

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6694609号
(P6694609)

(45) 発行日 令和2年5月20日(2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月22日(2020.4.22)

(51) Int. Cl.		F I			
B O 1 J	35/02	(2006.01)	B O 1 J	35/02	Z A B J
B O 1 J	27/18	(2006.01)	B O 1 J	27/18	M
B O 1 J	37/04	(2006.01)	B O 1 J	37/04	I O 2
A 6 1 L	9/00	(2006.01)	A 6 1 L	9/00	C
A 6 1 L	9/01	(2006.01)	A 6 1 L	9/01	B

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2016-78680 (P2016-78680)
 (22) 出願日 平成28年4月11日(2016.4.11)
 (65) 公開番号 特開2017-189718 (P2017-189718A)
 (43) 公開日 平成29年10月19日(2017.10.19)
 審査請求日 平成31年4月8日(2019.4.8)

(73) 特許権者 504258527
 国立大学法人 鹿児島大学
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (74) 代理人 100168114
 弁理士 山中 生太
 (74) 代理人 100133592
 弁理士 山口 浩一
 (74) 代理人 100162259
 弁理士 末富 孝典
 (72) 発明者 中里 勉
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
 国立大学法人 鹿児島大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒及び光触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタン置換水酸アパタイトと、
 硫酸カルシウム二水和物と、
 を含み、

前記チタン置換水酸アパタイト1質量部に対する前記硫酸カルシウム二水和物の質量部が、

0.5～1.3である、
 光触媒。

【請求項2】

前記チタン置換水酸アパタイト1質量部に対する前記硫酸カルシウム二水和物の質量部が、

1である、
 請求項1に記載の光触媒。

【請求項3】

チタン置換水酸アパタイトと硫酸カルシウム二水和物とを混合する混合ステップを含み、

前記チタン置換水酸アパタイト1質量部に対する前記硫酸カルシウム二水和物の質量部が、

0.5～1.3である、

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、光触媒及び光触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水酸アパタイト（以下、単に「HAp」とする）は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で示されるリン酸カルシウム化合物である。近年、HApを利用した光触媒の研究が行われている。例えば、特許文献1には、HAp中の一部の Ca^{2+} イオンを Ti^{4+} イオンに置換したチタン置換水酸アパタイト（以下、単に「TiHAp」とする）が光触媒として機能することが開示されている。光触媒にHApを用いる利点として、光触媒が有機物に対して高い吸着能を持つこと、表面を不活性化して医療に利用できること、及び光触媒反応の影響を受けやすい材料と複合利用が可能であること等が挙げられる。

10

【0003】

TiHApは、吸着質であるHAp自体が光触媒であるため、吸着した物質のほとんどを分解することができる。上記のTiHApの特性から空気清浄機のフィルター、抗菌まな板及びウイルス対策のマスク等の用途が期待されている。

【0004】

TiHApの用途の拡大が期待されるとともに、TiHApによる光触媒のさらなる高性能化が望まれている。TiHApの高性能化の例として、特許文献2では、TiHApに亜鉛又はゲルマニウムがドーブされた光触媒が開示されている。当該光触媒は、可視光を含む光に対しても吸収性を示し、広帯域の光に対して光触媒活性を有する。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-327315号公報

【特許文献2】特開2012-166174号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

しかし、上記特許文献2に開示された光触媒は、亜鉛又はゲルマニウムをドーブするために、製造工程において600～800でのアニール処理が必要である。このような高温でのアニール処理によって製造工程が煩雑になり、製造コストも増大するおそれがある。

【0007】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、より簡便に光触媒活性を向上させることができる光触媒及び光触媒の製造方法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】

【0008】

40

本発明の第1の観点に係る光触媒は、

チタン置換水酸アパタイトと、

硫酸カルシウム二水和物と、

を含み、

前記チタン置換水酸アパタイト1質量部に対する前記硫酸カルシウム二水和物の質量部が、

0.5～1.3である。

【0010】

また、前記チタン置換水酸アパタイト1質量部に対する前記硫酸カルシウム二水和物の質量部が、

50

1である、
こととしてもよい。

【0011】

本発明の第2の観点に係る光触媒の製造方法は、
チタン置換水酸アパタイトと硫酸カルシウム二水和物とを混合する混合ステップを含み

前記チタン置換水酸アパタイト1質量部に対する前記硫酸カルシウム二水和物の質量部
が、

0.5～1.3である。

【発明の効果】

10

【0012】

本発明によれば、より簡便に光触媒活性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1の光触媒活性を示す図である。

【図2】実施例2の光触媒活性を示す図である。

【図3】硫酸カルシウム二水和物及びTiHApの混合比と光触媒活性との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

20

本発明に係る実施の形態について図面を参照して説明する。なお、本発明は下記の実施の形態及び図面によって限定されるものではない。

【0015】

(実施の形態)

本実施の形態に係る光触媒は、TiHApと、硫酸カルシウム二水和物と、を含む。まず、TiHApについて説明する。TiHApは、カルシウム・チタンヒドロキシアパタイト又は光触媒チタンアパタイトとも称される。TiHApとしては、例えば、 $Ca_9Ti(PO_4)_6(OH)_2$ 、及び $Ca_8Ti(PO_4)_6(OH)_2$ 等が挙げられる。

【0016】

上記光触媒は、TiHApと、硫酸カルシウム二水和物とを混合すれば得られる。具体的には、例えば、TiHApと、硫酸カルシウム二水和物とを物理混合し、蒸留水を適量添加し、超音波を照射することで分散すればよい。得られたTiHApと硫酸カルシウム二水和物との混合物を乾燥させるのが好ましい。

30

【0017】

TiHApと硫酸カルシウム二水和物との混合比は、限定されないが、1質量部のTiHApに対して硫酸カルシウム二水和物の質量部が、0.25～2、0.3～1.5又は0.4～1.2である。好ましくは、1質量部のTiHApに対して硫酸カルシウム二水和物の質量部が0.5～1.3である。特に好ましくは、1質量部のTiHApに対して硫酸カルシウム二水和物の質量部が1である。

【0018】

40

TiHAp及び硫酸カルシウム二水和物は、市販のものを用いてもよいし、合成してもよい。TiHApの製造方法は特に限定されないが、好ましくは共沈法である。共沈法では、カルシウム(Ca)イオンと、チタン(Ti)イオンとを含有する溶液からCa及びTiを共沈させることでTiHApを製造する。例えば、TiHApの製造方法は、調製ステップと、合成ステップと、を含む。

【0019】

調製ステップでは、カルシウム含有物質、チタン含有物質及びリン酸含有物質を混合した混合物を調製する。カルシウム含有物質は、特に限定されず、例えば、硝酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウム等が挙げられる。カルシウム含有物質は、水等の溶媒に溶解した溶液であってもよいし、粉体であってもよいし、顆粒で

50

あってもよい。なお、カルシウム含有物質は、カルシウムイオンを含有する物質も包含する。

【0020】

チタン含有物質は、特に限定されず、例えば、硫酸チタン等が挙げられる。チタン含有物質は、水、硫酸等の溶媒に溶解した溶液であってもよいし、粉体であってもよいし、顆粒であってもよい。なお、チタン含有物質は、チタンイオンを含有する物質も包含する。

【0021】

リン酸含有物質は、特に限定されず、例えば、リン酸溶液等が挙げられる。好適には、当該調製ステップでは、カルシウム含有物質、チタン含有物質及びリン酸含有物質を水等の溶媒に混合することで溶液が調製される。なお、調製ステップでは、カルシウム含有物質及びチタン含有物質を水等の溶媒に混合して得られる溶液に、リン酸溶液を添加してもよい。リン酸溶液を添加する場合、当該溶液を100～500rpmで攪拌しながら、リン酸溶液を0.5～5ml/分又は1～4ml/分、好ましくは2ml/分の滴下速度でリン酸溶液を滴下してもよい。

10

【0022】

カルシウム含有物質、チタン含有物質及びリン酸含有物質の混合比は任意であるが、例えば、カルシウムとチタンとの合計mol数に対するチタンのmol数の比が0.05～0.5、0.08～0.4、好ましくは0.1～0.3となるようにカルシウム含有物質及びチタン含有物質を混合すればよい。リン酸含有物質は、例えばカルシウムとチタンとの合計mol数0.05molに対して、リン酸が0.01～0.05mol又は0.02～0.04mol、好ましくは0.03molになるように混合すればよい。

20

【0023】

合成ステップでは、上記混合物を反応させ、TiHApを合成する。合成ステップは、公知の方法で行われる。例えば、合成ステップでは、当該混合物のpHを調整し、混合物を熟成させてもよい。

【0024】

pHの調整では、例えば、上記混合物に塩基を添加すればよい。塩基は、特に限定されず、例えばアンモニア水である。塩基を混合物に添加する場合、混合物を攪拌するのが好ましく、攪拌速度は、例えば、300rpmである。混合物のpHは、好ましくは8.0以上、より好ましくは8.0～11.0、特に好ましくは9.0～10.0である。

30

【0025】

混合物の熟成では、例えば、pHを調整した混合物、特に懸濁液を加熱する。混合物は、例えば、80～120で、1時間～10時間加熱される。混合物の熟成は、還流装置で攪拌を行う熱水処理熟成でもよいし、マイクロ波を混合物に照射するマイクロ波照射熟成でもよい。

【0026】

合成ステップで得られた懸濁液を濾過することで、懸濁液からTiHApを回収することができる。TiHApの製造方法は、さらに、TiHApを洗浄する洗浄ステップ、洗浄したTiHApを乾燥する乾燥ステップ、及び乾燥したTiHApを粉砕する粉砕ステップを含んでもよい。洗浄ステップは、例えば、水でTiHApを洗浄すればよい。乾燥ステップでは、TiHApを、例えば60～120で1時間～24時間乾燥すればよい。粉砕ステップでは、例えば、乳鉢等を用いてTiHApを粉砕すればよい。

40

【0027】

硫酸カルシウム二水和物の製造方法は特に限定されず公知の任意の製造方法を採用すればよい。例えば、カルシウム塩水溶液に硫酸を加えることで、硫酸カルシウム二水和物が得られる。

【0028】

上記光触媒の形状、構造、大きさは、特に限定されず、用途等に応じて適宜選択することができる。光触媒の形状としては、例えば、粉状、粒状、タブレット状、ロッド状、プレート状、ブロック状、シート状、及びフィルム状等が挙げられる。光触媒の構造として

50

は、例えば、単層構造、積層構造、多孔質構造、中核及び外殻構造等が挙げられる。上記光触媒の同定又は形態等の観察は、例えば、TEM（透過型電子顕微鏡）、XRD（X線回析装置）、XPS（X線光電子分光装置）、FT-IR（フーリエ変換赤外分光装置）、及びICP発光分光分析装置（ICP-AES）等を用いて行うことができる。

【0029】

上記光触媒は、単独で使用してもよいし、他の物質等と併用してもよい。上記光触媒は液体に分散させてスラリー状の状態で使用してもよい。上記光触媒は、粉碎し、他の組成物等に混合などして混合組成物として使用してもよいし、あるいは基材等に付着、塗布、蒸着等で膜化させて使用してもよい。

【0030】

上記光触媒は、各種の分解対象に対する吸着特性を有する。分解対象物としては、微生物、蛋白質、アミノ酸、脂質、及び糖質等が挙げられる。より具体的には、分解対象物は、人間の皮膚に由来する汚れ成分、ゴミ、埃、汚泥、廃液成分、土壤中又は空気中のアセトアルデヒド等の有害物質、ウイルス、カビ及び細菌等である。なお、分解対象物は、固体、液体及び気体のいずれの態様で存在していてもよい。

【0031】

上記光触媒は、光触媒活性を有するうえ、吸着特性に優れるため、光触媒活性を有する公知の金属酸化物よりも、分解対象物に対する吸着特性に優れる。これにより、上記光触媒は、優れた分解作用、抗菌作用、防汚作用及び微生物並びに細菌等の増殖抑制作用等を有する。

【0032】

上記光触媒は、太陽光の照射条件下で使用される各種製品、紫外光の照射条件下で使用される各種製品等に好適に使用される。例えば、OA機器、電子機器、電気製品、携帯端末、フィルター、壁紙、食品容器、医療機器、衛生用品、服飾品、靴、鞆、塗料、及び汚水処理材等に好適に使用できる。

【0033】

以上詳細に説明したように、本実施の形態に係る光触媒は、TiHApと硫酸カルシウム二水和物とを混合することで、TiHAp単独での光触媒活性よりも高い光触媒活性が得られる。よって、より簡便に光触媒活性を向上させることができる。

【0034】

また、本実施の形態では、TiHAp 1質量部に対する硫酸カルシウム二水和物の質量部が0.5～1.3、好ましくは1であってもよいこととした。当該混合比は、本実施の形態に係る光触媒の活性をさらに高めることができる。

【実施例】

【0035】

以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

【0036】

（アルデヒド除去試験）

TiHApの市販品（PHOTOHAP PCAP-100、太平化学産業社製）、試薬の硫酸カルシウム二水和物（関東化学社製）、及びTiHApの市販品と硫酸カルシウム二水和物とを質量比1対1で物理混合した実施例1を、それぞれ0.12g秤量し、シャーレ上に表面を覆う程度の蒸留水を用いて均一に超音波分散した後、70℃で12時間乾燥させた。次に、シャーレをテドラーバッグ（5L）内に封入し、真空引き後、前処理として8Wのブラックライトの紫外線（約0.4mW/cm²）をテドラーバッグ内に3時間照射した。このテドラーバッグ内にアセトアルデヒドを0.1μL滴下し、その後蒸気が約100ppmとなるように所定量の乾燥空気を注入した。テドラーバッグを暗室に24時間静置してアセトアルデヒドを試料表面に吸着させた後、8WのUVランプ（ブラックライト）を照射距離0.14mの位置から照射し（約0.4mW/cm²）、テドラーバッグ内のアセトアルデヒド濃度の経時変化を検知管（92、ガステック社製）により

10

20

30

40

50

測定した。

【0037】

(結果)

図1は、テドラーバッグ内のアセトアルデヒド濃度の経時変化を示す。暗室での吸着開始時のアセトアルデヒドの濃度は、硫酸カルシウム二水和物、TiHAp及び実施例1それぞれにおいて95、105及び100ppmであった。暗室での吸着後、硫酸カルシウム二水和物、TiHAp及び実施例1それぞれにおいて75、75及び95ppmとなり、UV照射の開始時におけるアセトアルデヒドの濃度は、実施例1を試料とした場合が最も高かった。

【0038】

UV照射後、硫酸カルシウム二水和物は、光触媒効果を示さなかった。一方、TiHApと硫酸カルシウム二水和物を混合した実施例1は、光触媒効果を示した。実施例1のアセトアルデヒド分解速度は、単体のTiHApの場合に比べて速かった。実施例1は、より高い光触媒効果によって、UV照射を開始してから遅くとも7.5時間経過後に、アセトアルデヒドの濃度をTiHApよりも低下させることが示された。

【0039】

(光触媒の調製とアルデヒド除去試験)

次のように前駆体スラリーを調製した。100mLの純水を溶媒として、カルシウムイオンが0.045molとなるように水酸化カルシウム試薬(和光純薬工業社製)を添加し、30%硫酸チタン溶液(和光純薬工業社製)を、チタンとカルシウムの合計モル数に対して0.1のモル比となるように0.005mol添加しスラリーを得た。次にリン酸(85%以上、試薬特級、和光純薬工業社製)を純度85%とみなして3.45g秤量し、蒸留水60mLに溶かして調製したリン酸溶液を、2mL/分の滴下速度で、300rpmで攪拌したスラリーに供給した。その後、pH調整剤としてアンモニア水をスラリーがpH9となるように添加した。

【0040】

調製した前駆体スラリーを100に保ちながら300rpmで6時間還流攪拌を行い熟成した。熟成したスラリーは減圧濾過、洗浄後70で12時間乾燥させ、150 μ m以下に粉碎してTiHApを合成した。

【0041】

なお、30%硫酸チタン溶液と混合した上記水酸化カルシウム試薬として開封後日数がかなり経っている試薬又は開封後間もない試薬を使用した。また、水酸化カルシウム試薬に代えてカルシウム源として硝酸カルシウム四水和物試薬(試薬特級、和光純薬工業社製)を使用した。硝酸カルシウム四水和物を用いて合成したTiHApを比較例1、開封後日数がかなり経っている水酸化カルシウムを用いて合成したTiHApを比較例2、開封後間もない水酸化カルシウムを用いて合成したTiHApを比較例3とする。

【0042】

さらに、比較例2と硫酸カルシウム二水和物を質量比1対1で物理混合した実施例2を調製した。実施例2、比較例1~3及び硫酸カルシウム二水和物それぞれ0.12gを用いて上述のアルデヒド除去試験を行った。

【0043】

(結果)

図2は、テドラーバッグ内のアセトアルデヒド濃度の経時変化を示す。比較例2に比べ、比較例3は高い光触媒活性を示した。比較例3は比較例1を上回る光触媒活性を示した。一方、実施例2の光触媒活性は、比較例3と同等まで向上した。

【0044】

(TiHAp及び硫酸カルシウム二水和物の混合比と光触媒活性との関係)

0.06gの比較例2と硫酸カルシウム二水和物を、混合比(y、硫酸カルシウム二水和物(g)/比較例2(g))が0.25、0.5、1、4/3及び2となるように混合し、上述のアルデヒド除去試験を行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

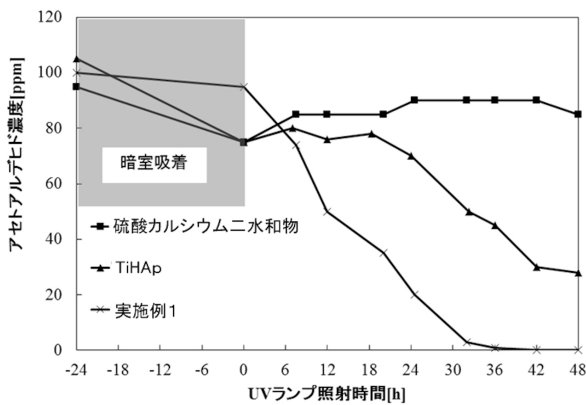
(結果)

図 3 は、各混合比における 4 8 時間でのアセトアルデヒドの平均除去速度を示す。y = 1 の時にアセトアルデヒド平均除去速度が最大となった。このことから、硫酸カルシウム二水和物と T i H A p とを質量比 1 対 1 で混合した場合に、光触媒の光触媒機能が最も向上することが示された。

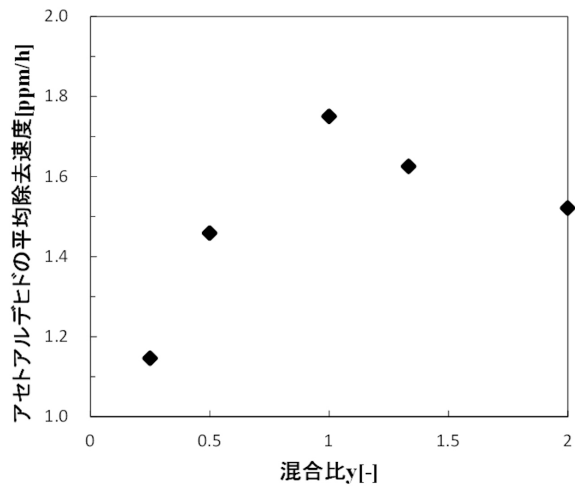
【 0 0 4 6 】

上述した実施の形態は、本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。すなわち、本発明の範囲は、実施の形態ではなく、特許請求の範囲によって示される。そして、特許請求の範囲内及びそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、本発明の範囲内とみなされる。

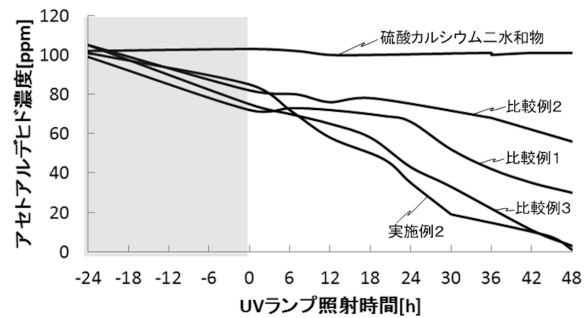
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 岩田 大樹

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開2000-327315(JP,A)

国際公開第2004/026470(WO,A1)

特開2000-189801(JP,A)

特開2000-334311(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

A61L 9/00

A61L 9/01

CA(STN)

JMEDPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)