



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102123792 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201080002312. 6

B01J 23/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 26

B01J 23/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-110097 2009. 04. 28 JP

(56) 对比文件

JP 2001307546 A, 2001. 11. 02, 权利要求 3, 4, 表 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 02. 14

JP 2003033662 A, 2003. 02. 04, 权利要求 3, 说明书第 [0062] 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/002971 2010. 04. 26

CN 1461238 A, 2003. 12. 10, 权利要求 6-8.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/125787 JA 2010. 11. 04

审查员 张艳稳

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 谷口昇 德弘宪一 铃木孝浩

黑羽智宏 野村幸生 羽藤一仁

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 汪惠民

(51) Int. Cl.

B01J 35/02 (2006. 01)

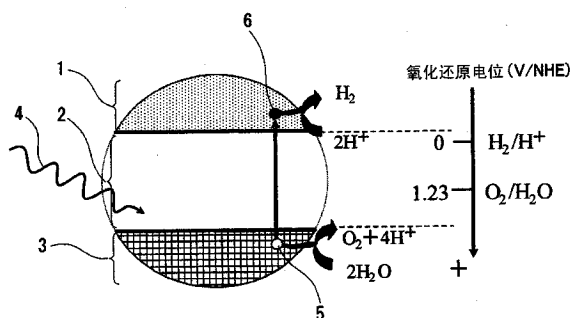
权利要求书1页 说明书15页 附图11页

(54) 发明名称

光激发半导体和使用它的设备

(57) 摘要

本发明的光激发半导体, 是钙钛矿型氧化物的半导体, 具有由通式 :BaZr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-a</sub> (式中, M 为从 3 价元素中选出的至少一种元素, x 是比 0 大、低于 0.8 的数值, a 是氧欠缺量且是比 0 大、低于 1.5 的数值。) 表示的组成, 晶系为立方晶、正方晶或斜方晶, 所述晶系的晶格常数设为 a、b、c (其中 a ≤ b ≤ c) 时, 满足 0.41727nm ≤ a、b、c ≤ 0.42716nm, a/c ≥ 0.98 的条件。



1. 一种光激发半导体设备,具备光激发半导体,且通过向所述光激发半导体进行光照射而使之发电,

所述光激发半导体,是钙钛矿型氧化物的半导体,

具有由通式  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  表示的组成,式中, M 为从 In、Ga 和 Gd 之中选出的至少一种元素, x 是比 0 大、0.6 以下的数值,  $\alpha$  是氧欠缺量且是比 0 大、低于 1.5 的数值,

所述半导体的晶系为立方晶、正方晶或斜方晶,在所述晶系的晶格常数设为 a、b、c 时,是  $a \leq b \leq c$ ,且满足  $0.41727nm \leq a, b, c \leq 0.42716nm$ ,  $a/c \geq 0.98$  的条件。

2. 一种光激发半导体设备,具备光激发半导体,且通过向所述光激发半导体进行光照射来分解水,使氢和氧的至少任一方生成,

所述的光激发半导体,是钙钛矿型氧化物的半导体,

具有由通式  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  表示的组成,式中, M 为从 In、Ga 和 Gd 之中选出的至少一种元素, x 是比 0 大、0.6 以下的数值,  $\alpha$  是氧欠缺量且是比 0 大、低于 1.5 的数值,

所述半导体的晶系为立方晶、正方晶或斜方晶,在所述晶系的晶格常数设为 a、b、c 时,是  $a \leq b \leq c$ ,且满足  $0.41727nm \leq a, b, c \leq 0.42716nm$ ,  $a/c \geq 0.98$  的条件。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的光激发半导体设备,其中,

在所述通式  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  中, x 为 0.1 以上 0.6 以下的数值。

4. 根据权利要求 3 所述的光激发半导体设备,其中,

在所述通式  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  中, x 为 0.1 以上 0.25 以下的数值。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的光激发半导体设备,其中,

所述通式  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  是从  $BaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$ 、 $BaZr_{0.875}In_{0.125}O_{3-\alpha}$ 、 $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\alpha}$ 、 $BaZr_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-\alpha}$  和  $BaZr_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\alpha}$  中选出的至少一种。

6. 根据权利要求 5 所述的光激发半导体设备,其中,

所述通式  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  是  $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\alpha}$ 。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的光激发半导体设备,其中,

所述钙钛矿型氧化物是单相烧结体,密度为理论密度的 96% 以上。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的光激发半导体设备,其中,

将所述光激发半导体以粉末或膜的状态设置。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的光激发半导体设备,其中,

将所述光激发半导体收容在使太阳光透过的器件内。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的光激发半导体设备,其中,

在向所述光激发半导体进行光照射时,使用荧光灯。

## 光激发半导体和使用它的设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光激发半导体和使用了它的设备。

### 背景技术

[0002] 从削减二氧化碳排放、能源清洁化的观点出发,氢能源系统受到注目。通过将氢用于能量媒介,能够由燃料电池作为电和热使用、且由直接燃烧作为热和动力使用。这时,最终生成物是无害安全的水,能够创造出清洁的能量循环再生。作为能量媒介的氢,虽然也天然存在,但大部分是从石油和天然气经催化剂的裂化而被制造的。另外,通过水的电解也可以制造氢和氧,但需要用于进行电解的电能,称不上根本性的解决对策。还有,也可以是由太阳能电池将光能变成电且由该电力进行电解的系统。但是,若考虑太阳能电池的制造成本、能源消耗量和蓄电技术,则利用这一系统的氢的制造方法未必是有效的方法。

[0003] 针对于此,就有了使用光催化剂的氢生成系统,其中从水和太阳光直接制造氢,能够将太阳能有效地转换成氢能量(参照专利文献 1、2 和 3)。但是,即使使用代表性的光催化剂锐钛矿型的氧化钛,太阳光转换效率也不过 0.5% 左右,还是需要提高效率。这一课题在于,氧化钛光催化剂自身仅吸收太阳光之中波长 400nm 以下的紫外线而激发。因此,材料的可见光激发化,即可见光响应型光催化剂材料有待开发。另一方面,高效率制造氢的器件、设备、装置也正在研究。若对其大致进行划分,则分为粉末式和电极式。

[0004] 就粉末式而言,是在水溶液中直接使粉末化的光催化剂材料分散,且通过对光催化剂材料的粒子进行光照射而使氢和氧生成,随着一定量的气体生成,将氧和氢相互分离提取的方式。

[0005] 另一方面,电极式中,使用通过光催化剂材料在 ITO(Indium Tin Oxide 氧化铟锡)膜和导电性基板上涂布而成膜、且电极化后的部件。电极式中,设有该光催化剂膜的电极和作为对电极发挥功能的铂板等的导体由导线连接,且通过对设有光催化剂膜的电极进行光照射,由该电极使氧发生,并将在氧发生的同时所激发的电子引导到对电极,由对电极使氢发生。虽然粉末式其构造简单简便,但氢与氧的分离困难,因此效率降低。电极式中,因为氢和氧分别由各极发生,因此氢和氧的分离简单,但将光催化剂材料在电极成形这样的制约会发生。

[0006] 另外,与上述这样的将氢用于能量媒介的系统一样,将太阳光直接转换成电的设备即太阳能电池,从能源的清洁化这一观点出发也非常受注目。就太阳能电池而言,通常地是使 p 型半导体和 n 型半导体贴合、且将 p 型半导体和 n 型半导体之间产生的光电动势作为电而取出的机构。在太阳能电池中,作为中心的半导体材料,使用的是 Si 晶体或非晶硅,且通过在其中添加掺杂剂而创造出 n 型半导体和 p 型半导体。

[0007] 但现状是,现有能够通过水的分解而生成氢和氧的这一光催化剂性能的化合物很少甚至稀有。至今所报告的可以水分解的可见光激发光催化剂很少,只有  $Ta_3N_5$ 、 $Ag_3VO_4$  几个。因此,通过可见光的吸收而得以激发、且能够将水分解成氢和氧的可见光激发的光催化剂材料有待开发。另外,虽然若按材料构造体来看则  $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $CaTiO_3$  和  $BaZrO_3$  等钙

钛矿型氧化物、 $\text{WO}_3$  等单纯氧化物是光催化剂特性也可见的（例如参照非专利文献 2），但是可以作为通过水的分解、且由波长 460nm 以上的可视光所激发的光催化剂材料来使用的氧化物非常少。另外，关于将油脂和有机物分解或部分氧化或部分还原的光催化剂材料，可使用太阳光和荧光灯这样的、即由可视光激发的材料也非常少。另外，作为太阳能电池用的光激发半导体，能够使用的还有 CdS、CuInS、SiC、Te、Se、In、Ga 等硫族化物，但还没有发现既耐水分、且能够进行可视光吸收激发的氧化物半导体。

[0008] 先行技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :特开平 7-24329 号公报

[0011] 专利文献 2 :特开平 8-196912 号公报

[0012] 专利文献 3 :特开平 10-244164 号公报

[0013] 专利文献 4 :特开 2005-103496 号公报

[0014] 专利文献 5 :特开 2003-155440 号公报

[0015] 非专利文献 :

[0016] 非专利文献 1 :光机能材料研究会, 会报光催化剂 (第 11 次讨论会), Vol. 15, 26-29 (2004)

[0017] 非专利文献 2 :Yunpeng Yuan 等, International J. of Hydrogen Energy, 33, 5941-5946 (2008)

[0018] 在通过将太阳光等光照射到光催化剂且从水使氢生成的设备中, 可以进行水的氧化还原分解、且能够利用可视光的光催化剂材料非常少。另外, 在可以进行有机物的分解和有机物的部分氧化或部分还原的光催化剂材料中, 大部分由紫外线激发, 而能够利用太阳光和荧光灯等可视光的光催化剂材料几乎没有。作为可视光响应型光催化剂材料至今所报告的  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ , 是使用了氮化物和银的材料, 因此在成本上存在课题。作为光催化剂, 不仅需要高可视光吸光性, 还需要是将成本也考虑在内的材料。

## 发明内容

[0019] 因此, 本发明鉴于上述现有的问题点, 其目的在于, 提供一种能够通过可视光的激发而作为光催化剂发挥功能的材料。

[0020] 本发明提供一种光激发半导体, 是钙钛矿型氧化物的半导体, 具有由通式:  $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-a}$  (式中, M 为从 3 价元素中选出的至少一种元素, x 是比 0 大、低于 0.8 的数值, a 是氧欠缺量, 是比 0 大、低于 1.5 的数值。) 所表示的组成, 晶系为立方晶、正方晶或斜方晶, 将所述晶系的晶格常数设为 a、b、c (其中  $a \leq b \leq c$ ) 时, 满足  $0.41727\text{nm} \leq a$ 、 $b$ 、 $c \leq 0.42716\text{nm}$ ,  $a/c \geq 0.98$  的条件。

[0021] 此外, 本发明还提供具有上述本发明的光激发半导体的设备。

[0022] 本发明的光激发半导体, 通过由至少具有 460nm 以上的波长的可视光进行激发, 可以作为光催化剂发挥作用。因此, 根据本发明的光激发半导体, 能够提供以往所没有的、高效率的光催化剂氢生成设备和有机分解设备, 以及有机物的部分氧化还原等设备。

## 附图说明

- [0023] 图 1 是说明水的氧化还原分解中的光催化剂特性的模式图。
- [0024] 图 2 是表示现有物质和本发明的光激发半导体的带隙的图。
- [0025] 图 3A 是表示 BaZrO<sub>3</sub> 的基于第一原理的能带结构分析的图,图 3B 是表示 BaZrO<sub>3</sub> 中 Zr 的 25% 由 In 置换后的材料的基于第一原理的能带结构分析的图。
- [0026] 图 4 是氢生成实验装置的概略图。
- [0027] 图 5 是本发明的光激发半导体的实施例的配合组成和合成组成的相关图。
- [0028] 图 6 是表示本发明的光激发半导体的实施例和比较例的 X 射线衍射图案的图。
- [0029] 图 7 是表示本发明的光激发半导体的实施例的晶格常数 a 和 a/c 的组成比依赖性的图。
- [0030] 图 8A 是表示本发明的光激发半导体的实施例和比较例的紫外光—可见光分光光度分析的结果的图,图 8B 是表示实施例 3 的紫外光—可见光分光光度分析的结果的图。
- [0031] 图 9 是表示本发明的光激发半导体的组成比和可见光吸收波长端的关系的图。
- [0032] 图 10A 是表示在实施例 1 的光激发半导体中,经紫外线(400nm 以下)照射的氢发生特性的图,图 10B 是表示氧发生特性的图。
- [0033] 图 11A 是表示在实施例 3 的光激发半导体中,经可见光线(420nm 至 800nm)照射的氢发生特性的图,图 11B 是表示氧发生特性的图。
- [0034] 图 12A 是表示利用太阳光的氢生成设备的一例的概略图,图 12B 是表示利用太阳光的氢生成设备的另一例的概略图。
- [0035] 图 13 是表示太阳能电池的一例的概略图。
- [0036] 图 14 是表示抗菌和除臭设备的一例的概略图。
- [0037] 图 15A 是表示水质净化设备的一例的概略图,图 15B 是表示水质净化设备的另一例的概略图。

## 具体实施方式

[0038] 以下,对本发明的实施方式一边参照附图一边详细地说明。还有,以下的实施方式是一个示例,本发明并不受以下的实施方式限定。

[0039] (实施方式 1)

[0040] 对于本发明的光激发半导体的实施方式进行说明。

[0041] 本实施方式的光激发半导体是钙钛矿型氧化物的半导体,具有由通式: BaZr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> (式中, M 为从 3 价元素中选出的至少一种元素, x 是比 0 大、低于 0.8 的数值, α 是氧欠缺量且是比 0 大、低于 1.5 的数值。)表示的组成。其晶系为立方晶、正方晶或斜方晶。晶系的晶格常数设为 a、b、c (其中 a ≤ b ≤ c) 时,满足 0.41727nm ≤ a、b、c ≤ 0.42716nm 和 a/c ≥ 0.98 的条件。

[0042] 本实施方式的光激发半导体,是以锆酸钡 (BaZrO<sub>3</sub>) 为母体且 Zr 的一部分由 In、Ga 和 Gd 等 3 价元素置换后的材料,基本上是钙钛矿型氧化物的单相多晶体。将 Zr 置换的 3 价元素 (所述通式: BaZr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> 中的 M) 优选为从 In、Ga 和 Gd 之中选出的至少任意一种。

[0043] 作为本实施方式的光激发半导体的母体的 BaZrO<sub>3</sub>, 历来被用于铁电体母体或高温烧成用的坩埚,是在大气中和水中化学上、机械上均稳定的钙钛矿型氧化物。BaZrO<sub>3</sub> 的晶系大致为立方晶,三维各向同性优异,机械的强度优异。就 BaZrO<sub>3</sub> 的光学的性质而言,接近白

色,在周围的水分的影响下会稍微透出淡草绿色。关于  $\text{BaZrO}_3$ ,其在 UV-Vis 光谱分析时在 420nm 附近具有吸收波长,接近绝缘体,是最一般的陶瓷。关于该材料的导电性,本发明者们进行了详细调查,Zr 的一部分由 In、Ga 和 Gd 等 3 价元素置换后的材料显示出质子传导性,已知被加以报告(日本专利第 3733030,美国专利第 6517693,欧洲专利第 1362831)。发现通过 4 价的 Zr 的一部分由 3 价的元素置换,使氧欠缺在体(バルク)内作成,氧欠缺由空穴进行电荷补偿,并且空穴与外部的质子发生交换反应而显现出质子传导性。另外还确认,这些材料在 10000 小时以上的恒温恒湿中也稳定,在 100 小时以上的沸水中也稳定。

[0044] 关于本发明的光激发半导体的制造方法,说明其一例。作为本发明的光激发半导体、即具有由通式  $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-a}$  所表示的组成的半导体,能够由一般的高温固相反应进行合成。M 为 In、Ga 和 / 或 Gd 时,例如将醋酸钡、氢氧化锆、氧化铟、氧化镓和 / 或氧化钆的粉末原料分别以既定的量混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以  $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  进行 10 小时  $\sim$  12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯或环己烷溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到  $3\mu\text{m}$  以下的粒状。对于得到的粉末以  $150^\circ\text{C}$  进行真空干燥后,以  $2\text{ton}/\text{cm}^2$  进行单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以  $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$  进行 6 小时  $\sim$  12 小时烧成,以合成烧结体。由该方法得到的烧结体为单相的钙钛矿型氧化物,在充分致密下,能够将其密度达到理论密度的 96% 以上。以上述这样的方法,制作满足前述通式的  $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-a}$  的各种组成的烧结体试料,通过例如由 SEM(扫描电子显微镜 scanning electron microscope) 的截面观察进行确认时,粒块粒径为  $1 \sim 30\mu\text{m}$  的范围。

[0045] 在之后所示的本发明的光激发半导体的实施例中,为了调查结晶结构、组成、紫外光—可视光吸收光谱特性、光催化剂特性等的诸物性,将以上述这样的方法制作的烧结体试料加工成厚  $0.4 \sim 0.6\text{mm}$ 、直径  $13 \sim 16\text{mm}$  的圆盘状,分别进行分析调查。关于物性的分析方法后述。

[0046] 首先,对于光催化剂特性进行说明。光催化剂特性如图 1 所示,通过向接近绝缘体的半导体从外部照射光线 4,半导体吸收与电子结构的导带 1 和价带 3 之间所存在的禁带(带隙)2 的宽度相当的光,首先将价带 3 的电子激发。激发的电子 6 迁移到导带 1。该电子 6 在半导体的体表面移动,发生还原反应。认为如果有水则使水还原而生成氢,如果有氧则使氧还原而生成超氧阴离子。另一方面,从价带 3 电子脱离后,带有正电荷的空穴 5 生成。该空穴 5 在半导体的体表面移动,发生强烈的氧化反应。如果有水则生成氢氧根离子,如果附近有有机物,则将有机物强力氧化而分解为水和  $\text{CO}_2$ 。另外,如果周围有水则将水氧化而生成氧。历来,作为光催化剂已知的氧化钛也确认到会进行有机分解、也确认到由水生成氢和氧,并且光催化剂性能特性通过有机物和水的分解能够得以确认。一般来在有机物分解的光催化剂特性中,氢氧根离子的氧化力特别受到研究,认为价带的上端(氧化电位)真空能级越小(标准氢电极电位越大),氧化力越大。例如,就氧化钛的氧化电位而言,以真空能级计为  $-7.54\text{eV}$ ,以标准氢电极电位可计测为  $3.1\text{V}$ (参照图 2)。另外,就氧化钛的导带的下端(还原电位)而言,以真空能级计为  $-4.34\text{eV}$ ,以标准氢电极电位可计测为  $-0.1\text{V}$ 。即,氧化钛的带隙可计测为  $3.2\text{eV}$ 。在有机物分解中,认为如果是标准氢电极电位、特别是氧化电位比水的氧化电位  $1.23\text{V}$  大的材料,则没有问题,能够使用,且通过将相当于带隙的光进行照射,能够推进光催化反应。例如若是氧化钛,则带隙为  $3.2\text{eV}$ ,因此若以光的波长计则

为 1240nm/3.2eV。因此,通过将波长为 387.5nm 以下的紫外光线进行照射,能够引起氧化钛的光催化反应。但是,将水由光催化反应进行分解且分解成氢和氧的反应,面向的是物质能量达到更高状态的方向,即,是面向提高吉布斯自由能的方向的反应,因此相当于将光能转换为氢等化学势能。因此,为了利用太阳光等大量包含可视光的光,需要进行可见光吸收的能隙、和价带的上端的能级(氧化电位)和导带的下端的能级(还原电位)是夹有水的氧化还原电位这样的电位。为了进行可见光吸收,需要缩小带隙,若带隙缩小,则价带的上端的能级在真空能级中上升(氧化电位缩小),为协调调整(trade off)。Si 半导体的带隙(1.1eV)、价带的上端的能级(氧化能级)、导带的下端的能级(还原电位)一并显示在图 2 中。据此可知,在太阳能电池所使用的 Si 半导体中不能进行水的分解。总之在现有的材料中,除了化合物半导体,未发现带隙狭窄、能够发生光催化反应的氧化物半导体。另外,带隙小的 CdS、CuInS 等化合物半导体的大部分,若在水中进行光照射,则发生自氧化(因为与 S 相比 O 的结合更强),物质自身溶解。即,未发现带隙小、在水中稳定的氧化物。

[0047] 由以上的说明可知,如果能够在水中作为评价对象的材料进行可见光照射而使氢和氧发生,则能够判断关于该材料是光催化反应指向的材料。另外,如果是这样通过可见光照射能够使水分解的材料(光激发半导体),则通过基于可见光照射的激发而导致电子和空穴的流动产生,因此也能够用于太阳能电池。特别是作为 p 型得到的材料很重要。将设有光激发半导体的光催化电极和与该光催化电极电连接的反电极配置在水中而进行光照射时,氢和氧发生的反应式如下。

[0048] [化 1]

[0049] 光催化电极:  $4h(\text{空穴}) + 4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$

[0050] 反电极:  $4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2$

[0051] 全体反应:  $4h + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

[0052] 如前述,本发明的光激发半导体,是以 BaZrO<sub>3</sub> 为母体且 Zr 的一部分由 In、Ga 和 Gd 等 3 价元素置换后的材料,基本上是钙钛矿型氧化物的单相多晶体。这样的材料的结晶结构通过 X 射线衍射加以调查,其结果如下:晶系为立方晶、正方晶或斜方晶,所述晶系的晶格常数设为 a、b、c(其中  $a \leq b \leq c$ ) 时,满足  $0.41727\text{nm} \leq a, b, c \leq 0.42716\text{nm}$ ,  $a/c \geq 0.98$  的条件。另外,本发明的光激发半导体能够使其密度达到根据晶格求得的理论密度的 96% 以上。将本发明的钙钛矿型氧化物(通式:  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ ),与碱土类金属元素和 Ti、Zr 等元素所构成的其他钙钛矿型氧化物进行比较时,大的不同点在于其晶格常数的大小。若表示其他的钙钛矿型氧化物的晶格常数,则例如为立方晶的 CaTiO<sub>3</sub>(a: 0.38967nm)、SrTiO<sub>3</sub>(a: 0.39034nm)、BaTiO<sub>3</sub>(a: 0.3993nm, c: 4.033nm)、CaZrO<sub>3</sub>(a: 0.402nm)、SrZrO<sub>3</sub>(a: 0.41539nm),可知 BaZrO<sub>3</sub> 的 0.4127nm 具有较大的晶格常数。但是, BaZrO<sub>3</sub> 说不上是可见光吸收的材料,几乎没有可见光吸收带。对于 BaZrO<sub>3</sub> 进行紫外—可见光分光光度分析时,可知通过将 Zr 的一部分置换成 In 和 Ga 等 3 价元素就会显现可见光吸收带。即,可知这样的材料是具有狭窄的带隙的半导体。另外可知,In 和 Ga 等的置换摩尔比(在所述通式:  $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$  中,是式中的 x 的值)在 0.1 以上、0.6 以下的范围,能够实现更长波长的可见光吸收(较窄的带隙);在 0.1 以上、0.25 以下的范围,也能够实现具有 600nm 以上的波长的可见光吸收(更窄的带隙)。例如,可知 BaZr<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\alpha$</sub> ( $\alpha$  是不确定氧欠缺量)能够将 850nm 以上的可见光吸收(带隙: 1.46eV),且进行电子激发。

[0053] 电子激发由水的光分解得以证实。虽然也有光催化反应,但为了将水分解成氢和氧,如前述,若该光催化剂材料不具有特定的价带上端能级(氧化电位)和导带下端能级(还原能级),则即使进行光激发也不会发生水分解。因此,对于本发明的光激发半导体的各种材料进行水分解实验。在此,对于粉末材料,照射作为模拟可视光的Xe灯的光,调查氢和氧的发生反应。还有在该方法中,氢和氧同时发生时,在材料表面、水中等氢和氧会再结合,不能测定准确的量。因此,以使用牺牲试剂等的方法进行调查。其结果是,满足本发明的光激发半导体的构成要件的任意一种材料(具有所述通式: $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-a}$ 的组成的材料),都确认到氢和氧的发生。即,本发明的光激发半导体被证实是具有特定的价带上端能级(氧化电位)和导带下端能级(还原能级)的光催化剂材料,即,具有价带上端能级 $-5.67\text{eV}$ 以下(氧化电位:NHE $1.23\text{V}$ 以上)的真空能级(氧化电位),具有导带下端能级 $-4.44\text{eV}$ 以上(还原能级:NHE $0.0\text{V}$ 以下)的真空能级

[0054] (还原能级),并且可知在太阳光等的光下,不仅能够作为太阳能电池的半导体材料实用,也能够作为水分解的光催化剂材料实用。

[0055] 虽然催化剂特性在Zr的一部分未置换成3价的元素的 $\text{BaZrO}_3$ 等中也会显现的事实在以前曾指出(参照非专利文献2),但将Zr的一部分置换成3价的元素而进行可视光激发(带隙缩小)的机理尚不清楚。基于第一原理进行的能带结构分析的结果显示在图3A和图3B中。图3A是 $\text{BaZrO}_3$ 的能带结构分析的图,图3B是在 $\text{BaZrO}_3$ 中Zr的25%由In置换后的材料的能带结构分析的图。基于赝势法进行的电子状态密度函数推算的结果暗示了如下可能性:Zr的25%由In置换后的材料,可以在从Zr未由3价元素置换的 $\text{BaZrO}_3$ 导带下端位置更低电位,创造In的5s和Zr的4d的导带轨道。这被推测为可视光吸收带出现的带隙。本发明的光激发半导体,既保持接近立方晶的钙钛矿型结构,又通过导入3价元素而导入氧空位、即空穴。认为Zr或置换元素(In)的周围氧欠缺,为此产生了空的导带轨道。推测激发电子可能会纳入该导带。

[0056] 在之后所示的本发明的光激发半导体的实施例中,为了调查结晶结构、组成、紫外光—可视光吸收光谱特性、光催化剂特性等的诸物性,使用前述烧结体试料所进行的所述诸物性的分析方法如下。

[0057] (A) 组成分析

[0058] 使用X射线荧光进行组成分析。装置使用株式会社岛津制作所制的能量色散型X射线荧光光谱仪EDX-700,计算所述烧结体试料的表面组成比。

[0059] (B) 结晶结构分析

[0060] 就结晶结构而言,通过株式会社リガク制的粉末X射线衍射装置( $\text{CuK}\alpha$ ) rint2100系统对衍射图案进行观察,通过由粉末X射线衍射图案 综合分析软件JADE6.0进行的Rietveld分析,将晶格常数经由拟合推算(フィッティング推算)求得。试料使用前述烧结体试料。

[0061] (C) 密度

[0062] 就密度而言,使用He气置换型的多体积比重计(MICROMERITICS1305)求得体积,另行测量计算质量,由此计算得出。试料使用前述烧结体试料。

[0063] (D) 紫外光—可视光分光光度分析

[0064] 吸光度分析中,使用日本分光株式会社制的U-650Spectrophotometer,进行

Kubelka-Munk 转换、进行分析。试料使用前述烧结体试料。

[0065] (E) 恒温恒湿试验和煮沸耐久性试验

[0066] 就恒温恒湿试验而言,将所述烧结体试料放置在 85 °C、85 % RH(相对湿度 Relative Humidity) 中,进行表面劣化观察。另外,就煮沸耐久性试验而言,将烧结体试料投入 pH7 的 100 °C 的水中,100 小时为止的溶解的程度由 pH 进行调查。就 pH 而言,利用堀场制作所 pH 仪 F14,一旦降温以 25 °C 进行计测。

[0067] (F) 光催化剂特性,光激发半导体

[0068] 在调查光催化剂特性的方法中,包括有机物的分解、接触角的测量等几个,但在本实施方式中,直接对试料照射具有波长 420nm ~ 800nm 的连续光谱的氙灯光 (300W, 20V)、或用于紫外光激发时的水银灯 (254nm),通过对于氧化还原最困难的水直接分解的反应来进行调查。所谓可以进行水的分解,是指同样是有机物分解也可以进行的材料。此外,可以进行水的分解,意思也是可以进行有机物的部分氧化或部分还原的材料。当然,氧化还原发生,即存在来自试料的电子的受与供给的事实,因此成为该试料是光激发半导体的证据。

[0069] 在水溶液中使粉末状的试料分散,根据进行光照射时的氢和氧的发生量进行评价。还有,可认为氢和氧的发生反应在试料的材料表面同时进行,因此考虑材料表面的氢和氧会再结合,以及在液体中、气体捕集上再结合,使用对氧化反应和还原反应某一方进行补偿的牺牲试剂,分别测量氢和氧的生成量。作为观测氢发生时的牺牲试剂,使用 10vol% 的甲醇水溶液,作为观测氧发生时的牺牲试剂,使用 0.01M% (mol/L) 的 AgNO<sub>3</sub> 水溶液。

[0070] 就氢生成用的粉末状试料而言,使用的是通过所述烧结体试料由研钵进行大约 1 小时干式粉碎所制作的、粒径 10 μm 以下程度的粉末 (约 0.2g)。另外,在氢生成用的试料中,进一步促进催化剂活性的 Pt 助催化剂以 1wt% 的重量比浸渍固接。

[0071] 实验使用图 4 所示的实验装置进行。

[0072] 观测氧发生时,使用在 200mL 的蒸馏水中添加有 AgNO<sub>3</sub> 水溶液 10mL 和 pH 调节剂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2g 的水溶液,将该水溶液和大约 0.2g 的粉末状试料加以混合所调制的分散液 7 投入能够密封的石英器件 8 中,可以用搅拌机 (磁力搅拌器 magnetic stirrer) 14 进行搅拌。另外,在观测氢发生时,使用在 180mL 的蒸馏水中添加有甲醇 20mL 的水溶液。

[0073] 如图 4 所示,实验中,从石英器件 8 的横侧,使用光源 11 (所述氙灯 (观测紫外线激发时用水银灯)) 照射光 4,每隔 1 小时,所生成的氢量或氧量通过使用气相色谱仪 (株式会社岛津制作所制 GC-14b) 10 由 TCD (热导检测器 Thermal Conductivity Detector) 检测器得以定量。还有,在石英器件 8 内部生成的氢或氧,分别由气体管线 9 被送给到作为气体分析仪的气相色谱仪 10。另外,为了保持水温恒定,石英器件 8 本身由设有冷却装置 13 的恒温槽 12 冷却。

[0074] [ 实施例 ]

[0075] 以下列举实施例,说明本发明的光激发半导体,但本发明的光激发半导体不受这些实施例的任何限定。

[0076] ( 实施例 1 )

[0077] 在实施例 1 中,合成具有 BaZr<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>3-ε</sub> 的组成的材料。作为制作方法,是通过前述的高温固相反应合成。将醋酸钡、氢氧化锆、氧化铟的粉末原料按照 Ba : Zr : In 的组成为 1 : 0.9 : 0.1 的方式混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合

后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1400℃进行 12 小时烧成(预烧成)。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μm 以下(实际上由粒度分布计测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1675℃进行 10 小时烧成(烧成),制作烧结体。

[0078] (实施例 2)

[0079] 在实施例 2 中,合成具有 BaZr<sub>0.875</sub>In<sub>0.125</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。合成实施例 2 的材料,将醋酸钡、氢氧化锆、氧化铟的粉末原料以 Ba : Zr : In 的组成比为 1 : 0.875 : 0.125 的方式混合,此外均与实施例 1 同样。

[0080] (实施例 3)

[0081] 在实施例 3 中,合成具有 BaZr<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。合成实施例 3 的材料,将醋酸钡、氢氧化锆、氧化铟的粉末原料以 Ba : Zr : In 的组成比为 1 : 0.8 : 0.2 的方式进行混合,此外均与实施例 1 同样。

[0082] (实施例 4)

[0083] 在实施例 4 中,合成具有 BaZr<sub>0.6</sub>In<sub>0.4</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。将醋酸钡、氢氧化锆、氧化铟的粉末原料以 Ba : Zr : In 的组成比为 1 : 0.6 : 0.4 的方式混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1300℃进行 12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μm 以下(实际由粒度分布计测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1550℃进行 10 小时烧成,制作烧结体。

[0084] (实施例 5)

[0085] 在实施例 5 中,合成具有 BaZr<sub>0.4</sub>In<sub>0.6</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。将醋酸钡、氢氧化锆、氧化铟的粉末原料以 Ba : Zr : In 的组成比为 1 : 0.4 : 0.6 的方式混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1000℃进行 12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μm 以下(实际由粒度分布计测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1300℃进行 10 小时烧成,制作烧结体。

[0086] (实施例 6)

[0087] 在实施例 6 中,合成具有 BaZr<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。将醋酸钡、氢氧化锆、氧化镓的粉末原料以 Ba : Zr : Ga 的组成比为 1 : 0.8 : 0.2 的方式进行混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1050℃进行 12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μm 以下(实际由粒度分布计测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1650℃进行 10 小时烧成,制作烧结体。

[0088] (实施例 7)

[0089] 在实施例 7 中,合成具有 BaZr<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。将醋酸钡、氢氧化锆、氧

化钷的粉末原料以 Ba : Zr : Gd 的组成比为 1 : 0.8 : 0.2 的方式进行混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1300℃ 进行 12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μ m 以下(实际由粒度分布计测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃ 进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1650℃ 进行 10 小时烧成,制作烧结体。

[0090] (比较例 1)

[0091] 在比较例 1 中,合成具有 BaZrO<sub>3-α</sub> 的组成的材料。合成比较例 1 的材料,将醋酸钷和氢氧化钷的粉末原料以 Ba : Zr 的组成比为 1 : 1 的方式混合,此外均与实施例 1 同样。

[0092] (比较例 2)

[0093] 在比较例 2 中,合成具有 BaZr<sub>0.2</sub>In<sub>0.8</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。将醋酸钷、氢氧化钷、氧化钷的粉末原料以 Ba : Zr : In 的组成比为 1 : 0.2 : 0.8 的方式混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1000℃ 进行 12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μ m 以下(实际由粒度分布计测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃ 进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1100℃、1200℃、1300℃ 进行 10 小时烧成,制作烧结体。

[0094] (比较例 3)

[0095] 在比较例 3 中,合成具有 BaZr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。将醋酸钷、氢氧化钷、氧化铈的粉末原料以 Ba : Zr : Ce 的组成比为 1 : 0.5 : 0.5 的方式混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1350℃ 进行 12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μ m 以下(实际由粒度分布计测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃ 进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1650℃ 进行 10 小时烧成,制作烧结体。

[0096] (比较例 4)

[0097] 在比较例 4 中,合成具有 BaZr<sub>0.35</sub>In<sub>0.65</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。将醋酸钷、氢氧化钷、氧化钷的粉末原料以 Ba : Zr : In 的组成比为 1 : 0.35 : 0.65 的方式混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1000℃ 进行 12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯或环己烷溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μ m 以下(实际由粒度分布计测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃ 进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1500℃ 进行 10 小时烧成,制作烧结体。

[0098] (比较例 5)

[0099] 在实施例 5 中,合成具有 BaZr<sub>0.76</sub>Gd<sub>0.24</sub>O<sub>3-α</sub> 的组成的材料。将醋酸钷、氢氧化钷、氧化钷的粉末原料以 Ba : Zr : Gd 的组成比为 1 : 0.76 : 0.24 的方式混合,在玛瑙研钵中使用乙醇溶剂进行粉碎混合。充分混合后除去溶剂,再用燃烧器进行脱脂,之后再度在玛瑙研钵中反复粉碎混合后,挤压成形为圆柱状,以 1200℃ 进行 12 小时烧成。将烧成物进行粗粉碎,其后在苯溶剂中以行星式球磨机进行粉碎,达到粒径 3 μ m 以下(实际由粒度分布计

测定)的粒状。对于得到的粉末以 150℃进行真空干燥后,以 2ton/cm<sup>2</sup> 施加单轴压或等静压而成形为圆柱,立即以 1675℃进行 10 小时烧成,制作烧结体。

[0100] 对于实施例 1~7 和比较例 1~5 的材料,分别就前述的(A)组成分析、(B)结晶结构分析、(C)密度、(D)紫外光—可视分光光度分析、(E)恒温恒湿试验、(F)光催化剂特性的方法进行了分析。

[0101] (1)组成分析(X射线荧光表面组成分析)的结果

[0102] 关于实施例 1~7 和比较例 1~5 的配合组成和合成组成,归结在以下的表 1 中。

[0103] [表 1]

[0104]

|       | 配合组成   | 合成组成   |
|-------|--|--|
| 实施例 1 | BaZr <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub> O <sub>3-α</sub>     | BaZr <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub> O <sub>3-α</sub>     |
| 实施例 2 | BaZr <sub>0.875</sub> In <sub>0.125</sub> O <sub>3-α</sub> | BaZr <sub>0.875</sub> In <sub>0.125</sub> O <sub>3-α</sub> |
| 实施例 3 | BaZr <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>     | BaZr <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>     |
| 实施例 4 | BaZr <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub> O <sub>3-α</sub>     | BaZr <sub>0.61</sub> In <sub>0.39</sub> O <sub>3-α</sub>   |
| 实施例 5 | BaZr <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub> O <sub>3-α</sub>     | BaZr <sub>0.45</sub> In <sub>0.55</sub> O <sub>3-α</sub>   |
| 实施例 6 | BaZr <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>     | BaZr <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>     |
| 实施例 7 | BaZr <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>     | BaZr <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>3-α</sub>     |
| 比较例 1 | BaZrO <sub>3-α</sub>                                       | BaZrO <sub>3-α</sub>                                       |
| 比较例 2 | BaZr <sub>0.2</sub> In <sub>0.8</sub> O <sub>3-α</sub>     | 合成不能(裂解)   |
| 比较例 3 | BaZr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>3-α</sub>     | BaZr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>3-α</sub>     |
| 比较例 4 | BaZr <sub>0.35</sub> In <sub>0.65</sub> O <sub>3-α</sub>   | BaZr <sub>0.39</sub> In <sub>0.61</sub> O <sub>3-α</sub>   |
| 比较例 5 | BaZr <sub>0.76</sub> Gd <sub>0.24</sub> O <sub>3-α</sub>   | BaZr <sub>0.76</sub> Gd <sub>0.24</sub> O <sub>3-α</sub>   |

[0105] 由实施例 1~4 的结果可知,In 作为 Zr 的置换体,直到置换体达到 40mol%,大致按配合组成被合成。另外,由实施例 5 的结果可知,在配合组成下即使置换体为 60mol%,也只能置换到 55mol%左右。此外,由比较例 2 的结果可知,若在配合组成下置换体为 80mol%,则以固相法不能合成。图 5 中显示实施例 1~5 的配合组成和合成组成的关系。

[0106] (2)结晶结构分析和密度的结果

[0107] 图 6 中显示实施例 1~7 和比较例 1 的 X 射线衍射图案。另外,图 2 中显示基于参数拟合的 Rietveld 分析进行的晶型推算,晶格常数 a、b、c, a/c, 相对于理论密度的密度比。图 7 中显示晶格常数 a 和 a/c 的组成比依赖性。

[0108] [表 2]

[0109]

|       | a<br>(Å)  | b<br>(Å) | c<br>(Å) | 晶型  | a/c   | 体积<br>(Å <sup>3</sup> ) | 计算密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 合成密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 密度比 |
|-------|-----------|----------|----------|-----|-------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|-----|
| 实施例 1 | 4.1895    | 4.1953   | 4.2000   | 斜方晶 | 0.997 | 73.84                   | 6.27                         | 6.16                         | 98% |
| 实施例 2 | 4.1874    | 4.1874   | 4.1901   | 正方晶 | 0.999 | 73.47                   | 6.28                         | 6.14                         | 98% |
| 实施例 3 | 4.1901    | 4.1901   | 4.1949   | 正方晶 | 0.999 | 73.78                   | 6.33                         | 6.13                         | 97% |
| 实施例 4 | 4.1729    | 4.1841   | 4.2180   | 斜方晶 | 0.990 | 73.66                   | 6.45                         | 6.31                         | 98% |
| 实施例 5 | 4.1727    | 4.1938   | 4.2264   | 斜方晶 | 0.987 | 73.61                   | 6.56                         | 6.44                         | 98% |
| 实施例 6 | 4.1862    | 4.1935   | 4.1988   | 斜方晶 | 0.997 | 73.80                   | 6.13                         | 6.10                         | 99% |
| 实施例 7 | 4.2566    | 4.2595   | 4.2617   | 斜方晶 | 0.999 | 77.27                   | 6.23                         | 6.22                         | 99% |
| 比较例 1 | 4.1817    | 4.1890   | 4.1981   | 斜方晶 | 0.996 | 73.54                   | 6.24                         | 5.99                         | 96% |
| 比较例 2 | 合成不能 (裂解) |          |          |     |       |                         |                              |                              |     |
| 比较例 3 | 3.5142    | 4.2982   | 6.0727   | 斜方晶 | 0.708 | 91.73                   | 5.45                         | 5.34                         | 98% |
| 比较例 4 | 4.1668    | 4.1722   | 4.2324   | 斜方晶 | 0.986 | 73.58                   | 6.56                         | 6.43                         | 98% |
| 比较例 5 | 4.2536    | 4.2688   | 4.37     | 斜方晶 | 0.973 | 79.35                   | 6.12                         | 5.88                         | 96% |

[0110] (3) 紫外光—可视光分光光度分析的结果

[0111] 在图 8A 和图 8B 中, 显示关于实施例 1~7 和比较例 1、3 的材料的紫外光—可视光分光光度分析的结果。还有, 关于比较例 4、5 的材料的结果未显示在图 8A 和图 8B 中, 但分析的结果是, 比较例 4 的材料的吸收波长端为 450nm 左右, 比较例 5 的材料的吸收波长端为 420nm 左右, 不可能吸收波长 460nm 以上的可视光。另外, 关于实施例 1~5 和比较例 1 的材料, 组成比和可视光吸收波长端的关系显示在图 9 中。

[0112] (4) 恒温恒湿试验和煮沸耐久性试验的结果

[0113] 进行 10000 小时的恒温恒湿试验 (85°C、85% RH) 的结果是, 实施例 1~7 的材料经目测在实验前后未发现变化。此外还确认到, 在试验前后 X 射线衍射图案也丝毫没有变化, 保持了组成、钙钛矿型结构单相、结晶结构。另外, 煮沸耐久性试验中, 100 小时期间, pH 稳定, 最高值没有超过 9。

[0114] (5) 关于光催化剂特性的结果

[0115] 对于实施例 1~7 和比较例 1、3~5 的材料, 调查光照射时的水分解带来的氢和氧的生成量, 由此了解光催化剂特性。首先, 光源使用水银灯 (波长 254nm), 实施例 1~7 的材料全部显示出催化剂活性, 确认为光激发半导体。图 10A 和图 10B 中显示, 对于实施例 1 的材料, 使用水银灯 (紫外线, 波长 400nm 以下) 调查氢和氧的发生特性的结果。在图 11A 和图 11B 中显示, 对于实施例 3 的材料, 使用具有切割了 420nm 以下的波长的 420nm~800nm 的连续光谱为的氙灯光 (300W, 20V), 调查氢和氧的发生特性的结果。在以下的表 3 中, 显示使用氙灯光时的氢和氧的生成率。

[0116] [表 3]

[0117]

|       | 氢生成率 (μmol/h) | 氧生成率 (μmol/h) |
|-------|---------------|---------------|
| 实施例 1 | 0.21          | 0.25          |

|       |      |      |
|-------|------|------|
| 实施例 2 | 0.20 | 0.18 |
| 实施例 3 | 0.36 | 0.55 |
| 实施例 4 | 0.06 | 0.10 |
| 实施例 5 | 0.06 | 0.12 |
| 实施例 6 | 0.18 | 0.31 |
| 实施例 7 | 0.12 | 0.10 |
| 比较例 1 | 0    | 0    |
| 比较例 3 | 0    | 0    |
| 比较例 4 | 0    | 0    |
| 比较例 5 | 0    | 0    |

[0118] 根据以上的结果,满足实施例 1~7 的本发明的构成要件的材料的情况下,确认到通过照射紫外光和可视光而使氢和氧发生的反应。由此证实,实施例 1~7 的材料,通过光(含紫外光和可视光)照射会发生原理上的电子迁移,确认是也会作为光催化剂发挥作用的光激发半导体。特别是实施例 1~7 的本发明的材料,被证实对氙灯(波长:420nm~800nm)的可视光响应性,验证为可视光激发光催化剂、可视光激发半导体。

[0119] 由前述(1)~(5)所示的结果确认,一种钙钛矿型氧化物的半导体,具有由通式: $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ (式中,M为从3价元素中选出的至少一种元素(例如从In、Ga和Gd中选出的至少一种元素),x是比0大、低于0.8的数值, $\alpha$ 是氧欠缺量且是比0大、低于1.5的数值。)表示的组成,其晶系为立方晶、正方晶或斜方晶,所述晶系的晶格常数设为a、b、c(其中 $a \leq b \leq c$ )时,满足 $0.41727nm \leq a, b, c \leq 0.42716nm, a/c \geq 0.98$ 的条件,该材料显示出催化剂活性和光激发半导体特性,可知特别是能够有效利用太阳光和荧光灯等可视区域(460nm以上)的光的材料。由图9所示的组成比和可视光吸收波长端的关系可知,通过使通式: $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ 中的x的值在0.125以上、0.25以下的范围,能够得到由波长600nm以上的可视光进行光激发的光激发半导体。

[0120] 其次,为了观测密度和耐水性的关系,制作具有与实施例3同样的组成( $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\alpha}$ )的、且密度不同的实施例8~13的材料。在实施例8~13中,虽然预烧成和烧成的方法与实施例3不同,但除此以外所采用的方法均与实施例3相同。实施例8~13的预烧成和烧成的方法如以下表4所示。

[0121] [表4]

[0122]

|        | 预烧成    |       | 烧成     |       |                              |
|--------|--------|-------|--------|-------|------------------------------|
|        | 温度(°C) | 时间(h) | 温度(°C) | 时间(h) | 压力                           |
| 实施例 8  | 1300   | 12    | 1650   | 10    | 单轴和等静压 2 ton/cm <sup>2</sup> |
| 实施例 9  | 1400   | 12    | 1550   | 10    | 单轴 23.6 kg/cm <sup>2</sup>   |
| 实施例 10 | 1400   | 12    | 1650   | 10    | 单轴 23.6 kg/cm <sup>2</sup>   |
| 实施例 11 | 1350   | 12    | 1650   | 10    | 单轴 23.6 kg/cm <sup>2</sup>   |
| 实施例 12 | 1400   | 12    | 1650   | 12    | 单轴 139 kg/cm <sup>2</sup>    |
| 实施例 13 | 1400   | 10    | 1650   | 50    | 单轴 1.2 ton/cm <sup>2</sup>   |

[0123] 对于实施例8~13,密度分析和恒温恒湿试验以与其他实施例和比较例的情况同

样的方法进行。相对于理论密度的密度比和恒温恒湿试验以及煮沸耐久性试验结果显示在表 5 中。还有在表 5 中,还显示关于实施例 3 的密度比、恒温恒湿试验结果及煮沸耐久性试验结果。

[0124] [表 5]

[0125]

|        | 密度比 | 煮恒温恒湿试验 (85°C、85% RH) | 沸水耐久性试验 (pH9 保持时间) |
|--------|-----|-----------------------|--------------------|
| 实施例 3  | 97% | 无变化                   | 100 小时以上           |
| 实施例 8  | 96% | 无变化                   | 100 小时以上           |
| 实施例 9  | 43% | 表面变色 (白色化)            | 6 小时               |
| 实施例 10 | 57% | 表面变色 (白色化)            | 18 小时              |
| 实施例 11 | 86% | 表面变色 (白色化)            | 52 小时              |
| 实施例 12 | 93% | 表面变色 (白色化)            | 75 小时              |
| 实施例 13 | 94% | 表面变色 (白色化)            | 91 小时              |

[0126] 根据表 5 所示的结果可知,通过使相对于理论密度的密度比为 96% 以上,能够得到具有更好耐水性的光激发半导体。

[0127] 还有在本实施例中显示的是,作为以锆酸钡为母体且锆的一部分由 In、Ga 或 Gd 的 3 价元素置换后的材料,置换量 (通式:  $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-a}$  中的 x 的值) 为 In :0.1、0.125、0.2、0.4、0.6, Ga :0.2, Gd :0.2 的实例,但作为 In 的置换量也可以是 0.05,也可以是 0.25, Ga 和 Gd 的置换量也不受这些实例限定。另外,作为 3 价的置换元素认为有稀土类元素、Y、Sc、Al、B 和 Ti。通过锆酸钡的 4 价的锆离子由 3 价的离子置换,能够形成氧欠缺,使 Zr (Zr 的 4d 轨道) 的周围的电子状态密度减少,其结果可预测有空的导带出现。另外还显示,本发明的材料基本上由 Ba、Zr、M (3 价的元素)、和 O 这 4 种元素构成,但也考虑其组成中含有作为杂质的 Si、Al、或 Na 或者还含有副成分的 3 价置换元素。基本上是将锆酸钡的锆的一部分置换为 3 价的元素的类型,如果结晶结构常数满足本发明的条件,则出现同样的效果。另外在本实施例中示出了材料合成基本上是反复烧成且合成为烧结体的方法,但也可以是使用了例如溅射、蒸镀、喷镀、离子镀、涂布、镀敷和 CVD 等的气相法的膜,也可以采用共沉淀法、溶胶凝胶法、和使用了有机金属化合物的溶液法。烧成温度、压力也没有规定,可以采用水热合成法。另外,作为本发明的光激发半导体的制成的形状,可以是几微米的粒子,也可以是纳米粒子,也可以是厚膜或薄膜。

[0128] (实施方式 2)

[0129] 对于本发明的设备的一个实施方式进行了说明,但在本实施的方式中,是具有包含本发明的光激发半导体的粉末或膜的设备,关于通过对所述光激发半导体进行光照射而将水分解以生成氢和氧的至少任意一方的设备的例子进行说明。

[0130] 本实施方式的设备,是使用了实施方式中所说明的这种本发明的光激发半导体的且高性能的氢生成设备。关于利用了太阳光的氢生成设备的例子,其概略图显示在图 12A 和图 12B 中。

[0131] 图 12A 所示的氢生成设备具有:光源 (例如太阳光和荧光灯),其发出至少具有 460nm 以上的波长的可视光;分散液 7,其使通过吸收从所述光源发出的光 4 而显示催化反应的本发明的光激发半导体的粉末,分散在作为氢和氧源的水中;保持分散液 7 的石英器件 8;将发生的气体分离的分离膜 15;捕集气体的容器 (未图示);将石英器件 8 和各容器连结的导气管 16、17。石英器件 8 由使从光源发出的光 4 透过的材料形成。本实施方式的

氢生成设备中,通过将光4向石英器件8中的分散液7(本发明的光激发半导体)进行照射,由分散液7中的光激发半导体将水分解而生成氢和氧。所生成的氢和氧由分离膜15分离成氢和氧而被分别贮藏在各容器中。

[0132] 图12B所示的氢生成设备,是具有本发明的光激发半导体作为电极的例子。这样的电极能够通过如下方式形成:在由预设有ITO或FTO(掺氟氧化锡 fluorine doped tin oxide)等具有导电性的集电体的氧化物和玻璃等构成的基板上、或在金属基板上,使本发明的光激发半导体膜化并配置。图12B所示的氢生成设备具有:含有本发明的光激发半导体的电极19;通过导线21与电极19电连接的反电极20;构成氢和氧源的水18;配置在电极19和反电极20之间的盐桥22;收容这些的石英器件8;捕集气体的容器(未图示);将石英器件8和各容器连结的导气管16、17。反电极20使用铂等,但如果能够使氢发生,其他金属也没有问题。

[0133] (实施方式3)

[0134] 在本实施方式中,对于太阳能电池的例子进行说明,其是使用了实施方式1所说明的本发明的光激发半导体、且通过对所述光激发半导体进行光照射而使之发电的设备。

[0135] 太阳能电池通常具有使p型半导体和n型半导体接合的构造。本发明的光激发半导体因为能够作为p型半导体使用,所以通过使之与其他n型半导体接合,连接外部电路的导线,能够构成太阳能电池。对该太阳能电池照射太阳光或荧光灯,而将电池引至外部电路。

[0136] 在图13中,对于本实施方式的太阳能电池的结构例,显示其概略图。图13所示的太阳能电池具有:由本发明的光激发半导体构成的p型半导体层23;与p型半导体层23接合的n型半导体层24;在n型半导体层24的光照射侧的表面上所配置的防反射膜25;在p型半导体层23上所配置的电极(正极)26;在防反射膜25上所配置的电极(负极)27,太阳能电池与外部电路28连接。还有,虽然未图示,但在防反射膜25上部分地设有贯通孔,经由该贯通部将n型半导体层24和负极27电连接。另外,在本实施方式的太阳能电池中,作为光源也可以利用荧光灯29。

[0137] (实施方式4)

[0138] 在本实施方式中,对于使用了实施方式1所说明的本发明的光激发半导体、且通过对所述光激发半导体进行光照射而将有机物分解的设备的例子进行说明。

[0139] 图14中显示本实施方式的有机物分解设备,即抗菌和除臭设备的一例。该抗菌和除臭设备通过如下方式形成:将通过使本发明的光激发半导体所构成的粉末涂布固接在玻璃基板上所形成的光激发半导体过滤器30,设置在透光壳体32中的处理前的空气、气体吸收面侧。在透光壳体32中的处理后的空气、气体的排气面侧设有鼓风机31。在处理空气、气体被吸入透光壳体32时会通过过滤器30。通过对该过滤器30进行光照射,借助设于过滤器30的本发明的光激发半导体带来的光催化剂作用,在通过过滤器30时,将空气、气体中的有机物分解。

[0140] 实际上,在一定容积的箱中放入本发明的光激发半导(在此使用 $\text{BaZr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ )的涂布膜,封入乙醛等臭气成分,若要对一定时间光照射后的臭气进行嗅闻,则可知臭味降低。另外,若用检波管等测定光照前后的浓度,则确认到浓度降低。另外使用同样的设备,也确认到由乙醛生成醋酸,因此也观察到有机物的部分氧化或部分还原

反应。

[0141] (实施方式 5)

[0142] 在本实施方式中,关于使用了实施方式 1 所说明的本发明的光激发半导体、且通过对所述光激发半导体进行光照射而将有机物分解的设备的另一例进行说明。

[0143] 本实施方式的设备,是通过将水中的有机物分解而使水净化的水质净化设备。图 15A 是利用实施方式 4 的抗菌和除臭设备所使用的光激发半导体过滤器 30 的水质净化设备的概略图。被送到透光壳体 32 的内部的污水中的有机物,借用配置在透光壳体 32 内的光激发半导体过滤器 30 的光催化剂作用而被分解,且通过送液泵 33 被排放到透光壳体 32 的外部。图 15B 是取代光激发半导体过滤器 30 而利用使本发明的光激发半导体的粉末分散在水中的分散液 7 的水质净化设备的概略图。

[0144] 实际上,使用使本发明的光激发半导体(在此使用  $\text{BaZr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-a}$ )的粉末分散在水中的分散液,进行 BTB 液的退色试验。首先,在烧杯中加入光激发半导体的分散液,再在其中滴下 BTB 液而使分散液着色(由黄变蓝)。从烧杯外照射光线时,观察退色的情况。根据该结果,通过对本发明的光激发半导体进行光照射,分解 BTB 液,其结果判断为 BTB 液退色。如此,根据本发明的光激发半导体,确认可以净化水中的有机物、污物。

[0145] 还有,在实施方式 1 中,作为使用本发明的光激发半导体粉末作为氢生成用的试料时的示例,虽然说明的是使用粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下程度的粉末试料的例子,但粉末的粒径并未特别限定,试料也可以是纳米粒子。另外,也可以不是粉末而是膜。另外,在氢生成用的试料中,使用了进一步促进催化剂活性的 Pt 助催化剂,但也可以不使用,其量也没有限定。另外,助催化剂也可以不是 Pt,而是例如 Ni、Ru、Ag、Pd 等,关于固接法,光还原法或浸渍法均可。另外,实施方式 1~5 中说明的石英器件 8,也可以是光容易透过的其他材料的器件,也可以是派热克斯(注册商标(Pyrex))或玻璃。另外,在分解水的评价方法中,虽然得到的是在蒸馏水中添加有  $\text{AgNO}_3$ 、甲醇、pH 调节剂的  $\text{La}_2\text{O}_3$  的溶液,但当然可以只使用蒸馏水,也可以还添加碳酸氢钠和硫化钾等缓冲剂。水溶液也可以微量含有 KOH 和 HCl。

[0146] 另外,实施方式 2~5 中说明的设备的各构成的尺寸没有特别限定。例如形成各层时的成膜方法可以是涂布法,也可以是电解沉积法,其膜厚和尺寸也没有限定。另外,将本发明的光激发半导体作为氢生成用的电极使用时,说明的是作为反电极使用白金膜的例子,但作为反电极的材料也可以使用银和铜,尺寸也没有限定。此外在实施方式 1~5 中所示的例子是,光源使用作为模拟太阳光的氙灯、太阳光、荧光灯,但如果是含有可视光的光,则也可以使用 LED,其光强度也没有规定。当然,使用水银灯这样的紫外光灯、黑光,设备上也没有问题。另外在氢生成的评价方法中,展示的是使用室温或恒温槽的实例,但实际的设备在评价中,对周围温度也没有规定。

[0147] 产业上的可利用性

[0148] 本发明的光激发半导体,例如在由太阳光生成氢的设备、太阳能电池、空气质量净化装置等的除臭设备、抗菌膜、防污膜、超亲水性膜、防雾膜、水质净化设备以及由  $\text{CO}_2$  和水合成甲醇等的光催化剂关联技术和太阳能电池关联技术中 useful。

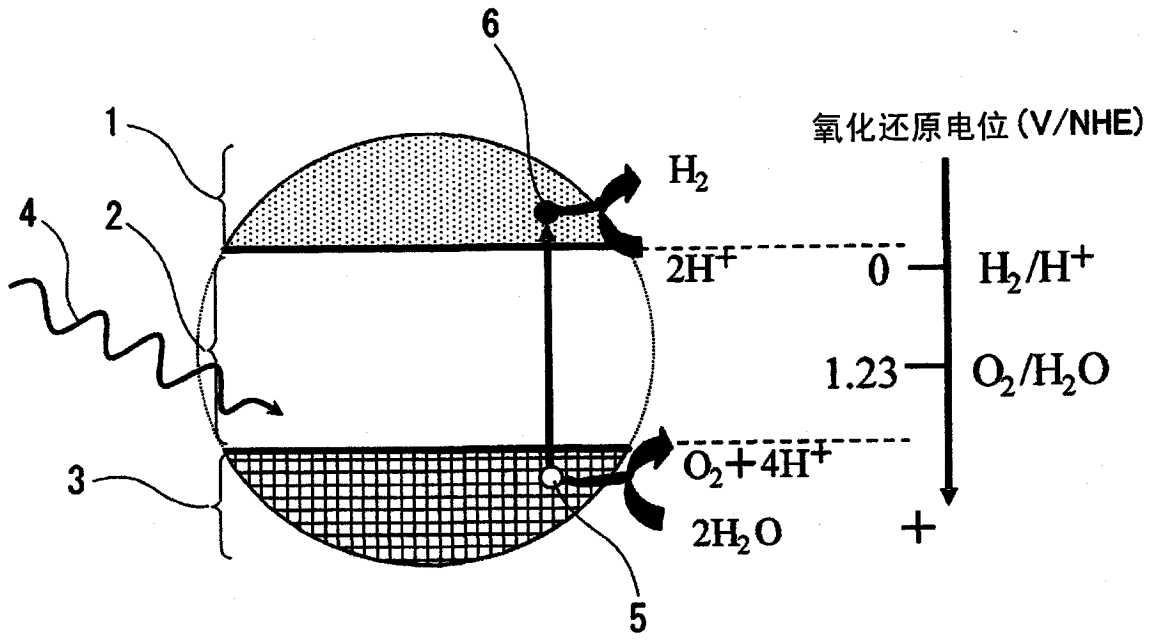


图 1

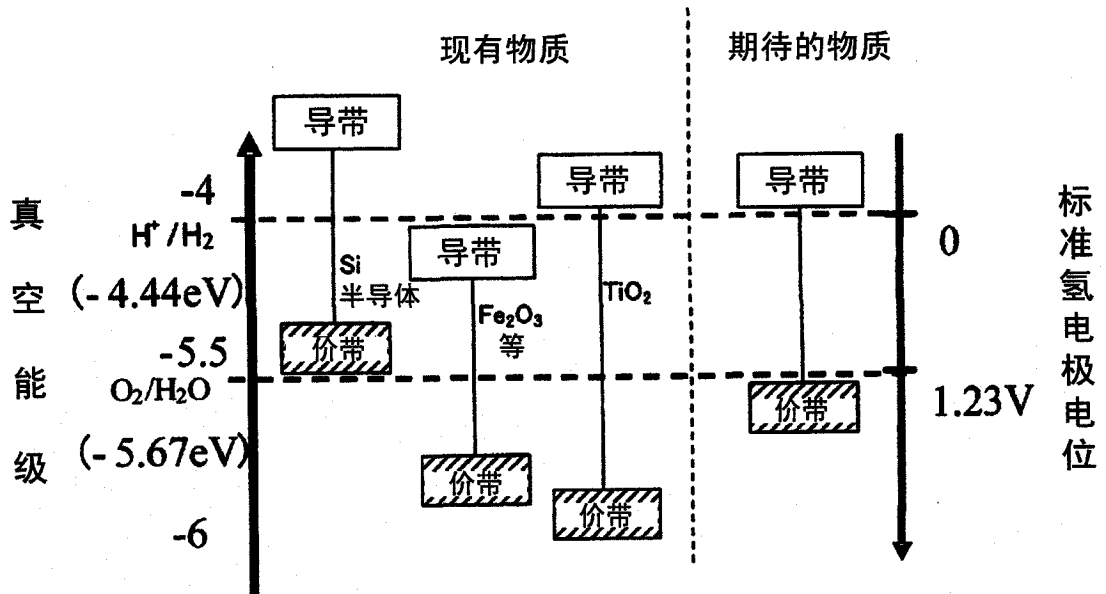


图 2

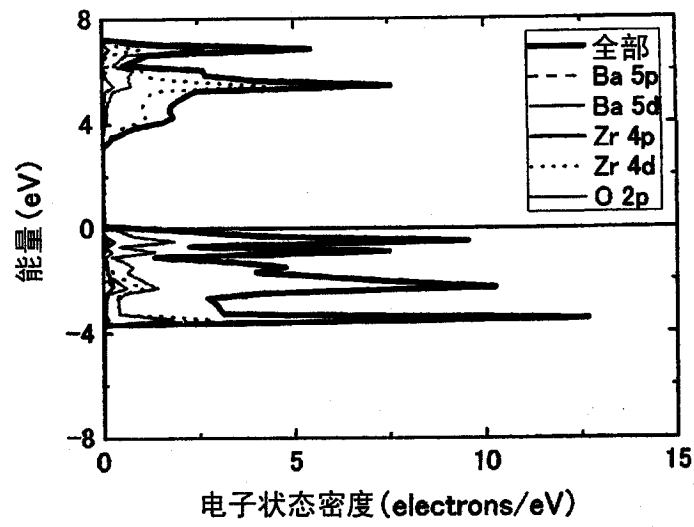


图 3A

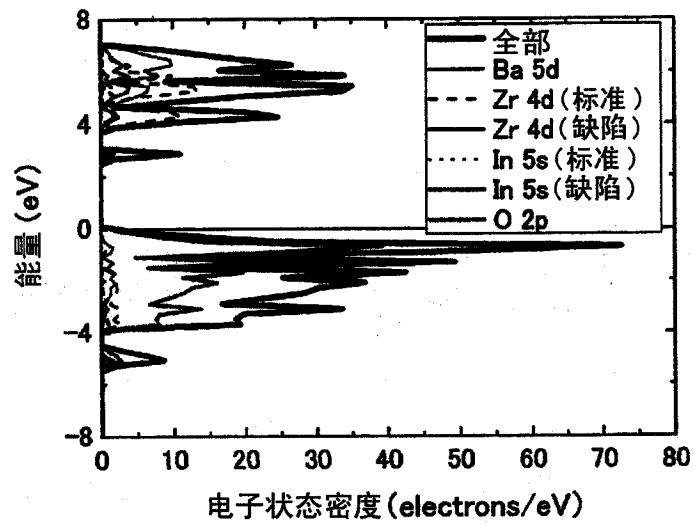


图 3B

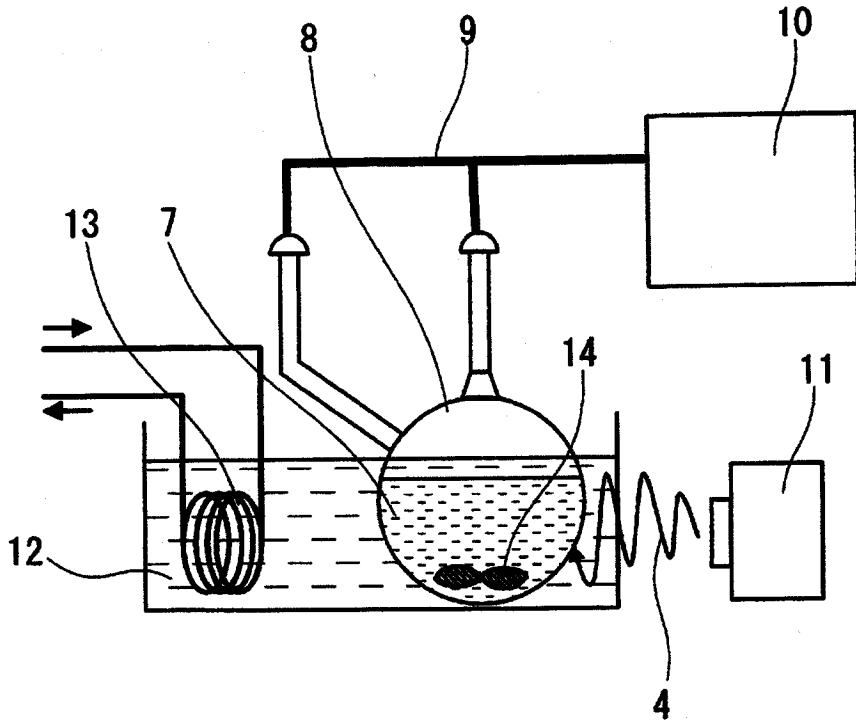


图 4

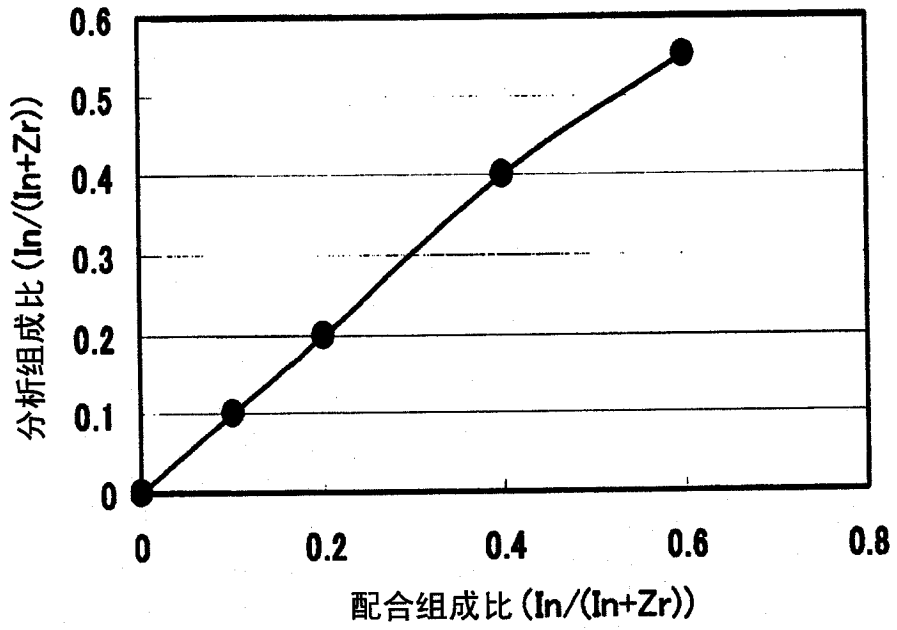


图 5

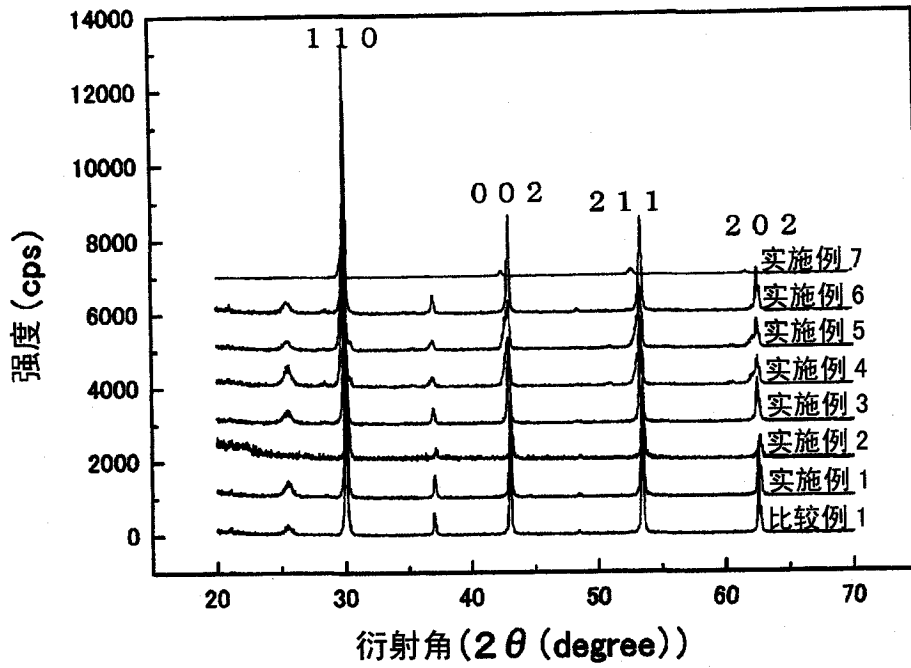


图 6

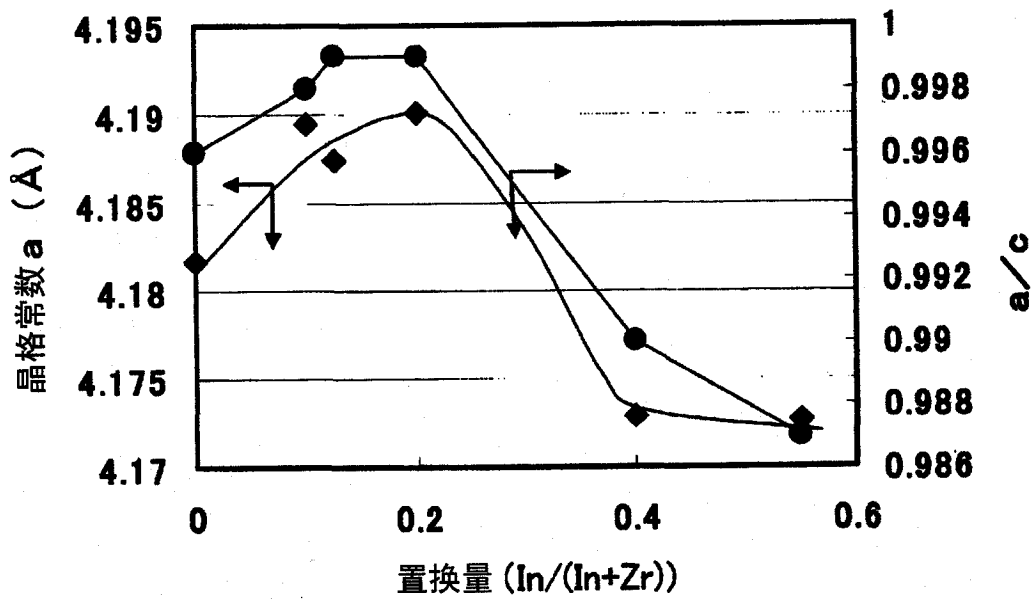


图 7

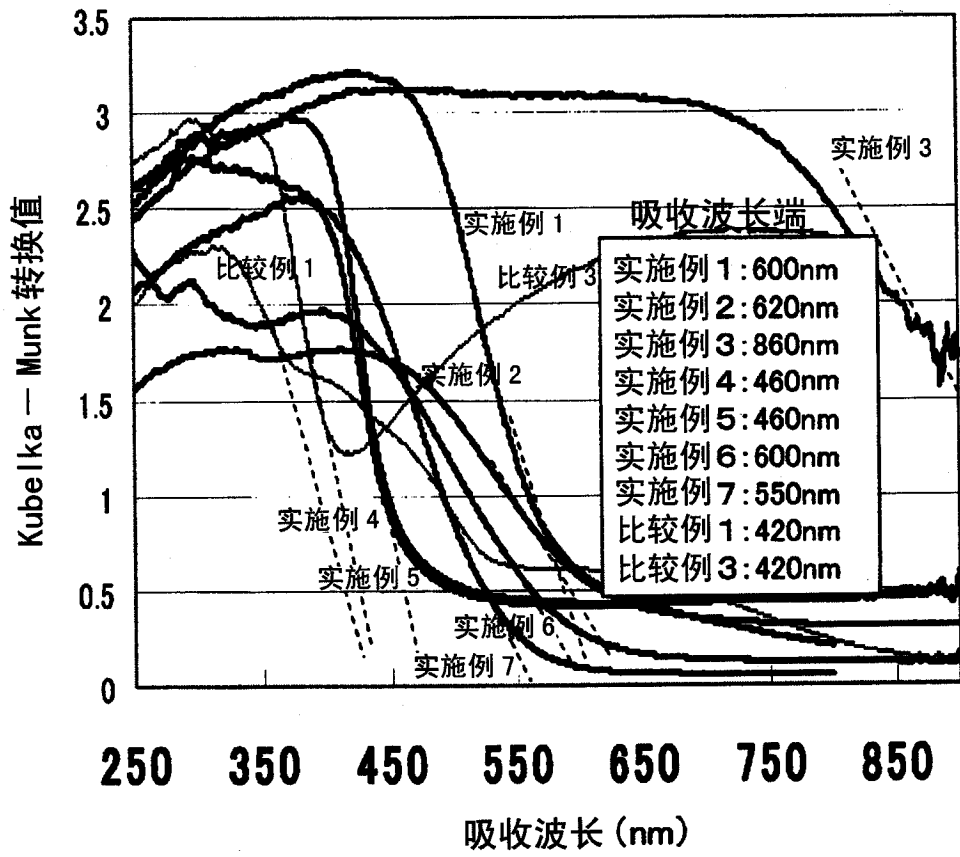


图 8A

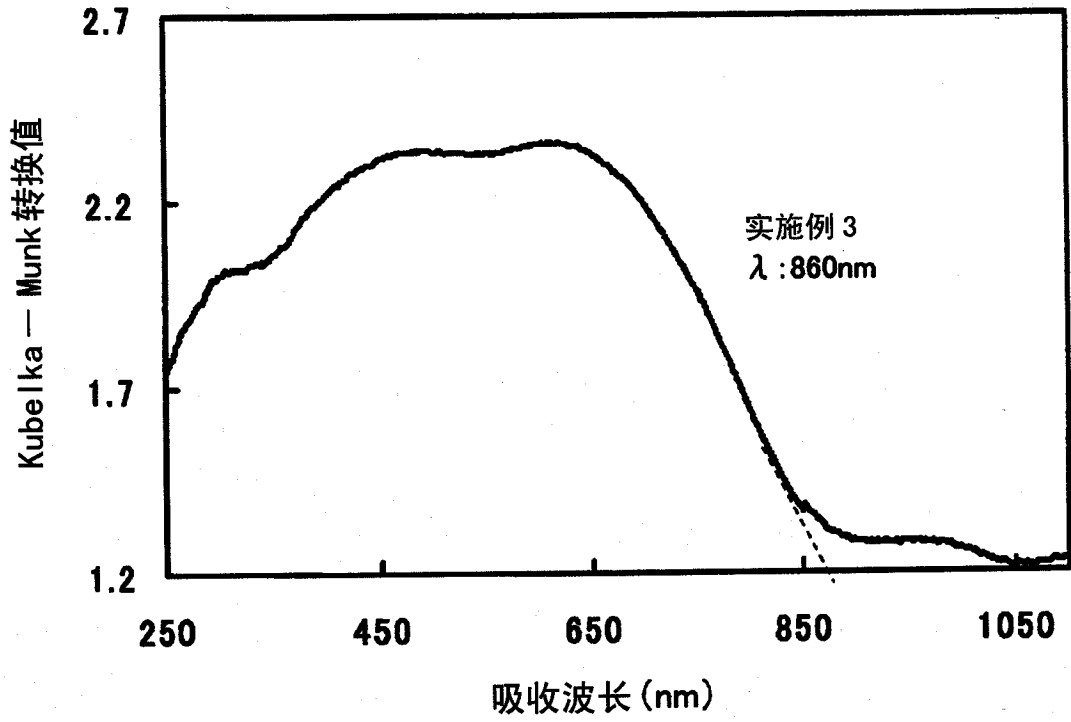


图 8B

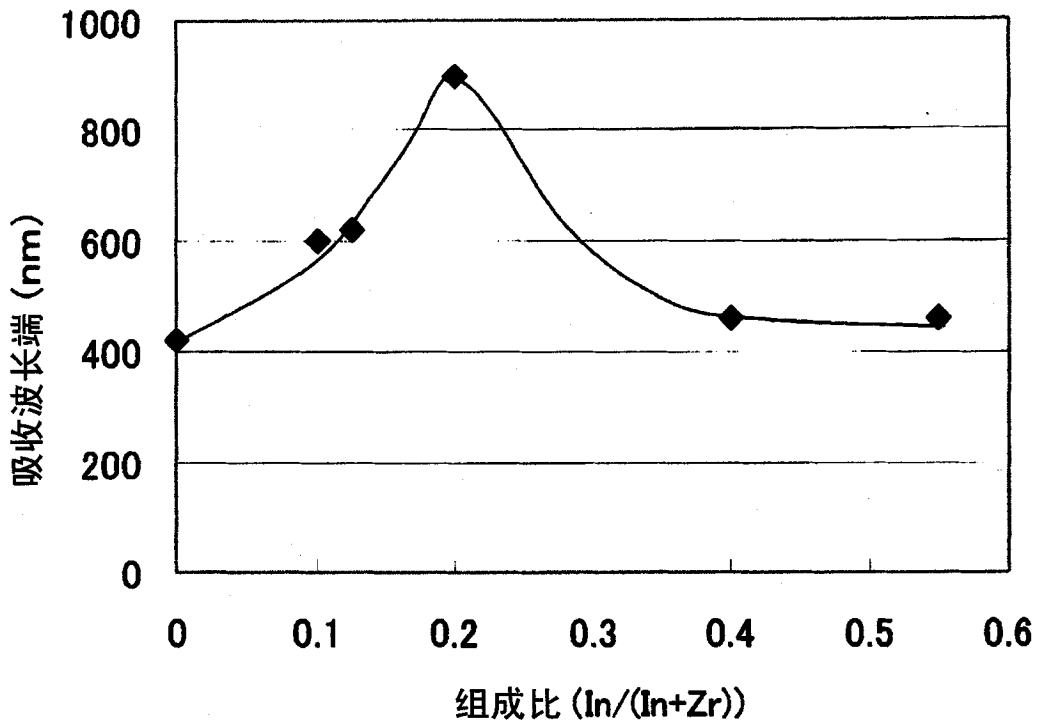


图 9

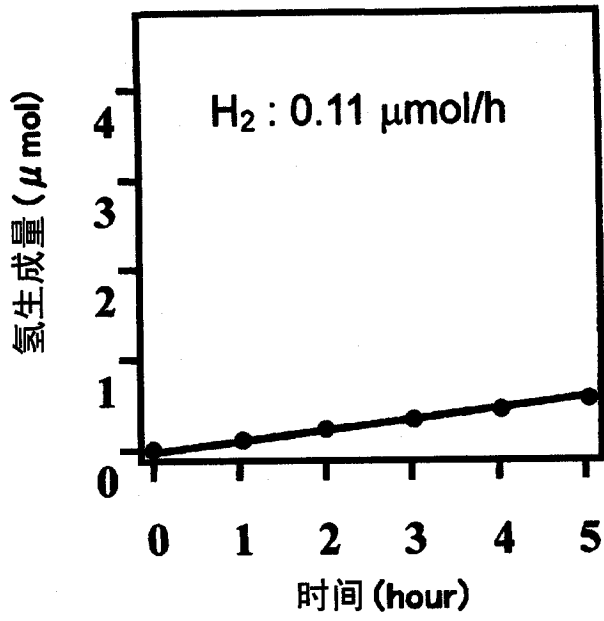


图 10A

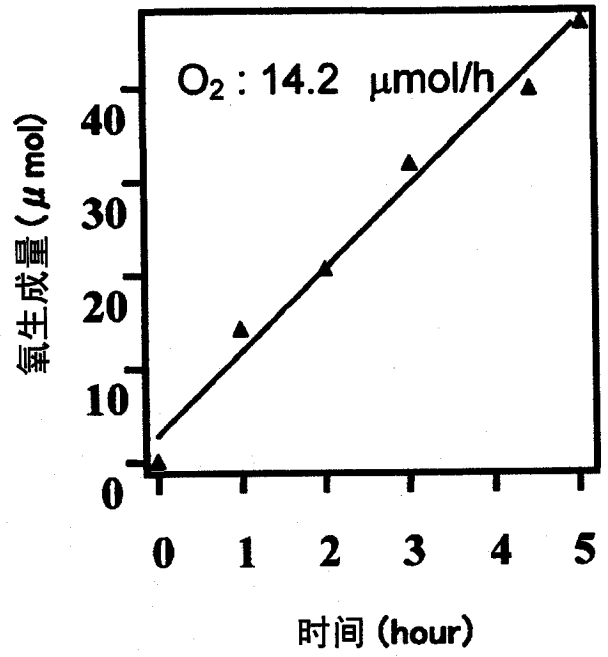


图 10B

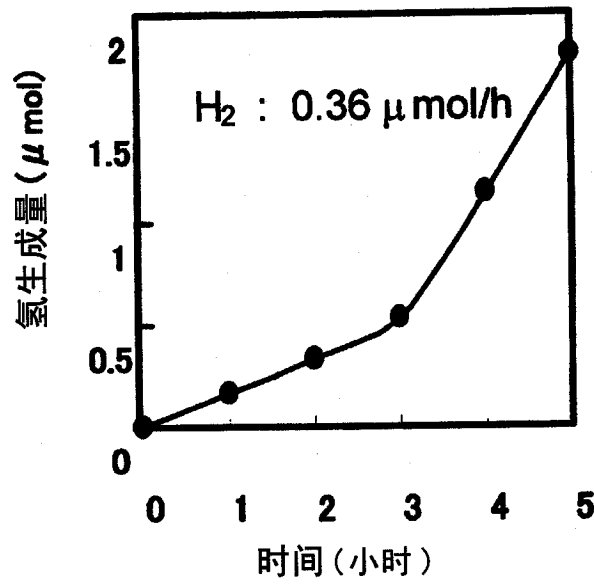


图 11A

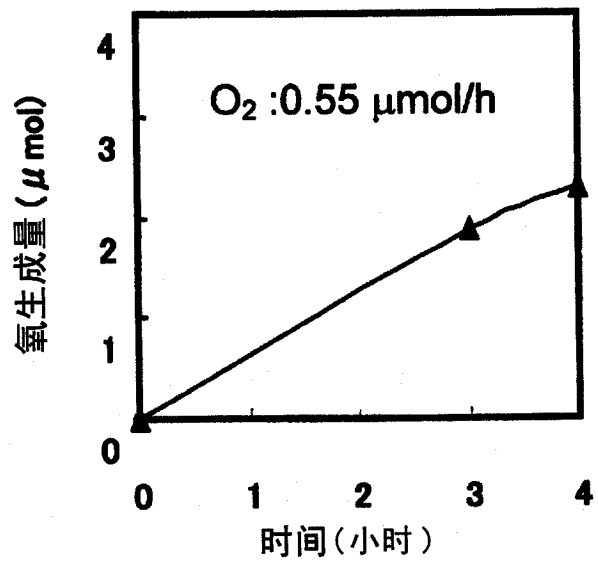


图 11B

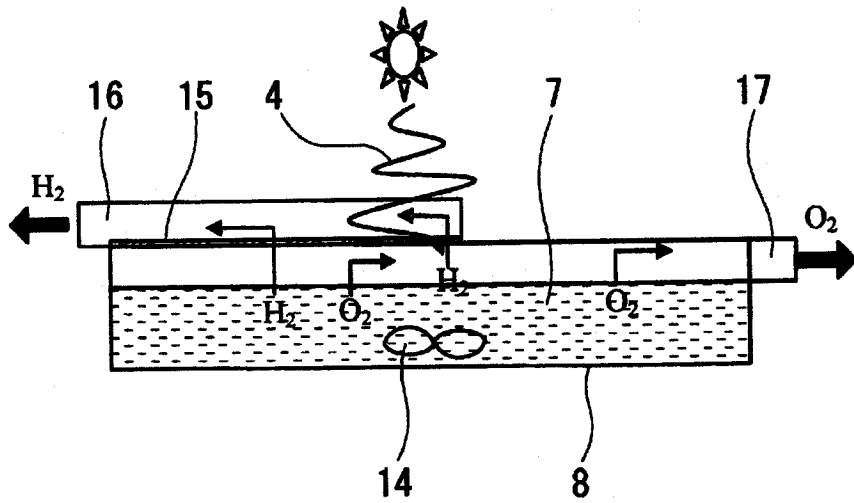


图 12A

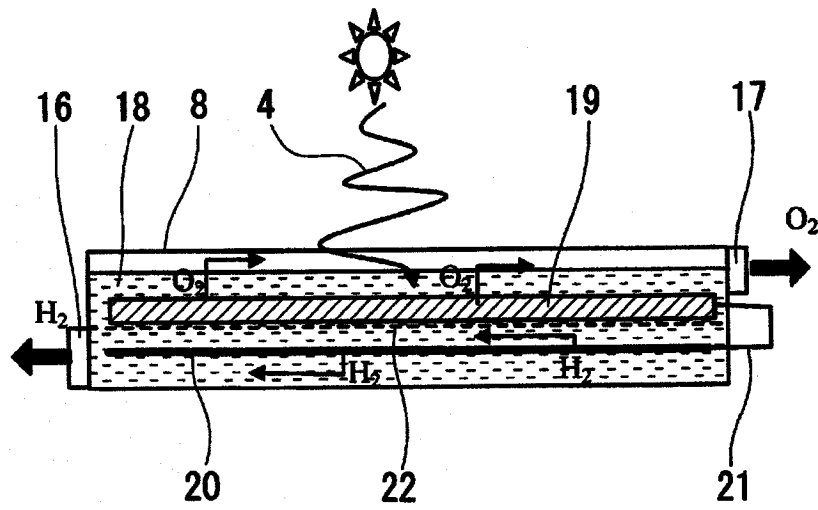


图 12B

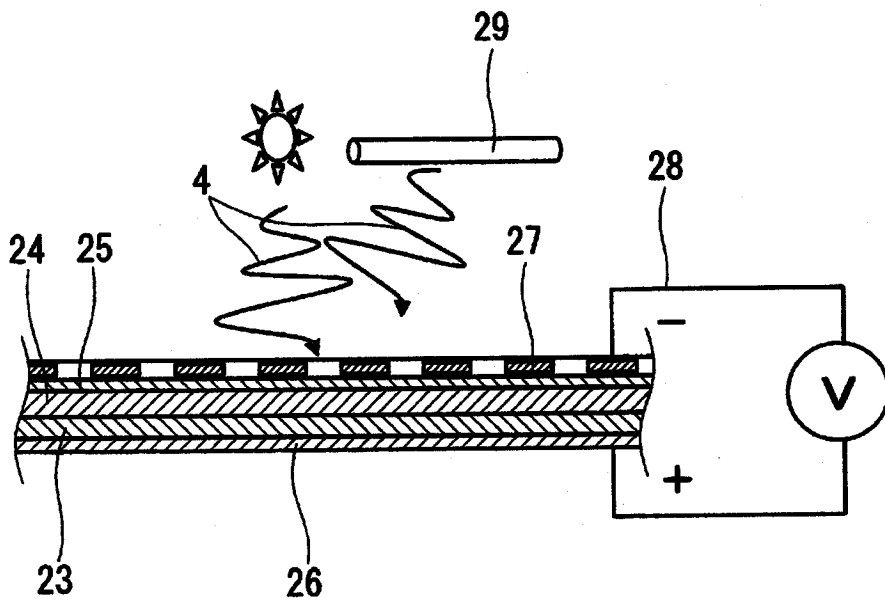


图 13

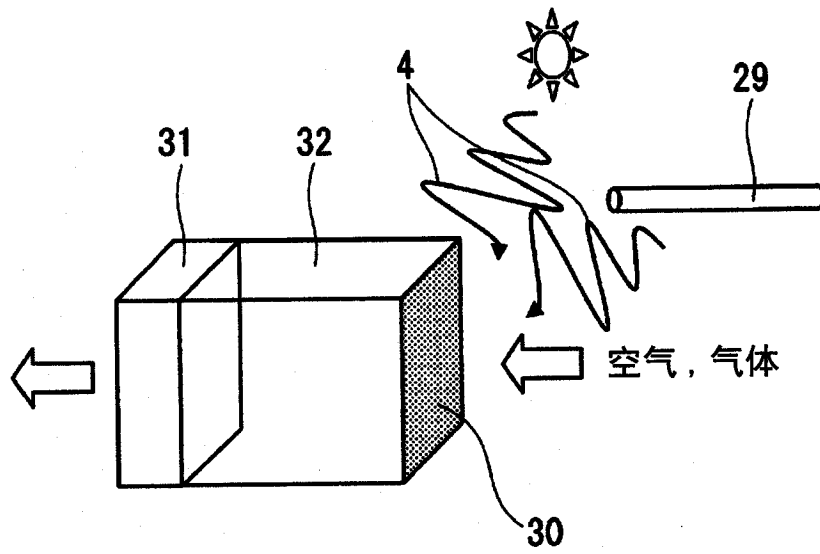


图 14

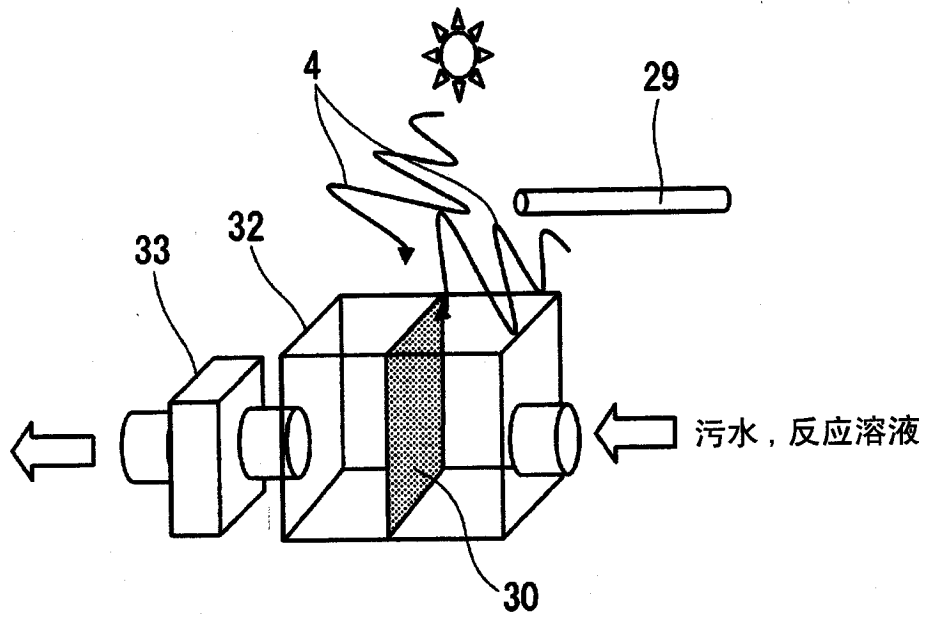


图 15A

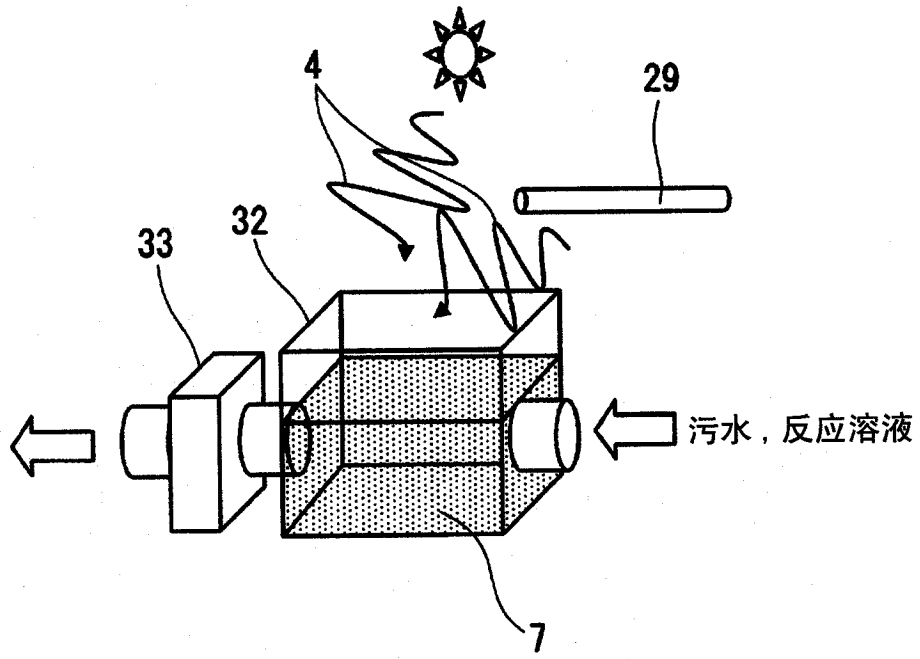


图 15B