

(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2010-119920

(P2010-119920A)

(43) 公開日 平成22年6月3日(2010.6.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 35/02 (2006.01)	BO1J 35/02 J	4G047
BO1J 23/72 (2006.01)	BO1J 23/72 M	4G169
CO1G 23/047 (2006.01)	CO1G 23/047	
CO1B 3/04 (2006.01)	CO1B 3/04 A	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2008-293705 (P2008-293705)	(71) 出願人	000213297 中部電力株式会社 愛知県名古屋市東区東新町1番地
(22) 出願日	平成20年11月17日(2008.11.17)	(74) 代理人	100078721 弁理士 石田 喜樹
		(72) 発明者	金子 聡 三重県津市栗真町屋町1577 国立大学 法人三重大学 大学院工学研究科内
		(72) 発明者	スレシ チャンド ヴァルマ 愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番 地の1 中部電力株式会社電力技術研究所 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体光触媒物質及びその製造方法並びに水素生成方法

(57) 【要約】

【課題】 助触媒を用いた半導体光触媒と遜色ない光触媒活性を有し、安価で枯渇の懸念なく利用できる半導体光触媒物質を提供する。

【解決手段】 酸化チタンに、酸化アルミニウムと酸化銅とを所定量ずつ添加して混合し、200～1800 の範囲で選択された焼成温度で焼成する。これにより、酸化チタンに助触媒として酸化アルミニウムと酸化銅とを担持させてなる半導体光触媒物質が得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化チタンに、助触媒として酸化アルミニウムと酸化銅とを担持させてなる半導体光触媒物質。

【請求項 2】

前記酸化チタンが、少なくとも一部にアナターゼ型の酸化チタンを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光触媒物質。

【請求項 3】

酸化チタンに、酸化アルミニウムと酸化銅とを所定量ずつ添加して混合し、200～1800 の範囲で選択された焼成温度で焼成することを特徴とする半導体光触媒物質の製造方法。

10

【請求項 4】

前記酸化アルミニウムが0.1～3.0重量%添加されることを特徴とする請求項 3 に記載の半導体光触媒物質の製造方法。

【請求項 5】

前記酸化銅が0.2～3.0重量%添加されることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の半導体光触媒物質の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の半導体光触媒物質を所定の反応溶液に添加し、これに人工光源若しくは太陽光源からの紫外線及び可視光線を照射することを特徴とする水素生成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光活性に優れた半導体光触媒物質とその製造方法、さらには当該半導体光触媒物質を用いた水素生成方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

例えば特許文献 1 に示すように、酸化チタン等の半導体光触媒を用いて水を光分解し、燃料電池等のエネルギー源となる水素を生成する試みが知られている。特に半導体光触媒としては、特許文献 2 に示すように、酸化チタンに助触媒として酸化イリジウムを担持させたり、特許文献 3 に示すように、酸化チタンに助触媒として白金やパラジウム等の白金族元素を担持させたりして、水素の発生効率を向上させる改良がなされている。

30

【0003】

【特許文献 1】特許第 3 1 3 6 3 3 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 2 1 9 0 7 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 2 3 0 6 4 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、これらの助触媒の金属は高価である上、助触媒に限らず多様な機器や装置において使用されているため、将来的に枯渇する可能性もある。従って、これらの金属を用いた半導体光触媒物質の実用化及び産業化には、大きな懸念が持たれている。

40

【0005】

そこで、本発明は、上記従来 of 助触媒を用いた半導体光触媒と遜色ない光触媒活性を有し、安価で枯渇の懸念なく利用できる半導体光触媒物質及びその製造方法と、さらには低コストで効率的な水素の生成が可能となる水素生成方法とを提供することを目的としたものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、請求項 1 に記載の発明は、半導体光触媒物質であって、酸

50

化チタンに、助触媒として酸化アルミニウムと酸化銅とを担持させたことを特徴とする。

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 の構成において、酸化チタンが、少なくとも一部にアナターゼ型の酸化チタンを含有することを特徴とする。

上記目的を達成するために、請求項 3 に記載の発明は、半導体光触媒物質の製造方法であって、酸化チタンに、酸化アルミニウムと酸化銅とを所定量ずつ添加して混合し、200～1800 の範囲で選択された焼成温度で焼成することを特徴とする。

請求項 4 に記載の発明は、請求項 3 の構成において、前記酸化アルミニウムが 0.1～3.0 重量% 添加されることを特徴とする。

請求項 5 に記載の発明は、請求項 3 又は 4 の構成において、前記酸化銅が 0.2～3.0 重量% 添加されることを特徴とする。

上記目的を達成するために、請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載の半導体光触媒物質を所定の反応溶液に添加し、これに人工光源若しくは太陽光源からの紫外線及び可視光線を照射することを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、比較的安価で枯渇の懸念が少ない酸化アルミニウムと酸化銅とを助触媒として使用しているため、白金等の貴金属を担持させた場合よりも原料コストが抑えられ、安価な半導体光触媒物質が得られる。而も光触媒作用による水素生成能力は、従来の助触媒を使用した場合と略同等となっている。従って、低コストで効率的な水素の生成が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

[半導体光触媒物質の製造方法]

まず、本発明の半導体光触媒物質には、酸化チタンが用いられる。この酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン等の各種酸化チタンを意味する。但し、アナターゼ型のものが光触媒活性が高いことから、アナターゼ型酸化チタン単独で、又はアナターゼ型酸化チタンを主成分とする、例えばアナターゼ型/ルチル型酸化チタン混合物とするのが望ましい。

【0009】

また、酸化チタンは粉末状のものが望ましい。光を有効に利用するためには、比表面積が大きい粒子、すなわち径の小さい粒子が有利だからで、具体的には 1 nm～200 nm の範囲の粒子径の粉末が好適に用いられる。この場合、粒子のまま半導体光触媒物質を製造した後、適宜成型加工して板状等の形態としたり、適当な基板上に固定化したりすることができる。

但し、粒子のまま使用するものに限らず、例えば、粒子を板状又は薄膜状に成型したり、粉末を適当な基板上に固定化したりした後、半導体光触媒物質を製造することもできる。

【0010】

この酸化チタンに、酸化アルミニウムと酸化銅とを所定量ずつ添加して混合し、焼成することで、酸化チタンに酸化アルミニウムと酸化銅とが担持された半導体光触媒物質が得られる。

ここで、酸化アルミニウムは、重量%で 0.1～3.0% となるように配合するのが望ましい。当該配合以外では、光触媒活性が低くなり、水素生成能力が低下するからである。

また、酸化銅も、重量%で 0.2～3.0% となるように配合するのが望ましい。当該配合以外では、光触媒活性が低くなり、水素生成能力が低下するからである。

【0011】

一方、焼成温度は、200～1800 の範囲で選択される。200 を下回ると、十分な焼成を行うことができず、酸化アルミニウムと酸化銅との酸化チタン表面上への担

10

20

30

40

50

持が困難となり、1800 を超えると、酸化チタンの光触媒作用が低下するからである。このうち特に500 ~ 600 の範囲内で選択するのが望ましい。

【0012】

[水素生成方法]

こうして得た半導体光触媒物質による水素生成は、水或いはアルコール、若しくはこれらを溶媒とする電解質溶液の何れかを反応溶液とし、人工光源若しくは太陽光源からの紫外線及び可視光線を照射することにより行われる。反応溶液としては、アルコール類又はその水溶液を用いるのが好適で、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。アルコール類の水溶液中では、アルコール分子と水分子とが水素結合で繋がった会合体を形成し、さらに上下のアルコール会合体を水分子が水素結合のネットワークで繋ぎ、水和クラスターを形成していると考えられる。このアルコール水溶液を用いることで、光触媒が活性化されて水素発生反応が進行する。なお、反応溶液に用いられる水としては純水に限定されず、炭酸塩や炭酸水素塩、ヨウ素塩、臭素塩等の塩類を混合、溶解した水を用いてもよい。

10

【0013】

上記反応溶液に半導体光触媒物質を添加する場合の添加量は、基本的に入射した光が効率良く吸収できる量を選択する。照射する光は、半導体光触媒である酸化チタンのバンドギャップを超えるようなエネルギーを持つ必要があり、紫外線が好適に使用されるが、本発明の半導体光触媒物質は非常に高効率であり、太陽光に含まれる紫外線でも有効に利用できるため、太陽光を照射してもよい。

20

【0014】

なお、上記形態では本発明の半導体光触媒物質を水素の生成に使用しているが、当該半導体光触媒物質は水素の生成に限らず、例えば水中や大気中の農薬や悪臭物質等の有機物の分解除去、或いは光触媒を塗布した固体表面のセルフクリーニング等に利用することもできる。反応形態は、有機物を含む水溶液に半導体光触媒物質を添加して、光照射することにより行うことができるが、悪臭物質の分解は気相反応により行うこともできる。有機物の分解の場合、分解される有機物は一般に電子供与体として働き、正孔によって酸化分解されると共に、電子によって水素が発生するか、酸素が還元される。

30

【実施例】

【0015】

光触媒として粉末状の酸化チタン(TiO_2 、日本アエロジル製P25)を使用する。この酸化チタンは、アナターゼ構造約80%、ルチル構造約20%の酸化チタン混合物で、細孔の少ない多面構造となっている。粒径は約20nmである。

一方、酸化チタンに添加する酸化アルミニウムは、アルドリッチ社のナノ粒子を用いる。粒径は40~47nmである。

また、酸化チタンに添加する酸化銅は、アルドリッチ社のナノ粒子を用いる。平均粒径は33nmである。

【0016】

上記酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化銅を、下記の表1に示す各割合で配合し、メノウ乳鉢で約15分間混合した。その後、空気中において、4 / 分の昇温速度で500まで加熱してその温度下で3時間焼成し、焼成後、メノウ乳鉢で約15分間すりつぶして粉末状とし、酸化チタンに酸化アルミニウムと酸化銅とが担持されたナノコンポジット半導体光触媒物質を作成した。

40

【0017】

パイレックス(登録商標)ガラス製の反応容器(容積55.3mL)に、体積%で10%のメタノール水溶液30mLを入れ、ここに上記半導体光触媒物質20mgを添加して、マグネティックスターラー攪拌子を入れて反応容器を密閉した。次に、マグネティックスターラーを用いてメタノール水溶液を攪拌し、半導体光触媒物質を液中に懸濁させた。

50

液温は恒温槽を用いて50℃で一定としている。

次に、反応容器の側面から、ブラックライト（東芝ライテック（株）製ネオボール5ブラックライト、ピーク波長352nm、光強度1.0mW/cm²）を用いて紫外線を照射した。3時間照射を行った後、照射を中止して、反応容器内の気体をガスシリンジにより250μL採取し、水素生成量をガスクロマトグラフィー（GLサイエンス（株）製GC-320）で測定した。この水素生成量を表1に示す。なお、ここに記載の水素生成量は、10回繰り返し実験を行った結果の平均値である。

【0018】

【表1】

試料 No.	酸化アルミニウム 添加量 (重量%)	酸化銅添加量 (重量%)	焼成温度 (℃)	水素生成量 (マイクロモル)
1	0	0	—	2.7
2	0.3	0	500	2.5
3	0.5	0	500	16.3
4	1.0	0	500	0.7
5	1.5	0	500	2.7
6	0	0.5	500	6.9
7	0	1.0	500	10.8
8	0	1.5	500	7.4
9	0	2.0	500	8.5
10	0	3.0	500	0
11	0.1	0.2	500	6.8
12	0.1	0.3	500	14.3
13	0.1	0.4	500	13.3
14	0.2	0.2	500	13.7
15	0.2	0.3	500	21.4
16	0.2	0.4	500	23.7
17	0.3	0.2	500	24.0
18	0.3	0.3	500	20.3
19	0.3	0.4	500	17.1
20	0.4	0.2	500	21.5
21	0.4	0.3	500	11.7
22	0.4	0.4	500	15.1
23	0.5	0.2	500	18.7
24	0.5	0.3	500	15.1
25	0.5	0.5	500	17.2
26	0.7	0.7	500	11.1
27	1.0	1.0	500	13.5
28	2.0	2.0	500	6.2
29	3.0	3.0	500	2.8

10

20

30

40

【0019】

〔比較例〕

従来の白金助触媒を担持した酸化チタンを作製した。目的の白金担持量になるように、テトラクロロ白金酸六水和物（H₂PtCl₆・H₂O）を秤量した後、純水に溶解し、酸化チタンと次亜リン酸を添加して90℃で一時間攪拌した。その後、0.45ミクロン

50

のメンブレンフィルターで濾過し、フィルター上の酸化チタンを 110 で 12 時間乾燥し、600 で 5 時間焼成した。焼成後、メノウ乳鉢で約 15 分間すりつぶし、白金担持酸化チタンを得た。

こうして得た白金担持酸化チタンを、先の実施例と同じ操作法及び条件で水素生成に利用した。この水素生成量を表 2 に示す。

【0020】

【表 2】

試料 No.	白金添加量 (重量%)	焼成温度 (°C)	水素生成量 (マイクロモル)
30	0.15	600	3.9
31	0.3	600	3.8
32	0.5	600	8.5
33	0.7	600	14.1
34	1.0	600	27.7
35	1.5	600	12.7

10

20

【0021】

表 1 の結果と比較すると、本実施例では、酸化アルミニウムを 0.1 ~ 3.0 重量%、酸化銅を 0.2 ~ 3.0 重量% の範囲で添加した場合に、白金を添加した比較例と遜色ない水素生成能力が得られていることがわかる。特に、酸化アルミニウムを 0.1 ~ 1.0 重量%、酸化銅を 0.2 ~ 1.0 重量% の範囲で添加した試料 No.12 以降のものでは、水素生成量が何れも 10.0 を超えており、白金を 0.7 重量% 以上添加した比較例と略同等の水素生成能力となっている。白金は、酸化チタンに対する助触媒の中で、最も優れた助触媒であることが知られているが、今回の結果により、酸化チタンと酸化アルミニウムと酸化銅とのナノコンポジット半導体光触媒物質が同等程度の機能を有していることが初めて示されたものである。白金は貴金属で高価である一方、酸化アルミニウムと酸化銅とは低廉であり、工業的に大量生産する場合に断然有利であると言える。

30

フロントページの続き

(72)発明者 杉原 邦浩

愛知県名古屋市緑区大高町字北関山 2 0 番地の 1 中部電力株式会社電力技術研究所内

Fターム(参考) 4G047 CA03 CB04 CC03 CD03 CD07

4G169 AA03 AA08 AA11 BA04A BA04B BA48A BB04A BB04B BC16A BC16B

BC31A BC31B BC50A BC50B CA10 DA03 EA01Y EB18Y EC22X EC22Y

FA01 FB07 FB30 HB02 HC29 HD04 HE09