

光触媒活性を示す 新規なセラミックス材料

大阪市立大学

大学院工学研究科

客員教授 横川 善之

2021年11月9日

従来技術とその問題点

光触媒反応 (photocatalytic reaction)

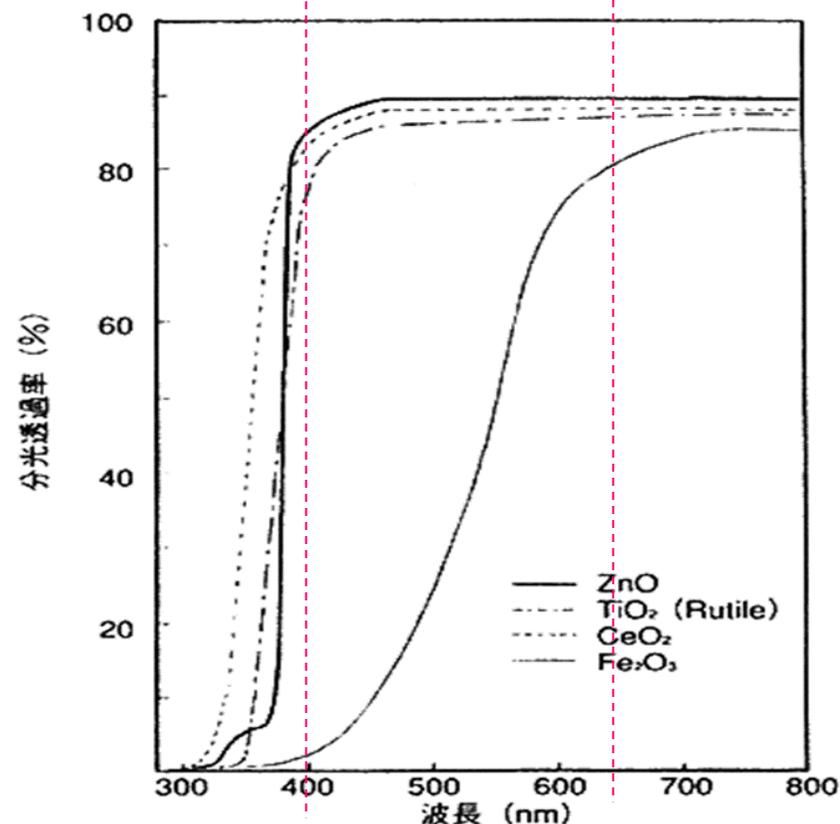
固体半導体が光を吸収することによって生じる励起電子および正孔がおこす化学反応

酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄など



伝導帯 (−) 励起電子
価電子帯 (+) 正孔

光触媒材料



種々の固体半導体の吸収スペクトル

従来技術とその問題点

光触媒材料のメリット

電子励起 → UV吸収(遮蔽)

高い屈折率 → 光散乱

耐久性、耐環境性、皮膚バリア性

耐候性塗料、プラスチックフィラー、
化粧品など

活性種 → 光酸化分解、殺菌

VOC、溶存有機物、油膜 等分解

防菌・防カビ、抗ウィルス

コーティング、セラミックスフィルターなど

屈折率

酸化チタン 2.5

酸化鉄 3.1

酸化亜鉛 1.9

ダイヤモンド 2.4

ITO 1.86

AlN 2.2

アルミナ 1.76

シリカ 1.46

ハイドロタルサイト 1.5

防曇、防汚、水浄化

従来技術とその問題点

耐候性塗料、プラスチック、化粧品などへの応用

フィラー、添加物として利用し、マトリックス(樹脂、展色剤など)に分散

材料形態

- ・サイズ マクロ、ミクロ、ナノ
- ・形状 球状、針状、板状
- ・表面特性 めれ性

- ・価格
- ・加工性

材料物性

- ・力学的、熱的、電気的、光学的

○屈折率と粒径が小さいと散乱係数が小さく透光性が高い

○樹脂の屈折率に近い

→シリカ、**ハイドロタルサイト**

※酸化チタンは可視光吸収がないが、屈折率が高い

酸化亜鉛は屈折率がやや小さく、粒径を小さくすると透光性の向上が可能

粒径が小さいと、ゲル化しやすく、分散性が落ち、また

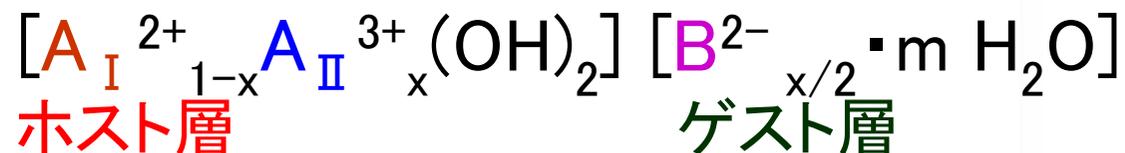
触媒性が上がり、マトリックスの劣化や皮膚のダメージのおそれ

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術にはなかった**ハイドロタルサイト(層状複水酸化物LDH)**に**光触媒機能を賦与**することに成功した。
- 従来、酸化チタンは白色、酸化亜鉛は透光性の光触媒材料として使われてきた。新規なLDHは透光性が高く、紫外線吸収、光触媒活性を示す樹脂フィラーとして期待される。
- 本技術の適用により、LDHの用途拡大、付加価値の向上が期待される。

新技術の特徴・従来技術との比較

層状複水酸化物 LDH(Layered double hydroxide)



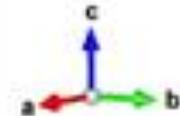
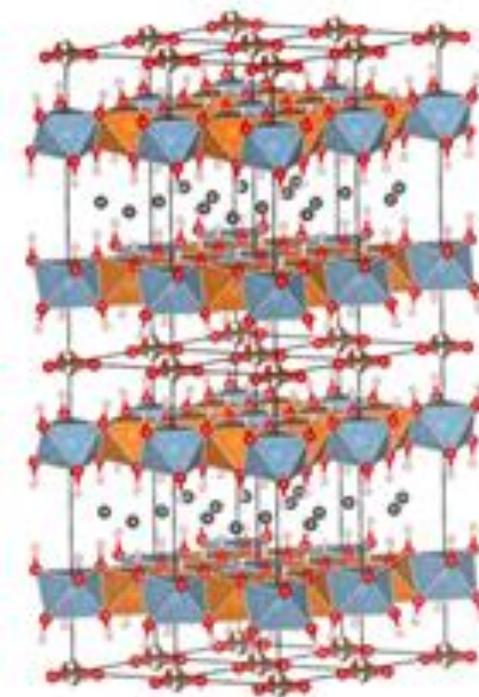
$$x=0.33, A_I/A_{II}=2$$

ハイドロタルサイト $A_I=Mg, A_{II}=Al$

ゲスト層 ⇨

ホスト層 ⇨

ゲスト層 ⇨



Mg-Al LDH(菱面体晶)の結晶構造(VESTAで作図). Mg(●)とAl(●)の水酸多面体が層(ホスト層)を形成し, 層間(ゲスト層)に炭酸(CO₃²⁻, ●-●)と水(●)が存在する.

アニオン交換体

比較的溶解性が低い

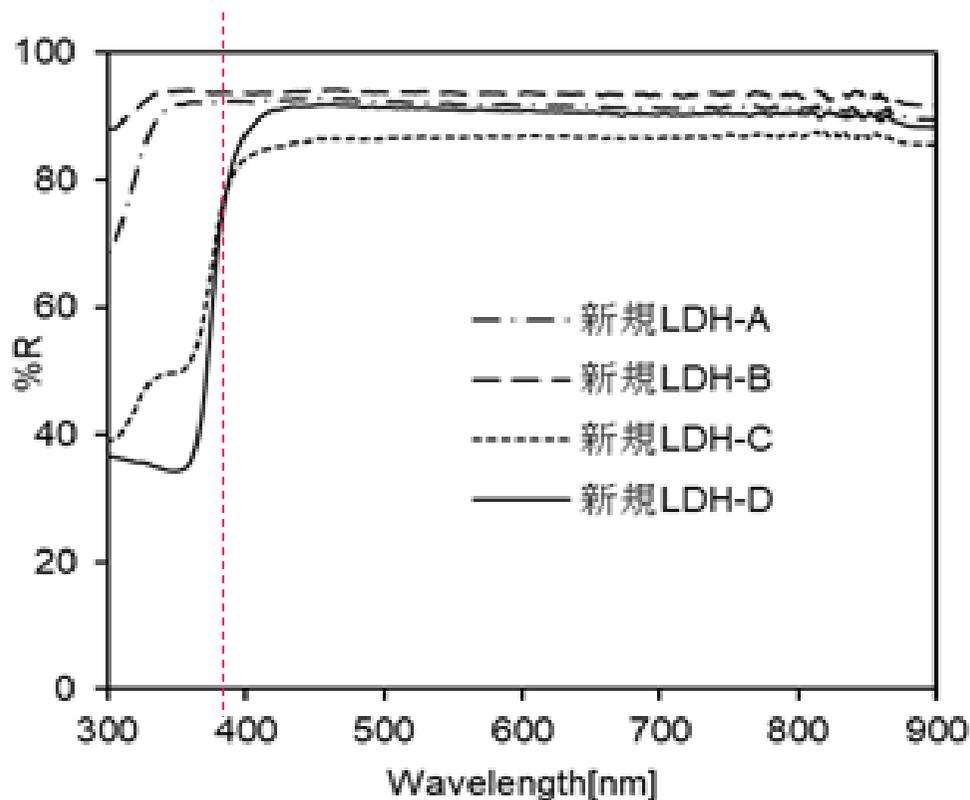
細胞毒性がない

- 樹脂安定剤
- 難燃剤、熱線輻射
- 胃制酸剤

紫外線吸収はなく、選択的な低分子吸着性に劣る

新技術の特徴・従来技術との比較

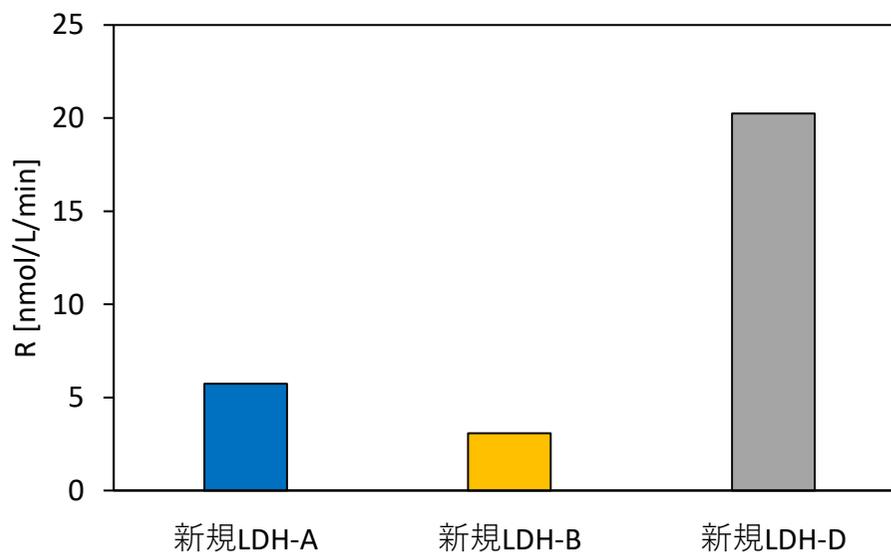
紫外線遮へい



新規LDHの光吸収性

新規LDH-A,B: 紫外線吸収がない.
新規LDH-C,D: 紫外線吸収がある.

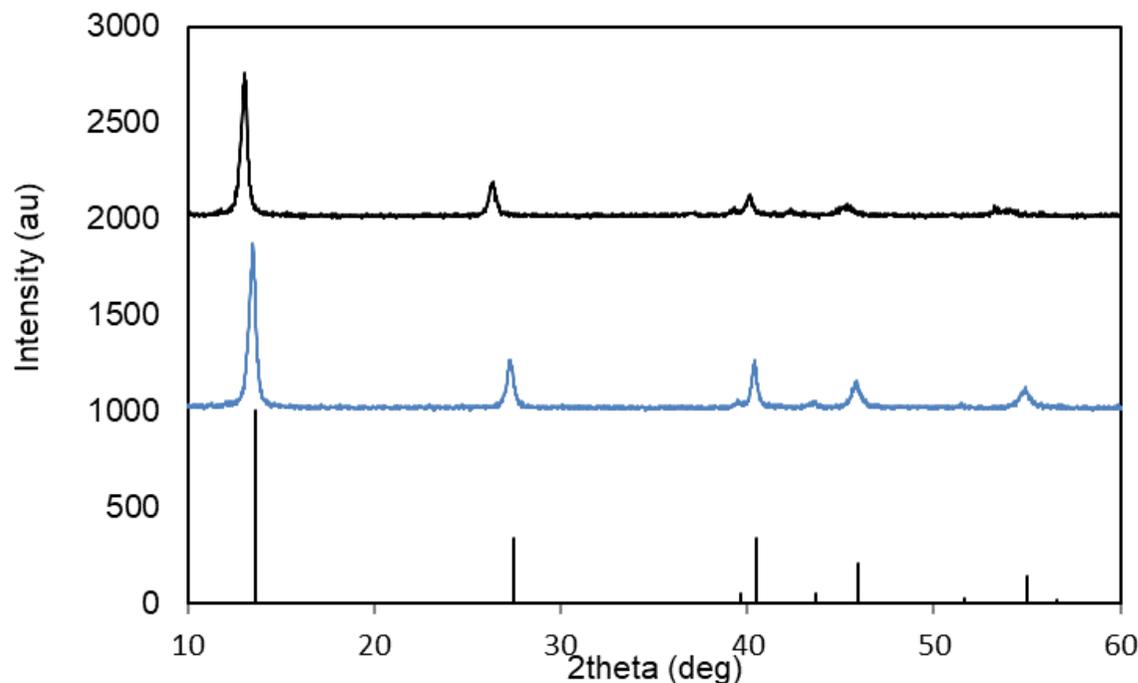
光触媒活性



新規LDH-A、新規LDH-B、新規LDH-Dの湿式分解法による分解活性係数
目安の5より大きな光触媒活性を示す

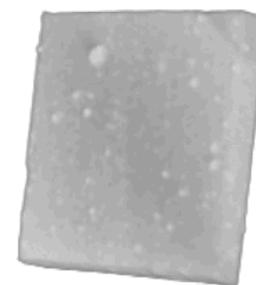
新技術の特徴・従来技術との比較

層状複水酸化物単一相



新規LDH-A(中)と新規LDH-D(上)の粉末X線回折図形と典型的なLDHの回折線図(下)(ターゲットはCo)

樹脂フィラー



マイクロフォーカスX線CT(inspeXio SMX-90CT Plus)

新材料含有EVAシートの3D画像
試料サイズ: 10mm × 10mm × 0.2mm

0.1~1mm程度の輝度が明るい円が、全体に分散し、表面にも輝度が明るい粒状のものが見える。LDH粉体が凝集して分散している。

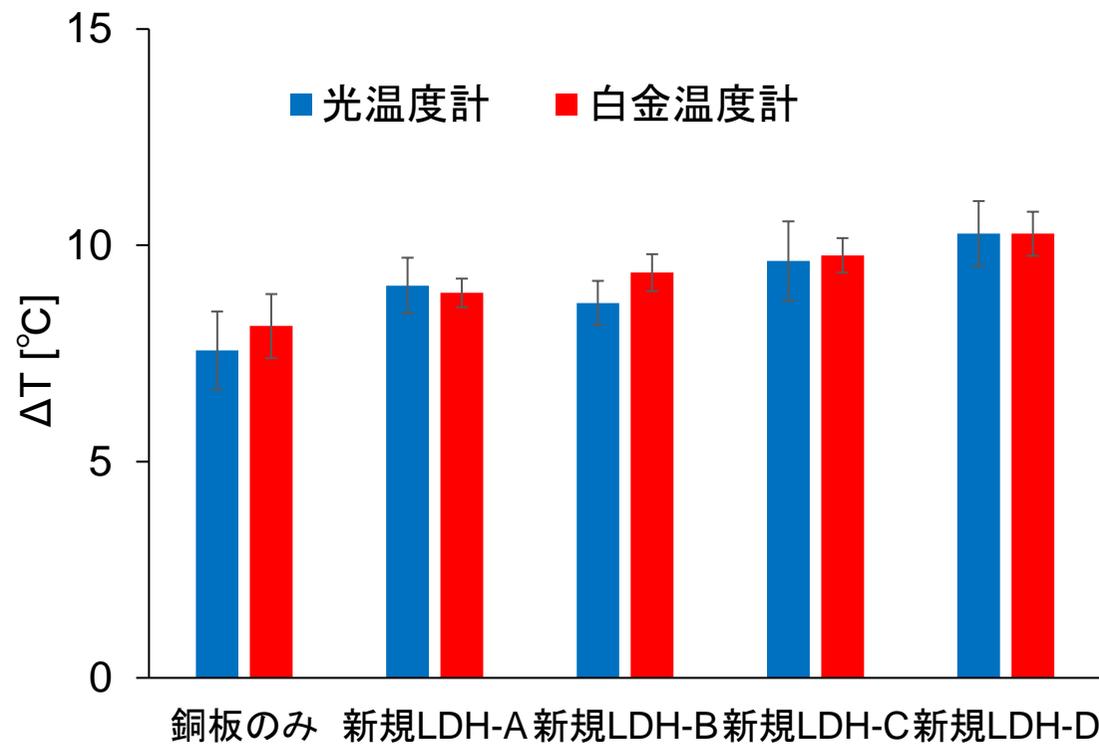
新技術の特徴・従来技術との比較

赤外線吸収



温度測定装置

内部(左): 黒色に塗った銅板のほぼ中央に各Zn-Al系LDH粉末を置き, 白金温度計で測温中の様子.
 外観(右): 内部の銅板を覆った上に人工太陽灯を設置して, 下方の銅板上の粉末に照射した.



新規LDH-A~Dへ人工太陽光灯を3時間照射後の温度上昇

想定される用途

- ・ 新規層状複水酸化物(LDH)は、**透明**で、**紫外線吸収**、**光触媒活性**に優れている。LDHは樹脂フィラーとして利用され、分散性は良好である。
- ・ 不織布やシートに練込んでも機能を発揮し、保温性を持つため、防災用テントなどにも利用可能。セルフクリーニング抗菌・殺菌素材としても応用でき、塗料や化粧品など広い応用が期待される。
- ・ 上記以外に、悪臭除去効果が得られるため、歯科材料や介護ケアなどに適用できる。

想定される用途

耐候性塗料、化粧品、口腔ケア商品、樹脂フィラー、コーティング、セラミックスフィルターなど

機能性塗料2200億円(耐候性、環境負荷物質バリア:住宅、工場、倉庫など建築物の屋根や外壁、コンテナやタンクなどの設置物、自動車やバスなどのボディ、路面など)、高機能化粧品(UVカット)7000億円、口腔ケア商品1300億円、樹脂フィラー200億円が想定する市場である。



抗菌・殺菌



UVカット化粧品



マウスガード
歯ブラシ



洗口剤

口腔ケア、歯科材料



ビニールハウス、防災用テント

実用化に向けた課題

- 現在、紫外線遮断、臭気成分除去についてラボレベルでの製造法、光学的特性、保温効果、臨床での臭気成分除去評価が、可能なところまで開発済み。しかし、新物質の大量製造、樹脂等への混練の点が未解決である。
- スケールアップ、自動化について実験データを取得し、医薬外品製造に適用していく場合の条件設定を行っていく。

企業への期待

- 大量合成は、ラボからスケールアップしてきたが、さらに自動化、による条件の検討により克服できると考えている。
- 医薬外品、化粧品製造の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 紫外線遮断素材、耐久性合成樹脂を開発中の企業、高齢者用マウスケア分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ハイドロタルサイト化合物
及び光活性触媒
- 出願番号 : 特願2021-132462
- 出願人 : 公立大学法人大阪
- 発明者 : 横川 善之

産学連携の経歴

- 1994-95年 F社「無機系リサイクル材料による環境浄化セラミックスの開発」
- 1996-97年 N社「機能性アパタイト複合繊維に関する研究」
- 2002-05年 T社「家庭等の水まわりにおける効率的かび除去に適したセラミックス材料の開発と評価に関する研究」
- 2004-06年 S社「高機能性セラミックス製造方法開発に関する研究」
- 2006-07年 I社「化学処理による微細セラミックス粉体調製及び複合化に関する研究」
- 2005-09年 F研究所「骨と歯の迅速石灰化に関する研究」
- 2009-10年 FJ社「メソポーラス技術を活用した排水処理装置の開発」
- 2006年-現在 朝日大学歯学部と共同研究実施
- 2012年 平成24年度知財活用促進ハイウェイ大学特許価値向上支援採択
- 2014-2020年 O社「人工骨補填材の微視的構造および結晶」
- 2015年 平成27年度マッチングプランナー・プログラム「探索試験」採択
- 2015-16年 SK社「複水酸化物の高度化に関する研究」
- 2020年 NEP、A-Stepトリアル採択

お問い合わせ先

大阪市立大学

URAセンター シニアURA 三村 忠昭

TEL 06 - 6605 - 3550

FAX 06 - 6605 - 2058

e-mail ura@ado.osaka-cu.ac.jp