



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I485112 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 21 日

(21) 申請案號：101148313

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 19 日

(51) Int. Cl. : C01G41/02 (2006.01)

B01J35/00 (2006.01)

B01J23/888 (2006.01)

A61L9/01 (2006.01)

A01N59/16 (2006.01)

A01P1/00 (2006.01)

(30) 優先權：2011/12/21 日本

2011-279745

(71) 申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72) 發明人：細木康弘 HOSOGI, YASUHIRO (JP) ; 黑田靖 KURODA, YASUSHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201138637A1

US 3,384,450

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 27 頁

(54) 名稱

載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢、其製造方法、含有其之抗病毒劑、含有其之光觸媒、病毒失活及脫臭方法

(57) 摘要

本發明係一種載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其係由載持有 1 價及 2 價之混合原子價碘化銅的氧化鎢所構成，又，本發明係一種上述之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其係包含於溶解有銅離子的溶液中，使氧化鎢懸濁，並添加碘離子之步驟。



## 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101148313

C01G 41/02

※申請日：101 年 12 月 19 日

※IPC 分類：

B01J 35/00, 23/888

A61L 9/01

一、發明名稱：(中文/英文)

A01N 59/16, A01P 1/00

載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢、其製造方法、含有其之抗病毒劑、含有其之光觸媒、病毒失活及脫臭方法

二、中文發明摘要：

本發明係一種載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其係由載持有 1 價及 2 價之混合原子價碘化銅的氧化鎢所構成，又，本發明係一種上述之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其係包含於溶解有銅離子的溶液中，使氧化鎢懸濁，並添加碘離子之步驟。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢及其製造方法、抗病毒劑、及光觸媒。若更詳細而言，則關於一種對於在波長 400nm 以上之可見光線的照射下之抗菌、抗病毒、除臭、防臭、大氣之淨化、水質之淨化等的光觸媒活性為高，且，兼具對於在暗處下之抗菌、抗病毒的觸媒作用之有用的載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢及其製造方法、抗病毒劑、以及光觸媒。

### 【先前技術】

單獨使用有氧化鎢粒子的光觸媒，若受到可見光線照射，雖會藉由光激發而分別在價電子帶與傳導帶生成電洞與電子，但由於傳導帶比氧的氧化還原位準更低，因此於傳導帶所激發的電子並無法將氧還原。因而，活性氧種的生成量會變得不充足，在受到可見光線照射的環境下並未展現光觸媒活性。

因此，使在可見光線照射下之觸媒活性提昇的嘗試方面，提案有於氧化鎢表面載持有助觸媒的觸媒。例如，提案有：載持有氫氧化銅或氧化銅的氧化鎢光觸媒在可見光照射下可發揮光觸媒活性（專利文獻 1、專利文獻 2）。此外，提案有：載持有鉑等貴金屬的氧化鎢係發揮作為抗病毒劑的功能（專利文獻 3）。但，此等光觸媒雖除臭等功能優異，但作為抗病毒劑之觸媒機能並不那麼高。再

者，於暗處下之條件中，並無作為抗病毒劑之觸媒機能。

另一方面，Cu、Ag、Zn等之金屬、離子、或含有此等之化合物係發揮作為抗病毒劑之功能一事乃自古以來眾所周知。其中，作為1價Cu化合物之 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuI}$ 等具有高的抗病毒機能一事逐漸明朗（專利文獻4）。但，此等化合物，由於並未具有光觸媒機能，因此改質後之病毒的殘骸等會殘留，而有無法期待長期的抗病毒機能維持，且，無法使用於脫臭機能的問題。

最近，發現了一種光觸媒系，其係藉由組合含有1價銅與2價銅化合物的混合物與 $\text{TiO}_2$ 光觸媒，而具有來自1價銅的高抗病毒機能與來自2價銅與 $\text{TiO}_2$ 之界面電荷移動的脫臭機能（專利文獻5）。但，由界面電荷移動所致之可見光吸收，係有著由於其激發機率低因此可見光應答性為低的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2009-226299 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2008-149312 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2011-136984 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2010-239897 號公報

[專利文獻 5] WO2011/078203A1

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

依據專利文獻 5 之手法，爲了於氧化鎢中載持 1 價銅與 2 價銅之混合物，而必須使液性環境成爲鹼性。但，若使液性成爲鹼性則會導致氧化鎢溶解，因此結果有著無法載持銅化合物的問題。

因而，期望開發一種生產性高，且在可見光照射下之脫臭機能與在暗處下之抗病毒活性高的載持有銅化合物之氧化鎢觸媒。

本發明之目的爲提供一種於如此之狀況下在可見光照射下之脫臭機能與在暗處下之抗病毒活性爲高的載持有銅化合物之氧化鎢、及其製造方法。

[用以解決課題之手段]

本發明者們爲了達成前述目的，屢經銳意研究的結果發現：藉由於氧化鎢粒子中載持混合原子價之碘化銅作爲銅化合物，而可得到具有在可見光照射下之高的脫臭機能，同時兼具在暗處下之高的抗病毒特性之載持有銅化合物之氧化鎢。

本發明係根據該見解而完成者。

另外，於本說明書中，光觸媒意指具有半導體的性質，且藉由吸收能帶間隙以上的光而生成電洞與電子，此等藉由參與化學反應而展現觸媒作用的物質。此外，助觸媒意指捕捉藉由光觸媒而生成的電洞或電子，或使反應基質的吸附量增加，或者將在光觸媒表面所產生的化學反應之活性化能量降低的物質。銅化合物的 2 價成分係發揮作

為氧化鎢光觸媒之助觸媒的功能。此外，混合原子價的化合物係指不遵從定比例之法則的化合物，其係侵入型化合物或晶格缺損化合物，例如過渡金屬之氧化物、硫化物、氫化物、碳化物、硼化物等，且其原子比並非為特定之簡單的整數比。

此外，病毒雖意味著 DNA 病毒及 RNA 病毒，但亦包含作為細菌感染之病毒的細菌病毒（以下，亦有簡記為「噬菌體」的情況）。一般而言，意指被稱為動物病毒、植物病毒、細菌病毒者，並無特別限定。

亦即，本發明係提供下述之 [1]~ [13]。

[1] 一種載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其特徵係由載持有 1 價及 2 價之混合原子價碘化銅的氧化鎢所構成。

[2] 如 [1] 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的組成比為  $CuIx$  ( $1 < x < 2$ )。

[3] 如 [2] 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的組成比為  $CuIx$  ( $1.05 \leq x \leq 1.8$ )。

[4] 如 [1]~ [3] 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的結晶構造為閃鋅構造、纖維鋅礦型構造、氯化鈉構造之至少 1 種。

[5] 如 [1]~ [4] 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的粒徑為 100nm 以下。

[6] 如 [1]~ [5] 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述混合原子價銅化合物的載持量，相對前述氧化鎢 100 質量份，以銅金屬換算為 0.1~ 50 質量份。

[7] 一種抗病毒劑，其特徵係含有 [1]~ [6] 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢。

[8] 一種光觸媒，其特徵係含有 [1]~ [6] 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢。

[9] 一種如 [1]~ [6] 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其特徵係包含於溶解有銅離子的溶液中，使氧化鎢懸濁，並添加碘離子之步驟。

[10] 如 [9] 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其中，在前述添加碘離子的步驟，以碘對銅之莫耳比 (I/Cu) 成為 1.1 以上的方式添加碘離子。

[11] 如 [9] 或 [10] 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其中，前述溶解有銅離子之溶液之 pH 為 1~ 8。

[12] 如 [9]~ [11] 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其中，在前述添加碘離子的步驟，使氧化鎢粉末與氯化銅 (II) 加入極性溶劑並混合，添加碘化鈉後，使碘化銅在氧化鎢表面析出。

[13] 一種病毒失活及脫臭方法，其特徵係使用如 [1]~ [6] 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢進行病毒的失活及脫臭。

### [發明效果]

若依據本發明，則可提供一種在暗處下之病毒失活性（抗病毒性）及在可見光下之光觸媒活性優異的載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢及其製造方法。

### 【實施方式】

#### [載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢]

首先，針對本發明之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢（有時僅稱為「載持有銅化合物之氧化鎢」）進行說明。

本發明之載持有銅化合物之氧化鎢係由載持有 1 價及 2 價之混合原子價碘化銅的氧化鎢所構成者。

若依據本發明之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，則由於在氧化鎢的表面載持有 1 價及 2 價的混合原子價碘化銅，因此銅係具有 1 價成分與 2 價成分兩者。因而，藉由 1 價銅成分而在暗處下之抗病毒特性方面表現優異，此外，藉由 2 價狀態的銅發揮作為氧化鎢光觸媒之助觸媒的功能而在以可見光吸收所致之脫臭等的光觸媒機能方面表現亦優異。

1 價及 2 價之混合原子價碘化銅為 1 個化合物之狀態，也就是說，亦可作為混合原子價狀態之化合物而被載持。作為 1 個化合物而載持者由於製法上簡便，因此較為理想。另外，除混合原子價狀態之化合物以外，亦可進一

步載持 1 價銅化合物及 / 或 2 價銅化合物。

接著，針對載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢的各成分進行說明。

碘化銅雖已知有閃鋅構造、纖維鋅礦型構造、氯化鈉構造，但亦可載持任何結晶構造的碘化銅。就製造手法的簡便性而言，使用有閃鋅構造者較為適合。此外，亦可形成具有 ZnO 或 GaN 等之同一構造的化合物與碘化銅之固溶體。

只要保有閃鋅構造、纖維鋅礦型構造、或氯化鈉構造，則 Cu 與 I 的莫耳比 (I/Cu) 便無特別限制。

亦即，1 價及 2 價之混合原子價碘化銅較佳為閃鋅構造、纖維鋅礦型構造、或氯化鈉構造之碘化銅，同時 Cu 與 I 的計量比為 1 : 1 (莫耳比) 之偏離銅化合物 CuI 的混合原子價銅化合物  $CuI_x$  ( $1 < x < 2$ )。

過剩的碘之狀態雖不明朗，但可取代或侵入 CuI 之結晶構造內，或者，亦可為吸附於表面的狀態。

混合原子價之化合物  $CuI_x$  ( $1 < x < 2$ ) 的結晶構造係可藉由 XRD 而鑑定。除  $WO_3$  之 X 射線繞射峰值以外，若於  $25.5^\circ$  附近觀測到繞射峰值，則可確認閃鋅構造之  $CuI_x$  存在一事。此外，碘化銅之載持量較少時，雖有未觀測到 X 射線繞射峰值的情況，但於螢光 X 射線或 SEM-EDX 等之元素分析中，藉由對於 Cu 與 I 進行檢測，而可確認  $CuI_x$  ( $1 < x < 2$ ) 存在一事，以及 x 之值。

氧化鎢所載持的  $CuI_x$  ( $1 < x < 2$ ) 粒子之尺寸雖無特

別限制，但以  $1\ \mu\text{m}$  以下為佳，以  $500\text{nm}$  以下為更佳，以  $100\text{nm}$  以下再更佳。為  $100\text{nm}$  以下時， $\text{CuI}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 之與病毒的接觸機率會提高，而發揮高的抗病毒性能。

$\text{CuI}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 的載持量，相對氧化鎢 100 質量份，以銅金屬換算較佳為  $0.1 \sim 50$  質量份，更佳為  $0.3 \sim 20$  質量份，再更佳為  $1 \sim 5$  質量份。為  $0.1$  質量份以上時，由於會提高  $\text{CuI}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 的存在比，因此發揮高的抗病毒性能，故為佳。另一方面，若為  $50$  質量份以下，則可防止因  $\text{CuI}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 所致之光吸收的阻礙而導致光觸媒活性降低。

於本發明之載持有銅化合物之氧化鎢中，氧化鎢的表面所載持的  $\text{CuI}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 當中之 1 價成分對於病毒展現高的失活性能，所共存的 Cu 之 2 價成分則補足  $\text{WO}_3$  的激發電子，而發揮高的光觸媒性能。x 只要大於 1 小於 2 即可，較佳為  $1.05 \sim 1.8$ ，更佳為  $1.1 \sim 1.7$ ，再更佳為  $1.15 \sim 1.6$ 。

本發明之載持有銅化合物之氧化鎢雖為於氧化鎢 ( $\text{WO}_3$ ) 載持有 1 價及 2 價之混合原子價碘化銅者，但於不阻礙本發明之目的的範圍內，亦可載持有其他成分。但，就提昇抗病毒性能及光觸媒性能的觀點而言，其他成分的載持量，相對混合原子價碘化銅的載持量 100 質量份，較佳為 10 質量份以下，更佳為 5 質量份以下，再更佳為 1 質量份以下，以未載持其他成分者更為理想。

構成載持有銅化合物之氧化鎢的氧化鎢之粒子的比表

面積雖無特別限制，但以  $3 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$  為佳。若為  $100 \text{m}^2/\text{g}$  以下則處理性優異，若為  $3 \text{m}^2/\text{g}$  以上則抗病毒性及光觸媒性能優異。就該觀點而言，氧化鎢的粒子尺寸係以  $5 \sim 80 \text{m}^2/\text{g}$  為更佳，以  $7 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$  再更佳。

#### [載持有銅化合物之氧化鎢之製造方法]

本發明之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，係包含於溶解有銅離子的溶液中，使氧化鎢懸濁，並添加碘離子之步驟。

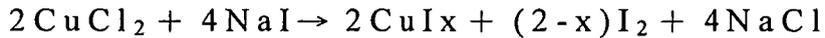
於氧化鎢載持碘化銅的方法，雖可使用將  $\text{WO}_3$  粉末與  $\text{CuI}$  粉末進行混合的混練法、使  $\text{CuI}$  膠體吸附於  $\text{WO}_3$  粉的膠體吸附法、在液相中使銅鹽與碘反應而在  $\text{WO}_3$  上析出的液相析出法中任一者，但以製造法上簡便的液相析出法為佳。

例如，使氧化鎢分散於含有銅離子的水溶液中後，藉由添加過剩的碘離子，而使  $\text{CuI}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 在  $\text{WO}_3$  上析出。藉此，可製造能發揮高的光觸媒活性之載持有混合原子價的銅化合物之氧化鎢。

可使用例如將氧化鎢粉末與二價銅鹽（氯化銅、乙酸銅、硫酸銅、硝酸銅等），較佳為氯化銅（II）加入極性溶劑中並進行混合，添加碘化合物（碘化氫、碘酸鈉、碘化銨、碘化鈉、碘化鉀等），較佳為碘化鈉，使碘化銅在氧化鎢表面析出的方法。

此時，2 價銅離子藉由碘離子被還原的反應，一般認

爲於例如  $I/Cu = 2$  時，會按照下述的式子發展。



於所得到的載持有混合原子價的銅之氧化鎢中，Cu : I 的比率係偏離 CuI 的計量比，且爲共存有 1 價、2 價銅的載持有混合原子價的銅之氧化鎢。

極性溶劑係只要溶解 2 價銅鹽、碘化合物者即可，例如水。

碘離子的添加量，相對銅的莫耳數，以 1.1 倍以上爲佳，以 1.2 倍以上爲更佳，以 1.5 倍以上再更佳。添加 1.1 倍以上時，可有效率地於氧化鎢上生成結晶質之碘化銅。另一方面，針對碘離子的添加量較多的情況，只要  $CuI_x$  ( $1 < x < 2$ ) 之  $x$  小於 2 則無問題。

在此，將氧化鎢粉末與二價銅鹽（氯化銅、乙酸銅、硫酸銅、硝酸銅等），較佳爲氯化銅（II）加入極性溶劑後的溶液，爲了抑制所生成之 CuI 的凝聚，以將溶液之 pH 設爲 2~8 爲佳，以設爲 3~7 爲更佳。若爲 pH8 以下，則可良好地防止氧化鎢之溶解。

在此，溶液之 pH 係可藉由添加鹼成分（氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液、氫氧化鈣水溶液、石灰水、碳酸鈉水溶液、氨水溶液、三乙基胺水溶液、吡啶水溶液、乙烯二胺水溶液、碳酸氫鈉水溶液等）、酸性成分（鹽酸、硫酸、硝酸、檸檬酸、草酸等）而成爲所期望的值。此外，亦可使明膠、葡萄糖等之分散劑共存。

如上述方式所得到的本發明之載持有混合原子價銅化

合物之氧化鎢的適用形態並無特別限定，除任意的光線之存在下以外，即使於暗處亦可使用。此外，本發明之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢即使於水的存在下（例如水中或海水中等）、乾燥狀態（例如冬季等時之低濕度的狀態等）、高濕度的狀態、或是有機物的共存下亦具有高的病毒失活能，且，脫臭等之光觸媒能，而可持續地讓病毒失活。能適用於例如牆壁、地板、天花板等，此外醫院或工廠等建築物、工作機械或測量裝置類、電化製品的內部或零件（冰箱內、洗衣機內、洗碗機等之內部或空氣清淨機之過濾器）等任意的對象物。暗處的例子雖可列舉適用於機械內部或冰箱的收納室、夜間或不使用時成為暗處的醫院設施（候診室或手術室等）作為合適的例子，但並不限定於此等。此外，例如，作為流行性感冒對策之一雖提案有於空氣清淨機之陶瓷過濾器塗佈氧化鈦並組入有用以進行紫外線照射的光源之製品，但藉由將本發明之載持有混合原子價的銅化合物之氧化鎢適用於過濾器而使紫外線光源變得非必須，不僅可減低成本，亦可提高安全性。

如上所述，本發明也提供一種病毒失活及脫臭方法，其係使用載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢進行病毒的失活及脫臭。此外，本發明係提供作為載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢的抗病毒劑之使用。進而，本發明係提供作為載持有混合原子價銅化合物之光觸媒之使用。

此外，為了提昇載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢

的活性，亦可與  $\text{TiO}_2$  或沸石等之吸補助劑組合使用。

此外，存在有醛類等之有機化合物等會對環境造成不良影響的物質時，本案發明之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，相較於暗處的情況，使有機物的濃度於光照射下更為降低，使作為氧化分解物之二氧化碳濃度增加。此外，與細菌病毒接觸時，暗處、明亮處皆可讓細菌病毒失活。

#### [實施例]

以下，雖藉由參考例、實施例及比較例更具體地說明本發明，但本發明並不限定於此等。

另外，依據以下所示的方法而求出各例所得到的光觸媒粉末之各特性。

#### (1) 二氧化碳產生速度 (脫臭機能)

於密閉式的玻璃製反應容器 (容量 0.5L) 內，配置直徑 1.5cm 的玻璃製培養皿，於該培養皿上放置各實施例、比較例所得到的粉末 0.3g。以氧與氮之體積比為 1:4 的混合氣體置換反應容器內，封入 5.2  $\mu\text{L}$  的水 (相當於相對濕度 50% (25°C)) 與 5.1% 乙醛 (作為與 25°C / 1 氣壓之標準狀態的氮之混合氣體) 5.0mL，從反應容器外照射可見光線。可見光之照射係使用在氙氣燈裝著有將波長 400nm 以下之紫外線進行切割的濾波器 (商品名: L-42, AGC LOGISTICS CO., LTD.) 之光源。利用氣相層析經時

性地測量出作為乙醛之氧化分解生成物的二氧化碳之產生速度。光觸媒活性的評估係以每 1 小時之二氧化碳的產生量進行。

## (2) 抗病毒性能 (細菌病毒之失活)

### 《病毒失活能之評估：LOG (N/N<sub>0</sub>) 之測量》

病毒失活能係藉由使用有細菌病毒的模型實驗並利用以下的方法確認。另外，利用對於細菌病毒之失活能作為病毒失活能的模型之方法，已知有例如於 Appl. Microbiol Biotechnol., 79, pp. 127-133, 2008 所記載，而得到具有信賴性的結果。

於深型培養皿內鋪上濾紙，加入少量的滅菌水。於濾紙上放置厚度 5mm 左右的玻璃製台，於其上放置塗佈有各實施例、比較例所得到的粉末之玻璃板 (50mm×50mm×1mm)。塗佈有粉末的玻璃板係使用有使粉末分散於乙醇溶劑中，於玻璃板 (50mm×50mm×1mm) 的表面全面以使固體成分成為  $2.0\text{mg}/25(\text{cm})^2$  的方式塗佈分散液，並使玻璃板上之溶劑蒸發者。於其上滴下 100  $\mu\text{L}$  之預先馴化而濃度確定的 QB 噬菌體 (NBRC20012) 懸濁液，為了使噬菌體與試料表面接觸而蓋上 PET (聚對苯二甲酸乙二酯) 製的 OHP 薄膜。將於此深型培養皿以玻璃板蓋上者設為測量用組。準備複數個相同的測量用組。

此外，使用白色螢光燈作為光源，利用紫外線截止濾波器 (日東樹脂工業股份有限公司製，N-113) 切割

400nm 以下的光，使複數個測量用組靜置於照度成爲 800 勒克司 (lux) (利用 TOPCON 股份有限公司製之照度計：TOPCON IM-5 測量) 的位置。經過特定時間後進行玻璃板上之樣品的噬菌體濃度測量。

噬菌體濃度的測量係用以下的方法進行。將玻璃板上之樣品浸透於 10mL 的回收液 (SM Buffer) 中，利用震盪機震盪 10 分鐘。將此噬菌體回收液適當稀釋，與其他進行培養中的大腸菌 (NBRC13965) 之培養液 ( $OD_{600} > 1.0$ 、 $1 \times 10^8$  CFU/mL) 進行混合並攪拌後，於 37°C 之恆溫庫內靜置 10 分鐘使大腸菌感染噬菌體。將此液灑至寒天培養基，在 37°C 下培養 15 小時後以目視計測出噬菌體的溶菌斑 (plaque) 數。使所得到的溶菌斑數乘以噬菌體回收液的稀釋倍率以求得噬菌體濃度 N。

依據初期噬菌體濃度  $N_0$  與特定時間後之噬菌體濃度 N，而求出噬菌體相對濃度 ( $\text{LOG} (N/N_0)$ )。

### (3) 碘化銅之存在與否及組成比之測量

於  $WO_3$  是否載持有  $CuI_x$  係利用 XRD 測量進行評估。此外，所載持的  $CuI_x$  的元素比係藉由 SEM-EDX 進行元素分析而求出。

於 SEM-EDX 測量中所使用的裝置爲 Hitachi Technologies 股份有限公司製 S5500 與股份有限公司堀場製作所製 EMAX7000。

XRD 測量係使用銅靶，並使用  $Cu-K\alpha 1$  線，以管電

壓為 45kV、管電流為 40mA、測量範圍為  $2\theta = 20 \sim 80\text{deg}$ 、取樣寬度為 0.0167deg、掃描速度為 1.1deg/min 進行。

測量所使用的裝置係 Panalytical 公司製之 X'pertPRO。

#### 實施例 1

將氧化鎢粉末 5g 添加至濃度 0.125 質量%的氯化銅水溶液 200mL（相對氧化鎢，銅相當於 5 質量份）。接著，加入 NaOHaq，使 pH 成為 5.5 後，添加相對銅為 2 倍莫耳量的碘化鈉，攪拌 30 分鐘（碘離子添加步驟）。其後，利用吸引過濾進行洗淨回收，在 120°C 下乾燥 1 日夜後，利用瑪瑙乳鉢進行粉碎，得到載持有銅化合物之氧化鎢粉末。藉由元素分析所測量出的 x 為 1.3。將結果展示於表 1。

#### 實施例 2

除相對氧化鎢，銅相當於 1 質量份以外，與實施例 1 同樣地進行，得到載持有銅化合物之氧化鎢粉末。藉由元素分析所測量出的 x 為 1.2。

#### 實施例 3

除添加 HClaq 取代 NaOHaq，並使 pH 成為 2.1 以外，與實施例 2 同樣地進行，得到本發明之載持有銅化合物之氧化鎢粉末。藉由元素分析所測量出的 x 為 1.2。

#### 實施例 4

將氧化鎢粉末 5g 添加至濃度 0.025 質量%的氯化銅水溶液 200mL (相對氧化鎢, 銅相當於 1 質量份), 得到 pH4.4 之混合溶液。對於此混合溶液, 並不進行 pH 調整, 而添加相對銅為 2 倍莫耳量的碘化鈉, 攪拌 30 分鐘 (碘離子添加步驟)。其後, 利用吸引過濾進行洗淨回收, 在 120°C 下乾燥 1 日夜後, 利用瑪瑙乳鉢進行粉碎, 得到載持有銅化合物之氧化鎢粉末。藉由元素分析所測量出的  $x$  為 1.2。

#### 實施例 5

除相對氧化鎢, 銅相當於 20 質量份以外, 與實施例 1 同樣地進行, 得到載持有銅化合物之氧化鎢粉末。藉由元素分析所測量出的  $x$  為 1.5。

#### 比較例 1

將氧化鎢粉末 5g 添加至濃度 0.0025 質量%的氯化銅水溶液 200mL (相對氧化鎢, 銅相當於 0.1 質量份)。其後, 一邊攪拌一邊在 90°C 進行加熱處理 1 小時後, 利用吸引過濾進行洗淨回收, 在 120°C 下乾燥 1 日夜後, 利用瑪瑙乳鉢進行粉碎, 得到將銅離子修飾後之氧化鎢粉末。

#### 比較例 2

於溶解有  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  粉末 3g 的 200mL 之水溶液中，添加相對銅為 2 倍莫耳量的碘化鈉，在室溫下攪拌 30 分鐘（碘離子添加步驟）。其後，利用吸引過濾進行洗淨回收，在  $120^\circ\text{C}$  下乾燥 1 日夜後，利用瑪瑙乳鉢進行粉碎，得到  $\text{CuIx}$  粉末。藉由元素分析所測量出的  $x$  為 1.1。

#### 比較例 3

將氧化鎢粉末 5g 添加至濃度 0.025 質量%的氯化銅水溶液 200mL（相對氧化鎢，銅相當於 1 質量份），得到 pH4.4 之混合溶液。對於此混合溶液，並不進行 pH 調整，而添加相對銅為等莫耳量的碘化鈉，攪拌 30 分鐘（碘離子添加步驟）。其後，利用吸引過濾進行洗淨回收，在  $120^\circ\text{C}$  下乾燥 1 日夜後，利用瑪瑙乳鉢進行粉碎，得到載持有  $\text{CuIx}$  ( $x \leq 1$ ) 1%之氧化鎢光觸媒。藉由元素分析所測量出的  $x$  為 0.9。

#### 比較例 4

將氧化鎢粉末 5g 添加至濃度 0.125 質量%的氯化銅水溶液 200mL（相對氧化鎢，銅相當於 5 質量份），得到 pH4.4 之混合溶液。對於此混合溶液，並不進行 pH 調整，而添加相對銅為等莫耳量的碘化鈉，攪拌 30 分鐘（碘離子添加步驟）。其後，利用吸引過濾進行洗淨回收，在  $120^\circ\text{C}$  下乾燥 1 日夜後，利用瑪瑙乳鉢進行粉碎，得到載持有  $\text{CuIx}$  ( $x \leq 1$ ) 5%之氧化鎢光觸媒。藉由元素

分析所測量出的  $x$  為 1.0。

### 比較例 5

將氧化鈦粉末 5g 添加至濃度 0.0125 質量%的氯化銅水溶液 200mL (相對氧化鈦, 銅相當於 0.5 質量份), 加入相對銅為 4 倍莫耳量的葡萄糖與 8 倍莫耳量的 NaOH, 在 90 度下攪拌 1 小時。其後, 利用吸引過濾進行洗淨回收, 在 80°C 下乾燥 1 日夜後, 利用瑪瑙乳鉢進行粉碎, 得到載持有  $Cu_xO$  之氧化鈦光觸媒。

將針對以上之實施例 1~5 及比較例 1~5 之光觸媒粉末所得到的二氧化碳產生速度 (脫臭機能)、抗噬菌體性能 (抗病毒活性) 的評估結果展示於表 1。

[表 1]

表 1

	製造步驟中之 I/Cu (莫耳比) *1	Cu 載持量 /質量份	Cu I x 中之 x 值	(脫臭機能) 二氧化碳產生速度 /ppm h <sup>-1</sup>	(抗病毒活性) 1小時後之 LOG (N/N <sub>0</sub> )	
					Dark	Vls.
實施例 1	2:1	5	1:1.3	102	-5.5	-5.8
實施例 2	2:1	1	1:1.2	105	-2.5	-3.9
實施例 3	2:1	1	1:1.2	105	-2.4	-3.6
實施例 4	2:1	1	1:1.2	103	-2.7	-4.0
實施例 5	2:1	20	1:1.5	101	-6.0	-6.0
比較例 1	—	0.1	—	100	-0.1	-1.8
比較例 2	2:1	—	1:1.1	7	-4.5	-4.7
比較例 3	1:1	1	1:0.9	102	-1.2	-2
比較例 4	1:1	5	1:1.0	103	-1.3	-2.5
比較例 5	—	0.5	—	61	-2	-3.8

\* 1: 碘離子添加步驟中所得到的混合溶液之 I 與 Cu 的莫耳比

如上述表 1 所示，相較於載持有銅離子之氧化鎢光觸媒（比較例 1）、載持有化學計量的化合物 CuI 之氧化鎢光觸媒（比較例 4），本發明（實施例 1~5）之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢係二氧化碳的產生速度約略具有相同水準，同時於可見光照射下，展現最大為 3 倍高的抗病毒性能。進而，本發明（實施例 1~5）之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢係即使在暗處下亦展現高的抗病毒性能。於比較例 1、3、4 之光觸媒中，於暗處下幾乎未展現抗菌性能。此乃因比較例 1 完全不含有銅 1 價成分之故，且比較例 3、4 係  $\text{CuI}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 的生成並不充分之故。

此外，於比較例 2 中，雖於暗處、明亮處皆展現與實施例 1 相同水準的高抗病毒性能，但於乙醛之分解方面並未展現活性。此乃表示 CuI 單獨時幾乎未展現可見光應答性之光觸媒作用。

此外，於比較例 5 中，於暗處、明亮處皆展現較實施例 1 更低的抗病毒性能，此外，乙醛之分解活性若與實施例相比則低約 6 成左右。此乃表示  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  之光觸媒作用係較本發明之載持有混合原子價的銅化合物之氧化鎢更低。

由以上可得知：本發明之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，係生產性高，於可見光照射下能發揮高的觸媒活性，且，於暗處下能發揮高的抗病毒性能。

[產業上之可利用性]

本發明之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢係為能發揮提高可見光線照下之觸媒活性的光觸媒，且，能發揮暗處下之抗病毒性能的觸媒，而對於抗菌、抗病毒、除臭、防臭、大氣之淨化、水質之淨化等為有效。

【圖式簡單說明】

[第 1 圖] 為實施例 1 之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢的 X 射線繞射圖型。

[第 2 圖] 為實施例 1 之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢由掃描型電子顯微鏡所拍攝的電子影像照片。白色部分為混合原子價之銅化合物。

[第 3 圖] 為展示實施例 1 之抗病毒性能的圖。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其特徵係由載持組成比為  $\text{CuI}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 之 1 價及 2 價之混合原子價碘化銅的氧化鎢所構成，該混合原子價碘化銅的載持量，相對該氧化鎢 100 質量份，以銅金屬換算為 0.1 ~ 20 質量份。

2. 如請求項 1 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的組成比為  $\text{CuI}_x$  ( $1.05 \leq x \leq 1.8$ )。

3. 如請求項 2 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的組成比為  $\text{CuI}_x$  ( $1.1 \leq x \leq 1.7$ )。

4. 如請求項 2 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的組成比為  $\text{CuI}_x$  ( $1.15 \leq x \leq 1.6$ )。

5. 如請求項 1 ~ 4 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的結晶構造為閃鋅構造、纖維鋅礦型構造 (wurtzite-type structure)、氯化鈉構造之至少 1 種。

6. 如請求項 1 ~ 4 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢，其中，前述碘化銅的粒徑為 100nm 以下。

7. 一種抗病毒劑，其特徵係含有請求項 1 ~ 4 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢。

8. 一種光觸媒，其特徵係含有請求項 1~4 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢。

9. 一種請求項 1 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其特徵係包含於溶解有銅離子的溶液中，使氧化鎢懸濁，並添加碘離子之步驟。

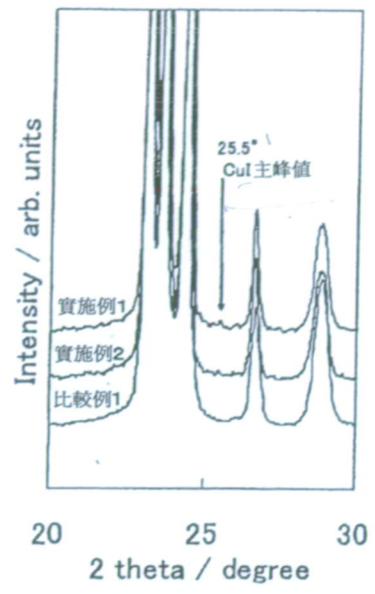
10. 如請求項 9 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其中，在前述添加碘離子的步驟，以碘對銅之莫耳比 (I/Cu) 成爲 1.1 以上之方式添加碘離子。

11. 如請求項 9 或 10 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其中，前述溶解有銅離子之溶液之 pH 爲 1~8。

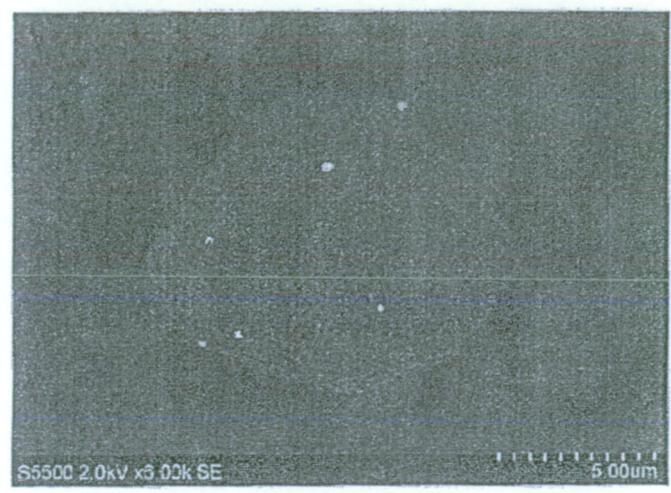
12. 如請求項 9 或 10 記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢之製造方法，其中，在前述添加碘離子的步驟，使氧化鎢粉末與氯化銅 (II) 加入極性溶劑並混合，添加碘化鈉後，使碘化銅在氧化鎢表面析出。

13. 一種病毒失活及脫臭方法，其特徵係使用請求項 1~3 中任一項記載之載持有混合原子價銅化合物之氧化鎢進行病毒的失活及脫臭。

第1圖



第2圖



第3圖

