(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2015-100755
(P2015-100755A)
(43)公開日　平成27年6月4日(2015.6.4)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 35/02	***(2006.01)***	B01J	35/02	J	4G146
B01J 23/30	***(2006.01)***	B01J	23/30	M	4G169
B01J 37/08	***(2006.01)***	B01J	37/08		
B01J 23/18	***(2006.01)***	B01J	23/18	M	
B01J 35/08	***(2006.01)***	B01J	35/08	B	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 22 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-243826 (P2013-243826)
(22)出願日　平成25年11月26日 (2013.11.26)

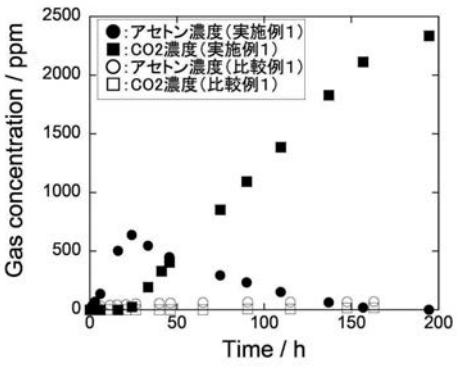
(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　加古　哲也
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　葉　金花
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　メン　　シャングァン
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考)　4G146 JA02　JB01　JC22

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒材料及びその作製方法

(57)【要約】
【課題】本発明は、可視光応答型光触媒として利用でき、光照射時の光触媒活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期化させ、光触媒活性を向上させる光触媒材料及びその作製方法を提供することを課題とする。
【解決手段】径０．１mm未満の金属酸化物粉体と、前記金属酸化物粉体の表面の一部または全部を被覆する固体塩基被膜とからなり、前記金属酸化物粉体が、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）の半導体である光触媒材料を用いることにより、前記課題を解決できる。
【選択図】図６



【特許請求の範囲】
【請求項１】
径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体と、前記金属酸化物粉体の表面の一部または全部を被覆する固体塩基被膜とからなり、
前記金属酸化物粉体が、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）の半導体であることを特徴とする光触媒材料。
【請求項２】
前記金属酸化物粉体が、酸化タングステン、酸化ビスマス、ビスマス酸タングステン、酸化鉄、酸化インジウム、酸化バナジウム、ビスマス酸バナジウムのいずれか１又は２以上の金属の酸化物粉体であることを特徴とする請求項１に記載の光触媒材料。
【請求項３】
前記固体塩基被膜がアルカリ金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、ランタンの水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩の群から選択されるいずれか１の化合物又は２以上の化合物からなることを特徴とする請求項１又は２に記載の光触媒材料。
【請求項４】
前記固体塩基被膜の前記金属酸化物粉体に対する質量比が０．００００１質量％以上５００質量％以下であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の光触媒材料。
【請求項５】
バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）である半導体からなり、径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体を、固体塩基と混合して、（固体塩基被膜の質量）／（金属酸化物粉体の質量）が０．００００１質量％以上５００質量％以下であり、固体塩基で表面の一部または全部が被覆された金属酸化物粉体からなる光触媒材料を作製することを特徴とする光触媒材料の作製方法。
【請求項６】
更に、６０℃以上１２０℃未満の温度で乾燥させることを特徴とする請求項５に記載の光触媒材料の作製方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光触媒材料及びその製造方法に関する。特に、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ（ｖｓ．標準水素電極、ＳＨＥ）より大きい可視光応答型光触媒の光触媒特性維持の長期化、その高活性化材料となる光触媒材料及びその作製方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
半導体光触媒にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が照射されると、価電子帯の電子が伝導帯へと励起し、電子とホールが生成する。そして、そのホールが様々な有機物質を酸化し、また、電子は還元反応を起こす。
【０００３】
特に、実用的に広く利用されているアナターゼ型酸化チタン光触媒では、電子は（O_2＋ｅ-＝・O_2-：Ｅｏ（標準酸化還元電位）＝－０．２８４Ｖ）や（O_2＋ｅ-＋H^+＝・ＯＯＨ：E_o＝－０．０４６Ｖ）などの１電子還元反応によって素早く消費され、その結果、ホールが効率よく有機物質を分解することができる。
【０００４】
可視光照射下で有機物を分解できる光触媒は、可視光応答型光触媒と言われている。

可視光とは４００ｎｍから８００ｎｍの波長の光を指し、可視光応答型光触媒のバンドギャップは３．１ｅＶ以下である。

【０００５】

窒素ドープ型酸化チタンも、可視光応答型光触媒の１つである（特許文献１）。

未ドープのアナターゼ型酸化チタンは可視光に応答しないが、窒素をドープすることで伝導帯と価電子帯の間に窒素による新しい準位を作り、その結果可視光に応答するようになる。

しかし、酸化チタンにとってヘテロな窒素イオンをドープすることになるので、欠陥などを作ってしまい、活性が低下してしまう。

また、これ以外にも様々な理由から、可視光照射下での活性が不十分となる。

【０００６】

窒素ドープ酸化チタン以外にも、塩化白金化合物を酸化チタンに担持した材料も、可視光で光触媒特性を示す（特許文献２）。

しかし、資源的に少量しか存在しない白金化合物を利用していることや塩化白金化合物の１種が光耐久性に劣る可能性があるなど、様々な課題が存在する。

【０００７】

上記２種の可視光応答型光触媒以外にも、酸化タングステン（WO_3）が可視光照射下で光触媒特性を示すことが知られている。

しかし、この酸化タングステンを助触媒や犠牲剤なしの単独で光触媒として利用すると、短時間でその光触媒活性を急激に低下させてしまう（非特許文献１）。

【０００８】

それは酸化タングステンの伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が約＋０．４Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）と標準水素生成電位の０Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）より大きいため、光触媒反応で生じた電子が酸素の２電子還元反応（$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$：Ｅｏ＝＋０．６９５Ｖ）でしか消費されないことによる。

すなわち、この２電子還元反応の反応速度は１電子還元反応の反応速度よりも著しく遅く、有効に電子が消費されて行かないため、電子とホールの再結合が起こりやすくなり、活性が急激に低下していくことになる。

【０００９】

そこで、電子消費反応の反応速度を上昇させるために、ＰｔやＰｄなどの貴金属を助触媒として、酸化タングステンなどの可視光応答型光触媒に担持する方法が提案されている（特許文献３）。

この場合、貴金属助触媒の効果により光触媒から助触媒へと電子が流れ、電荷分離が促進し、電子がうまく消費されるが、貴金属を用いる必要があるため、資源的に価格的に課題がある。

そのため、酸化タングステンを始めとする、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）より大きい可視光応答型光触媒を、単独で、すなわち、助触媒や犠牲剤なしで利用すると、光照射時に生成する電子の消費速度が遅く、光触媒活性が短時間で低下するという問題は依然として残っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開２００５－０４７７８６号公報
【特許文献２】特開２００６－１４２２０９号公報
【特許文献３】特開２０１１－１０４５９２号公報

【非特許文献】

【００１１】

【非特許文献１】Ｒｙｕ Ａｂｅ，Ｈｉｔｏｓｈｉ Ｔａｋａｍｉ，Ｎａｏｙａ Ｍｕｒａｋａｍｉ，Ｂｕｎｓｈｏ Ｏｈｔａｎｉ，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｖｏｌ．１３０（２００８）７７８０－７７８１．

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１２】
本発明は、可視光応答型光触媒として利用でき、光照射時の光触媒活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期化させ、活性を向上させる光触媒材料及びその作製方法を提供することを課題とする。
【００１３】
本発明者は、上記事情を鑑みて、可視光応答型光触媒について、鋭意研究を重ねた。そして、光触媒となる金属酸化物粉体の表面の一部または全体を、固体塩基被膜の金属酸化物粉体に対する質量比０．０００００１ｗｔ％から５００ｗｔ％の固体塩基で被膜することで、固体塩基で被覆された光触媒となる金属酸化物粉体の表面部分にバルクとは異なる新たな光吸収バンドを形成でき、それにより生成した電子がより素早く消費される結果、光触媒活性（光触媒酸化活性）がより長期安定化し、光触媒活性が向上することを見出し、本研究を完成させた。
本発明は、以下の構成を有する。
【００１４】
（１）　径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体と、前記金属酸化物粉体の表面の一部または全部を被覆する固体塩基被膜とからなり、前記金属酸化物粉体が、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）の半導体であることを特徴とする光触媒材料。
【００１５】
（２）　前記金属酸化物粉体が、酸化タングステン、酸化ビスマス、ビスマス酸タングステン、酸化鉄、酸化インジウム、酸化バナジウム、ビスマス酸バナジウムのいずれか１又は２以上の金属の酸化物粉体であることを特徴とする（１）に記載の光触媒材料。
（３）　前記固体塩基被膜がアルカリ金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、ランタンの水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩の群から選択されるいずれか１の化合物又は２以上の化合物からなることを特徴とする（１）又は（２）に記載の光触媒材料。
（４）　前記固体塩基被膜の前記金属酸化物粉体に対する質量比が０．０００００１質量％以上５００質量％以下であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の光触媒材料。
【００１６】
（５）　バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）である半導体からなり、径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体を、固体塩基と混合して、（固体塩基被膜の質量）／（金属酸化物粉体の質量）が０．０００００１質量％以上５００質量％以下であり、固体塩基で表面の一部または全部が被覆された金属酸化物粉体からなる光触媒材料を作製することを特徴とする光触媒材料の作製方法。
（６）　更に、６０℃以上１２０℃未満の温度で乾燥させることを特徴とする（５）に記載の光触媒材料の作製方法。
【発明の効果】
【００１７】
本発明の光触媒材料は、径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体と、前記金属酸化物粉体の表面の一部または全部を被覆する固体塩基被膜とからなり、前記金属酸化物粉体が、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）の半導体である構成なので、光触媒表面にバルクとは異なる新たな光吸収バンドを形成でき、光照射時の光触媒活性の初期の反応活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期間安定化させて、光触媒活性を向上させることができ、可視光応答型光触媒として利用することにより、有

機物や非金属の無機物を効率よく酸化あるいは還元することができる。
【００１８】
本発明の光触媒材料の作製方法は、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）である半導体からなり、径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体を、固体塩基と混合して、（固体塩基被膜の質量）／（金属酸化物粉体の質量）が０．０００１質量％以上５００質量％以下であり、固体塩基で表面の一部または全部が被覆された金属酸化物粉体からなる光触媒材料を作製する構成なので、光照射時の光触媒活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期化させて、光触媒活性を向上させた光触媒材料を容易に作製することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１９】
【図１】本発明の実施形態である光触媒材料の一例を示す図であって、平面図（ａ）と、（ａ）のＡ－Ａ’線における断面図（ｂ）である。
【図２】固体塩基被膜２１が金属酸化物粉体２２の表面の一部のみを被覆する態様の例を示す模式図である。
【図３】酸化タングステン（WO_3）単独のバンド構造である。
【図４】水酸化ナトリウムで固体塩基被覆した酸化タングステンのバンド構造である。
【図５】実施例１試料のアセトン生成量と可視光照射時間との関係を示すグラフである。なお、比較例１試料の結果も示している。
【図６】実施例１試料のアセトン濃度及びCO_2濃度と可視光照射時間との関係を示すグラフである。なお、比較例１試料の結果も示している。
【図７】実施例１試料および比較例１試料（WO_3単独）の吸収スペクトルである
【図８】実施例１試料および比較例１試料（WO_3単独）の価電子状態のトップおよびその近傍を、Ｘ線光電子分光法を用いて測定した図（ＶＢ－ＸＰＳ）である
【図９】実施例１試料および比較例１試料（WO_3単独）のバンド構造である。
【発明を実施するための形態】
【００２０】
（本発明の実施形態）
＜光触媒材料＞
まず、本発明の実施形態である光触媒材料について説明する。
図１は、本発明の実施形態である光触媒材料の一例を示す図であって、平面図（ａ）と、（ａ）のＡ－Ａ’線における断面図（ｂ）である。
図１に示すように、本発明の実施形態である光触媒材料１１は、略球状体であり、略球状体の金属酸化物粉体２２と、金属酸化物粉体２２の表面全体を完全に覆う固体塩基被膜２１とから構成されている。
略球状体の金属酸化物粉体２２の径ｄは０．１ｍｍ未満とされている。
固体塩基被膜２１は、均一に覆っているので、金属酸化物粉体２２の立体形状が光触媒材料１１の立体形状を決定している。
しかし、金属酸化物粉体２２の形状及び光触媒材料１１の形状は略球状に限られるものではなく、立方体状、円柱状等様々な立体形状とすることができる。
また、光触媒材料１１を光触媒として用いるときには、膜状、立方体状等の焼結体又は凝集体としてもよい。
【００２１】
なお、固体塩基被膜は、金属酸化物粉体２２の表面全体を完全に覆う態様だけでなく、一部のみを被覆する態様であってもよい。
図２（ａ）～（ｃ）は、固体塩基被膜２１が金属酸化物粉体２２の表面の一部のみを被覆する態様の例を示す模式図である。
図２（ａ）では、略球状体の金属酸化物粉体２２の表面の約３／４を固体塩基被膜２１が覆っており、表面の残りの部分は露出されている。

図２（ｂ）では、略球状体の金属酸化物粉体２２の表面の約１／２を固体塩基被膜２１が覆っており、表面の残りの部分は露出されている。
図２（ｃ）では、略球状体の金属酸化物粉体２２の表面の約１／４を固体塩基被膜２１が複数のアイランド部分で離散的に覆っており、表面の残りの部分は露出されている。
【００２２】
金属酸化物粉体２２は、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下である半導体であることを要する。これにより、可視光で光触媒活性を生じさせることができる。バンドギャップが３．１ｅＶ超では、４００ｎｍ以上の波長をもつ光が吸収できなくなり、すなわち、４００ｎｍ以上の波長の可視光線を吸収できないこととなる。
逆に、バンドギャップが１．４ｅＶ未満では、固体塩基被覆後、安定な光触媒活性を生じさせることができなくなる。標準水素生成電位と標準酸素生成電位の差は１．２３Ｖであり、過電圧も考慮に入れると、固体塩基被覆前の光触媒のバンドギャップが１．４ｅＶ以上必要となるためである。
【００２３】
金属酸化物粉体２２は、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）である半導体であることも要する。固体塩基被覆前の光触媒である金属酸化物粉体の伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位は０Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）より大きくすることにより、固体塩基被覆による光触媒である金属酸化物粉体に光安定性効果を付与することができる。
伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）より小さくなると、酸素の１電子還元反応や水からの水素生成反応が起き、固体塩基を被覆しないでも可視光応答型光触媒から生じた電子が素早く消費されてしまう可能性がある。逆に、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が＋１．２Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）より大きくなると、４電子酸素還元反応も起こりづらくなる。
【００２４】
金属酸化物粉体２２としては、酸化タングステン、酸化ビスマス、ビスマス酸タングステン、酸化鉄、酸化インジウム、酸化バナジウム、ビスマス酸バナジウムのいずれか１又は２以上の金属の酸化物粉体を挙げることができる。これらの金属の酸化物粉体は、上記条件を満たす半導体であるので、可視光応答型光触媒として用いることができる。
一方、酸化ジルコニウムはバンドギャップが５．０ｅＶと大きく、波長約２５０ｎｍ以下の紫外光しか吸収できない。この点が可視光も吸収できる酸化タングステン、酸化ビスマスとの違いであり、そのため、本特許の用途には利用できない。
【００２５】
金属酸化物粉体２２としては、結晶性がよいことが望ましい。これにより、光を有効に利用できる。
また、比表面積は０．１$m^2 g^{-1}$以上であることがよく、好ましくは１$m^2 g^{-1}$以上であり、より好ましくは１０$m^2 g^{-1}$以上である。これにより、光を有効に利用できる。
【００２６】
固体塩基被膜２１は、アルカリ金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、ランタンの水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩の群から選択されるいずれか１の化合物又は２以上の化合物からなることが好ましい。具体的には、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ストロンチウム、酸化ランタンを挙げることができる。これらの材料を用いることにより、金属酸化物粉体２２表面を保護して、金属酸化物粉体２２の光触媒活性の低下を抑制でき、また、光触媒活性を長期化できる。
固体塩基被膜２１には、これらの材料を単独で利用するだけでなく、他の電子の消費速度を上昇させる助触媒として、Ｐｔ、Ｐｄといった貴金属や、塩化銅、塩化鉄など塩化金属化合物の１種以上と組み合わせて利用してもよい。
【００２７】

固体塩基被膜２１の金属酸化物粉体２２に対する質量比は、０．０００００１質量％以上５００質量％以下であることが好ましく、０．００１％以上から１００％以下がより好ましい。

質量比が０．０００００１％より小さい場合には、光触媒となる金属酸化物粉体２２の表面での固体塩基被膜２１の被覆率が少なすぎ、十分にその機能が発揮できなくなる。

逆に、質量比が５００％より大きい場合には、固体塩基被覆の厚さが厚くなりすぎ、光触媒本体となる金属酸化物粉体２２に光が届きづらくなり、光触媒活性の低下をもたらす。

【００２８】

固体塩基被膜２１は金属酸化物粉体２２の表面の全部又は一部を被覆していればよい。これにより、金属酸化物粉体２２の表面にバルクとは異なる新たな光吸収バンドを形成することができ、金属酸化物粉体２２の光触媒活性の低下を抑制するだけでなく、光触媒活性を向上させることができる。

【００２９】

次に、まず、金属酸化物粉体２２として酸化タングステンを一例として、バンド構造を説明する。

図３は、酸化タングステン単独のバンド構造である。

図３に示すように、酸化タングステン単独は、価電子帯のＯ２ｐのエネルギーバンドと、伝導帯のＷ５ｄのエネルギーバンドを有する。Ｗ５ｄとＯ２ｐ間のバンド間遷移により、酸化タングステンは可視光を吸収できる。

【００３０】

次に、金属酸化物粉体２２として酸化タングステンを用い、水酸化ナトリウムで固体塩基被覆した一例について、バンド構造を説明する。

図４は、水酸化ナトリウムで固体塩基被覆した酸化タングステンのバンド構造である。水酸化ナトリウムで固体塩基被覆した酸化タングステンのバルク部分は、価電子帯のＯ２ｐのエネルギーバンドと、伝導帯のＷ５ｄのエネルギーバンドを有する。

また、表面部分では、価電子帯には、酸化タングステンのＯ２ｐ軌道、又は、酸化タングステンのＯ２ｐ軌道と固体塩基のｓ軌道との混成軌道が形成され、伝導帯には、酸化タングステンのＷ５ｄ軌道、又は、酸化タングステンのＷ５ｄ軌道と固体塩基のｓ軌道との混成軌道が形成される。

これにより、Ｗ５ｄと価電子帯の混成軌道間のバンド間遷移又はＷ５ｄとＯ２ｐ間のバンド間遷移または伝導帯、価電子帯の両混成軌道間のバンド間遷移により、固体塩基被覆した酸化タングステンは可視光を吸収できる。

【００３１】

固体塩基被覆した酸化タングステンでは、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が、酸化タングステン単独より小さくなる。これにより、固体塩基被覆した酸化タングステンでは、酸素の１電子還元反応が起こりうるようになったり、２電子還元反応もより起こりやすくなったり、生成した電子がより素早く消費されるようになる。

その結果、固体塩基被覆した酸化タングステンでは、電荷分離効率が改善し、光触媒酸化活性がより長期安定化し、光触媒活性が向上する。

【００３２】

＜光触媒材料の作製方法＞

次に、本発明の実施形態である光触媒材料１１の作製方法について説明する。

本発明の実施形態である光触媒材料１１の作製方法では、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）である半導体からなり、径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体を、固体塩基と混合して、（固体塩基被膜の質量）／（金属酸化物粉体の質量）が０．０００００１質量％以上５００質量％以下であり、固体塩基で表面の一部または全部が被覆された金属酸化物粉体からなる光触媒材料を作製する。

【００３３】

まず、金属酸化物粉体を用意する。
金属酸化物粉体は、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）である半導体からなり、径０．１ｍｍ未満の粉体である。
【００３４】
金属酸化物粉体としては、酸化タングステン、酸化ビスマス、ビスマス酸タングステン、酸化鉄、酸化インジウムのいずれか１又は２以上の金属の酸化物粉体を挙げることができる。１の金属の酸化物は単純酸化物と、２以上の金属の酸化物は複合酸化物とも呼ばれる。
これらの金属の酸化物粉体は、市販品をそのまま利用してもよく、加工して用いてもよい。
【００３５】
加工して用いる場合としては、例えば、これらの金属の酸化物粉体に、窒素やクロムイオン等の非金属イオン又は金属イオンを添加して、イオンドープ型にして、金属酸化物粉体２２として利用してもよい。
また、これらの金属の酸化物粉体を酸素欠損型にして、金属酸化物粉体として利用してもよい。酸素欠損型のWO_3系としては、$W_{19}O_{49}$を挙げることができる。
【００３６】
また、金属酸化物粉体は、金属アルコキシドや金属塩を原料として、ゾルゲル法、共沈法、スパッタリング法、化学蒸着法、又は水熱合成法のいずれかの方法によって調製することができる。これにより、金属酸化物粉体の光触媒材活性をより高く、粒径を小さくでき、ナノ材料の作製もできる。
【００３７】
更にまた、これらの金属の酸化物粉体に熱処理を行い、これらの金属の酸化物粉体を還元又は酸化したものを、金属酸化物粉体として利用してもよい。
例えば、先に記載のいずれかの方法で調整した原料を焼成して利用することもできる。このときの焼成温度は、原料物質が分解して酸化物に転換され、酸化物からなる焼結体が得られる温度であればよく、具体的には１００℃以上１２００℃以下の温度範囲がよく、より好ましくは３００℃以上９００℃以下である。
【００３８】
次に、固体塩基を用意する。固体塩基としては、アルカリ金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、ランタンの水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩の群から選択されるいずれか１の化合物又は２以上の化合物からなる固体塩基を挙げることができる。具体的には、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ストロンチウム、酸化ランタンを挙げることができる。
【００３９】
次に、固体塩基を水に溶かして、固体塩基の水溶液を作製する。
水以外のアルコールなどの有機溶媒を用いてもよい。
【００４０】
次に、金属酸化物粉体を固体塩基の水溶液と混合する。これにより、固体塩基被膜で表面の一部または全部が被覆された金属酸化物粉体からなる光触媒材料１１を作製できる。具体的には、例えば、金属酸化物粉体と固体塩基の水溶液を乳鉢に入れ、十分に混ぜ、分散させて、これらを混合する。このとき、（固体塩基被膜の質量）／（金属酸化物粉体の質量）が０．０００００１質量％以上５００質量％以下となるようにそれぞれの材料の量を調製する。
【００４１】
乳鉢の代わりにビーズミルやボールミルを利用して、材料を分散させることもできる。また、固体塩基を水溶液に分散させず、固体のまま、金属酸化物粉体と混ぜ合わせてもよい。
以上の工程により、金属酸化物粉体の表面の一部または全部を固体塩基被膜２１で被覆

でき、本発明の実施形態である光触媒材料１１を作製できる。

【００４２】

なお、光触媒材料は作製後、乾燥させることが好ましい。例えば、乾燥機等を用い、６０℃以上１２０℃未満の温度で乾燥する。これにより、残存した溶媒を気化して、溶媒とともに溶媒中の不純物等を取り除くことができる。

また、１２０℃以上１０００℃以下での高温で光触媒材料を加熱して、焼成してもよい。これにより、光触媒材料中の不純物を取り除くことができるとともに、結晶性を向上させることができる。

【００４３】

本発明の実施形態である光触媒材料は、径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体２２と、金属酸化物粉体２２の表面の一部または全部を被覆する固体塩基被膜２１とからなり、金属酸化物粉体２２が、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）の半導体である構成なので、光触媒表面にバルクとは異なる新たな光吸収バンドを形成でき、光照射時の光触媒活性の初期の反応活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期間安定化させて、光触媒活性を向上させることができ、可視光応答型光触媒として利用することにより、有機物や非金属の無機物を効率よく酸化あるいは還元することができる。

つまり、本発明によれば、光照射すると短時間で活性を急速に低下させてしまう酸化タングステンを始めとする伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）より大きな可視光応答型光触媒の光触媒活性を、固体塩基で光触媒表面に一部または全体に被覆させることで、光触媒活性の低下をより抑制し、活性をより長期間安定化させ、その結果、光触媒活性を向上させることができる。

なお、本発明の実施形態である光触媒材料１１は、プラスチックや塗装用ペンキ、金属製の製品など様々な材料に混ぜ込んだり、材料表面にコーティングしたりすることが可能である。

また、本発明の実施形態である光触媒材料１１の光触媒特性に基づく分解反応、酸化反応、または還元反応により除去できる有害物質としては、環境ホルモン、農薬、殺虫剤、カビ、細菌、ウィルス、藻類、環境汚染物質、フロンガス、炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、一酸化炭素、アミン、油、芳香族化合物、有機ハロゲン化合物、窒素化合物、硫黄化合物、有機リン化合物、タンパク質などが挙げることができる。さらに身の回りの汚れの原因となる石鹸や油、手垢、茶渋、台所のシンクのぬめりなども、この固体塩基を被覆した可視光応答型光触媒の光触媒反応により分解することができる。

【００４４】

本発明の実施形態である光触媒材料１１は、金属酸化物粉体２２が、酸化タングステン、酸化ビスマス、ビスマス酸タングステン、酸化鉄、酸化インジウムのいずれか１又は２以上の金属の酸化物粉体である構成なので、光照射時の光触媒活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期化させて、光触媒活性を向上させることができる。

【００４５】

本発明の実施形態である光触媒材料１１は、固体塩基被膜２１がアルカリ金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩、ランタンの水酸化物、酸化物もしくは炭酸塩の群から選択されるいずれか１の化合物又は２以上の化合物からなる構成なので、光照射時の光触媒活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期化させて、光触媒活性を向上させることができる。

【００４６】

本発明の実施形態である光触媒材料１１は、固体塩基被膜２１の金属酸化物粉体２２に対する質量比が０．００００１質量％以上５００質量％以下である構成なので、光照射時の光触媒活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期化させて、光触媒活性を向上させることができる。

【００４７】
本発明の実施形態である光触媒材料１１の作製方法は、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）である半導体からなり、径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体を、固体塩基と混合して、（固体塩基被膜の質量）／（金属酸化物粉体の質量）が０．００００１質量％以上５００質量％以下であり、固体塩基で表面の一部または全部が被覆された金属酸化物粉体からなる光触媒材料を作製する構成なので、光照射時の光触媒活性の低下を抑制し、光触媒活性をより長期化させて、光触媒活性を向上させた光触媒材料を容易に作製することができる。
【００４８】
本発明の実施形態である光触媒材料１１の作製方法は、更に、６０℃以上１２０℃未満の温度で乾燥させる構成なので、光触媒材料中の不純物を除去でき、光照射時の光触媒活性の低下をより抑制し、光触媒活性をより長期化させて、光触媒活性をより向上させた光触媒材料を容易に作製することができる。
【００４９】
本発明の実施形態である光触媒材料及びその作製方法は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で、種々変更して実施することができる。本実施形態の具体例を以下の実施例で示す。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【実施例】
【００５０】
（実施例１）
固体塩基で被覆した酸化タングステン可視光応答型光触媒は、以下に述べる方法で合成した。
まず、固体塩基の１つである水酸化ナトリウムを水に溶かし、１０ｍＬとした。
次に、酸化タングステン粉末（和光純薬）４ｇを秤量し、その粉末と水酸化ナトリウム水溶液を乳鉢に入れ、混合した。
次に、この混合物を、７０℃で４～５時間乾燥させて、光触媒材料（実施例１試料）を得た。
固体塩基である水酸化ナトリウムは仕込み時の質量比で５ｗｔ％酸化タングステンに被覆された。すなわち、水酸化ナトリウムと酸化タングステンの質量比は５：１００である。
【００５１】
この光触媒材料（実施例１試料）０．４ｇを用いて、２－プロパノール（ＩＰＡ）の分解試験を、次の工程により実施した。
まず、５００ｍＬの反応容器に、約８ｃｍ^{2}になるように光触媒材料（実施例１試料）を置いた。
次に、反応容器内の２－プロパノールガスの濃度が約８００ｐｐｍになるようにガスを注入した。
次に、光源には３００ＷのＸｅランプを用い、カットオフフィルター、水フィルターを用いて、４００ｎｍ～５２０ｎｍの可視光線を約１ｍＷｃｍ$^{-2}$で反応容器の光触媒材料（実施例１試料）に室温で照射した。
２－プロパノールは、反応初期には光触媒材料（実施例１試料）の光触媒反応によって、まず、反応中間体のアセトンへと酸化された。
【００５２】
図５は、実施例１試料のアセトン生成量と可視光照射時間との関係を示すグラフである。なお、比較例１試料の結果も示している。
図５に示すように、光照射後２時間で生成したアセトンの量は約５０ｐｐｍであった。
【００５３】
図５の結果から、初期反応速度の低下率を（初期反応速度の低下率）＝１００－（反応

時間８０分から１２０分の平均０次反応アセトン生成速度）／（反応時間０分から４０分の平均０次反応アセトン生成速度）×１００（％）と定義すると、低下率はわずか１０％であった。これにより、生成した電子が有効に消費され、光触媒酸化反応が効率よく進んでいる事が示唆された。

【００５４】

さらに長時間光照射すると、アセトンが酸化分解されて、二酸化炭素が生成した。

図６は、実施例１試料のアセトン濃度及びCO_2濃度と可視光照射時間との関係を示すグラフである。なお、比較例１試料の結果も示している。

図６に示すように、約１６０時間の光照射で約２１００ｐｐｍ以上の二酸化炭素が生成した。

【００５５】

図７は、実施例１試料の吸収スペクトルである。比較例１試料（WO_3単独）の結果も示している。図７に示すように、実施例１試料の吸収スペクトルでは、吸収端の立ち上がりは約４６０ｎｍで、この立ち上がりからバンドギャップを概算すると、約２．７ｅＶと見積もられた。

【００５６】

図８は、実施例１試料の価電子状態のトップおよびその近傍を、Ｘ線光電子分光法を用いて測定した図（ＶＢ－ＸＰＳ）である。比較例１試料（WO_3単独）の結果も示している。

図８に示すように、Ｂｉｎｄｉｎｇ　ｅｎｅｒｇｙが１ｅＶ以下でほぼＩｎｔｅｎｓｉｔｙがゼロを示しており、このことはこの試料が金属ではなく、半導体であることを示唆している。

【００５７】

図９は、実施例１試料のバンド構造である。比較例１試料（WO_3単独）の結果も示している。図７の結果に基づいて、実施例１試料のバンドギャップは２．７ｅＶとした。

【００５８】

（実施例２）

実施例１と同様の方法で、固体塩基である水酸化ナトリウムが酸化タングステンに対して仕込み時の質量比で０．０００１ｗｔ％被覆した光触媒材料（実施例２試料）を作製した。

この光触媒材料（実施例２試料）の光触媒反応の評価も実施例１と同様の方法で行った。

この光触媒材料（実施例２試料）を利用した場合でも、可視光照射によりＩＰＡがアセトンへと酸化され、アセトンの生成量から計算した初期反応速度の低下率は６０％であった。

【００５９】

さらに長時間光照射すると、アセトンは二酸化炭素にまで酸化され、約１６０時間の光照射で約７１０ｐｐｍ以上の二酸化炭素が生成した。

つまり、長時間可視光活性を維持し、高い光触媒活性を保持している事が明らかとなった。

【００６０】

（実施例３）

実施例１と同様の方法で固体塩基の１つである炭酸ナトリウムが酸化タングステンに対して仕込み時の質量比で１ｗｔ％被覆した光触媒材料（実施例３試料）を作製した。

光触媒材料（実施例３試料）の光触媒反応の評価も実施例１と同様の方法で行った。

この光触媒材料（実施例３試料）を利用した場合でもＩＰＡがアセトンへと酸化され、その初期反応速度の低下率は５０％であった。

【００６１】

さらに長時間光照射すると、アセトンは二酸化炭素にまで酸化され、約１６０時間の光照射で約７５０ｐｐｍ以上の二酸化炭素が生成した。

つまり、長時間可視光活性を維持し、高い光触媒活性を保持している事が明らかとなった。

【００６２】

（実施例４：１％－Ｓｒ（ＯＨ）$_2$／ＷＯ$_3$）

実施例１と同様の方法で、固体塩基の１つである水酸化ストロンチウムが酸化タングステンに対して仕込み時の質量比で１ｗｔ％被覆した光触媒材料（実施例４試料）を作製した。具体的には、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$の出発源として、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$・８Ｈ$_2$Ｏ（和光純薬製）を利用し、それを水中に撹拌し、懸濁液を作り、それを実施例４試料作製に利用した。

光触媒材料（実施例４試料）の光触媒反応の評価も実施例１と同様の方法で行った。

この光触媒材料（実施例４試料）を利用した場合でも、ＩＰＡがアセトンへと酸化され、その初期反応速度の低下率は２０％であった。

【００６３】

さらに長時間光照射すると、アセトンは二酸化炭素にまで酸化され、約１６０時間の光照射で約１０００ｐｐｍ以上の二酸化炭素が生成した。

つまり、長時間可視光活性を維持し、高い光触媒活性を保持している事が明らかとなった。

【００６４】

（実施例５：２５％－ＮａＯＨ／ＷＯ$_3$）

実施例１と同様の方法で、固体塩基の１つである水酸化ナトリウムが酸化タングステンに対して仕込み時の質量比で２５ｗｔ％被覆した光触媒材料（実施例５試料）を作製した。

光触媒材料（実施例５試料）の光触媒反応の評価も実施例１と同様の方法で行った。

この光触媒材料（実施例５試料）を利用した場合でも、ＩＰＡがアセトンへと酸化され、その初期反応速度の低下率は約２０％であった。

さらに長時間光照射すると、アセトンは二酸化炭素にまで酸化され、約７０時間の光照射で約１０００ｐｐｍ以上の二酸化炭素が生成した。

つまり、長時間可視光活性を維持し、高い光触媒活性を保持している事が明らかとなった。

【００６５】

（実施例６：１％－Ｌａ$_2$Ｏ$_3$／ＷＯ$_3$）

実施例１と同様の方法で、固体塩基の１つであり、水酸化ナトリウムより単位物質量（モル）当り約８倍重い質量をもつ酸化ランタンが酸化タングステンに対して仕込み時の質量比で１ｗｔ％被覆した光触媒材料（実施例６試料）を作製した。具体的にはＬａ$_2$Ｏ$_3$（和光純薬製）を利用し、それを水中に撹拌し、懸濁液を作り、それを実施例６試料作製に利用した。

光触媒材料（実施例６試料）の光触媒反応の評価も実施例１と同様の方法で行った。

この光触媒材料（実施例６試料）を利用した場合でもＩＰＡがアセトンへと酸化され、その初期反応速度の低下率は約２０％であった。

さらに長時間光照射すると、アセトンは二酸化炭素にまで酸化され、約１６０時間の光照射で約７５０ｐｐｍ以上の二酸化炭素が生成した。

つまり、長時間可視光活性を維持し、高い光触媒活性を保持している事が明らかとなった。

【００６６】

（実施例７）

次に、酸化タングステンの代わりに酸化ビスマス（Ｂｉ$_2$Ｏ$_3$、和光純薬）を利用して、光触媒材料（実施例７試料）を作製した。

光触媒材料（実施例７試料）は、実施例１と同様の方法で、固体塩基である水酸化ナトリウムが仕込み時の質量比で０．００８ｗｔ％酸化ビスマスに被覆されるようにして作製した。

光触媒材料（実施例７試料）の光触媒反応の評価は実施例１と同様の方法で行った。
この光触媒材料（実施例７試料）を利用した場合でもＩＰＡがアセトンへと酸化され、その初期反応速度の低下率は１０％であった。

【００６７】

（比較例１）

酸化タングステン（比較例１試料）を単独で用いた。
まず、酸化タングステン（比較例１試料：WO_3単独）の吸収スペクトルを測定した。
図７に示すように、酸化タングステン単独の吸収スペクトルは、実施例１よりもレッドシフトしていた。そして、吸収端の立ち上がりは約４７０ｎｍであり、その値からバンドギャップは約２．６ｅＶと見積もられた。

【００６８】

次に、価電子帯の状態をＸＰＳで測定した。
図８に示すように、比較例１の試料のピークの立ち上がりの値は０．５ｅＶだけ実施例１の試料よりもシフトしていた。
すなわち、比較例１の酸化タングステンの価電子帯のトップのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が＋３．０Ｖであるので、図９に示したように、実施例１の伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位は＋２．５Ｖであると見積もられた。

【００６９】

さらに、比較例１の酸化タングステンの伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が約＋０．４Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）であるので、図９に示したように、実施例１の伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位はバンドギャップの差も考慮に入れると約－０．２Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ）であると見積もられた。
それゆえ、実施例１の光照射時に生成する電子は比較例１より容易に酸素還元反応で消費されていくものと考えられた。

【００７０】

酸化タングステン（比較例１試料）の光触媒活性の評価方法は実施例１と同じとした。
図５に示すように、アセトンの生成速度は光照射時間の増加とともに急激に低下し、初期反応速度の低下率は８０％であった。この低下率は実施例１試料の低下率に比べて、非常に大きく、固体塩基を一部あるいは全体に被覆することで酸化タングステン可視光応答型光触媒の活性低下を抑制できることを示した。実施例２～６も実施例１と同様の低下率であった。

【００７１】

さらに長時間光照射すると、アセトンがさらに酸化されて二酸化炭素にまで酸化することができたが、図６に示すように、その二酸化炭素の生成速度は非常に遅く１６０時間光照射しても、二酸化炭素の生成量はわずか１７ｐｐｍ以下であった。つまり、酸化タングステン（比較例１試料）の光触媒活性は、実施例１試料に比べて非常に低かった。実施例２～６も実施例１と同様に高濃度で高活性であった。

【００７２】

これらの結果により、固体塩基を加えることによって、光触媒反応で生成した電子が有効に消費され、ホールと電子による再結合が減少して、電荷分離効率が上昇し、その結果、活性低下が抑制され、より多くの二酸化炭素を生成できたと考えることができる。

【００７３】

（比較例２）

比較実験としてバンドギャップが５．０ｅＶと可視光照射下で光触媒活性を示さない酸化ジルコニウム（ZrO_2、純正化学社製）を利用して、それを実施例１と同じ方法で固体塩基の１つである水酸化ナトリウムを仕込み時の質量比で５％、ZrO_2に担持した複合体（比較例２試料）を作製した。
光照射により生成したアセトンの量は２時間で１ｐｐｍ未満であり、活性は実施例１～６に比べて著しく低かった。
このことから、実施例１～６の活性は可視光応答型光触媒、固体塩基、可視光の作用に

よって生じている反応であり、固体塩基と可視光で生じている反応ではないことが明らかとなった。

【００７４】

（比較例３）

比較実験として、実施例１試料で作製したサンプルを暗所に保持し、ＩＰＡの分解活性を評価した。３時間暗所で保持しても生成したアセトンの量は１ｐｐｍ未満であり、実施例１試料の可視光照射下での活性との差は顕著であった。

このことから、実施例１試料の優れた光触媒活性は固体塩基と可視光応答型光触媒との相互作用によるのではなく、固体塩基である水酸化ナトリウム存在下での可視光応答型光触媒反応によることが明らかとなった。

すなわち、実施例１試料、比較例１～３試料の結果から、可視光応答型光触媒、固体塩基、可視光の作用によって、有機物であるＩＰＡが効率よく分解されている事が示された。

【００７５】

（比較例４）

比較実験として、酸化ビスマス（伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が約＋０．１～０．３Ｖ（ｖｓ．ＳＨＥ））の光触媒活性も実施例１の活性評価と同じ方法で併せて評価した。

初期反応速度の低下率は３０％であり、実施例７の固体塩基である水酸化ナトリウムを被覆した酸化ビスマスに比べて、活性の低下が著しかった。

すなわち、酸化ビスマスの場合でも固体塩基を被覆することは活性の低下を抑えて、光触媒自身を高活性化できることが明らかとなった。

表１に、以上の条件及び結果をまとめた。

なお、ここで、初期反応速度の低下率＝１００－（反応時間８０分から１２０分の平均０次反応アセトン生成速度）／（反応時間０分から４０分の平均０次反応アセトン生成速度）×１００（％）である。

【００７６】

【表１】

	金属酸化物粉体	固体塩基被膜	固体塩基被膜：金属酸化物粉体の質量比 又は 金属酸化物粉体に対する固体塩基被膜の被覆量（wt%）		初期反応速度の低下率	2時間の光照射で生成したアセトン量	160時間の光照射で生成した二酸化炭素量
実施例1	酸化タングステン	水酸化ナトリウム	5wt%	可視光照射下	10%	50ppm	2100ppm
実施例2	酸化タングステン	水酸化ナトリウム	0.0001wt%	可視光照射下	60%	-	710ppm
実施例3	酸化タングステン	炭酸ナトリウム	1wt%	可視光照射下	50%	-	750ppm
実施例4	酸化タングステン	水酸化ストロンチウム	1wt%	可視光照射下	20%		1000ppm以上
実施例5	酸化タングステン	水酸化ナトリウム	25wt%	可視光照射下	20%		-
実施例6	酸化タングステン	酸化ランタン	1wt%	可視光照射下	20%		750ppm
実施例7	酸化ビスマス	水酸化ナトリウム	0.008wt%	可視光照射下	10%	-	-
比較例1	酸化タングステン	-	-	可視光照射下	80%	-	17ppm
比較例2	酸化ジルコニウム	水酸化ナトリウム	5wt%	可視光照射下	-	1ppm未満	-
比較例3	酸化タングステン	水酸化ナトリウム	5wt%	暗所	-	1ppm未満	-
比較例4	酸化ビスマス	-	-	可視光照射下	30%	-	-

【産業上の利用可能性】

【００７７】

本発明は、径０．１ｍｍ未満の金属酸化物粉体と、前記金属酸化物粉体の表面の一部または全部を被覆する固体塩基被膜とからなり、前記金属酸化物粉体が、バンドギャップが１．４ｅＶ以上３．１ｅＶ以下であり、かつ、伝導帯のボトムのエネルギー準位から換算した酸化還元電位が０Ｖ以上＋１．２Ｖ以下（ｖｓ．ＳＨＥ）の半導体である光触媒材料

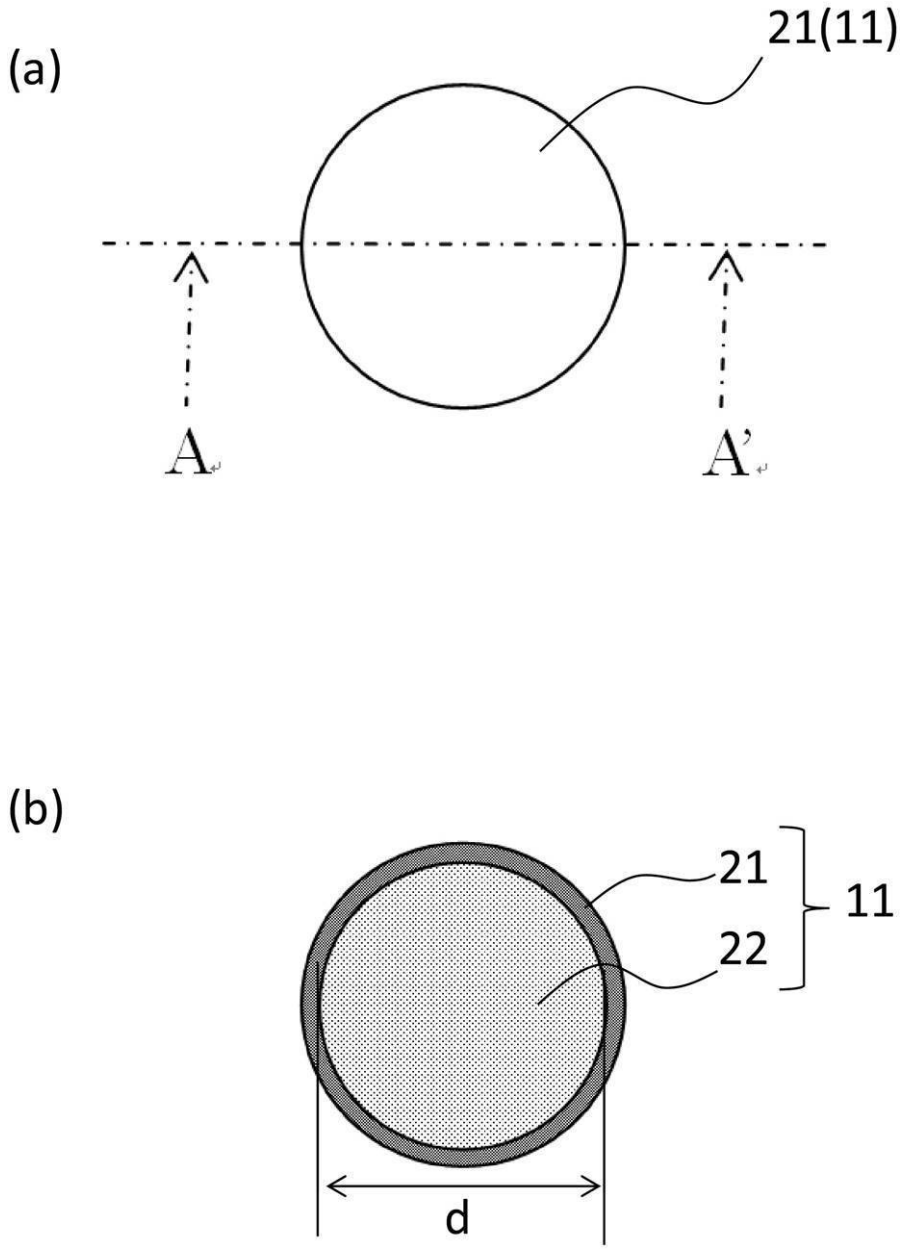
及びその作製方法に関するものであり、この光触媒材料は、可視光を照射することにより、アルコールを効率よくアセトン、更には二酸化炭素にまで分解でき、光触媒の材料産業及び装置産業等において利用可能性がある。

【符号の説明】

【００７８】

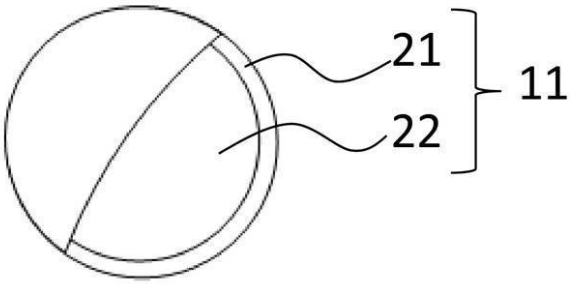
１１…光触媒材料、２１…被覆材料、２２…金属酸化物粉体。

【図１】

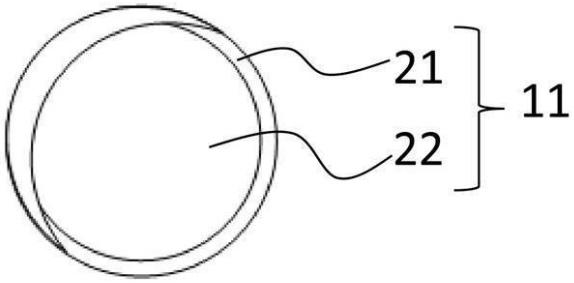


【図２】

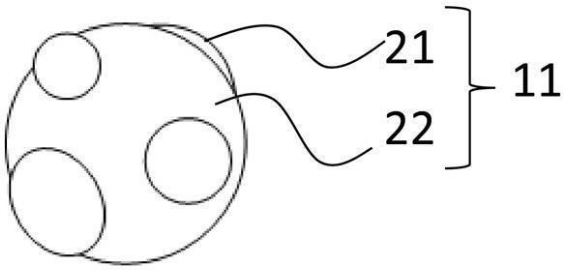
(a)



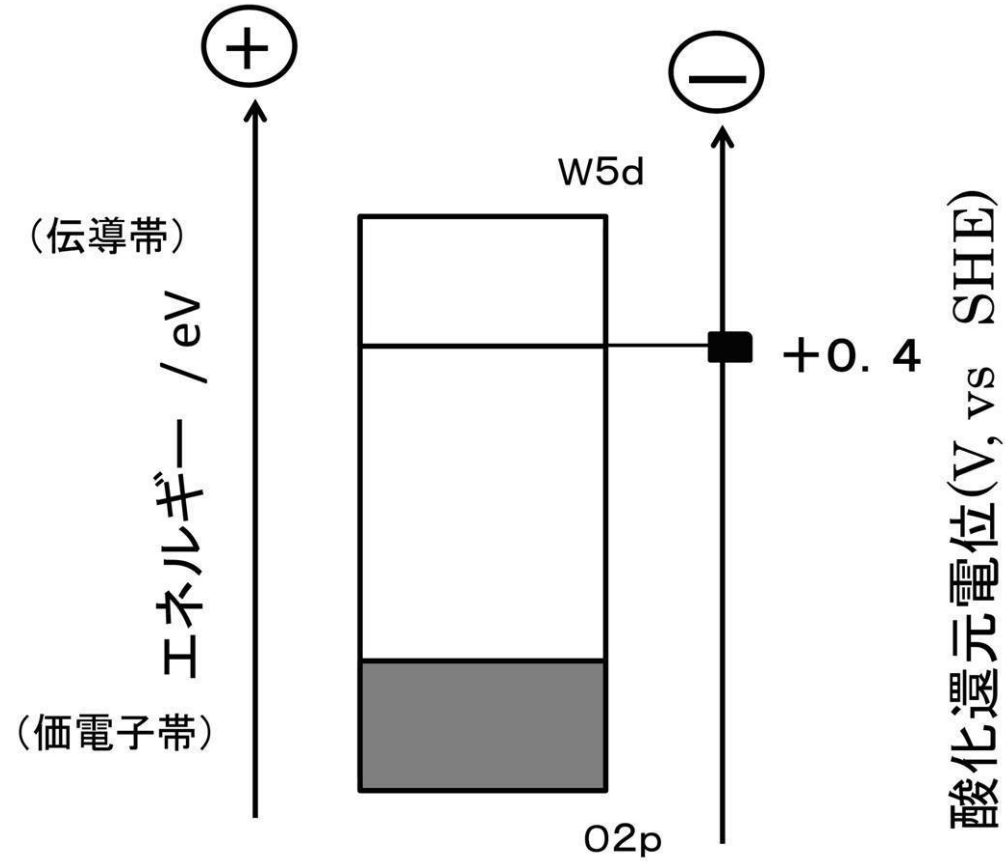
(b)



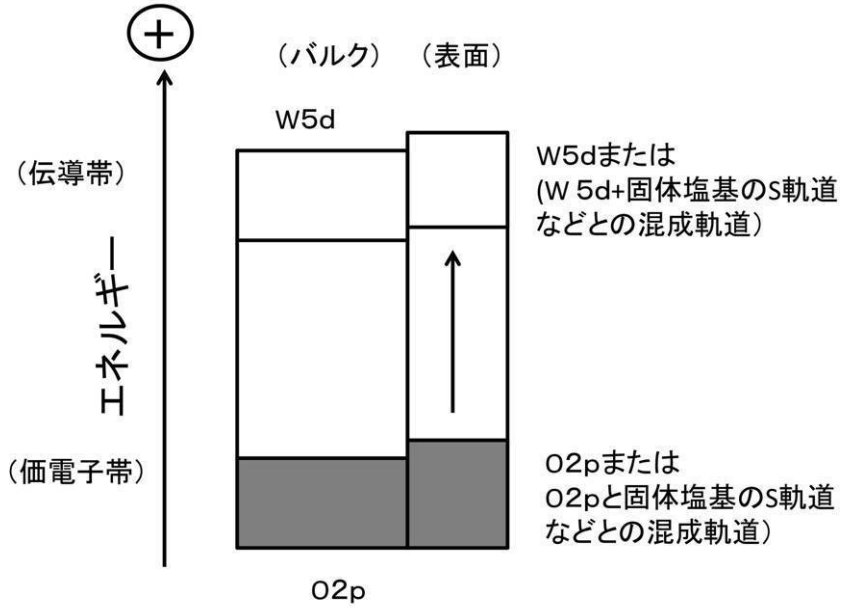
(c)



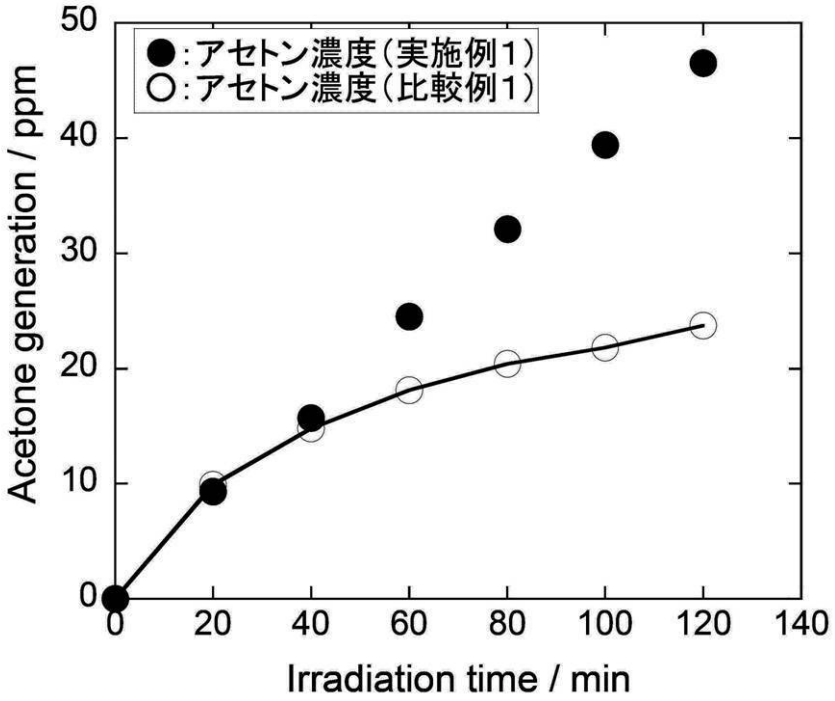
【図３】


＋
－
W5d
（伝導帯）
エネルギー　/eV
（価電子帯）
+0.4
O2p
酸化還元電位(V, vs SHE)

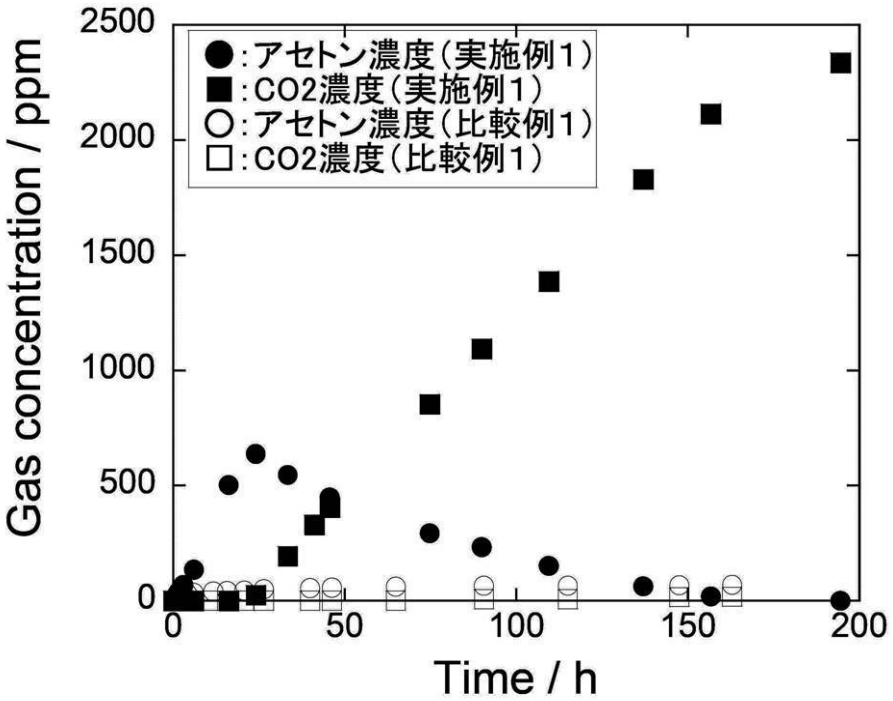
【図４】


＋
（バルク）　（表面）
W5d
（伝導帯）
エネルギー
（価電子帯）
W5dまたは
(W 5d+固体塩基のS軌道
などとの混成軌道）
O2pまたは
O2pと固体塩基のS軌道
などとの混成軌道）
O2p

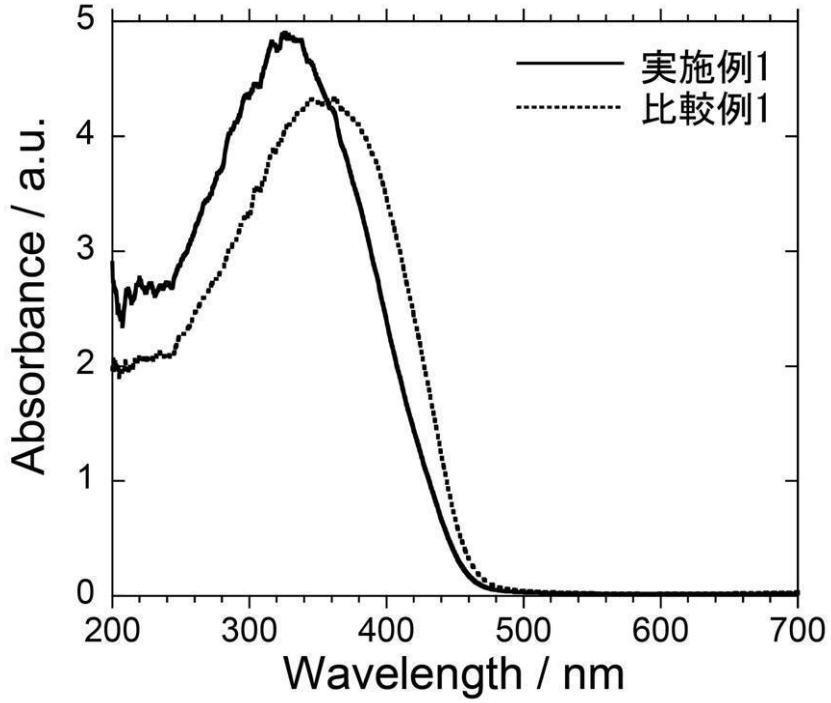
【図５】


●:アセトン濃度(実施例1)
○:アセトン濃度(比較例1)
Acetone generation / ppm
Irradiation time / min
0
10
20
30
40
50
0
20
40
60
80
100
120
140

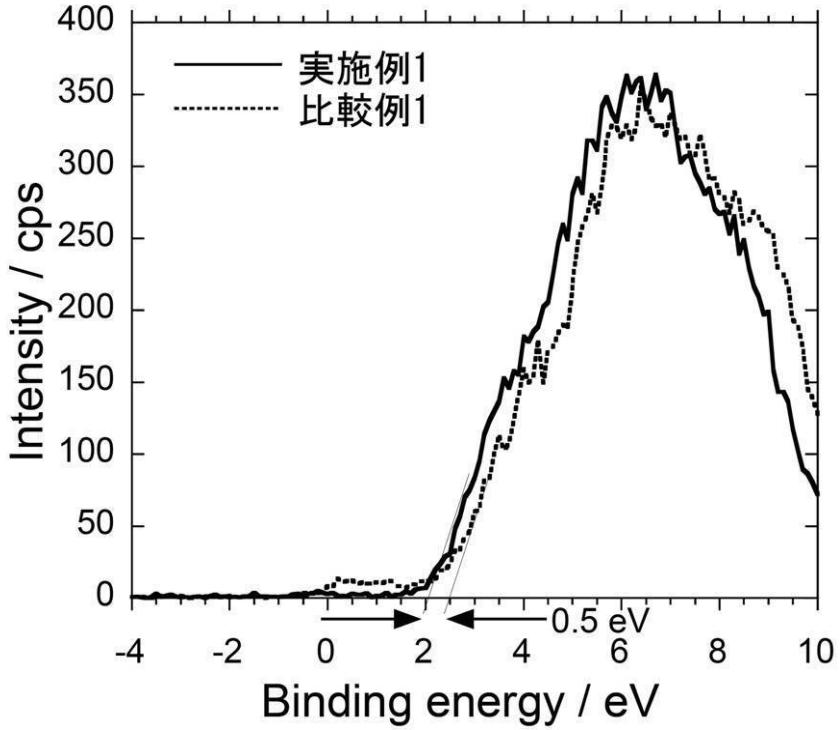
【図６】


●:アセトン濃度(実施例1)
■:CO2濃度(実施例1)
○:アセトン濃度(比較例1)
□:CO2濃度(比較例1)
Gas concentration / ppm
Time / h
0
500
1000
1500
2000
2500
0
50
100
150
200

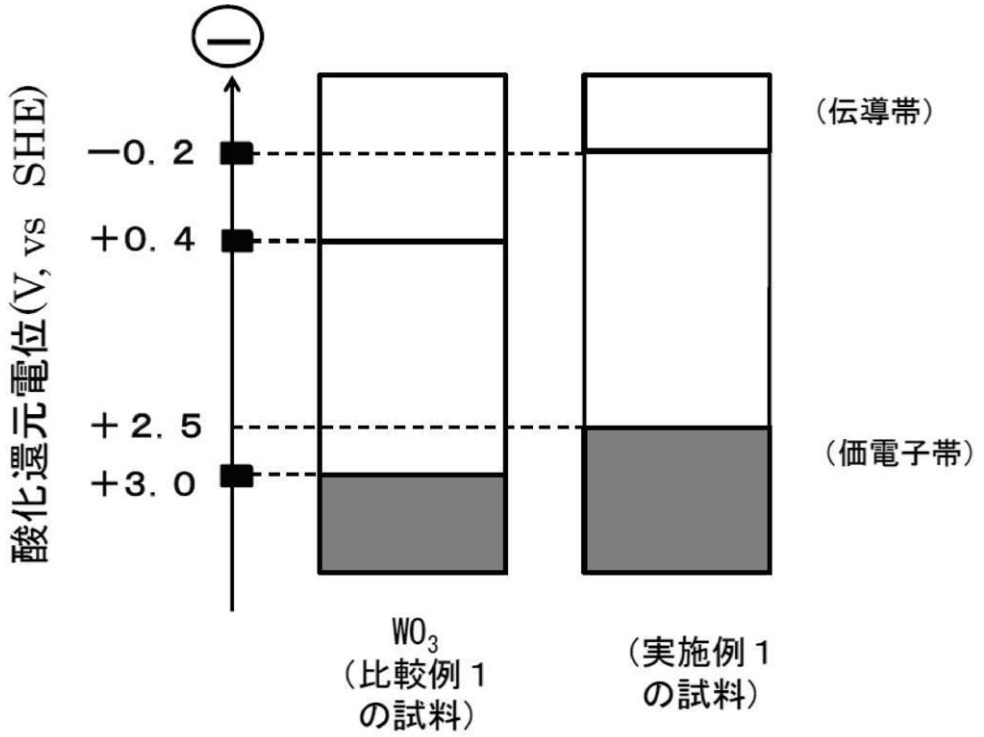
【図７】


実施例1
比較例1
Absorbance / a.u.
Wavelength / nm
0
1
2
3
4
5
200
300
400
500
600
700

【図８】


実施例1
比較例1
Intensity / cps
Binding energy / eV
0.5 eV
0
50
100
150
200
250
300
350
400
-4
-2
0
2
4
6
8
10

【図９】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
Ｂ０１Ｊ　37/04	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/30	Ｚ	
Ｃ０１Ｂ　31/20	*(2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/18	Ｚ	
		Ｂ０１Ｊ	37/04	１０２	
		Ｃ０１Ｂ	31/20	Ａ	

Ｆターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA47A BA47C BA48A BB04A BB04B BB05A BB05B
BB06A BB16A BB16B BC01A BC02B BC08A BC12B BC18A BC25A BC25B
BC42A BC42B BC54A BC60A BC60B BC66A CA07 CA10 CA11 CB07
CB19 CB72 CB81 EA01X EA08 EB18X EC27 EC28 EE01 FA01
FB04 FB57 FC03 FC07 FC08 HA01 HA02 HB06 HC14 HD06
HE10