

(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2008-155099

(P2008-155099A)

(43) 公開日 平成20年7月10日(2008.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 35/02 (2006.01)	BO1J 35/02 ZABJ	4G169
BO1J 23/58 (2006.01)	BO1J 23/58 M	
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/56 3O1M	
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-345205 (P2006-345205)	(71) 出願人	304021288 国立大学法人長岡技術科学大学 新潟県長岡市上富岡町1603-1
(22) 出願日	平成18年12月22日(2006.12.22)	(74) 代理人	100102299 弁理士 芳村 武彦
		(72) 発明者	井上 泰宣 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立 大学法人長岡技術科学大学内
		(72) 発明者	斉藤 信雄 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立 大学法人長岡技術科学大学内
		(72) 発明者	西山 洋 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立 大学法人長岡技術科学大学内

最終頁に続く

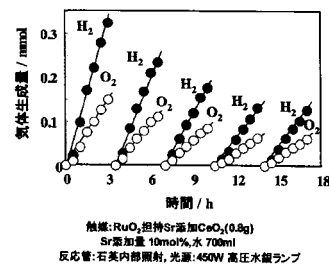
(54) 【発明の名称】 水及び有機物分解用光触媒、並びに該光触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 毒性が低く、水を水素と酸素に完全に分解することができる光触媒、或いは高い活性を有する有機物分解用光触媒触媒、及び光合成反応の光触媒等として有用な酸化セリウムを活性成分として含有する光触媒を提供する。

【解決手段】 (1) 酸化セリウムに、(2) カルシウム、ストロンチウム、イットリウム、ランタンからなる群から選択された異種元素を添加し、さらに(3) 助触媒として酸化ルテニウム又は白金を担持することにより水及び有機物分解用光触媒を構成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(1) 酸化セリウムに、(2) カルシウム、ストロンチウム、イットリウム、ランタンからなる群から選択された異種元素を添加し、さらに(3) 助触媒として酸化ルテニウム又は白金を担持したことを特徴とする水及び有機物分解用光触媒。

【請求項 2】

(2) 異種元素の添加量が(1) 酸化セリウムを基準として0.1~50モル%であり、(3) 助触媒の担持量が(1) 酸化セリウム及び(2) 異種元素からなる複合体を基準として0.1~10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒。

【請求項 3】

前記光触媒が、(3) 助触媒として酸化ルテニウムを担持した、水分解用光触媒であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒。

【請求項 4】

前記光触媒が、(3) 助触媒として白金を担持した、有機物分解用光触媒であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒。

【請求項 5】

(1) 酸化セリウムと、(2) カルシウム、ストロンチウム、イットリウム、又はランタンを含む化合物を混合し、得られた前駆体を空气中で500~1400の温度に加熱した後に、(3) 助触媒として酸化ルテニウム又は白金を担持することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【請求項 6】

(1) 硝酸セリウム又は塩化セリウムと、(2) カルシウム、ストロンチウム、イットリウム、又はランタンを含む化合物を水に溶解させ、pHを7以上に調整して得られた前駆体を空气中で500~1400の温度に加熱した後に、(3) 助触媒として酸化ルテニウム又は白金を担持することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水及び有機物の分解に用いられる光触媒、並びに該光触媒の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

光エネルギーを利用して物質変換を行う方法として、光触媒の利用が挙げられる。光触媒については、光照射によって生じる電子で反応物を還元、正孔で反応物を酸化する能力を持つことが既に知られている。この技術を応用した有害物質の分解除去、部分酸化反応、および水分解反応などの化学反応プロセスは、環境およびエネルギー問題の観点から重要な課題になっている。光触媒には、光照射によって効率良く化学反応を進行させることはもとより、環境維持の観点から光触媒自身が毒性の低い材料から構成されることが要求される。これまでに開示されている光触媒の中では酸化チタンが高い光触媒活性を持ち、毒性の低い材料として知られている。

【0003】

一方、酸化セリウムは高い紫外線遮断能を持ち、紫外線吸収サングラス、自動車用紫外線カットガラス、日焼け防止化粧品などに幅広く応用されている。また、酸化セリウムは希土類の一種で極めて毒性が低く、人体に対して中毒性や急性毒性がない化合物として知られている。酸化セリウムは、その電子構造から光照射によって生成した電子とホールは直ちに再結合し、微弱な熱が放出される。したがって、酸化セリウムを光触媒として応用するには、光を吸収して生成した電子とホールを再結合させることなく反応物に接触させる必要がある。

【0004】

10

20

30

40

50

酸化セリウムは、その高い紫外線吸収能および低毒性から光触媒への応用が試みられている。(例えば、非特許文献1、2及び特許文献1、2参照)

【非特許文献1】Applied catalysis, A General 205(2001),117-128

【非特許文献2】Huaxue Yanjiu Yu Yingyong,16(2004),463-465

【特許文献1】特開2001-162176号公報

【特許文献2】特開2000-212054号公報

【0005】

上記の非特許文献1において、荒川らは酸化セリウム光触媒による水からの酸素生成について言及している。この場合、光照射により酸素を発生させるには、電子受容体として働く Fe^{3+} や Ce^{4+} が光触媒懸濁液中に存在することが必要である。電子受容体である Fe^{3+} や Ce^{4+} が存在しない場合の、酸化セリウム光触媒による水素生成については言及していない。

10

【0006】

非特許文献2には、酸化チタンと少量の酸化セリウムを複合化することにより、有機物の光分解が促進されることが開示されている。同文献には、酸化セリウム単独の光触媒機能についての記述はない。また、水分解反応に対する活性については言及していない。

【0007】

特許文献1には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウムのいずれか、あるいは複数を含む光触媒の NO_x ガスの浄化作用について開示されている。

また、特許文献2には、光触媒活性を有する粉末を酸化セリウムで被覆した複合化粉末を含む組成物が、医薬品、医薬部外品、化粧品等の外用組成物への応用に対して光毒性(光照射によって生成する電子とホールに由来する人体への悪影響)を抑制する能力を持つことが開示されている。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

これまでに酸化セリウムの光触媒機能に関する研究は多数あるが、水を水素と酸素に完全分解できるような高い光触媒機能を発現するものは知られていない。

したがって、本発明は毒性が低く、水を水素と酸素に完全に分解することができる光触媒、或いは高い活性を有する有機物分解用光触媒、及び光合成反応の光触媒等として有用な酸化セリウムを活性成分として含有する光触媒を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明では、上記課題を解決するために、次の構成1~6を採用する。

1.(1)酸化セリウムに、(2)カルシウム、ストロンチウム、イットリウム、ランタンからなる群から選択された異種元素を添加し、さらに(3)助触媒として酸化ルテニウム又は白金を担持したことを特徴とする水及び有機物分解用光触媒。

2.(2)異種元素の添加量が(1)酸化セリウムを基準として0.1~50モル%であり、(3)助触媒の担持量が(1)酸化セリウム及び(2)異種元素からなる複合体を基準として0.1~10重量%であることを特徴とする1に記載の光触媒。

40

3.前記光触媒が、(3)助触媒として酸化ルテニウムを担持した、水分解用光触媒であることを特徴とする1又は2に記載の光触媒。

4.前記光触媒が、(3)助触媒として白金を担持した、有機物分解用光触媒であることを特徴とする1又は2に記載の光触媒。

5.(1)酸化セリウムと、(2)カルシウム、ストロンチウム、イットリウム、又はランタンを含む化合物を混合し、得られた前駆体を空気中で500~1400の温度に加熱した後に、(3)助触媒として酸化ルテニウム又は白金を担持することを特徴とする1~4のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

6.(1)硝酸セリウム又は塩化セリウムと、(2)カルシウム、ストロンチウム、イットリウム、又はランタンを含む化合物を水に溶解させ、pHを7以上に調整して得られた

50

前駆体を空气中で500～1400の温度に加熱した後に、(3)助触媒として酸化ルテニウム又は白金を担持することを特徴とする1～4のいずれかに記載の光触媒の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明で得られる光触媒は、毒性が低く、水を水素と酸素に完全に分解することができる水分解用光触媒、或いは高い活性を有する有機物分解用光触媒触媒、及び光合成反応の光触媒等として極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の光触媒を製造する好ましい手順の例について、以下に説明する。

1)はじめに、粉末状の(1)酸化セリウムと(2)カルシウム、ストロンチウム、イットリウム、ランタンからなる群から選択された異種元素を含む化合物の1種又は2種以上を、(2)異種元素の添加量が(1)酸化セリウムを基準として0.1～50モル%の範囲で混合して前駆体を得る。

1')別法として、(1)硝酸セリウムあるいは塩化セリウムと、(2)ストロンチウム、カルシウム、イットリウム、ランタンからなる群から選択された異種元素を含むの水溶性化合物を、(2)異種元素の添加量が(1)セリウム化合物を基準として0.1～50モル%の範囲で水に溶解させ、pHを7以上に調製して得られた沈殿を前駆体とすることもできる。

【0012】

2)次に、前駆体を空气中、500～1400の温度に加熱する。

3)得られた(1)酸化セリウム及び(2)異種元素からなる複合体に、複合体を基準として0.1～10重量%程度になるように、酸化ルテニウム、又は白金から選択された助触媒を担持させることによって光触媒を構成する。前記以外の助触媒としては、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化クロム、酸化ロジウム、酸化イリジウム、或いは金等を使用することも可能である。

また、助触媒を担持する方法としては、上記の浸漬による方法の他に、光照射によって生じる励起電子を用いた光電着法を使用することも可能である。

【実施例】

【0013】

次に本発明の光触媒を製造する方法について実施例によりさらに詳細に説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

以下の例では、光触媒の性能は水分解反応に対する水素と酸素の生成活性、および有害物質分解の代表例としてメチレンブルーの分解活性により評価した。

(実施例1)

粉末状の酸化セリウムと炭酸ストロンチウムを、セリウムに対してストロンチウム元素を10%のモル比で混合し、大気中で、1000の温度で10時間焼成した。得られた複合体のX線回折パターンを図4に、紫外可視拡散反射スペクトルを図5に、そして発光スペクトルを図6に示す。

【0014】

図4のX線回折パターンによると、ストロンチウム添加酸化セリウムは酸化セリウムと同様な結晶構造を有し、ほぼ単一相であること、および高い結晶性を有することが判る。また、図5の可視紫外拡散反射スペクトルから、ストロンチウムを添加した酸化セリウムの光吸収特性は、酸化セリウムとほぼ一致し、吸収端は450nm付近であることが判る。そして、図6の発光スペクトルから、ストロンチウムを添加することにより、470nm付近に発光ピークが出現し、その励起スペクトルの最大波長は275nmであることが判る。

【0015】

このストロンチウム添加酸化セリウム複合体1.000gとトリルテニウムドデカカル

10

20

30

40

50

ボニル 0.0210 g をテトラヒドロフラン 30 mL に溶かし、60 の温度で 4 時間還流した後に、空气中で 4 時間焼成して光触媒を得た（複合体を基準として、助触媒酸化ルテニウム 1.0 重量% を担持）。

【0016】

（光触媒の水分解活性）

このようにして作製した酸化ルテニウム担持酸化セリウム 0.8 g を蒸留水 700 mL 中に懸濁させ、450 W 高圧水銀ランプを光源として円筒型石英製ジャケットを通して光を照射した。その結果を図 1 に示す。

図 1 に見られるように、光照射によって水素と酸素がほぼ化学量論比で生成することが判った。反応初期の水素と酸素の生成活性は $119 \mu\text{mol}/\text{時間}$ 、 $58 \mu\text{mol}/\text{時間}$ であった。3 時間の光照射後、生成した水素と酸素を真空排気し、再び光照射を行うと水素と酸素の生成が見られたが、生成活性は低下した。しかし、4 回目以降は、安定な水素と酸素の生成活性が見られた。この時の水素および酸素の生成活性はそれぞれ $47 \mu\text{mol}/\text{時間}$ 、 $23 \mu\text{mol}/\text{時間}$ となった。

【0017】

（比較例 1）

上記実施例 1 において、ストロンチウムを添加していない酸化セリウムを用いて、大気中で、1000 の温度で 10 時間焼成した以外は、実施例 1 と同様にして助触媒として酸化ルテニウムを担持した光触媒を得た。この光触媒に同様に光を照射した結果を図 3 に示す。図 3 の左端に見られるように、水素 $0 \mu\text{mol}/\text{時間}$ 、酸素 $0 \mu\text{mol}/\text{時間}$ の生成活性を示し、水分解活性を有しないことが判明した。

一方、実施例 1 において、酸化ルテニウムを担持する前のストロンチウム添加酸化セリウムに、同様に光照射したところ、水分解活性を示さなかった。

【0018】

（実施例 2）

粉末状の酸化セリウムと炭酸ストロンチウムを、セリウムに対してストロンチウム元素のモル比が 0 ~ 50% の範囲で混合し、大気中で、1000 の温度で 10 時間焼成した。得られた焼成体に、実施例 1 と同様な方法で酸化ルテニウムを 1.0 重量% の割合で担持して、光触媒を作製した。これらの光触媒に、同様に光を照射した結果を図 2 示す。

図 2 に見られるように、ストロンチウムの添加量を変えることにより、水素と酸素の生成活性が変化することが判った。酸化セリウムに対して、ストロンチウムを 10% のモル比で添加した光触媒が最も高い生成活性を示し、10% 以上の添加量では活性が単調に減少することが判った。

【0019】

（実施例 3 及び比較例 2）

粉末状の酸化セリウムに、ストロンチウムと同様に 2 価の価数をとるカルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉛の炭酸塩あるいは酸化物を、セリウムに対してそれぞれの元素のモル比が 10% となるように混合し、大気中で、1000 の温度で 10 時間焼成した。ついで、実施例 1 と同様な方法で酸化ルテニウムを 1.0 重量% で担持して、光触媒を得た。これらの光触媒に、同様に光を照射した結果を図 3 に示す。

【0020】

カルシウムを添加した酸化セリウムは、ストロンチウムを添加した酸化セリウムと同様に水分解反応に対して活性を示し、安定な水素と酸素の生成が見られた。水素および酸素の生成活性はそれぞれ $32 \mu\text{mol}/\text{時間}$ 、 $17 \mu\text{mol}/\text{時間}$ であった。

一方、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉛を添加した酸化セリウムは、化学量論比で水素と酸素を生成させる光触媒機能を有しなかった。

【0021】

（実施例 4）

粉末状の酸化セリウムに 3 価のランタンを含有する酸化ランタンを、セリウムに対してランタン元素のモル比が 10% となるように混合し、大気中で、1000 の温度で 10

10

20

30

40

50

時間焼成した。ついで、実施例 1 と同様な方法で酸化ルテニウムを 1.0 重量%で担持して、光触媒を得た。この光触媒に、同様に光を照射した結果を図 7 示す。

図 7 に見られるように反応初期から安定に水素および酸素が生成した。3 時間の光照射後、生成した水素および酸素を真空排気して反応を繰り返したが、活性は変化しなかった。この時の水素および酸素の生成活性はそれぞれ $205 \mu\text{mol}/\text{時間}$ 、 $101 \mu\text{mol}/\text{時間}$ であった。

【0022】

(実施例 5 及び比較例 3)

粉末状の酸化セリウムに、ランタンと同様に 3 価の価数をするイットリウム、エルビウム、インジウム、アンチモンの炭酸塩あるいは酸化物を、セリウムに対してそれぞれの元素のモル比が 10%となるように混合し、大気中で、1000 の温度で 10 時間焼成した。ついで、実施例 1 と同様な方法で酸化ルテニウムを 1.0 重量%で担持して、光触媒を得た。これらの光触媒に、同様に光を照射した結果を図 8 に示す。

10

【0023】

イットリウムを添加した酸化セリウムは、ランタンを添加した酸化セリウムと同様に水分解反応に対して活性を示した。水素および酸素の生成活性はそれぞれ $45 \mu\text{mol}/\text{時間}$ 、 $19 \mu\text{mol}/\text{時間}$ であった。

一方、エルビウム、インジウム、アンチモンを添加した酸化セリウムは化学量論比で水素と酸素を生成させる光触媒機能を有しなかった。

20

【0024】

(実施例 6)

粉末状の塩化セリウムとストロンチウムの塩化物を、セリウムに対してストロンチウム元素を 10%のモル比で水に溶解させ、水酸化ナトリウムを滴下して得られた沈殿を前駆体とした。この前駆体を大気中、1000 の温度で 10 時間焼成した。ついで、実施例 1 と同様な方法で酸化ルテニウムを 1.0 重量%で担持して、光触媒を得た。この光触媒に、同様に光を照射したところ、実施例 1 と同様に水素と酸素が安定に生成した。

【0025】

(実施例 7)

粉末状の酸化セリウムと酸化ランタンを、セリウムに対してランタン元素がモル比 10%となるように混合し、大気中で、1000 の温度で 10 時間焼成した。このランタン添加酸化セリウムを蒸留水 30 mL に懸濁させ、ランタン添加酸化セリウムに対して白金元素が 1.0 重量%となるように濃度調整を行った塩化白金酸水溶液を加えた。ついで、外部照射型石英セル内にこの溶液を移し、200 W 水銀キセノン光源により光を照射し、白金の光電着を行った後に、分離することにより光触媒を得た。

30

得られた白金担持ランタン添加酸化セリウムを、メチレンブルー 3 mg を水 1000 mL に溶解させたメチレンブルー水溶液に懸濁させ、1 時間の光照射を行った結果を図 9 に示す。

【0026】

また、白金を担持させる前のランタン添加酸化セリウムについても 1 時間の光照射を行いその結果を図 9 に示した。図 9 に見られるように、光照射により、ランタン添加酸化セリウムでは 36%、白金担持ランタン添加酸化セリウムでは 100%のメチレンブルーが分解した。

40

【産業上の利用可能性】

【0027】

本発明で得られた光触媒は、水の完全分解やメチレンブルーの分解のみならず、エタノールや油などの有機物質の分解、或いは排ガスなどに含まれる環境汚染物質の光分解反応や、各種の光合成反応等の幅広い分野にも適用可能なものである。さらには、本発明の光触媒の持つ低い毒性を生かして、医療用光触媒や環境用光触媒としての応用することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0028】

【図1】実施例1で得られた、酸化ルテニウム担持10mol%ストロンチウム添加酸化セリウムの水分解活性を示す図である。

【図2】実施例2で得られた、酸化ルテニウム担持0~50mol%ストロンチウム添加酸化セリウムの水分解活性を示す図である。

【図3】実施例3及び比較例2で得られた、酸化ルテニウム担持10mol%M添加酸化セリウムの水分解活性(M=なし、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺)を示す図である。

【図4】実施例及び比較例で得られた、酸化ルテニウム担持10mol%M添加酸化セリウムのX線回折パターン(M=なし、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺)を示す図である。

10

【図5】実施例及び比較例で得られた、酸化ルテニウム担持10mol%M添加酸化セリウムの可視紫外拡散反射スペクトル(M=なし、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺)を示す図である。

【図6】実施例1で得られた、10mol%ストロンチウム添加酸化セリウムの発光分光スペクトルを示す図である。

【図7】実施例4で得られた酸化ルテニウム担持10mol%ランタン添加酸化セリウムの水分解活性を示す図である。

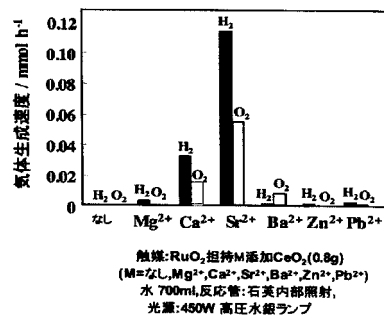
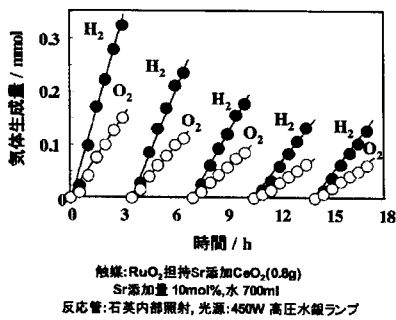
【図8】実施例5及び比較例3で得られた、酸化ルテニウム担持10mol%M添加酸化セリウムの水分解活性(M=Y³⁺、La³⁺、Er³⁺、In³⁺、Sb³⁺)を示す図である。

20

【図9】実施例7で得られた白金担持10mol%ランタン添加酸化セリウムのメチレンブルー分解活性を示す図である。

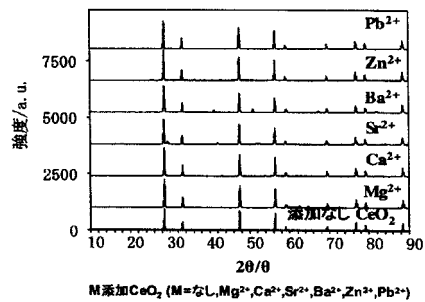
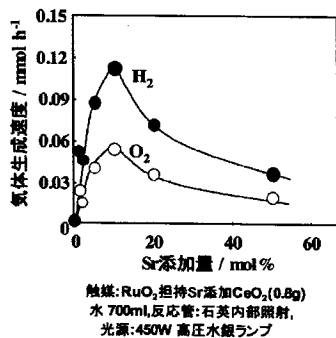
【図1】

【図3】

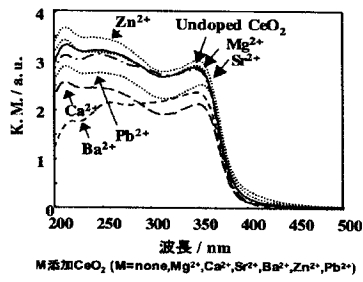


【図2】

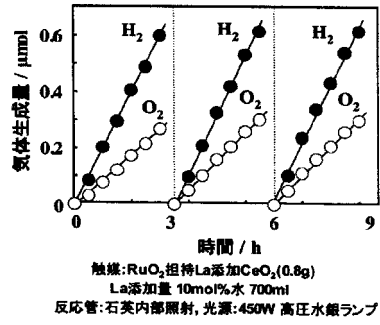
【図4】



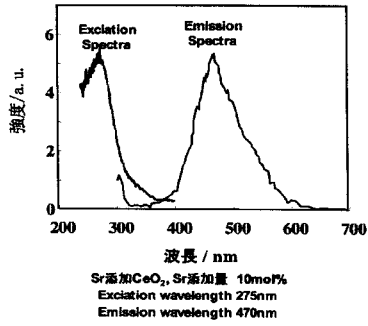
【 図 5 】



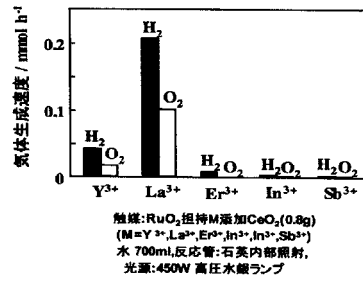
【 図 7 】



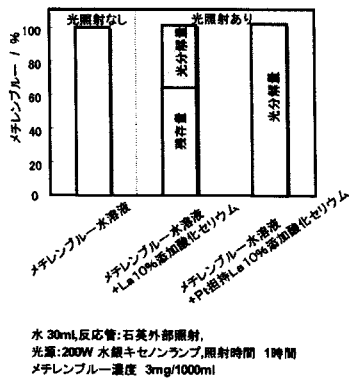
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 門脇 春彦

新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 - 1 国立大学法人長岡技術科学大学内

(72)発明者 新井 直樹

新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 - 1 国立大学法人長岡技術科学大学内

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA48A BB04A BB04B BB04C BB08C BB12A BC09A BC09B
BC09C BC12A BC12B BC12C BC40A BC40B BC40C BC42A BC42B BC42C
BC43A BC43B BC43C BC70A BC70B BC70C BC75A BC75B BC75C BD12C
CA03 CA10 CA11 CC33 EC25 EC27 FA01 FA02 FB29 FB30
FC02 FC07 FC08 FC09 HA01 HB06 HC29 HD03 HE09 HE20
HF05