触媒が得られる。

【0007】

触媒を構成する個々の半導体からなる触媒は、粉末状、粒子状、膜状等の種々の形状とすることができる。そして、個々の触媒は同じ形状でも異なっても良いが、全触媒をほぼ同じ大きさの粉末状とするのが好ましく、その平均粒径は0.005～100 μm 、好ましくは0.01～10 μm とするのが良い。以上に詳記した構成とする触媒は、それを構成する半導体光触媒より大幅に高活性となる。その理由は不明であるが、複数の触媒が光反応に関与することによる相乗効果に基づくものと考えられる。

【0008】

光触媒反応方法では、前記異なる半導体物質を混合して構成する半導体光触媒を使用するが、それ以外は従来公知の半導体光触媒反応方法と同様に行えば良い。従って、光源や反

10

20

30

40

50

応装置は従来の半導体光触媒反応時と同じで良いし、反応条件も従来公知の条件をそのまま適用すれば良い。例えば、本発明法によって水分解法水素を製造する際は、従来の半導体光触媒を使用する水分解条件で反応させれば良く、本発明法によって有害有機物を分解無害化する際は従来の半導体光触媒を使う同一反応時と同条件で反応させれば良い。そして、光源には触媒に使う半導体のバンドギャップより大きなエネルギーレベルにある光を照射できるもの、例えば高圧水銀灯やキセノンランプ等を使えば良いし、光源は反応器内（内部照射型）に設けても反応器外（外部照射型）に設けてもよい。また、照射光としては太陽光も使うことができる。そして、光源から出る光が半導体光触媒に到達するまでに吸収されないように、光路となる部分の反応器や光学系は紫外線を透過する石英や透明樹脂で作るのが良く、半導体光触媒は薄膜状や懸濁状で反応系内に存在させるのが望ましい。そのため、反応系内を良く攪拌したり反応器と光源の形状及び両者の位置関係について配慮するのが望ましい。

10

【0009】

【実施例】

次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されない。なお、以下に記す%はいずれも重量%である。

【0010】

実施例1～8

400Wの高圧水銀灯を光源とし、これを反応器内に設けた石英製の内部照射型液相反応器を使って有機化合物又は水の光分解実験を行った。この反応器は、圧力計とガスサンプラーを備えた内容積650ミリリットルの気密反応器で、反応器内容物はマグネチックスターラーで良く攪拌することができる。

20

この反応器に、精製水350ミリリットルと有機化合物又は精製水5ミリリットルと触媒1gを仕込み、反応器内を脱気後にアルゴンを導入して反応器内圧力を約27トールとしてから、液の攪拌と光照射を開始して室温減圧下に有機化合物又は水の光分解実験を行った。なお、有機化合物と水が共存している系では有機化合物の光分解反応が優先して進行する。

【0011】

水や有機化合物の光分解反応では水素を主成分とするガスと液状物が生成するから、光照射開始後は反応器内圧が次第に増加する。そこで、反応開始後は10分毎に反応器内圧を測定するとともに、反応開始後1時間までに得られたガス状生成物をオンラインでガスクロマトグラフ法によって分析し、反応開始から1時間後までの水素生成速度を求めた。また、反応開始後1時間までに生成した液状生成物をガスクロマトグラフ法とイオンクロマトグラフ法で分析し、生成物を確認した。

30

実施例1～8では、2～4種の半導体光触媒を等重量混合した粉末触媒1gを使用した。触媒は半導体粉末に0.1%の白金を光電着法によって担持させた触媒である。なお、白金源には塩化白金酸を使った。また、触媒用半導体粉末の二酸化チタン TiO_2 は日本エアロジル社製P-25、酸化タンタル Ta_2O_5 とチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 は和光純薬社製品、酸化ジルコニウム ZrO_2 は添川化学社製品であり、シリカゲル SiO_2 はダビソン社製の#57である。

40

実施例1～8で使った粉末状半導体光触媒の種類と、被分解物と、水素生成速度を表1に、確認されたガス状及び液状生成物の種類を表2に示す。

【0012】

【表1】

| 実施例 | 触媒 | 被分解物 | 水素生成速度 (ミリモル/hr) |
|-----|--|----------|---------------------|
| 1 | Pt-TiO ₂ +Pt-Ta ₂ O ₅ | メタノール | 11.69 |
| 2 | Pt-TiO ₂ +Pt-ZrO ₂ | メタノール | 10.27 |
| 3 | Pt-TiO ₂ +Pt-SrTiO ₃ | メタノール | 11.53 |
| 4 | Pt-TiO ₂ +Pt-Ta ₂ O ₅ +Pt-ZrO ₂ | メタノール | 11.85 |
| 5 | Pt-TiO ₂ +Pt-Ta ₂ O ₅ +Pt-ZrO ₂ +Pt-SrTiO ₃ | メタノール | 17.06 |
| 6 | Pt-TiO ₂ +Pt-Ta ₂ O ₅ | イソプロパノール | 21.33 |
| 7 | Pt-TiO ₂ +Pt-Ta ₂ O ₅ +Pt-ZrO ₂ | イソプロパノール | 23.70 |
| 8 | Pt-TiO ₂ +Pt-Ta ₂ O ₅ | 酢酸 | 8.85 |

10

【 0 0 1 3 】

20

【 表 2 】

| 実施例 | ガス状生成物 | 液状生成物 |
|-----|--|---|
| 1 | H ₂ , CO ₂ * ¹ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 2 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 3 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 4 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 5 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 6 | H ₂ , CO ₂ , CH ₄ | _____ |
| 7 | H ₂ , CO ₂ , CH ₄ | _____ |
| 8 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ * ² | _____ |

30

* 1 水素生成量の6容量%生成

* 2 生成速度 4.42ミリモル/h r

40

* 3 生成速度 0.08ミリモル/h r

【 0 0 1 4 】

比較例 1 ~ 9

実施例 1 ~ 8 と比較するために、粉末状半導体光触媒及びシリカゲル粉末を単独使用する以外は実施例と同様にして比較例の実験を行った。すなわち、比較例 1 ~ 9 では 0.1% の白金を担持した粉末状半導体 1 g を触媒とし、実施例と同様な光分解反応を試みたものである。

使用した触媒の種類と被分解物と水素生成速度を表 3 に、確認されたガス状及び液状生成物の種類を表 4 に示す。

50

【 0 0 1 5 】

【 表 3 】

| 比較例 | 触媒 | 被分解物 | 水素生成速度 (ミリモル/hr) |
|-----|-----------------------------------|----------|---------------------|
| 1 | Pt-TiO ₂ | メタノール | 4.27 |
| 2 | Pt-Ta ₂ O ₅ | メタノール | 3.16 |
| 3 | Pt-ZrO ₂ | メタノール | 2.69 |
| 4 | Pt-SrTiO ₃ | メタノール | 2.84 |
| 5 | Pt-TiO ₂ | イソプロパノール | 13.43 |
| 6 | Pt-Ta ₂ O ₅ | イソプロパノール | 3.63 |
| 7 | Pt-ZrO ₂ | イソプロパノール | 3.16 |
| 8 | Pt-TiO ₂ | 酢酸 | 6.48 |
| 9 | Pt-Ta ₂ O ₅ | 酢酸 | 2.05 |

10

20

【 0 0 1 6 】

【 表 4 】

| 比較例 | ガス状生成物 | 液状生成物 |
|-----|--|---|
| 1 | H ₂ , CO ₂ * ¹ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 2 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 3 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 4 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | HCOOH , HCHO , CH ₃ OCH ₃ |
| 5 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | _____ |
| 6 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | _____ |
| 7 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ | _____ |
| 8 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ * ² | _____ |
| 9 | H ₂ , CO ₂ , CO , CH ₄ * ³ | _____ |

10

* 1 水素生成量の4容量%生成

* 2 生成速度 1.02ミリモル/h r

* 3 生成速度 1.78ミリモル/h r

20

【0017】

実施例1と比較例1及び2との比較、実施例2と比較例1及び3との比較、実施例3と比較例1及び4との比較、実施例4と比較例1～3との比較、実施例5と比較例1～4との比較、実施例6と比較例5及び6との比較、

実施例7と比較例5～7との比較、実施例8と比較例8及び9との比較

30

から2種類以上の粉末状半導体光触媒を併用したりして使用すると、触媒活性が大幅に向上することが明らかに認められる。例えば、実施例1の実験結果と比較例1及び2の実験結果とを比較すると、2種類の触媒を併用する実施例1の場合は触媒使用量が合計1gで水素生成速度11.69ミリモル/h rとなるのに、触媒を単独使用する比較例1及び2の場合は合計触媒使用量が2gなのに両実験で生成する水素の生成速度は合計しても7.43ミリモル/h rにすぎず、実施例の場合の6割強の水素生成速度しか得られていない。

【0018】

【発明の効果】

本発明によれば、半導体光触媒を使用する水分解や環境汚染物質の酸化分解反応等を従来法より大幅に効率良く行われるようになる。従って、太陽光線で水を分解して水素ガスを製造する方法の実現可能性が高くなると共に、現在でも下記のような用途に利用することができる。

40

1 病院や老人ホーム等の建物の内壁に2種類以上の半導体光触媒粉末の混合物（以下、この混合物を混合粉末触媒とも云う）を塗布すると、該触媒による温和な光酸化分解反応が進行するために殺菌及び消臭効果が得られる。

2 蛍光灯のフードに混合粉末触媒を塗布すると、1の場合と同様な光酸化分解反応が進行するから該蛍光灯が存在する室内の消臭に有効である。

3 ガラス製コップ等の透明食器類の表面に混合粉末触媒を塗布すると、前記と同様に温和な光酸化分解反応が進行するから殺菌、消臭及び汚染物除去等に有効である。

50

4 貯水池、川、池等の水中に混合粉末触媒を存在させると、前記と同様にして太陽光によって農薬、ヘドロ、環境汚染性有機物等が光酸化分解して除去される。

5 有機物で汚染された海水や NO_x 及び SO_x 等で汚染された大気は、太陽光を照射しながら混合粉末触媒が充填している層を通過させると不純物が分解除去される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

| | | | | |
|---------|--------|---------|-------|---------|
| B 0 1 J | 23/42 | B 0 1 J | 23/58 | A |
| B 0 1 J | 23/58 | B 0 1 J | 23/58 | M |
| B 0 1 J | 23/648 | C 0 1 B | 3/04 | A |
| C 0 1 B | 3/04 | C 0 2 F | 1/30 | |
| C 0 2 F | 1/30 | B 0 1 D | 53/36 | D |
| | | B 0 1 D | 53/36 | H |
| | | B 0 1 D | 53/36 | 1 0 2 B |
| | | B 0 1 D | 53/36 | Z A B J |
| | | B 0 1 J | 23/64 | 1 0 2 A |
| | | B 0 1 J | 23/64 | 1 0 2 M |

合議体

審判長 多喜 鉄雄

審判官 野田 直人

審判官 金 公彦

(56)参考文献 特開平 6 - 1 8 2 2 1 8 (J P , A)
 特開平 7 - 1 2 4 4 6 4 (J P , A)
 特開平 3 - 1 9 3 1 9 1 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 6 8 5 4 7 (J P , A)
 特開平 8 - 2 5 7 3 6 4 (J P , A)
 実開平 4 - 1 1 7 6 4 4 (J P , U)