

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4075482号
(P4075482)

(45) 発行日 平成20年4月16日 (2008. 4. 16)

(24) 登録日 平成20年2月8日 (2008. 2. 8)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 35/02 (2006. 01)
B O 1 J 23/02 (2006. 01)
B O 1 J 23/10 (2006. 01)
B O 1 J 23/20 (2006. 01)

B O 1 J 35/02 Z A B J
 B O 1 J 23/02 M
 B O 1 J 23/10 M
 B O 1 J 23/20 M

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-184094 (P2002-184094)
 (22) 出願日 平成14年6月25日 (2002. 6. 25)
 (65) 公開番号 特開2003-117407 (P2003-117407A)
 (43) 公開日 平成15年4月22日 (2003. 4. 22)
 審査請求日 平成16年5月7日 (2004. 5. 7)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-241386 (P2001-241386)
 (32) 優先日 平成13年8月8日 (2001. 8. 8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 100095223
 弁理士 上田 章三
 (72) 発明者 松尾 伸也
 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学
 院工学研究科内
 (72) 発明者 小俣 孝久
 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学大学
 院工学研究科内

審査官 牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光域でも触媒活性を有する光触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体により構成され、上記酸化物半導体 (I) が可視光域でも光触媒特性を持つと共に、上記酸化物半導体 (I) が、組成式 (III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$) で表され、かつ、複数の価数を取り得る A イオンと B イオンがそれぞれ規則配列をした組成式 (IV) $A_{2-x}B_{2+x}O_{7+(x/2)+y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) のパイロクロア型酸化物の蛍石型構造から見た酸素欠損位置または侵入型位置の少なくとも一方に酸素イオンが挿入されたパイロクロア関連構造酸化物で構成され、上記酸化物半導体 (II) が、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等 2 つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とする可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

【請求項 2】

上記酸化物半導体 (II) は酸化物半導体 (I) より短波長域において光触媒特性を持つことを特徴とする請求項 1 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

【請求項 3】

上記酸化物複合体が、酸化物半導体 (I) と (II) を重量比で $Z : (1 - Z)$ [但し、

0 < Z < 1] となるように調合して 300 ~ 1200 °C の条件で焼成処理して得られていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

【請求項 4】

上記パイロクロア関連構造酸化物を表す組成式 (III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ 中、A イオンは複数の価数を取り得る 1 種以上のランタノイド元素、または、この元素に 2 価のアルカリ土類元素、3 価のランタノイド元素、イットリウムから選択された 1 種以上が添加されており、B イオンは IVa 族および IVb 族の 4 価をとり得る元素から選択された 1 種以上の元素、または、この元素にイットリウム、IIIb 族元素、Va 族元素から選択された 1 種以上が添加されていることを特徴とする請求項 1 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

10

【請求項 5】

組成式 (III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ で表されるパイロクロア関連構造酸化物が、組成式 (IV) $A_{2-x}B_{2+x}O_{7+(x/2)+y}$ で表されるパイロクロア型酸化物を酸素含有ガス中、300 ~ 900 °C の条件で酸化処理して得られていることを特徴とする請求項 1 または 4 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

【請求項 6】

上記パイロクロア関連構造酸化物を表す組成式 (III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ において、A イオンは Ce、Pr から選択された 1 種以上の元素、B イオンは Zr、Hf から選択された 1 種以上の元素であることを特徴とする請求項 1、4 または 5 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

20

【請求項 7】

互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体により構成され、上記酸化物半導体 (I) が可視光域でも光触媒特性を持つと共に、上記酸化物半導体 (I) が、組成式 (IV) $A_{2-x}B_{2+x}O_{7+(x/2)+y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) で表されるパイロクロア型酸化物で構成され、上記酸化物半導体 (II) が、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等 2 つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とする可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

30

【請求項 8】

上記パイロクロア型酸化物を表す組成式 (IV) $A_{2-x}B_{2+x}O_{7+(x/2)+y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) において、A イオンは Sn、Ca から選択された 1 種以上の元素、B イオンは Nb、Ta から選択された 1 種以上の元素であることを特徴とする請求項 7 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

【請求項 9】

互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体により構成され、上記酸化物半導体 (I) が可視光域でも光触媒特性を持つと共に、上記酸化物半導体 (I) が、組成式 (VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ ($-0.1 < \delta < 0.1$) で表されると共に、A イオンはアルカリ土類金属元素から選択された 1 種以上の元素、B イオンはランタノイド、IVa 族元素、IVb 族元素から選択された 1 種以上の元素であるペロブスカイト型酸化物で構成され、酸化物半導体 (II) が、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等 2 つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とする可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

40

【請求項 10】

上記組成式 (VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ において、A イオンは Ca、Sr、Ba から選択された 1 種以上の元素、B イオンは Zr、Ce、Ti から選択された 1 種以上の元素であることを特徴とする請求項 9 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は酸化物複合体により構成される光触媒に係り、特に、可視光域でも触媒活性を有する光触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、光触媒が発揮する高い酸化力と還元力を積極的に利用して、汚染大気・汚染水の清浄化などグローバルな環境浄化から、消臭・防汚・抗菌などの生活環境浄化に至るまで、さまざまな分野で光触媒の実用化に向けた研究開発が進められている。そして、多くの場合は光触媒作用を有する化合物の研究であり、反応を促進する助触媒あるいは担体を併せて用いる場合には、従来の触媒の研究を基にPt、Rhなどの貴金属、NiO等の遷移金属酸化物が使用されてきた。

10

【0003】

以下、具体的に述べると光触媒作用を有する最も代表的な酸化物として、例えば、アナターゼ型酸化チタンが知られており、脱臭・抗菌・防汚材として既に実用化されている。但し、酸化チタンが光触媒としての性能を発揮するのは、太陽光線のうち4%程度にすぎない紫外線に対してのみである。このため、屋外における酸化チタンの高機能化・可視光域での応答性を目指してさまざまな改良が試みられている。例えば、酸化チタン上に色素を吸着させ可視光を吸収して生じた吸着色素の励起状態から酸化チタンへ電子を注入する方法、Cr、V、Mn、Fe、Niなどの金属イオンを化学的に注入する方法、プラズマ照射によって酸素欠陥を導入する方法、異種イオンを導入する方法などさまざまな試みが国内外で行われてきている。しかしながら、いずれの方法も均一分散が難しい、電子と正孔の再結合による光触媒活性が低下する、調整コストが高いなどの問題があるため、未だ工業化には至っていない。

20

【0004】

他方、高い触媒活性を有するとしてペロブスカイト型酸化物が最近注目されている。例えば、特開平7-24329号公報においては、一般式 $A^{3+}B^{3+}O_3$ で表される $LaFeO_3$ および一般式 $A^{2+}B^{3+}O_x$ で表される $SrMnO_x$ などが提案されているが、現実には高い触媒活性は得られていない。

30

【0005】

また、層状ペロブスカイト型酸化物の研究も盛んに行われている。例えば、特開平10-244164号公報には層状ペロブスカイト型の $ABCO_4$ が提案され、特開平8-196912号公報には $KLaCa_2Nb_3O_{10}$ 系複合酸化物が提案され、また、特開平11-139826号公報には、 $KCa_2Nb_3O_{10}$ が提案されている。但し、これらの原理および製法は複雑であり、また、得られた酸化物の化学的安定性にも問題があるため未だ工業化には至っていない。

【0006】

また、これ等の光触媒活性を有する酸化物の粒子表面で起きる光触媒反応を促進させるため、上述したようにPt、Rhなどの貴金属、および、NiO、 RuO_2 等の遷移金属酸化物を助触媒として添加することも一般的に行われている。しかし、これ等助触媒は光触媒活性を持つわけではなく、光触媒作用を有する化合物自体が応答する光の波長領域に影響は与えない。また、NiOの場合には還元、その後酸化して用いるなど使用条件が複雑である問題を有している。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、可視光域においてシンプルな新しい機構に基づいて光触媒活性を発揮する安価な光触媒を提供することにある。

【0008】

50

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは上記課題を解決するために光触媒の性能について鋭意研究を重ねたところ、組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ で表され、複数の価数を取り得る A イオンと B イオンがそれぞれ規則配列をした組成式 (IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) のパイロクロア型酸化物の蛍石型構造から見た酸素欠損位置または侵入型位置の少なくとも一方に酸素イオンが挿入されたパイロクロア関連構造酸化物においては、挿入された酸素イオンの高い活性度を利用し、更に挿入する酸素イオン量を変えてエネルギーバンドギャップと挿入された酸素イオンに起因する欠陥準位を変化させることにより、可視光域においても触媒活性を持たせられることを見出した。また、従来から報告されている近紫外線で作用する酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、あるいはチタン酸ストロンチウム等の粒子に上記パイロクロア関連構造酸化物を付着、接合させると、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部と価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれの半導体（すなわち、パイロクロア関連構造酸化物と酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、あるいはチタン酸ストロンチウム等）で異なることに起因して上記接合部を介し電子と正孔がそれぞれ一方向へ流れるため、電子と正孔が空間的に分離されて電子と正孔の再結合を抑制できること、更には光触媒反応に関わる分子及びイオンが上記パイロクロア関連構造酸化物により吸着され易いことを利用し、かつ、それら電子と正孔の関与する光触媒反応の反応位置を空間的に分離できるため、これ等相乗作用により高い触媒活性をもつ光触媒になることを見出すに至った。また、光触媒作用と上記接合部における電子と正孔の流れについて更なる検討をした結果、可視光域の光エネルギーが有効に利用されていること、更には反応に寄与する電子と正孔のエネルギーが高められて光触媒特性として理想的な状態が上記半導体酸化物（すなわち、パイロクロア関連構造酸化物と酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、あるいはチタン酸ストロンチウム等から成る酸化物複合体）の接合部において生じていることを見出すに至った。更に、これ等光触媒特性は、組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ で表される上記パイロクロア関連構造酸化物と酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、あるいはチタン酸ストロンチウム等から成る酸化物複合体に限らず、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体においても同様に機能することも見出された。尚、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる 2 種類の化合物半導体であり、一方が光触媒作用が比較的弱く、他方がより低波長で良好な光触媒作用を有する化合物半導体を複合化させて相乗作用的に光触媒性能を向上させる研究は今まで全くなされておらず、ましてやその接合部の電子と正孔の流れを活用して高性能の光触媒を調製するなどの研究は全く行われていない。本発明はこのような技術的発見に基づき完成されたものである。

【0009】

すなわち、請求項 1 に係る発明は、

可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体により構成され、上記酸化物半導体 (I) が可視光域でも光触媒特性を持つと共に、上記酸化物半導体 (I) が、組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$) で表され、かつ、複数の価数を取り得る A イオンと B イオンがそれぞれ規則配列をした組成式 (IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) のパイロクロア型酸化物の蛍石型構造から見た酸素欠損位置または侵入型位置の少なくとも一方に酸素イオンが挿入されたパイロクロア関連構造酸化物で構成され、上記酸化物半導体 (II) が、ルチル型若し

くはアナターゼ型またはこれ等 2 つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とするものである。

【0010】

また、請求項 2 に係る発明は、

請求項 1 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

上記酸化物半導体 (II) は酸化物半導体 (I) より短波長域において光触媒特性を持つことを特徴とし、

請求項 3 に係る発明は、

請求項 1 または 2 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

上記酸化物複合体が、酸化物半導体 (I) と (II) を重量比で $Z : (1 - Z)$ [但し、 $0 < Z < 1$] となるように調合して $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ の条件で焼成処理して得られていることを特徴とする。

10

【0011】

また、請求項 4 に係る発明は、

請求項 1 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

上記パイロクロア関連構造酸化物を表す組成式 (III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ 中、A イオンは複数の価数を取り得る 1 種以上のランタノイド元素、または、この元素に 2 価のアルカリ土類元素、3 価のランタノイド元素、イットリウムから選択された 1 種以上が添加されており、B イオンは IVa 族および IVb 族の 4 価をとり得る元素から選択された 1 種以上の元素、または、この元素にイットリウム、IIIb 族元素、Va 族元素から選択され

20

た 1 種以上が添加されていることを特徴とし、

請求項 5 に係る発明は、

請求項 1 または 4 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

組成式 (III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ で表されるパイロクロア関連構造酸化物が、組成式 (IV) $A_{2-x}B_{2+x}O_{7+(x/2)+Y}$ で表されるパイロクロア型酸化物を酸素含有ガス中、 $300 \sim 900^\circ\text{C}$ の条件で酸化処理して得られていることを特徴とし、

また、請求項 6 に係る発明は、

請求項 1、4 または 5 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

上記パイロクロア関連構造酸化物を表す組成式 (III) $A_{2-x}B_{2+x}O_{8-2\delta}$ において、A イオンは Ce、Pr から選択された 1 種以上の元素、B イオンは Zr、Hf から選択された 1 種以上の元素であることを特徴とするものである。

30

【0012】

次に、請求項 7 に係る発明は、

可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体により構成され、上記酸化物半導体 (I) が可視光域でも光触媒特性を持つと共に、上記酸化物半導体 (I) が、組成式 (IV) $A_{2-x}B_{2+x}O_{7+(x/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) で表されるパイロクロア型酸化物で構成され、上記

40

酸化物半導体 (II) が、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等 2 つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とし、

請求項 8 に係る発明は、

請求項 7 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

上記パイロクロア型酸化物を表す組成式 (IV) $A_{2-x}B_{2+x}O_{7+(x/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) において、A イオンは Sn、Ca から選択された 1 種以上の元素、B イオンは Nb、Ta から選択された 1 種以上の元素であることを特徴とする。

【0013】

50

また、請求項 9 に係る発明は、

可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体により構成され、上記酸化物半導体 (I) が可視光域でも光触媒特性を持つと共に、上記酸化物半導体 (I) が、組成式 (VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ ($-0.1 < \delta < 0.1$) で表されると共に、A イオンはアルカリ土類金属元素から選択された 1 種以上の元素、B イオンはランタノイド、IV a 族元素、IV b 族元素から選択された 1 種以上の元素であるペロブスカイト型酸化物で構成され、酸化物半導体 (II) が、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等 2 つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とし、

10

請求項 10 に係る発明は、

請求項 9 記載の可視光域でも触媒活性を有する光触媒を前提とし、

上記組成式 (VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ において、A イオンは Ca、Sr、Ba から選択された 1 種以上の元素、B イオンは Zr、Ce、Ti から選択された 1 種以上の元素であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

20

【0015】

まず、本発明に係る光触媒は、互いに光触媒特性を持ち、かつ、図 5 のエネルギーバンド構造図で示される真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベル E_c と価電子帯頂上の電子のエネルギーレベル E_v がそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) による接合部を有する酸化物複合体により構成されると共に、少なくとも酸化物半導体 (I) が可視光域でも光触媒特性を持つことを特徴としている。

【0016】

そして、酸化物複合体の一方を構成する可視光域でも光触媒特性を持つ上記酸化物半導体 (I) としては、例えば、組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$) で表され、かつ、複数の価数を取り得る上記 A イオンと B イオンがそれぞれ規則配列をした組成式 (IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) のパイロクロア型酸化物の蛍石型構造から見た酸素欠損位置 (図 6 参照) または侵入型位置の少なくとも一方に酸素イオンが挿入されたパイロクロア関連構造酸化物、組成式 (IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) で表されるパイロクロア型酸化物、あるいは、組成式 (VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ ($-0.1 < \delta < 0.1$) で表されると共に、A イオンはアルカリ土類金属元素から選択された 1 種以上の元素、B イオンはランタノイド、IV a 族元素、IV b 族元素から選択された 1 種以上の元素であるペロブスカイト型酸化物等が挙げられる。尚、このペロブスカイト型酸化物において上記 δ 値が $-0.1 < \delta < 0.1$ である理由は、製造上の条件から上記数値範囲外のものが得られないからである。

30

40

【0017】

組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ で表される上記パイロクロア関連構造酸化物においては、挿入された酸素イオンは動きやすく活性であり、蛍石型構造から見た酸素欠損位置または侵入型位置にも酸素を挿入できるため、酸素イオンの溶解サイトが無数にあり、その触媒活性が非常に高いという特徴を有しており、かつ、可視光に対しても有効に光触媒作用を持つ材料であることを本発明者らは既に見出している。更に、A イオンをより低価数あるいは高価数の陽イオンで置換したり、上記 B イオンを低価数あるいは高価数の陽イオンで置換して挿入酸素イオン量を変化させることにより、エネルギーバンドギャップと欠陥

50

準位を変化させて光吸収特性を制御することも可能である。

【0018】

また、酸化物複合体のもう一方を構成する上記酸化物半導体 (II) としては、例えば、ルチル型若しくはアナターゼ型またはこれ等2つの型が混ざった酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、あるいはチタン酸ストロンチウム等が挙げられる。

【0019】

そして、上記酸化物半導体 (I) として組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$) で表されるパイロクロア関連構造酸化物 ($Ce_2Zr_2O_8$) 粉末を用い、かつ、上記酸化物半導体 (II) としてアナターゼ型酸化チタン粉末を用いた以下に述べる実施例1等から次のことが確認されている。

10

【0020】

すなわち、上記 $Ce_2Zr_2O_8$ 粉末とアナターゼ型酸化チタン粉末を重量比で Z : (1 - Z) [但し、 $0 < Z < 1$] となるように混合し、かつ、 700°C で1時間焼成処理した後、乳鉢で粉砕して実施例1に係る粉末 (光触媒) を先ず調製した。

【0021】

得られた実施例1に係る粉末 (光触媒) をメチレンブルー溶液に分散させると共に、光照射によるメチレンブルーの脱色 (ブリーチング) 試験を行った。

【0022】

そして、実施例1に係る粉末 (光触媒) の光触媒特性は、焼成処理による異種半導体 ($Ce_2Zr_2O_8$ とアナターゼ型酸化チタン) の接合部の出現のため大幅に向上していることが確認されている。

20

【0023】

すなわち、ブリーチング途中における粉末試料 (実施例1に係る粉末) の色は実施例1に係る $Ce_2Zr_2O_8$ とアナターゼ型酸化チタンとで酸化物複合体にすることにより青みが深くなり、ブリーチング完了時には試料の青みは消えた。

【0024】

他方、 $Z = 0$ である酸化チタン粉末のみ (比較例) の場合には、ブリーチングの途中および完了時とも常に試料の色は白かった。また、 $Z = 1$ のパイロクロア関連構造酸化物 ($Ce_2Zr_2O_8$) 粉末のみの場合には、ブリーチングの途中では試料の色は少し青みを帯び、完了時には青みは消えた。

30

【0025】

これ等の結果から、光照射によって試料である酸化物複合体 (実施例1に係る粉末) へのメチレンブルーの吸着が促進されること、メチレンブルーは上記酸化物複合体の一方を構成するパイロクロア関連構造酸化物の方に吸着し易いこと、酸化チタンとの接合はパイロクロア関連構造酸化物へのメチレンブルーの吸着を促進すること、および、酸化物の複合化による光触媒特性の向上とメチレンブルーの上記吸着現象は深く関係していること等が確認された。

【0026】

ここで、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体 (I) と (II) を接合させると、一般に、接合部付近では電子と正孔がそれぞれ一方向に流れることが知られている。このとき、光照射により促進された上記吸着現象のために接合部を流れる電子と正孔は分離される傾向を強める。この現象は吸着するイオンが正か負によって左右されるが、吸着するイオンが負の場合でかつ組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ で表されるパイロクロア関連構造酸化物と酸化チタンとで構成される上記酸化物複合体の場合には、図7 (A) の概念説明図に示すように正孔は接合部の表面 (外界と接する側) を、また、電子は接合部の中心を流れることになり、接合部における電子と正孔の流れを分離することは酸化物複合体全体での電子と正孔の空間的な分離につながり、光により励起された電子と正孔の再結合は抑制される。この結果、電子と正孔の関与する光触媒反応の反応位置が空間的に分離されることから、上記接合により触媒活性が大幅に高められた光

40

50

触媒になるものと推定される。尚、図7(B)は、酸化物半導体(I)が組成式(III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ で表されるパイロクロア関連構造酸化物と酸化チタンとで構成される酸化物複合体の接合部におけるエネルギーバンド構造図を示している。

【0027】

更に、上記酸化物半導体(I)と(II)の組み合わせを種々に変えることで、ヘテロ接合若しくはホモ接合部付近で起きる光触媒反応に関与する電子のエネルギーおよび正孔のエネルギーを制御できることなど、異種若しくは同種酸化物半導体による接合を有する酸化物複合体とすることで種々の利点が生じる。尚、組成式(III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ で表される上記パイロクロア関連構造酸化物と酸化チタンとで構成される酸化物複合体の接合は異種酸化物半導体間の接合であるためヘテロ接合となる。また、ヘテロ接合を持つ他の酸化物複合体の例としては、Bイオンよりも低価数の陽イオンCが最大50モル%の範囲でドーピングされた組成式 $A^{2+}B^{4+}_{1-X}C^{3+}_XO_{3-\delta}$ (但し、 $0 < X \leq 0.5$ 、かつ、 $0 < \delta < 0.5$) で表されると共に、Aイオンはアルカリ土類金属元素から選択された1種以上の元素、Bイオンはランタノイド、IVa族元素、IVb族元素から選択された1種以上の元素、Cイオンはランタノイド、IIIa族元素、IIIb族元素から選択された1種以上の元素で構成された可視光域でも光触媒特性を持つアクセプターがドーピングされたp型酸化物半導体のペロブスカイト型酸化物と、窒素がドーピングされたp型酸化物半導体の酸化チタンとで構成される酸化物複合体、あるいは、上述した組成式(VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ ($-0.1 < \delta < 0.1$) で表されると共に、Aイオンはアルカリ土類金属元素から選択された1種以上の元素、Bイオンはランタノイド、IVa族元素、IVb族元素から選択された1種以上の元素で構成された可視光域でも光触媒特性を持つアクセプターがドーピングされないペロブスカイト型酸化物と酸化チタン若しくは窒素がドーピングされた酸化チタンとで構成される酸化物複合体等が挙げられる。また、同種酸化物半導体間の接合であるホモ接合としては、例えば、窒化チタン(TiN)と酸化チタン(TiO₂)を混合粉碎し、焼成処理後、再度粉碎して得られる酸化物複合体が挙げられる。調製時の反応により窒化チタンが酸化して酸化チタンに窒素がドーピングした形になっていると推察されることから、この酸化物複合体は窒素がドーピングされた酸化チタンと窒素がドーピングされていない酸化チタン(すなわち同種半導体)とで構成されている。

【0028】

ここで、可視光域でも光触媒特性を持つ上記酸化物半導体(I)として例示された組成式(III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ で表されるパイロクロア関連構造酸化物の前駆体となる組成式(IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ のパイロクロア型酸化物や、上記組成式 $A^{2+}B^{4+}_{1-X}C^{3+}_XO_{3-\delta}$ (但し、 $0 < X \leq 0.5$ 、かつ、 $0 < \delta < 0.5$) で表されるアクセプターがドーピングされたペロブスカイト型酸化物あるいは組成式(VI) $A^{2+}B^{4+}O_{3-\delta}$ ($-0.1 < \delta < 0.1$) で表されるアクセプターがドーピングされないペロブスカイト型酸化物等は、通常の固相法、すなわち原料となる各金属成分の酸化物または炭酸塩や硝酸塩等の塩類を目的組成比で混合し焼成することで合成されるが、これ以外の湿式法あるいは気相法で合成してもよい。

【0029】

なお、現状、入手可能な例えばZrO₂には不可避免的に0.9~2.0モル%程度のHfO₂が含まれておりHfO₂を含んだ状態でZrO₂の秤量が行われているが、最終的に調製された光触媒においても特性を悪化させてはいない。

【0030】

ところで、上記組成式(III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ で表されるパイロクロア関連構造酸化物を得る場合、実際には、中間酸化物として歪んだ蛍石型構造酸化物である組成式(V) $t'-A_{0.5-(X/4)}B_{0.5+(X/4)}O_2$ 相を一旦製造し、この組成式(V) $t'-A_{0.5-(X/4)}B_{0.5+(X/4)}O_2$ 相を還元して組成式(IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ のパイロクロア型酸化物を製造し、次いで、パイロクロア型酸化物を酸化して酸素を挿入することにより、組成式(III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$) で表されるパイロクロア関連構造酸化物が得られる。尚、中間酸化物である上記組

成式 (V) で示される t' 相に異相が混じっていても、その後の還元で得られるパイロクロア型酸化物 $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ 中の異相が少なければ問題はない。また、組成式 (V) $t' - A_{0.5-(X/4)}B_{0.5+(X/4)}O_2$ の中間酸化物を作る過程を省略し、出発原料粉末を混合して、還元雰囲気中で反応させることにより、直接、組成式 (IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ のパイロクロア型酸化物を製造し、その後の酸化処理により、同様の組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$) で表されるパイロクロア関連構造酸化物を得ることができる。

【0031】

まず、中間酸化物としての上記組成式 (V) $t' - A_{0.5-(X/4)}B_{0.5+(X/4)}O_2$ で表される酸化物を得るには、出発原料を秤量し、上記ボールミル等で混合し、 $15 \sim 20 \text{ mm } \phi$ 程度の円盤状に圧粉成形し、空気などの酸素含有ガス中、 $1500 \sim 1750^\circ\text{C}$ で $30 \sim 70$ 時間焼成することにより得る。次に、製造された組成式 (V) $t' - A_{0.5-(X/4)}B_{0.5+(X/4)}O_2$ で表される酸化物を平均粒径 $1 \sim 2 \text{ mm}$ に粉砕する。これをロジウム／白金箔上に乗せ酸素気流中 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ で 5 時間程度熱処理し酸素量を調整する。

10

【0032】

次に、この t' 相を、 $1\% \text{ H}_2 / \text{Ar}$ または $5\% \text{ H}_2 / \text{Ar}$ 気流中で $700 \sim 1350^\circ\text{C}$ で $10 \sim 20$ 時間還元する。還元処理後取り出した試料の質量を精秤し、還元処理前の組成式 (V) $t' - A_{0.5-(X/4)}B_{0.5+(X/4)}O_2$ 相からの質量変化から、得られた組成式 (IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ のパイロクロア型酸化物の酸素量を決定する。尚、組成式 (IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ 中の Y は、パイロクロア型酸化物における A イオン、 B イオンの価数とそのイオンの量によって変化する部分を示す量である。 A イオンが 3 価よりも小さく、 B イオンが 4 価よりも小さい価数をとれば、 Y は負数となる。また、製造条件によっては、 A イオンの一部が B イオン位置に回り込んだり、 B イオンの一部が A イオンの位置に回り込むことが起こるが、これによっても Y の値は変化する。このとき、 Y の値が -0.2 より小さい場合、 $+0.2$ より大きい場合には、パイロクロア型構造を保てなくなってしまう。従って、上記組成式 (IV) 中、 $-0.2 < Y < +0.2$ であることを要する。

20

【0033】

この後、上記パイロクロア型酸化物をロジウム／白金箔上に乗せ酸素気流中 $300 \sim 900^\circ\text{C}$ で 5 時間程度熱処理すれば、陽イオンの規則配置を保ったまま酸素イオンを挿入することができ、組成式 (III) $A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.5 < 2\delta < +0.5$) で表されるパイロクロア関連構造酸化物が得られる。尚、上記熱処理が 300°C より低いと酸素が十分に結晶中に挿入されない。また、 900°C を越えると陽イオンの規則配置が崩れてランダム配置となり、 $-0.4 > X$ か、 $+0.6 < X$ であると異相の析出量が増えるため触媒性能が低下してしまう。

30

【0034】

得られたパイロクロア関連構造酸化物を乳鉢などで粉砕して粉状にし、以下の比較例で示す通常の方法で得られたアナターゼ型酸化チタン粉末と重量比で $Z : (1 - Z)$ [但し、 $0 < Z < 1$] の割合となるように計り取り、乳鉢あるいはボールミル等を用いて混合する。

40

【0035】

混合した試料を $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ で 5 分から 1 時間程度焼成して、異種酸化物半導体の接合を有する酸化物複合体を調製する。焼成温度が 300°C より低くなると良好な接合が得られない場合があり、また、 1200°C より高くなると異種の反応相が生成することから酸化物複合体の光触媒特性が低下してしまう場合がある。

【0036】

次に、本発明に係る光触媒の形状は、光を有効に利用するために比表面積の大きい粒子からなることが望ましく、一般には各粒子の大きさは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ が適当である。このような粒径からなる酸化物複合体粉末を得る慣用的な手段としては、乳鉢を用いた手粉砕、あるいはボールミル、遊星回転ボールミルを用いてそ

50

れぞれの酸化物半導体の粉碎を先ず行い、得られた2種類の粉末を秤量、混合、焼成して上記接合を有する酸化物複合体を得た後、再度粉碎を行って最終的な試料粉末を得る。

【0037】

【実施例】

次に、本発明の実施例について具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0038】

[実施例1]

試料調製

[$t' - A_{0.5-(X/4)} B_{0.5+(X/4)} O_2$ 相の製造]

原料 CeO_2 粉末（三徳金属工業株式会社製、純度99.99%、ig.-loss3.75%）：1.2353g、

ZrO_2 粉末（三徳金属工業株式会社製、 $ZrO_2 + HfO_2$ の純度99.60%、ig.-loss0.45%）：0.8551g

尚、上記「ig.-loss」は、水分、吸収物等によるロスを示している。

【0039】

（混合処理） 1：秤量後の各試料をめのう製乳鉢を用い、乾式で15分間混合した。

【0040】

2：ジルコニア製ボールと混合後の試料をガラス瓶に入れ、ボールミルを用いて20時間粉碎混合した。

【0041】

（成形処理） 100MPaの圧力で17mmφの円盤状に成形した。

【0042】

（焼結処理） 試料を、ロジウム／白金製のつばに入れ、空气中、1650℃で50時間焼成して $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相を製造した。

【0043】

[パイロクロア型 $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ の製造]

（粉碎処理） 上記 $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相の焼結体をめのう乳鉢を用いて平均粒径1～2mmに粉碎した。

【0044】

（酸素量調整） これをロジウム／白金箔上に乗せ、酸素気流中で600℃で5時間熱処理し酸素量を調整した。尚、 $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相の酸素量調整処理により、 $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相において一部含まれていた3価のCeのほとんどが4価に調整される。

【0045】

（還元処理） 次に、この $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相を、5% H_2 ／Ar気流中で1300℃で10時間還元処理した。尚、この還元処理により、4価に調整された上記 $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 相におけるCeのほとんどが3価に調整されてパイロクロア相となる。

【0046】

（パイロクロア相の酸素量決定） 還元処理後取り出した試料の質量を精秤し、還元処理前の $t' - Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ からの質量変化からパイロクロア型酸化物の酸素量を決定したところ、 $Ce_2Zr_2O_{7.02}$ となった。

【0047】

[$A_{2-X}B_{2+X}O_{8-2\delta}$ 相の製造]

（酸化処理） 還元処理後の上記パイロクロア型相（パイロクロア型酸化物）を、ロジウム／白金箔上に乗せ酸素気流中で600℃で5時間熱処理して酸素量を調整し $Ce_2Zr_2O_{8.0}$ のパイロクロア関連構造酸化物（酸化物半導体I）が得られた。

【0048】

[アナターゼ型酸化チタンの製造]

硫酸チタン溶液を用い、アンモニアをアルカリ処理溶液として水酸化物の沈殿を生成させ

10

20

30

40

50

、かつ、この沈殿物を、大気中、 650°C で1時間の条件で焼成処理してアナターゼ型の酸化チタン（酸化物半導体 II）を得た。

【0049】

[酸化物複合体の製造]

（混合処理） 上記方法で調製されたアナターゼ型の酸化チタン（酸化物半導体 II）と $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8.0}$ のパイロクロア関連構造酸化物（酸化物半導体 I）を次の重量比で採取し、ジルコニア乳鉢を用いて乾式で30分間混合した。

【0050】

酸化チタン：0.7086g、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8.0}$ ：0.3285g
(重量比68：32)

10

酸化チタン：0.4000g、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8.0}$ ：0.1000g
(重量比80：20)

酸化チタン：0.4500g、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{8.0}$ ：0.0500g
(重量比90：10)

（焼成処理） 混合後の試料をそれぞれロジウム／白金製のるつぼに入れ、大気中、 700°C の条件で1時間焼成した。

【0051】

20

（粉碎処理） 得られた焼成物をジルコニア乳鉢を用いて乾式で30分間粉碎して試料粉末を得た。

【0052】

[実施例2]

試料調製

[$\text{CaZrO}_{3-\delta}$ の調製]

（原料） CaCO_3 粉末（高純度科学研究所株式会社製、純度99.99%、ig.-loss 0.04%）：4.3115g、
 ZrO_2 粉末（三徳金属工業株式会社製、 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ の純度99.60%、ig.-loss 0.51%）：5.3714g

30

（混合処理） 1：秤量後の各粉末試料をジルコニア製乳鉢を用い、エタノールを加え1.5時間混合した。

【0053】

2：混合後の試料を乾燥後、ジルコニア製ポットに入れ、遊星回転ボールミルを用いて40分間粉碎した。

【0054】

（乾燥処理） 粉碎後の試料を恒温槽で 120°C で30分以上乾燥させた。

【0055】

（仮焼処理） 乾燥後の試料を、ロジウム／白金製のるつぼに入れ、大気中、 1350°C で10時間仮焼した。

40

【0056】

（再粉碎・混合・乾燥処理） 仮焼後、乳鉢で再粉碎し、遊星回転ミルで混合した。その後、先の乾燥と同条件で乾燥した。

【0057】

（成形処理） 265MPa の圧力で $17\text{mm}\phi$ の円盤状に成形した。

【0058】

（焼成処理） 成形後の試料をロジウム／白金製のるつぼに入れ、大気中、 1650°C で50時間焼成した。

【0059】

（粉碎処理） 焼成後、ジルコニア乳鉢で1時間粉碎して試料粉末を得た。焼成物の組成

50

は、 $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ (δ の値は、 $-0.1 < \delta < 0.1$ 内の数値である。以下、同様)であった。

【0060】

[酸化物複合体の製造]

実施例1と同一の方法で調製されたアナターゼ型の TiO_2 (酸化物半導体 II) と $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ (酸化物半導体 I) を次の重量比で採取し、ジルコニア乳鉢を用いて乾式で30分間混合した後、以下、実施例1と同様にして試料粉末を得た。

【0061】

酸化チタン：0.7103g、 $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ ：0.3825g
(重量比65：35)

10

酸化チタン：0.6888g、 $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ ：0.1722g
(重量比80：20)

酸化チタン：0.6300g、 $\text{CaZrO}_{3-\delta}$ ：0.0701g
(重量比90：10)

[実施例3]

[$\text{SrZrO}_{3-\delta}$ の調製]

(原料) SrCO_3 粉末 (高純度科学研究所株式会社製、純度99.99%、ig.-loss 0.04%)：4.8910g、
 ZrO_2 粉末 (三徳金属工業株式会社製、 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ の純度99.60%、ig.-loss 0.49%)：5.8335g
とした以外は実施例2と同様にして $\text{SrZrO}_{3-\delta}$ を調製した。

【0062】

[酸化物複合体の製造]

実施例1と同一の方法で調製されたアナターゼ型の TiO_2 (酸化物半導体 II) と $\text{SrZrO}_{3-\delta}$ (酸化物半導体 I) を次の重量比で採取し、ジルコニア乳鉢を用いて乾式で30分間混合した後、以下、実施例1と同様にして試料粉末を得た。

【0063】

酸化チタン：0.4743g、 $\text{SrZrO}_{3-\delta}$ ：0.0527g
(重量比90：10)

30

[実施例4]

[$\text{SrCeO}_{3-\delta}$ の調製]

(原料) SrCO_3 粉末 (高純度科学研究所株式会社製、純度99.99%、ig.-loss 0.04%)：6.3198g、
 CeO_2 粉末 (三徳金属工業株式会社製、 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ の純度99.99%、ig.-loss 3.33%)：5.2428g
とし、かつ、

40

(仮焼処理) 乾燥後の試料を、ロジウム／白金製のつぼに入れ、大気中、1400℃で10時間仮焼した。

【0064】

(焼成処理) 成形後の試料をロジウム／白金製のつぼに入れ、大気中、1500℃で50時間焼成した。

以外は実施例2と同様にして $\text{SrCeO}_{3-\delta}$ を調製した。

【0065】

[酸化物複合体の製造]

実施例1と同一の方法で調製されたアナターゼ型の TiO_2 (酸化物半導体 II) と $\text{SrCeO}_{3-\delta}$ (酸化物半導体 I) を次の重量比で採取し、ジルコニア乳鉢を用いて乾式で3

50

0 分間混合した後、以下、実施例 1 と同様にして試料粉末を得た。

【0066】

酸化チタン：0.6634g、SrCeO_{3-δ}：0.0737g

(重量比90：10)

[実施例 5]

[SrTiO_{3-δ}の調製]

(原料) SrCO₃粉末(高純度科学研究所株式会社製、純度99.9%、ig.-loss 0.08%)：5.8284g、

TiO₂粉末(レアメタリック製アナターゼ型、純度99.99%、ig.-loss 0.84%)：3.1774g 10

(混合処理) 1：秤量後の各粉末試料をジルコニア製乳鉢を用い、エタノールを加え1.5時間混合した。

【0067】

2：混合後の試料を乾燥後、ジルコニア製ポットに入れ、遊星回転ボールミルを用いて40分間粉碎した。

【0068】

(乾燥処理) 粉碎後の試料を恒温槽で120℃で30分以上乾燥させた。

【0069】

(仮焼処理) 乾燥後の試料を、ロジウム／白金製のつぼに入れ、大気中、1350℃で10時間仮焼した。 20

【0070】

(再粉碎・混合・乾燥処理) 仮焼後、乳鉢で再粉碎し、遊星回転ミルで混合した。その後、先の乾燥と同条件で乾燥した。

【0071】

(成形処理) 265MPaの圧力で17mmφの円盤状に成形した。

【0072】

(焼成処理) 成形後の試料をロジウム／白金製のつぼに入れ、大気中、1650℃で50時間焼成した。

【0073】

(粉碎処理) 焼成後、ジルコニア乳鉢で1時間粉碎して試料粉末を得た。 30

【0074】

[酸化物複合体の製造]

アナターゼ型のTiO₂[石原産業(株)社製 ST-01、純度99.99%、ig.-loss 15.1%](酸化物半導体 II)とSrTiO_{3-δ}(酸化物半導体 I)を次の重量比で採取し、ジルコニア乳鉢を用いて乾式で30分間混合した。但し、適用したアナターゼ型のTiO₂の「ig.-loss」は15.1%であったので、採取の際には「ig.-loss」の値15.1%を考慮に入れた。

【0075】

酸化チタン：1.1380g、SrTiO_{3-δ}：0.1074g

(重量比90：10)

(焼成処理) 混合後の試料をそれぞれロジウム／白金製のつぼに入れ、大気中、700℃の条件で1時間焼成した。

【0076】

(粉碎処理) 得られた焼成物をジルコニア乳鉢を用いて乾式で5分間粉碎して試料粉末を得た。

【0077】

[実施例 6]

[Sn₂Nb₂O₇の調製]

40

50

実施例 1 で示されたパイロクロア型関連構造酸化物の前駆体の製造方法（すなわち、実施例 1 の $t'-\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ から $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.02}$ の製法）と同様にして $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ を製造した。

【0078】

〔酸化物複合体の製造〕

得られた $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ （酸化物半導体 I）とアナターゼ型の TiO_2 〔石原産業（株）社製 ST-01、純度 99.99%、ig.-loss 15.1%〕（酸化物半導体 II）を、酸化物半導体 II：酸化物半導体 I = 7：3 の重量比で採取し、ジルコニア乳鉢を用いて乾式で 30 分間混合した。但し、適用したアナターゼ型の TiO_2 の「ig.-loss」は 15.1% であったので、採取の際には「ig.-loss」の値 15.1% を考慮に入れた。

10

【0079】

酸化チタン：0.5593g、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ：0.2035g

(重量比 90：10)

（焼成処理） 混合後の試料をロジウム／白金製のるつぼに入れ、 SiO_2 ガラス製の容器に装填した。そして、容器内を油拡散ポンプを用いて排気し、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空にした後、 400°C で 1 時間焼成した。

【0080】

（粉碎処理） 得られた焼成物をジルコニア乳鉢を用いて乾式で 5 分間粉碎して試料粉末を得た。

20

【0081】

〔比較例〕

硫酸チタン溶液を用い、アンモニアをアルカリ処理溶液として水酸化物の沈殿を生成させ、かつ、この沈殿物を、大気中、 650°C で 1 時間の条件で焼成処理してアナターゼ型の酸化チタン（従来例に係る光触媒）を得た。

【0082】

〔光触媒作用の評価〕

実施例 1～6 と比較例に係る光触媒の触媒活性評価は、メチレンブルー（MB）水溶液の光ブリーチング法を用いて行った。

【0083】

これは、メチレンブルー水溶液と測定試料（実施例 1～6 と比較例に係る光触媒）を同一容器に入れ、光を照射し、光触媒効果によるメチレンブルーの分解の程度を分光光度計で調べる方法である。

30

【0084】

（メチレンブルー水溶液の調製）

メチレンブルー（関東化学株式会社製、試薬特級）

超純水（比抵抗 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 以上）

上記メチレンブルー 7.48 mg を精秤し、全量をメスフラスコを用いて 1 リットルの超純水に溶解し、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/リットル}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の水溶液を作製した。

【0085】

（光照射）

A 実験装置 装置概略は図 1 に示す。

【0086】

光源：下方照射型 500 W の Xe ランプ

分光光度計：日立製作所製、U4000 分光光度計

B 試料溶液

実施例 1～6 と比較例に係る光触媒（試料） 0.20 g を、メチレンブルー水溶液 200 cm^3 中にマグネチックスターラーを用いてそれぞれ分散させた。

【0087】

各試料をそれぞれ分散させたメチレンブルー水溶液を石英セルに各々採取し、透過スペク

40

50

トルを分光光度計を用いそれぞれ測定した。

【0088】

測定した試料を元に戻し、攪拌と光照射を繰り返し、時間経過毎に、透過スペクトルを測定し、吸光度を求めた。

【0089】

吸光度が1.0から0.1へと変化する時間の逆数によってブリーチングの速さを評価した。

【0090】

尚、実施例5に係る光触媒（試料）を適用した場合の経過時間（照射時間）に対する664nmの吸光度変化は、0時間：1.3869、15分後：0.1731、30分後：0.0464、1時間後：0.0061（図3参照）であった。

【0091】

また、実施例6に係る光触媒（試料）を適用した場合の経過時間（照射時間）に対する664nmの吸光度変化は、0時間：1.4553、30分後：0.5891、60分後：0.3230、90分後：0.1543（図4参照）であった。

【0092】

これ等結果を表1と図2、図3、図4のグラフ図に示す。

【0093】

【表1】

	酸化物半導体Iの種類	酸化物半導体Iの含量 (重量%)	吸光度が1.0から0.1へと ブリーチングするのに要した 時間(分)
実施例1	$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$	32	91
		20	82
		10	74
実施例2	$\text{CaZrO}_{3.6}$	35	105
		20	100
		10	90
実施例3	$\text{SrZrO}_{3.6}$	10	55
実施例4	$\text{SrCeO}_{3.6}$	10	85
実施例5	$\text{SrTiO}_{3.6}$	10	20
実施例6	$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	30	110
比較例	アナターゼ型 TiO_2 のみ	----	148

〔確認〕

表1と図2、図3、図4のグラフ図から理解されるように、実施例1～6に係る光触媒（試料）を使用した場合、比較例に係る光触媒（試料）と比較して吸光度が1.0から0.1へとブリーチングするのに要した時間が短いことから、比較例に比べて実施例1～6に係る光触媒（試料）の触媒活性が優れていることが確認される。

【0094】

【発明の効果】

請求項1～10記載の発明に係る光触媒によれば、

互いに光触媒特性を持ち、かつ、真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベルと価電子帯頂上の電子のエネルギーレベルがそれぞれ異なる酸化物半導体（I）と（II）による接合部を有する酸化物複合体により構成されると共に、少なくとも酸化物半導体（I）が可視光域でも光触媒特性を持つことから、可視光領域で高い触媒機能を発揮させることが可能となるため、環境汚染物質の分解・処理や脱臭、防汚、抗菌、防曇などへの用途に提供できる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～6と比較例に係る光触媒の触媒活性評価を行うための光照射実験装置

における構成説明図。

【図2】光ブリーチング法による照射時間と吸光度との関係を示すグラフ図。

【図3】光ブリーチング法による照射時間と吸光度との関係を示すグラフ図。

【図4】光ブリーチング法による照射時間と吸光度との関係を示すグラフ図。

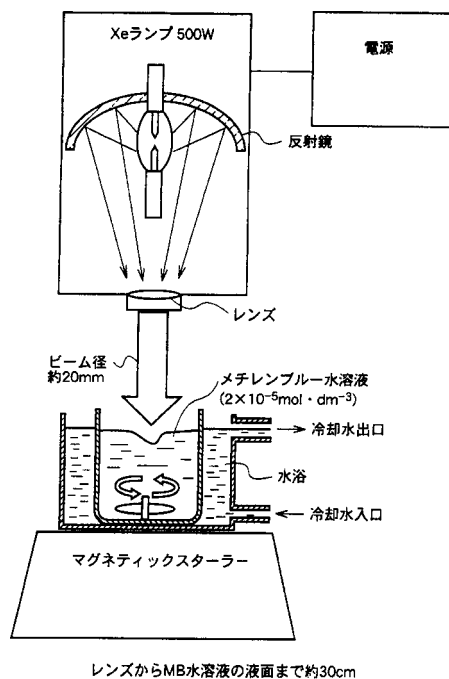
【図5】真空準位を基準としたエネルギーバンド構造における伝導帯底部の電子のエネルギーレベル E_c と価電子帯頂上の電子のエネルギーレベル E_v を示すエネルギーバンド構造図。

【図6】組成式 (IV) $A_{2-X}B_{2+X}O_{7+(X/2)+Y}$ (但し、 $-0.4 < X < +0.6$ 、かつ、 $-0.2 < Y < +0.2$) で表されるパイロクロア型酸化物の単位格子の $1/8$ を示す結晶構造図であり、二重丸で表示した位置が蛍石型構造から見た酸素欠損位置を示す。

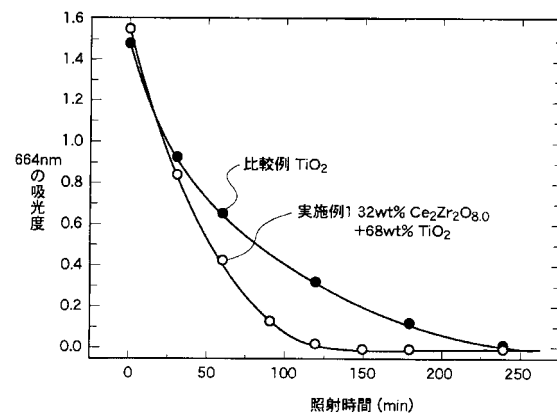
【図7】図7 (A) は本発明に係る光触媒の接合部を介した電子と正孔の流れ機構を模式的に示した概念説明図、図7 (B) は本発明に係る光触媒の接合部におけるエネルギーバンド構造図。

10

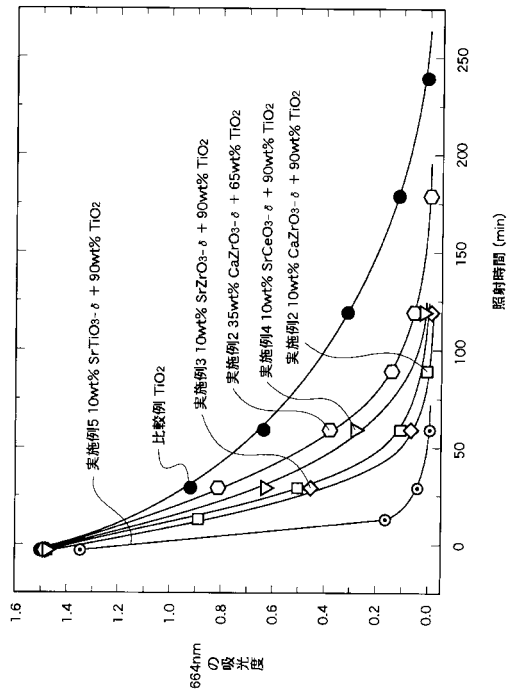
【図1】



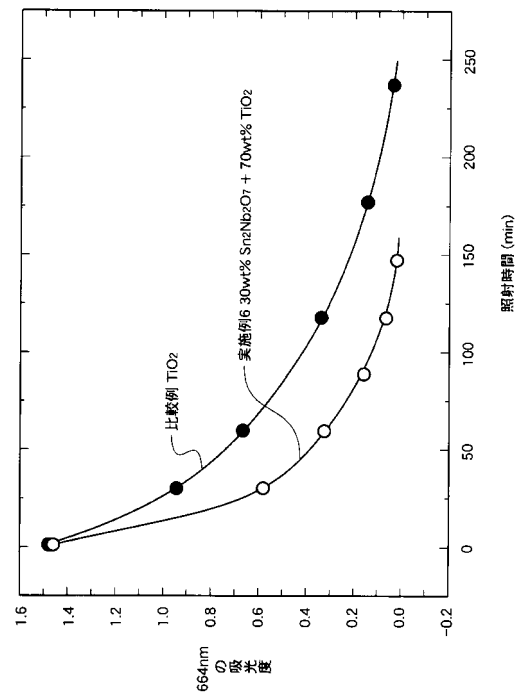
【図2】



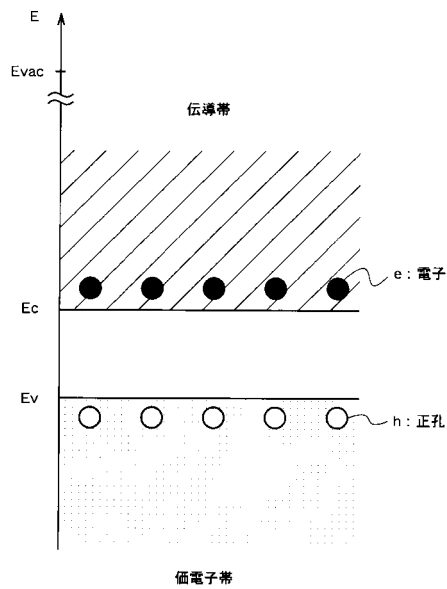
【図 3】



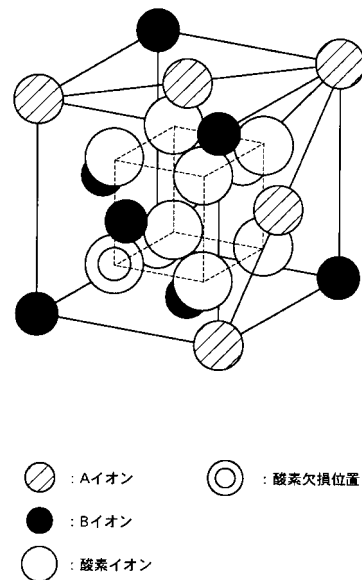
【図 4】



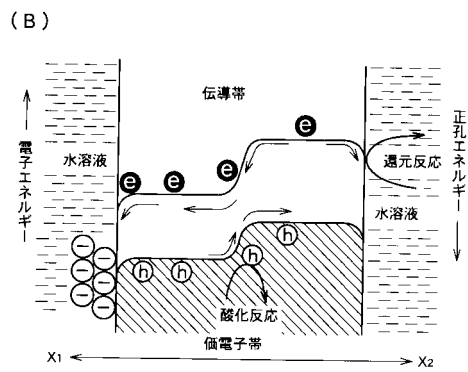
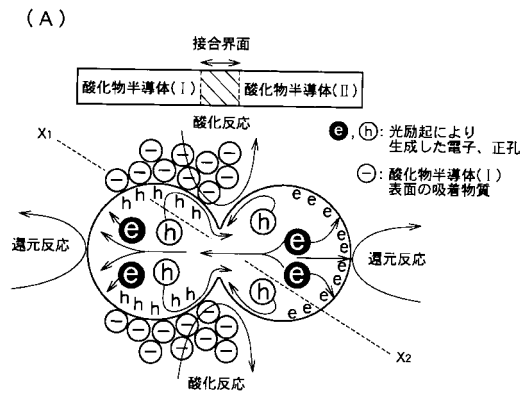
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第98/012048 (WO, A1)

特開2001-079978 (JP, A)

特開2002-234105 (JP, A)

特開平11-276890 (JP, A)

特開2003-033663 (JP, A)

特開2003-047859 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00~38/74

JSTPlus(JDream2)

CAplus(STN)