

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5129894号
(P5129894)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int. Cl.		F I		
BO1J 35/02	(2006.01)	BO1J 35/02		J
BO1J 37/08	(2006.01)	BO1J 37/08		

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-500607 (P2012-500607)	(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
(86) (22) 出願日	平成23年2月15日(2011.2.15)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/053180	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(87) 国際公開番号	W02011/102353	(74) 代理人	100135758 弁理士 伊藤 高志
(87) 国際公開日	平成23年8月25日(2011.8.25)	(72) 発明者	細木 康弘 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイト ニウム株式会社内
審査請求日	平成24年9月4日(2012.9.4)	審査官	森坂 英昭
(31) 優先権主張番号	特願2010-31392 (P2010-31392)		
(32) 優先日	平成22年2月16日(2010.2.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基性水溶液によりケミカルエッチング処理されてなり、かつ大気中での紫外線照射前後における拡散反射率(波長: 700nm)の変化率が10%未満であることを特徴とする、銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒。

【請求項2】

銅イオンが塩化銅(II)に由来する、請求項1に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒。

【請求項3】

金属換算で0.01~0.06質量%の銅イオンで修飾されてなる、請求項1に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒。

【請求項4】

前記ケミカルエッチング処理後のBET比表面積は9.0m²/g以上である請求項1に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒。

【請求項5】

酸化タングステン粉末に銅イオンを修飾させる銅イオン修飾工程と、当該銅イオン修飾工程の前後いずれかに、酸化タングステン粉末を塩基性水溶液でケミカルエッチング処理するケミカルエッチング工程と、

これらの工程の後に200以下で乾燥を行う乾燥工程と、を含むことを特徴とする、銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法。

10

20

【請求項 6】

銅イオン修飾工程後に、ケミカルエッチング工程を含む、請求項 5 に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法。

【請求項 7】

塩基性水溶液がアンモニア水溶液である、請求項 5 に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法。

【請求項 8】

前記塩基性水溶液がトリエチルアミン水溶液である、請求項 5 に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法。

【請求項 9】

塩基性水溶液の pH が 8.5 ~ 10.5 である、請求項 5 に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光線の照射下における触媒活性をより高く発現する、ケミカルエッチング処理されてなる銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンは、光触媒として幅広く知られている物質であるが、紫外線のない場所ではほとんど機能しない。そのため、酸化タングステンに関する研究が広く行われている。

【0003】

可視光活性を発現または向上させるための試みとして、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、白金を担持させたものは、可視光照射下での光触媒活性を発現できる（例えば、特許文献1参照）。また、パラジウムを担持させたものは、トルエン分解反応に対して高い活性を発現できる（特許文献2参照）。しかし、これらのような貴金属は、その希少性や高コストの点から使用しないことが望ましい。一方で、比較的安価な金属である銅を銅イオンまたは酸化銅として担持させたものは、可視光照射下での光触媒活性を発現できる（例えば、非特許文献1、特許文献3参照）。

しかしながら、助触媒を担持した光触媒は、光照射下で使用していると、助触媒の金属粒子が凝集するなどして、光触媒の色が変色することがあり、性能の維持、外観等に使用上の問題が起こることから、その対応策が必要となる。

一方、光触媒活性を高める目的のために、触媒表面をエッチングすることがしばしば行われる。例えば特許文献4には、紫外光照射による光エッチングによって触媒表面をエッチングすることでその光触媒活性が向上することが記載されている。しかし、この手法では、紫外線発生装置などを導入する必要があり、大量に合成するのは困難であるため、好ましいとはいえない。

また特許文献5には、金属酸化物に金及び/又は遷移金属及び/又は希土類元素の微粒子を担持させ、これをアンモニア処理した後、焼成する光触媒の製造方法が開示されている。しかし、この方法で得られた光触媒では、変色が起こり十分な活性が得られなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-160566号公報

【特許文献2】特開2009-61426号公報

【特許文献3】特開2008-149312号公報

【特許文献4】特開2005-254042号公報

【特許文献5】特開平6-182205公報

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Chemical Physics Letters 457 (2008) 202-205 Hiroshi Irie, Shuhei Miura, Kazuhide Kamiya, Kazuhito Hashimoto

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上から、生産性が高く、可視光照射下での光触媒活性が高く、かつ変色が少ない触媒の開発が望まれているが、有効なものは未だ見出されてはいない。

【0007】

本発明は、このような状況下になされたもので、使用条件下での変色が少なく、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、銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒、及びそ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】

本発明者は、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒を作製する際に、塩基性水溶液によりケミカルエッチング処理及び乾燥処理を施すと、拡散反射率の変化率が大気中での紫外線照射前後において10%未満となり、可視光照射下においても触媒活性が従来よりも向上することを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】

すなわち、本発明は、

[1] 塩基性水溶液によりケミカルエッチング処理されてなり、かつ大気中での紫外線照射前後における拡散反射率(波長: 700 nm)の変化率が10%未満であることを特徴とする、銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒、

[2] 銅イオンが塩化銅(II)に由来する、上記[1]に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒、

[3] 金属換算で0.01~0.06質量%の銅イオンで修飾されてなる、上記[1]又は[2]に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒、

[4] 前記ケミカルエッチング処理後のBET比表面積は9.0 m²/g以上である上記[1]~[3]のいずれかに記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒、

[5] 酸化タングステン粉末に銅イオンを修飾させる銅イオン修飾工程と、当該銅イオン修飾工程の前後いずれかに、酸化タングステン粉末を塩基性水溶液でケミカルエッチング処理するケミカルエッチング工程と、これらの工程の後に200以下で乾燥を行う乾燥工程とを含むことを特徴とする、銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法、

[6] 銅イオン修飾工程後に、ケミカルエッチング工程を含む、上記[5]に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法、

[7] 塩基性水溶液がアンモニア水溶液である、上記[5]又は[6]に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法、

[8] 前記塩基性水溶液がトリエチルアミン水溶液である、上記[5]又は[6]に記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法、

[9] 塩基性水溶液のpHが8.5~10.5である、上記[5]~[8]のいずれかに記載の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒の製造方法、
を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、使用条件下での変色が少なく、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、銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒(以下、銅イオン修飾酸化タングステン光触媒と称することがある。)、及びその製造方法を提供する

10

20

30

40

50

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の電子顕微鏡写真である。

【図2】比較例1の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の拡散反射スペクトルである。

【図3】実施例1の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒と比較例1の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の紫外線照射後の拡散反射スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

まず、本発明の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒について説明する。

本発明の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒は、塩基性水溶液によりケミカルエッチング処理されてなり、かつ大気中での紫外線照射前後における拡散反射率（波長：700nm）の変化率が10%未満であることを特徴とする、ケミカルエッチング処理されてなる銅イオン修飾酸化タングステン光触媒（以下、「エッチング処理銅イオン修飾酸化タングステン光触媒」と称することがある。）である。

なお、本明細書において、光触媒とは、半導体の性質を持つものであり、バンドギャップ以上の光を吸収することによって生成する正孔と電子が化学反応によって消費される。

また、本明細書においては、ケミカルエッチング処理される銅イオン修飾酸化タングステン光触媒を、「被処理銅イオン修飾酸化タングステン光触媒」と適宜称する。

【0013】

[エッチング処理銅イオン修飾酸化タングステン光触媒]

(被処理銅イオン修飾酸化タングステン光触媒)

一般的な酸化タングステン(WO_3)は、可視光側の光は吸収するが、それ自体は、通常光触媒活性が極めて低いことが知られていた。しかし、最近、銅化合物を触媒活性促進剤とする酸化タングステンが、可視光応答型光触媒材料として有用であることが、前記の特許文献3に開示されており、また、銅イオンを担持した酸化タングステンが、可視光応答型光触媒材料として有用であることが、前記の非特許文献1に記されている。すなわち、酸化タングstenは、銅イオンで修飾することにより、有効な可視光応答型光触媒材料となる。

【0014】

酸化タングstenを銅イオンで修飾する方法（銅イオン修飾工程）としては、例えば酸化タングsten粉末を、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)を極性溶媒に加え混合して、乾燥処理し、酸化タングsten表面に銅イオンを担持させる方法を用いることができる。

銅イオンによる修飾量は、酸化タングstenに対し金属(Cu)換算で0.01~0.06質量%であることが好ましく、0.02~0.06質量%であることがより好ましく0.02~0.04質量%であることが最も好ましい。

修飾量が0.01質量%以上であることで、光触媒とした際の光触媒能を良好なものとすることができる。0.06質量%以下であることで、銅イオンの凝集が起こりにくく、光触媒とした際の光触媒能が低下するのを防ぐことができる。

なお、上記酸化タングsten粉末には、鉄やモリブデン等の不純物がそれぞれ0.001質量%程度含まれている場合があるが、本発明においてはそのような酸化タングsten粉末をも使用することができる。

【0015】

(ケミカルエッチング処理)

本発明においては、前記のようにして得られた被処理銅イオン修飾酸化タングsten光触媒に、塩基性水溶液によるケミカルエッチング処理を施す。

また、本明細書においてエッチング処理とは、触媒表面の少なくとも一部分を溶解除去する処理を意味する。ここでいう溶解除去とは原子レベルでの局所的な除去を含んでいる。具体的には、触媒表面に微細な凹部が形成されたり、凹凸状とされていたり、あるいは

10

20

30

40

50

削り取られたようになっている。このようなエッチングされた領域は、光触媒表面の少なくとも一部分であれば良く、触媒表面の全域にわたって溶解除去されていなくてもよい。これによって、光触媒の比表面積が増大し、新たな活性面が露出する。その結果、光触媒活性が向上する。

【 0 0 1 6 】

エッチングの進行は、エッチング処理後の酸化タングステンのBET法による窒素吸着比表面積（BET比表面積）によって確かめることができる。すなわち、処理後の酸化タングステンのBET比表面積がエッチング処理前のものより、わずかでも増加していればエッチングされていることになる。該比表面積の増加率は、1%～35%であることが好ましく、1～15%であることがより好ましく、2～15%であることがさらに好ましく、2～7%であることが最も好ましい。

10

1%以上増加することで、反応基質の吸着性能が向上し、光触媒機能が増加するため好ましい。一方、35%を超えるまでエッチング処理すると、酸化タングステンの回収率が激減してしまうことがある。

また、エッチング処理後のBET比表面積は $9.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $9.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましい。BET比表面積は $9.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることで、光生成した電子と正孔の再結合確率が減少するために光触媒活性を向上させることができる。

【 0 0 1 7 】

また、エッチングの進行は、電子顕微鏡観察によっても確かめられる。この場合、エッチング処理前には見られない、高低差20nm以下の凹凸が触媒粒子に存在していれば、エッチングされていることになる。

20

凹凸ができることは、新たな格子面の露出のため活性点が増加することによって、光触媒機能が向上することを意味する。

なお、塩基性水溶液によるケミカルエッチング処理の詳細については、後述の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の製造方法において説明する。

【 0 0 1 8 】

（エッチング処理銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の性状）

前述のようにして、ケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒は、大気中での紫外線照射前後における拡散反射率（波長：700nm）の変化率が10%未満であることを要する。この変化率が10%以上であると、ケミカルエッチング処理による、触媒活性の向上効果が十分に発揮されない。触媒活性の向上効果の観点から、上記変化率は6%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましい。

30

なお、上記拡散反射率の変化率は、紫外線照射前の拡散反射率をA%、紫外線照射後の拡散反射率をB%、拡散反射率の変化率をY%とした場合、下記式（1）

$$Y(\%) = [(A - B) / A] \times 100 \quad \dots (1)$$

で算出される値である。

【 0 0 1 9 】

また、紫外線の照射条件及び拡散反射率の測定方法を下記に示す。

< 紫外線の照射条件 >

40

底面積 36 cm^2 のシャーレに、エッチング処理又はエッチング非処理の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末3gを入れ、瓶の底を押しつけて平らにならした上で（厚さは3mm程度）、光源としてブラックライトを用い、大気中にてシャーレ上の光触媒粉末に、中心波長365nmの紫外線を、照度 $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ にて72時間照射する。照度は、カスタム社製LX-1332で測定する。

< 拡散反射率の測定 >

紫外線照射前及び照射後のエッチング処理又はエッチング非処理の銅イオン修飾酸化チタン光触媒粉末について、分光光度計により、波長700nmにおける拡散反射率を測定する。

【 0 0 2 0 】

50

前述のようにして測定された波長700nmにおける拡散反射率の変化率が10%未満であれば、感光特性がないことになり、6%以下の変化であると、色調が全く変化していないことになるため、より好ましい。色調の変化は、壁紙などの部材へと適応させる際の、美観を変化またはそこねるために好ましくない。

感光特性は触媒自体の発色の変化となるうえに、担持された銅イオンの状態変化を引き起こす。そして、担持された銅イオンの状態変化は、触媒機能の低下につながるため、望ましくない。

【0021】

エッチングの効果は明らかでないが、特許文献4には、以下の機構が記載されている。

すなわち、触媒表面の一部領域のみにエッチング処理等を施して光触媒粒子のエネルギーバンドを非対称にすることにより、触媒の光反応効率を大きく向上させることができるというものである。

【0022】

本発明の銅イオン修飾酸化タングステンにおいても上記のような理由で光反応効率を向上させることができると考えられる。

更に、表面凹凸構造の形成は、光エネルギーなどの外部エネルギーによる銅イオンの拡散、凝集を抑制することができ、非感光特性を付与できることが推測される。

【0023】

[銅修飾酸化タングステン光触媒の製造方法]

本発明の銅修飾酸化タングステン光触媒の製造方法は、酸化タングステン粉末に銅イオンを修飾させる銅イオン修飾工程と、当該銅イオン修飾工程の前後いずれかに、酸化タングステン粉末を塩基性水溶液でケミカルエッチング処理するケミカルエッチング工程と、これらの工程の後に200以下で乾燥を行う乾燥工程とを含むことを特徴とする。

以下、各工程について説明する。

【0024】

(銅イオン修飾工程)

酸化タングステン粉末に銅イオンを修飾させる銅イオン修飾工程については、前述した被処理銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の説明において示したとおりである。

【0025】

(ケミカルエッチング工程)

このケミカルエッチング工程において、エッチング剤として用いる塩基性水溶液としては、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等が挙げられる。なかでも触媒活性低下の原因となるコンタミネーションの除去性を考慮すると、アンモニア水溶液やトリエチルアミン水溶液であることが好ましい。

塩基性水溶液のpHは良好な触媒活性を得る観点から、8.5~10.5とすることが好ましく、9.2~10.5とすることがより好ましい。また、pHを8.5以上にすることで、効率よく酸化タングステンの表面をエッチングすることができる。

なお、pHを10.5超にすると、酸化タングステンの溶解量が多くなり、回収量が著しく減少することがあるので好ましくない。

ここで、塩基性水溶液のpHは、使用するアルカリ成分(アンモニア、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン等の既述のアルカリ成分)の濃度を調製することで所望の値とすることができる。

【0026】

エッチング剤によるエッチング処理は、銅イオンによる修飾前、修飾後のどちらの状態のものに行ってもよいが、修飾後のものに行うことが好ましい。修飾後にエッチング処理することで、担持された銅イオンがマスク剤として機能し、凹凸構造が得られやすくなるため好ましい。また、銅イオン修飾前のエッチング処理であっても、比表面積の増加が起こるため、活性は向上する。

10

20

30

40

50

このエッチング処理時間は、1時間以上であることが好ましい。1時間以上処理することで、均一にエッチングすることができる。エッチングされると、SEMで20nm幅以下の縞々が見えるようになる（実施例1の図1参照）。また、BET比表面積も増加し、光触媒としての性能が向上する。

【0027】

（乾燥工程）

上記銅イオン修飾工程及びケミカルエッチング工程を経た後は、200以下で乾燥を行う。200を超えると、ケミカルエッチングにより得られた触媒の表面状態が変化し、光触媒活性が低くなってしまふ。乾燥温度は、180以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましい。

10

【0028】

このようにして得られる本発明の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒は、種々の形態で使用することができるが、粉末状で使用することが好ましい。

本発明の光触媒は波長420nm未満の光でも光触媒能の発現が可能であるが、さらに波長420nm以上の可視光下においても高い触媒能を発現する。

本発明における光触媒能には、抗菌、抗ウイルス、消臭、防汚、大気の浄化、水質の浄化等の環境浄化のような機能が含まれる。具体的には以下の機能が例示できるが、特にこれらには限定されない。

特に、系内に光触媒粉末と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、光照射下において、暗所と比較した場合に有機物の濃度の低下と酸化分解物である二酸化炭素濃度の増加が見られる。

20

【実施例】

【0029】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施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。

【0030】

（1）紫外線（UV）照射前後における拡散反射率及びその変化率

明細書本文に記載の方法に従い、ブラックライトとして、日立社製、機種名「FL20S BL」を、分光光度計として、（株）島津製作所製、積分球付の分光光度計、機種名「UV-2400PC」を用い、大気中、中心波長365nmの紫外線を72時間照射前後における波長700nmの拡散反射率を測定すると共に、拡散反射率の変化率を算出した。

30

【0031】

（2）二酸化炭素発生速度

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、比較例で得られた光触媒粉末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））、5.1%アセトアルデヒド（窒素との混合ガス標準状態25 1気圧）を5.0mL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）を装着したものを光源として用いた。アセトアルデヒドの酸化的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。

40

【0032】

（実施例1）

酸化タングステン粉末500gを塩化銅水溶液4L（酸化タングステンに対して銅として0.1質量%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、Cuを0.04質量%修飾した酸化タングステン粉末を得た。銅イオンを0.04質量%修飾し

50

た酸化タングステン粉末 20 g を pH 10.1 のアンモニア水 100 mL 中に懸濁させ、24 時間、攪拌した。その際、攪拌 2 時間後および 3 時間後に、アンモニアを滴下し、pH を 8.9 に再調製した。処理後の懸濁液から、粉末を遠心分離にて洗浄回収し、120 で 1 昼夜乾燥を行った後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET 比表面積 $10.0 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

図 1 に、エッチング後の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の電子顕微鏡写真を示し、図 3 に、エッチング後の銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の紫外線照射後の拡散反射スペクトルを示す。

図 1 において、挿入した丸数字の 1 の部分には 5 本のステップが、丸数字の 2 の部分には微細な凹凸が観測される。

【0033】

(実施例 2)

実施例 1 で得た銅イオンを 0.04 質量% 修飾した酸化タングステン粉末 10 g を pH 9.5 のアンモニア水 100 mL 中に懸濁させ、24 時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で 1 昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET 比表面積 $9.5 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

【0034】

(実施例 3)

実施例 1 で得た銅イオンを 0.04 質量% 修飾した酸化タングステン粉末 10 g を pH 9.8 のアンモニア水 100 mL 中に懸濁させ、24 時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で 1 昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET 比表面積 $10.3 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

【0035】

(実施例 4)

実施例 1 で得た銅イオンを 0.04 質量% 修飾した酸化タングステン粉末 10 g を pH 8.7 のアンモニア水 100 mL 中に懸濁させ、24 時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で 1 昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET 比表面積 $9.3 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

【0036】

(実施例 5)

実施例 1 で得た銅イオンを 0.04 質量% 修飾した酸化タングステン粉末 10 g を pH 9.2 のアンモニア水 100 mL 中に懸濁させ、24 時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で 1 昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET 比表面積 $9.4 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

【0037】

(実施例 6)

実施例 1 で得た銅イオンを 0.04 質量% 修飾した酸化タングステン粉末 10 g を pH 10.5 のアンモニア水 100 mL 中に懸濁させ、24 時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で 1 昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET 比表面積 $9.7 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

【0038】

(実施例 7)

実施例 1 で得た銅イオンを 0.04 質量% 修飾した酸化タングステン粉末 10 g を pH 10.8 のアンモニア水 100 mL 中に懸濁させ、24 時間、攪拌した後、遠心分離にて

10

20

30

40

50

洗浄回収し、120 で1昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末(BET比表面積10.6 m²/g)を得た。

【0039】

(実施例8)

酸化タングステン10gをpH9.5のアンモニア水100mL中に懸濁させ、24時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で1昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、ケミカルエッチング処理された酸化タングステン粉末を得た。この酸化タングステン粉末3gを、塩化銅水溶液30mL(WO₃に対して銅として0.1質量%相当の仕込み量)を添加した。次いで、攪拌しながら90 で1時間加熱処理を行った後、室温まで放冷してから遠心分離にて洗浄回収し、120 で1昼夜乾燥後、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチングされた銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末(BET比表面積11.9 m²/g)を得た。

10

【0040】

(実施例9)

実施例1で得た銅イオンを0.04質量%修飾した酸化タングステン粉末10gをpH9.5の水酸化ナトリウム水溶液100mL中に懸濁させ、24時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で1昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末(BET比表面積10.0 m²/g)を得た。

20

【0041】

(実施例10)

酸化タングステン粉末500gを塩化銅水溶液4L(酸化タングステンに対して銅として0.1質量%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、Cuを0.04質量%修飾した酸化タングステン粉末を得た。銅イオンを0.04質量%修飾した酸化タングステン粉末10gをpH10.5のトリエチルアミン水溶液100mL中に懸濁させ、24時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で1昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末(BET比表面積9.8 m²/g)を得た。

30

【0042】

(実施例11)

実施例10で得た銅イオンを0.04質量%修飾した酸化タングステン粉末10gをpH9.5のトリエチルアミン水溶液100mL中に懸濁させ、24時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で1昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、本発明のケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末(BET比表面積9.6 m²/g)を得た。

【0043】

(比較例1)

実施例1で得た、塩基性水溶液処理前の銅イオンを0.04質量%修飾した酸化タングステン光触媒粉末(BET比表面積9.1 m²/g)を、比較例1に係る銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末とした。

40

図2に、銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の拡散反射スペクトルを示し、図3に、銅イオン修飾酸化タングステン光触媒の紫外線照射後の拡散反射スペクトルを示す。

【0044】

(比較例2)

実施例1で得た銅イオンを0.04質量%修飾した酸化タングステン粉末を0.05mol/Lの硫酸水溶液に投入し、攪拌しながら上方より、5時間、可視光を照射することにより、光エッチングを行った。その後、遠心分離にて洗浄回収し、120 で1昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、光エッチング処理された銅イオン修

50

飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET比表面積 $9.1 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

【0045】

(比較例3)

実施例1で得た銅イオンを0.04質量%修飾した酸化タングステン粉末をpH2.7の塩酸水溶液100mL中に懸濁させ、24時間、攪拌した後、遠心分離にて洗浄回収し、120で1昼夜乾燥後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、酸エッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET比表面積 $9.1 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

【0046】

(比較例4)

実施例2で得たケミカルエッチング処理された銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末を500で2時間焼成後、室温まで放冷してから、メノウ乳鉢にて粉碎し、アニール処理を施した銅イオン修飾酸化タングステン光触媒粉末 (BET比表面積 $8.3 \text{ m}^2 / \text{g}$) を得た。

【0047】

以上、実施例1~11及び比較例1~4で得られた光触媒粉末の諸特性を、エッチング処理剤の種類及びpHと共に表1に示す。

【0048】

【 表 1 】

表1

	エッチング処理剤		光触媒粉末の諸特性				
	種類	pH	BET 比表面積 (m^2/g)	UV 照射前 拡散反射率 [A](%)	UV 照射後 拡散反射率 [B](%)	拡散反射率 の変化率 [(A-B)/A] × 100(%)	二酸化炭素 発生速度 (体積 ppm/h)
実施例1	NH ₃ 水溶液	10.1	10.0	89	89	0	223
実施例2	NH ₃ 水溶液	9.5	9.5	89	89	0	232
実施例3	NH ₃ 水溶液	9.8	10.3	89	89	0	227
実施例4	NH ₃ 水溶液	8.7	9.3	89	87	0	165
実施例5	NH ₃ 水溶液	9.2	9.4	89	84	6	167
実施例6	NH ₃ 水溶液	10.5	9.7	89	85	5	192
実施例7	NH ₃ 水溶液	10.8	10.6	89	84	6	159
実施例8	NH ₃ 水溶液	9.5	11.9	89	86	3	207
実施例9	NaOH 水溶液	9.5	10.0	89	86	3	160
実施例10	トリethylアミン水溶液	10.5	9.8	89	88	0	184
実施例11	トリethylアミン水溶液	9.5	9.6	89	88	0	166
比較例1	—		9.1	89	69	22	156
比較例2	光エッチング処理		9.1	85	79	8	130
比較例3	HCl 水溶液	2.7	9.1	89	89	0	128
比較例4	NH ₃ 水溶液	9.5	8.3	92	82	11	124

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

上記の結果から、本発明の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒は、ケミカルエッチングしていない銅イオン修飾酸化タングステン光触媒（比較例 1）と比べて、最大で約 1.5 倍の速度で二酸化炭素を生成しており、明らかに光触媒活性が向上している。pH が 9.5 より低いケミカルエッチング剤で処理したサンプルは、pH が上がるにつれて光触媒活性は向上した。pH が 9.8 より高くなると、光触媒活性は低下した。pH が 9.8 までは、エッチングされた箇所が増加するために、光触媒の向上が見られる。しかし、pH 9.8 を超えると表面のアモルファス化が起こってしまい、光触媒活性が低下する傾向にある。

また、比較例 2、3 のエッチング処理では比較例 1 よりも光触媒活性が低下した。このことから、単なるエッチングでは高い触媒活性が得られる良好な表面状態が得られないことがわかる。比較例 4 は、高温でのアニール処理を行ったため触媒の表面状態が変化し、拡散反射率の変化率が大きくなって、触媒活性も低下したものと考えられる。

【0050】

銅イオン修飾酸化タングステンにおける感光は、触媒表面上での銅イオンの拡散、凝集、および光エネルギーによる還元反応によって生じる。図 2 より、比較例 1 の紫外光を照射する前の銅イオン修飾酸化タングステンの 700 nm における拡散反射率は 89% であり、その色調は鮮やかな黄色である。一方、図 3 より、紫外光照射後の比較例 1 のサンプルでは、700 nm における拡散反射率が 69% となり、色調も緑色に近くなる。ケミカルエッチングすることによって、触媒表面の状態変化が銅イオンの拡散、凝集の抑制効果を起こし、非感光特性が付与されることが期待される。図 3 より、実施例 1 のサンプルでは、紫外線を照射しても、700 nm における拡散反射率が、光を当てる前と変化しておらず 89% であり、非感光特性を有していることがわかる。実際の色調においても、実施例 1 のサンプルでは酸化タングステン由来の黄色い発色を保っていたのに対して、比較例 1 のサンプルでは緑色になっていた。

以上から、本発明の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒は、使用条件下での変色が少なく、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ことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0051】

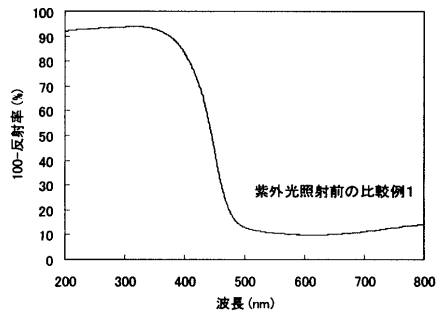
本発明の銅イオンで修飾された酸化タングステン光触媒は、可視光線照射下における触媒活性をより高く発現し得る、ケミカルエッチング処理されてなる銅イオン修飾タングステン光触媒であって、抗菌、抗ウィルス、消臭、防臭、大気の浄化、水質の浄化等に有効である。

10

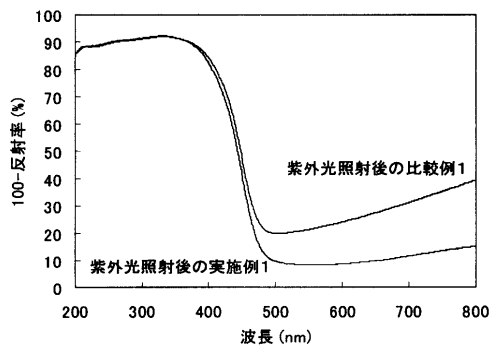
20

30

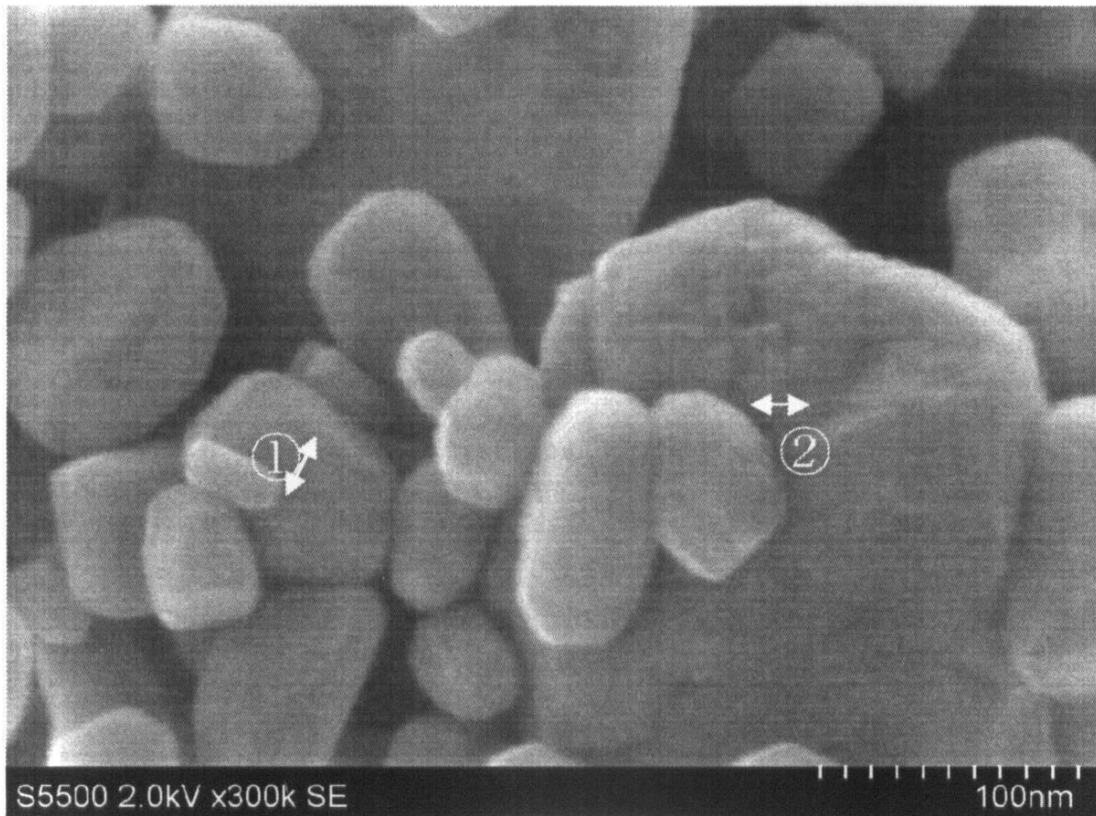
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-226299(JP,A)
特開2009-189952(JP,A)
特開2000-279905(JP,A)
特開2009-263180(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74