

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5582522号
(P5582522)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl.		F I	
B O 1 J 35/02	(2006.01)	B O 1 J 35/02	J
B O 1 J 37/08	(2006.01)	B O 1 J 37/08	
B O 1 J 37/18	(2006.01)	B O 1 J 37/18	
B O 1 J 23/30	(2006.01)	B O 1 J 23/30	Z

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2009-143575 (P2009-143575)	(73) 特許権者	504133110 国立大学法人電気通信大学 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1
(22) 出願日	平成21年6月16日(2009.6.16)	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(65) 公開番号	特開2011-506 (P2011-506A)	(72) 発明者	田中 勝己 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
(43) 公開日	平成23年1月6日(2011.1.6)	(72) 発明者	チュウ チャオキョン 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
審査請求日	平成24年5月18日(2012.5.18)	(72) 発明者	太田 淳 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

M1を、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、およびバリウム(Ba)のいずれか一つを含む+2価の元素とし、M2を、タングステン(W)およびモリブデン(Mo)のうちのいずれか一つを含む+6価の元素としたとき、一般式M1M2O₄で表される化合物を有し、

酸素欠陥のため、M2の一部が(+4)の価数になっていることを特徴とする光触媒材料。

【請求項2】

量子収率F(%)を

【数1】

$$F = \frac{n_d}{N_p} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

で表したとき、

波長が460nm~490nmの可視光の照射により、メチレンブルー試薬の分解に対

して、0.01%以上の量子収率が得られることを特徴とする請求項1に記載の光触媒材料：

ここで、 N_p (個)は、前記可視光に含まれる光子の数であり、 n_d (個)は、前記メチレンブルー試薬の分解された分子数である。

【請求項3】

M1は、カルシウム(Ca)であり、M2は、タングステン(W)であることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒材料。

【請求項4】

光触媒材料の製造方法であって、

(1) $M_1M_2O_4$ 試料を準備するステップであって、M1は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、およびバリウム(Ba)のいずれか一つを含み、M2は、タングステン(W)およびモリブデン(Mo)のうちのいずれか一つを含むステップと、

(2) 前記試料を、還元性雰囲気下、1100以上の加熱温度で6時間以上、加熱するステップと、

を有する光触媒材料の製造方法。

【請求項5】

前記還元性雰囲気は、水素(H_2)を含む雰囲気であることを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】

前記加熱温度は、1100～1200の範囲であることを特徴とする請求項4または5に記載の製造方法。

【請求項7】

前記加熱するステップは、12時間以上行われることを特徴とする請求項4乃至6のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項8】

量子収率F(%)を

【数2】

$$F = \frac{n_d}{N_p} \times 100$$

式(2)

30

で表したとき、

波長が460nm～490nmの可視光の照射により、メチレンブルー試薬の分解に対して、0.01%以上の量子収率が得られることを特徴とする請求項4乃至7のいずれか一つに記載の製造方法：

ここで、 N_p (個)は、前記可視光に含まれる光子の数であり、 n_d (個)は、前記メチレンブルー試薬の分解された分子数である。

【請求項9】

M1は、カルシウム(Ca)であり、M2は、タングステン(W)であることを特徴とする請求項4乃至8のいずれか一つに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光触媒に関し、特に、可視光で作動する光触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

50

現在、地球上では、二酸化炭素やメタンなどの温室効果ガスの増加に伴う温暖化や、窒素酸化物による酸性雨、ハロンなどのフロンガスによるオゾンホール拡大など、様々な有害化学物質による環境汚染が進んでおり、大きな問題となっている。特に有機物は、このような有害化学物質のうちの多くの割合を占め、有機物の浄化が大きな課題となっている。

【0003】

そこで、このような有機物を、光触媒を使用して分解することが検討されている。光触媒は、バンドギャップエネルギーを超える光エネルギーを吸収した際に、励起電子（価電子帯から伝導帯に励起した電子）、およびこの電子に対応する正孔を生成する。従って、この励起電子および/または正孔で有機物を還元/酸化することにより、有機物を分解することができる。

10

【0004】

このような光触媒の代表的な例は、二酸化チタン（ TiO_2 ）であり、この材料は、波長が約380nm～約390nm以下の光を吸収して、光触媒特性を示すことが知られている（例えば、非特許文献1）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】「可視光応答型光触媒開発の最前線」、発行所NTS、2002年

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

二酸化チタン（ TiO_2 ）は、約3.2eVのバンドギャップエネルギーを有し、このエネルギーは、光の波長に換算すると、約387nmに相当する。これは、二酸化チタン（ TiO_2 ）は、波長が約387nm以下の光を照射しなければ、光触媒として作用しないことを意味する。

【0007】

この波長は、紫外線領域に近く、可視光領域（約360nm～約830nm）では、極低波長側に属する。従って、二酸化チタン（ TiO_2 ）からなる光触媒を使用して、有機物を分解する場合、可視光では、有機物の分解効率が極めて悪くなる。このため、二酸化チタン（ TiO_2 ）からなる光触媒を使用して有機物を分解する場合、通常は、紫外線が利用される場合が多い。

30

【0008】

しかしながら、紫外線を使用する方法では、可視光を使用する方法に比べて、煩雑な操作が必要となり、装置が複雑化し、有機物の分解処理コストが上昇するという問題がある。また、紫外線の使用は、安全面でも問題がある。

【0009】

従って、可視光領域の光を使用して、効率的に有機物を分解することの可能な光触媒が要望されている。

【0010】

40

本発明は、このような問題に鑑みなされたものであり、本発明では、可視光領域においても、効率的に有機物の分解を行うことが可能な光触媒材料、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明では、

M1を、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、およびバリウム（Ba）のいずれか一つを含む元素とし、M2を、タングステン（W）およびモリブデン（Mo）のいずれか一つを含む元素としたとき、 $M_1M_2O_4$ で表される化合物を有し、

M2の一部が（+4）の価数になっていることを特徴とする光触媒材料が提供される。

50

【 0 0 1 2 】

ここで、本発明による光触媒材料では、量子収率 F (%) を

【 0 0 1 3 】

【 数 1 】

$$F = \frac{n_d}{N_p} \times 100$$

式(1)

10

で表したとき、

波長が 460 nm ~ 490 nm の可視光の照射により、メチレンブルー試薬の分解に対して、0.01% 以上の量子収率が得られても良い：

ここで、 N_p (個) は、前記可視光に含まれる光子の数であり、 n_d (個) は、前記メチレンブルー試薬の分解された分子数である。

【 0 0 1 4 】

また、本発明において、 M_1 は、カルシウム (Ca) であり、 M_2 は、タングステン (W) であっても良い。

【 0 0 1 5 】

20

さらに、本発明では、光触媒材料の製造方法であって、

(1) $M_1 M_2 O_4$ 試料を準備するステップであって、 M_1 は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、およびバリウム (Ba) のいずれか一つを含み、 M_2 は、タングステン (W) およびモリブデン (Mo) のうちのいずれか一つを含むステップと、

(2) 前記試料を、還元性雰囲気下、1100 以上の加熱温度で6時間以上、加熱するステップと、

を有する光触媒材料の製造方法が提供される。

【 0 0 1 6 】

ここで、前記還元性雰囲気は、水素 (H_2) を含む雰囲気であっても良い。

【 0 0 1 7 】

30

また、本発明による製造方法において、前記加熱温度は、1100 ~ 1200 の範囲であっても良い。

【 0 0 1 8 】

また、本発明による製造方法において、前記加熱するステップは、12時間以上行われても良い。

【 0 0 1 9 】

また、本発明による製造方法において、量子収率 F (%) を

【 0 0 2 0 】

【 数 2 】

40

$$F = \frac{n_d}{N_p} \times 100$$

式(2)

で表したとき、

波長が 460 nm ~ 490 nm の可視光の照射により、メチレンブルー試薬の分解に対して、0.01% 以上の量子収率が得られても良い：

ここで、 N_p (個) は、前記可視光に含まれる光子の数であり、 n_d (個) は、前記メチ

50

レンブルー試薬の分解された分子数である。

【0021】

また、本発明による製造方法において、M1は、カルシウム(Ca)であり、M2は、タングステン(W)であっても良い。

【発明の効果】

【0022】

本発明では、可視光領域においても、効率的に有機物の分解を行うことが可能な光触媒材料、およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明による光触媒材料の製造方法のフローの一例を概略的に示した図である。

【図2】実施例1に係るサンプルのタングステン(W)に関するXPS測定結果である。

【図3】実施例2に係るサンプルのタングステン(W)に関するXPS測定結果である。

【図4】比較例1に係るサンプルのタングステン(W)に関するXPS測定結果である。

【図5】比較例2に係るサンプルのタングステン(W)に関するXPS測定結果である。

【図6】比較例3に係るサンプルのタングステン(W)に関するXPS測定結果である。

【図7】比較例4に係るサンプルのタングステン(W)に関するXPS測定結果である。

【図8】メチレンブルー試薬の吸収スペクトルの一例を示した図である。

【図9】サンプルの光触媒特性を評価するための試験装置を概略的に示した図である。

【図10】Hg-Xe光源から放射される光のスペクトルを示した図である。

【図11】サンプルの光触媒特性を評価するための別の試験装置を概略的に示した図である。

【図12】青色発光ダイオード光源から放射される光のスペクトルを示した図である。

【図13】図9に示した試験装置を用いた際の、各サンプルの有機物の分解試験結果である。

【図14】図11に示した試験装置を用いた際の、各サンプルの有機物の分解試験結果である。

【図15】メチレンブルー試薬の濃度Mと吸光度Aの関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明について、詳しく説明する。

【0025】

前述のように、光触媒の代表的な材料である二酸化チタン(TiO_2)は、紫外線領域に近い波長(約380nm~約390nm以下)の光でなければ、光触媒特性を発揮しない。従って、通常の場合、二酸化チタン(TiO_2)に照射される励起光線には、紫外線が使用される。しかしながら、このような紫外線領域の光を使用する方法では、可視光を使用する方法に比べて、煩雑な操作が必要となり、装置が複雑化し、有機物の分解処理コストが上昇するという問題がある。また、紫外線の使用は、安全面でも問題がある。

【0026】

このような問題に鑑み、本願発明者らは、可視光領域(波長約360nm~約830nm)、特に波長が400nm~490nm程度の光においても、効率的に有機物を分解することの可能な、二酸化チタン(TiO_2)に代わり得る光触媒について、鋭意研究開発を進めてきた。

【0027】

そして、本願発明者らは、M1を、+2価の金属元素とし、M2を、+6価の金属元素としたとき、一般式が $M_1M_2O_4$ で表される一部の化合物において、酸素欠陥を導入することにより、可視光領域の光、特に波長が400nm~490nm程度の光でも、光触媒特性が発現されることを見出した。

【0028】

従って、本発明では、第1の態様として、

10

20

30

40

50

M1を、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、およびバリウム(Ba)のいずれか一つを含む元素とし、M2を、タングステン(W)およびモリブデン(Mo)のうちのいずれか一つを含む元素としたとき、 $M_1M_2O_4$ で表される化合物を有し、

M2の一部が(+4)の価数になっていることを特徴とする光触媒材料が提供される。

【0029】

係る特徴を有する $M_1M_2O_4$ 化合物(以下、簡単のため、「本発明による化合物」と称する)は、波長が400nm~490nm程度の光においても、良好な光触媒特性を発揮する。従って、本発明による化合物を光触媒材料として使用することにより、可視光線の照射により、有機物を効率的に分解することができる。

【0030】

(考察)

次に、本発明による化合物において、可視光領域においても良好な光触媒特性が得られる理由について考察する。なお、以下の考察は、一つの例であって、本発明による化合物が、仮に別の機構によって光触媒特性を発現していたとしても、本発明の範囲は、なんら影響を受けないことに留意する必要がある。

【0031】

例えば、 $M_1M_2O_4$ において、M1をカルシウム(Ca)とし、M2をタングステン(W)とした場合、すなわち $CaWO_4$ 化合物について検討する。

【0032】

この $CaWO_4$ 化合物は、バンドギャップエネルギーが約4.0eVの半導体材料である。このエネルギーは、光の波長に換算すると、約310nmとなる。従って、通常の場合、 $CaWO_4$ 化合物は、可視光線(波長約380nm~約830nm)では、光触媒として機能しない。

【0033】

しかしながら、この化合物の分子構造から、なんらかの影響により、一部の酸素原子が脱落すると、分子中に酸素欠陥が導入されることになる。ここで、例えば、1つの酸素原子が分子構造から脱落した場合、分子は、全体として、-2価の状態、すなわち2つの電子が過剰の状態になる。従って、分子全体としての電気的な中性が維持されるためには、カルシウム(Ca)原子またはタングステン(W)原子が、この過剰な電子と結びつく必要がある。ただし一般に、タングステン(W)原子は、カルシウム(Ca)原子に比べて、価数状態が比較的容易に変化し得る。従って、通常の場合、酸素欠陥により生じた電子過剰の状態は、タングステン(W)原子が+4価の状態となることにより、電氣的に中和されると予想される。

【0034】

一方、 $CaWO_4$ 化合物にこのような酸素欠陥が導入されると、この酸素欠陥がいわゆる不純物として機能し、 $CaWO_4$ 化合物は、n型半導体としての特性を有するようになる。また、これにより、 $CaWO_4$ 化合物は、不純物準位の形成により、通常バンドギャップエネルギー(約4.0eV)よりも小さなバンドギャップエネルギーを有するようになると思われる。

【0035】

従って、酸素欠陥を有する $CaWO_4$ 化合物は、光吸収エネルギー(バンドギャップエネルギー)が小さくなり、より波長の長い光、すなわち可視光に対しても、容易に光触媒特性を発揮するようになるものと予想される。

【0036】

なお、前述の説明において、タングステン(W)原子は、過剰電子と結びついた際に、+4価の状態ではなく、+5価の状態となることも予想される。しかしながら、本願発明者らにおいて、今のところ、+5価のタングステン(W)原子の存在は、認められていない。

【0037】

以上の説明は、 $M_1M_2O_4$ 材料の一例として、 $CaWO_4$ 化合物を選定した場合のも

10

20

30

40

50

のである。しかしながら、マグネシウム (Mg) およびバリウム (Ba) は、アルカリ土類金属の中でも、特にカルシウム (Ca) と近い化学的性質を有する。従って、M1の金属元素として、マグネシウム (Mg) またはバリウム (Ba) を採用しても良い。また、タングステン (W) と同様、モリブデン (Mo) が6価、5価、4価など、多数の価数を取り得ることは良く知られている。従って、M2の金属元素として、モリブデン (Mo) を採用しても良い。

【0038】

なお、本発明による化合物が+4価のM2金属を有することは、一般的なXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析により、容易に判断することができる。

10

【0039】

(本発明による光触媒の製造方法)

以下、図1を参照して、本発明による光触媒の製造方法の一例について、説明する。なお、以下の説明では、本発明による光触媒の材料として、M1 = Ca、およびM2 = W、すなわちCaWO₄を例に、本発明による光触媒の製造方法について説明する。

【0040】

図1には、本発明による光触媒の製造方法のフローの一例を模式的に示す。図1に示すように、本発明による光触媒の製造方法は、

- (1) CaWO₄ 試料を準備するステップ (S110) と、
 - (2) 前記試料を、還元性雰囲気下、1100 以上の温度で6時間以上、加熱するステップ (S120) と、
- を有する。以下、各ステップについて、説明する。

20

【0041】

(ステップS110)

まず最初に、光触媒となる原料として、CaWO₄ 試料が準備される。CaWO₄ 試料の形態は、特に限られず、CaWO₄ 試料は、粉末状、ペレット状、膜状、または板状など、各種形態であっても良い。また、CaWO₄ 試料は、特殊な製造方法で製作されたものである必要はなく、市販の粉末であっても良い。

【0042】

(ステップS120)

次に、CaWO₄ 試料が熱処理される。

30

【0043】

熱処理雰囲気は、還元性雰囲気であり、例えば、一酸化炭素 (CO) 雰囲気、水素 (H₂) 雰囲気、または水素と不活性ガス (窒素、アルゴン等) との混合雰囲気である。

【0044】

熱処理温度は、1100 以上であり、1100 ~ 1200 の範囲であることが好ましい。熱処理温度は、例えば、1100、1150、または1200 である。

【0045】

熱処理時間は、6時間以上であれば、いかなる時間であっても良く、例えば、12時間である。

40

【0046】

このステップにより、CaWO₄ 分子構造から、部分的に酸素原子が欠落する。従って、前述のような、+4の価数のタングステン (W) 原子を含む、酸素欠損型のCaWO₄ 材料が得られる。

【0047】

以下、本発明による実施例について、説明する。

【実施例】

【0048】

(実施例1)

まず、CaWO₄ の粉末 (純度99%、和光純薬株式会社製) を準備し、この粉末2 .

50

88 g (0.01 mol) を、アルミナボートに設置した。次に、このアルミナボートを、水素 (H₂) を連続流通させた雰囲気炉に入れ、1100 で12時間保持した。水素の供給流速は、40 ml / 分とした。その後、アルミナボートをそのまま炉内で冷却してから、炉から取り出し、塊状の物質を得た。これを粉碎して、実施例1に係るサンプルを得た。

【0049】

(実施例2)

実施例1と同様の方法により、実施例2に係るサンプルを得た。ただし、この場合、粉末の熱処理時間は、6時間とした。その他の条件は、実施例1と同様である。

【0050】

(比較例1)

実施例1の原料として使用したCaWO₄の粉末を、そのまま比較例1に係るサンプルとした。すなわち、この比較例1では、粉末の熱処理は、実施しなかった。

【0051】

(比較例2)

実施例1と同様の方法により、比較例2に係るサンプルを得た。ただし、この比較例2では、粉末の熱処理は、大気中で実施した。また、熱処理温度は、1100 とし、熱処理時間は、12時間とした。

【0052】

(比較例3)

実施例1と同様の方法により、比較例3に係るサンプルを得た。ただし、この比較例3では、粉末の熱処理温度は、1000 とし、熱処理時間は、12時間とした。

【0053】

(比較例4)

実施例1と同様の方法により、比較例4に係るサンプルを得た。ただし、この比較例4では、粉末の熱処理温度は、1100 とし、熱処理時間は、1時間とした。

【0054】

表1には、各サンプルの調製条件をまとめて示した。

【0055】

【表1】

	熱処理雰囲気	熱処理温度	熱処理時間
実施例1	水素	1100°C	12時間
実施例2	水素	1100°C	6時間
比較例1	-	-	-
比較例2	大気	1100°C	12時間
比較例3	水素	1000°C	12時間
比較例4	水素	1100°C	1時間

(分析)

得られた各サンプルを用いて、XPS分析を行った。分析には、X線光電子分光装置 (ESCALAB 220i) を使用した。

【0056】

図2～図7には、実施例1、2、および比較例1～4に係るサンプルについて得られた

W 4 f の測定スペクトルを示す。また、表 2 には、各サンプルにおいて得られた、タングステンの W 4 f の波形分離結果をまとめて示す。

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

サンプル	タングステン価数	ピーク	結合エネルギー(eV)	半値幅	ピーク面積
実施例1	+6価のタングステン	W4f _{7/2}	35.0	1.46	21826
		W4f _{5/2}	37.1	1.23	9879
	+4価のタングステン	W4f _{7/2}	29.8	1.10	832
		W4f _{5/2}	31.9	0.84	370
実施例2	+6価のタングステン	W4f _{7/2}	35.1	1.91	5396
		W4f _{5/2}	37.2	1.43	1872
	+4価のタングステン	W4f _{7/2}	30.1	1.17	241
		W4f _{5/2}	32.2	0.90	88
比較例1	+6価のタングステン	W4f _{7/2}	34.8	1.92	28924
		W4f _{5/2}	36.9	1.27	10947
	+4価のタングステン	W4f _{7/2}	-	-	-
		W4f _{5/2}	-	-	-
比較例2	+6価のタングステン	W4f _{7/2}	34.7	2.12	5930
		W4f _{5/2}	36.8	1.31	2369
	+4価のタングステン	W4f _{7/2}	-	-	-
		W4f _{5/2}	-	-	-
比較例3	+6価のタングステン	W4f _{7/2}	34.5	1.72	26170
		W4f _{5/2}	36.6	1.29	11535
	+4価のタングステン	W4f _{7/2}	-	-	-
		W4f _{5/2}	-	-	-
比較例4	+6価のタングステン	W4f _{7/2}	35.0	2.09	6785
		W4f _{5/2}	37.1	1.30	2084
	+4価のタングステン	W4f _{7/2}	-	-	-
		W4f _{5/2}	-	-	-

実施例 1 に係るサンプルでは、結合エネルギーが 35.0 eV (W (4 f_{7/2})) および 37.1 eV (W (4 f_{5/2})) の位置に、W⁶⁺ に対応する大きなピークが認められた。さらに、結合エネルギーが 29.8 eV (W (4 f_{7/2})) および 31.9 eV (W (4 f_{5/2})) の位置に、W⁴⁺ に相当する、小さなピークが得られた。同様に実施例 2 に係るサンプルでは、結合エネルギーが 35.1 eV (W (4 f_{7/2})) および 37.2 eV (W (4 f_{5/2})) の位置に、W⁶⁺ に対応する大きなピークが認められた。さらに、結合エネルギーが 30.1 eV (W (4 f_{7/2})) および 32.2 eV (W (4 f_{5/2})) の位置に、W⁴⁺ に相当する、小さなピークが得られた。

【 0 0 5 8 】

これに対して、比較例 1 ~ 4 に係るサンプルでは、 W^{4+} に相当するピークは、認められなかった。

【0059】

このことから、実施例 1 および 2 に係るサンプルでは、+4 価のタングステン (W) が生じているものの、比較例 1 ~ 4 に係るサンプルでは、+4 価のタングステン (W) は、生じていないことが確認された。

【0060】

(光触媒特性評価)

次に、各サンプルを用いて、有機物の分解試験を行い、各サンプルの光触媒特性を評価した。

【0061】

有機物には、以下の分子構造で表される、メチレンブルー ($C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl$) 試薬 (MERCK 株式会社) を使用した。

【0062】

【化 1】

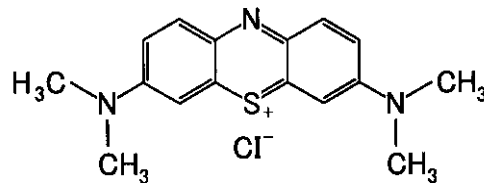


図 8 には、メチレンブルー試薬の吸収スペクトルの一例を示す。メチレンブルー試薬の最大吸収強度が得られる波長は、約 660 nm ~ 665 nm の範囲である。

【0063】

有機物の分解試験には、図 9 に示す試験装置 100 を使用した。

【0064】

試験装置 100 は、光源 120 と、紫外光遮断フィルタ 140 と、プラスチックセル 160 とを有する。

【0065】

光源 120 には、水銀キセノン (Hg - Xe) ランプ (浜松ホトニクス社製) を使用した。光源の定格電圧 / 電流は、約 20 ~ 30 kV / 7.5 A である。

【0066】

図 10 には、光源 120 によって放射される光のスペクトルを示す。この光源 120 から放射される光は、紫外線領域から赤外線領域までの、幅広い波長を有する。また、特に、波長約 405 nm、約 450 nm、約 550 nm、および約 580 nm の 4 領域に、大きなピークを有する。

【0067】

紫外光遮断フィルタ 140 には、縦 10 cm x 横 10 cm x 厚さ 5 mm のアクリル板を使用した。紫外光遮断フィルタ 140 は、光源 120 から放射された光のうち、紫外線領域の波長 (約 400 nm 未満の波長) を遮断することができる。従って、プラスチックセル 160 には、波長が 400 nm 以上の光のみが照射される。

【0068】

プラスチックセル 160 は、縦 10 mm x 横 10 mm x 高さ 45 mm の外寸法であり、肉厚が 1 mm のものを使用した。プラスチックセル 160 の底部には、前述の方法で作製した、いずれかの $CaWO_4$ のサンプル 170 を 0.1 g 敷き詰めた。また、プラスチックセル 160 の内部には、濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のメチレンブルー試薬 180 を、約 2.5 mL 充填した。サンプル 170 の光照射面積は、 81 mm^2 である。

10

20

30

40

50

【0069】

光源120から、プラスチックセル160までの距離は、11cmとした。光源120のパワーは、7.0mWとした。

【0070】

また、別の構成として、図11に示すような試験装置200を使用した。この試験装置200は、光源220と、プラスチックセル160とを備える。ただし、この試験装置200では、前述の試験装置100における紫外光遮断フィルタ140は、排除されている。

【0071】

光源220には、青色発光ダイオード(LXHL-LB3C、Lumileds社製)を使用した。この光源220の定格電圧/電流は、約3.7V/0.7Aである。

10

【0072】

図12には、光源220によって放射される光のスペクトルを示す。この光源220の場合、光の波長は、460nm~490nmの範囲に限定される。

【0073】

プラスチックセル160には、前述の試験装置100の場合と同様、メチレンブルー試薬180が充填されており、底部にはサンプル170が設置されている。

【0074】

なお、試験装置200の場合、光源220のパワーは、6.0mWとした。

【0075】

20

このような試験装置100、または試験装置200を用いて、プラスチックセル160の上部から、試料サンプル170に光を照射した。試料サンプル170は、実質的に、長手方向が光源220の方を向くようにして配置した(図9および図11参照)。なお、実験は、暗室で行った。

【0076】

また、各光照射時間において、メチレンブルー試薬180の波長664nmにおける吸光度を、吸光度計(Ubest-30、Jasco社製)で測定した。

【0077】

図13には、試験装置100を使用した場合、すなわち光源120として水銀キセノン(Hg-Xe)ランプを使用した場合の、実施例1および比較例1に係るサンプルにおいて得られた測定結果をまとめて示す。図13において、横軸は、照射時間(分)であり、縦軸は、メチレンブルー試薬の光照射前の吸光度A0に対する、光照射後の吸光度Aの比R($R = A / A_0$)を示している。

30

【0078】

なお、照射開始から2時間後に、一度、光源120の電源をオフにし、光照射を中断した。その後、照射開始から3時間後に、再度、光源120の電源をオンにし、光照射を再開した。

【0079】

この図から、比較例1に係るサンプルでは、サンプル170に光照射を行っても、メチレンブルー試薬180の吸光度の比Rは、ほとんど変化しないことがわかる。なお、比較例2、3に係るサンプルについても同様の測定を行ったが、比較例1に係るサンプルの場合と同様であった。(従って、明確化のため、比較例2、3に係るサンプルの結果は、図13には示していない。)

40

これに対して、実施例1に係るサンプルの場合、メチレンブルー試薬180の吸光度の比Rは、時間とともに低下した。例えば、120分の光照射後には、吸光度の比Rは、50%以上低下し、試験完了後には、90%近く低下した。

【0080】

このように、実施例1に係るサンプルは、波長400nm以上の光に対して、良好な光触媒特性を示すことがわかった。

【0081】

50

図14には、試験装置200、すなわち光源220として青色発光ダイオードを使用した場合の、実施例1、実施例2、および比較例4に係るサンプルにおいて得られた測定結果をまとめて示す。図14において、横軸は、照射時間(分)であり、縦軸は、メチレンブルー試薬の光照射前の吸光度 A_0 に対する、光照射後の吸光度 A の比 R ($R = A / A_0$)を示している。なお、比較例1~3に係るサンプルについても同様の実験を行ったが、これらのサンプルでは、有意な吸光度の比 R の低下傾向を示さなかったため、図14には示していない(すなわち比較例の代表例として、比較例4に係るサンプルの結果のみを示している)。

【0082】

この図から、比較例4に係るサンプルでは、光照射を行っても、メチレンブルー試薬の吸光度の比 R は、僅かしか変化しないことがわかる。これに対して、実施例1および実施例2のサンプルに係る場合、メチレンブルー試薬の吸光度の比 R は、時間とともに大きく低下した。

10

【0083】

この結果から、実施例1および実施例2に係るサンプルは、波長が460nm~490nmの範囲の光に対しても、有意な光触媒特性を示すことがわかった。

【0084】

なお、比較例4に係るサンプルにおいても、僅かながら吸光度の低下が認められた原因として、次のことが考えられる。比較例4におけるサンプルは、 $CaWO_4$ 粉末を水素雰囲気下において、1100で1時間熱処理することにより得られたものである。この時間は、実施例1および実施例2の熱処理時間である、12時間および6時間に比べると、著しく短い。しかしながら、この場合も、XPS分析では、検出することはできないものの、サンプル中には、極僅かながら酸素の欠陥が形成していることが考えられる。このため、サンプルへの光照射によって、わずかながら光触媒特性が生じたものと考えられる。ただし、この程度の酸素欠陥の導入では、安定した光触媒特性を発現させることは難しい。安定した光触媒特性を発現させるには、XPS分析によって、+4価のタングステン(W)が検出される程度の熱処理が必要であり、すなわち、6時間以上の熱処理を行う必要がある。

20

【0085】

(量子収率の計算)

次に、試験装置200を用いて得られた結果から、実施例1、実施例2、および比較例4のサンプルにおける量子収率を算出した。

30

【0086】

ここで、量子収率とは、光触媒に照射された光に含まれる光子1個で分解することのできる有機物分子数を意味する。量子収率は、サンプルの光触媒特性を評価する指標として使用することができる。

【0087】

量子収率 F (%)は、以下の手順1~手順2から算出することができる。

【0088】

(手順I)メチレンブルー試薬の分解に使用された光子の数 N_p の算出

光子1個あたりのエネルギー E_1 (J)は、 c を光速(3.0×10^8 m/s)とし、 h をプランク定数(6.626×10^{-34} Js)とし、 λ を光の波長としたとき、

40

【0089】

【数 3】

$$E_1 = \frac{ch}{\lambda} \quad \text{式(3)}$$

で表される。

【0090】

10

また、実験中に光源からサンプルに照射された全エネルギーは E_{ALL} (J) は、P を光源のパワーとし、t を照射時間としたとき、

【0091】

【数 4】

$$E_{ALL} = P \times t \quad \text{式(4)}$$

20

で表される。

【0092】

従って、式(3)、(4)より、実験中にサンプルに照射された光子の数 N_p (個) は、

【0093】

【数 5】

$$N_p = \frac{E_{ALL}}{E_1} \quad \text{式(5)} \quad 30$$

となる。

【0094】

(手順2) メチレンブルー試薬の分解分子数 n_d の算出

一方、実験中に分解されたメチレンブルー試薬の分子数 n_d (個) は、以下の手順により算出することができる。

【0095】

まず、メチレンブルー試薬の分子数 n (個) と吸光度 A の関係を算出する。

40

【0096】

メチレンブルー試薬のモル濃度 M (mol/L) は、メチレンブルー試薬の吸光度 A と比例関係にあり、

【0097】

【数6】

$$M = \frac{A-b}{a} \quad \text{式(6)}$$

で表される。ここで、 $a \text{ ((mol/L) }^{-1} \text{)}$ は、メチレンブルー試薬の濃度 M と吸光度 A の関係を表す検量線の傾きであり、 b は、同じ検量線の切片である。

10

【0098】

メチレンブルー試薬の体積を $v \text{ (mL)}$ とすると、メチレンブルー試薬のモル数 $m \text{ (mol)}$ は、

【0099】

【数7】

$$m = \frac{v}{1000} M \quad \text{式(7)}$$

20

で求められる。また、メチレンブルー試薬の分子は、 1 mol 当たり、 6.02×10^{23} 個存在するので、メチレンブルー試薬の分子数 $n \text{ (個)}$ は、

【0100】

【数8】

$$n = 6.02 \times 10^{23} \times m \quad \text{式(8)}$$

30

で表される。

【0101】

式(6)～式(8)から、メチレンブルー試薬の分子数 $n \text{ (個)}$ は、メチレンブルー試薬の吸光度 A を用いて、

【0102】

【数9】

40

$$n = 6.02 \times 10^{20} \times \frac{v(A-b)}{a} \quad \text{式(9)}$$

で表される。

【0103】

従って、実験中に分解されたメチレンブルー試薬の分子数 $n_d \text{ (個)}$ は、メチレンブルー試薬の吸光度の変化量を A (すなわち、光照射前の吸光度 A_0 と、光照射後の吸光度 A の差、 $A = A_0 - A$) としたとき、

50

【 0 1 0 4 】

【 数 1 0 】

$$n_d = 6.02 \times 10^{20} \times \frac{v}{a} \Delta A \quad \text{式(10)}$$

で表される。

10

【 0 1 0 5 】

よって、式(5)と式(10)から、量子収率 F (%) は、

【 0 1 0 6 】

【 数 1 1 】

$$F = \frac{n_d}{N_p} \times 100 \quad \text{式(11)}$$

20

として算出することができる。

【 0 1 0 7 】

表3には、各サンプルの実験によって得られた、吸光度の変化量 A (実照射時間が4時間での結果)、メチレンブルー試薬の分解された分子数 n_d (個)、光子の数 N_p (個)、および式(11)から算出された各サンプルの量子収率 F (%) をまとめて示す。

【 0 1 0 8 】

【表 3】

	試験前後の 吸光度の変化量 ΔA	メチレンブルー試薬の 分解された分子数 n_d ($\times 10^{15}$ 個)	光子数 N_p ($\times 10^{15}$ 個)	量子収率 F (%)
実施例1	0.073	2.09	0.91×10^4	0.023
実施例2	0.061	1.74	0.91×10^4	0.019
比較例4	0.026	0.74	0.91×10^4	0.008

計算にあたって、光の波長は、475 nmとし、照射時間 t は、7200 秒（2時間）とした（図14の0分～120分の間）。パワー P の値は、青色発光ダイオードから放射される光のパワー6.0 mWのうち、実際にサンプルに照射される割合とし、 $P = 5.3 \times 10^{-4}$ Wとした。また、メチレンブルー試薬の濃度 M および体積 v は、それぞれ、 1.0×10^{-5} mol/L および 2.5 mLとした。

【0109】

図15には、メチレンブルー試薬の濃度 M と吸光度 A の関係を示す。この図から得られた検量線において、傾き a は、 0.5263×10^{-5} (mol/L) $^{-1}$ であり、切片 b は、-0.0105であった。

【0110】

10

20

30

40

50

表 3 から、比較例 4 に係るサンプルでは、量子収率 F は、0 . 0 0 8 % であるのに対して、実施例 1 および 2 に係るサンプルでは、量子収率 F は、0 . 0 1 9 % を超えており、実施例 1 および 2 に係るサンプルは、良好な光触媒特性を示すことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0111】

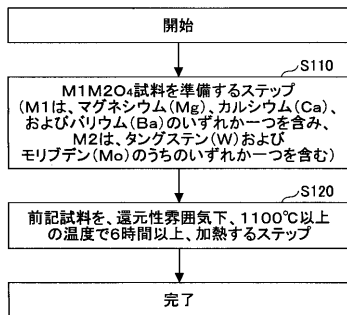
本発明は、可視光領域の波長の光を照射して、有機物等を分解する光触媒等に適用することができる。

【符号の説明】

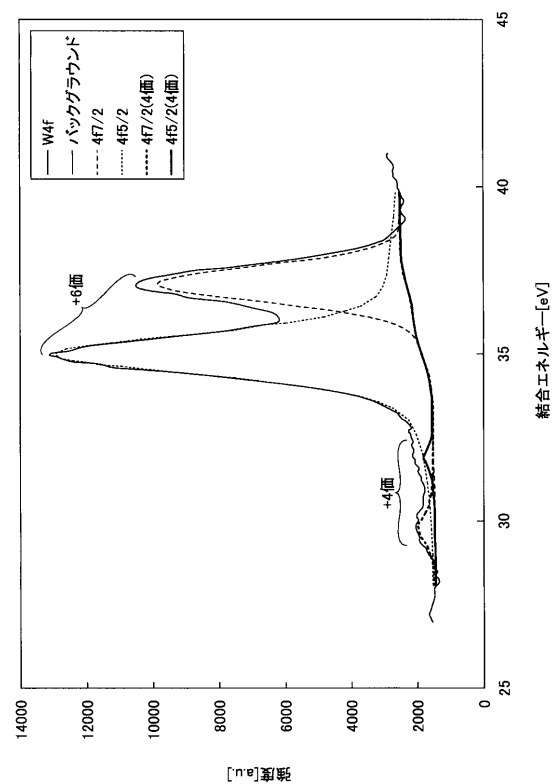
【0112】

- 100、200 試験装置
- 120、220 光源
- 140 紫外光遮断フィルタ
- 160 プラスチックセル
- 170 サンプル
- 180 メチレンブルー試薬。

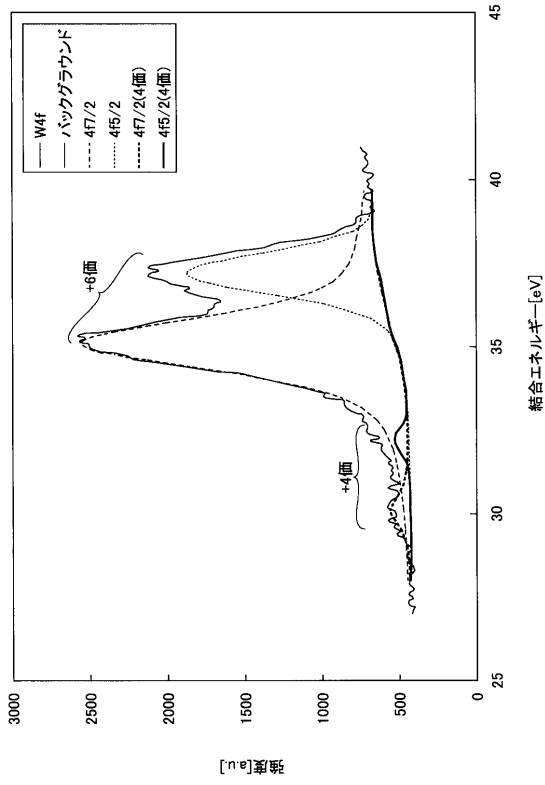
【図1】



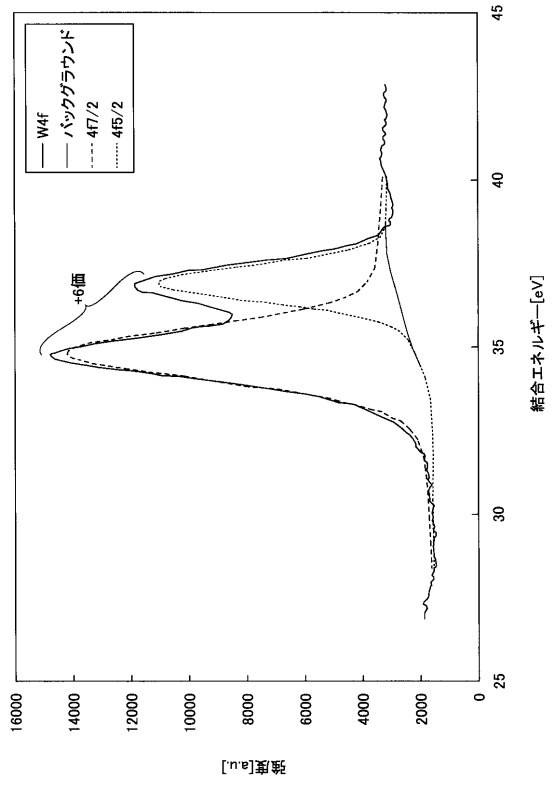
【図2】



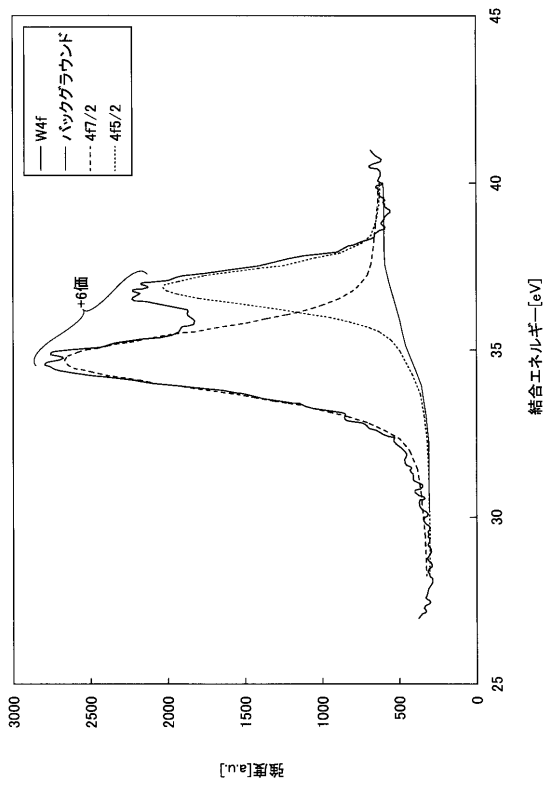
【図3】



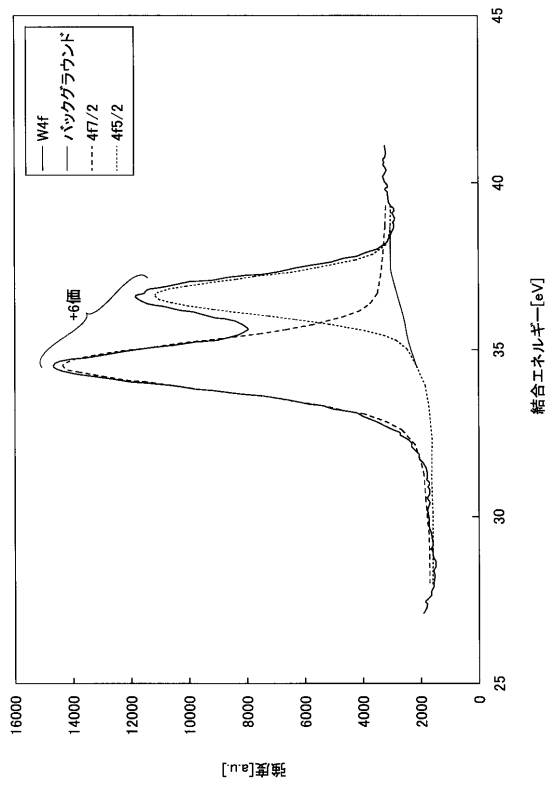
【図4】



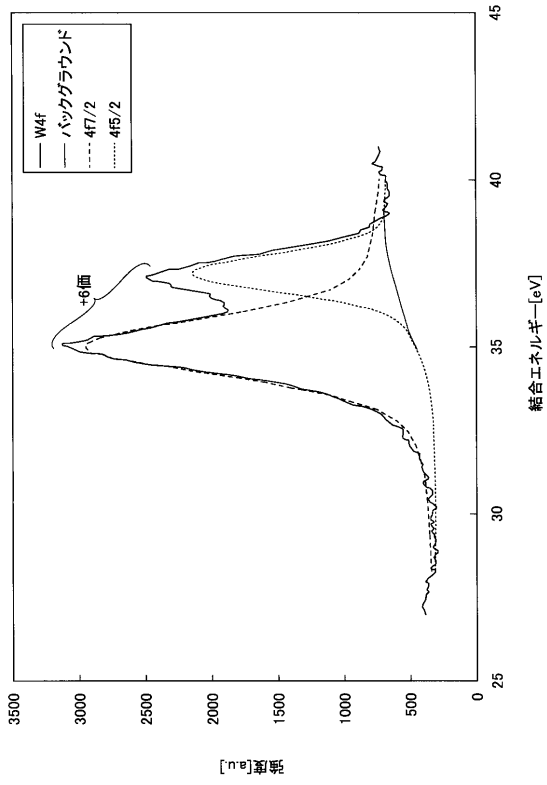
【図5】



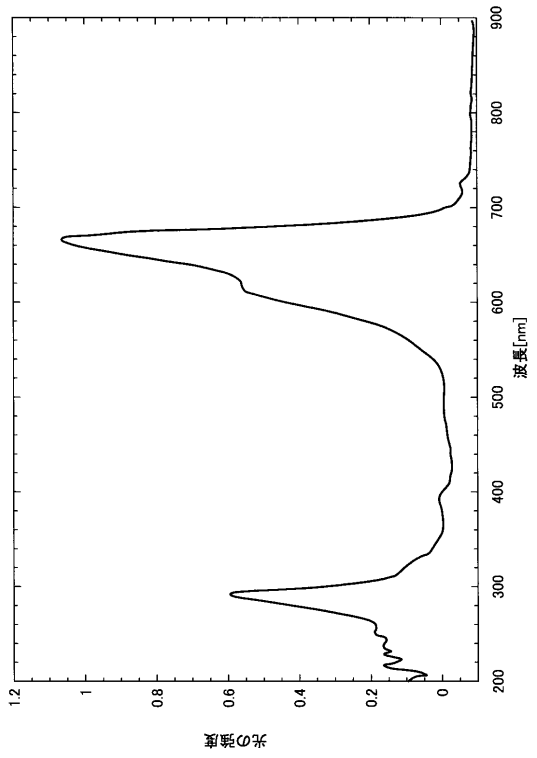
【図6】



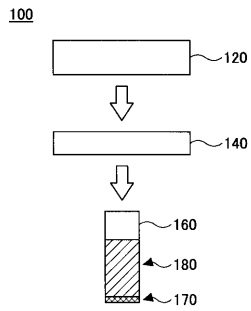
【図7】



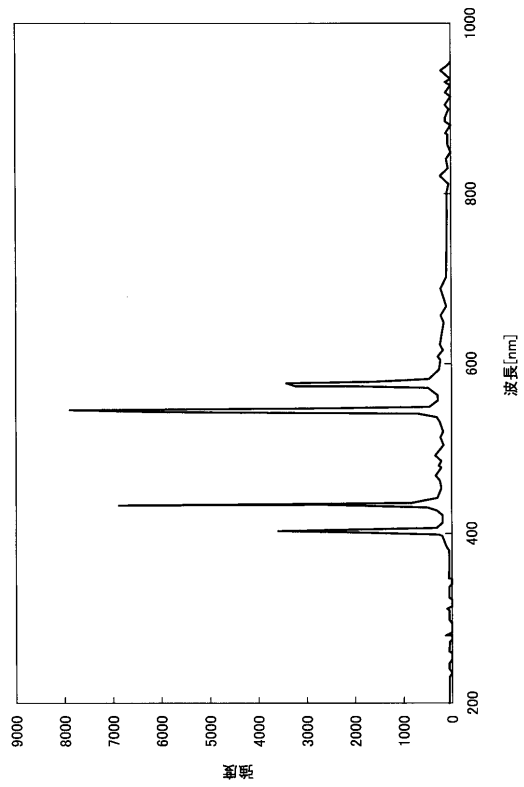
【図8】



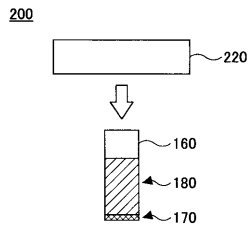
【図9】



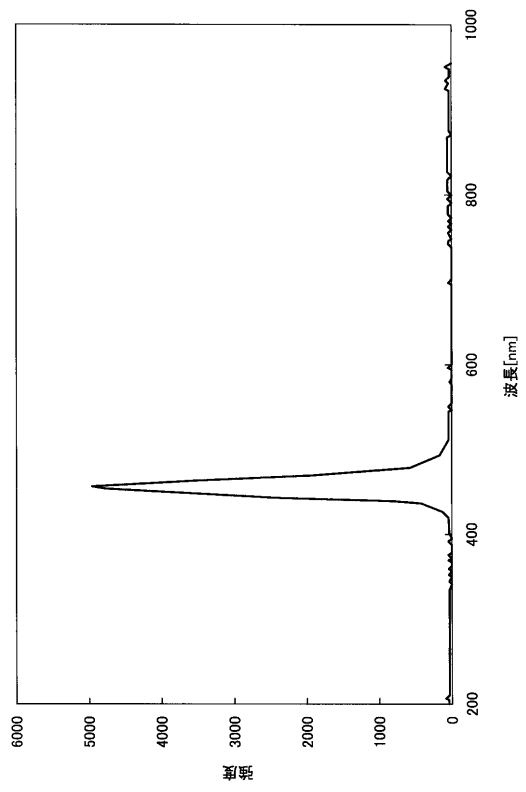
【図10】



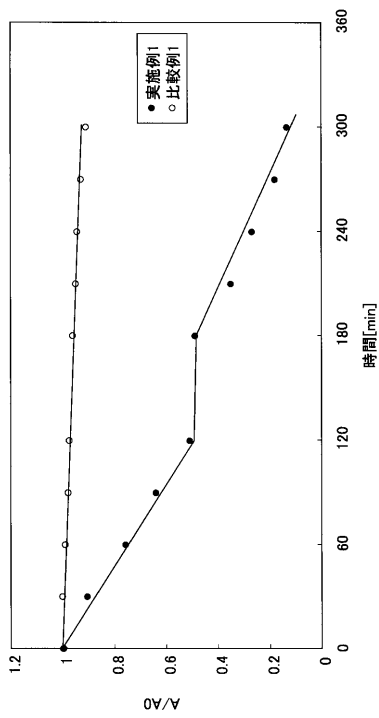
【図 1 1】



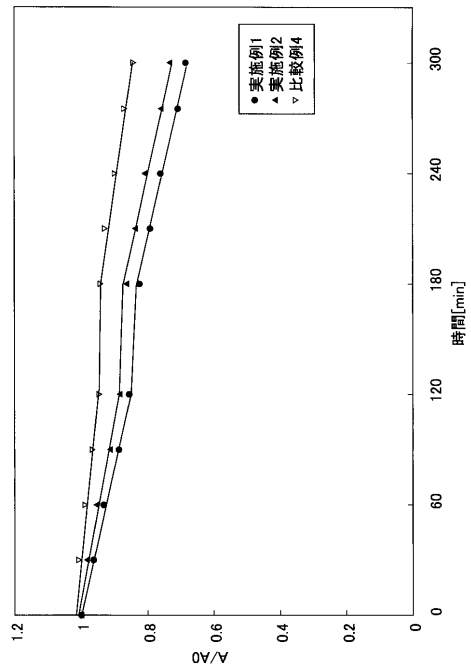
【図 1 2】



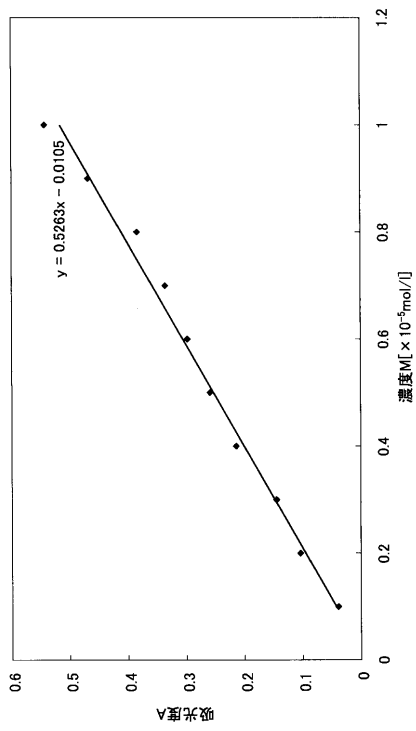
【図 1 3】



【図 1 4】



【 図 15 】



フロントページの続き

審査官 大城 公孝

- (56)参考文献 特開2001-212457(JP,A)
特開昭63-213302(JP,A)
特開2005-203184(JP,A)
SHAN, Z. et al, Structure-dependent photocatalytic activities of MW_04 ($M = Ca, Sr, Ba$)
, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008年12月3日, Vol.302, No.1-2
, p.54-58, DOI:10.1016/j.molcata.2008.11.030

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74
Science Direct