

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5733718号
(P5733718)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)

(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

請求項の数 4 (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2011-32676 (P2011-32676) | (73) 特許権者 | 304021831 |
| (22) 出願日 | 平成23年2月17日 (2011. 2. 17) | | 国立大学法人 千葉大学 |
| (65) 公開番号 | 特開2012-170843 (P2012-170843A) | | 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 |
| (43) 公開日 | 平成24年9月10日 (2012. 9. 10) | (74) 代理人 | 100121658 |
| 審査請求日 | 平成26年2月5日 (2014. 2. 5) | | 弁理士 高橋 昌義 |
| | | (72) 発明者 | 魯 云 |
| | | | 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科内 |
| | | (72) 発明者 | 広橋 光治 |
| | | | 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科内 |
| | | (72) 発明者 | 松坂 効 |
| | | | 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融した硝酸塩中でチタンを処理する光触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記チタンは、球状である請求項 1 記載の光触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記硝酸塩は、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸リチウムおよび硝酸カルシウムの少なくともいずれかを有する請求項 1 記載の光触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記溶融した硝酸塩の温度は 200 以上 600 以下の範囲にある請求項 1 記載の光触媒の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタン光触媒は、光により汚染物質を分解、除去することができる機能性材料であり、近年研究開発が盛んに行われてきている。

【0003】

一般的に光触媒は、紫外線が当たることにより有機物を分解することが知られているが、紫外線は太陽光に含まれているものの人体に影響を与えるそれもあり、室内灯等にはあまり含まれていない。このため、光触媒は室内での使用に課題がある。

【0004】

光触媒を室内で効率よく使用するためには、光触媒が有機物を分解する波長範囲を可視領域に近づけることが必要であり、例えば下記特許文献1、非特許文献1にそれぞれ記載がある。例えば下記特許文献1には、CrやVをドーブした光触媒が、下記非特許文献2には、NやSをドーブした光触媒が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特開2008-6328号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, Science, 293, 269 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献1、非特許文献1に開示された光触媒では、プロセスが複雑であり、更にその可視光領域における性能が十分ではないといった課題がある。

20

【0008】

そこで本発明は、上記課題を鑑み、より簡便で高性能な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】

【0009】

上記課題を解決する第一の手段に係る光触媒は、溶融した硝酸塩中でチタンを処理して製造される。

【0010】

また上記課題を解決する第二の手段に係る光触媒の製造方法は、溶融した硝酸塩中でチタンを処理する。

30

【発明の効果】

【0011】

以上本発明により、より簡便で高性能な可視光応答型光触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施形態に係る光触媒の製造方法の概略を示す図である。

【図2】実施例に係るボール及びM10-Tiの外観写真図である。

【図3】実施例に係るボール及びM10-Tiの走査型電子顕微鏡(SEM)写真図である。

40

【図4】実施例に係るボールのX線回折パターンを示す図である。

【図5】実施例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化である。

【図6】比較例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化である。

【図7】実施例に係るボールの分解速度係数を示す図である。

【図8】実施例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化(可視光)である。

【図9】実施例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化(紫外光)である。

【図10】比較例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化(可視光)である。

【図11】比較例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化(紫外光)である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

50

以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は多くの異なる形態による実施が可能であり、以下に示す実施形態、実施例の例示にのみ狭く限定されるものではない。

【0014】

図1は、本実施形態に係る光触媒の製造方法（以下「本方法」という。）の概略を示すイメージ図である。本方法は、溶融した硝酸塩中でチタンを処理する。

【0015】

本実施形態において、硝酸塩は、限定されるわけではないが、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸リチウムおよび硝酸カルシウムの少なくともいずれかを含むことが好ましい。

10

【0016】

硝酸塩の溶融は、溶融できる限りにおいて限定されるわけではないが、例えば坩堝等の容器に粉末状の硝酸塩を配置し、電気炉等で加熱することが好ましい。

【0017】

硝酸塩を溶融させる温度は、硝酸塩が安定的に溶融できている限りにおいて限定されるわけではないが、例えば200 以上800 以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは200 以上600 以下の範囲である。200 以上とすることで十分溶融することが可能となり、800 以下とすることで硝酸塩の分解を防ぐことができる。

【0018】

また本実施形態において、チタンは、溶融した硝酸塩中に投入し、十分に表面処理できる程度の大きさであれば限定されないが、例えば球状であることが好ましく、この球の径ができる限り均一に揃っていることがより好ましい。この球の大きさは、用いる用途に応じて特段限定されるわけではないが、例えば0.1mm以上1cm以下であることが好ましく、より好ましくは5mm以下である。

20

【0019】

チタンは、表面に存在していることが好ましい一方で、使用するチタンの量を軽減する観点から、例えばアルミナ等のボールを用い、このボールの表面に微小なチタン膜を形成させることは好ましい一例である。

【0020】

なお上記ボールの表面にチタン膜を形成する工程としては、限定されるわけではないが、いわゆるメカニカルコーティング法（MCT）で行なうことができる。メカニカルコーティング法とは、アルミナ等のボールとチタン粉末とをポットに入れてボールミルにより高速で回転させることで上記ボールを得る方法である。回転数、回転時間、温度は適宜調整可能である。

30

【0021】

本実施形態において、チタンを溶融した硝酸塩で処理する時間としては、適宜調整可能であり限定されるわけではないが、1時間以上10時間以内であることが好ましい。

【0022】

なお、本実施形態より作製したボールは処理後洗浄しておくことが好ましい。洗浄方法としては特に限定されるわけではないが、純水やアセトンによる超音波洗浄を用いることは好ましい。

40

【0023】

本実施形態に係る光触媒は、このように硝酸塩を溶融し、この硝酸塩中にチタンを投入することで、推論ではあるが、硝酸塩とチタンが反応し酸化チタンとなり、光触媒として機能するものと考えられる。この工程は非常に簡便であり、しかもその機能は後述の実施例から明らかのように、従来の光触媒性能を超える非常に優れたものとなる。

【0024】

以上、本実施形態によって、より簡便で高性能な光触媒を提供することができる。

【実施例】

【0025】

50

以下、上記実施形態に係る光触媒を実際に作成し、その効果を確認した。以下説明する。

【0026】

まず、アルミナボール（直径1mm）及びチタン粉末（純度99.1%、平均粒径30 μ m）をアルミナ製のポットに入れてから蓋をし、回転速度480rpmにして遊星型ボールミルでポットを10時間回転させ、表面にチタン薄膜を形成させたボールを作成した（以下この作成したボールを「M10-Ti」という。）。

【0027】

次に、アルミナ製の深皿に、適量のKNO₃粉末（純度99%）を入れ、電気炉にてKNO₃を溶融させた。その後、上記作成したM10-Tiをスチール製の網の上に敷き詰め、溶融したKNO₃の中に入れ、3時間溶融塩処理を行った。なおこの作業はM10-Tiを3つに分け、それぞれ温度を、400、500、600と異なる温度で処理した（以下、400で処理したものを「KNO₃-673」、500で処理したものを「KNO₃-773」、600で処理したものを「KNO₃-873」という。）

【0028】

また本実施例では、比較例として、上記M10-Tiを用い、3つに分け、電気炉にて400、500、600とそれぞれ異なる温度で3時間酸化処理したボールを3種類作製した（以下、400で処理したものを「M10-673」、500で処理したものを「M10-773」、600で処理したものを「M10-873」という。）。

【0029】

まず、上記作製したボール及びM10-Tiの外観写真図を図2に示しておく。処理温度によって反応生成物による色が異なっていることが確認できた。

【0030】

次に、上記作製したボールに対し走査型電子顕微鏡（SEM）による表面組織観察を行った。この結果を図3に示しておく。この結果、本実施形態に係るボールの表面には柱状の生成物がみられ、生成物は溶融塩処理の温度が上昇するにつれて柱状に大きく成長していることが確認できた。また、この柱状の生成物は表面の凸部分よりも凹部分に集中して生成していることが確認できた。なお、比較対象の例では、M10-873において生成物が表面に生成していることが確認できたが、他の試料に生成物は確認できなかった。

【0031】

また、本実施例では、作製した上記ボールに対し、X線回折測定を行い、そのX線回折パターンを得た。これを図4に示しておく。

【0032】

次に、色素を蒸気作製したボールの表面に吸着させ、その濃度の変化を測定した。色素にはメチレンブルー（以下「MB」という。）水溶液を使用した。この測定は、複数のMB水溶液を用意し、上記作製した複数種のボールを別々のMB水溶液に入れて暗室に置き、ボールへの吸着が飽和するまで静置した。なお、本実施例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化を図5に、比較例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化を図6にそれぞれ示す。

【0033】

この結果、溶融塩で処理した本実施例のボールは、濃度低下の速度は異なるものの大きな吸着機能を有することができた一方で、比較例のボールでは吸着機能は確認できなかった。

【0034】

静置後、色素分解法を用い、機能評価を行なった。具体的には、上記ボールを含むMB水溶液に、照度5000lx、照射時間24時間、蛍光灯の光（可視光光源）を照射することで行なった。MB水溶液は可視光照射のみでも分解が起こってしまうため、その影響を除くとともに、得られたMB水溶液の濃度曲線から可視光照射開始1時間から12時間までの傾きを求め、これを分解速度係数 k （ $\text{nmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）として光触媒機

10

20

30

40

50

能を評価した。また、比較検討のため、同様の手順で紫外光（紫外線強度 $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ ）照射における機能評価をあわせて行なった。この結果を図7に示しておく。なお、本実施例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化を図8、9に示す。なお図8は可視光照射によるものであり、図9は紫外線照射によるものである。また、比較例に係るボールを用いたMB水溶液の濃度変化を図10、11にそれぞれ示す。なお図10は可視光照射によるものであり、図11は紫外線照射によるものである。

【0035】

この結果、可視光照射下において、実施例のボールでは光触媒の機能発現を確認することができたが、比較例のボールでは光触媒の機能発現を確認することはできなかった。また、紫外線照射下において、実施例及び比較例のいずれのボールにおいても光触媒の機能発現を確認することができたが、実施例に係るボールの方が機能が低いことが確認できた。

10

【0036】

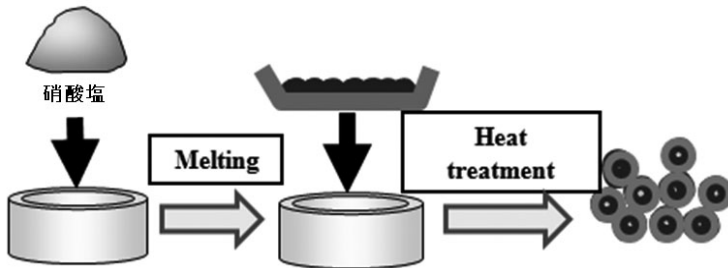
以上、本実施例により、上記実施形態、本発明の効果を確認することができた。

【産業上の利用可能性】

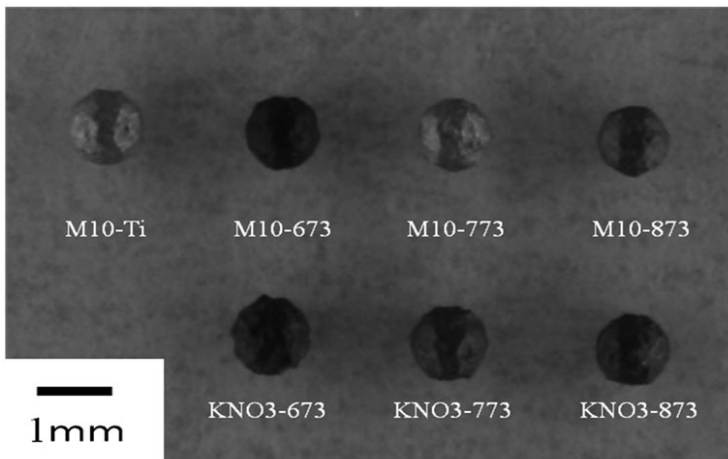
【0037】

本発明は、光触媒として産業上の利用可能性がある。

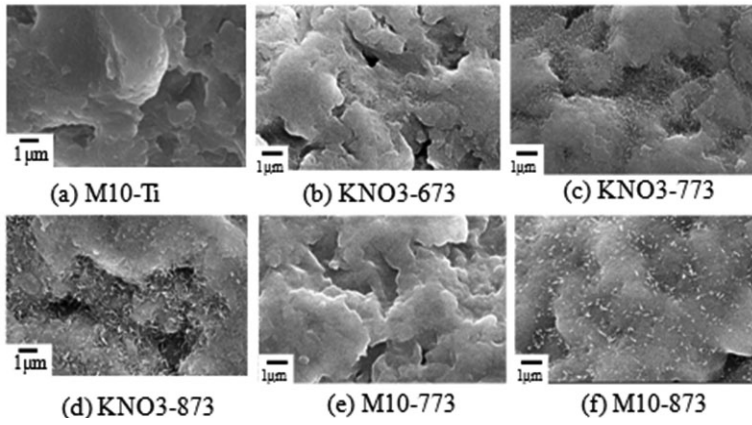
【図1】



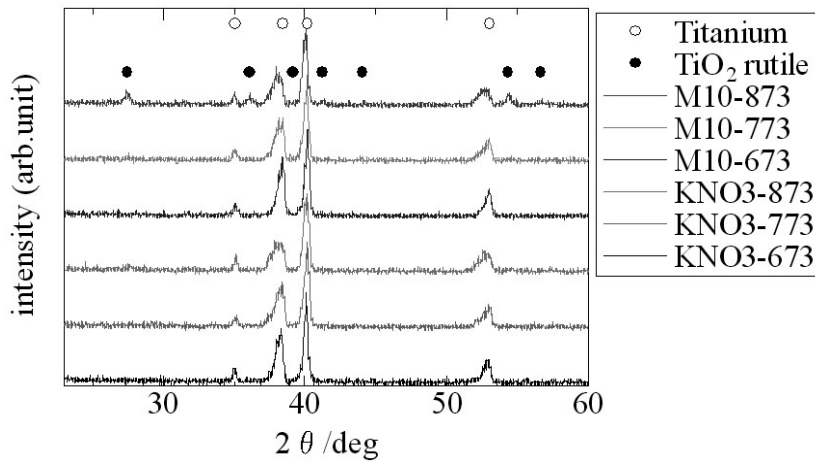
【図2】



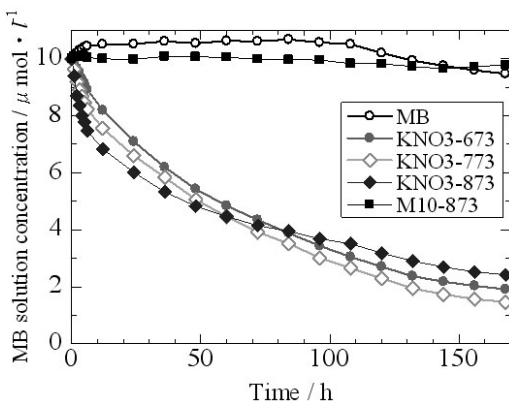
【 図 3 】



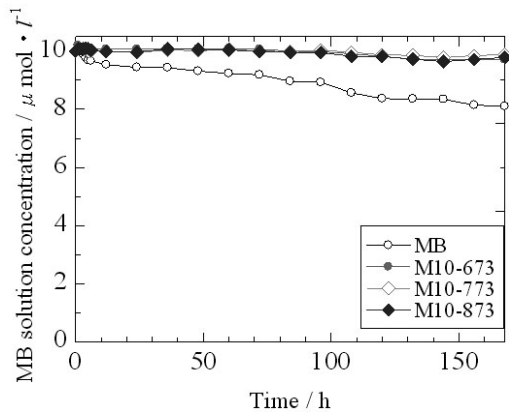
【 図 4 】



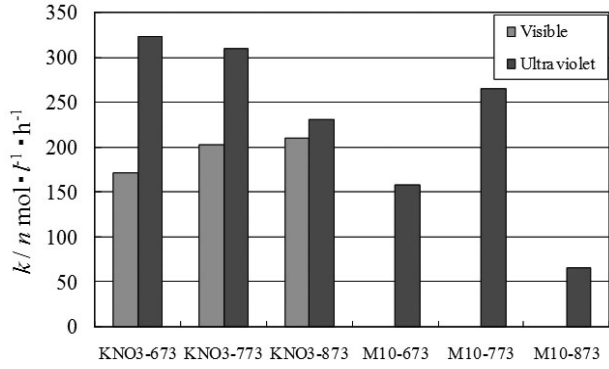
【 図 5 】



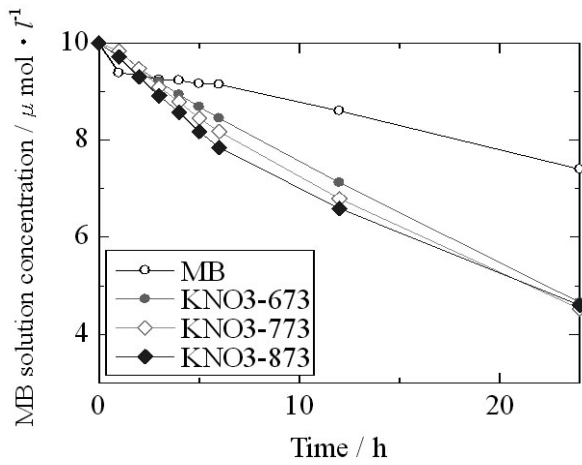
【 図 6 】



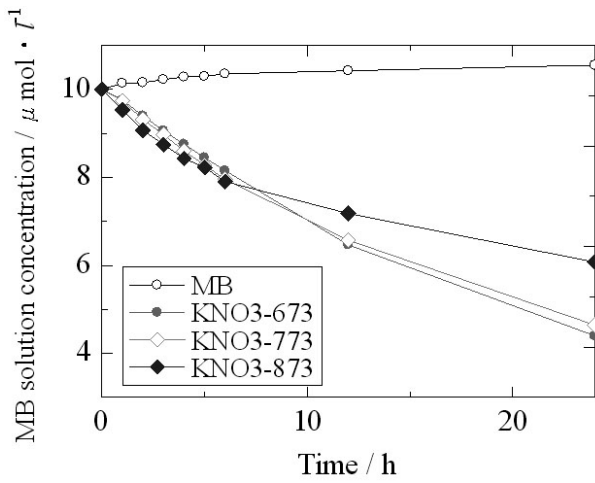
【 図 7 】



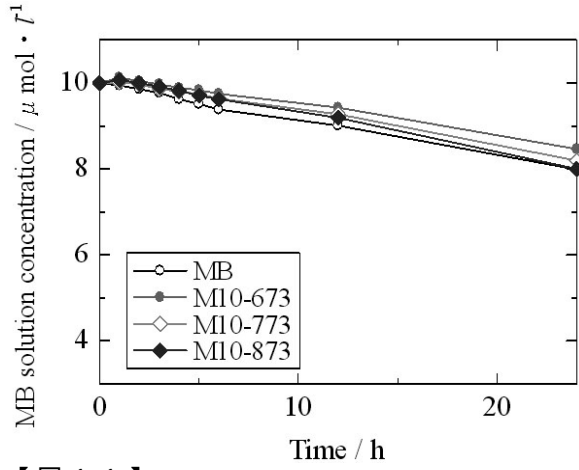
【 図 8 】



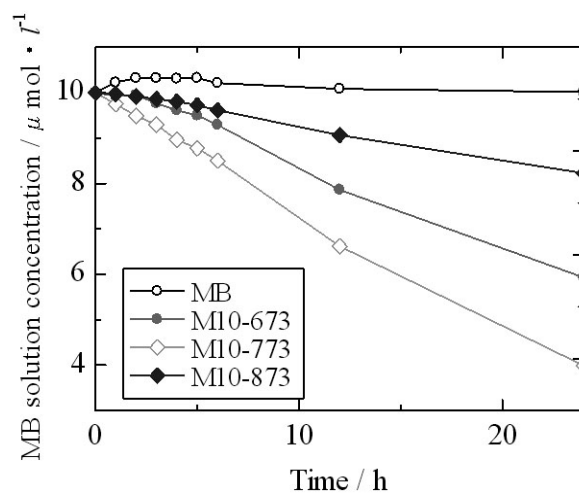
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 平川 寛

千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 DOCTERS, T. et al., Syntheses of TiO₂ photocatalysts by the molten salts method Application to the photocatalytic degradation of Prosulfuron(R), Appl. Catal. B Environ., 2004年, Vol. 50, p. 219-226

RACIULETE, M. et al., Preparation of nanodispersed titania using stabilized ammonium nitrate melts, J. Solid State Chem., 2010年, Vol. 183, p. 2438-2444

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

JSTPlus(JDreamIII)