

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-322002

(P2004-322002A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

B O 1 J 35/02

B O 1 J 35/02

Z A B J

4 G O 4 7

B O 1 J 21/06

B O 1 J 21/06

M

4 G O 6 9

C O 9 D 1/00

C O 9 D 1/00

4 J O 3 8

C O 9 D 5/00

C O 9 D 5/00

Z

C O 9 D 7/12

C O 9 D 7/12

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-122721 (P2003-122721)

(22) 出願日 平成15年4月25日 (2003.4.25)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71) 出願人 397064944

住友チタニウム株式会社

兵庫県尼崎市東浜町1番地

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

(72) 発明者 正木 康浩

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 西原 克浩

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒セラミック分散液とコーティング液

## (57) 【要約】

【課題】可視光の照射により高い光触媒作用を発現する光触媒薄膜を形成できるセラミック分散液と可視光光触媒コーティング液を提供する。

【解決手段】可視光の照射により光触媒活性を発現するセラミック、好ましくは酸化チタンの分散液であって、分散液中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの合計含有量、好ましくは窒素酸化物の合計含有量が、セラミックに対して2.0質量%以下であることを特徴とするセラミック分散液と、このセラミック分散液に結着剤を含有させたコーティング液。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

可視光の照射により光触媒活性を発現するセラミックの分散液であって、分散液中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの合計含有量がセラミックに対して 2.0 質量%以下であることを特徴とするセラミック分散液。

## 【請求項 2】

前記合計含有量がセラミックに対して 0.1 質量%以下である、請求項 1 に記載のセラミック分散液。

## 【請求項 3】

分散液中の窒素酸化物の合計含有量がセラミックに対して 2.0 質量%以下である請求項 1 に記載のセラミック分散液。 10

## 【請求項 4】

前記合計含有量がセラミックに対して 0.1 質量%以下である、請求項 3 に記載のセラミック分散液。

## 【請求項 5】

セラミックが酸化チタンである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のセラミック分散液。

## 【請求項 6】

酸化チタンが酸素欠陥を有する、請求項 5 に記載のセラミック分散液。

## 【請求項 7】

酸化チタンが非酸化性雰囲気下で熱処理されたものである、請求項 5 または 6 に記載のセラミック分散液。 20

## 【請求項 8】

前記非酸化性雰囲気が  $TiCl_4$  を含有する、請求項 7 に記載のセラミック分散液。

## 【請求項 9】

分散液中のセラミックの平均粒径が 500 nm 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のセラミック分散液。

## 【請求項 10】

セラミックが機械的分散処理により分散されたものである、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のセラミック分散液。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のセラミック分散液から調製された可視光光触媒コーティング液。 30

## 【請求項 12】

結着剤を含有する、請求項 11 に記載のコーティング液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、可視光の照射により光触媒活性を発現するセラミックの分散液と可視光光触媒用コーティング液とに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、酸化チタンが示す光触媒作用は、防臭、抗菌、防汚等のさまざまな環境浄化作用に応用されている。酸化チタン光触媒は、適当な基材の表面に薄膜（塗膜）として固定化し、その光触媒作用を発揮させることが多い。一般に、光触媒用途の酸化チタンは平均一次粒子径が数十 nm 以下という微粒子であるため、凝集力が高く、通常は数  $\mu m$  以上の凝集粉末の状態にある。酸化チタンを薄膜として固定化するには、凝集した酸化チタン粒子を分散させる技術が必要になる。

## 【0003】

酸化チタンを溶媒に分散させた分散液（ゾルともいわれる）や、これらに適当な成膜助剤（結着剤等）を添加した光触媒コーティング液も既に市販されている。市販の分 40 50

散液またはコーティング液から形成した光触媒薄膜は紫外線により光触媒作用を発現する。従って、屋内の場合、紫外線ランプがないと光触媒作用を発揮しえない。光触媒薄膜を通常照明下の屋内でも有効にするには、可視光照射により光触媒作用を発現する光触媒が必要となる。

【0004】

特開2003-48715号公報には、可視光触媒作用を有する、酸化チタンをはじめとするセラミックの分散液が開示されている。この分散液は、セラミックが酸化チタンである場合、常法に従って加水分解性チタン化合物をアンモニア等の含窒素塩基により加水分解して得た生成物を焼成して酸化チタンを合成し、これを水中で機械的に分散処理した後、さらに大量の過酸化水素水と混合して長時間の超音波処理を施すことにより得られる。

10

【0005】

得られたセラミック分散液は、固形分濃度が非常に低く（実施例では0.28重量%）、実用に十分な厚みの光触媒薄膜を形成するには塗布を何回も繰り返さなければならない。また、機械的分散処理と超音波分散処理の両方が必要である上、超音波分散処理は上記のように非常に希薄な分散液に対して8時間といった長い処理時間が必要で、生産性が極めて低い。

【0006】

単に機械的に分散処理しただけではセラミック分散液の分散性は悪く、この分散液から形成された光触媒薄膜の皮膜特性は低く、クラック、剥離などが多くなる。また、酸化チタンの凝集によって光吸収効率が低下するため、十分な可視光触媒活性も期待できない。

20

【0007】

【特許文献1】特開2003-48715号公報（請求項、実施例1）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、可視光の照射により高い光触媒作用を発現する光触媒薄膜を形成できる、上述した問題点のない、酸化チタンなどのセラミックの分散液と、その分散液を利用した可視光光触媒コーティング液を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、可視光の照射により光触媒活性を発現するセラミックの分散液において、窒素酸化物、特に硝酸イオンと亜硝酸イオンの含有量を低減させると、機械的分散処理だけで十分にセラミックを分散させることができ、成膜性が高まるとともに、得られた塗布膜の可視光光触媒活性が大幅に向上することを見出した。

30

【0010】

酸化チタン分散液（酸化チタンゾル）では、解こう作用を有する硝酸等を分散剤として液中に共存させることが多いが、可視光光触媒作用を有するセラミック、特に酸化チタン系セラミックの分散には、硝酸をはじめとする窒素酸化物は分散性を悪化させることがわかった。

【0011】

酸化チタンは、硫酸チタン、四塩化チタン、オキシ塩化チタンのような加水分解性チタン化合物を、アンモニア、ヒドラジン、アミン類などの含窒素塩基性化合物と反応させて加水分解し、得られる生成物を乾燥、焼成することによって製造されることが多い。この場合、焼成は通常は大気中など酸化雰囲気で行われるため、残留する含窒素化合物が焼成中に酸化され、生成した酸化チタンは窒素酸化物を含有することが多い。この酸化チタン生成物を液中で分散処理すると、窒素酸化物が液中に硝酸イオンや亜硝酸イオンとして溶出し、酸化チタンの分散性を低下させる。

40

【0012】

本発明は、可視光の照射により光触媒活性を発現するセラミックの分散液であって、分散液中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの合計含有量がセラミックに対して2.0質量%以下であることを特徴とするセラミック分散液である。

50

## 【0013】

好ましくは、前記分散液中の窒素酸化物の合計含有量が、セラミックに対して2.0質量%以下である。分散液中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの合計含有量または好ましくは窒素酸化物の合計含有量は、特にセラミックに対して0.1質量%以下であることが好ましい。

## 【0014】

好ましくは、セラミックは酸化チタン、特に酸素欠陥を有する酸化チタンである。酸化チタンは、好ましくは非酸化性雰囲気下で熱処理されたものである。そのような酸化チタンは窒素酸化物量が少ないので、単に水中などで機械的に分散処理するだけで、分散性に優れた本発明に係る分散液を得ることができる。

10

## 【0015】

分散液中のセラミックは、好ましくは平均粒径が500nm以下であり、機械的分散処理により分散されたものである。

本発明によればまた、上記セラミック分散液から調製された可視光光触媒コーティング液も提供され、このコーティング液は結着剤を含有しうる。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、可視光の照射により光触媒活性を発現するセラミックの分散液である。本発明において「可視光」とは波長400nm以上の可視光を意味する。

## 【0017】

可視光の照射により光触媒活性を示すセラミックは、それより短波長の光（例、紫外光）を照射しても光触媒活性を発揮する。従来の一般的な光触媒は、光触媒活性の発現に紫外光の照射を必要とし、波長400nm以上の光の照射では光触媒活性を示さない。これに対し、本発明で使用するセラミックは、波長400nm以上の光の照射により光触媒活性を示す（以下、この活性を可視光光触媒活性ともいう）。このような可視光光触媒活性を示すセラミックの製造方法については後述する。

20

## 【0018】

本発明の分散液では、分散液中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの合計含有量、好ましくはこれらのイオンを含めた窒素酸化物の合計含有量、がセラミックに対して2.0質量%以下、好ましくは0.1質量%以下であり、さらに好ましくは0.01質量%以下である。

30

## 【0019】

分散液中の窒素酸化物の形態としては、一酸化炭素（NO）、二酸化炭素（NO<sub>2</sub>）、硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）、亜硝酸イオン（NO<sub>2</sub><sup>-</sup>）、亜硝酸（HNO<sub>2</sub>）、硝酸（HNO<sub>3</sub>）、次亜硝酸（H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）、さらにはニトロ基またはニトロソ基を有する有機化合物等が挙げられる。分散液中の窒素酸化物の含有量を低減させると、分散性が高くなって、分散液の保存性や塗布性が改善され、より高い可視光光触媒活性を示す光触媒薄膜を形成することが可能となる。特に、硝酸イオンと亜硝酸イオンの低減の効果が大きい。

## 【0020】

分散液中に分散粒子として存在するセラミックは、好ましくは平均粒径500nm以下、より好ましくは300nm以下、さらに好ましくは200nm以下となるように分散していることが好ましい。分散粒子の平均粒径が500nmを超えると、その分散液を用いて製膜した塗膜の粉化や剥離が起こり易くなる。また、分散液自体もセラミック粒子が沈降しやすくなり、保存安定性が悪い。分散媒体（ビーズ等）や分散条件などもいくらか影響するが、硝酸イオンや亜硝酸イオンなどの窒素酸化物の含有量を減少させると、一般的な機械的分散処理だけで、平均粒径が小さく、可視光光触媒活性に優れた塗膜を形成できるセラミック分散液が得られる。

40

## 【0021】

酸化チタン等のセラミック分散液におけるセラミックは、前述したように平均一次粒子径

50

が数nm～数十nm程度と小さい場合が多く、凝集性が非常に高いので、一次粒子にまで分散させることは現実的ではない。本発明の分散液でも、セラミック一次粒子はなお凝集した凝集粒子を形成しているのが普通であるが、分散性の改善により凝集の程度が著しく低減するため、保存安定性がよく、可視光光触媒活性に優れた塗膜を形成できる程度まで、セラミック凝集粒子の分散を進めることができる。

【0022】

セラミックとしては、Fe、Ti、Zr、Cr、V、Zn、Si、Cd、Sn、Bi、Mo、W、Mnから選ばれる金属元素の少なくとも一種の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物、硼化物および酸窒化物、酸硫化物等が例示される。その中でも、可視光を吸収した場合の光触媒活性の高い酸化チタンが好ましい。

10

【0023】

光触媒用の酸化チタンは、低次チタンイオン( $Ti_3^+$ 、 $Ti_2^+$ )を含んだ酸化チタン、酸素欠陥を含んだ酸素欠陥型酸化チタン、クロムイオン、鉄イオン、バナジウムイオン、窒素、硫黄、フッ素、塩素などのTiと酸素以外の成分を導入して可視光応答性を付与した酸化チタン、さらにこれらが混在した酸化チタン等であってもよい。特に、酸素欠陥型の酸化チタンが、可視光光触媒活性が高いことから好ましい。酸化チタンの構造は、非晶質でも、結晶質でも、両者の混在したものでも良い。結晶質の場合、アナターゼ、ルチル、ブルッカイト型の何れでも良く、これらが混在したものでも良い。特にアナターゼが活性の面から好ましい。

【0024】

本発明でセラミックとして用いられる酸化チタンはその表面に他の金属化合物、例えば金属ハロゲン化物、金属酸化物、金属水酸化物、金属錯体等を含むものであっても良い。

20

【0025】

本発明で用いる酸化チタンは、可視光光触媒活性を有する限り、市販品でも合成品でも良い。合成品の場合、四塩化チタン、三塩化チタン、硫酸チタン、オキソ硫酸チタン、チタンアルコキシドなどの加水分解性チタン化合物を、アンモニア、尿素、ヒドラジン、アミンなどの含窒素塩基性化合物と反応させて加水分解し、得られた反応生成物を洗浄、乾燥した後、熱処理して酸化物に変換させることにより、可視光光触媒活性を有する酸化チタンを得ることができる。

30

【0026】

但し、こうして得られた酸化チタンの可視光光触媒活性はあまり高くない。また、この酸化チタンは、熱処理を大気中で実施した場合、反応に用いた残留する含窒素化合物が焼成中に酸化されて生じた窒素酸化物を含む。そのため、この酸化チタンを適当な分散媒に分散させて分散液とすると、酸化チタン中に含まれる窒素酸化物が、例えば硝酸イオンや亜硝酸イオンとして溶出し、酸化チタンの分散性を阻害するので、窒素酸化物の含有量が制限された本発明のセラミック分散液を得ることができない。

【0027】

そこで、本発明では、酸化チタンの製造工程において、非酸化性雰囲気下での熱処理を採用して、酸化チタンが窒素酸化物を含むしないようにする。具体的には、例えば、上述した酸化チタンの製造方法における熱処理工程を非酸化性雰囲気下で実施することにより、熱処理中の窒素化合物の酸化による窒素酸化物の生成を防止することができる。

40

【0028】

別の方法として、上記熱処理工程を酸化性雰囲気下で実施した場合であっても、その後非酸化性雰囲気下でさらに熱処理を行うことにより、最初の熱処理工程で生成した窒素酸化物を分解して消失させ、窒素酸化物の含有量が著しく低減した酸化チタンを得ることができる。この方法は、市販の可視光光触媒活性の酸化チタンに対しても適用することができる。

【0029】

非酸化性雰囲気は、窒素、水素、アルゴン、一酸化炭素等の1種もしくは2種以上からな

50

る非酸化性ガス雰囲気でもよく、あるいは真空雰囲気でもよい。

非酸化性ガス雰囲気中で熱処理を行う場合、非酸化性ガス中に金属ハロゲン化物を含有させると、酸化チタンの可視光光触媒活性を著しく高めることができる。従って、市販品と合成品のいずれの酸化チタンについても、金属ハロゲン化物を含有する非酸化性ガス雰囲気中で熱処理を行うことが好ましく、それにより酸化チタンからの窒素酸化物の除去と、可視光光触媒活性の著しい増大の両方を達成することができる。

【0030】

金属ハロゲン化物として  $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $WCl_6$ 、 $SiCl_4$ 、 $BiCl_3$  などが例示され、これらの中から1種もしくは2種以上を含有させる。中でも  $TiCl_4$  が入手しやすさ、扱いやすさ、製造後の酸化チタンが可視光に対して高い光触媒活性を有する点から最も好ましい。金属ハロゲン化物の含有量は体積%で 0.1 ~ 10 % の範囲とすることが好ましい。

10

【0031】

いずれの場合も、非酸化性ガス雰囲気は、体積%で合計3%以内なら、酸素や水蒸気などの酸化性ガスを含んでいても良い。ただし、非酸化性ガスと酸化性ガスとの副反応に注意する必要がある。

【0032】

金属ハロゲン化物を含有する非酸化性雰囲気下での熱処理の場合、熱処理温度は 373 ~ 873 K の範囲が好ましい。この温度範囲からはずれると、高活性な酸化チタンが得られない。より好ましい温度範囲は 473 ~ 673 K である。金属ハロゲン化物を含有させない非酸化性雰囲気中での熱処理も、一般にこの温度範囲でよい。

20

【0033】

なお、非酸化性雰囲気下の熱処理の前に、場合により行う前処理としての酸化雰囲気下の熱処理の温度範囲は 373 ~ 673 K が適当である。

金属ハロゲン化物を含有する非酸化性ガス雰囲気中で熱処理した場合、その後に水との接触および/または熱処理による後処理を施しても良い。非酸化性ガス雰囲気での熱処理によって含窒素化合物は殆ど消失しており、続いて大気中で熱処理しても生成する窒素酸化物の量は極微量である。水との接触、熱処理などを加えることで、酸化チタン表面に結合していた金属ハロゲン化物が加水分解し、金属水酸化物あるいは金属酸化物となることで、酸化チタンの取扱い性が向上し、分散液の性質が安定する。この後処理により、上記熱処理により高められた可視光光触媒活性は低下するが、上記熱処理を施さない酸化チタンに比べて十分に高く、実用に十分なレベルの可視光光触媒活性が残存する。

30

【0034】

以上にはセラミックが酸化チタンである場合について説明したが、他の金属化合物である場合にも、適当な方法によって、窒素酸化物を極力含有しないセラミック微粒子を生成させる。

【0035】

本発明のセラミック分散液における分散媒は、蒸留水、イオン交換水、超純水などの水と、アルコール類、BTX等の芳香族類、MEK等のケトン類といった有機溶媒のいずれでもよい。また、2種以上の混合溶媒であってよい。

40

【0036】

セラミック分散液は、セラミックと分散媒の混合物を機械的に分散処理することにより製造することが好ましい。「機械的な分散処理」とは、大量の化学薬品を利用しない分散処理を意味し、少量の分散剤および/または解こう剤の存在下での機械的な分散処理を含む意味である。特開2003-48715号公報に記載のように、可視光光触媒の分散に大量の過酸化水素水を利用した長時間の超音波処理を行う必要はない。

【0037】

分散処理は、可視光光触媒活性を示すセラミックのバルク構造と表面構造を極力維持し、凝集を解いて微粒子化できる分散方法および分散条件であることが好ましい。分散方法としては、メディアミル方式（ビーズのようなメディア [分散媒体] を使用してミル

50

処理する方式)、回転波を用いた剪断方式、高速旋回方式、超音波照射方式等が例示される。もちろん、2種以上の方式を組合わせて利用してもよい。

【0038】

分散液のセラミック量(固形分量)は0.1~80質量%の範囲が好ましい。80%以上の固形分量となると、粘度が高く、扱いにくくなる。一方、固形分量が低すぎると、1回の塗布で形成できる光触媒薄膜の厚みが小さくなりすぎる。より好ましい固形分量は5~50質量%である。なお、低い固形分量の分散液とするときは、高い固形分量の分散液を薄めて作ることが好ましい。

【0039】

分散処理の前に少量(酸化チタンの10質量%以下)の分散剤や解こう剤(窒素酸化物ではないもの)を添加してもよい。分散剤としてはカルボニル系、スルホン酸系のものなどが、解こう剤としては塩酸や硫酸などが例示される。酸化チタンの解こう分散剤として、従来は主に硝酸が使用されてきたが、可視光光触媒活性を有するセラミックの場合、硝酸は分散性を阻害することがわかったので、本発明では使用しない。pH調整のために、塩基や窒素を含有しない酸を添加しても良い。

10

【0040】

得られた分散液中に粗大な凝集粒子が含まれる場合、濾過や遠心分離によって、除去することが望ましい。粗大な凝集粒子は、成膜後にそれが起点になって剥離や粉化の原因になるからである。また、分散液に溶媒を加えて希釈し、セラミック含有量を調整することができる。

20

【0041】

本発明のセラミック分散液をコーティング液として利用し、これを所定の基材に塗布して、可視光光触媒作用を有する光触媒塗膜を備えた機能部材を製造することができる。分散液をそのままコーティング液として用いることもできるが、塗膜の皮膜強度や基材への密着性が弱くなるので、優れた皮膜特性を得るには、コーティング液には適当な結着剤(バインダ)を含有させることが好ましい。コーティング液は、結着剤に加えて、光触媒作用から基材を保護する物質や顔料などの他の1種または2種以上の添加剤を含有させることもできる。

【0042】

結着剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニアなどの金属酸化物のゾル(ゲル化して皮膜を形成する)、その前駆物である金属アルコキシド、さらにはシリコン樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂などの有機樹脂を利用することができる。但し、光触媒の酸化力によって結着剤の分解が起こるときは、金属酸化物やシリコン樹脂等の難分解性のものを用いるべきである。また、塗布膜に高い加工性や高い強度が要求される場合は、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の有機樹脂を前記難分解性の結着剤に適量添加することにより、要求される特性を確保することができる。

30

【0043】

本発明のセラミック分散液およびコーティング液は、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、バーコーティングなどの方法によって基材に塗布することができる。塗布後は必要に応じて加熱を加えながら塗膜を乾燥(場合によっては硬化)させるのが好ましい。乾燥(硬化)温度は、分散液やコーティング液の組成(溶剤や結着剤の種類)、特性、基材の耐熱温度を考慮して決めればよい。

40

【0044】

形成された塗膜の厚みは特に制限されないが、基材に実用的な可視光光触媒活性を付与するには、0.5 μm以上、より好ましくは3 μm以上とすることが好ましい。

【0045】

基材は有機物と無機物のいずれでもよいが、光触媒により分解する有機物が基材である場合には、塗布前に光触媒に対して難分解性の材料で被覆しておく。

【0046】

50

## 【実施例】

## 【実施例 1】

酸化チタン光触媒の調製：

触媒実験ハンドブック（講談社サイエニックス）に記載の合成法を参考に酸化チタンを調製した。すなわち、 $\text{TiCl}_4$  の水溶液（ $\text{Ti}$  分濃度で 8.25 質量%、以下でも%は特に指定しない限り質量%）200 cc を氷冷し、攪拌しながらアンモニア水溶液（28%）を pH が 5 になるまで滴下した。得られた固形物をろ過し、よく水洗した後、353 K で真空乾燥することにより酸化チタン粉末を合成した。

## 【0047】

この酸化チタン粉末 40.0 g を、流動層を形成しうる石英管（直径 33 mm）に入れ、管内をアルゴン置換した後、598 K まで昇温した。次いで  $\text{TiCl}_4$  を 1.4 体積% 含む水素を石英管に流して酸化チタンに接触させながら、非酸化性ガス雰囲気中での熱処理を 20 分間実施した。非酸化性ガスの流量は 3.0 L / 分であった。この熱処理の後、アルゴンガスに置換しなおし、室温まで徐冷した。その後、熱処理した酸化チタン 1 g に対して 10 g の水を加えて攪拌し、濾過することからなる水との接触による後処理を 3 回繰り返した。最後に酸化チタンを 323 K で 24 時間以上乾燥して、可視光光触媒活性を有する酸化チタンを調製した。

## 【0048】

X 線回折の結果、この酸化チタンの主たる結晶型はアナターゼであった。この酸化チタンは橙色を呈し、可視光吸収性であった。この酸化チタンは、後述のように、可視光の照射によりアセトアルデヒドを分解し、可視光光触媒活性を有することを確認した。

## 【0049】

分散液の調製：

この酸化チタン 30 g を 270 g の蒸留水中に懸濁させ（固形分量 10%）、懸濁液を高速回転型分散機を用いて機械的に分散処理した。

## 【0050】

得られた酸化チタン分散液中の酸化チタンの平均粒径を堀場製作所製の粒径測定器 LA-700 で分析したところ、約 370 nm であった。なお、分散前の酸化チタンの平均粒径は約 38  $\mu\text{m}$ （38,000 nm）であった。この分散液中の窒素酸化物量をイオンクロマトグラフで分析したところ、酸化チタンに対して亜硝酸イオンと硝酸イオンの合計で約 0.04% であった。それ以外の窒素酸化物は実質的に含まれていなかった。

## 【0051】

光触媒塗塗膜の製造：

上記酸化チタン分散液をガラスクロス（E ガラス、厚み 0.18 mm）にディップコーティング法で塗布した後、373 K で乾燥することにより、ガラスクロスの繊維表面に酸化チタンの光触媒からなる塗膜を形成した。この塗膜は、剥離やクラックも見られず、健全な皮膜特性を示した。

この光触媒塗膜について下記の要領で可視光光触媒活性の測定（アセトアルデヒドの分解試験）を行った。

## 【0052】

アセトアルデヒドの分解試験：

光触媒塗膜を形成したガラスクロスの 40 mm 角の試験片を、石英製反応セルに入れ、閉鎖循環ラインに接続し（合計内体積約 3.0 L）、酸素を 20 体積% 含む窒素ガスで希釈したアセトアルデヒド（約 240 ppm）を系内に導入した。ガスを循環させながら 250 W 高圧水銀灯からカットフィルター（東芝製 L42）を通して可視光の照射を行った。反応の追跡は、アセトアルデヒドが分解して生成する二酸化炭素の濃度を循環ラインに接続した自動ガスクロマトグラフで経時的に測定することで行った。光触媒性能は二酸化炭素の生成速度から評価した。この時の二酸化炭素の生成速度は 1.78  $\mu\text{mol} / \text{時}$  であった。

## 【0053】

10

20

30

40

50



**【実施例 2】**

酸化チタンを蒸留水中に懸濁させた後、得られた懸濁液に酸化チタン重量に対して 5 . 0 % の量の市販のスルホン酸系分散剤を加えて分散処理を実施した以外は、実施例 1 と同様の方法で酸化チタン分散液を調製し、その分散液を用いてガラスクロスに光触媒塗膜を形成した。

**【0054】**

得られた分散液中の酸化チタンの平均粒径は約 310 nm であり、実施例 1 の 370 nm より小さくなった。従って、分散剤の存在下での分散処理により、酸化チタンの分散が促進されたことがわかる。分散液中の窒素酸化物量は、酸化チタンに対して亜硝酸イオンと硝酸イオンの合計量で約 0 . 04 % であり、その他の窒素酸化物は実質的に存在していなかった。 10

**【0055】**

ガラスクロスに形成された光触媒塗膜には粉化や剥離、クラックなどは観察されなかった。この塗膜について、実施例 1 と同様の要領で可視光照射下でアセトアルデヒドの分解を行ったところ、二酸化炭素の生成速度は 2 . 1  $\mu\text{mol} / \text{時}$  であった。酸化チタンの平均粒径が小さく、表面積が増大したため、塗膜の可視光光触媒活性は実施例 1 より高くなった。

**【0056】****【比較例 1】**

市販のスルホン酸系分散剤の代わりに、酸化チタンに対して 2 . 5 % の量の硝酸を加えた以外は、実施例 2 と同様の方法で酸化チタン分散液の調製と、ガラスクロスへの光触媒塗膜の形成を行い、可視光光触媒活性を評価した。 20

**【0057】**

分散液中の酸化チタンの平均粒径は 2 . 1  $\mu\text{m}$  ( 2100 nm ) であった。この分散液から形成された光触媒塗膜には、所々に粉化が見られた。この光触媒塗膜のアセトアルデヒド分解による二酸化炭素の生成速度は約 0 . 35  $\mu\text{mol} / \text{時}$  であった。

**【0058】**

以上の結果から、分散液が多量の窒素酸化物 ( 本例では硝酸イオン ) を含有していると、酸化チタンの分散性が低下し、成膜性及び可視光光触媒活性も悪くなることがわかった。 30

**【0059】****【実施例 3】**

実施例 2 で調製した酸化チタン分散液 100 g にシリカコロイド 33 g ( 固形分 20 % ) 、メチルエトキシシラン 4 g 、さらに 2 - プロパノール 120 g を加えた後、ペイントシェーカーを用いて 60 分間よく振とう混合することにより、可視光光触媒コーティング液を作製した。このコーティング液を、パイレックス ( 登録商標 ) ガラス基板上にバーコーティング法によって塗布し、373 K で 60 分間乾燥した後、523 K で 3 分間熱処理することによって、酸化チタン系可視光光触媒塗膜を有するガラス部材を得た。光触媒塗膜の厚みは約 5 . 0  $\mu\text{m}$  であった。

**【0060】**

この光触媒塗膜の可視光光触媒性能を実施例 1 と同様の要領で測定したところ 2 . 1  $\mu\text{mol} / \text{時}$  であった。 40

なお、実施例 1 で調製した分散前の酸化チタン粉末を 4 cm x 4 cm にのばして同じ光量を照射して測定したアセトアルデヒド分解に対する可視光光触媒性能は、二酸化炭素の生成速度で 1 . 3  $\mu\text{mol} / \text{時}$  であった。このことから、可視光光触媒活性を有するセラミックを高度に分散させ、必要に応じて結着剤などを用いて塗布すると、皮膜特性に優れ、可視光光触媒活性の高い光触媒塗膜が得られることがわかる。

**【0061】****【発明の効果】**

本発明のセラミック分散液を用いれば、優れた皮膜特性および高い可視光光触媒活性を有 50

する光触媒塗膜を種々の基材に形成することができる。それにより、光触媒塗膜を、戸外のみならず、屋内でも利用することが可能となる。

【 0 0 6 2 】

また、本発明によれば、前記セラミック分散液を容易かつ確実に得ることができる。特開 2 0 0 3 - 4 8 7 1 5 号公報に記載の方法とは異なり、分散処理は通常の機械的分散処理だけでよく、分散液の濃度も非常に低くする必要はないので、分散液と可視光光触媒塗膜の生産性にも優れている。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/00	C 0 9 D 201/00	
C 0 9 K 3/00	C 0 9 K 3/00	R
// C 0 1 G 23/047	C 0 1 G 23/047	

(72)発明者 岡田 克己  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 梶村 治彦  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 小笠原 忠司  
兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

(72)発明者 下崎 新二  
兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

(72)発明者 永岡 佐太延  
兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

F ターム(参考) 4G047 CA02 CA10 CB05 CC03  
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B BA48A BB08C EA08 FB44 FC05  
4J038 CD091 CG001 DG001 DL031 DM001 HA211 HA216 HA311 HA316 HA351  
HA356 HA441 HA471 HA476 JA23 KA20 MA02 MA08 NA27