

(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2005-111452

(P2005-111452A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

B01J 35/02
B01D 53/86
B01J 23/72
B01J 23/847
C01B 3/04

F I

B01J 35/02 Z A B J
 B01J 23/72 M
 C01B 3/04 A
 C01B 13/02 B
 B01J 23/84 3 O 1 M

テーマコード (参考)

4 D O 4 8
 4 G O 4 2
 4 G O 6 9

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-352961 (P2003-352961)

(22) 出願日 平成15年10月10日 (2003.10.10)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 押切 光丈

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

F ターム (参考) 4D048 AA21 AB03 BA07X BA17X BA23X
 BA32Y BA33Y BA35X BA37Y BA38X
 BA41X EA01
 4G042 BA08 BB04
 4G069 AA02 AA06 BA04A BA04B BA48A
 BB04A BB06A BB06B BC18B BC29A
 BC31A BC31B BC32A BC33A BC50B
 BC58B BC67A BC68A BC68B BC69A
 BC70A BC74A CA01 CA10 CC33
 CD10

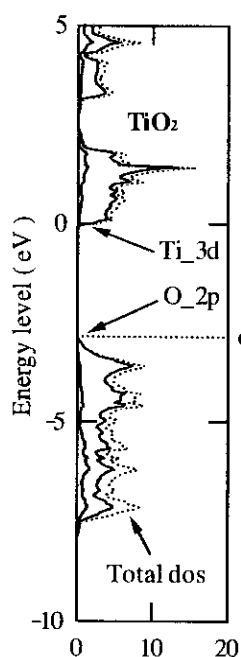
(54) 【発明の名称】 半導体金属酸化物光触媒およびそれを用いた有害化学物質の分解方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 正孔の空間分離により、励起されて得られた正孔電子対の再結合を防ぎ、分解作用が高効率な半導体金属酸化物光触媒を提供する。

【解決手段】 価電子帯頂上に50%以上の酸素原子の2p軌道が存在し、かつ伝導帯の底部にCu、Ni、Co以外の金属元素Xおよび遷移金属T少なくとも一方の原子軌道成分がXとTの合計が50%以上のTO化合物、XO化合物および複合酸化物であるXTO化合物のうちいずれかの半導体金属酸化物の結晶構造中に、酸素6個で囲まれているX又はTが存在し、X又はTの一部がCu、Ni又はCoで置換されこれらを酸素原子6個で囲むCNCOHD八面体が形成されており、この八面体により、母体であるTO化合物、XO化合物およびXTO化合物のうちいずれかの半導体金属酸化物より形成される光励起に寄与する金属酸素多面体の1個ないし2個を、その稜又は頂点を共有するような構造を有す半導体金属酸化物光触媒とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

占有最高準位である価電子帯頂上に 50% 以上 100% 以下の組成率で酸素原子の 2p 軌道が存在し、かつ非占有最低準位である伝導帯の底部に Cu、Ni、Co 以外の金属元素 X および遷移金属 T 少なくとも一方の原子軌道成分が X と T の成分合計 50% 以上 100% の組成率で存在している TO 化合物、XO 化合物およびそれらの複合酸化化合物である XTO 化合物のうちのいずれかの半導体金属酸化物の結晶構造中に、酸素 6 個で囲まれている金属元素 X あるいは遷移金属 T が存在し、その酸素 6 個で囲まれている金属元素 X あるいは遷移金属 T の一部が Cu、Ni あるいは Co で置換されて Cu、Ni あるいは Co を酸素原子 6 個で囲む CNCOHD 八面体が形成されており、この CNCOHD 八面体により、母体である TO 化合物、XO 化合物およびそれらの複合酸化化合物である XTO 化合物のうちのいずれかの半導体金属酸化物より形成される光励起に寄与する金属酸素多面体の 1 個ないし 2 個を、その稜あるいは頂点を共有するように挟み込んだ構造を有していることを特徴とする半導体金属酸化物光触媒。

【請求項 2】

Cu、Ni あるいは Co 同士が、平均距離が 6 Å 以上で離散的に配置されていることを特徴とする請求項 1 記載の半導体金属酸化物光触媒。

【請求項 3】

貴金属、遷移金属、NiO、IrO₂、NiO_x および RuO₂ のうちのいずれかの助触媒を担持していることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の半導体金属酸化物光触媒。

【請求項 4】

酸素製造用光触媒あるいは水素製造用光触媒として用いられることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれかに記載の半導体金属酸化物光触媒。

【請求項 5】

水分解用光触媒として用いられることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれかに記載の半導体金属酸化物光触媒。

【請求項 6】

化学物質分解用光触媒または化学物質製造用光触媒として用いられることを請求項 1 ないし 3 いずれかに記載の半導体金属酸化物光触媒。

【請求項 7】

請求項 6 記載の化学物質分解用光触媒としての半導体金属酸化物光触媒の存在下で、有害化学物質に光を照射することを特徴とする有害化学物質の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、半導体金属酸化物光触媒およびそれを用いた有害化学物質の分解方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、正孔電荷が空間分離されることにより光触媒酸化分解作用が高効率となる、半導体金属酸化物光触媒およびそれを用いた有害化学物質の分解方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在地球温暖化が世界的な問題となっているが、この原因は大気中の二酸化炭素の急増にある。いまのペースで増え続けると 21 世紀末には世界平均で 1.4～5.8℃ 上昇し、地域的にはさらに大きな上昇が予測されている。また、海面水位の上昇で考えると、21 世紀末までに 9～88 センチに達するとの予測も示されており、地球の生態系や気候変動に大きな悪影響を及ぼすと考えられている。

【0003】

これを避けるため、二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーとして、水素が最近注目されている。水素は、熱効率がガソリンの 3 倍程度と大きい上、燃焼後は水となるため、燃焼後に有害物質を発生させない点で理想的燃料と考えられる。また、水素は燃料電

10

20

30

40

50

池の燃料ともなり、クリーンなエネルギー源としてその発生技術開発が急がれている。しかしながら、その水素を生成するために二酸化炭素や有害廃棄物を発生させたり、貴重な有限資源を大量に消費して枯渇させたりしては意味がない。

【0004】

そこで有望なのが、太陽エネルギーを活用した水素の生成技術である。一年間で地上に届く太陽エネルギーは人類の年間エネルギー消費量の1万倍に相当するほど莫大である。その太陽エネルギーの利用法のひとつとして、水と無尽蔵な太陽光から、半導体金属酸化物光触媒を用いて、クリーンな燃料となる水素や酸素を直接製造する人工光合成技術が考えられる。光触媒は、そのバンドギャップ以上のエネルギーを吸収すると、正孔と電子を生成し、これらがそれぞれ水と酸化反応、還元反応を行い、酸素や水素を発生させる。この光触媒の実用化を考えた場合、光源として太陽光を如何に効率よく利用するかは重要な問題である。

10

【0005】

一方で、光触媒の応用は有害化学物質の分解処理技術としても広く検討されて始めている。水中や土壌あるいは大気中の農薬や悪臭物質などの有機物の分解、触媒コーティングによるガラスや陶器などの固体表面のセルフクリーニングなどへの応用もその一例である。現在のところ、それらの技術の大半は二酸化チタンを用いるため、可視光線ではほとんど働かず、また紫外線に対しても効率の改善余地が非常に大きい。

【0006】

上記の応用のほとんどは光触媒中に励起される正孔と電子がスムーズに空間的に分離し、無駄な再結合が減らされれば、効率は格段に向上すると期待できる。金属酸化物光触媒系でその際重要になるのが価電子帯のポテンシャルの空間分布の設計である。従来の多くの半導体光触媒は光励起で生成された正孔と電子の空間的分離が十分ではなく、光励起で生じた正孔と電子が励起過程の逆過程を辿るなどして、対象化合物を酸化還元する前に無駄な再結合を起こして励起された正孔と電子が消滅してしまい、水素や酸素の生成効率や分子の分解効率が低いという難点があった。

20

【0007】

励起された電子については白金などの貴金属を用いて空間的分離の促進を図っていたが、正孔については酸素原子をそのまま利用する場合が多かった。もともと多くの半導体金属酸化物の場合、電子に比べ正孔の移動能力は低く、光励起で発生した正孔を集合させる技術はほとんどなかった。

30

【0008】

この出願の発明者等も半導体金属酸化物を光触媒として用いる研究を行ってきたが（非特許文献1）、これまで光励起で発生した正孔を集合させることができ、光触媒酸化分解作用が高効率な半導体金属酸化物は得られていなかった。

【非特許文献1】Mitsutake Oshikiri, Mauro Boero, Jinhua Ye 他、"Electronic structures of promising photocatalysts InM_4O_4 ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) and $\text{BiV}_4\text{O}_{14}$ for water decomposition in the visible wavelength region", Journal of Chemical Physics, Vol. 117, Issue 15, pp. 7313-7318, October 15, 2002

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、正孔の空間分離により、励起されて得られた正孔電子対の無効な再結合を防ぎ、実用化に重要な光触媒酸化分解作用が高効率な半導体金属酸化物光触媒とその応用方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第1には、占有最高準位である価電子帯頂上に50%以上100%以下の組成率で酸素原子の2p軌道が存在し、か

50

つ非占有最低準位である伝導帯の底部にCu、Ni、Co以外の金属元素Xおよび遷移金属Tの少なくとも一方の原子軌道成分がXとTの成分合計50%以上100%の組成率で存在しているTO化合物、XO化合物およびそれらの複合酸化化合物であるXTO化合物のうちのいずれかの半導体金属酸化物の結晶構造中に、酸素6個で囲まれている金属元素Xあるいは遷移金属Tが存在し、その酸素6個で囲まれている金属元素Xあるいは遷移金属Tの一部がCu、NiあるいはCoで置換されてCu、NiあるいはCoを酸素原子6個で囲むCNCOHD八面体が形成されており、このCNCOHD八面体により、母体であるTO化合物、XO化合物およびそれらの複合酸化化合物であるXTO化合物のうちのいずれかの半導体金属酸化物より形成される光励起に寄与する金属酸素多面体の1個ないし2個を、その稜あるいは頂点を共有するように挟み込んだ構造を有していることを特徴とする半導体金属酸化物光触媒を提供する。 10

【0011】

第2には、この出願の発明は、第1の発明において、Cu、NiあるいはCo同士が、平均距離が6 Å以上で離散的に配置されていることを特徴とする半導体金属酸化物光触媒を提供する。

【0012】

さらに、第3には、第1または2の発明において、貴金属、遷移金属、NiO、IrO₂、NiO_xおよびRuO₂のうちのいずれかの助触媒を担持していることを特徴とする半導体金属酸化物光触媒を提供する。

【0013】

また、第4には、第1ないし3いずれかの発明において、酸素製造用光触媒あるいは水素製造用光触媒として用いられることを特徴とする半導体金属酸化物光触媒を提供する。 20

【0014】

第5には、第1ないし3いずれかの発明において、水分解用光触媒として用いられることを特徴とする半導体金属酸化物光触媒を提供する。

【0015】

第6には、第1ないし3いずれかの発明において、化学物質分解用光触媒または化学物質製造用光触媒として用いられることを特徴とする半導体金属酸化物光触媒を提供する。

【0016】

第7には、第6の発明の化学物質分解用光触媒としての半導体金属酸化物光触媒の存在下で、有害化学物質に光を照射することを特徴とする有害化学物質の分解方法をも提供する。 30

【発明の効果】

【0017】

この出願の発明により、正孔の空間分離により、励起されて得られた正孔電子対の無効な再結合を防ぎ、実用化に重要な光触媒酸化分解作用が高効率な半導体金属酸化物光触媒が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。 40

【0019】

この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒は、占有最高準位である価電子帯頂上に50%以上100%以下の組成率で酸素原子の2p軌道が存在し、かつ非占有最低準位である伝導帯の底部にCu、Ni、Co以外の金属元素Xおよび遷移金属T少なくとも一方の原子軌道成分がXとTの成分合計50%以上100%の組成率で存在しているTO化合物、XO化合物およびそれらの複合酸化化合物であるXTO化合物のうちのいずれかの半導体金属酸化物の結晶構造中に、酸素6個で囲まれている金属元素Xあるいは遷移金属Tが存在し、その酸素6個で囲まれている金属元素Xあるいは遷移金属Tの一部がCu、NiあるいはCoで置換されてCu、NiあるいはCoを酸素原子6個で囲む八面体（以下「C 50

NC OH D八面体」とする) が形成されており、このCNC OH D八面体により、母体であるTO化合物、XO化合物およびそれらの複合酸化化合物であるXT O化合物のうちのいずれかの半導体金属酸化物より形成される光励起に寄与する金属酸素多面体の1個ないし2個を、その稜あるいは頂点を共有するように挟み込んだ構造を有していることを大きな特徴としている。

【0020】

このような構造を有する半導体金属酸化物光触媒は、光励起によってCu、NiあるいはCo周辺の酸素原子上に生じた正孔を、Cu、NiあるいはCoの3dエネルギー準位の性質を利用してCu、NiあるいはCo元素周辺へ移動集中させて空間的に電荷の分離を図ることができ、正孔の無駄な再結合消失を防ぐことができ、その結果光触媒酸化分解作用が高効率な半導体金属酸化物光触媒となるのである。 10

【0021】

このときTは一種類の遷移金属元素でも複数種の遷移金属元素でも良く、Xも一種類の金属元素でも複数種の金属元素であっても良い。また、結晶構造中にTあるいはXを酸素原子6個で囲む八面体構造が稜あるいは頂点を連ねて存在し、かつ、その物質が半導体金属酸化物であるという条件を満たせば、TO、XOあるいはXT OのX、T、Oの原子組成比自体に制限はない。

【0022】

また酸素6個で囲まれた金属元素Xあるいは酸素6個で囲まれた遷移金属Tの一部をCu、NiあるいはCoで置換するとき、Cu、NiあるいはCoを中心とするCNC OH D八面体の周辺には、できるだけ同様のCNC OH D八面体を配置しないのが望ましい。CNC OH D八面体の周りには、その母体である半導体金属酸化物の電子構造上、価電子帯頂上と伝導帯の底部の原子軌道成分に寄与していて、かつ、Cu、NiあるいはCoを含まない母体である金属酸素多面体(以下この多面体を「MOPHD」とする)をその稜あるいは頂点を共有するように配置する必要がある。このMOPHDは八面体でも四面体でもあるいは他の型でもかまわない。理想的には、CNC OH D八面体の正孔収集能力範囲を考慮して、Cu、NiあるいはCoを中心とするCNC OH D八面体と最も近くに存在する別のCu、NiあるいはCoを中心とするCNC OH D八面体との間に1個から2個程度のMOPHDが存在するように配置する。さらに、任意のCu、NiあるいはCoに対して、最も近いCu、NiあるいはCoまでの距離が5.7 Å程度以上、平均距離にして6 Å以上の距離になるように離散して配置することが望ましく、その上限としては9 Å以下程度であることが望ましい。 20 30

【0023】

しかし理想的状況を実現することは必ずしも容易ではないため、厳密には上記の「Cu、NiあるいはCoを中心とするCNC OH D八面体の周辺には、できるだけ同様のCNC OH D八面体を配置しない」という条件を維持する必要はなく、製造技術と経済性を考慮して妥協点を探ればよい。触媒粒子中にCNC OH D八面体が隣接して存在する部分が多少あっても触媒としては機能するが多すぎる場合は、母体結晶構造そのものを維持できなかったり、電子構造が激変したり、金属的性質が強くなったりして触媒機能が失われることがあるので注意が必要である。 40

【0024】

なお、Cu、NiあるいはCoを中心とするCNC OH D八面体において、酸素原子とCu、NiあるいはCoまでの距離は、通常概ね1.8 Å~2.3 Å程度である。この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の電子構造の特徴は、その占有最高準位がCu、NiあるいはCoの3d軌道準位に応じて変わることである。Cu、NiあるいはCoを囲む酸素原子までの距離が仮に同じであると仮定すれば、この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の占有最高準位はCu、Ni、Coの順で高くなる傾向がある。また、置換元素をCu、Ni、Coのどれか一つに定めれば、酸素までの距離が短くなるほどその占有最高準位は高くなる傾向にある。50%以上100%以下の組成率で酸素の2p軌道成分が存在する母体半導体金属酸化物光触媒の占有最高準位よりわずかに高くなるようにCu、N 50

i あるいは Co のいずれかを選択することが望ましいが、分解する標的分子の性質にあわせて適宜調整してもよい。

【0025】

またこの出願の発明の半導体金属酸化物光触媒は、主に水素、炭素、窒素、酸素をその構成要素とする分子の分解や合成過程にも原理的に応用可能であるため、光による分子製造技術に多大な貢献をもたらすと考えられる。

【0026】

なお、この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒においては、酸化物 XTO 化合物、XO、TO を母体結晶として使用し、前述した条件を満たすように X あるいは T を、Cu、Ni あるいは Co で置換した物質を使用するが、Cu、Ni あるいは Co を中心とする CNCOHD 八面体の隣接条件は必ずしも厳密に満たされる必要はない。 10

【0027】

なお、酸素 6 個で囲まれた X あるいは T の一部を Cu、Ni あるいは Co に置換するには、例えば固相反応法による場合は、XTO 結晶を製作する出発原料物質の中に Cu、Ni あるいは Co またはその化合物を微量に混入することで可能となる場合があるし、あるいはイオン注入技術、各種蒸着技術などを利用して実現することが可能であるが、その製法はここでは問題ではない。

【0028】

また、この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の形状は、光を有効に利用するために微粒子で表面積の大きいことが望ましい。例えば、固相反応法で調製した酸化物は粒子が大きく表面積が小さいが、ボールミルなどで粉碎を行うことで粒子径を小さくできる。一般には粒子の大きさは 10 nm ~ 200 μm 程度である。固相反応法で調製した酸化物微粒子であればそれを成型して板状として使用することも可能である。各種薄膜形成技術を駆使して薄膜薄片状に製造して使用することも可能であるし、他の材質に薄膜状にコーティングして使用することもできる。また、触媒物質を壁材などに練りこむなどしてセルフクリーニング技術に応用しても良い。 20

【0029】

更に、この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒に対しては、励起された電子を空間的に分離する目的で Pt などの貴金属、Ni などの遷移金属、NiO や IrO₂、NiO_x、RuO₂ といった酸化物を助触媒として担持させて触媒表面を修飾することもできる。 30
その担持方法は含浸法や光電着法などで行うことが出来る。又、水の分解反応を行う際に用いる反応溶液は、純水に限らず、通常、水の分解反応によく用いられるように、適宜、炭酸塩や炭酸水素塩、ヨウ素塩、臭素塩等の塩類を混ぜた水を用いてもよい。上記水溶液に本発明の光触媒を添加する。触媒の添加量は、基本的に入射した光が効率よく吸収できる量を選ぶ。照射する光の波長は半導体の吸収がある領域の波長の光を含むことが必要である。またこの出願の発明においては太陽光を照射してもよい。

【0030】

この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒は、Cu、Ni あるいは Co の 3d 原子軌道の性質とそれを 6 個の酸素原子で取り囲まれていること、そしてその CNCOHD 八面体が、価電子帯頂上が主に酸素原子の 2p 軌道で構成され、かつ、伝導体の底が主に金属元素 X あるいは遷移金属 T の原子軌道成分で構成される半導体金属酸化物である TO 化合物、XO 化合物あるいはそれらの複合酸化化合物 XTO の結晶構造中、ある程度離散的に含まれていることが本質的に重要で、その母体半導体金属酸化物として適当なものは TiO₂ や InVO₄ 以外にも多数存在し、本発明の適用範囲は極めて広く有望なものである。 40

【0031】

また触媒粒子が比較的大きい場合、あるいは、触媒薄膜が比較的厚い場合、それらの内部においては必ずしも Cu、Ni あるいは Co を中心とする CNCOHD 八面体が存在する必要はなく、それらの表面近傍においてのみこの出願の発明の半導体金属酸化物触媒の構造を構築してもよい。

【0032】

この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒は、水の分解だけでなく多くの光触媒反応に応用できる。たとえば有機物の分解の場合、アルコールや農薬、悪臭物質などは一般に電子供与体として働き、正孔によって酸化分解される。この出願の発明の半導体金属酸化物触媒においては高い酸化効率が期待できる。反応形態は、有機物を含む水溶液に触媒を懸濁して光照射しても良いし、触媒を基板に固定しても良い。悪臭物質の分解のように気相反応でも良い。また本発明は、光触媒反応の選択反応性を利用して、各種分子の製造工程における素反応過程に応用することも可能である。

【0033】

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この出願の発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。 10

【実施例】

【0034】

<実施例1>

以下、この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の構造について図面を用いて詳細に説明する。以下の実施例においては、母体半導体金属酸化物として TiO_2 を用いており、その組成比は Ti （遷移金属 T のチタニウム）： O （酸素）＝1：2であり、その属する空間群は $P4_2/mnm$ であり、ルチル構造と称される。この構造は図1に示すように、結晶構造中、 Ti が6個の酸素に囲まれ、 TiO_6 八面体（1）を形成しており、それら TiO_6 八面体（1）が密接に連なっている。その電子構造の特徴は第一原理理論により 20
求められ、価電子帯頂上は主に（50％以上の組成率で） O の2p軌道により構成され、伝導帯の底部は図2に示すように、主に（50％以上の組成率で） Ti の3d軌道で構成されており、この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒における母体の半導体金属酸化物の構造を有している。

【0035】

そして、図1に示すような半導体金属酸化物 TiO_2 の結晶構造において6個の酸素に囲まれた Ti の一部が Cu に置換された CuO_6 八面体である CuO_6 八面体（2）（色の濃い部分）を含む半導体金属酸化物 $Ti_{2/3}Cu_{1/3}O_4/8$ の結晶構造を図3に示す。さらに、図1に示す半導体金属酸化物 TiO_2 と図3に示す半導体金属酸化物 $Ti_{2/3}Cu_{1/3}O_4/8$ の電子構造を、それぞれ図2および図4に示しているが、図2および図4と 30
ともに伝導帯の構造に大きな違いはなく、その主成分は Ti の3d軌道成分である。しかし、図4、は図2と異なり、図中efで示す占有最高準位は主に Cu の3d軌道で形成されている。かつこの準位は酸素の2p軌道で形成される母体半導体金属酸化物の価電子帯より僅かに（約0.35eVだけ）高いことがわかる。

【0036】

以上のことから、光励起により2p価電子帯に正孔が生じると、その正孔はエネルギー的に得になるように Cu の3dバンドに移動することになる。これは実空間では酸素元素近辺に生じた正孔が Cu に移動したことに相当し、正孔の Cu 原子サイトへの集合作用を示すものである。この移動が起こらない通常の金属酸化物半導体 TiO_2 では、光励起で生じた正孔と電子の一部が自然放出や誘導放出現象のため、励起過程の逆過程を辿り無駄 40
に消費されやすい。しかしこの出願の発明の半導体金属酸化物光触媒では、生成された正孔は速やかに Cu のサイトに移動するため、その逆過程は大幅に抑制される。これは、構成原子間の距離や電子波動関数の性質から、 Ti から Cu へ遷移する緩和過程の遷移双極子モーメントが、酸素から Ti に遷移における励起過程の遷移双極子モーメントよりずっと小さいためである。

【0037】

これにより光励起で生じた正孔と電子が励起過程の逆過程を辿るなどして、反応対象化合物を酸化する前に正孔と電子が消滅する無効再結合を大幅に低減させることが可能となる。いわば分子レベルの電極を構築して、励起された正孔を、励起された電子（この例では Ti 近傍に存在する）から空間的に引き離したことになる。 50

【0038】

Cuを結晶構造中に比較的離散的に配置するため、それらの原子による3dのバンドの幅は狭くなり、さらに、そのバンドには非占有状態が多数存在するため、反応対象分子中の酸素原子や窒素原子が吸着しやすく、またその吸着安定性も高い。つまり、この出願の発明に基づきCuを配置すると、Cuは、正孔を収集する役割と反応対象分子を捕らえる役割の両方をこなすため、酸化対象物質から電子をより確実に抜き取ることができるため、触媒の酸化効率は飛躍的に高められるのである。

<実施例2>

次に半導体金属酸化物 InVO_4 の組成比はIn（金属元素Xのインジウム）：V（遷移金属Tのヴァナジウム）：O（酸素）=1：1：4であり、その属する空間群は Cmcm である。結晶構造中、Inが6個の酸素に囲まれた InO_6 八面体と、Vは4個の酸素に囲まれた VO_4 四面体が存在し、その電子構造の特徴は実施例1と同様第一原理理論により求められ、価電子帯頂上が主にOの2p軌道で構成され、図6に示すように伝導帯の底は主に（約60%の組成率）Vの3d軌道で構成されている（Inの5s軌道の成分も約20%ほど存在する。）。したがって、 $\text{V}_{3d} + \text{In}_{5s}$ （X+T成分）が約80%の組成率となる。なお、図5においてはInが6個の酸素に囲まれた InO_6 八面体（3）と、Vは4個の酸素に囲まれた VO_4 四面体（4）が存在し、さらにInの一部がNiで置換された CNCOHD 八面体である NiO_6 八面体（5）が存在する結晶構造を有しており、組成比 $\text{In}_7\text{Ni}_1\text{V}_8\text{O}_{32}$ を有しており、最短Ni-Ni距離は6.6 Åである。

10

20

【0039】

そして、図5に示す半導体金属酸化物 $\text{In}_7\text{Ni}_1\text{V}_8\text{O}_{32}$ の結晶構造よりもさらに高い割合で6個の酸素に囲まれたInの一部がNiに置換された半導体金属酸化物 $\text{In}_7\text{Ni}_1\text{V}_8\text{O}_4$ の結晶構造を図7に示す。この結晶構造においては最短Ni-Ni距離は5.1 Åである。

【0040】

そして、半導体金属酸化物 InVO_4 の電子構造、配列した $\text{In}_7\text{Ni}_1\text{V}_8\text{O}_4$ の電子構造、さらに CNCOHD 八面体をより高濃度に含有させ、理想条件からずらした場合の電子構造をそれぞれ、図6、図8、図9に示す。図6、図8、図9ともに伝導帯の構造に大きな違いはなく、その主成分はVの3d軌道成分である。しかし、図8、図9は図6と異なり、図中efで示す占有最高準位（価電子帯頂上）は主にNiの3d軌道で形成されている。かつこの準位は酸素の2pで形成される母体半導体金属酸化物の価電子帯より約0.65 eVだけ高いことがわかる。

30

【0041】

以上のことから、光励起により2p価電子帯に正孔が生じた場合、実施例1同様にその正孔はNiの3dバンドに移動する。これは実空間では酸素元素近辺に生じた正孔がNiに移動したことに相当し、正孔のNi原子サイトへの集合作用を示すものである。この移動が起こらない通常の金属酸化物半導体では、光励起で生じた正孔と電子の一部が自然放出や誘導放出現象のため、励起過程の逆過程を辿り無駄に消費されやすい。しかし本発明を導入することにより、生成された正孔は速やかにNiのサイトに移動するため、その逆過程は大幅に抑制される。これは、構成原子間の距離や電子波動関数の性質から、V（あるいはIn）からNiへ遷移する緩和過程の遷移双極子モーメントが、酸素からV（あるいはIn）に遷移における励起過程の遷移双極子モーメントよりずっと小さいためである。これにより光励起で生じた正孔と電子が励起過程の逆過程を辿るなどして、対象化合物を酸化する前に正孔と電子が消滅する無効再結合を防ぐことが可能となる。

40

【0042】

Niを結晶構造中に比較的離散的に配置するため、それらの原子による3dのバンドの幅は狭くなり、さらに、そのバンドには非占有状態が多数存在するため、反応対象分子中の酸素原子や窒素原子が吸着しやすく、またその吸着安定性も高い。つまり、Niをこの出願の発明に基づいて配置すると、Niは、正孔を収集する役割と反応対象分子を捕らえ

50

る役割の両方をこなすため、酸化対象物質から電子をより確実に抜き取ることができるため、触媒の酸化効率は一躍的に高められる。

【0043】

なお、高濃度に置換した場合である図9は、一見、その電子構造が図8ときわめて似ているが、結晶構造中において、光エネルギーの捕獲の役割を果たすMOPHDの存在割合が減少してしまい、高い効率が期待できない。また、Niの濃度を高くしNi3d軌道同士が密接に連結するような状況がおきると、その部分が金属的な電気伝導を発現するようになり、触媒結晶中への光の進入を妨げたり、その伝導性により光エネルギーを失ってしまったりして、触媒活性を著しく損なう可能性が高い。3d軌道同士の連結性の強さは、この例ではNi3dバンドの広がり大きさ（射影状態密度スペクトルNi3d成分の太さ）を見ることである程度理解でき、その連結性はNi同士の距離を約6ないし7Å以上離すことによりほぼ断ち切ることができると考えてよい。このことはCuやCoの場合でもほぼ同様である。また、高濃度に置換すると、母体結晶構造や電子構造が大きく変わってしまい、もはや触媒として成り立たなくなる可能性がある。

10

【産業上の利用可能性】

【0044】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒においては、光励起によって酸素原子上に生じた正孔を、Cu、NiあるいはCo元素周辺へ移動集中させて空間的に正孔電荷の分離を図り、正孔の無駄な再結合消滅を防ぐことが可能となり、光触媒酸化分解作用の大幅な高効率化が可能となる。またこの出願の発明によれば、電子構造の性質上、その波長感度領域をも幾分か広げることが可能な場合もあり、太陽光エネルギーを利用して水分子を分解し水素や酸素を生成するより効率的な技術の発展に大きく貢献できるものと考えられる。また、これらの光触媒を水の分解反応でなく、例えば有機物の分解反応や金属イオンの還元反応にも応用可能であるし、有害有機物を分解することによる環境浄化などにも大きく貢献できる。新しい光励起化学反応技術の発展にも幅広く寄与できるものと考えられる。

20

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の母体である半導体金属酸化物の結晶構造を例示した模式図である。

30

【図2】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の母体である半導体金属酸化物の一例の電子構造のグラフである。

【図3】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の結晶構造を例示した模式図である。

【図4】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の一例の電子構造のグラフである。

【図5】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の他の結晶構造を例示した模式図である。

【図6】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の母体である半導体金属酸化物の一例の電子構造のグラフである。

【図7】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒とNiの濃度が異なる結晶構造を有する半導体金属酸化物の結晶構造を例示した模式図である。

40

【図8】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒の他の例の電子構造のグラフである。

【図9】この出願の発明の半導体金属酸化物光触媒とNiの濃度が異なる結晶構造を有する半導体金属酸化物の電子構造のグラフである。

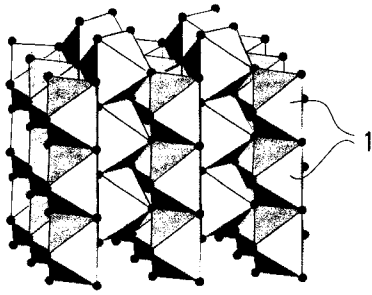
【符号の説明】

【0046】

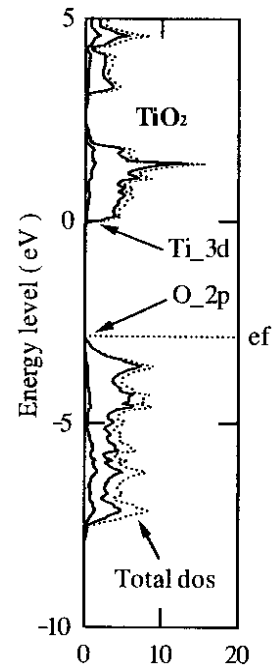
- 1 TiO₆ 八面体
- 2 CuO₆ 八面体
- 3 InO₆ 八面体
- 4 VO₄ 四面体
- 4 NiO₆ 八面体

50

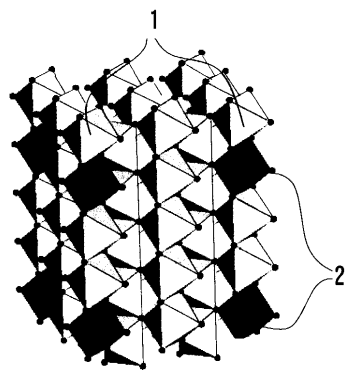
【図 1】



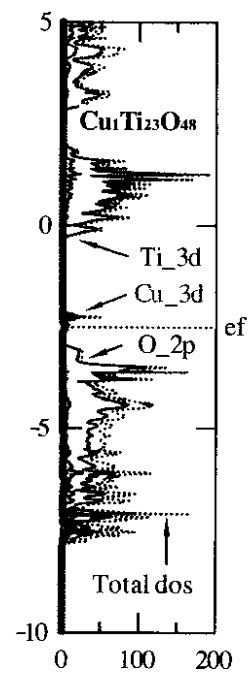
【図 2】



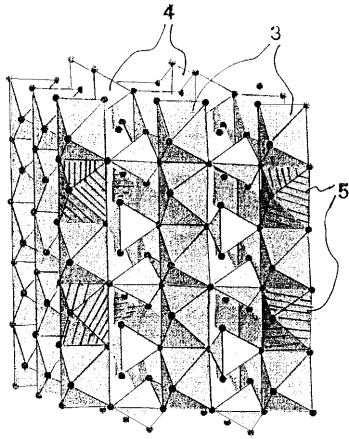
【図 3】



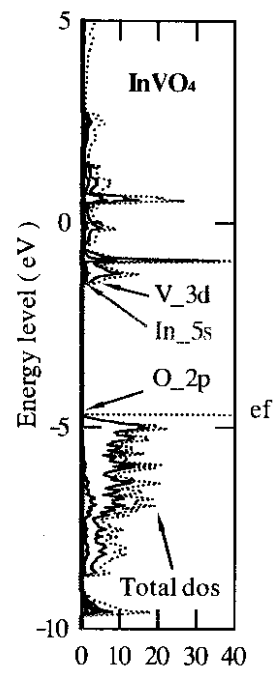
【図 4】



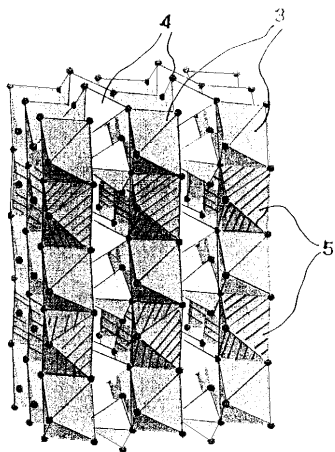
【図 5】



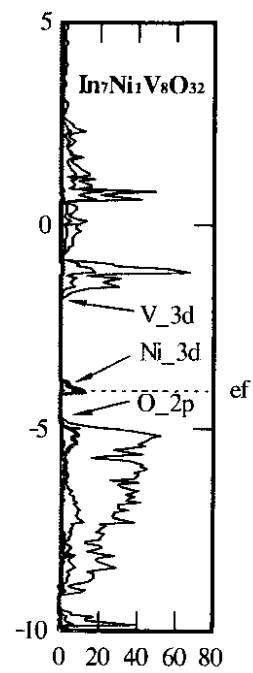
【図 6】



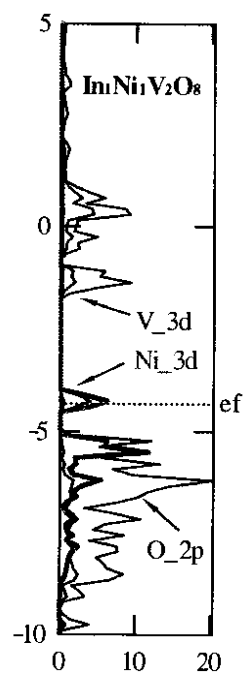
【図 7】



【図 8】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
C O 1 B 13/02	B O 1 D 53/36	J	
	B O 1 D 53/36	G	