

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4240310号
(P4240310)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int. Cl.

F I

CO1G 23/00	(2006.01)	CO1G 23/00	C
BO1J 23/14	(2006.01)	BO1J 23/14	M
BO1J 23/20	(2006.01)	BO1J 23/20	M
BO1J 35/02	(2006.01)	BO1J 35/02	J
BO1J 37/10	(2006.01)	BO1J 37/10	

請求項の数 10 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-275946 (P2004-275946)
 (22) 出願日 平成16年9月22日(2004.9.22)
 (65) 公開番号 特開2006-89323 (P2006-89323A)
 (43) 公開日 平成18年4月6日(2006.4.6)
 審査請求日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (73) 特許権者 504176911
 国立大学法人大阪大学
 大阪府吹田市山田丘1番1号
 (74) 代理人 100104673
 弁理士 南條 博道
 (72) 発明者 池田 茂
 大阪府豊中市北緑丘2-1 23号棟11
 05号室
 (72) 発明者 南郷 景悟
 兵庫県三田市けやき台4-1-4

審査官 壺内 信吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光応答型光触媒およびその合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2 価の無機スズ塩と、チタン(IV)およびジルコニウム(IV)からなる群より選択される d - ブロック金属のアルコキシドとを、アルカリ条件下で水熱処理することによって得られる、スズ / d - ブロック金属複合材料。

【請求項2】

前記 d - ブロック金属が、チタン(IV)である、請求項1に記載のスズ / d - ブロック金属複合材料。

【請求項3】

前記チタン(IV)とスズとの元素成分比が 3 : 2 ~ 1 : 3 である、請求項2に記載のスズ / d - ブロック金属複合材料。

【請求項4】

前記水熱処理後に、さらに焼成処理または酸洗浄が行われている、請求項1から3のいずれかの項に記載のスズ / d - ブロック金属複合材料。

【請求項5】

請求項1から4のいずれかの項に記載のスズ / d - ブロック金属複合材料からなる、可視光応答型光触媒。

【請求項6】

2 価の無機スズ塩と、チタン(IV)およびジルコニウム(IV)からなる群より選択される d - ブロック金属のアルコキシドとを、アルカリ条件下で水熱処理する工程を含む、スズ /

10

20

d - ブロック金属複合材料の製造方法。

【請求項 7】

前記 d - ブロック金属が、チタン(IV)である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記スズ / d - ブロック金属複合材料中の前記チタン(IV)とスズとの元素成分比が 3 : 2 ~ 1 : 3 である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

得られた水熱処理物を焼成処理または酸洗浄する工程をさらに含む、請求項 6 から 8 のいずれかの項に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 4 のいずれかの項に記載のスズ / d - ブロック金属複合材料または請求項 5 に記載の可視光応答型光触媒、白金助触媒、およびメタノールを含む水溶液に、可視光を照射する工程を含む、水素の生成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光応答型光触媒およびその合成方法に関する。より詳細には、本発明は、従来の可視光応答型光触媒よりも長波長の可視光を吸収し得るスズ / d - ブロック金属複合材料からなる可視光応答型光触媒、およびその合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンは、高い光安定性、高い光触媒能、低コスト、高い安全性などの点で、現在のところ、光触媒として最も優れた材料である。しかし、酸化チタンが吸収・利用できる光は、紫外光領域に限られている。太陽エネルギーの有効利用の観点から、より長波長の光、すなわち可視光を利用することが望ましい。

【0003】

これまでに、いくつかの可視光応答型酸化チタン光触媒が開発されている。例えば、窒化チタンの酸化処理などにより得られる窒素ドーパ酸化チタン（非特許文献 1）、チオウレアとチタンテトライソプロポキシドとを空气中焼成処理することにより得られる硫黄ドーパ二酸化チタン（非特許文献 2）などがある。しかし、これらの吸収波長は最長で 500 nm 付近であり、太陽光の大部分の可視光を利用できないため、可視光応答効果は大きくはない。

【0004】

また、酸化チタン以外にも、酸化タンタル、酸化亜鉛、酸化スズなどの紫外線照射によって光触媒活性を示す材料が知られており、これらの材料についても、可視光応答型の光触媒の検討が行われている。例えば、酸化タンタルに窒素をドーパしたタンタルオキシナイトライド（非特許文献 3）、高温焼成により得られる 2 価のスズを含む酸化ニオブや酸化タンタル（非特許文献 4）などがある。しかし、これらは、可視光下での酸化触媒能力が低く、あるいは最大吸収波長が 500 nm 付近であるため、可視光を十分に利用できるとは言い難い。

【0005】

このように、現状では、太陽エネルギーを有効利用するための光触媒は、実用レベルには至っていない。

【非特許文献 1】 Morikawa T.ら、Jpn. J. Appl. Phys. , 2巻, L561-L563頁, 2001年

【非特許文献 2】 Ohno T.ら、Chem. Lett. , 32巻, 362-365頁, 2003年

【非特許文献 3】 Hitoki G.ら、Chem. Commun. , 16巻, 1698頁, 2002年

【非特許文献 4】 Hosogi Y.ら、Chem. Lett. , 33巻, 28-29頁, 2004年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明は、より長波長の可視光を吸収する光触媒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】

【0007】

本発明は、2価の無機スズ塩と、チタン(IV)およびジルコニウム(IV)からなる群より選択されるd-ブロック金属のアルコキシドとを、アルカリ条件下で水熱処理することによって得られる、スズ/d-ブロック金属複合材料を提供する。

【0008】

好適な実施態様では、上記複合材料に含まれるd-ブロック金属は、チタン(IV)である。より好適な実施態様では、上記チタン(IV)とスズとの元素成分比は、3:2~1:3である。

10

【0009】

他の好適な実施態様では、上記複合材料は、上記水熱処理後に、さらに焼成処理または酸洗浄が行われている。

【0010】

本発明はまた、上記のスズ/d-ブロック金属複合材料からなる、可視光応答型光触媒を提供する。

【0011】

本発明はさらに、スズ/d-ブロック金属複合材料の製造方法を提供し、該方法は、2価の無機スズ塩と、チタン(IV)およびジルコニウム(IV)からなる群より選択されるd-ブロック金属のアルコキシドとを、アルカリ条件下で水熱処理する工程を含む。

20

【0012】

好適な実施態様では、上記d-ブロック金属は、チタン(IV)である。より好適な実施態様では、上記スズ/d-ブロック金属複合材料中の上記チタン(IV)とスズとの元素成分比は、3:2~1:3である。

【0013】

他の好適な実施態様では、上記方法は、得られた水熱処理物を焼成処理または酸洗浄する工程をさらに含む。

【0014】

本発明はさらに、水素の生成方法を提供し、該方法は、上記のスズ/d-ブロック金属複合材料または可視光応答型光触媒、白金助触媒、およびメタノールを含む水溶液に、可視光を照射する工程を含む。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明の方法によれば、従来の光触媒とは異なる特性を有する、すなわち、より長波長の可視光を吸収する新規な光触媒を合成することができる。この方法により得られた、スズおよびd-ブロック金属を含む複合材料からなる本発明の可視光吸収型の光触媒は、可視光領域の光を吸収できるため、太陽エネルギーを有効に利用することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のスズ/d-ブロック金属複合材料は、2価の無機スズ塩と、チタン(IV)およびジルコニウム(IV)からなる群より選択されるd-ブロック金属のアルコキシドとを、アルカリ条件下で水熱処理する工程を含む方法によって製造される。

40

【0017】

本発明の方法に用いられる2価の無機スズ塩としては、フッ化スズ、塩化スズ、臭化スズ、ヨウ化スズなどのスズ(II)ハロゲン化物； KSnF_3 、 KSnI_3 、 K_2SnBr_4 、 K_4SnCl_6 、 K_4SnBr_6 などのハロゲン塩などが挙げられる。特に、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は市販されており、最も一般的に用いられ得る。

【0018】

本発明の方法に用いられるd-ブロック金属のアルコキシドにおいて、d-ブロック金属は、チタン(IV)およびジルコニウム(IV)からなる群より選択される。これらの金属のう

50

ち、触媒活性が高い生成物が得られる点で、チタン(IV)が最も好ましい。また、アルコキシドの種類は、特に限定されないが、1価の低級アルコールのアルコキシドが好ましい。例えば、メトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、i-プロポキシド、n-ブトキシド、sec-ブトキシド、t-ブトキシドなどが挙げられる。d-ブロック金属のアルコキシドとしては、具体的には、チタニウム(IV)n-ブトキシド、チタニウム(IV)エトキシドなどが挙げられる。

【0019】

本発明の方法においては、原料である上記の2価の無機スズ塩とd-ブロック金属のアルコキシドとを、アルカリ条件下で混合し、水熱処理する。

【0020】

通常、2価の無機スズ塩とd-ブロック金属のアルコキシドとの反応においては、2価の無機スズ塩は水に懸濁させ、一方、d-ブロック金属のアルコキシドはアルコールに溶解して、これらをアルカリ条件下で混合する。反応混合液中のそれぞれの原料の濃度は、これらが十分に混合し得るように適宜決定され得る。2価の無機スズ塩とd-ブロック金属のアルコキシドとのモル比は、好ましくは1:3~3:1、より好ましくは1:1~2:1、さらに好ましくは3:2である。アルカリ条件にするには、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリ性水溶液が加えられる。使用するアルカリの量は、原料の2価の無機スズ塩またはd-ブロック金属のアルコキシドの量に対して、好ましくは約1.5~3倍、より好ましくは約2倍である。アルカリの量が少なすぎると、十分な触媒能を有する材料が得られにくい。

【0021】

アルカリ条件下の反応混合物は、次いで水熱処理される。水熱処理とは、高温高圧水の存在下で反応(合成、結晶育成など)させることをいう。本発明の方法においては、上記反応混合物を、オートクレーブなどの耐圧、耐熱、かつ耐食性の容器中に入れ、高温下で攪拌して反応させる。反応温度は、通常120~200、好ましくは約180である。圧力は、0.2~1.5MPaである。反応時間は、通常12~96時間、好ましくは24~72時間である。

【0022】

反応終了後、容器内の反応混合物を濾過し、生成物を濾取して回収する。さらに、この生成物を適切な手段で乾燥させることによって、目的の複合材料を得ることができる。この複合材料は、必要に応じて、さらに熱処理または酸洗浄してもよい。

【0023】

熱処理は、空気中または高真空下で高温(例えば、約300)にて適切な時間焼成することによって行われ得る。水熱処理で得られた複合材料をさらに焼成することにより、光触媒としての活性が向上され得る。

【0024】

酸洗浄は、水熱処理で得られた複合材料を、希塩酸、希硫酸などの無機酸で洗浄することによって行う。酸洗浄により、水熱処理で得られた材料中に不純物として含まれているSnOを除去することができる。

【0025】

このようにして得られた本発明のスズ/d-ブロック金属複合材料は、500nmよりも長波長側、好ましくは約600nmに吸収端を有し、そしてスズとd-ブロック金属とをほぼ同程度含む、新規な複合材料である。この新規複合材料は、従来行われている2価のスズ化合物とd-ブロック金属アルコキシドとを混合して焼成する方法では得ることができない。水熱処理、すなわち亜臨界状態での反応により、従来一般的な方法(例えば、焼成など)では得ることができない特殊な結晶構造を有する新規複合材料が得られたと考えられる。また、この新規な複合材料の光吸収能は、d-ブロック金属の種類によって異なる。これは、金属の種類によって、伝導帯の電子エネルギーレベルが異なるためであると考えられる。

【0026】

本発明のスズノd-ブロック金属複合材料は、光触媒として使用できる。特に、水の分解、すなわち、太陽エネルギーを利用して水から水素を生成するための光触媒として有用である。具体的には、白金助触媒および電子供与犠牲試薬（例えば、メタノール）の存在下で本発明の可視光応答型光触媒を用いると、これらを含む水に、太陽光あるいは420nmより長波長の光を照射することにより、水が分解して水素が発生する。

【実施例】

【0027】

（実施例1：スズノチタン（Sn(II)/Ti(IV)）複合材料の合成）

ナスフラスコに0.25～4.0Mの種々の濃度の水酸化カリウム水溶液25mLを入れ、次いで0.20Mのチタニウムn-ブトキシドのエタノール溶液25mLを加えた。さらに、0.30Mの塩化スズ二水和物の水懸濁液25mLを加えて、数分間攪拌した。このとき、ナスフラスコ内の液体は、薄黄色に懸濁した。次いで、オートクレーブ（180、10rpm）で48時間水熱反応を行った。反応終了後、減圧濾過によって生成物を回収し、110で減圧乾燥させて、結晶性の明るいオレンジ色のSn(II)/Ti(IV)複合材料を得た（約1.5g）。

【0028】

得られたSn(II)/Ti(IV)複合材料について、X線回折（XRD）測定を行った。Rigaku製MiniFlex/HRCによって得られた代表的なXRDパターンを図1および2に示す。なお、比較として、酸化スズ（図1）または酸化チタンのアナターゼまたはルチル構造（図2）についてもXRDを測定した。図1のXRDパターンでは、下から順に、合成に使用したKOH濃度を上昇させた場合のXRDパターンを示しており、最上に示すパターンは、酸化スズ（SnO）のXRDパターンである。また、図2においては、下から順に、合成に使用したKOH濃度が0.64Mおよび0.66Mの場合、酸化チタンアナターゼ構造、およびルチル構造のXRDパターンを示す。

【0029】

図1および2からわかるように、得られたSn(II)/Ti(IV)複合材料は、 $2\theta = 26.6^\circ$ 、 35.3° 、および 53.8° などに特徴的なピークを有する。このピークは、K、Ti、またはSnを含む既知のあらゆる化合物のXRDパターンとも一致しなかった。そのため、XRDでは、Sn(II)/Ti(IV)複合材料の構造を同定できなかった。また、図1から、0.64Mまたは0.66MのKOH溶液を用いて合成した場合、生成物中にSnOが含まれることがわかった。さらに、図2より、生成物中に酸化チタン（TiO₂）が全く含まれていないこともわかった。

【0030】

次に、Sn(II)/Ti(IV)複合材料について、紫外可視吸収スペクトルを測定した。なお、比較として、水熱処理を行わなかった試料についてもスペクトルを測定した。Kubelka-Munk変換した紫外可視吸収スペクトルを図3に示す。水熱処理を行った試料の吸収端は、いずれも約590nm（明るいオレンジ色）であり、このことからバンドギャップは2.1eVと推定された。

【0031】

さらに、組成を調べるために、上記のSn(II)/Ti(IV)複合材料をさらに0.1M塩酸で洗浄した試料について、蛍光X線分析を行った。原料のモル比がTi：Sn = 2：3であったが、得られた試料の元素成分のモル比は3：2～1：3であった。このことから、得られた試料は、TiとSnとを含む複合材料であることが確認できた。

【0032】

（実施例2：Sn(II)/Ti(IV)複合材料を用いる水素生成反応）

10wt%メタノール水溶液70mLに、0.19Mの塩化白金酸（H₂PtCl₆）水溶液79.6μLを加え（触媒量に対してPtは1wt%相当）、さらに上記実施例1で得られた種々のSn(II)/Ti(IV)複合材料300mgを加えて懸濁させた。この懸濁液に、アルゴン雰囲気下で、L-42フィルター（HOYA製）を装着した300WのXeランプ（USHIO製）で可視光（>420nm）を照射した。代表的なSn(II)/Ti(IV)複合材料

についての、可視光の照射時間と水素生成量との関係を図4に、そして水素生成速度を表1に示す。

【0033】

【表1】

処理		水素生成速度 ($\mu\text{mol/h}$)
方法	KOH濃度 (M)	
混合のみ	0.33	0.08
水熱処理	0.49	0.20
水熱処理	0.64	1.07

10

【0034】

水熱処理により得られた材料は、水素生成活性を有することがわかった。特に、 $0.62\text{ M} \sim 0.68\text{ M}$ の濃度のKOHを用いて水熱処理を行った場合に、より高い水素生成活性を有する材料が得られた。

【0035】

(実施例3：水熱処理後の熱処理の検討)

水熱処理により得られた材料について、さらなる活性の向上を目的として、以下のように熱処理を行った。上記実施例1において 0.64 M のKOH水溶液を用いる水熱処理により得られたSn(II)/Ti(IV)複合材料を、空气中または高真空下($5 \times 10^{-7}\text{ Pa}$)で 300°C にて2時間焼成した。焼成後のSn(II)/Ti(IV)複合材料について、XRDを測定した。焼成前後のXRDパターンを図5に示す。図5からわかるように、熱処理後にはXRDのパターン強度が強くなっていた。また、焼成によっても $2\theta = 35.3^\circ$ および 37.2° 付近に見られる水熱処理で特徴的なピークの強度も強くなっており、水熱処理せずに焼成のみによって得られる材料とは異なっていた(データを示さず)。

20

【0036】

(実施例4：水熱処理後の酸洗浄の検討)

上記実施例1に記載のように、水熱処理により得られたSn(II)/Ti(IV)複合材料中に、不純物としてSnOが含まれているため、これを除去する目的で、以下のように酸洗浄を行った。上記実施例1において 0.66 M のKOH水溶液を用いる水熱処理により得られたSn(II)/Ti(IV)複合材料 0.1 g をナスフラスコにとり、 100 mL の 0.1 M 塩酸を加え、室温にて5時間攪拌した。得られた材料についてXRDを測定した。酸洗浄前後のXRDパターンを、図6に示す。図6から明らかのように、酸洗浄によりSnOは除去された。

30

【0037】

(実施例5：水素生成活性の波長依存性の検討)

上記実施例1において 0.64 M のKOH水溶液を用いる水熱処理により得られたSn(II)/Ti(IV)複合材料、さらにこの材料を高真空下($5 \times 10^{-7}\text{ Pa}$)で 300°C にて2時間焼成した試料、ならびに 0.1 M 塩酸で酸洗浄した試料を用いた。上記実施例2と同様に、各試料 300 mg を用い、種々のフィルター(L42、Y-44、Y-52、およびR60：いずれもHOYA製)をそれぞれ装着した 300 W のXeランプで可視光(それぞれ $>420\text{ nm}$ 、 $>440\text{ nm}$ 、 $>520\text{ nm}$ 、および $>600\text{ nm}$)を照射した。また、比較のために、暗所での水素生成も測定した。 300°C で焼成した試料についての可視光の照射時間と水素生成量との関係を図7に、そして各試料の水素生成速度を表2に示す。

40

【0038】

50

【表 2】

試料	フィルター		
	L-42	Y-44	Y-52
水熱処理	1.07	0.31	0.06
300°C焼成	2.71	2.14	0.87
酸洗浄	0.37	0.16	0.06

(単位: μ mol/h)

10

【0039】

図7からわかるように、水素の発生は、照射光波長を長くしても見られたが、暗所または吸収端よりも長い波長の照射では見られなかった。したがって、観測された水素生成は、得られた試料の光触媒作用によることが確認された。また、表2からわかるように、酸洗浄した場合も水素生成活性が見られることから、この活性はSnOによるものではないことが明らかとなった。さらに、水熱処理後に焼成を行った試料は、非常に高い水素生成活性を示した。これは、焼成により、結晶性がさらに向上したためと思われる。

20

【0040】

(実施例6: スズ/ジルコニウム(Sn(II)/Zr(IV))、スズ/ニオブ(Sn(II)/Nb(V))、およびスズ/タンタル(Sn(II)/Ta(V))複合材料の合成)

ジルコニウムn-ブトキシド、ニオブエトキシド、およびタンタルエトキシド、および0.60~1.20MのKOH水溶液を用いて、上記実施例1においてSn(II)/Ti(IV)複合材料を合成した場合と同様の手順で、Sn(II)/Zr(IV)、Sn(II)/Nb(V)、およびSn(II)/Ta(V)の試料をそれぞれ合成した。これらの試料はいずれも結晶性を有していた。これらについて、XRDを測定した。それぞれのXRDパターンを図8に示す。

【0041】

Sn(II)/Zr(IV)のXRDパターンでは、 $2\theta = 38^\circ$ 付近に特徴的なピークが見られた。しかし、他のピークはSn₂O₃のパターンならびにジルコニウムn-ブトキシドを加えなかった試料とほぼ一致していた。Sn(II)/Nb(V)のXRDパターンについては、パイロクロア型のSn₂Nb₂O₇にほぼ帰属できた。したがって、本実施例の条件でのこれらの複合材料の生成率はあまり良好ではないと思われる。

30

【0042】

次に、これらの試料について、紫外可視吸収スペクトルを測定した。Kubelka-Munk変換した紫外可視吸収スペクトルを図9に示す。いずれの試料も、可視光領域に吸収端を有していた。

【0043】

(実施例7: Sn(II)/Zr(IV)、Sn(II)/Nb(V)、およびSn(II)/Ta(V)複合材料を用いる水素生成反応)

40

上記実施例2と同様の手順で、上記実施例6で得た各試料の懸濁液を調製した。これらの懸濁液に、アルゴン雰囲気下で、L-42フィルターを装着したまたはフィルターなしで300WのXeランプで光を照射した。水素生成速度を表3に示す。

【0044】

【表 3】

試料	Xe-全光	$\lambda > 420\text{nm}$
Sn(II)/Zr(IV)	0.42	0.06
Sn(II)/Nb(V)	0.70	0.30
Sn(II)/Ta(V)	0.17	—

(単位: $\mu\text{mol/h}$)

10

【0045】

水熱処理により得られた各試料は、Sn(II)/Ti(IV)複合材料よりも弱いですが、水素生成活性を有することがわかった。これらのことから、Sn(II)/Zr(IV)、Sn(II)/Nb(V)、およびSn(II)/Ta(V)複合材料については、収率および触媒活性を上昇させるための合成条件の検討の必要があると思われる。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明のスズ/d-ブロック金属複合材料からなる可視光吸収型光触媒は、水素生成反応に高い活性を示す。そのため、太陽エネルギーまたは可視光を利用した水分解、すなわち、水素エネルギー製造システムへ応用が可能である。あるいは、太陽光によって有害物質を分解する環境浄化システムへの応用も考えられる。さらに、本発明による複合材料の合成方法は、種々の元素を原料として利用できるため、これまでに確認されていない新規な光触媒を合成できる可能性がある。

20

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】種々のKOH濃度を用いて合成した本発明のSn(II)/Ti(IV)複合材料のXRDパターンおよび酸化スズのXRDパターンを示す図である。

【図2】種々のKOH濃度を用いて合成した本発明のSn(II)/Ti(IV)複合材料のXRDパターンおよび酸化チタンのXRDパターンを示す図である。

30

【図3】本発明のSn(II)/Ti(IV)複合材料の紫外可視吸収スペクトル図である。

【図4】Sn(II)/Ti(IV)複合材料を用いた水素生成反応における、可視光の照射時間と水素生成量との関係を示すグラフである。

【図5】焼成前後のSn(II)/Ti(IV)複合材料のXRDパターンを示す図である。

【図6】酸洗浄前後のSn(II)/Ti(IV)複合材料のXRDパターンを示す図である。

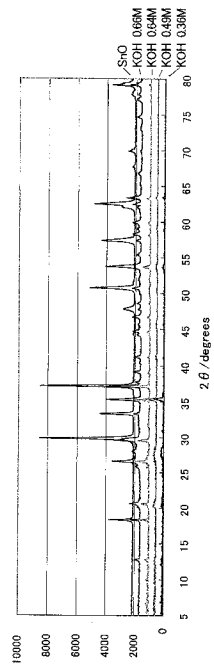
【図7】熱処理した試料を用いた水素生成反応における、種々の可視光の照射時間と水素生成量との関係を示すグラフである。

【図8】本発明のSn(II)/Zr(IV)、Sn(II)/Nb(V)、およびSn(II)/Ta(V)複合材料のXRDパターンを示す図である。

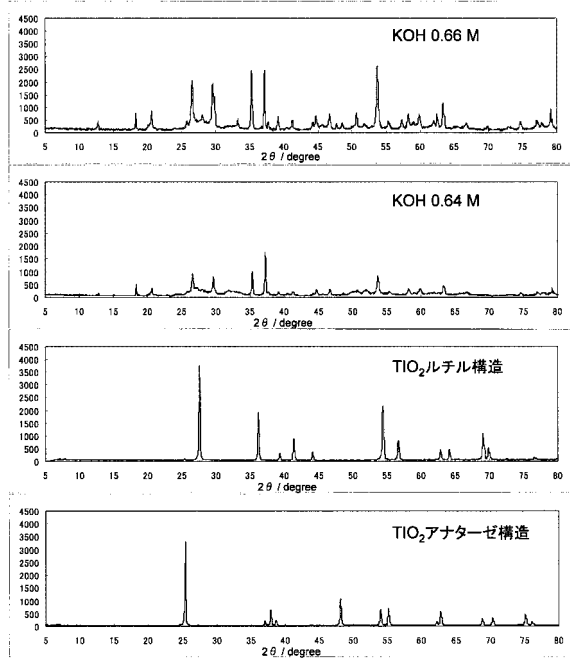
【図9】本発明のSn(II)/Zr(IV)、Sn(II)/Nb(V)、およびSn(II)/Ta(V)複合材料の紫外可視吸収スペクトル図である。

40

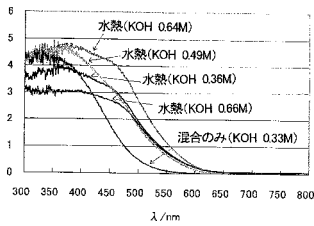
【 図 1 】



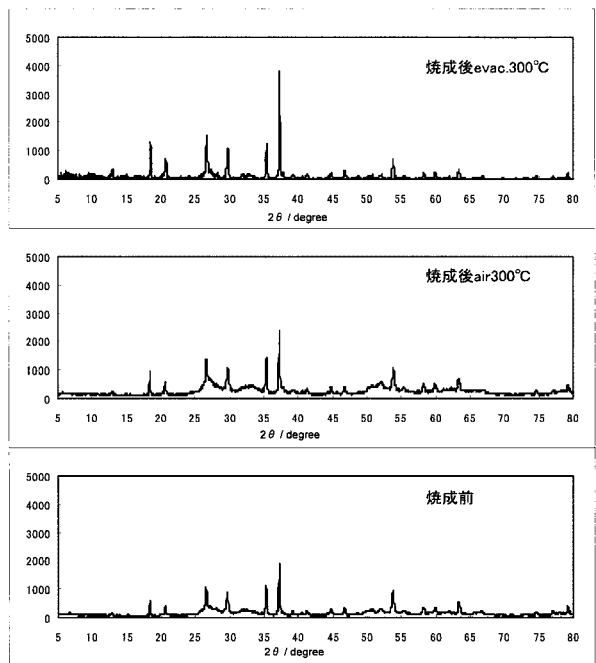
【 図 2 】



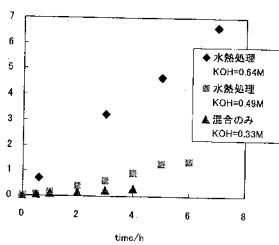
【 図 3 】



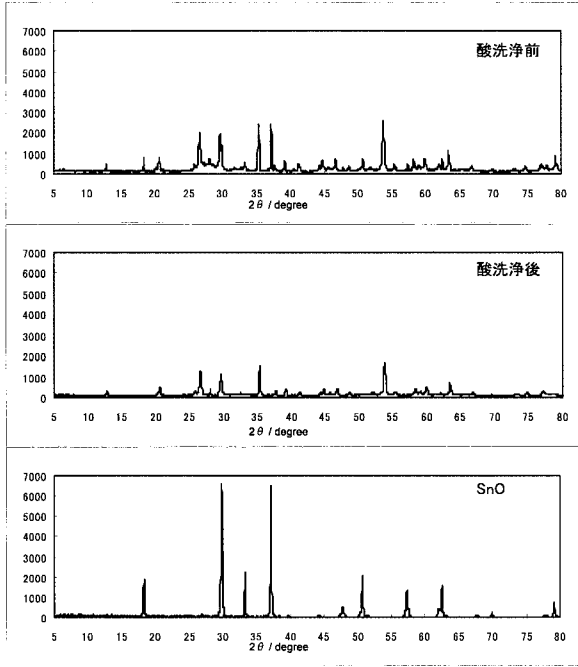
【 図 5 】



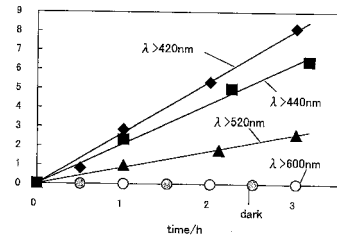
【 図 4 】



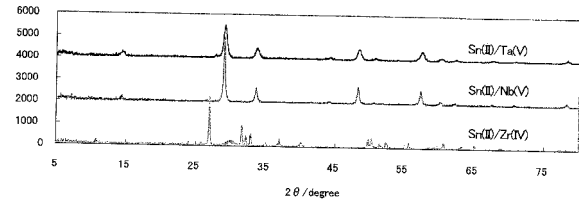
【 図 6 】



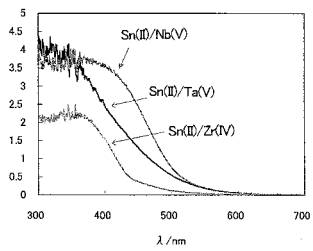
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
C 0 1 B	3/04	(2006.01)	C 0 1 B	3/04 A
C 0 1 G	25/00	(2006.01)	C 0 1 G	25/00
C 0 1 G	33/00	(2006.01)	C 0 1 G	33/00 A
C 0 1 G	35/00	(2006.01)	C 0 1 G	35/00 C

(56) 参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 0 5 8 6 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 7 3 3 1 9 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 9 0 0 1 7 (J P , A)

特開昭 6 3 - 2 1 0 0 2 7 (J P , A)

特開平 0 3 - 2 5 2 3 1 3 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 0 1 5 3 2 4 (J P , A)

M. Avudaiithai et al. , SACRIFICIAL PHOTOLYSIS OF WATER ON Ti1-xSnxO2 ULTRAFINE POWDERS , Materials Research Bulletin, Elsevier Ltd. , 1 9 8 9 年 9 月 , Vol.24 , pp.1163-1170

Y. Hosogi et al. , Energy Structure and Photocatalytic Activity of Niobates and Tantalates Containing Sn(II) with 5s2 Electron Configuration , Chemistry Letters , 日本 , The Chemical Society of Japan , 2 0 0 4 年 1 月 5 日 , Vol.33, No.1 , pp.28-29

T. R. N. KUTTY et al. , PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TIN-SUBSTITUTED TiO2 IN VISIBLE LIGHT , CHEMICAL PHYSICS LETTERS , Elsevier Science Publishers B.V. , 1 9 8 9 年 1 1 月 3 日 , Vol.163, No.1 , pp.93-97

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 G 1 / 0 0 - 2 3 / 0 8

C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0 , 4 9 / 1 0 - 5 7 / 0 0

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

Science Direct

JST7580(JDreamII)

JMEDPlus(JDreamII)