

(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2016-113350
(P2016-113350A)

(43) 公開日 平成28年6月23日 (2016. 6. 23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 3/04 (2006.01)	CO1B 3/04 A	4G169
CO1B 3/06 (2006.01)	CO1B 3/06	
BO1J 35/02 (2006.01)	BO1J 35/02 J	
BO1J 21/06 (2006.01)	BO1J 21/06 M	
BO1J 27/224 (2006.01)	BO1J 27/224 M	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-255821 (P2014-255821)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成26年12月18日 (2014. 12. 18)		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	押切 光丈
			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)	4G169 AA02 AA03 BA48A BB01B BB11A
			BB13A BB13B BC16A BC17A BC17B
			BC23A BC23B BC27A BC31A BC32A
			BC33A BC67A BC68A BC70A BC71A
			BC72A BC74A BC75A BC75B BD03A
			BD04A BD04B BD05A BD05B BD06A
			BD07A CB81 CC33

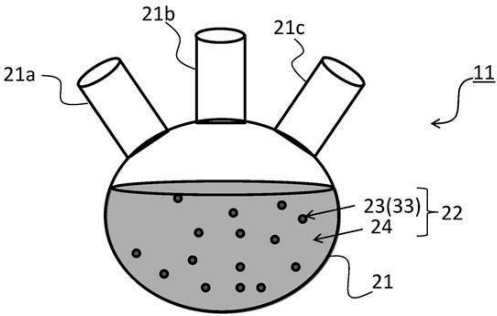
(54) 【発明の名称】 水素発生装置及び水素発生方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生可能な水素発生装置及び水素発生方法を提供することを課題とする。

【解決手段】反応容器21と、反応容器21内に貯蔵された懸濁液22と、を有し、懸濁液22は、反応液24と、反応液24中に分散された光触媒33とからなり、反応液24が水又は有機溶媒含有水溶液であり、光触媒33が半導体粒子23からなる粉末であり、半導体粒子23は、イオン結合性が1以下であり、バンドギャップが2.95eV未満である水素発生装置11を用いることにより、前記課題を解決できる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応容器と、前記反応容器内に貯蔵された懸濁液と、を有し、前記懸濁液は、反応液と、前記反応液中に分散された光触媒とからなり、前記反応液が水又は有機溶媒含有水溶液であり、前記光触媒が半導体粒子からなる粉末であり、前記半導体粒子は、イオン結合性が 1 以下であり、バンドギャップが 2.95 eV 未満であることを特徴とする水素発生装置。

【請求項 2】

前記半導体粒子が粒径 100 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の水素発生装置。

10

【請求項 3】

前記半導体粒子が I V 族半導体材料、I I I - V 族化合物半導体材料又は前記 I V 族半導体材料と前記 I I I - V 族化合物半導体材料が混合化合した複合化合物半導体材料のいずれか一の材料からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素発生装置。

【請求項 4】

前記 I V 族半導体材料が C、S i、G e の群から選択されるいずれか一又は二以上の元素であることを特徴とする請求項 3 に記載の水素発生装置。

【請求項 5】

前記 I I I - V 族化合物半導体材料が I I I 族半導体材料と V 族半導体材料の化合物であり、前記 I I I 族半導体材料が B、A l、G a の群から選択されるいずれか一又は二以上の元素であり、前記 V 族半導体材料が N、P、A s の群から選択されるいずれか一又は二以上の元素であることを特徴とする請求項 3 に記載の水素発生装置。

20

【請求項 6】

前記半導体粒子が間接遷移型半導体であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の水素発生装置。

【請求項 7】

前記半導体粒子が、C o、N i、C u、A g、R u、R h、P d、I r、P t、A u の群から選択されるいずれか一の金属又は二以上の金属からなる合金からなる助触媒を担持することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の水素発生装置。

【請求項 8】

前記有機溶媒含有水溶液が、有機溶媒を含む水溶液であり、
前記有機溶媒が水酸基を含む有機化合物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の水素発生装置。

30

【請求項 9】

前記反応液が電解質を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の水素発生装置。

【請求項 10】

前記電解質が、水溶性であって、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムの群から選択される一又は二以上の金属元素の硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、亜硝酸塩又は亜硫酸塩のいずれか一又は二以上の塩であることを特徴とする請求項 9 に記載の水素発生装置。

40

【請求項 11】

前記電解質が、L i N O₃、N a N O₃、K N O₃、M g (N O₃)₂、C a (N O₃)₂、A l (N O₃)₃、L i₂ C O₃、N a₂ C O₃、K₂ C O₃、L i₂ S O₄、N a₂ S O₄、K₂ S O₄、M g S O₄、A l₂ (S O₄)₃、N a₃ P O₄、K₃ P O₄、L i N O₂、N a N O₂、K N O₂、M g (N O₂)₂、C a (N O₂)₂、L i₂ S O₃、N a₂ S O₃、K₂ S O₃、M g S O₃ の群から選択されるいずれか一又は二以上の塩であることを特徴とする請求項 9 に記載の水素発生装置。

【請求項 12】

前記反応液が中性又は弱酸性であることを特徴とする請求項 1 に記載の水素発生装置。

【請求項 13】

50

前記反応容器の内部が外部に対し閉鎖系とされていることを特徴とする請求項 1 に記載の水素発生装置。

【請求項 1 4】

前記懸濁液に前記反応容器の外部から可視光照射可能とされていることを特徴とする請求項 1 に記載の水素発生装置。

【請求項 1 5】

前記反応容器の少なくとも一部が可視光の各波長の透過率が 70 % 以上である光透過性材料で作製されていることを特徴とする請求項 1 4 に記載の水素発生装置。

【請求項 1 6】

水、有機溶媒含有水溶液又は電解質溶液からなる反応液に、イオン結合性が 1 以下であり、バンドギャップが 2.95 eV 未満である半導体粒子からなる粉末の光触媒又は助触媒を担持した光触媒を分散して、懸濁液を調製する工程と、可視光の各波長の透過率が 70 % 以上である光透過性材料からなる反応容器の内部に、前記懸濁液を貯蔵し、前記反応容器の内部を閉鎖系とする工程と、前記反応容器の外部から前記光懸濁液に可視光を照射する工程と、を有することを特徴とする水素発生方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素発生装置及び水素発生方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

水素を発生させる方法として、水又は水溶液中に触媒を分散させてから光照射して水を分解して水素を発生させる方法が知られている。この触媒としては、酸化チタン (TiO₂) 等が知られている。

【0003】

近年は、酸化チタンからなる主触媒に、貴金属である白金 (Pt) からなる助触媒を担持させた光触媒が用いられている。この光触媒は、光照射時に酸化チタンで生じた電子が白金表面に移動してトラップされるため、光励起により生成された電子とホールが無効再結合を防ぐことができ、光触媒活性を維持できる。

30

【0004】

しかし、酸化チタンはバンドギャップが約 3.0 eV 以上で、紫外光は吸収できるものの、420 nm から 780 nm の波長の可視光はほとんど吸収できない。よって、これに可視光照射しても、ほとんど水素を生成できない。そのため、可視光による水素発生用の光触媒としては利用できない。また、白金は資源的に少ない希少金属であり、価格が高く、用途も限定されるし、できれば、助触媒を担持させることなく高活性が得られる水素発生システムが望まれる。

【0005】

可視光照射して用いる光触媒に係る報告には、以下のものがある。

例えば、特許文献 1 は、バリウム、ジルコニウム、酸素及び窒素の元素で構成された、光励起半導体に関するものであり、可視光照射により励起して、光触媒として機能できると記載されている。

40

【0006】

特許文献 2 は、水溶液溶媒中に半導体光触媒粉末と銅粉末を懸濁させ、これに人工光源若しくは太陽光源からの紫外線及び可視光線を照射して水素を生成させ、発生した水素を有効利用することを特徴とする大気環境修復方法に関するものである。

【0007】

特許文献 3 は、多面体構造を備えた少なくとも GaN を主成分とする結晶の各表面部位に、酸化あるいは還元反応を促進させる少なくとも 1 種類以上の浮島状の助触媒を備えた光触媒であって、前記光触媒の複数個が少なくとも可視光を吸収するバインダで互いに固

50

定されていることを特徴とする光触媒集合体に関するものであり、該装置内に発生する気体を、水素と酸素に分離する分離手段を備えていることを特徴とする光反応装置が記載されている。

【0008】

特許文献4は、少なくとも光を閉じこめる二次構造を有する半導体光触媒であって、当該二次構造は、半導体光触媒前駆体溶液の過酸化物の存在下での加熱酸化分解により形成されたものであり、その二次構造が保持されていることを特徴とする可視光応答性の半導体光触媒に関するものであり、その形状が粉末又は薄膜であることが開示されている。

【0009】

なお、水を光分解させる触媒としては、「水素」及び「酸素」を両方の生成が確認されているもの、水素の生成が確認されているもの、酸素の生成が確認されているものがある。水素の生成が確認できている触媒としては、 InVO_4 等があり、酸素の生成が確認できている光触媒としては、 BiVO_4 、 WO_3 等がある。

【0010】

可視光照射の場合、 TiO_2 の1時間当たりの水素生成能力はほぼゼロマイクロモル程度である。非特許文献1には、 InTaO_4 やその関連物質 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ が可視光で水を分解し水素と酸素を発生することが開示されており、 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ が毎時16.6マイクロモルの水素の生成速度を示している。これは、上記物質中、最高の値である。

非特許文献2は、 InVO_4 の可視光による水の分解で、水素の発生のみを確認した報告であり、その水素生成速度は毎時約3マイクロモル程度である。

非特許文献3は BiVO_4 による水の可視光照射による分解に関するものである。また、非特許文献4は WO_3 による水の可視光照射による分解に関するものである。これらの文献では、酸素の生成は確認されているものの、水素の生成は確認されていない。

【0011】

非特許文献5は、“Electronic structures of promising photo-catalysts InMO_4 ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) and BiVO_4 for water decomposition in the visible wavelength region”に関するものであり、可視光で純水を水分解したときの10時間当たりの水素生成量が記載されている。ほぼ同様の条件では、 InTaO_4 、 InNbO_4 が1時間当たりで1マイクロモル程度、 InVO_4 が1時間当たりで4マイクロモル程度の水素生成速度であり、 TiO_2 では1時間当たりでほぼゼロマイクロモル程度の水素生成速度である。また、 BiVO_4 は、ほとんど酸素のみしか発生させることができなかった。

【0012】

以上のように、太陽エネルギーの大部分を占める可視光領域の光を利用した水素発生効率は低く、短時間で十分な量の水素を供給することがこれまでできなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2013-627号公報

【特許文献2】特開2011-511号公報

【特許文献3】特開2009-195809号公報

【特許文献4】特開2009-189952号公報

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Z. Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa, Nature vol. 414, pp. 625-627, (2001).

【非特許文献2】J. Ye, Z. Zou, M. Oshikiri, A. Matsusita, M. Shimoda, M. Imai, T. Shishido, Chemical P

10

20

30

40

50

hysics Letters, Vol. 356, pp. 221-226, (22, April, 2002).

【非特許文献3】Akihiko Kudo, Kazuhiro Ueda, Hideki Kato, Ikko Mikami, Catalysis Letters, Vol. 53, Issue 3-4, pp 229-230, (1998)

【非特許文献4】Wilson Erbs, Jean Desilvestro, Enrico Borgarello, Michael Graetzel, The journal of physical chemistry, Vol. 88, No. 18, pp. 4004-4006, (1984)

【非特許文献5】M. Oshikiri, M. Boero, J. Ye, Z. Zou, G. Kido, Journal of Chemical Physics, Vol. 117, No. 15, pp. 7313-7318, (2002).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生可能な水素発生装置及び水素発生方法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】

【0016】

本発明者は、上記事情を鑑みて、試行錯誤することにより、バンドギャップが2.95 eV未満で比較的イオン結合性の小さい半導体粒子を水あるいは電解質溶液などで構成される反応液に分散させた懸濁液を調製し、この懸濁液に可視光照射することにより、前記課題を解決できることを見出して、本発明を完成した。

本発明は、以下の構成を有する。

【0017】

(1) 反応容器と、前記反応容器内に貯蔵された懸濁液と、を有し、前記懸濁液は、反応液と、前記反応液中に分散された光触媒とからなり、前記反応液が水又は有機溶媒含有水溶液であり、前記光触媒が半導体粒子からなる粉末であり、前記半導体粒子は、イオン結合性が1以下であり、バンドギャップが2.95 eV未満であることを特徴とする水素発生装置。

【0018】

(2) 前記半導体粒子が粒径100 μm以下であることを特徴とする(1)に記載の水素発生装置。

【0019】

(3) 前記半導体粒子がⅤ族半導体材料、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体材料又は前記Ⅴ族半導体材料と前記Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体材料が混合化合した複合化合物半導体材料のいずれか一の材料からなることを特徴とする(1)又は(2)に記載の水素発生装置。

【0020】

(4) 前記Ⅴ族半導体材料がC、Si、Geの群から選択されるいずれか一又は二以上の元素であることを特徴とする(3)に記載の水素発生装置。

【0021】

(5) 前記Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体材料がⅢ族半導体材料とⅤ族半導体材料の化合物であり、前記Ⅲ族半導体材料がB、Al、Gaの群から選択されるいずれか一又は二以上の元素であり、前記Ⅴ族半導体材料がN、P、Asの群から選択されるいずれか一又は二以上の元素であることを特徴とする(3)に記載の水素発生装置。

【0022】

(6) 前記半導体粒子が間接遷移型半導体であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の水素発生装置。

【0023】

10

20

30

40

50

(7) 前記半導体粒子が、C o、N i、C u、A g、R u、R h、P d、I r、P t、A uの群から選択されるいずれかの金属又は二以上の金属からなる合金からなる助触媒を担持することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の水素発生装置。

【0024】

(8) 前記有機溶媒含有水溶液が、有機溶媒を含む水溶液であり、前記有機溶媒が水酸基を含む有機化合物からなることを特徴とする(1)に記載の水素発生装置。

【0025】

(9) 前記反応液が電解質を含むことを特徴とする(1)に記載の水素発生装置。

【0026】

(10) 前記電解質が、水溶性であって、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムの群から選択される一又は二以上の金属元素の硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、亜硝酸塩又は亜硫酸塩のいずれか一又は二以上の塩であることを特徴とする(9)に記載の水素発生装置。

【0027】

(11) 前記電解質が、L i N O₃、N a N O₃、K N O₃、M g (N O₃)₂、C a (N O₃)₂、A l (N O₃)₃、L i₂ C O₃、N a₂ C O₃、K₂ C O₃、L i₂ S O₄、N a₂ S O₄、K₂ S O₄、M g S O₄、A l₂ (S O₄)₃、N a₃ P O₄、K₃ P O₄、L i N O₂、N a N O₂、K N O₂、M g (N O₂)₂、C a (N O₂)₂、L i₂ S O₃、N a₂ S O₃、K₂ S O₃、M g S O₃の群から選択されるいずれか一又は二以上の塩であることを特徴とする(9)に記載の水素発生装置。

【0028】

(12) 前記反応液が中性又は弱酸性であることを特徴とする(1)に記載の水素発生装置。

【0029】

(13) 前記反応容器の内部が外部に対し閉鎖系とされていることを特徴とする(1)に記載の水素発生装置。

【0030】

(14) 前記懸濁液に前記反応容器の外部から可視光照射可能とされていることを特徴とする(1)に記載の水素発生装置。

【0031】

(15) 前記反応容器の少なくとも一部が可視光の各波長の透過率が70%以上である光透過性材料で作製されていることを特徴とする(14)に記載の水素発生装置。

【0032】

(16) 水、有機溶媒含有水溶液又は電解質水溶液からなる反応液に、イオン結合性が1以下であり、バンドギャップが2.95 e V未満である半導体粒子からなる粉末の光触媒又は助触媒を担持した光触媒を分散して、懸濁液を調製する工程と、可視光の各波長の透過率が70%以上である光透過性材料からなる反応容器の内部に、前記懸濁液を貯蔵し、前記反応容器の内部を閉鎖系とする工程と、前記反応容器の外部から前記光懸濁液に可視光を照射する工程と、を有することを特徴とする水素発生方法。

【発明の効果】

【0033】

本発明の水素発生装置は、反応容器と、前記反応容器内に貯蔵された懸濁液と、を有し、前記懸濁液は、反応液と、前記反応液中に分散された光触媒とからなり、前記反応液が水又は有機溶媒含有水溶液であり、前記光触媒が半導体粒子からなる粉末であり、前記半導体粒子は、イオン結合性が1以下であり、バンドギャップが2.95 e V未満である構成なので、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生可能な水素発生装置及び水素発生方法を提供できる。

【0034】

本発明の水素発生方法は、水、有機溶媒含有水溶液又は電解質水溶液からなる反応液に、イオン結合性が1以下であり、バンドギャップが2.95 e V未満である半導体粒子か

10

20

30

40

50

らなる粉末の光触媒又は助触媒を担持した光触媒を分散して、懸濁液を調製する工程と、可視光の各波長の透過率が70%以上である光透過性材料からなる反応容器の内部に、前記懸濁液を貯蔵し、前記反応容器の内部を閉鎖系とする工程と、前記反応容器の外部から前記光懸濁液に可視光を照射する工程と、を有する構成なので、可視光照射により、効率がよく、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の実施形態である水素発生装置の一例を示す図である。

【図2】立方晶でダイヤモンド構造のSi単体半導体の結晶構造概略図である。

【図3】可視光照射したときの様子を示す図である。

10

【図4】本発明の第2の実施形態である水素発生装置の一例を示す図であって、可視光照射したときの様子を示す図である。

【図5】反応液中の光触媒表面状態を説明する図である。

【図6】本発明の第3の実施形態である水素発生装置の一例を示す図であって、可視光照射したときの様子を示す図である。

【図7】反応液中の光触媒表面状態を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

(本発明の第1の実施形態)

(水素発生装置)

20

まず、本発明の第1の実施形態である水素発生装置について説明する。

図1は、本発明の第1の実施形態である水素発生装置の一例を示す図である。

図1に示すように、本発明の第1の実施形態である水素発生装置11は、反応容器21と、反応容器21内に貯蔵された懸濁液22と、を有して概略構成されている。

懸濁液22は、反応液24と、反応液24中に分散された光触媒33と、からなる。

【0037】

<反応液>

反応液24は水又は有機溶媒含有水溶液である。有機溶媒としては、水酸基を有するものが好ましく、アルコールを挙げることができる。メタノール等の低級アルコールがその典型例である。これにより、可視光を触媒表面に照射することにより、光触媒33の表面で反応液24に含有された水あるいは水酸基を有する有機溶媒の分解反応をさせて、水素を発生させることができる。なお、反応液24は、分解反応により水素ガスを発生し、消滅した水あるいは水酸基を有する有機溶媒を触媒表面に常に十分な量を供給できるだけの量の水あるいは水酸基を有する有機溶媒を含有していることを要する。

30

【0038】

<光触媒>

光触媒33は半導体粒子23からなる粉末である。

【0039】

<半導体粒子>

[粒径]

40

半導体粒子23は、粒径100 μm 以下の粒子である。粒径100 μm 以下であれば、系において、各粒子で光を有効に吸収して、触媒反応させることができる。粒径が大きいと材料コストの点で不経済でもある。

【0040】

10 μm 以下とされていることがより好ましい。径は小さい方が、表面積が大きくできるためである。しかし、径は0.02 μm (20nm)以上とすることが好ましい。20nm未満にするとバルクとしての電子構造を保持できない可能性があることと、触媒自体の耐久性が低下する恐れがあるからである。

【0041】

[厚さ]

50

板状粒子を利用する場合は、膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。材料コストの観点から薄いことが望まれるためである。大抵の半導体の屈折率は反応液の屈折率より大きい、その場合は、厚みはその半導体中の光学波長の $\frac{4}{1}$ の偶数倍であれば反射光を小さくでき、反射損失を小さくできる。一方、その半導体中の光学波長の $\frac{4}{1}$ の奇数倍の厚みであれば、薄膜の反射率が高くなり反射損失が大きくなる。例えば、波長 630 nm の可視光を利用する場合、その波長に対するダイヤモンド構造の半導体 Si 膜の屈折率は約 3.9 であることが知られている。これから、光学波長の $\frac{4}{1}$ の 2 倍の Si の厚みは、 $(630\text{ nm} \div 4 \times 2) \div 3.9 = 80.8\text{ nm}$ となり、その波長の光に対する反射損失はその厚みで相当に小さくできる。また、光の当たる面にだけ、その半導体と異なる屈折率の膜を形成し、その厚みを調節して、反射率を下げる工夫をしても良い。この場合、水素は膜が形成されていない面から発生することになる。

10

【0042】

[イオン結合性]

半導体粒子 23 のイオン結合性は小さい。

イオン結合性が小さいとは、「その半導体の構成原子のポーリングの電気陰性度で最大のもものと最少のもとの差が 1 以下」のもものと規定した。1 以下の中でもイオン結合性がより小さい方が好ましく、例えば、0.7 以下がより望ましい。

【0043】

例えば、SiC 半導体は、電気陰性度の最大値 2.55 (C) - 最小値 1.90 (Si) = 0.65 (差) となる。GaP 半導体の差は 2.19 (P) - 1.81 (Ga) = 0.38 となる。ZnS 半導体の差は 2.58 (S) - 1.65 (Zn) = 0.93 である。C_{0.1}Si_{0.7}Ge_{0.2} 化合物半導体は、電気陰性度は C > Ge > Si であり、2.55 (C) - 1.90 (Si) = 0.65 となる。Ga_{0.1}Si_{0.8}P_{0.1} 化合物半導体は、電気陰性度は P > Si > Ga だから、2.19 (P) - 1.81 (Ga) = 0.38 となる。よって、SiC、GaP、ZnS、C_{0.1}Si_{0.7}Ge_{0.2}、Ga_{0.1}Si_{0.8}P_{0.1} はイオン結合性の小さい半導体である。

20

【0044】

一方、ZnO 半導体のその差は 3.44 (O) - 1.65 (Zn) = 1.79 となる。GaN 半導体の差は 3.04 (N) - 1.81 (Ga) = 1.23 となる。よって、ZnO、GaN はイオン結合性の大きい半導体である。

30

【0045】

イオン結合性の小さい半導体の典型的な一例は、立方晶でダイヤモンド構造のシリコン結晶である。この結晶は、一つの原子に着目するとその原子は 4 個の他の原子が配位する形をとるが、切断面では配位する原子が 4 個未満になることがあり、その部分に水素原子が吸着しやすくなる。

【0046】

イオン結合性の小さい半導体の典型的な別の一例は、六方晶の SiC である。この結晶は、一つの原子に着目するとその原子はその近くに 3 個の他の原子が配位する形をとり、層状構造で炭素原子とシリコン原子が六角形の頂点をなすように連続的に配列し、一つの面（これを以後 c 面と呼ぶ。）を形成し、この面上には水素原子は吸着しにくい、六方晶の SiC を粉砕したときに生ずる c 面に垂直な面では、炭素原子あるいはシリコン原子に対する配位構造が不完全（配位数が 2 以下）となり、その面には水素原子が吸着しやすくなる。

40

【0047】

よって、これらのイオン結合性の小さい半導体を用いることにより、可視光照射で励起した電子の波動関数の広がり格子定数に比べてずっと大きいものとなるため、吸着した水素イオンに電子を供給しやすい。つまり水素イオンを還元し易く、効率良く水素を発生させるための必要条件が調うことになる。

【0048】

例えば、よく知られた光触媒物質 TiO₂ の場合、イオン結合性が大きく（実施例の表

50

2 参照)、水素イオンは表面に露出した T i 原子近くではなく、表面に露出した酸素原子近くに吸着する傾向が極めて強く、表面 T i サイト周辺に励起されがちな光励起電子を吸着水素イオンが受け取り難い状況となる。本発明はこの問題を本質的に解決している。

【0049】

つまり、イオン結合性の小さい半導体表面では、結晶の切断により本来の配位構造をとれないため、それを補うかのように、 H^+ を表面に吸着しやすくなり、結晶表面の極近い位置に存在できるようになり、光励起された電子は吸着した H^+ に移動しやすい状況ができる。そのため還元反応が起こりやすくなり、水あるいは水酸基を含む有機物の分解反応を効率よく行うことができ、短時間で大量の H_2 ガスを生成することができる。

【0050】

[バンドギャップ]

半導体粒子 2 3 のバンドギャップは 2.95 eV 未満である。バンドギャップより大きいエネルギー領域の光照射により、価電子帯から伝導帯に電子を励起することができる。

例えば、シリコンのバンドギャップエネルギー E_g は約 1.2 eV なので、1.59 ~ 2.95 eV (420 nm ~ 780 nm) の光子エネルギー域の可視光照射により、価電子帯の電子を伝導帯に励起することができる。

【0051】

SiC 、 GaP 、 ZnS 、 $C_{0.1}Si_{0.7}Ge_{0.2}$ 、 $Ga_{0.1}Si_{0.8}P_{0.1}$ はイオン結合性の小さい半導体であるが、バンドギャップの大きさからすると、 ZnS は 2.95 eV 以上であり、本願の半導体材料ではない。

特に、 GaN 、 ZnO は、バンドギャップ 2.95 eV 以上であり、かつ、イオン結合性も大きいので、本願の半導体材料ではない。

【0052】

半導体粒子 2 3 としては、C、Si、Ge の群から選択されるいずれか一の単体半導体又は C、Si、Ge の群から選択されるいずれか一の元素を含む化合物半導体からなる。あるいは、 GaP 化合物半導体又は、 GaP 化合物半導体と以下、C、Si あるいは Ge から選択されるいずれか一又は二以上の元素との化合物からなる複合化合物半導体からなる。

具体的には、 Si_xC_{1-x} 化合物半導体 ($0 < x < 1$)、 Si_xGe_{1-x} 化合物半導体 ($0 < x < 1$)、 Ge_xC_{1-x} 化合物半導体 ($0 < x < 1$)、 $Ge_xSi_yC_{1-x-y}$ 化合物半導体 (x と y はともに正であり、かつ、 $0 < x + y < 1$)、 GaP 化合物半導体あるいは、 GaP 化合物半導体と以下、C、Si あるいは Ge から選択されるいずれか一又は二以上の元素との化合物からなる複合化合物半導体、から選択されるいずれか一又は二以上の半導体からなる。

【0053】

[結晶構造]

光触媒の結晶構造の特徴として、その表面部分を除けば、以下 (イ) あるいは (ロ) の特徴を有する構造を持つ。

【0054】

(イ) 構成原子の一つに注目すると、その原子から 2.6 Å 以内に 4 個の原子が配位し、注目する原子が近隣原子を頂点とする 4 面体に囲まれた局所構造を形成し、その局所構造が連なった構造を有する。例えば、Ge 単体の場合、Ge-Ge 距離は約 2.5 Å である。また、 GaP 化合物の場合では閃亜鉛鉱構造のものが知られている。その Ga-P 距離は約 2.4 Å である。しかしながら、この原子配列的構造条件 (イ) を満たせば良く、例えば、 GaP 化合物が閃亜鉛鉱構造に限定されるものではない。

【0055】

(ロ) 構成原子の一つに注目すると、その原子から 2.6 Å 以内に 3 個の原子が配位した局所構造を有し、その局所構造が連なった構造を有する。例えば、六方晶の $\alpha-SiC$ の場合、その局所構造を特徴付ける原子間距離 (C-Si 距離) は約 1.9 Å である。

【0056】

10

20

30

40

50

〔表面構造〕

ダイヤモンド構造をとる、一般的な立方晶 Si 単体半導体を例にとり、表面構造について説明する。

図 2 は、立方晶でダイヤモンド構造の Si 単体半導体の結晶構造概略図である。

図 2 (a) は、Si 単結晶及び表面緩和していない (001) 面を表し、図 2 (b) は、室温環境における表面緩和のため、表面原子が再配列した様子を表す図であり、量子分子動力学理論を用いて計算した構造である。

表面緩和がなければ、この (001) 面で切断した面では、表面の Si 原子は近隣に 2 原子を配位させる構造となるが、この切断表面の原子配列は不安定であるため、室温程度の温度環境下では、周辺の原子を引き寄せ、より安定な構造を取ろうとし、その結果、図 2 (b) にみられるように、3 配位の構造になる場合が多い。

10

【0057】

同様に他の面で切断しても、その表面ではその配位数が、結晶内部の配位数より小さくなってしまうため、結晶内部の配位構造に近づけるかのように緩和し、配位数を増やして安定化させようとする。しかしながら、完全には回復することができず、多かれ少なかれ配位不飽和な状態が表面に形成される。これは薄膜であっても粒子であっても同様である。

【0058】

Si 薄膜も粒子も、配位不飽和な表面構造を有することになるが、そのような表面部分にはプロトンが吸着し易く、 $-Si-H$ 構造 ($-Si-H$ の距離はおおよそ $1.5 \text{ \AA}$ 程度) を形成する。

20

図 2 (c) はこの様子を表す図であり、図 2 (b) 同様、量子分子動力学理論を用いて計算した構造である。これにより、可視光励起された電子が、 $-Si-H$ 構造を通じて H^+ に供給され、還元されて H_2 ガスが効率よく発生することになる。先に述べたように、よく知られた光触媒物質 TiO_2 の場合、イオン結合性が大きく、水素イオンは表面に露出した Ti 原子近くではなく、表面に露出した酸素原子近くに吸着する傾向が強く、表面に形成される $-O-H$ 構造の H と表面に露出した Ti サイトとの距離が大きくなる ($-O-H$ の距離はおおよそ $2.4 \text{ \AA}$ 程度である。)。さらに、水素原子の $1s$ 軌道のエネルギーが、 TiO_2 の伝導帯底部を形成する d 軌道のエネルギーから比較的離れていることもあり、表面 Ti サイト周辺に励起されがちな光励起電子を吸着水素イオンが受け取り難くなる致命的な欠点があった。本発明ではこの欠点が本質的に改善されている。

30

【0059】

〔電子構造〕

例えば、シリコン半導体単結晶の電子構造の特徴は、その価電子帯上部と伝導帯底部の電子波動関数がいわゆる sp^3 混成軌道で構成されることになる。しかし、粒子にして、その粒子を構成するシリコン原子の全原子数に対し、表面に露出したシリコン原子の数が比較的多くなると、表面近傍のシリコン原子配列が単結晶時のものと異なるため、その粒子の価電子帯上部と伝導帯底部の電子波動関数は sp^3 混成軌道から少しずれた形になる。しかしながら、波動関数の主成分が、 s 軌道や p 軌道であることに変わりはない。一方、その粒子が、反応液、例えば水に接していて、その表面に水分子の吸着が起これば、一部に $-Si-H$ 構造 ($-Si-H$ の距離はおおよそ $1.5 \text{ \AA}$ 程度) を形成することになるため、伝導帯底部の波動関数成分が変化し、その伝導帯底部の成分中に水素原子の $1s$ 軌道成分が増えることになる。これは、 $-Si-H$ の距離が近いためのみならず、水素原子の s 軌道のエネルギーが、シリコン半導体の伝導帯底部を形成する s 軌道と p 軌道混成軌道のエネルギーと比較的近いことにも起因する。そのため、価電子帯から励起された電子はプロトンに行き渡り易くなり、水素イオンが水素へ還元されやすくなる。シリコン以外でも、C、Ge、GaP 等で同様の傾向が見られる。光励起された電子の無効再結合を防ぎキャリア寿命を延ばすため、間接遷移型の半導体の使用が望ましい。

40

【0060】

半導体粒子 23 は、単結晶からなることが好ましいが、多結晶でも、アモルファスでも

50

よい。また、単結晶にしる、多結晶にしる、アモルファスにしる、キャリア数の非常に多いn型半導体は光励起の妨げになるのであまり好ましくない。

【0061】

[半導体]

C単体、Si単体、Ge単体、あるいはそれら元素少なくとも2つ以上の化合物、組成比1:1のGaP化合物、また、GaとP原子が同数含まれる、C、Si、Ge元素の少なくとも1つの元素で構成される単体か2つ以上の元素で構成される化合物とGaP化合物の複合化合物の結晶構造が、その表面部分を除いて以下(イ)あるいは(ロ)の特徴を有する構造を持てば、ごく少数の例外を除き半導体となる。

【0062】

(イ)構成原子の一つに注目すると、その原子から2.6 Å以内に4個の原子が配位し、注目する原子が近隣原子を頂点とする4面体に囲まれた局所構造を形成し、その局所構造が連なった構造を有する。例えば、Ge単体の場合、Ge-Ge距離は約2.5 Åである。また、GaP化合物の場合では閃亜鉛鉱構造のものが知られているそのGa-P距離は約2.4 Åである。しかしながら、この原子配列的構造条件(イ)を満たせば良いのであって、例えばGaP化合物が閃亜鉛鉱構造に限定されるものではない。(ただし、この条件下で、例外として、C単体でダイヤモンド構造のいわゆるダイヤモンドは、半導体にはなるものの、バンドギャップは約5.5 eVと非常に大きなものとなる。)

【0063】

(ロ)構成原子の一つに注目すると、その原子から2.6 Å以内に3個の原子が配位した局所構造を有し、その局所構造が連なった構造を有する。例えば、六方晶のα-SiCの場合、その局所構造を特徴付ける原子間距離(C-Si距離)は約1.9 Åである。(ただし、この条件下で、例外として、C単体で構成されるグラファイトは半金属となる。)したがって、Si単体半導体で光触媒機能が発現すれば、電子構造の類似性から、Ge単体半導体、SiC化合物半導体、SiGe化合物半導体、GaP化合物半導体などは多かれ少なかれ同様の光触媒機能が発現する。それらの性能の違いは、それらのバンドギャップ値の違いなど電子構造の違いにも依存する。また、反応物質の吸着構造に依存するところも大きい。

【0064】

[半導体粒子濃度]

反応液24中の半導体粒子23の濃度は、例えばSi粒子の場合、0.5 g/200 cc以上2 g/200 cc以下とすることが好ましい。懸濁液22に可視光照射して水素発生させる方法では、濃度を上げた場合、濃度1 g/200 cc位まではリニアに水素生成量が増加し、濃度2 g/200 ccぐらいまではリニアではないが水素生成量が増加する。一方、濃度2 g/200 cc超とすると、懸濁液22中の半導体粒子23の量が多くなり、半導体粒子23自体が日陰を作り、水素生成量が飽和する。

Si粒子の場合、0.5 g/200 cc以上2 g/200 cc以下で懸濁液は、濃いグレー色になる。なお、望ましい粒子濃度は粒子の直径分布や粒子半導体材料の密度に依存するため、適宜調整すれば良い。

【0065】

<反応容器>

[可視光透過性]

反応容器21は、懸濁液22を貯蔵可能な容器であって、内部に貯蔵した反応液24及び光触媒33とからなる懸濁液22に外部から可視光照射可能とされている容器である。反応容器21として、図1に示すように、例えば、三口フラスコを用いることができる。三口フラスコは、可視光に対して透明なガラス製であるので、反応容器21の全体が可視光に対し透明な材料で作製されており、いずれの方向からでも、内部に貯蔵した懸濁液22に外部から可視光を照射でき、光触媒による水の分解反応を発生させることができる。これに限られるものではなく、反応容器21の一部が可視光領域の光に対し透明な材料で作製されていてもよい。例えば窓部が形成されてもよい。これにより、窓部を介して可視

10

20

30

40

50

光を通過させて、懸濁液 22 に外部から可視光照射できる。

【0066】

窓部は、可視光の各波長の透過率が 70 % 以上である光透過部であればよい。屈折率 1.3 ~ 1.8 で、光吸収が 10 % 以下の物質を用いれば、70 % 以上の透過率を有する光透過部を形成できる。厚みに依存するが、ガラスやアクリル板は 70 % 以上の透過率になり得る。

【0067】

[閉鎖系]

反応容器 21 は、内部が外部に対して閉鎖系とされていることが好ましい。これにより、触媒活性の低下を抑制でき、発生した水素ガスを洩れなく回収できる。三口フラスコを用いる場合には、例えば、3つの口にはバルブ（図示略）を取り付けて、内部を閉鎖系とする。また、例えば、反応容器 21 の管 21c に、バルブを介して、ガス排出管（図示略）の一端を取り付け、ガス排出管の他端にガス貯蔵容器（図示略）を取り付ける。これにより、このバルブを開として、発生した水素ガスを洩れなく、ガス貯蔵容器に貯蔵することができる。

10

【0068】

(水素発生方法)

次に、本発明の実施形態である水素発生方法を、図 3 を用いて、説明する。

本発明の実施形態である水素発生方法は、懸濁液調製工程 S1 と、閉鎖系とする工程 S2 と、可視光照射工程 S3 と、を有する。

20

【0069】

<懸濁液調製工程 S1>

この工程では、水又は有機溶媒含有水溶液からなる反応液 24 に、イオン結合性が 1 以下であり、バンドギャップが 2.95 eV 未満である半導体粒子 23 からなる粉末の光触媒 33 を分散して、懸濁液 22 を調製する。例えば、間接遷移型でバンドギャップ約 1.2 eV、その価電子帯と伝導帯が sp³ 混成軌道で構成される結晶構造がダイヤモンド構造の Si 粒子（光触媒）を用いる。

【0070】

<閉鎖系とする工程 S2>

この工程では、可視光の各波長の透過率が 70 % 以上である光透過性材料からなる反応容器 21 の内部に、懸濁液 22 を貯蔵し、前記反応容器の内部を閉鎖系とする。例えば、透明なガラス製の三口フラスコに、水を入れ、Si 粒子（光触媒）をいれて攪拌し、懸濁液 22 を貯蔵し、口 21a、21b、21c にバルブをつけて、閉鎖系とする。

30

【0071】

<可視光照射工程 S3>

この工程では、反応容器 21 の外部から光懸濁液 22 に可視光 31 を照射する。例えば、左側面方向から、底面に平行な方向で、可視光照射する。

図 3 は、可視光照射したときの様子を示す図である。光触媒 33 の表面で反応液 24 である水を分解して水素ガス 27 が発生する。なお、発生させた水素ガス 27 は、口 21c のバルブを開として、矢印 28 の方向に吸引して、水素ガス貯蔵タンク（図示略）に貯蔵する。

40

【0072】

[原理]

1.59 ~ 2.95 eV (420 nm ~ 780 nm) の光子エネルギー域の可視光照射が、例えば、シリコン微粒子に照射されると、シリコンのバンドギャップエネルギー E_g である 1.2 eV 以上であるので、伝導帯に電子が励起され、表面に吸着したプロトンに電子を供給し、水素イオンを還元して水素が生成される。

【0073】

この反応過程において水中の H^+ は消費されるたびに、常に結晶表面に供給される。また、光触媒結晶中に光励起された電子は表面を伝搬し、結晶表面に吸着された H^+ に常

50

に供給され、水素を発生する。反応は水が電子を供給できる限り継続される。

【0074】

(本発明の第2の実施形態)

本発明の第2の実施形態である水素発生装置について説明する。

図4は、本発明の第2の実施形態である水素発生装置の一例を示す図であって、可視光照射したときの様子を示す図である。

図4に示すように、本発明の第2の実施形態である水素発生装置12は、反応液として、電解質35である塩MXを溶解した水を用いた他は、第1の実施形態と同様の構成とされている。

【0075】

<電解質>

反応液24が、電解質35を含むことが好ましい。

電解質(塩)35は、反応液24中で陽イオンと陰イオンとして存在する。陽イオンはH1sの空の軌道成分のエネルギーを下げる。一方、陰イオンはSi由来の非占有準位を上げる。したがって、反応液24が電解質35を含むことにより、非占有準位の底部周辺の波動関数成分に於けるH1s成分が増え、水素生成効率は高くなる。

【0076】

また、電解質35が水に可溶なアルカリ金属又はアルカリ土類金属又はアルミニウムの硝酸塩又は炭酸塩又は硫酸塩又はリン酸塩又は亜硝酸塩又は亜硫酸塩であることが好ましい。特に、Li、Na、Kのアルカリ金属又は、Mg、Caのアルカリ土類金属の、水に可溶な硝酸塩又は炭酸塩又は硫酸塩又は亜硝酸塩又は亜硫酸塩であることが好ましい。これらの陽イオンは、同じイオン価数で比較すると、Rb、Cs、Sr、Baよりもイオン半径が小さく、H1sの空の軌道成分のエネルギーを下げる効果が大きく、光触媒による水の分解反応を促進できるためである。なお、Beは毒性の懸念があり、好ましくない。

【0077】

電解質35として、 LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 MgSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 LiNO_2 、 NaNO_2 、 KNO_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 Li_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 K_2SO_3 、 MgSO_3 の群から選択されるいずれか一又は二以上の塩を挙げることができる。

【0078】

電解質濃度に特に制限はない。水素発生効率を最大とする濃度は、電解質35の種類に依存して異なる。また、飽和濃度を超える場合は、沈殿し、水素発生反応に関与しない場合もあるが、触媒表面に付着すると性能の劣化を招くので、使用温度域に於いて飽和濃度に達することがないように注意する必要がある。また光触媒の腐食をさけるため、利用する半導体に応じて液性にも注意が必要である。半導体としてSiを用いる場合、中性あるいは弱酸性が望ましい。

【0079】

図5は、反応液中の光触媒表面状態を説明する図である。

溶解させた塩MXのイオン M^+ が、その周辺に水分子を配位させ、また、イオン X^- が光触媒表面近くに存在する場合がある他は、第1の実施形態と同様の構成となる。このことにより、光触媒と反応液とで構成されるその組み合わせ独特の表面構造と電子構造が形成され、水素生成にとって有利となる。

【0080】

(本発明の第3の実施形態)

本発明の第3の実施形態である水素発生装置について説明する。

図6は、本発明の第3の実施形態である水素発生装置の一例を示す図であって、可視光照射したときの様子を示す図である。

図6に示すように、本発明の第3の実施形態である水素発生装置13は、助触媒37を

10

20

30

40

50

用いた他は、第2の実施形態と同様の構成とされている。

【0081】

<助触媒>

光触媒半導体薄膜あるいは光触媒粒子にCo、Ni、Cu、Ag、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Auの群中の単体金属、あるいはそれらの少なくとも2種類以上の金属からなる合金から選択されるいずれか一又は二以上の助触媒37を担持することが好ましい。光励起された電子が助触媒37に分離され、電子とホールの無効再結合による失活を回避させる効果や、光触媒表面の耐久性を高める効果が期待できる。

【0082】

図7は、反応液中の光触媒表面状態を説明する図である。

光触媒表面上に助触媒Ptが担持され、光触媒の表面に—Si—Pt構造を形成している他は、第2の実施形態と同様の構成とされている。このことにより、光触媒と助触媒と反応液とで構成されるその組み合わせ独特の表面構造と電子構造が形成され、水素生成にとって有利となる。

【0083】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、反応容器21と、前記反応容器内に貯蔵された懸濁液22と、を有し、前記懸濁液は、反応液24と、前記反応液中に分散された光触媒33とからなり、前記反応液が水又は有機溶媒含有水溶液であり、前記光触媒が半導体粒子23からなる粉末であり、前記半導体粒子は、イオン結合性が1以下であり、バンドギャップが2.95 eV未満である構成なので、前記半導体粒子が、バンドギャップが2.95 eV未満であり、イオン結合性の小さく、(イ)構成原子の一つに注目すると、その原子から2.6 Å以内に4個の原子が配位し、注目する原子が近隣原子を頂点とする4面体に囲まれた局所構造を形成し、その局所構造が連なった構造を有する結晶構造的特徴、又は、(ロ)構成原子の一つに注目すると、その原子から2.6 Å以内に3個の原子が配位した局所構造を有し、その局所構造が連なった結晶構造的特徴を有するようにできる。例えば、前記半導体をダイヤモンド構造のSiで構成する場合、その結晶内部は(イ)の4配位構造となるが、表面では表面緩和がなければ、例えば(001)面で切断された面では、表面のSi原子は近隣に2原子を配位させる不安定な構造となり、室温程度の温度環境下では、周辺のSi原子を引き寄せ、より安定な構造を取ろうとして3配位の構造になる場合もある。これらの配位不飽和な表面構造の表面部分にはプロトンが吸着し易く、—Si—H構造(Si—Hの距離はおおよそ1.5 Å程度)を形成させることができる。さらに、前記電子構造的特徴から、吸着したプロトンへの電子移動効率も高まるという状況が調う。また、例えば助触媒がPtである場合、—Si—Pt—Hなる構造も表面に形成される。電子構造の特質から、光励起された電子はPtに移動し易く、さらにその電子は、接近するプロトンへも電子を引き渡し易い。従ってこの状況下で光子エネルギー2.95 eV未満の可視光を照射することにより、価電子帯から伝導帯に電子が光励起され、光触媒や助触媒表面に励起電子が出現し、Si光触媒やPt助触媒表面に吸着したH⁺にスムーズに電子が引き渡され、これがのちに水素分子を形成し、水素を発生させることができる。短時間で十分な量の水素を発生可能な水素発生装置及び水素発生方法を提供できる。また、前記反応液が水又は水と有機溶媒の混合溶液にして、十分な量の水を光触媒の表面に常に供給でき、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生可能な水素発生装置及び水素発生方法を提供できる。

【0084】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、半導体粒子23が粒径100 μm以下である構成なので、単位質量あたりの表面積を広げることができ、表面での水分解反応を広い面積で行うことができ、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生可能な水素発生装置及び水素発生方法を提供できる。

【0085】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、半導体粒子23がIV族半

10

20

30

40

50

導体材料、ⅢⅢⅢ－Ⅴ族化合物半導体材料又は前記ⅢⅤ族半導体材料と前記ⅢⅢⅢ－Ⅴ族化合物半導体材料が混合化合した複合化合物半導体材料のいずれか一の材料からなる構成なので、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、価電子帯から伝導帯に電子が光励起され、粒子表面に励起電子が出現し、表面に吸着された H^+ に電子が引き渡され、これがのちに水素分子を形成し、水素を発生させることができる。

【0086】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、前記ⅢⅤ族半導体材料がC、Si、Geの群から選択されるいずれか一又は二以上の元素である構成なので、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、価電子帯から伝導帯に電子が光励起され、粒子表面に励起電子が出現し、表面に吸着された H^+ に電子が引き渡され、これがのちに水素分子を形成し、水素が発生する。吸着したプロトンへの電子移動効率が高いため、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

10

【0087】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、前記ⅢⅢⅢ－Ⅴ族化合物半導体材料がⅢⅢⅢ族半導体材料とⅤ族半導体材料の化合物であり、前記ⅢⅢⅢ族半導体材料がB、Al、Gaの群から選択されるいずれか一又は二以上の元素であり、前記Ⅴ族半導体材料がN、P、Asの群から選択されるいずれか一又は二以上の元素である構成なので、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、価電子帯から伝導帯に電子が光励起され、粒子表面に励起電子が出現し、表面に吸着された H^+ に電子が引き渡され、これがのちに水素分子を形成して、水素を発生させることができる。

20

【0088】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、半導体粒子23が間接遷移型半導体である構成なので、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、価電子帯から伝導帯に電子が光励起され、粒子表面に励起電子が出現し、表面に吸着された H^+ に電子が引き渡され、これがのちに水素分子を形成し、水素を発生させることができる。

【0089】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、半導体粒子23が、Co、Ni、Cu、Ag、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Auの群から選択されるいずれか一の金属又は二以上の金属からなる合金からなる助触媒を担持する構成なので、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射時に光触媒で生じた電子を助触媒表面に移動分離して、電子がホールとの無効再結合を防ぐことができ、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

30

【0090】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、前記有機溶媒含有水溶液が、有機溶媒を含む水溶液であり、前記有機溶媒が水酸基を含む有機化合物からなる構成なので、水酸基を含む有機溶媒は、十分な量の水を光触媒の表面に常に供給することを妨げることなく、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

【0091】

本発明の実施形態である水素発生装置12、13、反応液24が電解質35を含む構成なので、水素生成に有利な電子構造を構築できることになり、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

40

【0092】

本発明の実施形態である水素発生装置12、13は、電解質35が、水溶性であって、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムの群から選択される一又は二以上の金属元素の硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、亜硝酸塩又は亜硫酸塩のいずれか一又は二以上の塩である構成なので、水素生成に有利な電子構造を構築できることになり、光子エネルギー2.95 eV未満の可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生

50

生させることができる。

【0093】

本発明の実施形態である水素発生装置12、13は、電解質35が、 LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 MgSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 LiNO_2 、 NaNO_2 、 KNO_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 Li_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 K_2SO_3 、 MgSO_3 の群から選択されるいずれか一又は二以上の塩である構成なので、水素生成に有利な電子構造を構築できることになり、光子エネルギー2.95eV未満の可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

10

【0094】

本発明の実施形態である水素発生装置12、13は、反応液24が中性又は弱酸性である構成なので、光触媒の腐食を防ぎ、光触媒寿命を延ばすことができ、光子エネルギー2.95eV未満の可視光照射により、より長期間安定に、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

【0095】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、反応容器21の内部が外部に対し閉鎖系とされている構成なので、水素ガスの洩れなく、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

【0096】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、懸濁液22に反応容器21の外部から可視光照射可能とされている構成なので、可視光を洩れなく光触媒に照射して、光触媒反応を効率的に行うことができ、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

20

【0097】

本発明の実施形態である水素発生装置11、12、13は、反応容器21の少なくとも一部が可視光の各波長の透過率が70%以上である光透過性材料で作製されている構成なので、可視光を洩れなく光触媒に照射して、光触媒反応を効率的に行うことができ、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

【0098】

本発明の実施形態である水素発生方法は、水又は有機溶媒含有水溶液からなる反応液24に、イオン結合性が1以下であり、バンドギャップが2.95eV未満である半導体粒子23からなる粉末の光触媒33を分散して、懸濁液22を調製する工程S1と、可視光の各波長の透過率が70%以上である光透過性材料からなる反応容器21の内部に、前記懸濁液を貯蔵し、前記反応容器の内部を閉鎖系とする工程S2と、前記反応容器の外部から前記光懸濁液に可視光31を照射する工程S3と、を有する構成なので、光を洩れなく光触媒に照射して、光触媒反応を効率的に行うことができ、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生させることができる。

30

【0099】

本発明の実施形態である水素発生装置及び水素発生方法は、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。

40

【0100】

(実施例1)

まず、純水220ccに、Si結晶粉末0.5gを懸濁させた。

100μm以下の粉末径のものを使用した(以下、実施例2~9、13、14でも同様)。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光(波長420nmより長い)を照射した。1時間で約0.27ミリモルの水素が発生した。光を照射しない場合、1時間

50

で水素はほとんど生成されないことを確認した。

【0101】

(実施例2)

まず、純水220ccに炭酸ナトリウム Na_2CO_3 を溶かし、濃度を0.33mol/Lに調整してから、その溶液中に、Si結晶粉末0.1gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約0.11ミリモルの水素が発生した。この水素量は、触媒量が0.5gとして換算すると、1時間で0.75ミリモルに相当する。

【0102】

(実施例3)

まず、純水220ccに硝酸ナトリウム NaNO_3 を溶かし、濃度を0.42mol/Lに調整してから、その溶液中に、Si結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約2.6ミリモルの水素が発生した。

【0103】

(実施例4)

まず、純水220ccに硝酸カリウム KNO_3 を溶かし、濃度を0.42mol/Lに調整してから、その溶液中に、Si結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約3.0ミリモルの水素が発生した。

【0104】

(実施例5)

まず、純水220ccに硝酸リチウム LiNO_3 を溶かし、濃度を0.42mol/Lに調整してから、その溶液中に、Si結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約4.8ミリモルの水素が発生した。

【0105】

(実施例6)

まず、純水220ccに硫酸ナトリウム Na_2SO_4 を溶かし、濃度を0.21mol/Lに調整してから、その溶液中に、Si結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約1.2ミリモルの水素が発生した。

【0106】

(実施例7)

まず、純水220ccに硫酸マグネシウム MgSO_4 を溶かし、濃度を0.10mol/Lに調整してから、その溶液中に、Si結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約0.50ミリモルの水素が発生した。

【0107】

(実施例8)

まず、純水220ccに亜硝酸ナトリウム NaNO_2 を溶かし、濃度を0.42mol/Lに調整してから、その溶液中に、Si結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約6.0ミリモルの水素が発生した。

【0108】

(実施例9)

まず、純水170mlとメタノール18mlとアセトン32mlを混合し、その溶液中に、Si結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約4.0マイクロモルの水素が発生し、可視光応答性が確認された。

10

20

30

40

50

【0109】

(実施例10)

まず、純水220ccに、粒径50μm以下のα-SiC（6H 六方晶構造）粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約0.53マイクロモルの水素が発生し、可視光応答性が確認された。

【0110】

(実施例11)

まず、純水220ccに、粒径50μm以下のGe結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約0.23マイクロモルの水素が発生し、可視光応答性が確認された。

【0111】

(実施例12)

まず、純水220ccに硝酸ナトリウムNaNO₃を溶かし、濃度を0.42mol/Lに調整してから、その溶液中に、粒径50μm以下のGaP結晶粉末0.2gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約0.61マイクロモルの水素が発生し、可視光応答性が確認された。この水素量は、触媒量が0.5gとして換算すると、1時間で1.5マイクロモルに相当する。

【0112】

(実施例13)

まず、純水220ccに、Si結晶粉末0.5gを懸濁させて、さらに濃度約1wt%の塩化白金酸H₂PtCl₆・6H₂O溶液0.67mlを入れ、300Wのキセノンランプを約30分照射し、Pt助触媒を光触媒粒子表面に光電着した。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約28マイクロモルの水素が発生した。

【0113】

(実施例14)

まず、硝酸アルミニウム九水和物Al(NO₃)₃・9H₂Oを純水に溶かし、濃度0.42mol/Lの220cc硝酸アルミニウム水溶液を調整してから、その溶液にSi結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約3.2マイクロモルの水素が発生した。

【0114】

(比較例1)

まず、純水220ccに硝酸ナトリウムNaNO₃を溶かし、濃度を0.42mol/Lに調整してから、その溶液中に、厚み250μmのSi結晶薄片1.2gを分散させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。1時間で約13マイクロモルの水素が発生した。この水素量は、触媒量が0.5gとして換算すると、1時間で約6マイクロモルに相当する。

【0115】

(比較例2)

まず、純水220ccに、TiO₂結晶粉末0.5gを懸濁させた。50μm以下の粉末径のものを使用した（以下、比較例3～7でも同様）。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光（波長420nmより長い）を照射した。水素は発生しなかった。

10

20

30

40

50

【0116】

(比較例3)

まず、純水220ccに硝酸カリウム KNO_3 を溶かし、濃度を 1.67mol/l に調整してから、その溶液中に、白金助触媒を担持した TiO_2 結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光(波長420nmより長い)を照射した。水素は発生しなかった。

【0117】

(比較例4)

まず、純水220ccに、白金助触媒を担持した TiO_2 結晶粉末0.5gを懸濁させ

10

た。

次に、300Wのキセノンランプの可視光成分のみの光(波長420nmより長い)を照射した。水素は発生しなかった。

【0118】

(比較例5)

まず、純水220ccに、 TiO_2 結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの光(紫外線成分をも含んだ光)を照射した。1時間で僅か約0.6マイクロモルの水素しか発生しなかった。

【0119】

(比較例6)

まず、純水220ccに硝酸カリウム KNO_3 を溶かし、濃度を 1.67mol/l に調整してから、その溶液中に、白金助触媒を担持した TiO_2 結晶粉末0.5gを懸濁させた。

次に、300Wのキセノンランプの光(紫外線成分をも含んだ光)を5時間35分照射した。水素は発生しなかった。

20

【0120】

(比較例7)

まず、純水220ccに、白金助触媒を担持した TiO_2 結晶粉末0.5gを懸濁させ

た。

次に、300Wのキセノンランプの光(紫外線成分をも含んだ光)を照射した。1時間で僅か約14マイクロモルの水素しか発生しなかった。

30

【0121】

表1は、実験条件及び結果をまとめたものである。

【0122】

【表 1】

	照射光	溶媒	電解質	電解質濃度	光触媒	粒径	光触媒濃度	担持助触媒	H ₂ 発生量 (1h)/0.5g
実施例1	> 420nm ^[1]	純水	なし	—	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	なし	0.27mmol
実施例2	> 420nm ^[1]	純水	Na ₂ CO ₃	0.33mol/l	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.1g/220cc	なし	0.75mmol
実施例3	> 420nm ^[1]	純水	NaNO ₃	0.42mol/l	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	なし	2.6mmol
実施例4	> 420nm ^[1]	純水	KNO ₃	0.42mol/l	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	なし	3.0mmol
実施例5	> 420nm ^[1]	純水	LiNO ₃	0.42mol/l	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	なし	4.8mmol
実施例6	> 420nm ^[1]	純水	Na ₂ SO ₄	0.21mol/l	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	なし	1.2mmol
実施例7	> 420nm ^[1]	純水	Na ₂ SO ₄	0.10mol/l	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	なし	0.50mmol
実施例8	> 420nm ^[1]	純水	NaNO ₂	0.42mol/l	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	なし	6.0mmol
実施例9	> 420nm ^[1]	有機溶媒 ^[3] 含有水溶液	なし	—	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	なし	4.0 μmol
実施例10	> 420nm ^[1]	純水	なし	—	α-SiC結晶粉末 ^[5]	50 μm以下	0.5g/220cc	なし	0.53 μmol
実施例11	> 420nm ^[1]	純水	NaNO ₃	—	Ge結晶粉末 ^[6]	50 μm以下	0.5g/220cc	なし	0.23 μmol
実施例12	> 420nm ^[1]	純水	NaNO ₃	0.42mol/l	GaP結晶粉末 ^[7]	50 μm以下	0.2g/220cc	なし	1.5 μmol
実施例13	> 420nm ^[1]	純水	なし	—	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下	0.5g/220cc	Pt ^[8]	28 μmol
実施例14	> 420nm ^[1]	純水	Al(NO ₃) ₃	0.42mol/l	Si結晶粉末 ^[4]	100 μm以下 ^[10]	0.5g/220cc	なし	3.2 μmol
比較例1	> 420nm ^[1]	純水	NaNO ₃	0.42mol/l	Si結晶薄片 ^[9]	280 μm以上 ^[10]	1.2g/220cc	なし	6 μmol
比較例2	> 420nm ^[1]	純水	なし	—	TiO ₂ 結晶粉末	50 μm以下	0.5g/220cc	なし	発生せず
比較例3	> 420nm ^[1]	純水	KNO ₃	1.67mol/l	TiO ₂ 結晶粉末	50 μm以下	0.5g/220cc	Pt	発生せず
比較例4	> 420nm ^[1]	純水	なし	—	TiO ₂ 結晶粉末	50 μm以下	0.5g/220cc	Pt	発生せず
比較例5	Xeランプ ^[2]	純水	なし	—	TiO ₂ 結晶粉末	50 μm以下	0.5g/220cc	なし	0.6 μmol
比較例6	Xeランプ ^[2]	純水	KNO ₃	1.67mol/l	TiO ₂ 結晶粉末	50 μm以下	0.5g/220cc	Pt	発生せず
比較例7	Xeランプ ^[2]	純水	なし	—	TiO ₂ 結晶粉末	50 μm以下	0.5g/220cc	Pt	14 μmol

[1] 300Wキセノンランプ可視光部(420nmより長い波長領域)
[2] 300Wキセノンランプの光(紫外線成分をも含んだ光)
[3] 純水170ml、メタノール18ml、アセトン32mlの混合液
[4] Si、ダイヤモンド構造、バンドギャップ 1.1 eV : 間接遷移型、
使用した粉末は50 μm〜1 μm程度のサイズのものを多く含む。
[5] α-SiC、6H、六方晶構造、バンドギャップ 2.86 eV : 間接遷移型
[6] Ge、ダイヤモンド構造、バンドギャップ 0.7 eV : 間接遷移型
[7] GaP、閃亜鉛構造、バンドギャップ 2.3 eV : 間接遷移型
[8] Pt、Ptの塩化白金酸PtCl₄・6H₂O溶液0.67mlをPt助触媒光電着。
[9] 形状は板状薄片。最少寸法部分250 μm。触媒量は1.23g。
表面積が少ないため、NaNO₃を添加するも効率は悪い。
すなわち薄膜一枚ものを使用しても同様の効率となる。他同条件の実施例3の数百分の1の効率。

【0 1 2 3】

表 2 は、使用した半導体粒子の特性をまとめたものである。

【0 1 2 4】

【表 2】

	電気陰性度の差 Δ、 1.0以下、 望ましくは0.7以下 (共有結合性大)	バンドギャップ E _g (eV) 2.95eV未満	価電子帯頂上付近の波 動関数の組成 (s軌道 + p軌道 > 50%、 あればO、ないならば×)	伝導帯底部付近の波動 関数の組成 (s軌道 + p軌道 > 50%、 あればO、ないならば×)	原子間距離 2.6 Å未満	配位数 3あるいは4のみの構造、 結晶構造
Si	0	1.11	O、s + p > 90%	O、s + p > 90%	Si-Si、2.35	4配位、ダイヤモンド構造
SiC	0.65	2.86	O	O	Si-C、1.9	3配位、六方晶
Ge	0	0.66	O、s + p > 80%	O、s + p > 90%	Ge-Ge、2.45	4配位、閃亜鉛構造
GaP	0.38	2.6	O	O	Ga-P、2.36	4配位、閃亜鉛構造
TiO ₂	1.9	3.2	×、Ti3d 約90%	O、O2p 80-90%	Ti-O、約2.0	Tiは酸素6配位、 OはTi3配位、 ルチル構造

【0 1 2 5】

<半導体粒子について>

実施例 1、10、11、比較例 2 の結果は、半導体粒子の特性の違いによってもたらされたものである。つまり、TiO₂ は、バンドギャップが大きいので、420nm以上の可視光を照射しても、価電子帯の電子を伝導帯に励起できず、光触媒作用を発揮させることができなかったことが、結果の主な要因の一つである。TiO₂ は、イオン結合性が強く（電気陰性度の差が 1.0 以下でないことに関連する。）、H⁺ が陽イオンの表面 Ti に近づくことができず、かつ、伝導帯底部の波動関数の広がりが比較的小さいため（伝導帯底部の s 軌道と p 軌道成分の和が 50 % 未満であること、Ti に酸素が 6 配位することに関連する。）、伝導帯底部の波動関数に対する水素原子の 1 s 軌道成分が少ないことも水素を発生しなかったという結果の要因である。そのため比較例 5 に示されるように、420nm以下の光を含む光を照射しても水素生成効率は低いことになる。

【0 1 2 6】

10

20

30

40

50

<粉末径について>

実施例 3 と比較例 1 の水素生成速度の差は、半導体粒子の大きさが違うための表面積の違いによってもたらされたものである。半導体粒子の微細化が非常に重要であることがわかる。

【0127】

<有機溶媒含有水溶液について>

実施例 1 と実施例 9 の結果を比較すると、実施例 1 の方が水素を発生させたことから、有機溶媒含有水溶液を用いるよりも純水のみの方が水素を発生させるという結果が得られた。有機溶媒は、水素を発生させる際に阻害要因となったと考えられる。

【0128】

<電解質について>

実施例 1 ～ 8 を比較することにより、電解質を加えると、水素発生量が増加する結果が得られた。 NaN O_2 がベストであり、 Li N O_3 が二番目であった。実施例 1 と実施例 14 の比較から硝酸アルミニウムは、水素生成を阻害していると考えられるものの、助触媒なしの純水に対する酸化チタンにおける水素生成能力（比較例 5）を凌駕している。

【0129】

<Pt 助触媒の効果について>

実施例 1 と実施例 13 を比較すると、一見 Pt 助触媒が水素発生を阻害しているように見える。しかし、実施例 13 は、投入した白金量が多かったため、光触媒表面の大部分が Pt 薄膜で被覆されてしまい、光触媒機能が劣化してしまったものと考えられる。20 ～ 2000 Å の厚みで被覆された可能性が高い。被覆が薄い部分は光が通るため、光触媒として機能する。しかしながらなおもって酸化チタン光触媒より水素生成能力は高い。比較例 5 と比較例 7 の比較により、Pt 助触媒を加えると、水素発生量が増加した。

【0130】

<Pt 助触媒に対する電解質の効果について>

比較例 6 と比較例 7 の比較により、 K N O_3 電解質を加えると、Pt 助触媒の効果を阻害した。

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明の水素発生装置及び水素発生方法は、可視光照射により、効率高く、短時間で十分な量の水素を発生可能な水素発生装置及び水素発生方法を提供でき、水素エネルギー産業、光触媒産業等において利用可能性がある。

【符号の説明】

【0132】

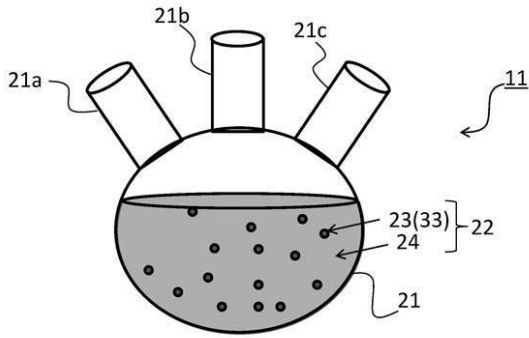
11 … 水素発生装置、21 … 反応容器、21a、21b、21c … 口、22 … 懸濁液、23 … 半導体粒子、24 … 反応液、27 … 水素ガス、28 … 矢印（水素ガスの移動方向）、31 … 可視光、33 … 光触媒、35 … 電解質（塩）、37 … 助触媒。

10

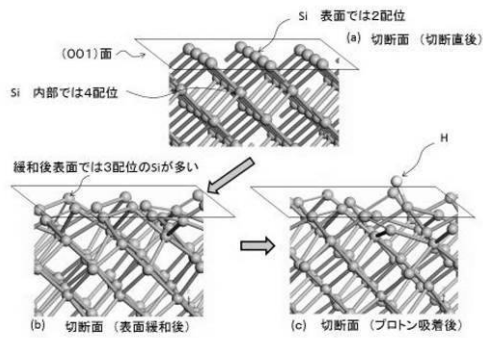
20

30

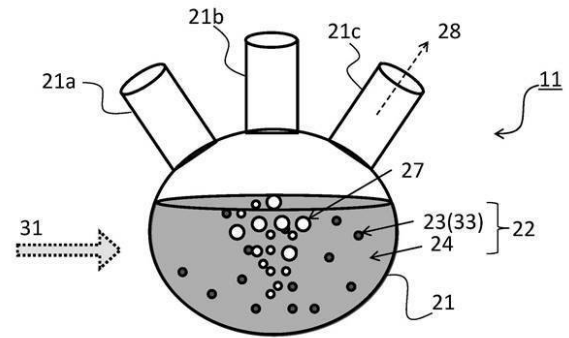
【図 1】



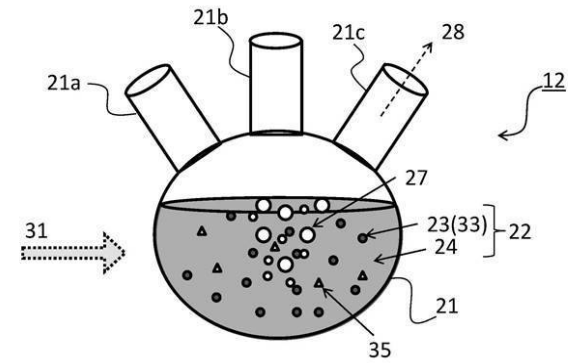
【図 2】



【図 3】



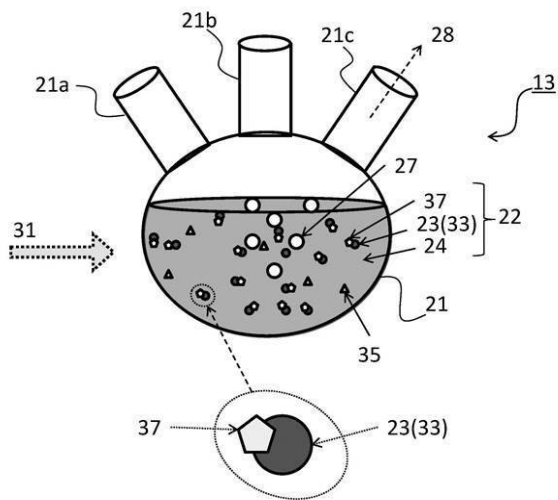
【図 4】



【図 5】

H ₂ O	H ₂ O	X ⁻	H ₂ O	H ₂ O	反応液
H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	
H ₂ O	H ⁺	H ₂ O	OH ⁻	M ⁺	X ⁻
Si-H	Si-OH	Si-M	Si(配位数3)	Si(配位数2)	表面
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	内部
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	光触媒
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	

【図 6】



【図 7】

H ₂ O	X ⁻	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	反応液
H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	X ⁻	H ₂ O	
H ₂ O	H ₂ O	M ⁺	OH ⁻	H ₂ O	H ₂ O	
Si-H	Si-OH	Si-M	Si-Pt-H	Si-Pt		表面
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	内部
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	光触媒
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	
Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	Si(配位数4)	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>B 0 1 J</i>	<i>23/14</i>	<i>(2006.01)</i>	B 0 1 J 23/14	M
<i>B 0 1 J</i>	<i>27/14</i>	<i>(2006.01)</i>	B 0 1 J 27/14	M
<i>B 0 1 J</i>	<i>23/42</i>	<i>(2006.01)</i>	B 0 1 J 23/42	M