

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5331193号
(P5331193)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 3/04 (2006.01)
B O 1 J 35/02 (2006.01)
B O 1 J 37/02 (2006.01)
B O 1 J 27/132 (2006.01)
A 6 1 K 33/34 (2006.01)

C O 1 G 3/04
 B O 1 J 35/02 J
 B O 1 J 37/02 I O 1 C
 B O 1 J 27/132 A
 A 6 1 K 33/34

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-279745 (P2011-279745)
 (22) 出願日 平成23年12月21日(2011.12.21)
 (65) 公開番号 特開2013-129559 (P2013-129559A)
 (43) 公開日 平成25年7月4日(2013.7.4)
 審査請求日 平成25年4月25日(2013.4.25)

(出願人による申告)平成22年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト／光触媒関連基礎技術の開発ならびに新環境科学領域の創成事業、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100089185
 弁理士 片岡 誠
 (74) 代理人 100131635
 弁理士 有永 俊
 (72) 発明者 細木 康弘
 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社内
 (72) 発明者 黒田 靖
 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合原子価銅化合物担持酸化タングステンおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅イオンを溶解させた溶液に酸化タングステンを懸濁させ、ヨウ素イオンを添加する工程を含み、

前記ヨウ素イオンを添加する工程で、ヨウ素の銅に対するモル比(I/Cu)が1.1以上となるようにヨウ素イオンを添加する、1価及び2価の混合原子価ヨウ化銅を担持した酸化タングステンからなる、混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの製造方法。

【請求項2】

前記銅イオンを溶解させた溶液のpHが1～8であることを特徴とする、請求項1に記載の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの製造方法。

【請求項3】

前記ヨウ素イオンを添加する工程で、酸化タングステン粉末と、塩化銅(II)とを極性溶媒に加え混合し、ヨウ化ナトリウムを添加して、酸化タングステン表面にヨウ化銅を析出させることを特徴とする、請求項1又は2に記載の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、混合原子価銅化合物を担持した酸化タングステン及びその製造方法、抗ウイルス剤、及び光触媒に関する。さらに詳しく言えば、波長400nm以上の可視光線の照

射下における抗菌、抗ウイルス、消臭、防臭、大気の浄化、水質の浄化等に対する光触媒活性が高く、かつ、暗所下での抗菌、抗ウイルスに対する触媒作用を併せ持つ、有用な、混合原子価銅化合物を担持した酸化タングステン及びその製造方法、抗ウイルス剤、並びに光触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化タングステン粒子を単独で使用した光触媒は、可視光線が照射されると、光励起により価電子帯と伝導帯にそれぞれ正孔と電子が生成するが、伝導帯が酸素の酸化還元準位よりも低いので、伝導帯に励起された電子では酸素の還元ができない。そのため、活性酸素種の生成量が不十分なものとなり、可視光線が照射される環境下では光触媒活性を示さない。

10

【0003】

そこで、可視光線照射下での触媒活性を向上させる試みとして、酸化タングステン表面に助触媒を担持した触媒が提案されている。例えば、水酸化銅や酸化銅を担持させた酸化タングステン光触媒が、可視光照射下で光触媒活性を発現できると提案されている（特許文献1、特許文献2）。また、白金などの貴金属を担持させた酸化タングステンは、抗ウイルス剤として機能すると提案されている（特許文献3）。しかし、これらの光触媒は消臭などの機能は優れているものの、抗ウイルス剤としての触媒機能はそれほど高いものではない。さらに、暗所下の条件において、抗ウイルス剤としての触媒機能はない。

【0004】

20

一方で、Cu、Ag、Znなどの金属、イオン、またはそれらを含む化合物が、抗ウイルス剤として機能することが古くから知られている。その中でも、1価のCu化合物であるCu₂O、Cu₂S、CuIなどが高い抗ウイルス機能を有することが明らかとなっている（特許文献4）。しかし、これらの化合物は、光触媒機能を有していないため、変性させたウイルスの残骸などが残留することによって、長期の抗ウイルス機能維持が期待できず、かつ、脱臭機能には用いることができないという問題がある。

最近、1価銅と2価銅化合物とを含む混合物とTiO₂光触媒を組み合わせることで、1価銅に由来する高い抗ウイルス機能と2価銅とTiO₂との界面電荷移動に由来する脱臭機能を有する光触媒系が見出された（特許文献5）。しかし、界面電荷移動による可視光吸収は、その励起確率が低いために可視光応答性が低いという問題がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-226299号公報

【特許文献2】特開2008-149312号公報

【特許文献3】特開2011-136984号公報

【特許文献4】特開2010-239897号公報

【特許文献5】WO2011/078203A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

特許文献5の手法に従って、酸化タングステンに1価銅と2価銅の混合物を担持するには、液性雰囲気アルカリ性にする必要がある。しかし、液性をアルカリ性にするとう酸化タングステンが溶解してしまうため、結果として銅化合物を担持できないという問題がある。

従って、生産性が高く、可視光照射下での脱臭機能と暗所下での抗ウイルス活性が高い銅化合物担持酸化タングステン触媒の開発が望まれている。

【0007】

本発明は、このような状況下において可視光照射下での脱臭機能と暗所下での抗ウイルス活性が高い銅化合物担持酸化タングステン、及びその製造方法を提供することを目的と

50

する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、酸化タングステン粒子に混合原子価のヨウ化銅を銅化合物として担持することによって、可視光照射下での高い脱臭機能を持ちながら、暗所下での高い抗ウイルス特性を併せ持つ銅化合物担持酸化タングステンが得られることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】

なお、本明細書において、光触媒とは、半導体の性質を有し、バンドギャップ以上の光を吸収することによって正孔と電子を生成し、それらが化学反応に関与することにより触媒作用を示す物質を指す。また、助触媒とは、光触媒により生成する正孔または電子を捕捉したり、反応基質の吸着量を増加させたり、または光触媒表面で起こる化学反応の活性化エネルギーを下げたりする物質を指す。銅化合物の2価成分は、酸化タングステン光触媒の助触媒として機能する。また、混合原子価の化合物とは、定比例の法則に従わない化合物を指し、侵入型化合物や格子欠損化合物、たとえば遷移金属の酸化物、硫化物、水素化物、炭化物、ホウ化物などで、その原子比が一定の簡単な整数比にならないようなものをいう。

また、ウイルスとは、DNAウイルス及びRNAウイルスを意味するが、細菌に感染するウイルスであるバクテリオファージ（以下、「ファージ」と略記することもある）も包含する。一般的に、動物ウイルス、植物ウイルス、細菌ウイルスと言われるものを指し、特に限定されるものではない。

【0010】

すなわち、本発明は、次の[1]～[3]を提供する。

[1] 銅イオンを溶解させた溶液に酸化タングステンを懸濁させ、ヨウ素イオンを添加する工程を含み、

前記ヨウ素イオンを添加する工程で、ヨウ素の銅に対するモル比（I/Cu）が1.1以上となるようにヨウ素イオンを添加する、1価及び2価の混合原子価ヨウ化銅を担持した酸化タングステンからなる、混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの製造方法。

[2] 前記銅イオンを溶解させた溶液のpHが1～8であることを特徴とする、[1]に記載の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの製造方法。

[3] 前記ヨウ素イオンを添加する工程で、酸化タングステン粉末と、塩化銅（II）とを極性溶媒に加え混合し、ヨウ化ナトリウムを添加して、酸化タングステン表面にヨウ化銅を析出させることを特徴とする、[1]又は[2]に記載の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、暗所下でのウイルス不活化性（抗ウイルス性）及び可視光下での光触媒活性に優れる混合原子価銅化合物担持酸化タングステン及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンのX線回折パターンである。

【図2】実施例1の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの走査型電子顕微鏡による電子像写真である。白い部分が混合原子価の銅化合物である。

【図3】実施例1の抗ウイルス性能を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

[混合原子価銅化合物担持酸化タングステン]

10

20

30

40

50

まず、本発明の混合原子価銅化合物担持酸化タングステン（単に「銅化合物担持酸化タングステン」ということがある）について説明する。

本発明の銅化合物担持酸化タングステンは、1価及び2価の混合原子価ヨウ化銅を担持した酸化タングステンからなるものである。

【0014】

本発明の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンによると、酸化タングステンの表面に1価及び2価の混合原子価ヨウ化銅が担持されているため、銅は1価成分と2価成分の両方を有する。そのため、1価銅成分によって暗所下での抗ウイルス特性に優れ、また、2価状態の銅が、酸化タングステン光触媒の助触媒として機能することによって、可視光吸収による脱臭などの光触媒機能にも優れる。

10

【0015】

1価及び2価の混合原子価ヨウ化銅は1つの化合物の状態、つまり、混合原子価状態の化合物として担持されていてもよい。1つの化合物として担持するのが、製法上簡便であるために、好ましい。なお、混合原子価状態の化合物に加えて、更に1価銅化合物及び/又は2価銅化合物を担持してもよい。

次に、混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの各成分について説明する。

【0016】

ヨウ化銅は閃亜鉛鉱構造、ウルツ鉱型構造、塩化ナトリウム構造を持つことが知られているが、どの結晶構造のヨウ化銅を担持してもよい。製造手法の簡便性から、閃亜鉛鉱構造のものが好適に用いられる。また、ZnOやGaNなどの同一の構造を持つ化合物とヨウ化銅との固溶体を形成していてもよい。

20

【0017】

閃亜鉛鉱構造、ウルツ鉱型構造、または、塩化ナトリウム構造を保っていれば、CuとIのモル比（I/Cu）は特に制限はない。

すなわち、1価及び2価の混合原子価ヨウ化銅は、閃亜鉛鉱構造、ウルツ鉱型構造、または、塩化ナトリウム構造のヨウ化銅でありながら、CuとIの量論比が1：1（モル比）である銅化合物CuIからくずれた混合原子価銅化合物CuI_x（1 < x < 2）であることが好ましい。

過剰のヨウ素の状態は不明であるが、CuIの結晶構造内に置換または侵入していてもよく、または、表面に吸着した状態であってもよい。

30

【0018】

混合原子価の化合物CuI_x（1 < x < 2）の結晶構造は、XRDによって同定できる。WO₃のX線回折ピーク以外に、25.5°付近に回折ピークが観測されれば、閃亜鉛鉱構造のCuI_xが存在していることを確かめれる。また、ヨウ化銅の担持量が少ないときは、X線回折ピークが観測されないことがあるが、蛍光X線やSEM-EDX等の元素分析において、CuとIを検出することにより、CuI_x（1 < x < 2）が存在していること、及びxの値を確かめられる。

【0019】

酸化タングステンに担持されたCuI_x（1 < x < 2）粒子の大きさは特に制限はないが、1μm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることがより更に好ましい。100nm以下であることで、CuI_x（1 < x < 2）のウイルスとの接触確率が高くなり、高い抗ウイルス性能が発現する。

40

【0020】

CuI_x（1 < x < 2）の担持量は、酸化タングステン100質量部に対して、銅メタル換算で0.1～50質量部であることが好ましく、0.3～20質量部であることがより好ましく、1～5質量部であることがより更に好ましい。0.1質量部以上あることで、CuI_x（1 < x < 2）の存在比が多くなるため高い抗ウイルス性能を発揮するため好ましい。一方、50質量部以下であると、CuI_x（1 < x < 2）による光吸収の障害が生じて光触媒活性が低下してしまうことが防止される。

【0021】

50

本発明の銅化合物担持酸化タングステン光触媒において、酸化タングステンの表面に担持された CuI_x ($1 < x < 2$) のうちの 1 価成分がウイルスに対して高い不活化性能を示し、共存する Cu の 2 価成分が WO_3 の励起電子を捕捉し、高い光触媒性能を発揮する。 x は、1 より大きく 2 より小さければよく、 $1.05 \sim 1.8$ であることがより好ましく、 $1.1 \sim 1.7$ であることが更に好ましく、 $1.15 \sim 1.6$ であることがより更に好ましい。

【0022】

[銅化合物担持酸化タングステンの製造方法]

【0023】

本発明の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの製造方法は、銅イオンを溶解させた溶液に、酸化タングステンを懸濁させ、ヨウ素イオンを添加する工程を含むものである。

10

酸化タングステんにヨウ化銅を担持する方法としては、 WO_3 粉末と CuI 粉末を混合する混練法、 CuI コロイドを WO_3 粉に吸着させるコロイド吸着法、液相中で銅塩をヨウ素と反応させて、 WO_3 上に析出させる液相析出法のどれを用いてもよいが、製造法上簡便な液相析出法が好ましい。

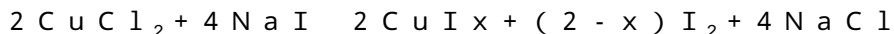
例えば、銅イオンを含む水溶液中に酸化タングステンを分散させた後に、過剰のヨウ素イオンを加えることで、 WO_3 上に CuI_x ($1 < x < 2$) を析出させる。これにより、高い光触媒活性を発現しうる混合原子価の銅化合物担持酸化タングステンを製造することができる。

20

【0024】

例えば酸化タングステン粉末と、銅二価塩（塩化銅、酢酸銅、硫酸銅、硝酸銅など）、好ましくは塩化銅（II）とを極性溶媒に加え混合し、ヨウ素化合物（ヨウ化水素、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムなど）、好ましくはヨウ化ナトリウムを添加して、酸化タングステン表面にヨウ化銅を析出させる方法を用いることができる。

この場合、2 価銅イオンが、ヨウ素イオンにより還元される反応は、例えば $\text{I} / \text{Cu} = 2$ である場合、下記の式に従って進むと考えられる。



得られた混合原子価の銅担持酸化タングステンにおいて、 $\text{Cu} : \text{I}$ の比率は、 CuI の量論比からくずれており、1 価、2 価銅が共存した、混合原子価の銅担持酸化タングステンである。

30

極性溶媒は、銅 2 価塩、ヨウ素化合物が溶解するものであればよく、例えば、水である。

【0025】

ヨウ素イオンの添加量は、銅のモル数に対して、1.1 倍以上であることが好ましく、1.2 倍以上であることがより好ましく、1.5 倍以上であることが更に好ましい。1.1 倍以上添加することで、結晶質のヨウ化銅を効率よく酸化タングステン上に生成することができる。一方、ヨウ素イオンの添加量が多い場合については、 CuI_x ($1 < x < 2$) の x が 2 未満であれば問題はない。

40

【0026】

ここで、酸化タングステン粉末と、銅二価塩（塩化銅、酢酸銅、硫酸銅、硝酸銅など）、好ましくは塩化銅（II）とを極性溶媒に加えた溶液は、生成した CuI の凝集を抑制するために、溶液の pH を 2 ~ 8 とすることが好ましく、3 ~ 7 とすることがより好ましい。pH 8 以下であると、酸化タングステンの溶解が良好に防止される。

ここで、溶液の pH は、アルカリ成分（水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化カルシウム水溶液、石灰水、炭酸ナトリウム水溶液、アンモニア水溶液、トリエチルアミン水溶液、ピリジン水溶液、エチレンジアミン水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液など）、酸性成分（塩酸、硫酸、硝酸、クエン酸、シュウ酸など）を加えることで所望の値とすることができる。また、ゼラチン、グルコース等の分散剤を共存させても良い

50

。

【0027】

このようにして得られる本発明の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの適用形態は特に限定されず、任意の光線の存在下の他、暗所においても使用することができる。また、本発明の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンは、水の存在下（例えば水中や海水中など）、乾燥状態（例えば冬季などにおける低湿度の状態など）、高湿度の状態、あるいは有機物の共存下においても高いウイルス不活化能、かつ、脱臭などの光触媒能を有し、持続的にウイルスを不活化できる。例えば壁、床、天井などのほか、病院や工場などの建築物、工作機械や測定装置類、電化製品の内部や部品（冷蔵庫内、洗濯機内、食器洗浄機などの内部や空気洗浄機のフィルターなど）など、任意の対象物に適用可能である。暗所の例として、機械内部や冷蔵庫の収納室、夜間又は不使用時に暗所となる病院施設（待合室や手術室など）への適用が好適な例として挙げられるが、これらに限定されることはない。また、例えば、インフルエンザ対策の一つとして空気洗浄機のセラミックフィルターに酸化チタンをコーティングして紫外線照射するための光源を組み込んだ製品が提案されているが、本発明の混合原子価の銅化合物担持酸化タングステンをフィルターに適用することにより紫外線光源が必須ではなくなり、コストを低減できるばかりでなく、安全性も高めることができる。

10

また、混合原子価銅化合物担持酸化タングステンの活性を向上させるために、 TiO_2 やゼオライトなどの吸着助剤と組み合わせて使用してもよい。

【0028】

20

特に、アルデヒド類等の有機化合物等の環境に悪影響を与える物質が存在したときに、本願発明の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンは、光照射下において、暗所と比較した場合に有機物の濃度を低下させ、酸化分解物である二酸化炭素濃度を増加させる。また、バクテリオファージと接触させたときに、暗所、明所ともに、バクテリオファージを不活化できる。

【実施例】

【0029】

以下、本発明を参考例、実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

なお、各例で得られた光触媒粉末の諸特性を以下に示す方法に従って求めた。

30

【0030】

(1) 二酸化炭素発生速度（脱臭機能）

密閉式のガラス製反応容器（容量0.5L）内に、直径1.5cmのガラス製シャーレを配置し、そのシャーレ上に、各実施例、比較例で得られた粉末0.3gを置いた。反応容器内を酸素と窒素との体積比が1:4である混合ガスで置換し、5.2μLの水（相対湿度50%相当（25℃））と、5.1%アセトアルデヒド（25℃・1気圧の標準状態の窒素との混合ガスとして）5.0mLとを封入し、反応容器の外から可視光線を照射した。可視光線の照射には、キセノンランプに、波長400nm以下の紫外線をカットするフィルター（商品名：L-42，旭テクノグラス株式会社）を装着した光源を用いた。アセトアルデヒドの酸化分解生成物である二酸化炭素の発生速度をガスクロマトグラフィーで経時的に測定した。光触媒活性の評価は1時間あたりの二酸化炭素の発生量で行った。

40

【0031】

(2) 抗ウイルス性能（バクテリオファージの不活化）

ウイルス不活化能の評価： $\text{LOG}(N/N_0)$ の測定

ウイルス不活化能は、バクテリオファージを用いたモデル実験により以下の方法で確認した。なお、バクテリオファージに対する不活化能をウイルス不活化能のモデルとして利用する方法は、例えばAppl. Microbiol. Biotechnol., 79, pp.127-133, 2008に記載されており、信頼性のある結果が得られることが知られている。

深型シャーレ内にろ紙を敷き、少量の滅菌水を加えた。ろ紙の上に厚さ5mm程度のガラス製の台を置き、その上に各実施例、比較例で得られた粉末を塗布したガラス板（50

50

mm×50mm×1mm)を置いた。粉末を塗布したガラス板としては、粉末をエタノール溶媒に分散させ、ガラス板(50mm×50mm×1mm)の表面全面に固形分が2.0mg/25(cm)²になるように、分散液を塗布し、ガラス板上の溶媒を蒸発させたものを用いた。この上にあらかじめ馴化しておき濃度も明らかとなっているQBファージ(NBRC20012)懸濁液を100μL滴下し、試料表面とファージを接触させるためにPET(ポリエチレンテレフタレート)製のOHPフィルムを被せた。この深型シャーレにガラス板で蓋をしたものを測定用セットとした。同様の測定用セットを複数個用意した。

また、光源として白色蛍光灯を用い、紫外線カットフィルター(日東樹脂工業株式会社製、N-113)にて400nm以下の光をカットし、照度が800ルクス(株式会社ト
10 プコン製の照度計:TOPCON IM-5にて測定)になる位置に複数個の測定用セットを静置した。所定時間経過後にガラス板上のサンプルのファージ濃度測定を行った。

【0032】

ファージ濃度の測定は以下の方法で行った。ガラス板上のサンプルを10mLの回収液(SM Buffer)に浸透し、振とう機にて10分間振とうさせた。このファージ回収液を適宜希釈し、別に培養しておいた大腸菌(NBRC13965)の培養液(OD₆₀₀>1.0、 1×10^8 CFU/mL)と混合して攪拌した後、37℃の恒温庫内に10分間静置して大腸菌にファージを感染させた。この液を寒天培地にまき、37℃で15時間培養した後にファージのプラーク数を目視で計測した。得られたプラーク数にファージ回収液の
20 希釈倍率を乗じることによってファージ濃度Nを求めた。

初期ファージ濃度 N_0 と、所定時間後のファージ濃度Nとから、ファージ相対濃度(LOG(N/ N_0))を求めた。

【0033】

(3) ヨウ化銅の存否及び組成比の測定

WO₃にCuI_xが担持されているか否かはXRD測定で評価した。また、担持されたCuI_xの元素比は、SEM-EDXによって元素分析を行うことで求めた。

SEM-EDX測定に使用した装置は、株式会社日立テクノロジーズ製S5500と株式会社堀場製作所製EMAX7000であった。

【0034】

XRD測定は、銅ターゲットを使用し、Cu-K_α1線を用いて、管電圧が45kV、
30 管電流が40mA、測定範囲が2θ=20~80deg、サンプリング幅が0.0167deg、走査速度が1.1deg/minで行った。

測定に使用した装置は、Panalytical社製のX'pertPROであった。

【0035】

実施例1

酸化タングステン粉末5gを濃度0.125質量%の塩化銅水溶液200mL(酸化タングステンに対して銅として5質量部相当)に添加した。次いで、NaOH aqを加え、pHを5.5にした後、銅に対して2倍モル量のヨウ化ナトリウムを添加し、30分間攪拌した(ヨウ素イオン添加工程)。その後、吸引ろ過にて洗浄回収し、120℃で1昼夜乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎し、銅化合物担持酸化タングステン粉末を得た。元素分析に
40 によって測定されたxは、1.3であった。結果を表1に示す。

【0036】

実施例2

酸化タングステンに対して銅として1質量部相当にした以外は、実施例1と同様に行い、銅化合物担持酸化タングステン粉末を得た。元素分析によって測定されたxは、1.2であった。

【0037】

実施例3

NaOH aqの代わりにHCl aqを加え、pHを2.1にした以外は、実施例2と同様に行い、本発明の銅化合物担持酸化タングステン粉末を得た。元素分析によって測定さ
50

れた x は、1.2であった。

【0038】

実施例4

酸化タングステン粉末5gを濃度0.025質量%の塩化銅水溶液200mL（酸化タングステンに対して銅として1質量部相当）に添加し、pH4.4の混合溶液を得た。この混合溶液に対して、pH調整を行わずに、銅に対して2倍モル量のヨウ化ナトリウムを添加し、30分間攪拌した（ヨウ素イオン添加工程）。その後、吸引ろ過にて洗浄回収し、120℃で1昼夜乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎し、銅化合物担持酸化タングステン粉末を得た。元素分析によって測定された x は、1.2であった。

【0039】

10

実施例5

酸化タングステンに対して銅として20質量部相当にした以外は、実施例1と同様に行い、銅化合物担持酸化タングステン粉末を得た。元素分析によって測定された x は、1.5であった。

【0040】

比較例1

酸化タングステン粉末5gを濃度0.0025質量%の塩化銅水溶液200mL（酸化タングステンに対して銅として0.1質量部相当）に添加した。次いで、攪拌しながら90℃1時間加熱処理を行った後、吸引ろ過にて洗浄回収し、120℃で1昼夜乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎し、銅イオンを修飾した酸化タングステン粉末を得た。

20

【0041】

比較例2

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末3gを溶かした200mLの水溶液に、銅に対して2倍モル量のヨウ化ナトリウムを添加し、室温で30分間攪拌した（ヨウ素イオン添加工程）。その後、吸引ろ過にて洗浄回収し、120℃で1昼夜乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎し、 CuI_x 粉末を得た。元素分析によって測定された x は、1.1であった。

【0042】

比較例3

酸化タングステン粉末5gを濃度0.025質量%の塩化銅水溶液200mL（酸化タングステンに対して銅として1質量部相当）に添加し、pH4.4の混合溶液を得た。この混合溶液に対して、pH調整を行わずに、銅に対して等モル量のヨウ化ナトリウムを添加し、30分間攪拌した（ヨウ素イオン添加工程）。その後、吸引ろ過にて洗浄回収し、120℃で1昼夜乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎し、 CuI_x （ $x=1$ ）1%担持酸化タングステン光触媒を得た。元素分析によって測定された x は、0.9であった。

30

【0043】

比較例4

酸化タングステン粉末5gを濃度0.125質量%の塩化銅水溶液200mL（酸化タングステンに対して銅として5質量部相当）に添加し、pH4.4の混合溶液を得た。この混合溶液に対して、pH調整を行わずに、銅に対して等モル量のヨウ化ナトリウムを添加し、30分間攪拌した（ヨウ素イオン添加工程）。その後、吸引ろ過にて洗浄回収し、120℃で1昼夜乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎し、 CuI_x （ $x=1$ ）5%担持酸化タングステン光触媒を得た。元素分析によって測定された x は、1.0であった。

40

【0044】

比較例5

酸化チタン粉末5gを濃度0.0125質量%の塩化銅水溶液200mL（酸化チタンに対して銅として0.5質量部相当）に添加し、銅に対して4倍モル量のグルコースと8倍モル量の NaOH を加え、90度で1時間攪拌した。その後、吸引ろ過にて洗浄回収し、80℃で1昼夜乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎し、 Cu_xO 担持酸化チタン光触媒を得た。

【0045】

50

以上の実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の光触媒粉末について得られた二酸化炭素発生速度（脱臭機能）、抗ファージ性能（抗ウイルス活性）の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

表 1

	製造工程 での I / Cu (mol比) * 1	Cu 担持量 /質量部	Cu I x における x 値	(脱臭機能) 二酸化炭素 発生速度 /ppm h ⁻¹	(抗ウイルス活性) 1 時間後の LOG (N / N ₀)	
					D a r k	V i s .
実施例 1	2 : 1	5	1 : 1 . 3	1 0 2	- 5 . 5	- 5 . 8
実施例 2	2 : 1	1	1 : 1 . 2	1 0 5	- 2 . 5	- 3 . 9
実施例 3	2 : 1	1	1 : 1 . 2	1 0 5	- 2 . 4	- 3 . 6
実施例 4	2 : 1	1	1 : 1 . 2	1 0 3	- 2 . 7	- 4 . 0
実施例 5	2 : 1	2 0	1 : 1 . 5	1 0 1	- 6 . 0	- 6 . 0
比較例 1	—	0 . 1	—	1 0 0	- 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	1 0 2	- 1 . 2	- 2
比較例 4	1 : 1	5	1 : 1 . 0	1 0 3	- 1 . 3	- 2 . 5
比較例 5	—	0 . 5	—	6 1	- 2	- 3 . 8

* 1 : ヨウ素イオン添加工程において得られた混合溶液中における I と Cu のモル比

【 0 0 4 7 】

上記の表 1 に示すとおり、本発明（実施例 1 ~ 5）の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンは、銅イオン担持酸化タングステン光触媒（比較例 1）、化学量論的化合物 Cu I 担持酸化タングステン光触媒（比較例 4）と比べて、二酸化炭素の発生速度はほぼ同レベルでありながら、可視光照射下において、最大で 3 倍もの高い抗ウイルス性能を示した。さらに、本発明（実施例 1 ~ 5）の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンは、暗所下においても高い抗ウイルス性能を示した。比較例 1、3、4 の光触媒においては、暗所下においては、ほとんど抗ウイルス性能を示さない。これは、比較例 1 は銅 1 価成分を全く含まないためであり、比較例 3、4 は Cu I x（1 < x < 2）の生成が不十分なためである。

【 0 0 4 8 】

また、比較例 2 では、暗所、明所共に実施例 1 と同レベルの高い抗ウイルス性能を示すが、アセトアルデヒドの分解にほとんど活性を示さない。これは、Cu I 単独では可視光応答性の光触媒作用を示していないことを示している。

【 0 0 4 9 】

また、比較例 5 では、暗所、明所共に実施例 1 よりも低い抗ウイルス性能を示し、またアセトアルデヒドの分解活性が実施例と比べると約 6 割程度に低いものであった。これは、Cu x O / Ti O₂ の光触媒作用が、本発明の混合原子価の銅化合物担持酸化タングステンよりも低いことを示している。

【 0 0 5 0 】

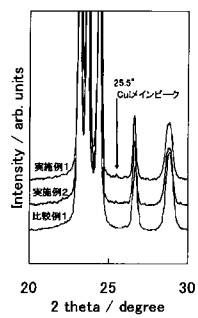
以上から、本発明の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンは、生産性が高く、可視光照射下において高い触媒活性を発現し得る、かつ、暗所下において高い抗ウイルス性能を発現し得ることがわかる。

【産業上の利用可能性】

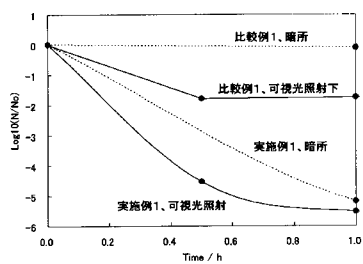
【 0 0 5 1 】

本発明の混合原子価銅化合物担持酸化タングステンは、可視光線照射下における触媒活性を高く発現し得る光触媒、かつ、暗所下における抗ウイルス性能を発現し得る触媒であって、抗菌、抗ウイルス、消臭、防臭、大気の浄化、水質の浄化等に有効である。

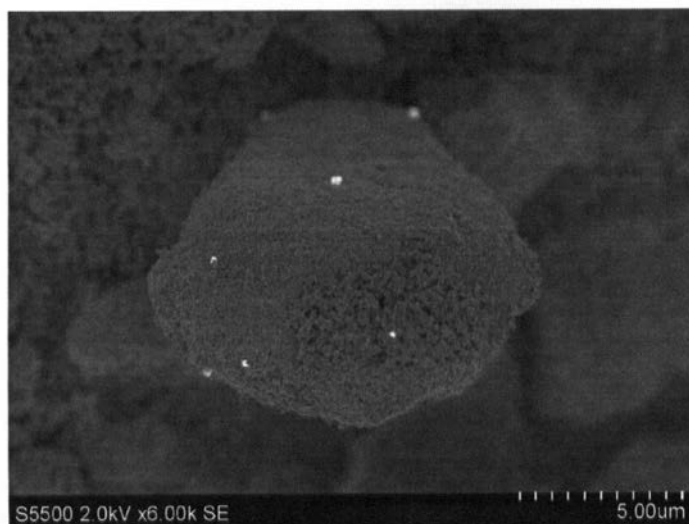
【 図 1 】



【 図 3 】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
A 6 1 K	33/24	(2006.01)	A 6 1 K 33/24
A 6 1 P	31/12	(2006.01)	A 6 1 P 31/12
A 6 1 P	31/04	(2006.01)	A 6 1 P 31/04
A 6 1 K	8/19	(2006.01)	A 6 1 K 8/19
A 6 1 Q	15/00	(2006.01)	A 6 1 Q 15/00

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 国際公開第2011/078203(WO, A1)
 国際公開第2011/049068(WO, A1)
 国際公開第2011/040048(WO, A1)
 国際公開第2010/073738(WO, A1)
 国際公開第2013/002151(WO, A1)
 佐山和弘, 室内環境で働く高性能な可視光応答型酸化タングステン光触媒の開発, 日本化学会講演予稿集, 日本, 社団法人日本化学会, 2009年 3月, Vol.89, No.1, p.318

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 3 / 0 4
 A 6 1 K 8 / 1 9
 A 6 1 K 3 3 / 2 4
 A 6 1 K 3 3 / 3 4
 A 6 1 P 3 1 / 0 4
 A 6 1 P 3 1 / 1 2
 A 6 1 Q 1 5 / 0 0
 B 0 1 J 2 7 / 1 3 2
 B 0 1 J 3 5 / 0 2
 B 0 1 J 3 7 / 0 2
 C A p l u s (S T N)
 J S T P l u s (J D r e a m I I I)
 J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)