



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93108496.2

[45]授权公告日 1997 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1036845C

[22]申请日 93.7.28 [24]颁证日 97.8.9

[21]申请号 93108496.2

[30]优先权

[32]92.7.28 [33]JP[31]220677 / 92

[32]92.12.18[33]JP[31]355716 / 92

[32]92.12.21[33]JP[31]356212 / 92

[32]93.2.10 [33]JP[31]045872 / 93

[73]专利权人 石原产业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 冈田瑞穗 友成雅则 广田智行

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 段承恩

审查员 菅兴成

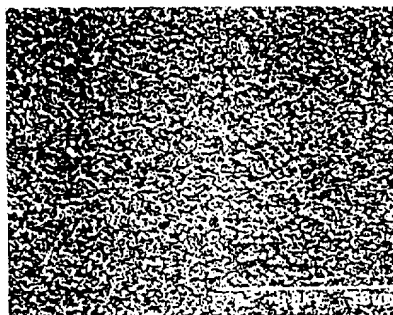
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 氧化钛粒子和膜的制造方法

[57]摘要

本发明是关于氧化钛粒子及氧化钛膜的制造方法。

通过将氧化钛微粒子的悬浮液在特定的 pH 值范围中，在 100℃ 以上的温度下进行水热处理后，使得该微粒子进行结晶生长而制造本发明的氧化钛粒子。另外，将这样得到的氧化钛粒子悬浮在水中，进而调节到特定的 pH 值后，将该悬浮液涂敷在载体上，接着通过烧成把氧化钛粒子固着在该载体上，制造本发明的氧化钛膜。



权 利 要 求 书

1.平均粒径为 10 - 100nm 的氧化钛粒子的制造方法,其特征在
于: 将氧化钛微粒子的悬浮液用碱调至 pH 为 9 以上的碱性条件下,
或用酸调至 pH 为 4 以下的酸性条件下,于 100 - 250 ℃ 的温度下进
行水热处理该悬浮液,使该微粒子进行结晶生长。

2.根据权利要求 1 的制造方法,其特征在在于: 氧化钛微粒子是含
有金红石型氧化钛的氧化钛微粒子,或用硫酸钛氧酯加水分解得到
的氧化钛微粒子。

说 明 书

氧化钛粒子和膜的制造方法

本发明是关于氧化钛粒子和氧化钛膜制造方法，更详细地说是关于使用在颜料、紫外线吸收剂、填充剂、光学材料、电子材料、光电转换材料、装饰用材料、催化剂、光催化剂、催化剂载体、吸附剂、生物反应剂等方面的氧化钛粒子及氧化钛膜的制造方法。

氧化钛粒子可用于颜料、紫外线吸收剂、填充剂等方面。另外，将氧化钛粒子粘着在载体上的氧化钛膜，利用氧化钛的光半导体特性，可以作为光催化剂、传感元件或者太阳能电池等的半导体电极用材料，或利用其介质绝缘性，作为封浇用材料使用。另一方面，由于氧化钛膜对光的反射率高，其反射的色调是很美的银色色调，所以可作为反射热线玻璃用材料和装饰用材料，进而利用氧化钛膜的多孔性，也可以用在催化剂、光催化剂、催化剂载体、吸附剂、生物反应剂等方面。对于制造氧化钛膜的方法，可以举出如，将载体浸渍在含有异丙氧钛等溶液中，取出来以后，高温下加热载体的成膜方法，在高温载体表面吹入四氯化钛蒸气而成膜的方法，在高温载体表面吹入含有乙酰醋酸钛、烷氧钛等的有机钛化合物溶液的成膜方法。

上述现有技术的方法，由于是使钛化合物在载体上反应，生成氧化钛膜的方法，构成所以得到的氧化钛膜的氧化钛一次粒子的大小

为数 nm ，这样在烧结时，会引起这些氧化钛粒子的体积收缩，在生成的膜上容易产生裂纹。产生裂纹的膜由于易于从载体上剥落、耐久性和耐磨性低，所以引起氧化钛膜光学特性等下降的问题。而且，现有技术的方法，很难以得到，特别是适用于光电转换材料，催化剂、光催化剂、吸附剂上的膜很厚的、比表面积大的多孔质的氧化钛膜。进而，在现有的技术方法中，由于使用了有机溶剂和钛化合物等这些蒸汽也带来了操作环境恶化和着火等操作上危险性等问题。

本发明的目的在于提供结晶性优异，而且各种特性也极其优异的氧化钛粒子。进而，另一个目的在于提供裂纹少、与载体的粘结性很强的氧化钛膜。

本发明提供了一种制造氧化钛粒子的方法，该方法包括：在 $100^{\circ}C$ 以上的温度进行水热处理氧化钛微粒子的方法中，使用(1)含有金红石型氧化钛的氧化钛微粒子的悬浮液、(2)将硫酸钛氧酯进行加水分解层得到的含有锐钛矿型氧化钛的氧化钛微粒子的悬浮液、或(3)除上述氧化钛微粒子之外的使偏钛酸和原钛酸的含水氧化钛微粒子等的各种氧化钛微粒子高度进行分散的悬浮液，进行水热处理。还提供了使用氧化钛粒子在载体上制造氧化钛膜的方法。

图 1 表示出了实施例 3 中得到的氧化钛膜的表面的粒子结构的光学显微镜照片(倍率为 1000 倍)。

图 2 表示出了实施例 7 中得到的，表示氧化钛膜断面的粒子结构的电子显微镜照片(倍率为 8000 倍)。

本发明者们,为了得到与载体 粘结性强、光学特性等也很优异的氧化钛膜,进行研究的結果发现了(1),通过使用使氧化钛微粒子的结晶生长得到的氧化钛,可以减少成膜时氧化钛的体积收缩,减少裂纹的发生,改善与载体的粘结性、(2)由于粘着的氧化钛粒子其平均粒子直径为 10—100nm、优选的是 10—30nm、特别优选的是 15—25nm 的粒子与载体的粘结性优良所以是所希望的粒子范围、(3)作为使氧化钛微粒子的结晶成长的方法有(a)将氧化钛微粒子在 200—600℃ 的温度下煅烧方法、(b)在 100℃ 以上的温度、进行水热处理氧化钛微粒子的方法、(c)使高度分散了氧化钛微粒子的物质在 100℃ 以上的温度下进行水热处理的方法。这些方法都可以使得氧化钛微粒子的结晶均一地生长,特别是在(b)方法中,将含有金红石型氧化钛的氧化钛微粒子或者硫酸钛氧酯加水分解后,接着将得到的氧化钛微粒子进行水热处理的方法较好、进而,(4)将使氧化钛微粒子的结晶生长得到的氧化钛粒子粘着在载体上形成氧化钛膜时,通过将该氧化钛粒子高度分散于悬浮液中,可以提高氧化钛膜的充填度,可进一步改善与载体的粘着性等,从而完成了本发明。

本发明中所提到的“氧化钛”是指锐钛矿型氧化钛、金红石型氧化钛、无定型氧化钛、偏钛酸、原钛酸等的各种氧化钛或者含水氧化钛。另外,所提到的“氧化钛微粒子”是指其平均粒径为 3—20nm,优选的是 5—15nm 的微细粒子,使这些微细粒子的结晶生长后,将其平均粒径为 10—100nm,优选的是 10—30nm、特别优选的是 15

—25nm 的称为“氧化钛粒子”。这样的氧化钛微粒子,例如,可按常规方法,将硫酸钛氧酯、氯化钛、乙酸钛、烷氧基钛等的钛化合物,必要时在晶种的存在下加水分解、中和后可以得到。这样得到的氧化钛微粒子,而后为了除去硫酸根、氯根和碱等不纯物质,最好进行分离和洗涤步骤。

本发明中提到的“含有金红石型氧化钛的氧化钛微粒子 11 是指 X 射线衍射像中鉴定含有金红石型结晶的氧化钛微细粒子为 0.5—50 重量%, 优选的是含有 1—30 重量%, 剩余的几乎都是非晶质的氧化钛。与此相当的可以举出在制造二氧化钛颜料时所使用的金红石转位促进晶种。含有此种金红石型氧化钛的氧化钛微粒子可以通过以下的方法得到, 例如(1)将硫酸钛氧酯、乙酸钛、四氯化钛等的钛化合物,必要时在晶核的存在下,用碱中和,加水分解后,得到沉淀物,接着将该沉淀物,必要时加入碱,进行加热后,添加盐酸、硝酸等的无机酸或柠檬酸等有机酸,在 50°C 以上沸点以下的温度范围进行熟化、(2)将氯化钛在 PH 值为 4—7 的范围内用碱中和。(3)将氯化钛在盐酸浓度为 11% 以上的条件下加热,加水分解、(4)在气相下,热分解氧化氯化钛的方法。

另外,所谓的“加水分解硫酸钛氧酯得到的氧化钛微粒子”是指将硫酸钛氧酯在 60—110°C、最好是在 80—110°C 的温度下加热后,进行加水分解而得到的含有锐钛矿型氧化钛的氧化钛微粒子。此种物质仅含有很少量的非晶质氧化钛,在 X 射线衍射像鉴定中几乎含

有的都是锐钛矿型氧化钛。

加水分解时的加热温度比 60°C 低时，由于硫酸钛氧酯的加水分解不能充分地进行，或加水分解时间过长所以不好。可以适当地设定溶液中的硫酸钛氧酯的浓度和加热时间，但硫酸钛氧酯的适当浓度为换算成 TiO_2 后应 $50-250\text{g/l}$ 。另外适当的加热时间为 $1-10$ 小时。加热时的压力通常为大气压下进行为好，但也可在加压下进行。还有在上述的硫酸钛氧酯溶液中，根据需要也可以存在晶种。这样得到的氧化钛微粒子最好经过分离、洗涤、除去硫酸根等的杂质。

进而，在本发明中提到的“使氧化钛微粒子高度分散的悬浮液”，是指氧化钛微粒子的悬浮液中，在酸的存在下， PH 值在 4 以下，最好在 2 以下，或者氧化钛微粒子的悬浮液中，在碱的存在下， PH 值在 9 以上，最好在 10 以上时，将氧化钛微粒子进行分散，或者是用粉碎机将氧化钛微粒子的粉末粉碎之后，作成悬浮液，也可将悬浮液中的氧化钛微粒子一边用粉碎面和分级机粉碎，一边使其悬浮，使分散剂存在于悬浮液中而得到的。

当使上述的酸或碱的存在时，悬浮液的 PH 值比 4 高或比 9 低时，由于氧化钛微粒子难以分散，不能形成胶体溶液，所以是不适合的。当使悬浮液的 PH 值在 4 以下时，可以适当地选择加入盐酸、硝酸、磷酸、碳酸等的无机酸，柠檬酸、苹果酸、乙酸、乳酸等有机酸中的至少一种。在本发明中所使用的酸，最好是盐酸或硝酸。当使悬浮液的 PH 值在 9 以上时，可以适当地选择加入氢氧化钠、氢氧化

钾、碳酸钠、碳酸铵、氨、胺类等碱性物质中的至少一种。使用粉碎机时的粉碎机最好使用砂磨机、球磨机、偏壳混合机、帕因特震混机等湿式粉碎机。使用分散剂时，所使用的分散剂可以举出，例如，六偏磷酸钠、硅酸钠等的无机分散剂、多元羧酸钠盐、聚乙二醇、乙酰丙酮等有机分散剂。可以适当地选择这些分散剂中的一种或二种以上。本发明中，最好使用有机分散剂，特别是有机分散剂中的欧罗丹850(商品名罗姆—哈斯社制)等的多元羧酸钠盐和聚乙二醇最好。在氧化钛微粒子的悬浮液涂敷在载体之前，可以适宜地加入这些分散剂使之存在于悬浮液中，其添加量，对于氧化钛微粒子的重量，分散剂的有效成分为0.1—40重量%左右是适当的。在本发明中，氧化钛微粒子的悬浮液在酸的存在下时，PH值为4以下，优选的是2以下，或者氧化钛微粒子的悬浮液在碱的存在下时，PH值为9以上，优选的是10以上的条件下，使氧化钛微粒子进行分散的方法最为合适。

在本发明中的水热处理是通过加热氧化钛微粒子悬浮液或高度悬浮液在100℃以上，优选的是100—250℃的温度来进行的。通过水热处理，使得氧化钛微粒子的结晶生长，使其平均粒径达到10—100nm。优选的是10—30nm、特别优选的是15—25nm。另外，通过这种水热处理，含有金红石型氧化钛的氧化钛微粒子成为金红石型氧化钛，此种物质通过X射线衍射的结果没有发现锐钛矿型结晶，实质上显示了金红石型的结晶结构。含有锐钛矿型氧化钛的氧

化钛微粒子经水热处理成锐钛矿型氧化钛，经 X 射线衍射鉴定，实质上显示了锐钛矿型的结晶结构。这样得到的金红石型氧化钛或锐钛矿型氧化钛通过适当地设定水热处理温度和处理时间，可以得到所需要的粒径。再者，对于高度分散的氧化钛微粒子悬浮液通过水热处理，还可以进一步提高其水热处理的效果。

上述的水热处理，通常最好在饱和蒸气压左右的压力下进行，也可以加压在饱和蒸气压以上，或者在大气压左右的压力下进行，通常在工业上使用的耐热耐压装置下进行。可以适宜地选定水热处理的时间，一般以 1—48 小时左右为宜。

水热处理后得到的氧化钛粒子，必要是为了除去硫酸根、氯根、碱等杂质需要进行分离、洗涤、干燥，得到干燥粉末。干燥可以在任意的温度下进行，一般适当的温度为 100—500℃。另外，根据使用情况，可将氧化钛粒子附载或涂敷在载体上，也可以将上述的干燥粉末粉碎、成形后进行使用。进而，根据使用的催化剂反应，也可以在氧化钛的粒子表面上适当地附载金、白金、铑、钯等过渡金属。

另外，本发明是将氧化钛微粒子的结晶生长，得到的氧化钛粒子涂敷在载体上，烧成制造氧化膜的方法。本发明中所提到的“氧化钛膜”是指与通常的由氧化钛颜料和树脂介质形成的一般涂膜不同，实质上不含有树脂的膜。进而，在每 1cm^2 的载体上，膜厚为 $1\mu\text{m}$ 时具有 $10-200\text{cm}^2$ 左右大的比表面积。本发明的氧化钛膜，通过对后述的氧化钛悬浮液浓度和氧化钛粒子的粒径等条件的适当设定，可

以任意改变氧化钛膜的膜厚、透明度以及用比表面积表示的多孔度等。另外,通过适当地选择氧化钛粒子的结晶系、或者适当地设定烧成条件等,可以作成锐钛矿型、金红石型中任一种的氧化钛膜。进而作成锐钛矿型氧化钛和金红石型氧化钛可以任意的比例混合膜。作为膜厚,例如,可以是 $0.5-20\mu\text{m}$ 左右。使用的氧化钛粒子,当其平均粒子径为 $10-100\text{nm}$,优选的是 $10-30\text{nm}$,最优选的是 $15-25\text{nm}$ 时,与载体的粘着性最好。

本发明中,作为使氧化钛微粒子的结晶生长的方法有(a)在 $200-600^{\circ}\text{C}$,优选的是 $300-500^{\circ}\text{C}$ 、最优选的是 $300-450^{\circ}\text{C}$ 的温度以及上述的(b)在 100°C 以上,优选的是在 $100-250^{\circ}\text{C}$ 的温度下,水热处理的方法。

加热的温度低于 200°C 时,氧化钛微粒子的结晶则不能充分生长,在使其与载体粘着时,由于氧化钛的体积收缩变大易于产生裂纹,与载体的粘着性变坏,所以不好。另外,在高于 600°C 时,由于氧化钛的结晶生长过大、与载体的粘着性变坏,氧化钛膜的比表面积变小,所以也不好。加热的处理时间以 $0.5-2$ 小时为适宜。

通过加热处理和上述的水热处理,使得氧化钛微粒子的结晶生长,改善结晶性,可以得到均一、而且适当大小的氧化钛粒子,因此可以得到所需的氧化钛膜。

在本发明中,首先使氧化钛微粒子的结晶生长得到的氧化钛悬浮在例如水、乙醇、甲苯等的溶剂中。上述的溶剂,从操作环境的角

度看,最好使用水。悬浮液中的氧化钛浓度可以适当地设定,但最好换算成 YiO_2 后,在 10—1200g/l 的范围内。氧化钛浓度低于 10g/l 时,由于难以使得到比较厚的氧化钛膜,所以不好。另外,若比 1200g/l 高时,由于悬浮液的粘度增加,难以涂敷在载体上,也是不适宜的。本发明中,通过上述的分散处理最好将悬浮液中的氧化钛粒子作成高浓度的。再者,在本发明中,经过上述的水热处理后,不用从得到的氧化钛悬浮液分离出氧化钛粒子,可以直接或调节氧化钛浓度后,按以下的各种涂敷方法,涂敷在载体上,作成氧化钛膜。

接着,将得到的氧化钛悬浮液,采用浸渍涂敷法、喷涂法、转动涂敷法、刮板涂敷法、辊子涂敷法、钢丝刷涂敷法、反转辊式涂敷法等常用方法涂敷在载体上,根据需要,进行干燥、烧成除去溶剂,使得氧化钛粒子固着在载体上。形成本发明中氧化钛膜的载体,根据使用目的,用途等,可以适当地选择其材质、形状、大小等。作为材质,可以举出例如玻璃、金属、陶瓷等,作为形状、大小可以举出例如,一张厚板、小的断片、小球样的球状体。上述的烧成温度为 100°C 以上、优选的是 $200-800^{\circ}\text{C}$,特别优选的是 $300-800^{\circ}\text{C}$ 的温度。烧成温度低于 100°C 时,由于与载体的粘结性变坏,是我们不希望的。烧成温度的上限,根据使用的用途不能一概而论,但是高于 800°C 的温度时有时出现,氧化钛的结晶成长变大、氧化钛膜的比表面积变小等不良的现象。为了进行结晶生长而进行加热时,可在其加热温度以上的温度烧成。为了粘着的烧成温度若低于为了结晶生长的加热温度时,则

会产生与载体的粘着性变坏,这是不理想的。

本发明中,作为氧化钛粒子,最好使用将前述的氧化钛微粒子的高度分散悬浮液进行水热处理后而得到的氧化钛粒子。另外,在本发明中,在制造由金红石型氧化钛形成的氧化钛膜时,最好使用将含有上述的金红石型氧化钛的氧化钛微粒子,在 100°C 以上的温度下进行水热处理后,而得到的实质上是由金红石型氧化钛而形成的氧化钛粒子。进而,在制造锐钛矿型氧化钛的氧化钛膜时,最好使用将硫酸钛加水分解,接着将得到的氧化钛微粒子在 100°C 以上的温度下进行水热处理后,得到的、实质上为锐钛矿型氧化钛粒子。

这样就可以得到本发明的氧化钛膜。

实施例 1

向 2 升 222g/l 的碳酸钠的每升水溶液中,在搅拌下,滴加 1 升 200g/l 的四氯化钛水溶液,在室温下中和四氯化钛。接着向上述水溶液中加入相对于中和沉淀物中 TiO_2 重量为 5 重量%的柠檬酸后,加热到 70°C ,进行 20 分钟的熟化。(此外,取出一部分得到的氧化钛微粒子、过滤、洗净、干燥后,用 X 射线衍射的结果,判明含有 15 重量%金红石型结晶结构的氧化钛微粒子,剩下的是非晶质体)。

将这样得到的氧化钛微粒子进行过滤,洗涤后,分散在水中,制成了换算成 TiO_2 为 250g/l 的悬浮液。接着,把硝酸水溶液添加的此悬浮液中,将 PH 值调到 1.3 以后,加入到高压釜中,在 150°C 的温度、饱和蒸气压下进行 13 小时的水热处理。而后,将得到的生成物

进行过滤、洗净、干燥后,得到本发明的氧化钛粒子(试样A)。此试样A,用X线衍射的结果,判明实质上具有金红石型的结晶结构、粒径为18nm。另外,用电子显微镜观察的结果,具有金红石型结晶的自形的立方晶体形状。

比较例1

向1升含的80g/l的四氯化钛的溶液中,在搅拌下,添加氨水,把溶液的PH值调到7.0后,得到凝胶物。过滤此凝胶物、洗净后,使其分散到水中,作成换算成 TiO_2 为250g/l的悬浮液。接着,将此悬浮液放到高压釜中,在150°C的温度下,饱和蒸气压下进行13小时的水热处理。而后,将得到的氧化钛微粒子过滤、洗净、干燥后,得到氧化钛(试样B)、此试样B,用X射线衍射的结果,具有锐钛矿型的结晶结构、粒子径是10.5nm。

比较例2

将市售的氧化钛催化剂P-25(日本阿爱罗吉尔社制、粒径22nm、金红石型和锐钛矿型的混合形)作为试样C。

用以下的方法研究由实施例1、比较例1、2得到试样(A-C)的催化剂活性。将试样分别分散的水中,制成换算成 TiO_2 为4g/l的悬浮液。向25ml的这些悬浮液中添加10 μ l四氯乙烯后,用150W的氙灯照射30分钟,进行四氯乙烯的光催化分解反应。从反应前的四氯乙烯的浓度和反应后的四氯乙烯的浓度可以算出由于每个试样产生的分解率。其结果表示在表1中。从此表中明显地看出,本发明的金

红石型氧化钛催化活性最好。

表 1

	试 样	分 解 率 (%)
实施例 1	A	7 2
比较例 1	B	4 2
比较例 2	C	4 8

另外,使用光音响分光法的分光学方法研究试样 A—C 的结晶性。即在密闭的密器中加入 0.5g 试样,向其照射一定波长的光时,则试样吸收相应波长的光,可是此吸收了的光能通过无放射过程而以热放出时,由于随着结晶晶格的振动能的增大,试样发生热膨胀,使得试样周围的大气振动而产生声波。此时,通过高灵敏度的微音器检测出产生的声波。照射到试样的光波长从 300—1600nm 间变化,测定高灵敏度微音器的输出,可以得到各试样的光音响波谱。

一般认为氧化钛具有 3.0eV 的能域,可是把相当此能域的能量换放成光能时,则成为 413nm 波长的光。因此,理论上认为照射比 413nm 稍短的波长光时,可以全部被氧化钛吸收,另一方面,照射比 413nm 稍长的波长光时,就不能完全被氧化钛吸收。但是对于结晶性差的氧化钛具有可吸收比 3.0eV 小的能量的缺陷能级,所以,即使比 413nm 稍长的波长光也能吸收。借助于此,通过使用上述光音响波谱比较此固有光吸收端的状态,可以判断各试样结晶性的优劣。从本发明的金红石型氧化钛的光音响波谱的固有光吸收端的上

升边尖锐，可以看出本发明的金红石型氧化钛型氧化钛具有优异的结晶性。

实施例 2

将 1 升 80g/l 的硫酸钛氧酯溶液加热到 85℃，保持 3 小时后，加水分解硫酸钛氧酯。（此外，取出一部分得到的氧化钛微粒子，过滤、洗净、干燥后，用 X 射线衍射的结果，具有锐钛矿型结晶、粒径为 5nm。）

将这样得到的氧化钛微粒子过滤、洗净后，分散到水中，制成换算成 TiO_2 为 250g/l 的悬浮液。接着，将盐酸水溶液添加的此悬浮液中，将 PH 值调至 1.0 后，放入到高压釜中，在 150℃ 的温度、饱和蒸气压下进行 13 小时的水热处理。而后，将得到的生成物过滤、洗净、干燥后，得到本发明的氧化钛粒子（试样 D）。此试样 D，用 X 射线衍射，其结果是具锐钛矿型的结晶结构、粒径是 13nm。

比较例 3

除去不进行在实施例 2 中的水热处理以外，与实施例 2 进行同样处理，得到氧化钛微粒子（试样 E）。此试样 E，用 X 射线衍射的结果，具有锐钛矿型结晶、粒径为 5nm。

比较例 4

将在比较例 3 中得到的氧化钛微粒子在 450℃ 的温度下，烧成 30 分钟，得到试样 F。此试样 F，用 X 射线衍射的结果，显示出具有锐钛矿型结晶、粒径为 12nm。

用以下的方法研究在实施例 2、比较例 1—4 中得到的试样(B—F)的催化剂活性。将试样分别分散到水中,制作成换算成 TiO_2 为 $4g/l$ 的悬浮液。向 $25ml$ 的这些悬浮液中,加入 2—丙醇 $25\mu l$ 后,用 $150W$ 的氙灯照射 2 小时,进行 2—丙醇的光催化分解反应。从反应前的 2—丙醇的浓度和反应后的 2—丙醇的浓度算出由于每个试样产生的分解率。其结果表示在表 2 中。从此表可明显地看出本发明的锐钛矿型氧化钛具有优异良的催化活性。

表 2

试样	分解率 (%)	
	反应开始 1 小时后	反应开始 2 小时后
实施例 2	D 33.5	54.7
比较例 1	B 11.3	24.4
比较例 2	C 24.6	40.8
比较例 3	E 12.2	26.0
比较例 4	F 22.5	35.5

以下,按照前述同样的方法研究四氯乙烯的分解反应的催化剂活性。其结果表示在表 3 中。从此表可明显地看出,本发明的锐钛矿型氧化钛具有优异的催化剂活性。

表 3

		分解率 (%)	
	试样	反应开始 15 分钟后	反应开始 30 分钟后
实施例 2	D	41.9	71.3
比较例 2	C	28.8	47.5

另外,用前述同样的方法研究试样 B—F 的结晶性。从本发明的锐钛矿型氧化钛的光音响波谱的固有吸收端的上升边尖锐可以看出本发明的锐钛矿型氧化钛其结晶性是优异的。

本发明的金红石型氧化钛、锐钛矿型氧化钛,如上所述与以往的相比,其催化剂活性很高。其理由目前尚且不明,但一般认为是由于本发明的金红石型氧化钛、锐钛矿型氧化钛,其结晶性优异,存在于氧化钛粒子内部的晶格缺陷少的原故。以往的金红石型氧化钛和锐钛矿型氧化钛由于晶格缺陷多,通过紫外线等的光照射,产生的电子和孔穴大都停留在该晶格缺陷中,这样造成可以参与催化反应的电子和空穴的量就减少了。另一方面,由于本发明的金红石型氧化钛、锐钛矿型氧化钛的晶格缺陷少,则产生的电子和空穴难以停留在晶格缺陷中,进而,推测产生的电子和空穴的电荷易于分离,可参与催化反应的电子和空穴的量增加而造成的。进而由于本发明的锐钛矿型氧化钛是加水分解硫酸钛氧酯后,将得到的氧化钛微粒子进行水热处理,所以推测在锐钛矿型氧化钛的表面上存在着许多酸性点,这些酸性点成为反应物的吸附活性点,可进一步提高催化剂活性。

实施例 3

将 1 升 80g/l 的硫酸钛氧酯的溶液加热到 85℃,加水分解后,过滤生成物、经过洗净,得到湿滤饼。接着,用丙酮置换出该湿滤饼中的水分后,在 60℃ 的温度下,进行真空干燥,得到氧化钛微粒子粉末。(此外,将得到的氧化钛微粒子,用 X 射线衍射的结果,显示具有锐钛矿型结晶,粒径为 5nm。)

接着,将上述的氧化钛微粒子粉末在 300℃ 的温度下,煅烧 1 小时后,得到粒径为 11nm 的锐钛矿型结晶的氧化钛。而后,此种氧化钛用捶击器粉碎以后,投入到水中。进而,向此水中,加入相对于 TiO_2 为 20 重量%的聚乙二醇(平均分子量为 15000—25000)后,使用帆贝因特调节器(LETDEVIL 社制)充分振动后,得到 500g/l 的氧化钛悬浮液。接着,将此悬浮液用刮刀片(间隙 60 μ m)涂敷在玻璃板上,自然干燥后,在 450℃ 的温度下,烧成固 2 小时,得到本发明的氧化钛膜(锐钛矿型结晶、白油)。

此氧化钛膜坚固地粘结在玻璃板(载体)上,用光学显微镜观察它时,几乎未发现裂纹。另外,使用触针式膜厚计测定此氧化钛膜,其结果,膜厚是 10 μ m、使用氮气吸附法测定比表面积的结果,对于 1 cm^2 的载体、1 μ m 的膜厚的比表面积为 80—100 cm^2 。

实施例 4

除将实施例 3 中煅烧温度改为 400℃ 以外,进行与实施例 3 同样的处理,得到本发明的氧化钛膜(锐钛矿型结晶、白油)。

此氧化钛膜坚固地粘结在玻璃板(载体)上,用光学显微镜观察此膜时,几乎没有看到裂纹。此氧化钛膜的膜厚为 $10\mu\text{m}$,对于 1cm^2 、 $1\mu\text{m}$ 膜厚的比表面积为 $80-100\text{cm}^2$ 。

实施例 5

将酸性二氧化钛溶胶(石原产业株式会社制、CS-N、锐钛矿型结晶、粒径 5nm 的氧化钛微粒子)在 110°C 的温度下干燥5小时、将得到的氧化钛微粒子粉末在大气中、 300°C 温度下煅烧1小时后,得到氧化钛粉末(锐钛矿型结晶、粒径 11nm)。接着,将以下所表示的成分用贝因特振动机振动5小时后,把充分混合分散的物质用刮刀片涂敷在 100cm^2 的玻璃板上,干燥后,在 450°C 的温度下,烧成30分钟,得到本发明的氧化钛膜(锐矿型结晶、半透明)。

此氧化钛膜坚固地粘结在玻璃板(载体)上,用光学显微镜观察时,几乎未看到有裂纹。比氧化钛膜的膜厚为 $2.0\mu\text{m}$ 。

氧化钛粉末	8.0g
聚乙二醇(分子量20000)	3.2g
纯水	14.0ml
浓硝酸	0.5ml

用以下的方法研究得到的氧化钛膜的催化活性。在8升的玻璃容器中加入上述的氧化钛膜后,添加带有恶臭成分乙醛,使其浓度为 50ppm 的浓度后,封闭玻璃容器。接着,在上述的氧化钛膜表面上照射2小时不可见光,使其紫外光强度为 $1\text{mW}/\text{cm}^2$,测定照射不可见

光后的乙醛浓度,其结果为 15ppm。从此结果可以看出本发明的氧化钛膜具有优异的光催化活性。

比较例 5

将用实施例 3 同样的方法得到的湿滤饼,不用煅烧,向其中加入水,进而加入相当氧化钛为 20 重量%的聚乙二醇(平均分子量 15000—25000)后,进行搅拌,得到 300g/l 的氧化钛微粒子悬浮液。

接着,使用刮刀片将此悬浮液涂敷在玻璃板上,自然干燥后,在 450℃ 的温度下烧成 2 小时后,氧化钛以小片的形式从玻璃板上剥落,氧化膜不能固着在载体上。

实施例 6

将 1 升的 80g/l 的硫酸钛氧酯溶液加热到 85℃,在此温度下保持 3 小时,加水分解硫酸钛氧酯后得到氧化钛微粒子。(此外,取一部分得到的氧化钛微粒子,进行过滤、洗净、干燥后,用 X 线衍射的结果,显示具有锐钛矿型结晶,粒径为 6nm。)

过滤这样得到的氧化钛微粒子,洗涤后,分散到水中,制成换算成 TiO_2 为 200g/l 的悬浮液。接着,向此悬浮液中添加盐酸水溶液,把该悬浮液的 PH 调到 1.0 后,加入到高压釜中,在 200℃ 的温度,饱和蒸气压下进行 13 小时的水热处理。(此外,取出一部分得到的氧化钛悬浮液、进行过滤、洗净后,用 X 射线衍射的结果,显示具有锐钛矿型结晶,粒径为 20nm)。

接着,使用刮刀片,把上述水热处理后得到的氧化钛悬浮液涂敷

在玻璃板上,自然干燥后,在 450°C 的温度下,烧成 3 小时,得到本发明的氧化钛膜(锐钛矿型结晶、透明)。

此氧化钛膜坚固地粘结在玻璃板(载体)上,用显微镜观察时,几乎没有看到裂纹。另外,此氧化钛膜的膜厚为 6 μm ,对于 1 cm^2 的载体、1 μm 膜厚的比表面积为 80—100 cm^2 。

实施例 7

按照实施例 6 记载的方法,加水分解硫酸钛氧酯后,得到氧化钛微粒子。(此外,取出一部分得到的氧化钛微粒子、进行过滤、洗净、干燥后,用 X 射线衍射,其结果显示具有锐钛矿型结晶、粒径为 5 nm 、)

过滤这样得到的氧化钛微粒子,洗净后,分散到水中,制成以 TiO_2 为基准的 250 g/l 的悬浮液。接着,将硝酸水溶液添到此悬浮液中,把此悬浮液的 PH 调到 1,2 后,加入到高压釜中,在 150°C、饱和蒸汽压下进行 13 小时的水热处理、(另外,取出一部分得到的氧化钛悬浮液,进行过滤、洗净、干燥后,用 X 射线衍射的结果,显示具有锐钛矿型结晶,粒径为 13 nm 。)

接着,向氧化钛悬浮液中,加入相当于上述水热处理后而得到氧化钛悬浮液中 TiO_2 量的 40 重量%的聚乙二醇(平均分子量 20000),加热到 60°C。接着,将此悬浮液与实施例 6 相同地涂敷在玻璃板上,自然干燥后,烧成,得到本发明的氧化钛膜(锐钛矿型结晶、透明)。

此氧化钛膜坚固地粘着在玻璃板(载体)上,用显微镜观察,几乎没有看到裂纹。另外,此氧化钛膜的膜厚为 $7.5\mu\text{m}$,对于 1cm^2 载体、 $1\mu\text{m}$ 膜厚的比表面积为 $100-120\text{cm}^2$ 。

实施例 8

向按照实施例 7 记载的方法得到了水热处理后的氧化钛悬浮液中,加入水,制成以 TiO_2 为基准的 12g/l 浓度。向 200ml 此悬浮液中加入 10g 市售的中空玻璃珠(3M社制、B28/750)后,用蒸发器除去水分。把得到的生成物在 100°C 下干燥2小时,接着,在 300°C 下烧成1小时,得到本发明的氧化钛膜(锐钛矿型结晶、透明)。

此氧化钛膜坚固地粘着在中空玻璃珠(载体)上,用显微镜观察时,几乎未发现裂纹。

实施例 9

除了用实心玻璃珠(东芝巴洛帝尼社制、GB503M)代替实施例 8 中的中空玻璃珠以外,进行与实施例 8 相同的处理,得到本发明的氧化钛膜(锐钛矿型结晶、透明)。

此氧化钛膜坚固地粘着在实心的玻璃珠(载体)上,用显微镜观察,几乎未发现裂纹。

实施例 10

除去用陶瓷蜂窝结构体(日本碍子社制、商品名哈尼赛拉姆)代替实施例 8 中的中空玻璃球之外,进行与实施例 8 相同的处理,得到本发明的氧化钛膜(锐钛矿型结晶、透明)。

此氧化钛膜坚固地粘着在蜂窝结构体(载体)上,用显微镜观察,几乎未发现裂纹。

实施例 11

向酸性二氧化钛溶胶(石原产业株式会社制、CS-N、锐钛型结晶、粒径为 6nm 的氧化钛微粒子)中,加入氢氧化钠,调节 PH 为 7 后,进行过滤、洗净。向得到的湿滤饼中加入水,配制成换算 TiO_2 为 100g/l 的氧化钛微粒子浆液,接着,向该浆液中加入氢氧化钠,调节 PH 值为 10 后,加入到高压釜中,在 150°C 下进行 3 小时的水热处理。

接着,向上述经过水热处理后的氧化钛浆液(锐钛型结晶、粒径 18nm)中加入硝酸,中和 PH 为 7,进行过滤、水洗、进而向得到的氧化钛滤饼中加入水,配制成换算 TiO_2 为 500g/l 的氧化钛浆液,再加入硝酸,调节 PH 值为 1。将此浆液用转动涂层机涂敷在 100cm² 的玻璃板上,干燥后,在 500°C 的温度进行 3 小时烧成后,得到本发明的氧化钛膜(锐钛型结晶、半透明)。

此氧化膜坚固地粘着在玻璃板上,用光学显微镜观察,几乎未发现裂纹。本发明的氧化钛膜的,膜厚为 1.0 μ m。

用上述实施例 5 记载的方法研究得到氧化钛膜的催化活性,其结果,光照射后乙醛的浓度为 13ppm。从此结果可以看出本发明的氧化钛膜具有优异良的光催化活性。

本发明的方法可以简便,容易地制造结晶性优异而且光学特

性、光电转换特性、催化剂特性等也都优异的氧化钛, 并是工业上极其有用的方法。另外, 用本发明方法得到的氧化钛通过粘结在载体上, 可以作成具有大的比表面积、裂纹少, 与载体粘结性很好的氧化钛膜。

本发明的氧化钛膜具有优异的光学特性、光电转换特性、催化剂特性, 所以作为光学材料、电子材料、光电转换材料、装饰用材料、催化剂、光催化剂、催化剂载体、吸附剂或生物反应剂等是非常有用的。特别是本发明的氧化钛膜具有优异的光催化剂特性, 利用其光催化剂活性可以迅速且有效地除去有害物质, 所以不仅在工业用途上, 作为一般家庭用的除臭剂也是极其有用的。进而, 本发明的氧化钛膜, 可以长时间使用, 安全性高, 可适应的有害物质的范围很广, 进而, 由于即使废弃时也不污染环境, 所以在产业上是极其有用的。

进而, 本发明的制造方法是可以简单地把氧化钛膜粘结在玻璃、金属、陶瓷、塑料等的载体上的, 而且可制造稳定的高质量的氧化钛膜的有用方法。

说明书附图

图1

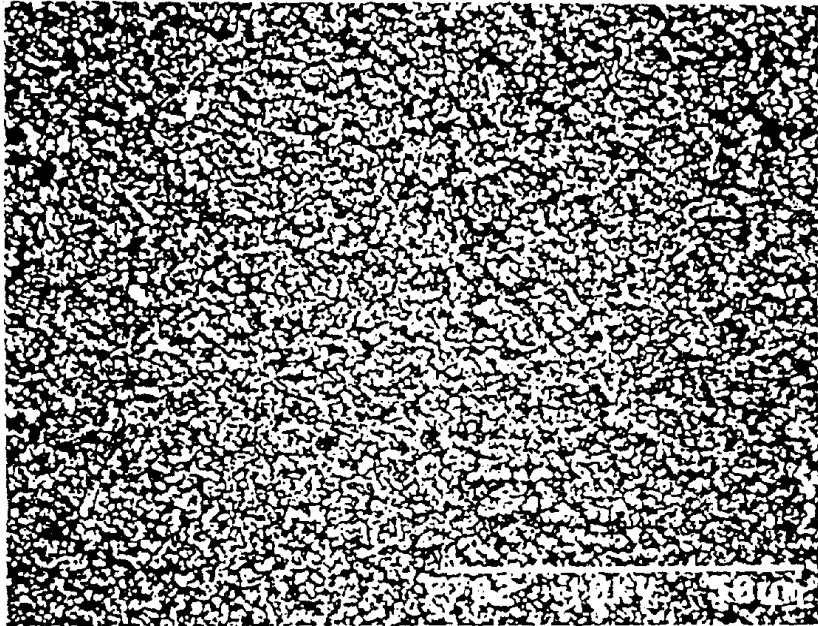


图2

