

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5035824号
(P5035824)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int. Cl.

F I

B 0 1 J	35/02	(2006.01)	B 0 1 J	35/02	J
B 0 1 J	27/18	(2006.01)	B 0 1 J	27/18	M
C 2 3 C	14/08	(2006.01)	C 2 3 C	14/08	E
A 6 1 L	9/00	(2006.01)	C 2 3 C	14/08	N
C 0 2 F	1/72	(2006.01)	A 6 1 L	9/00	C

請求項の数 9 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-234266 (P2006-234266)
 (22) 出願日 平成18年8月30日(2006.8.30)
 (65) 公開番号 特開2007-90338 (P2007-90338A)
 (43) 公開日 平成19年4月12日(2007.4.12)
 審査請求日 平成21年7月10日(2009.7.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-255392 (P2005-255392)
 (32) 優先日 平成17年9月2日(2005.9.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 800000068
 学校法人東京電機大学
 東京都足立区千住旭町5番
 (74) 代理人 100087398
 弁理士 水野 勝文
 (74) 代理人 100067541
 弁理士 岸田 正行
 (74) 代理人 100103506
 弁理士 高野 弘晋
 (72) 発明者 尾関 和秀
 東京都千代田区神田錦町2-2東京電機大
 学内
 (72) 発明者 福井 康裕
 東京都千代田区神田錦町2-2東京電機大
 学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アモルファスリン酸カルシウム薄膜付き光触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材表面上に二酸化チタン薄膜、さらにその表面にアモルファスリン酸カルシウム薄膜がコーティングされており、

上記アモルファスリン酸カルシウム薄膜のカルシウム/リンのモル比が0.5~1.0であることを特徴とする光触媒。

【請求項2】

上記基材がガラス板又は高分子樹脂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】

上記基材が透明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】

上記基材が金属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5】

上記アモルファスリン酸カルシウム薄膜が上記二酸化チタン薄膜表面全体をカバーするように設けられたことを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光触媒。

【請求項6】

上記アモルファスリン酸カルシウム薄膜が、パターン状にコーティングされていることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光触媒。

【請求項7】

上記アモルファスリン酸カルシウム薄膜の表面と上記二酸化チタン薄膜の表面が上記基

10

20

材の表面とほぼ同じく平滑に形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 に記載の光触媒。

【請求項 8】

上記二酸化チタンの薄膜が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の厚さであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 に記載の光触媒。

【請求項 9】

)
上記アモルファスリン酸カルシウムの膜厚が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の厚さでコーティングされていることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 に記載の光触媒。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリン酸カルシウム薄膜付き光触媒に関し、より詳しくは、所定の基材に、二酸化チタン薄膜をコーティングし、更にその上にアモルファスリン酸カルシウム薄膜をコーティングした光触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化チタンは、光を照射すると強い酸化還元力（光触媒反応）を生じるため、脱臭、防汚、水の浄化等各種の化学反応を進行させる光触媒として広く用いられている。

20

【0003】

また、上記の光触媒反応は、二酸化チタンの表面反応であり、反応が完了するまで処理する有害物質を二酸化チタンに接触させておく必要がある。このため、二酸化チタン単独で使用されるのみならず、有害物質である有機物の吸着特性に優れるアパタイトを二酸化チタン基材に付着させるため、その基材を擬似体液に浸漬し、アパタイトを析出させ、多孔質アパタイト被覆二酸化チタン複合物を得る方法、あるいは、チタン含有リン酸カルシウムを加水分解して二酸化チタン被覆アパタイト結晶を得る方法などが下記特許文献 1、2 に示されている。

【0004】

また、共沈法を用いて、アパタイト結晶構造中に金属酸化物をイオン交換により形成する金属修飾アパタイトも、下記特許文献 3 に示されている。

30

【0005】

一方、光触媒は実用的には何らかの構造体を担体（基材）として、その表面に光触媒を結合させた状態に担持させて使用されるのが一般的な方法であり、二酸化チタンの微粒子やアパタイト被覆二酸化チタン微粒子等を有機又は無機のバインダーで固定する方法や、チタンアルコキシド等の二酸化チタンの前駆体からゲル・ゾル法により薄膜を成形する等の湿式による方法や、スパッタリング、蒸着といった乾式による方法が下記特許文献 4 に示されている。

【0006】

また、金属又は有機材料からなる基材に二酸化チタンを担持する場合、これらの基材を二酸化チタンで直接被覆すると、二酸化チタンが基材を侵食するチョーキングといわれる現象が生じるため、基材と二酸化チタンとの間にバインダー膜を介在させた積層構造にすることが行われている。そしてまた、また二酸化チタンをバインダー樹脂によって基材に結合させる場合には、二酸化チタンによってバインダー樹脂が分解され劣化・消失が生じるため、バインダー樹脂を増量することが下記特許文献 5、6、7 に示されている。

40

【特許文献 1】特開平 10 - 244166 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 270709 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 141931 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 317260 号公報

【特許文献 5】特開 2003 - 275601 号公報

50

【特許文献6】特開2005-68817号公報

【特許文献7】特開平9-225319号公報

【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、光触媒性薄膜を成形する技術としての湿式による方法では、そのプロセスの特性より塗布する溶液の性状管理が必要であったり、大きな面積の基材に形成する場合、膜の均一性に欠ける等の製造上の問題がある。またチョーキング対策として積層構造にすることは施工が面倒であるという問題がある。また、バインダー樹脂に二酸化チタンを混合する方法では、バインダー樹脂を増加することは、二酸化チタン粒子の全体の比率を下げ、光触媒の活性を低下させることを意味するため、光触媒の活性と耐久性とを両立させることが困難であるという問題があった。またガラス板等の特に透明度を必要とする基材においては、光透過性が著しく減少するという問題があった。具体的には、多孔質アパタイトや結晶性のアパタイトを被覆した複合体粒子では、もともと透明性が低いため、ガラス面などにコートする場合、透明性を維持するための薄膜化と消臭効果の向上のための高密度化とは相反するものであるから、複合体粒子の密度を上げることは困難であり、加えて有機・無機などのバインダが必要となる。一方乾式である蒸着による方法では、成膜時に基材が高温雰囲気曝されるために、基材に耐熱上の制約が生じるという問題があった。

10

【0008】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、小さな面積で効率的に、高い消臭・大気汚染・水処理等の効果を有し、付着強度が高く、透明性の確保も可能な光触媒を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するための本発明は、基材表面上に二酸化チタン薄膜、さらにその表面にアモルファスリン酸カルシウム薄膜がコーティングされており、上記アモルファスリン酸カルシウム薄膜のカルシウム/リンのモル比が0.5～1.0であることを特徴とする光触媒である。

30

【0019】

上記の基材表面への二酸化チタン、アモルファス緻密リン酸カルシウム薄膜のコーティングは、蒸着やPVD、CVD、スパッタリング、レーザーアブレーション、ゾルゲル法など、いろいろな方法によって行われる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、(1)触媒の活性度が高く、有機物の吸着特性に優れ、脱臭・大気汚染・水処理等の浄化に供し、(2)膜の均一性に富み密着性の高い、品質の安定した薄膜を形成することができ、(3)適用する基材が耐熱上の制約を受けることがなく、(4)さらにバインダーを使用しないので、光透過性の低下が少ないという効果を有する。

40

【0021】

また、本発明によれば、基材が透明な光触媒であるから、透明度が高く、採光しながら消臭、抗菌ができるという効果を有する。

【0022】

また、本発明によれば、アモルファスリン酸カルシウム薄膜の表面と二酸化チタン薄膜の表面が基材の表面とほぼ同じく平滑に形成された光触媒であるから、より品質の安定した薄膜が形成され、脱臭・大気汚染の浄化、水処理等の性能が、より高い光触媒を得ることができる。

50

【 0 0 2 3 】

また、本発明によれば、二酸化チタンの薄膜が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の厚さであるから、二酸化チタンの膜厚が必要充分にして、脱臭、大気汚染の浄化、水処理等の性能が、より高い光触媒を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

また、本発明によれば、アモルファスリン酸カルシウムの膜厚が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の厚さでコーティングされているから、アモルファスリン酸カルシウムの膜厚が必要充分にして、脱臭、大気汚染の浄化、水処理等の性能が、より高い光触媒を得ることができる。

10

【 0 0 2 5 】

また、本発明によれば、上記アモルファスリン酸カルシウム薄膜の Ca/P のモル比が $0.5 \sim 1.0$ の光触媒アモルファスリン酸カルシウム薄膜であるから、ホルムアルデヒドガス、アリシingasのいずれのガスに対しても吸着性が高く脱臭、大気汚染の浄化、水処理等の性能が高い光触媒を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

また、本発明によれば、アモルファスリン酸カルシウム薄膜が、パターン状の光触媒であるから、アモルファスリン酸カルシウム薄膜を厚くして、耐磨耗性等を高めながら、脱臭、大気汚染の浄化、水処理等の性能の高い光触媒を得ることができる。

20

【 0 0 2 7 】

また、本発明によれば、基材がガラス板からなる光触媒であるから、光透過性が高いという効果を有する光触媒を得ることができる。

【 0 0 2 8 】

また、本発明によれば、基材が金属又は高分子樹脂からなる光触媒であるから、基材である金属又は高分子樹脂の二酸化チタンによるチョーキングが防止されるという効果を有する光触媒を得ることができる。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 9 】

本発明は、基材表面上にスパッタリング法を用いて、基材側に二酸化チタン薄膜、その表面にアモルファスリン酸カルシウム薄膜がコーティングされていることを特徴とする光触媒である。

【 0 0 3 0 】

ここで、アモルファスリン酸カルシウムとは、チタン粉末やチタン層の上にアパタイトを析出させる方法で作製された従来のアパタイト層が多孔質で著しく透過性が低いものであるのに対して、組織がアモルファスであることに加えて、非常に緻密であることを指している。

40

【 0 0 3 1 】

二酸化チタン (TiO_2) は光触媒反応を促進する触媒であるから、膜厚が薄過ぎると触媒反応が遅延するのみならず、膜の非形成部分が生じたり、膜の密着強度の低下が生じる。一方、触媒反応の速度には限界があり、膜厚が厚過ぎる場合には二酸化チタンの無駄に継がる。

【 0 0 3 2 】

また、リン酸カルシウム ($\text{Ca} - \text{P}$) は有害物質である有機物を吸着し、二酸化チタン

50

の表面で行われる触媒反応が完了するまで、有機物を二酸化チタンに接触させておく機能を有するものであるから、膜厚が薄過ぎるとその吸着性能が低下し、厚過ぎると有機物の透過率が低下し、反って二酸化チタンの触媒反応が遅くなる。

【 0 0 3 3 】

具体的には、上記二酸化チタン薄膜は $0.1 \mu\text{m}$ あれば触媒としての機能が確保される。またアモルファスリン酸カルシウム薄膜（以下「リン酸カルシウム薄膜」という。）は、パターンを形成しない場合において、 $0.3 \mu\text{m}$ 未満又は $2.0 \mu\text{m}$ を超えると効果が低下するので、 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の厚さでコーティングすることが好ましい（後述の図3）。またホルムアルデヒドを消臭する場合には、リン酸カルシウム薄膜における Ca/P のモル比は 0.5 以上であることが好ましいが、 Ca/P のモル比は上記リン酸一カルシウム（CMP）が 0.5 、リン酸二カルシウム（CPP）が 1.0 、リン酸三カルシウム（TCP）が 1.5 、ハイドロキシアパタイト（HA）が 1.67 であるから、ターゲットとして、いずれを使用してもこの要件を満たす。

10

【 0 0 3 4 】

一方、ニンニク臭で代表される硫黄系ガスのアリシンを消臭する場合には、リン酸カルシウム薄膜における Ca/P のモル比は 1.0 以下であることが好ましいが、ターゲットとして上記リン酸一カルシウム（ $\text{Ca}/\text{P}=0.5$ ）、リン酸二カルシウム（ $\text{Ca}/\text{P}=1.0$ ）を使用すればこの要件を満たす。

【 0 0 3 5 】

また、上記リン酸カルシウムは、リン酸一カルシウム、リン酸二カルシウム、リン酸三カルシウム、アパタイト、リン酸四カルシウム、リン酸八カルシウム、アモルファスのいずれでもよく、これらの2種以上の混合物としてもよい。更にスパッタリング法によって得られた二酸化チタン・リン酸カルシウム薄膜複合コーティングの二酸化チタン薄膜は、アモルファスであるが、これを 400 から 1300 で熱処理してアナターゼ、ルチルとしてもよく、これらの2種以上の混合物としてもよい。リン酸カルシウム薄膜はアモルファスであって、原子レベルで緻密に二酸化チタン薄膜の上に堆積し、バインダー樹脂が介在しないため、透明性が高い。

20

【 0 0 3 6 】

また、上記リン酸カルシウム（アパタイト）は、水酸アパタイト、炭酸アパタイト、フッ素アパタイト、シリカアパタイト、塩素アパタイトのいずれでもよく、これらの2種以上の混合物としてもよい。

30

【 0 0 3 7 】

また、上記リン酸カルシウム薄膜は、その耐磨耗性を高める等のために膜厚を厚くすると、有機物の透過が阻害されて二酸化チタンの触媒反応が低下するが、リン酸カルシウム薄膜を円形、方形、楕円形等のパターン状にすれば、消臭効果を損なうことがなくなる。

【 0 0 3 8 】

また、基材にガラス板を使用して、脱臭、大気汚染等の浄化の効果に加えて光り透過性を確保したい場合には、リン酸カルシウム薄膜は殆ど光り透過性に影響を及ぼさないので、その膜厚を上述の $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ としても、二酸化チタン薄膜の厚さを $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ にすれば、光透過性を損なうことなく、脱臭、大気汚染等の浄化の効果を得ることができる。

40

【 0 0 3 9 】

なお、上記二酸化チタン、リン酸カルシウム薄膜はスパッタリング工法によるものであるから、基材は、金属、樹脂、ガラス等に適用できるが、二酸化チタンによってチョーキングを受ける基材の場合には、事前にリン酸カルシウム膜を形成してチョーキング防止の対策を行う必要がある。

【 0 0 4 0 】

なお、前述の通り、上記基材表面への二酸化チタン、リン酸カルシウム薄膜のコーティングは、蒸着やPVD、CVD、スパッタリング、レーザーアブレーション、ゾルゲル法など、

50

各種の方法によって行われる。

【0041】

以下実施例により、より詳細に説明する。

【実施例1】

【0042】

図1は実施例(後述の実施例2、3を含む)に係るスパッタリング装置の概念図である。図1において、100はスパッタリング装置全体を示し、101は真空容器、200は真空容器の上側に配置される基板、300は基板200の下側に対向して配置されるターゲットである。

【0043】

真空容器101の1壁面からArガスが装填され、他の壁面から真空ポンプによって排気される。ターゲットには高周波電源102から高周波電圧が印加される。本実施例1のスパッタリング装置、基材、ターゲットの諸元は下記の通りである。

【0044】

スパッタリング装置：アネルバ社製SPF-210HS

基材：ガラス板

寸法(縦×横×厚さ)：80mm×16mm×1mm、

ターゲット：TiO₂/HA

スパッタリングの手順は、まず真空容器101内の所定の位置にターゲットTiO₂をセットし、真空容器101内を真空ポンプ103により吸引して 1×10^{-5} Paの真空度にした後、この真空度を維持したままArガスを10ml/分の量で装填し、Arガスの圧力を5.0 Paとする。

【0045】

続けて、高周波電源102により、ターゲットのTiO₂に高周波電圧を掛け、放電電力100W、圧力5.0 PaにてTiO₂薄膜コーティングを行い、所定の厚みの均一な薄膜を形成する。

【0046】

次に、ターゲットをTiO₂からHAに取替え、真空容器101内を真空ポンプ103により吸引して 1×10^{-5} Paの真空度にした後、この真空度を維持したままArガスを10ml/分の量で装填し、Arガスの圧力を0.5 Paとする。

【0047】

続けて、高周波電源102により、ターゲットであるHAに高周波電圧を掛け、放電電力100W、圧力0.5 Paにてリン酸カルシウム薄膜コーティングを行い、所定の厚みの均一な薄膜を形成し、電気炉内にて500℃にて加熱処理を行いTiO₂層をアナターゼ構造に結晶化し、X線回析法にてその結晶構造の確認を行う。

【0048】

次に、上記の手順で作製した二酸化チタン・リン酸カルシウム薄膜コーティング(TiO₂/HA)の消臭性の効果を確認する。

【0049】

まず、密閉容器(40cc)内に上記薄膜を形成した基材から切り出した寸法80mm×16mm×1mmの試料を収納し、この容器内にホルムアルデヒドガス(HCHO)を0.5ml入れて暗所に1時間放置し、その後、紫外線照射器を使用し、0.5mWの紫外線を連続照射した。これによりホルムアルデヒドガス(HCHO)は、リン酸カルシウム薄膜による吸着及び紫外線照射による光触媒効果により二酸化炭素と水分とに分解されるので、各時間毎に容器内のガスを0.1ml取り出し、ガスクロマトグラフィ(日立製GC-3900)を使用して計測する。

【0050】

表1は本発明の実施例及び比較例に係る消臭効果をデジタルに示したものであり、図2はそれをグラフ表示したものである。

【0051】

10

20

30

40

50

表 1 において、比較例 1 は、HA 薄膜のみの 1 層をコーティングしたものであり、比較例 2 は TiO_2 薄膜のみの 1 層をコーティングしたもので、1 H 後のホルムアルデヒドの残存率がそれぞれ 90%、86% でいずれも消臭効果は殆ど見られない。

【0052】

これに対して、実施例 1・1 ~ 1・3 は、 TiO_2 薄膜の厚さがいずれも 0.5 μm で、HA の膜厚を 0.5、1.0、2.0 μm と変化させたものであるが、1 H 後のホルムアルデヒドの残存率がそれぞれ 0.4、2.0、7.5% で顕著な消臭効果が見られる。

【0053】

また、図 3 は本発明の実施例に係る HA 薄膜の厚さがホルムアルデヒドの消臭効果に及ぼす影響を示したグラフである。具体的には、本発明の実施例に係る TiO_2 薄膜の厚さを 0.5 μm に固定し、ホルムアルデヒドが 0% になるまでの時間を HA 薄膜（パターンなし）の厚さを変化させてグラフ表示したものであり、HA の薄膜の厚さが、0.3 ~ 2.0 μm であれば、ホルムアルデヒドの残存率は 3 H 以内に 0% になることが判る。

10

【0054】

実施例 1・4、1・5 は HA 薄膜（パターンなし）の厚さがいずれも 0.5 μm で、 TiO_2 薄膜の厚さそれぞれ 0.3、0.1 μm としたものであるが、1 H 後のホルムアルデヒドの残存率は、それぞれ 3.6 と 5.6% となっている。図 9 は本発明の実施例に係る TiO_2 薄膜の厚さがホルムアルデヒドの消臭効果に及ぼす影響を示したグラフであり、表 1 に示した実施例 1・1、1・4、1・5 の消臭試験結果をもとにプロットしたものであり、HA 薄膜の厚さが 0.5 μm のとき、 TiO_2 薄膜の厚さが 0.1 μm あれば 1 H 後にホルム

20

【0055】

図 4 は本発明の実施例に係る光触媒の走査型顕微鏡による断面写真であり、光触媒は、ガラス板製の基材上に厚さ 0.5 μm の TiO_2 薄膜と厚さ 0.5 μm の HA 薄膜（パターンなし）を順次コーティングさせたものであり、柱状構造を持った TiO_2 薄膜の上に、均一で緻密な HA 膜が形成され、 TiO_2 薄膜層も HA 膜層も平滑度が高いことが判る。

【0056】

図 5 は本発明の実施例に係る光触媒の X 線回折による各薄膜の X 線回折パターンを示したものであり、(a) はガラス板製の基材のみ、(b) はガラス板製の基材上に HA 薄膜（パターンなし）のみをコーティングしたもので、(c) はガラス板製の基材上に TiO_2 薄膜と HA 薄膜（パターンなし）を順次コーティングしたものである。

30

【0057】

(a) では、 $2\theta = 25^\circ$ 付近にガラスを示すブロードなピークが見られる。(b) では、ガラス板製の基材のピークに加え、 $2\theta = 30^\circ$ 付近にアモルファスなリン酸カルシウムを示すブロードなピークが存在する。また、(c) では、(b) のピークに加え、 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 53.9° に結晶性のアナターゼ二酸化チタンを示すピークが見られる。このことから、コーティングした HA 薄膜がアモルファスリン酸カルシウム層であることが判かる。

【0058】

【表 1】

		TiO ₂ 薄膜	リン酸カルシウム(HA) 薄膜			消臭効果 (HCHO 残存率 %)				
		厚さ (μm)	パターン直径 (mm)	被膜率 (%)	厚さ (μm)	1H	1.5H	2H	3H	5H
実施例	1・1	0.5	—	100	0.5	0.4	0.2	0	0	0
	1・2	0.5	—	100	1.0	2.0	0	0	0.6	0
	1・3	0.5	—	100	2.0	7.5	0.7	0.2	0	0
	1・4	0.3	—	100	0.5	3.6	0.6	0.4	0.5	0
	1・5	0.1	—	100	0.5	5.6	4.2	3.0	1.8	2.1
	2・1	0.5	1.3	17	0.5	0	0	0	0	0
	2・2	0.5	2.9	26	0.5	0	0.4	0.2	0	0
比較例	1	—	—	100	0.5	90		88	86	83
	2	0.5	—	0	0	86		66	47	11

【実施例 2】

【0059】

本実施例は、実施例 1 において、基材の表面に形成された TiO₂ 薄膜の表面に HA 薄膜を形成するとき、TiO₂ 薄膜の形成された基材の表面に下記円形パターンの設けられた樹脂製フィルムを被覆し、それ以外の条件は実施例 1 と同一にしたものである。これにより、HA 薄膜に設けたパターンが光触媒の性能に及ぼす影響を明確にしている。

【0060】

図 6 は本発明の実施例に係る光触媒の説明図であり、(a) はリン酸カルシウム薄膜 (円形パターンのなし) の断面図、(b) はリン酸カルシウム薄膜 (円形パターンあり) の断面図、(c) は円形パターンの平面図である。図 6 において 3 は基材、2 は二酸化チタン (TiO₂) 層、1 はリン酸カルシウム層を示している。

【0061】

表 1 において、実施例 2・1、2・2 は、TiO₂ 薄膜の厚さがいずれも 0.5 μm で、HA 薄膜の厚さもいずれも 0.5 μm とし、パターンを円形としその直径をそれぞれ 1.3、2.9 mm、被覆率をそれぞれ 17、26% としたものであるが、1H 後のホルムアルデヒドの残存率がそれぞれ 0、0.4% で実施例 1 と同様に顕著な消臭効果が見られる。

【0062】

図 7 は本発明の実施例に係る光触媒のリン酸カルシウムの Ca/P モル比とガスの吸着性 (吸着残存率) の関係を示したグラフであり、表 2 は各種リン酸カルシウムの Ca/P のモル比を表示したものである。図 7 は表 2 に示された各種リン酸カルシウムの粉末を使用し、吸着試験開始して 1H 後のリン酸カルシウムの粉末に吸着されないで残ったガスの残存率を縦軸とし、各種リン酸カルシウムに対応する Ca/P のモル比を横軸にとってプロットしたものである。なお表 2 において、HA の Ca/P のモル比は 1.67 となってい

るが、スパッタリングのコーティング条件を制御することによって3.0程度までとすることができ。ガス残存率の測定は、表2に示す各種リン酸カルシウムの粉末3gを容量130mlのガラス製ボトルに詰め、ボトル内のガスの残存率をガスクロマトグラフィ（日立製GC-3900）により測定した。ホルムアルデヒドガスの場合にはCa/Pのモル比が高いほど吸着性が高い。これはCa/Pのモル比の高いリン酸カルシウムほど、水との親和性が高く、水との親和性の高いホルムアルデヒドガスが吸着され易いと考えられるからである。一方アリシンの場合には、Ca/Pのモル比が低いほど吸着性が高い。これはアリシンは硫黄系のガス臭であり、Ca/Pのモル比の低いリン酸カルシウムほど、リン原子が多く、硫黄系原子との親和性が高いためと考えられるからである。

【0063】

図8は本発明の実施例に係る二酸化チタン(TiO₂)薄膜の厚さと透過率との関係を示したグラフである。スパッタリング法によりTiO₂をターゲットとして電力100W、圧力5.0Paでコーティングして、異なる膜厚の薄膜を作製し、500×4Hで加熱処理し紫外可視近赤外分光光度計(UbestV-570DS：日本分光)にて透過率を測定したものである。グラフ中、上側の曲線は可視光線の上限に近い波長700nm、下側の曲線は可視光線の下限に近い波長400nmのTiO₂薄膜の厚さに対する透過率を示したものであり、両曲線ともTiO₂の薄膜の厚さが厚くなると透過率が低下しており、膜厚を0.5μm以下にすれば透明性が維持できる。

【0064】

【表2】

名称	Ca/P (モル比)
ハイドロキシアパタイト (HA)	1.67
リン酸三カルシウム (TCP)	1.5
リン酸二カルシウム (CPP)	1.0
リン酸一カルシウム (CMP)	0.5

【実施例3】

【0065】

上記の実施例1、2において、ガスを対象とする光触媒の効果を示したが、本実施例では、液体を対象とする光触媒の効果を示す。

【0066】

メチレンブルー(1mM(Mol))を下記の表3に示す各光触媒層上に滴下し、暗所にて2時間乾燥した後、0.5mWの紫外線を連続照射し、実施例2と同一の紫外可視近赤外分光光度計(UbestV-570DS：日本分光)にて、紫外線照射前後の560nmの波長の透過率変化を測定し、各時間のメチレンブルー残存率を求めた。

【0067】

10

20

30

40

【表 3】

		TiO ₂ 薄膜	リン酸カルシウム (HA) 薄膜		
		厚さ (μm)	パターン直径 (μm)	被膜率 (%)	厚さ (μm)
実施例	3・1	0.5	—	100	0.5
比較例	3	—	—	—	—
	4	—	—	100	0.5
	5	0.5	—	—	—

図10は本発明の実施例に係る光触媒の有するメチレンブルーの分解率(残存率)を示したグラフである。図10において、縦軸のABS(Absorbance)とは各時間における、メチレンブルーを透過した時に吸収された光の吸光度であり、ABS0とは、計測開始(時間0)時のメチレンブルーの吸光度である。そしてABS/ABS0をもって

【0068】

実施例3・1の厚さ0.5μmのTiO₂薄膜と厚さ0.5μmのHA薄膜をコーティングした光触媒では、メチレンブルーは3時間後44%まで減少し、比較例3、4、5に係る基材だけのもの、厚さ0.5μmのHA薄膜のみを基材にコーティングしたもの、厚さ0.5μmのTiO₂薄膜のみを基材にコーティングしたものとの間には顕著な相違があることが判かる。

【0069】

図11は、本発明の実施例に係る光触媒によるメチレンブルーの分解の状況を示した写真であり、図10で示した実施例と比較例に対応するメチレンブルーの分解の様子を示している。比較例3、4、5に係る基材だけのもの、厚さ0.5μmのHA薄膜のみを基材にコーティングしたもの、厚さ0.5μmのTiO₂薄膜のみを基材にコーティングしたものは、メチレンブルーの濃度変化が見られない。これに対し、実施例3・1の厚さ0.5μmのTiO₂薄膜と厚さ0.5μmのHA薄膜を基材に順次コーティングしたものは時間の経過に伴い、特に3時間後より色が薄くなり、視覚的にも、メチレンブルーが早く分解されていることが明白である。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の実施例に係るスパッタリング装置の概念図である。

【図2】本発明の実施例に係る光触媒消臭力評価試験の結果を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例に係るHA薄膜の厚さがホルムアルデヒドの消臭に及ぼす影響を示したグラフである。

【図4】本発明の実施例に係る光触媒の走査型電子顕微鏡による断面写真である。

【図5】本発明の実施例に係る光触媒のX線回折による各薄膜のX線回折パターンを示したものであり、(a)はガラス板製の基材のみ、(b)はガラス板製の基材上にHA薄膜(パターンなし)のみをコーティングしたもの、(c)はガラス板製の基材上にTiO₂薄膜とHA薄膜(パターンなし)を順次コーティングしたものである。

【図6】本発明の実施例に係る光触媒リン酸カルシウム薄膜の説明図であり、(a)はリン酸カルシウム薄膜(円形パターンのなし)の断面図、(b)はリン酸カルシウム薄膜(円形パターンあり)の断面図、(c)は円形パターンの平面図である。

【図7】本発明の実施例に係るリン酸カルシウムのCa/Pモル比とガスの吸着性（吸着残存率）の関係を示したグラフである。

【図8】本発明の実施例に係る二酸化チタン（TiO₂）薄膜の厚さと透過率との関係を示したグラフである。

【図9】本発明の実施例に係るTiO₂薄膜の厚さがホルムアルデヒドの消臭効果に及ぼす影響を示したグラフである。

【図10】本発明の実施例に係る光触媒の有するメチレンブルーの分解率（残存率）を示したグラフである。

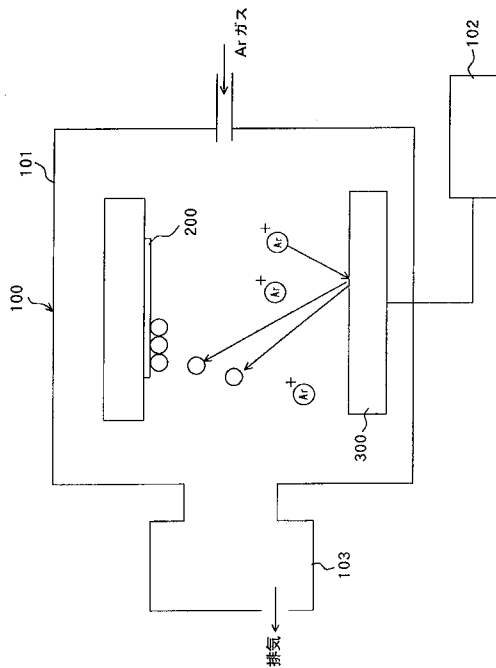
【図11】本発明の実施例に係る光触媒によるメチレンブルーの分解の状況を示した写真である。

【符号の説明】

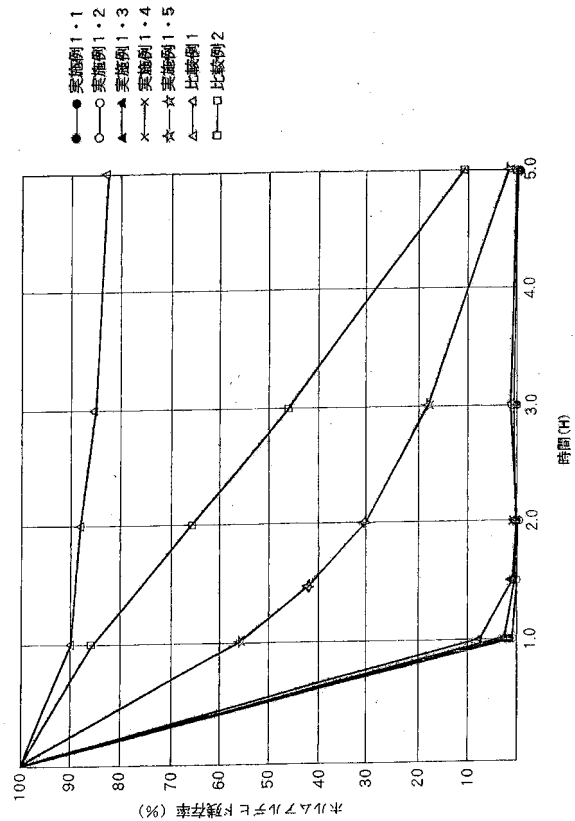
【0071】

- 100・・・スパッタリング装置
- 101・・・真空容器
- 102・・・高周波電源
- 103・・・真空ポンプ
- 200・・・基板
- 300・・・ターゲット（TiO₂/HA）

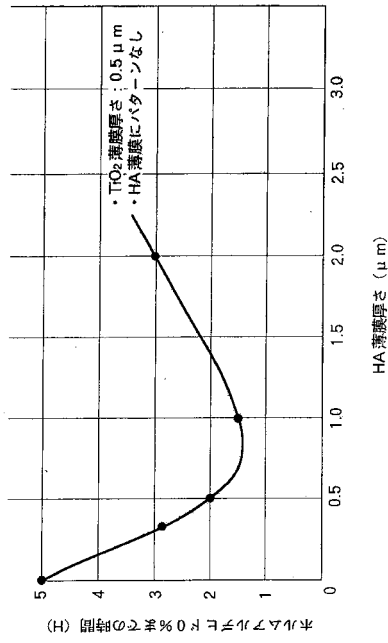
【図1】



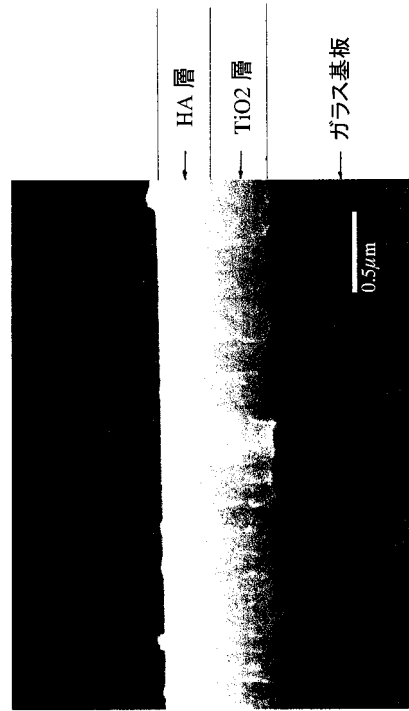
【図2】



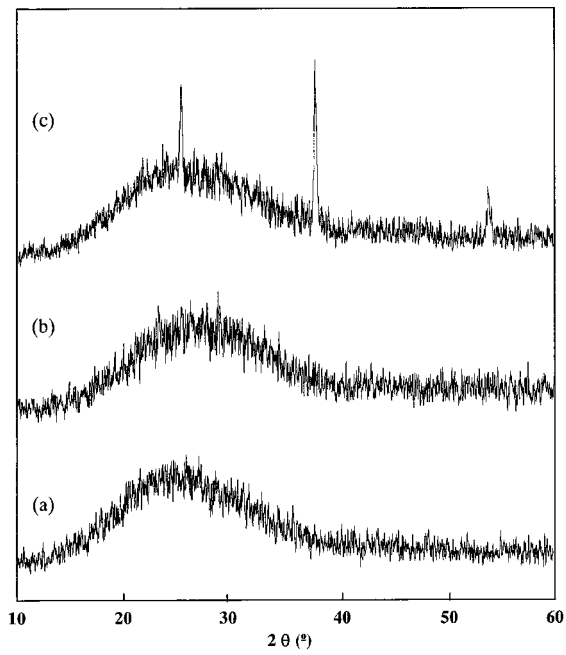
【図3】



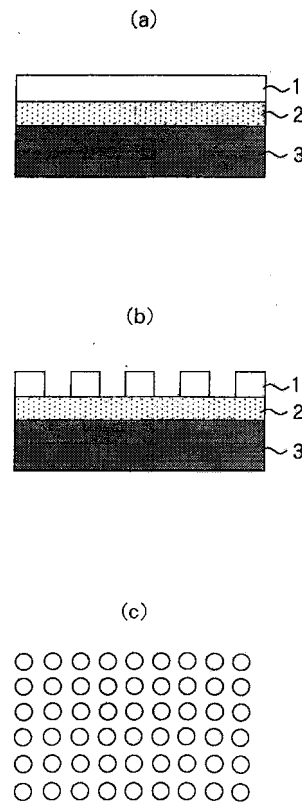
【図4】



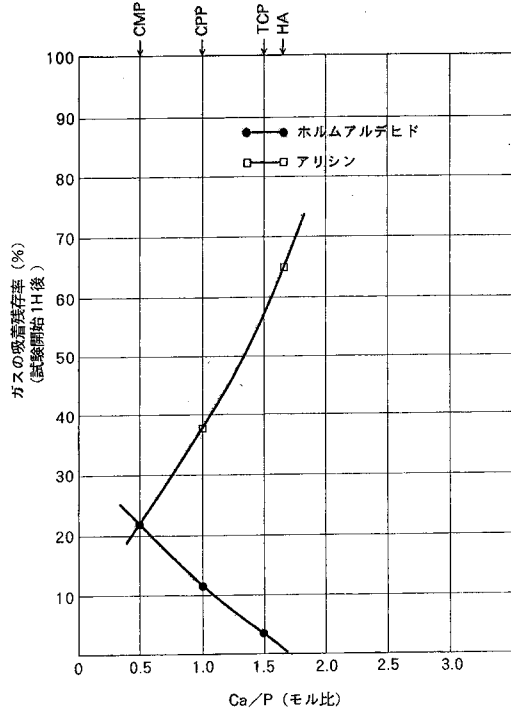
【図5】



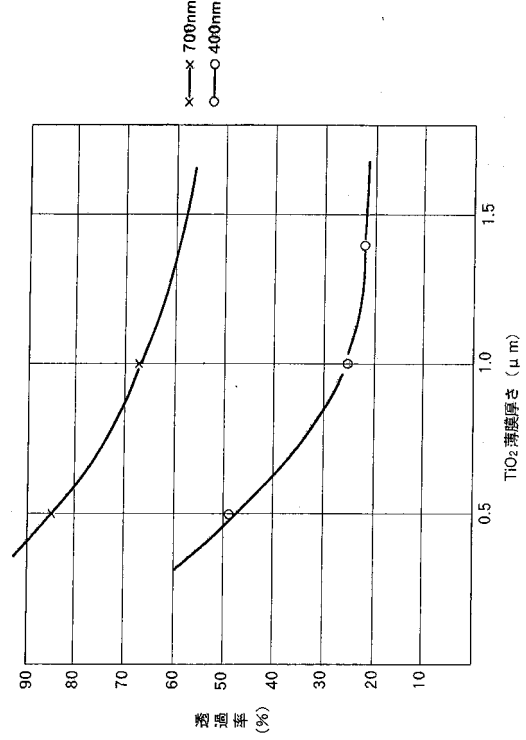
【図6】



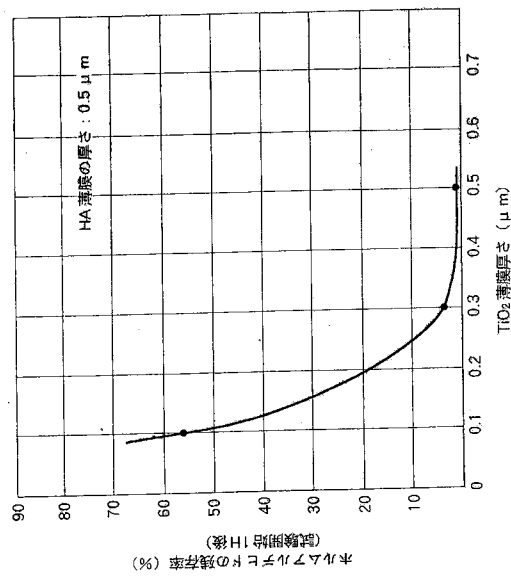
【 図 7 】



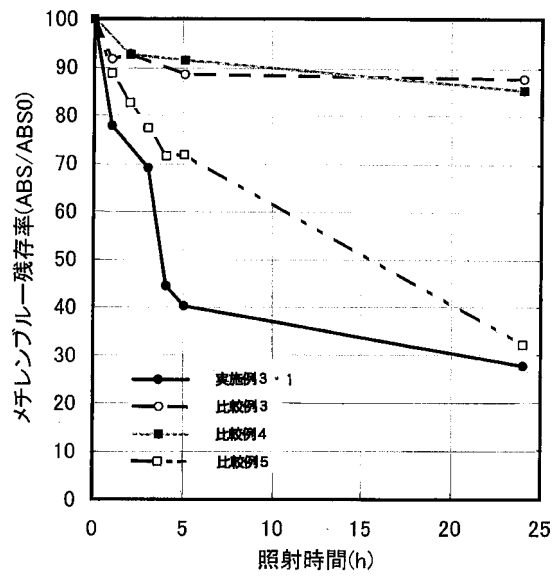
【 図 8 】



















【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 1 1 】

	紫外線照射時間			
	0h	3h	5h	24h
比較例 3				
比較例 4				
比較例 5				
実施例 3・1				

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/32 (2006.01) C 0 2 F 1/72 1 0 1
C 0 2 F 1/32

(72)発明者 ジュリアナ ビンティ モハマド ジャヌルディン
東京都千代田区神田錦町2-2東京電機大学内

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開2004-330010(JP,A)
特開2006-151729(JP,A)
特開2000-157876(JP,A)
特開平10-244166(JP,A)
特開平10-033921(JP,A)
特開2005-289778(JP,A)
特開2004-261782(JP,A)
特開2003-175338(JP,A)
特開2004-195416(JP,A)
特開2004-058050(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
B 0 1 D 5 3 / 8 6 , 9 4
J S T P l u s (J D r e a m I I)
S c i e n c e D i r e c t