

(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2015-157282

(P2015-157282A)

(43) 公開日 平成27年9月3日(2015.9.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/14 (2006.01)	B O 1 J 23/14 M	4 G 1 6 9
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 J 35/02 J	
B O 1 J 37/10 (2006.01)	B O 1 J 37/10	
B O 1 J 37/04 (2006.01)	B O 1 J 37/04 1 O 2	
B O 1 J 37/03 (2006.01)	B O 1 J 37/03 A	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-8782 (P2015-8782)
 (22) 出願日 平成27年1月20日 (2015.1.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-10313 (P2014-10313)
 (32) 優先日 平成26年1月23日 (2014.1.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン
2. パイレックス

(出願人による申告) 平成25年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業委託事業、産業技術強化法第19条の適用を受ける特許出願

(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 阿部 英樹
 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 梅澤 直人
 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

最終頁に続く

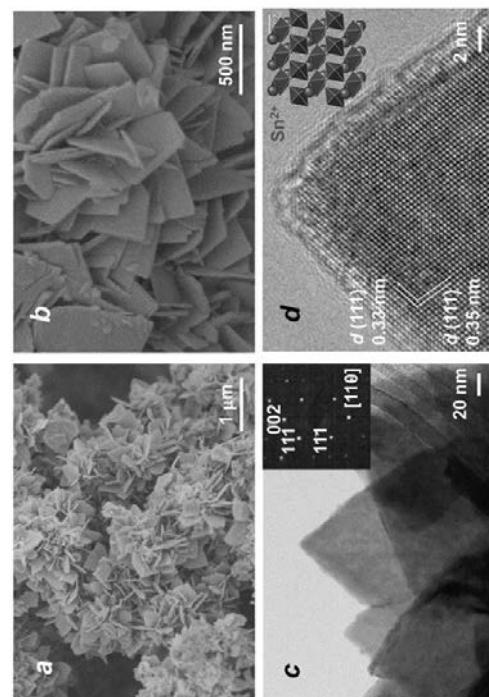
(54) 【発明の名称】 光触媒、その製造方法及び光触媒を用いた水素発生方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、毒性がなく、年生産量も高い材料を主成分とし、可視光照射で水を分解して水素を発生可能な光触媒を提供することを課題とする。

【解決手段】 化学式 Sn_3O_4 で表される結晶であって、前記結晶中に価数の異なる Sn が 2 以上存在する光触媒 11 を用いることにより、前記課題を解決できる。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 Sn_3O_4 で表される結晶であって、前記結晶中に価数の異なる Sn が 2 以上存在することを特徴とする光触媒。

【請求項 2】

2 つの Sn^{2+} と Sn^{4+}O_6 八面体とからなる構造が規則的に配列されていることを特徴とする請求項 1 に記載の光触媒。

【請求項 3】

原料と界面活性剤を水中に分散して、分散液を調製する工程と、
前記分散液中に NaOH 水溶液を加えて、アルカリ性分散液を調製する工程と、
前記アルカリ性分散液を加熱して、光触媒を水熱合成する工程と、を有することを特徴とする光触媒の製造方法。

10

【請求項 4】

前記原料が $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする請求項 3 に記載の光触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記界面活性剤がクエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であることを特徴とする請求項 3 に記載の光触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記水が超純水であることを特徴とする請求項 3 に記載の光触媒の製造方法。

20

【請求項 7】

前記アルカリ性分散液の加熱温度が 150°C 以上 200°C 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の光触媒の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 又は 2 に記載の光触媒を、アルコール水溶液に分散・攪拌する工程と、
 H_2PtCl_6 溶液を加えて、Pt 助触媒を前記光触媒に光析出させる工程と、
Pt 助触媒を光析出させた前記光触媒を分散させたアルコール水溶液に光照射して水素を発生させる工程と、を有することを特徴とする光触媒を用いた水素発生方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、光触媒及び、その製造方法及び光触媒を用いた水素発生方法に関する。特に、毒性がなく、年生産量も高い材料である Sn を主成分とし、可視光照射で水を分解して水素を発生可能な光触媒、その製造方法及び光触媒を用いた水素発生方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、サステナブルなエネルギー・システムに関心が高まっている。このシステムは、安価で、大量にかつ容易に供給可能なエネルギーで駆動されることを要する。水素エネルギーは、水から安価に、大量にかつ容易に供給できる可能性があり、前記システムを駆動可能なエネルギーの一つである（非特許文献 1～5）。水素エネルギーの供給方法の一つに、可視光照射で水を分解して水素を発生可能な光触媒を用いる方法がある。

40

【0003】

このような光触媒としては、Ta, Rh, Ni のいずれかの金属を添加した SrTiO_3 、 $\text{HPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 又は $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ などのニオブ酸化物、 TaON などの遷移金属酸窒化物、 LaTiO_2N などのランタノイド金属酸窒化物などがある。

しかし、Pb は毒性があり、Rh、Nb、Ta、La などは年生産量が少ないので、これら材料はいずれも光触媒としては適当なものではなかった。

【先行技術文献】

【非特許文献】

50

【0004】

【非特許文献1】Tong, H. ; Ouyang, S. ; Bi, Y. ; Umezawa, N. ; Oshikiri, M. ; Ye, J. , Adv. Mater. 2012, 24, 229-251.

【非特許文献2】Hoffmann, M. R. ; Martin, S. T. ; Choi, W. Y. ; Bahnemann, D. W. , Chem. Rev. 1995, 95, 69-96.

【非特許文献3】Osterloh, F. E. , Chem. Mater. 2008, 20, 35-54.

【非特許文献4】Chen, X. B. ; Shen, S. H. ; Guo, L. J. ; Mao, S. S. , Chem. Rev. 2010, 110, 6503-6570. 10

【非特許文献5】Kudo, A. ; Miseki, Y. , Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 253-278.

【非特許文献6】Nature 1967, 215, 955-956.

【非特許文献7】White, T. A. ; Moreno, M. S. and Midgley, P. A. Z. Kristallogr. , 2010, 225, 56-66.

【非特許文献8】Seko, A. ; Togo, A. ; Oba, F. and Tanaka, I. Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 045702.

【非特許文献9】Berengue, O. M. ; Simon, R. A. ; Chiquito, A. J. ; Dalmaschio, C. J. ; Leite, E. R. ; Guerreiro, H. A. and Guimarnes, F. E. G. J. Appl. Phys. , 2010, 107, 033717. 20

【非特許文献10】He, Y. ; Li, D. ; Chen, J. ; Yu, S. ; Xian, J. ; Zheng, X. and Wang P. RSC Adv. , 2014, 4, 1266-1269.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、毒性がなく、年生産量も高い材料を主成分とし、可視光照射で水を分解して水素を発生可能な光触媒を提供することを課題とする。 30

【課題を解決するための手段】

【0006】

以上の事情を鑑みて、材料探索を行い、毒性がなく、年生産量も高い材料であるSn及びその酸化物に着目した。1967年に「Nature」で物質として初めて報告された Sn_3O_4 は、結晶構造（非特許文献6～8）、光電子特性（非特許文献9）、退色特性（非特許文献10）などの材料特性についての報告はあるが、光触媒特性に係る報告はなかった。水熱合成法により、高純度の Sn_3O_4 のナノクリスタルを合成して、光触媒特性を調べた結果、それが可視光照射によりアルコール水溶液から十分な量の水素を発生させることが可能な光触媒であり、サステナブルなエネルギー・システムへの水素エネルギー源に使用できる可能性があることを見出して、本発明を完成した。 40

本発明は、以下の構成を有する。

【0007】

（1）化学式 Sn_3O_4 で表される結晶であって、前記結晶中に価数の異なるSnが2以上存在することを特徴とする光触媒。

（2）2つの Sn^{2+} と Sn^{4+}O_6 八面体とからなる構造が規則的に配列されていることを特徴とする（1）に記載の光触媒。

【0008】

（3）原料と界面活性剤を水中に分散して、分散液を調製する工程と、前記分散液中にNaOH水溶液を加えて、アルカリ性分散液を調製する工程と、前記アルカリ性分散液を加熱して、光触媒を水熱合成する工程と、を有することを特徴とする光触媒の製造方法。 50

(4) 前記原料が $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする (3) に記載の光触媒の製造方法。

(5) 前記界面活性剤がクエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であることを特徴とする (3) に記載の光触媒の製造方法。

【0009】

(6) 前記水が超純水であることを特徴とする (3) に記載の光触媒の製造方法。

(7) 前記アルカリ性分散液の加熱温度が 150°C 以上 200°C 以下であることを特徴とする (3) に記載の光触媒の製造方法。

(8) (1) 又は (2) に記載の光触媒を、アルコール水溶液に分散・攪拌する工程と、 H_2PtCl_6 溶液を加えて、Pt 助触媒 (共触媒ともいう。) を前記光触媒に光析出させる工程と、Pt 助触媒を光析出させた前記光触媒を分散させたアルコール水溶液に光照射して水素を発生させる工程と、を有することを特徴とする光触媒を用いた水素発生方法。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明の光触媒は、化学式 Sn_3O_4 で表される結晶であって、前記結晶中に価数の異なる Sn が 2 以上存在する構成なので、価数の異なる Sn を隣接配置させることができ、可視光を吸収可能なバンドギャップと、バレンスバンドとコンダクションバンドのエネルギー値の間にアルコール水溶液中の H^+ を効率的に H_2 に変える基準電位を存在させることができ、可視光照射でアルコール水溶液から水素を大量に発生可能な光触媒とすることができる。また、毒性がなく、年生産量も高く、低価格な材料である Sn を主成分とするので、安全で、安価で大量供給可能な光触媒を提供できる。

20

【0011】

本発明の光触媒の製造方法は、原料と界面活性剤を水中に分散して、分散液を調製する工程と、前記分散液中に NaOH 水溶液を加えて、アルカリ性分散液を調製する工程と、前記アルカリ性分散液を加熱して、光触媒を水熱合成する工程と、を有する構成なので、毒性がなく、年生産量も高い材料である Sn を主成分とし、可視光を吸収可能なバンドギャップと、バレンスバンドとコンダクションバンドのエネルギー値の間にアルコール水溶液中の H^+ を効率的に H_2 に変える基準電位を存在させることができ、可視光照射でアルコール水溶液から水素を大量に発生可能な光触媒を容易にかつ大量に製造できる。

30

【0012】

本発明の光触媒を用いた水素発生方法は、先に記載の光触媒を、アルコール水溶液に分散・攪拌する工程と、 H_2PtCl_6 溶液を加えて、Pt 助触媒を前記光触媒に光析出させる工程と、Pt 助触媒を光析出させた前記光触媒を分散させたアルコール水溶液に光照射して水素を発生させる工程と、を有する構成なので、可視光照射下においてアルコール水溶液から水素を大量に発生させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】本発明の実施形態である光触媒の一例を示す平面図 (a) 及び側面図 (b) である。

40

【図 2】本発明の実施形態である光触媒の一例を示す構造モデル平面図 (a) 及び構造モデル側面図 (b) である。

【図 3】本発明の実施形態である光触媒である Sn_3O_4 のバンド図である。比較のために、 TiO_2 、 SnO_2 、 SnO のバンド図も示している。

【図 4】光触媒 Sn_3O_4 の顕微鏡観察結果を示す写真である。

【図 5】光触媒 Sn_3O_4 の EDS 測定結果を示すグラフである。

【図 6】光触媒 Sn_3O_4 の pXRD 及び HX-PEs の測定結果を示すグラフである。

【図 7】光触媒 Sn_3O_4 の吸収スペクトルである。

【図 8】光触媒特性測定装置の概略図である。

【図 9】光触媒 Sn_3O_4 の水素発生量の測定結果を示すグラフである。

50

【図 10】光照射前と水素発生実験 96 時間後の光触媒 Sn_3O_4 の p X R D プロファイルである。

【図 11】理論計算による状態密度の結果を示すグラフであり、 Sn^{2+}O (a)、 Sn^{4+}O_2 (b)、光触媒 Sn_3O_4 (c)、光触媒 Sn_3O_4 の Sn^{2+} と Sn^{4+} の状態密度を分解したグラフ (d) である。

【図 12】光触媒 Sn_3O_4 の水素発生量の測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

(光触媒)

まず、本発明の実施形態である光触媒について説明する。

10

図 1 は、本発明の実施形態である光触媒の一例を示す平面図 (a) 及び側面図 (b) である。

図 1 (a)、(b) に示すように、本発明の実施形態である光触媒 11 は、平面視略多角形状の板状体である。板状体は、層状構造で形成されている。各面は高結晶性の {100} 面とされている。

光触媒 11 の径 d_{11} は 100 nm 以上 1 μm 未満とされている。また、厚さ t_{11} は 100 nm 未満とされている。ナノオーダーの大きさの結晶なので、ナノクリスタルである。

【0015】

図 2 は、本発明の実施形態である光触媒の一例を示す構造モデル平面図 (a) 及び構造モデル側面図 (b) である。

20

光触媒 11 は、化学式 Sn_3O_4 で表される結晶である。図 2 に示すように、光触媒 11 は、2 つの Sn^{2+} と Sn^{4+}O_6 八面体 (Octahedra) とからなる構造が規則的に配列されてなり、 $(\text{Sn}^{2+})_2(\text{Sn}^{4+})\text{O}_4$ で表される混合原子価 Sn 酸化物の結晶である。

【0016】

図 3 は、本発明の実施形態である光触媒である Sn_3O_4 のバンド図である。比較のために、 TiO_2 、 SnO_2 、 SnO のバンド図も示している。

図 3 に示すように、本発明の実施形態である光触媒である Sn_3O_4 は、バレンスバンド (valence band) とコンダクションバンド (conduction band) との間のエネルギーギャップ (バンドギャップ) が 2.5 eV であり、両バンドのエネルギー値の間に、 H^+ を H_2 に変える基準電位が存在する。バンドギャップが 2.5 eV であることにより、500 nm 付近より短波長の青色光を吸収して、バレンスバンドの電子をコンダクションバンドに励起することができる。また、両バンドのエネルギー値の間に前記基準電位が存在することにより、励起された電子がアルコール水溶液中の H^+ を還元する事によって効率的に H_2 に変えることができる。

30

【0017】

一方、 TiO_2 では、バンドギャップが 3.4 eV であるので、可視光ではバレンスバンドの電子をコンダクションバンドにほとんど励起することができない。また、電子励起できても、基準電位がバレンスバンドのエネルギー値とほぼ同じ位置なので、エネルギーを放出しても、効率的に、アルコール水溶液中の H^+ を H_2 にほとんど変えることができない。

40

また、 SnO_2 は、 Sn^{4+}O_2 と表されるが、バンドギャップが 3.1 eV であるので、可視光では効率的にバレンスバンドの電子をコンダクションバンドにほとんど励起することができない。また、電子励起できても、基準電位がバレンスバンドのエネルギー値より高い位置なので、エネルギーを放出しても、水分子中の H^+ を H_2 に変えることができない。

また、 SnO は、 Sn^{2+}O と表することもできるが、バレンスバンドの位置が高く、アルコールの酸化に不適切であることから、水分子中の H^+ を H_2 に変えることができない。

50

【0018】

(光触媒の製造方法)

次に、本発明の実施形態である光触媒の製造方法について説明する。

本発明の実施形態である光触媒の製造方法は、分散液調製工程S1と、アルカリ性分散液調製工程S2と、水熱合成工程S3と、を有する。

【0019】

(分散液調製工程S1)

この工程では、原料と界面活性剤を水中に分散して、分散液を調製する。

前記原料として、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を挙げることができる。また、前記界面活性剤として、クエン酸ナトリウム($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を挙げることができる。界面活性剤を添加することにより、原料をより均一に分散できる。

前記水が超純水であることが好ましい。不純物を少なくすることにより、ナノクリスタルの純度を向上させることができる。

【0020】

(アルカリ性分散液調製工程S2)

この工程では、前記分散液中に NaOH 水溶液を加えて、アルカリ性分散液を調製する。この時、 NaOH 濃度を0.2M以下とすることが好ましい。

【0021】

(水熱合成工程S3)

この工程では、前記アルカリ性分散液を加熱して、光触媒を水熱合成する。
前記アルカリ性分散液の加熱温度は、 150°C 以上 200°C 以下であることが好ましく、 170°C 以上 190°C 以下とすることがより好ましい。また、前記加熱温度に5時間以上19時間以下保持することが好ましく、10時間以上14時間以下保持することがより好ましい。これにより、水熱合成によるナノクリスタルの生成効率を向上させることができる。

以上の工程により、本発明の実施形態である光触媒11を容易に、短時間でかつ大量に製造できる。

【0022】

(光触媒を用いた水素発生方法)

次に、本発明の実施形態である光触媒を用いた水素発生方法について説明する。

本発明の実施形態である光触媒の製造方法は、光触媒の分散・攪拌工程S11と、Pt助触媒光析出工程S12と、水素発生工程S13と、を有する。

光触媒の分散・攪拌工程S11では、光触媒11をアルコール水溶液に分散・攪拌する。アルコールとしては、メタノール、エタノール等を挙げることができる。

Pt助触媒光析出工程S12では、 H_2PtCl_6 溶液を加えて、Pt助触媒を前記光触媒に光析出させる。Ptは粒子状の光触媒の表面にアイランド状に形成される。

水素発生工程S13では、Pt助触媒を光析出させた前記光触媒を分散させたアルコール水溶液に照射して水素を発生させる。Pt助触媒を光析出させた前記光触媒を分散させたアルコール水溶液は懸濁液状又はコロイド状とされている。

以上の構成を有することにより、可視光照射でアルコール水溶液から水素を大量に発生させることができる。

【0023】

本発明の実施形態である光触媒11は、 Sn_3O_4 で表される結晶であって、前記結晶中に価数の異なるSnが2以上存在する構成なので、価数の異なるSnを隣接配置させることができ、可視光を吸収可能なバンドギャップと、バレンスバンドとコンダクションバンドのエネルギー値の間にアルコール水溶液中の H^+ を効率的に H_2 に変える基準電位を存在させることができ、可視光照射でアルコール水溶液から水素を大量に発生可能な光触媒とすることができる。また、毒性がなく、年生産量も高く、低価格な材料であるSnを主成分とするので、安全で、安価で大量供給可能な光触媒を提供できる。

【0024】

本発明の実施形態である光触媒 11 は、2つの Sn^{2+} と Sn^{4+}O_6 八面体とからなる構造が規則的に配列されている構成なので、価数の異なる Sn を隣接配置させることができ、可視光を吸収可能なバンドギャップと、バレンスバンドとコンダクションバンドのエネルギー値の間にアルコール水溶液中の H^+ を効率的に H_2 に変える基準電位を存在させることができ、可視光照射でアルコール水溶液から水素を大量に発生可能な光触媒とすることができる。

【0025】

本発明の実施形態である光触媒 11 の製造方法は、原料と界面活性剤を水中に分散して、分散液を調製する工程と、前記分散液中に NaOH 水溶液を加えて、アルカリ性分散液を調製する工程と、前記アルカリ性分散液を加熱して、光触媒を水熱合成する工程と、を有する構成なので、毒性がなく、年生産量も高い材料である Sn を主成分とし、可視光を吸収可能なバンドギャップと、バレンスバンドとコンダクションバンドのエネルギー値の間にアルコール水溶液中の H^+ を効率的に H_2 に変える基準電位を存在させることができ、可視光照射でアルコール水溶液から水素を大量に発生可能な光触媒を容易にかつ大量に製造できる。

10

【0026】

本発明の実施形態である光触媒 11 の製造方法は、原料と界面活性剤を水中に分散して、分散液を調製する工程と、前記分散液中に NaOH 水溶液を加えて、アルカリ性分散液を調製する工程と、前記アルカリ性分散液を加熱して、光触媒を水熱合成する工程と、を有する構成なので、毒性がなく、年生産量も高い材料である Sn を主成分とし、可視光照射でアルコール水溶液から水素を発生可能な光触媒を容易にかつ大量に製造できる。

20

【0027】

本発明の実施形態である光触媒 11 の製造方法は、前記原料が $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ である構成なので、毒性がなく、年生産量も高く、低価格な材料である Sn を主成分とし、安全で、安価で大量供給可能な光触媒を効率よく製造できる。

【0028】

本発明の実施形態である光触媒 11 の製造方法は、前記界面活性剤がクエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) である構成なので、毒性がなく、年生産量も高く、低価格な材料である Sn を主成分とし、安全で、安価で大量供給可能な光触媒を効率よく製造できる。

30

【0029】

本発明の実施形態である光触媒 11 の製造方法は、前記水が超純水である構成なので、毒性がなく、年生産量も高く、低価格な材料である Sn を主成分とし、安全で、安価で大量供給可能な光触媒を高純度で製造できる。

【0030】

本発明の実施形態である光触媒 11 の製造方法は、前記アルカリ性分散液の加熱温度が 150°C 以上 200°C 以下である構成なので、毒性がなく、年生産量も高く、低価格な材料である Sn を主成分とし、安全で、安価で大量供給可能な光触媒を効率よく製造できる。

40

【0031】

本発明の実施形態である光触媒を用いた水素発生方法は、光触媒 11 を、アルコール水溶液に分散・攪拌する工程 S11 と、 H_2PtCl_6 溶液を加えて、Pt 助触媒を光触媒に光析出させる工程 S12 と、Pt 助触媒を光析出させた光触媒を分散させたアルコール水溶液に光照射して水素を発生させる工程 S13 と、を有する構成なので、可視光照射でアルコール水溶液から水素を大量に発生させることができる。

【0032】

本発明の実施形態である光触媒、その製造方法及び光触媒を用いた水素発生方法は、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。

50

【実施例】

【0033】

(実施例1)

(光触媒 Sn_3O_4 の水熱合成)

まず、原料として $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.90g、4.0mmol)、界面活性剤としてクエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (0.294g、1.0mmol) を用意し、これらを超純水 (Milli-Q water) 10ml 中に分散してから、攪拌して、均一分散させて、分散液を調製した。

【0034】

次に、前記分散液中に 0.2M の NaOH 水溶液 10ml を加えて攪拌して、アルカリ性分散液を調製した。

10

【0035】

次に、アルカリ性分散液を 40ml テフロン裏地付きステンレス鋼製の加圧滅菌器 (オートクレーブ) に移した。

次に、オートクレーブを電気炉内で、180℃で12時間、加熱してから、室温に戻した。

次に、遠心分離により沈殿物を得た後、この沈殿物を超純水 (Milli-Q water) とアセトンで数回洗浄した。

以上の工程により、光触媒 Sn_3O_4 (実施例1試料) を得た。

【0036】

20

(比較例1、2)

比較例1試料として、 SnO を用意した。

また、比較例2試料として、 SnO_2 を用意した。

【0037】

(光触媒 Sn_3O_4 のキャラクタリゼーション)

まず、SEM (Scanning electron microscope、Hitachi 製) 及び TEM (Transmission electron microscope、JEOL 2100-F) により、光触媒 Sn_3O_4 (実施例1試料) を顕微鏡観察した。

SEM には FIB (Focused ion beam、SII Nano technology Inc. 製) を備えたものを用い、TEM には EDS (Energy-dispersive spectroscopy) を備えたものを用いた。

30

TEM 試料は銅メッシュに光触媒 Sn_3O_4 (実施例1試料) を含むメタノール懸濁液を垂らしてから、乾燥させて、調製した。

【0038】

図4は、光触媒 Sn_3O_4 の顕微鏡観察結果を示す写真であり、SEM像(a)、拡大SEM像(b)、TEM像(c)、SAEDパターン(c挿入写真)、拡大TEM像(d)、構造モデル(d挿入図)である。

図4(a)、(b)に示すように、平面視略多角形状の板状の材料が複数得られた。およそ100nm以上1μm未満の大きさであった。

40

【0039】

図4(c挿入写真)は、図4(c)の中心の材料片にビームを照射して得られた制限視野電子回折 (Selected-area electron diffraction: SAED) パターンであり、111、002、[110]のパターンが得られた。

図4(d)に示すように、規則正しく配列された結晶構造を観察できた。この結晶構造から、d(111)が0.33nm又は0.35nmであることが分かった。これから、構造モデル(図4d挿入図)が得られた。

【0040】

次に、TEMに備えたEDSにより、EDS測定を行った。

図5は、光触媒 Sn_3O_4 のEDS測定結果を示すグラフである。これから、Sn:O

50

= 3 : 4であることが判明した。

【0041】

次に、p X R D及びH X - P E Sを測定した。

図6は、光触媒 Sn_3O_4 のp X R D及びH X - P E Sの測定結果を示すグラフであって、p X R D測定結果を示すグラフ (a) 及びH X - P E S測定結果を示すグラフ (b) である。図6の (a) では公知のp X R Dパターン (計算値)、(b) では SnO 、 SnO_2 の測定結果を合わせて示している。

図6 (a) に示すように、p X R Dパターンのピーク位置はp X R Dパターン (計算値) にほぼ一致した。

また、図6 (b) に示すように、 Sn 酸化物では Sn のd軌道の結合エネルギー値はほぼ同一であったが、 SnO のd軌道のエネルギー値は低エネルギー側にシフトした。

10

【0042】

次に、吸収スペクトルを測定した。

図7は、光触媒 Sn_3O_4 の吸収スペクトルである。比較のために、 SnO_2 、 SnO の吸収スペクトルも示している。また、挿入図では、光触媒 Sn_3O_4 及び SnO_2 について横軸をエネルギーとしたスペクトルを示した。

光触媒 Sn_3O_4 は390nm付近に吸収ピークを有し、510nm付近まですそ野が広がる吸収が見られた。実際、光触媒 Sn_3O_4 はオレンジ色であり、青色光が吸収されている。

一方、 SnO_2 は360nm以下に吸収ピークを有し、400nm以上の可視光はほとんど吸収しなかった。また、 SnO は紫外から可視光全域にわたり、均一な吸収が見られたが、吸収強度は光触媒 Sn_3O_4 の吸収強度に比較して低かった。

20

【0043】

(光触媒 Sn_3O_4 の光触媒特性評価1)

次に、光触媒 Sn_3O_4 を用いて、メタノール水溶液中の水素イオンを還元して、 H_2 を発生させ、その H_2 発生量を測定することにより、光触媒特性評価を行った。

図8は、光触媒特性測定装置の概略図である。

図8に示すように、この装置は、光触媒を分散させた水を貯蔵したパイレックスセルと、前記容器の一側面側に配置したキセノンランプと、このキセノンランプと前記容器との間に配置した光フィルターと、前記パイレックスセルに配管を通じて接続されたロータリーポンプと、前記パイレックスセルに別の配管を通じて接続されたガスクロマトグラフと、を有して構成されている。

30

【0044】

装置の内部は、ガスクローズド循環システムとされており、パイレックスセルの内部をロータリーポンプで減圧することができるとともに、パイレックスセル内で発生させた水素量をガスクロマトグラフで測定可能とされている。

また、キセノンランプから放出し、光フィルターで400nm超とした可視光をパイレックスセル内のメタノール水中の光触媒に照射して、光触媒の表面でメタノール水中の水素イオンを還元して、水素を発生させることが可能とされている。

【0045】

40

具体的には、まず、光触媒 Sn_3O_4 (0.3g) を、所定量の H_2PtCl_6 溶液とともに、所定量のパイレックスセル中の CH_3OH 水溶液 (蒸留水220mL + CH_3OH 50mL) に加えたのち、磁気攪拌子で攪拌した。

次に、Xeアークランプ光源 (300W: フィルター無し) を用い、上記の水溶液を光照射することによって、光触媒 Sn_3O_4 表面にPt助触媒0.5wt%を光析出 (photo-deposited) させた。Pt助触媒光析出後、L42カットオフフィルター ($\lambda > 400\text{nm}$) を装着したXeアークランプ光源による可視光照射を行い、水溶液から発生する H_2 の量を時間の関数として測定した。

H_2 発生量の測定は、熱伝導検出器 (Thermal conductivity detector: TCD) を装着したガスクロマトグラフ (GC-8A、Shimadzu)

50

u 製) を用いて行った。

【0046】

図9は、光触媒 Sn_3O_4 の水素発生量の測定結果を示すグラフである。

24時間光照射を続けてから、光照射を止めて、ロータリーポンプで容器内を減圧するステップを4回繰り返し、その間の水素発生量を測定した結果である。

光触媒 Sn_3O_4 では、光照射を続けると初期はかなり高い割合で水素を発生し、10時間以後は、96時間になるまでほぼ一定の割合となった。

一方、 SnO_2 及び SnO では、ほとんど水素を発生させることはできなかった。

【0047】

次に、光照射96時間後の光触媒 Sn_3O_4 の p XRD プロファイルを測定した。

図10は、光照射前と水素発生実験96時間後の光触媒 Sn_3O_4 の p XRD プロファイルである。棒グラフはデータベースから取得した XRD のピーク位置と強度を表す。光照射前の光触媒 Sn_3O_4 の p XRD プロファイル及び公知の p XRD パターン (計算値) も合わせて示している。

光照射の前後で光触媒 Sn_3O_4 の p XRD プロファイルはほとんど変化しなかった。

【0048】

(理論計算)

次に、仕事関数とバンドギャップに基づく理論計算を行った。

図11は、理論計算による状態密度の結果を示すグラフであり、 Sn^{2+}O (a)、 Sn^{4+}O_2 (b)、光触媒 Sn_3O_4 (c)、光触媒 Sn_3O_4 の Sn^{2+} と Sn^{4+} の状態密度を分解したグラフ (d) である。

図11 (c)、(d) に示すように、 Sn_3O_4 では、 -2 eV 以下の酸素の p 軌道に起因するバレンスバンドと、 2 eV 以上のスズの sp 軌道に起因するコンダクションバンドとの間、 $-2\sim 0\text{ eV}$ に別の占有バンドが存在する。このバンドは、 Sn^{2+} と Sn^{4+} の共存に起因しており、バレンスバンドの最上位を形成する。この最高被占バンドからコンダクションバンドまでがバンドギャップとなり、可視光の光子を吸収して、バレンスバンドの電子をコンダクションバンドに励起させることができる。また、水を還元して水素を発生させる基準電位をバレンスバンドとコンダクションバンドの間に有するバンド構造を形成する。

【0049】

一方、図11 (a) に示すように、 Sn^{2+}O では、複数のエネルギー帯が広く存在し、バンドギャップが大変小さい。

また、図11 (b) に示すように、 Sn^{4+}O_2 では、コンダクションバンドの密度が大変小さい。

【0050】

(光触媒 Sn_3O_4 の光触媒特性評価2)

次に、光触媒 Sn_3O_4 を用いて、メタノール水溶液の代わりにエタノール水溶液を用いた他は「光触媒 Sn_3O_4 の光触媒特性評価1」と同様にして、アルコール水溶液中の水素イオンを還元して、 H_2 を発生させ、その H_2 発生量を測定することにより、光触媒特性評価を行った。

【0051】

具体的には、まず、光触媒 Sn_3O_4 (0.3 g) を、パイレックスセル内の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液 (蒸留水 220 mL + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 50 mL) 内に分散し、磁気攪拌子で攪拌した。

次に、反応液中に所定量の H_2PtCl_6 溶液を加えて、Pt 助触媒 $0.5\text{ wt}\%$ を、光触媒 Sn_3O_4 に光析出 (photo-deposited) させた。

次に、光照射して水素を発生させ、水素発生量を測定した。

【0052】

図12は、光触媒 Sn_3O_4 の水素発生量の測定結果を示すグラフである。

6時間光照射を続けて、その間の水素発生量を1時間ごとに測定した。

6 時間後、光照射を止めて、ロータリーポンプで容器内を減圧した。

図 1 2 には、「光触媒 Sn_3O_4 の光触媒特性評価 1」のメタノール水溶液の結果も合わせて示した。メタノール水溶液を用いた場合に比べて、エタノール水溶液を用いた場合の方が、一定時間当たりの水素発生量（水素発生効率）はわずかに低下したが、ほぼ同様の効率が得られた。

本光触媒では、バレンスバンドとコンダクションバンドとの間に Sn^{2+} と Sn^{4+} の共存に起因する被占有 Sn バンドが形成され、このバンドからコンダクションバンドとのバンドギャップで可視光のフォトンを吸収して、メタノール水溶液を用いた場合でもエタノール水溶液を用いた場合でも、被占有 Sn バンドの電子をほぼ同様の割合でコンダクションバンドに励起でき、この励起電子により H^+ を還元してほぼ同じ割合で水素を発生させることができた と推察した。

10

【0053】

なお、溶液中のアルコールが消費された時点で光触媒反応が止まったこと、及び、水を分解しているのであれば水素：酸素が 2：1 で出るはずだが、本反応では水素しかでなかったことから、本実験結果は水分解に関するものではなく、「アルコール水溶液からの水素発生」と位置づけるべきと考察した。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明の光触媒は、毒性がなく、年生産量も高い材料である Sn を主成分とし、可視光照射でアルコール水溶液から水素を発生可能な光触媒に関するものであり、この光触媒に可視光照射するだけで、アルコール水溶液から容易にかつ大量に水素を発生させることができ、水素エネルギーを安定供給できるので、サステナブルなエネルギー・システムに実用化できる可能性があり、水素エネルギー製造産業及び水素エネルギーを利用した装置・機器産業等において利用可能性がある。

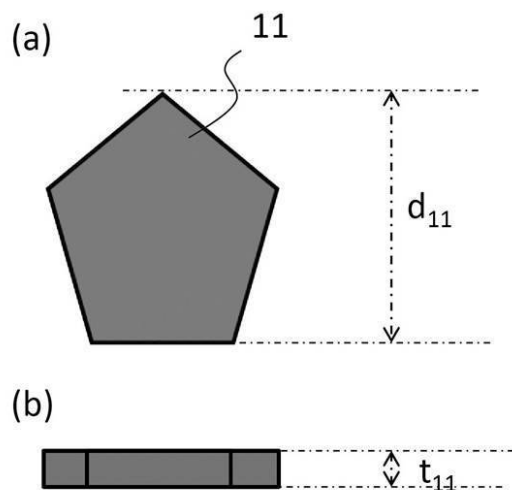
20

【符号の説明】

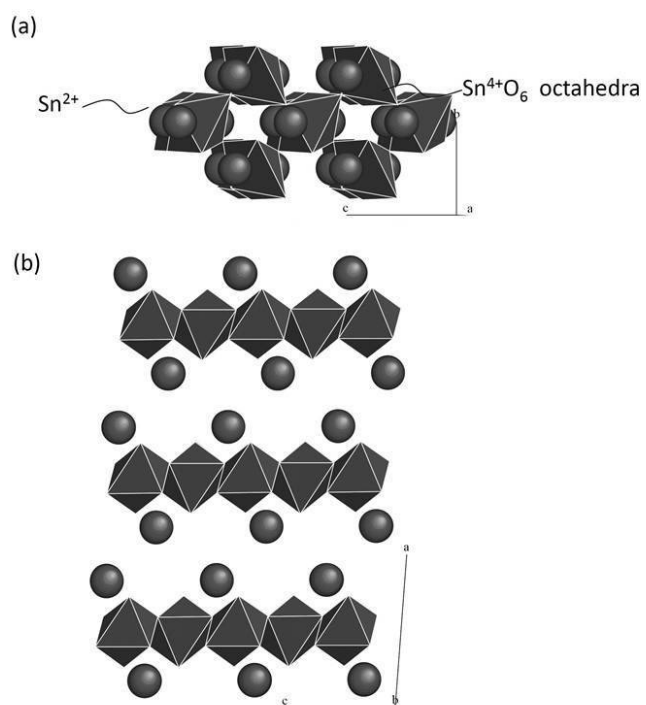
【0055】

1 1 … 光触媒、 d_{11} … 径、 t_{11} … 厚さ。

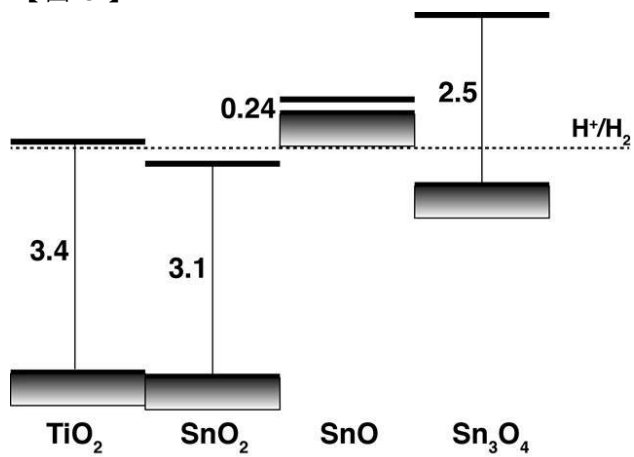
【図 1】



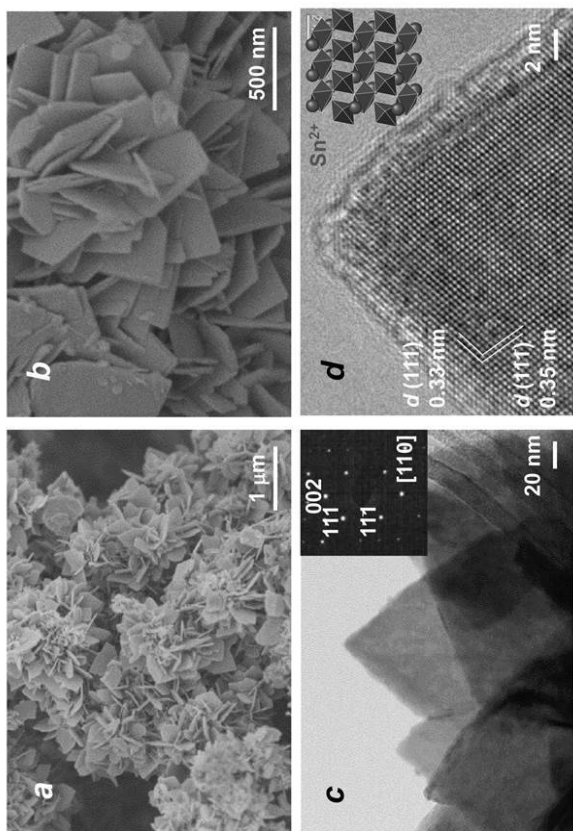
【図 2】



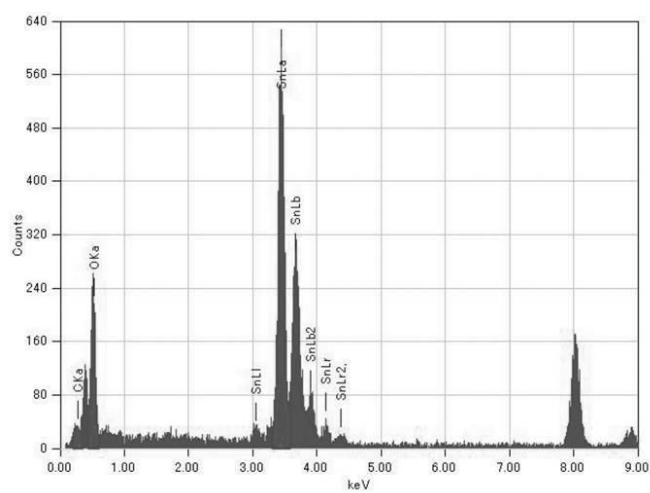
【図 3】



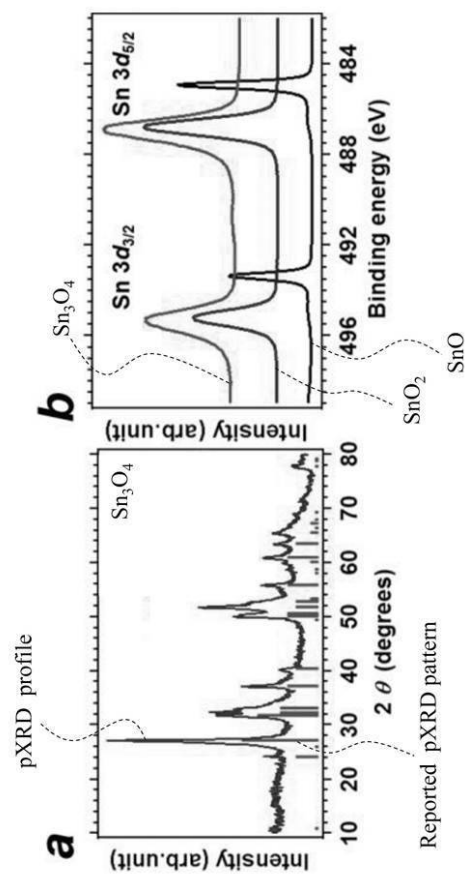
【 図 4 】



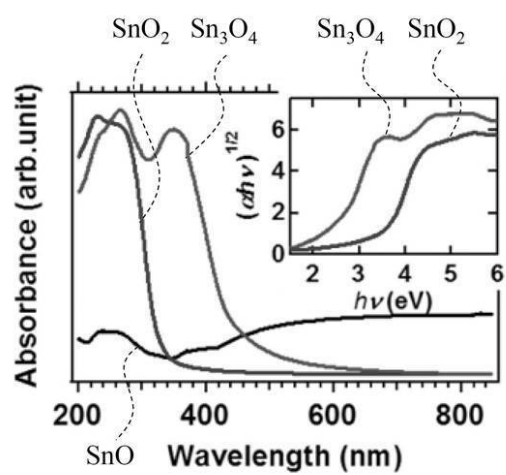
【 図 5 】



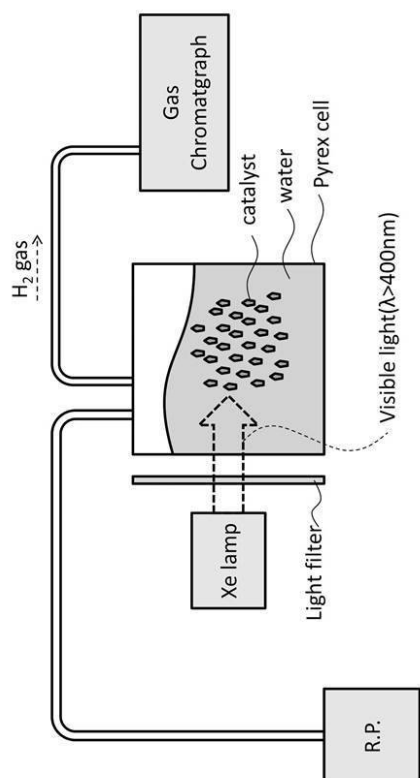
【 図 6 】



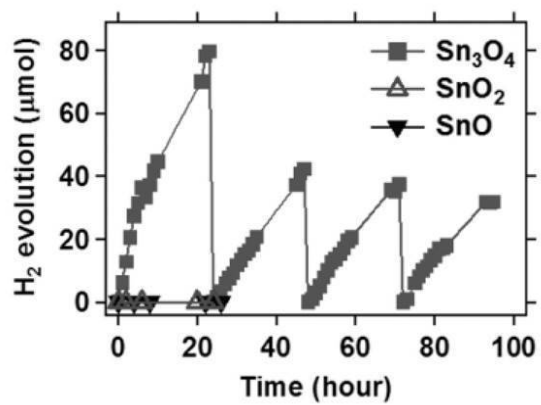
【 図 7 】



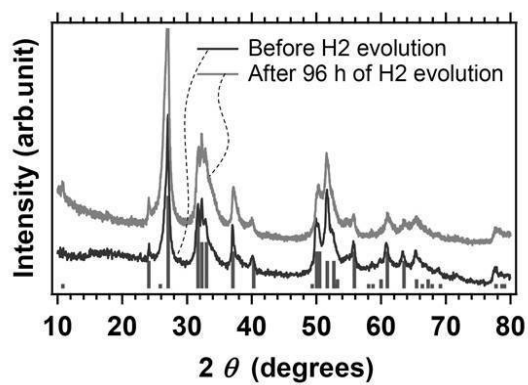
【 図 8 】



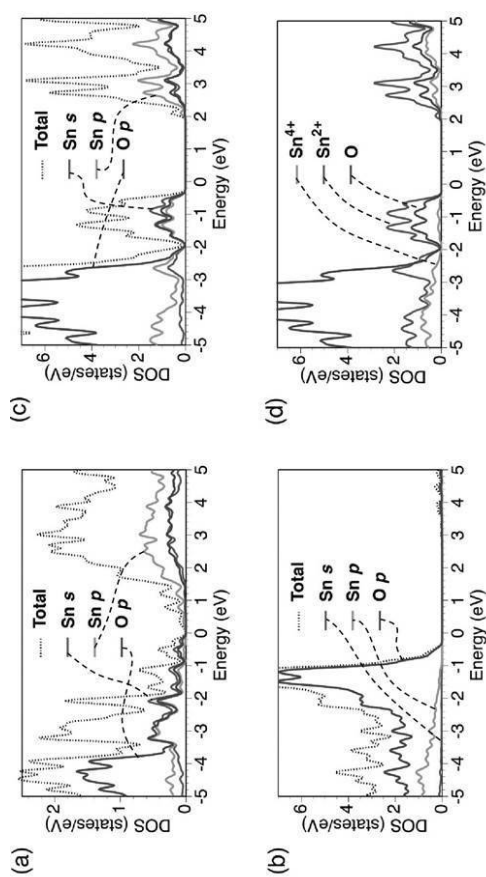
【 図 9 】



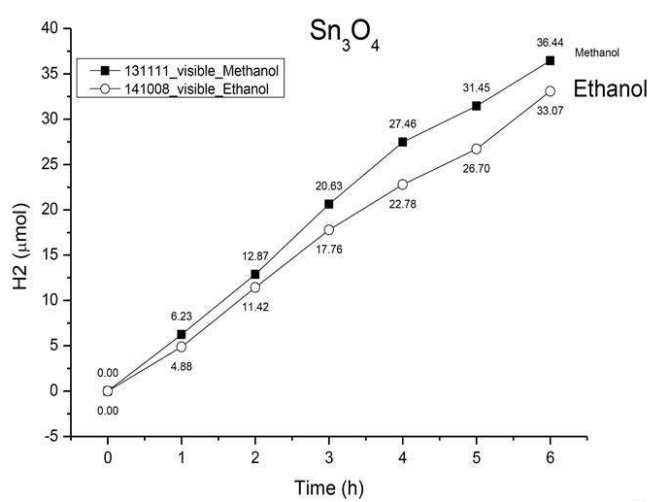
【 図 10 】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 37/34 (2006.01)	B 0 1 J 37/34	
C 0 1 B 3/04 (2006.01)	C 0 1 B 3/04	Z
B 0 1 J 23/62 (2006.01)	B 0 1 J 23/62	M

F ターム (参考) 4G169 AA02 AA08 AA09 BA21C BA26C BA36A BA47C BA48A BB04A BB04B
BB05C BB08C BB19C BC02C BC22A BC22B BC75A BC75B BD12C BE08C
BE46C BE48C CB81 DA05 EC22X EC22Y EC28 FA01 FB04 FB08
FB10 FB27 FB29 FB58 FC02 FC03 FC04 FC07 FC08 FC09
FC10 HA01 HB06 HC02 HC29 HD03 HE20