

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5118068号
(P5118068)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl. F I
BO1J 35/02 (2006.01) BO1J 35/02 J
BO1J 23/20 (2006.01) BO1J 23/20 M

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-557178 (P2008-557178)	(73) 特許権者	390021577 東海旅客鉄道株式会社
(86) (22) 出願日	平成20年2月8日(2008.2.8)		愛知県名古屋市中村区名駅1丁目1番4号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/052190	(74) 代理人	110000578 名古屋国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02008/096871	(72) 発明者	コルドニエ クリストファー 愛知県名古屋市中村区名駅一丁目1番4号 東海旅客鉄道株式会社内
(87) 国際公開日	平成20年8月14日(2008.8.14)	(72) 発明者	志知 哲也 愛知県名古屋市中村区名駅一丁目1番4号 東海旅客鉄道株式会社内
審査請求日	平成21年8月6日(2009.8.6)	(72) 発明者	勝又 健一 愛知県名古屋市中村区名駅一丁目1番4号 東海旅客鉄道株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-29318 (P2007-29318)		
(32) 優先日	平成19年2月8日(2007.2.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒薄膜、光触媒薄膜の形成方法及び光触媒薄膜被覆製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属を含む基体表面にニオブを含む層を形成して500以上の温度にて焼成することにより、ニオブ-アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜を形成する光触媒薄膜の形成方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の光触媒薄膜の形成方法において、

前記ニオブを含む層は、ニオブを含むコーティング剤を塗布することによって形成されることを特徴とする光触媒薄膜の形成方法。

【請求項 3】

アルカリ金属を含む基体表面にタンタルを含む層を形成して500以上の温度にて焼成することにより、タンタル-アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜を形成する光触媒薄膜の形成方法。

【請求項 4】

請求項3に記載の光触媒薄膜の形成方法において、

前記タンタルを含む層は、タンタルを含むコーティング剤を塗布することによって形成されることを特徴とする光触媒薄膜の形成方法。

【請求項 5】

請求項1～請求項4の何れか1項に記載の光触媒薄膜の形成方法において、

前記アルカリ金属を含む基体は、ソーダライムガラスであることを特徴とする光触媒薄

膜の形成方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか 1 項に記載の光触媒薄膜の形成方法において、前記アルカリ金属を含む基体は、釉薬によって陶磁器の表面に形成したガラス質の膜であることを特徴とする光触媒膜の形成方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか 1 項に記載の光触媒薄膜の形成方法において、前記アルカリ金属を含む基体は、ホウロウ引きによって金属製品の表面に形成したガラス質の膜であることを特徴とする光触媒膜の形成方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 請求項 7 の何れか 1 項に記載の光触媒薄膜の形成方法において、前記焼成における温度が 500 ~ 550 であることを特徴とする光触媒薄膜の形成方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 請求項 8 の何れか 1 項に記載の光触媒薄膜の形成方法によって形成された光触媒薄膜。

【請求項 10】

アルカリ金属を含む基体と、前記基体の表面に設けられた請求項 9 に記載の光触媒薄膜と、を備える光触媒薄膜被覆製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自己浄化機能を有する光触媒薄膜及び光触媒薄膜を有する製品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、紫外線の照射によって物質を分解する光触媒作用と、光によって表面が水になじみやすくなる光誘起超親水化作用の機能を有する光触媒があり、これら 2 つの機能を応用した光触媒セルフクリーニング製品が、特に建物の外壁素材やガラスなどの外装用建築資材として広く利用されている。

【0003】

つまり、光触媒セルフクリーニング製品は、太陽光に含まれる紫外光によって汚れを分解し、また降雨時には表面の超親水性によって汚れを浮き上がらせて洗い流すことができるため、常に清浄な外観を保つこと（セルフクリーニング機能）が可能である。

【0004】

ところが、光触媒をコーティングしたセルフクリーニングガラスには幾つかの問題点が存在する。現在、光触媒の材料には専ら酸化チタン (TiO_2) が利用されているが、基材とコーティング膜を強固に密着させて耐久性の高い皮膜を得るためには、数百 の高温で焼成を行う必要がある。

【0005】

しかし、窓ガラスなどに広く利用されるソーダライムガラスには、多量のナトリウムイオンが含まれているため、焼成時、このナトリウムイオンが表面に拡散し、チタン酸ナトリウムなどの酸化チタンとナトリウムとの化合物を形成して光触媒活性を失ってしまう。

【0006】

このアルカリ拡散による光触媒性能劣化の問題を避けるために、光触媒セルフクリーニングガラスの製造には 2 通りの方法がとられている。

【0007】

一つは、常温硬化法と呼ばれるものであり、比較的低温で固化する塗布液に酸化チタン光触媒の微粒子を混合し、これをコーティングした後、150 程度で固化させる方法である（例えば、特許文献 1 参照）。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

もう一つは、二層コート法と呼ばれる方法であり、焼成による基板からのアルカリ拡散を防ぐためのシリカ (SiO_2) 等の成分から成る下地膜を形成した後、光触媒コーティングを行って焼成する方法である (例えば、特許文献 2 参照)。

特許文献 1 : 特開 2 0 0 1 - 1 5 0 5 8 6 号公報

特許文献 2 : 特開平 1 0 - 5 3 4 3 9 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0 0 0 9]

ところが、常温硬化法では、ガラスとコーティング膜の密着性が高くないため、膜の耐摩耗性が低く、物理的な接触がほとんどない部分 (例えば高層ビルの窓ガラス) など、ごく限られた用途にしか適用することができないという問題がある。

10

[0 0 1 0]

また、二層コート法では、十分な塗膜耐久性が得られるものの、コーティングを 2 回行わなければならない、場合によっては下地膜も焼成が必要なため、2 回の焼成工程が必要となるなど、煩雑な工程と高いコストが要求されるという問題がある。

[0 0 1 1]

また、釉薬を施した陶磁器製品、およびハウロウ引きした金属製品においても同様な問題が存在する。釉薬およびハウロウは溶融もしくは媒体に溶解したガラスの液体であり、これを陶磁器や金属の表面に塗布して固化・焼成することにより、珪酸を主成分とするガラス質の膜を形成することができる。通常、釉薬やハウロウの溶融点を下げるために大量のナトリウム成分に加える必要があるため、形成されたガラス質の膜にはソーダライムガラスと同様、大量のナトリウムイオンが存在している。このため、これらの製品の表面に光触媒薄膜を形成するためには、常温硬化法あるいは二層コート法を用いなければならない。

20

[0 0 1 2]

本発明は、こうした問題に鑑みなされたもので、少ない工程で基体との密着性が高く、耐久性が高く、自己浄化作用を有する光触媒薄膜を形成できる光触媒薄膜形成方法、光触媒薄膜及び光触媒薄膜を有する製品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

30

[0 0 1 3]

かかる問題を解決するためになされた本発明の第 1 局面にかかる光触媒薄膜の形成方法は、アルカリ金属を含む基体表面にニオブを含む層を形成して 5 0 0 以上の温度にて焼成することにより、ニオブ - アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜を形成することを特徴とする。

[0 0 1 4]

このような光触媒薄膜の形成方法によれば、少ない工程で基体との密着性が高く、耐久性が高く、自己浄化作用を有する光触媒薄膜を形成することができる。以下、これについて説明する。

[0 0 1 5]

従来の酸化チタンのような光触媒では、アルカリ金属を含む基体、例えば、ソーダライムガラスや釉薬を施した陶磁器製品、ハウロウ製品のようにナトリウムを含むものの表面に光触媒被膜を形成した場合、基体のナトリウムイオンによって酸化チタンの光触媒性能が劣化してしまう。そこで、従来は、ナトリウムイオンの拡散を抑えるために、基体と酸化チタン薄膜との間に下地膜が必要であった。

40

[0 0 1 6]

ところが、第 1 局面にかかる光触媒薄膜の形成方法によれば、アルカリ金属を含む基体表面にニオブを含む層を形成して 5 0 0 以上の温度にて焼成する。すると、基体に含まれるアルカリ金属が加熱され基体表面に析出し、基体表面においてニオブを含む層に拡散する。そして、アルカリ金属とニオブを含む反応が生じ、基体表面にニオブ - アルカリ金

50

属複合酸化物を含む光触媒薄膜が形成される。

[0 0 1 7]

例えば、図 1 に示すように、ナトリウムを含むソーダライムガラス表面にニオブを含む層を形成して 500 以上の温度にて焼成する。すると、ソーダライムガラスに含まれるナトリウムが加熱され基体表面に析出し、ソーダライムガラス表面においてニオブを含む層に拡散する。そして、ソーダライムガラスとニオブを含む反応が生じ、ソーダライムガラス表面にニオブ - ナトリウム複合酸化物 (例えば NaNbO_3) を含む光触媒薄膜が形成される。

[0 0 1 8]

つまり、第 1 局面にかかる光触媒薄膜の形成方法では、従来、光触媒性能を劣化させるとして下地膜等により反応しないようにしていた、基体に含まれるアルカリ金属を積極的に利用して、基体表面にニオブ - アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜を形成させている。

10

[0 0 1 9]

このニオブ - アルカリ金属複合酸化物が光触媒活性を示すことは、「H. Kato et al., J. Phys. Chem. B, 106, 12441 - 12447 (2002)」に示されている。つまり、このニオブ - アルカリ金属複合酸化物は自己浄化作用を有している。

[0 0 2 0]

また、上記の形成方法により形成されたニオブ - アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜は、500 以上の温度にて焼成を行っているので、硬度が高く、基体との密着性が高いので耐久性に優れている。

20

[0 0 2 1]

なお、光触媒活性を最適にするために、アルカリ金属成分を、ニオブを含む層に加えるようにしてもよい。

[0 0 2 2]

ところで、アルカリ金属を含む基体表面にニオブを含む層を形成するには、スパッタリングや化学蒸着 (CVD) などの気相法によってもよいし、ニオブのアルコキシドを原料としたゾルゲル溶液やニオブを含む有機金属化合物の溶液、または、微粒子状酸化ニオブの分散液などの塗布液による液相法でもよい。

30

[0 0 2 3]

液相法コーティングの場合は、スピコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法など一般的に液相法コーティングに用いられるコーティング法全てが適用可能である。

[0 0 2 4]

本発明の第 1 局面にかかる光触媒薄膜の形成方法においては、上記液相法コーティングの中では、上記ニオブを含む層は、ニオブを含むコーティング剤を塗布することによって形成するのが好ましい (本発明の第 2 局面)。

[0 0 2 5]

このようにすると、ニオブを含むコーティング剤を基体の表面に塗布するという簡易な方法で層を形成することができる。したがって、スパッタなどで必要となる大がかりな設備が不要となり、ニオブ - アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜を低コストで形成することができる。

40

[0 0 2 6]

本発明の第 3 局面にかかる光触媒薄膜の形成方法は、アルカリ金属を含む基体表面にタンタルを含む層を形成して 500 以上の温度にて焼成することにより、タンタル - アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜を形成することを特徴とする。

[0 0 2 7]

この、第 3 局面にかかる光触媒薄膜の形成方法も第 1 局面にかかる光触媒薄膜の形成方法と同様に、基体に含まれるアルカリ金属を積極的に利用して、基体表面にタンタル - ア

50

ルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜を形成させるものである。

[0 0 2 8]

タンタル - アルカリ金属複合酸化物が光触媒活性を示すことは、「H . K a t o e t . A l . , J . A m . C h e m . S o c . , 1 2 5 , 3 0 8 2 - 3 0 8 9 (2 0 0 3) . 」に示されている。つまり、このタンタル - アルカリ金属複合酸化物は、自己浄化作用を有している。

[0 0 2 9]

また、このタンタル - アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜は、前述のニオブ - アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜と同様に 5 0 0 以上の温度にて焼成を行っているので、硬度が高く、基体との密着性が高いので耐久性に優れている。

10

【 0 0 3 0 】

なお、光触媒活性を最適にするために、アルカリ金属成分を、タンタルを含む層に加えるようにしてもよい。

【 0 0 3 1 】

アルカリ金属を含む基体表面にタンタルを含む層を形成するには、スパッタリングや化学蒸着 (C V D) などの気相法によってもよいし、タンタルのアルコキッドを原料としたゾルーゲル溶液やタンタルを含む有機金属化合物の溶液、または、微粒子状酸化タンタルの分散液などの塗布液による液相法でもよい。液相法コーティングの場合は、スピコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法など一般的に液相法コーティングに用いられるコーティング法全てが適用可能である。

20

【 0 0 3 2 】

本発明の第 3 局面にかかる光触媒薄膜の形成方法においては、上記液相法コーティングの中では、上記タンタルを含む層は、タンタルを含むコーティング剤を塗布することによって形成するのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

このようにすると、タンタルを含むコーティング剤を基体の表面に塗布するという簡易な方法で層を形成することができる。したがって、スパッタなどで必要となる大がかりな設備が不要となり、タンタル - アルカリ金属複合酸化物を含む光触媒薄膜を低コストで形成することができる。

【 0 0 3 4 】

ところで、上記アルカリ金属を含む基体には種々のものがあるが、上記第 1 ~ 第 4 局面の発明のうちのいずれかにおいては、上記アルカリ金属を含む基体は、ソーダライムガラス (本発明の第 5 局面の場合)、釉薬によって陶磁器の表面に形成したガラス質の膜 (本発明の第 6 局面の場合)、もしくはハウロウ引きによって金属製品の表面に形成したガラス質の膜 (本発明の第 7 局面の場合) であってもよい。これらの基体は、アルカリ金属であるナトリウムを含有しているので、その表面にニオブやタンタルを含む層を形成して焼成すると、ナトリウムが析出してその層に拡散する。

30

【 0 0 3 5 】

そして、ナトリウムとニオブやタンタルを含む反応が生じ、ニオブ - ナトリウム複合酸化物 (例えば NaNbO_3) 薄膜やタンタル - ナトリウム複合酸化物 (例えば NaTaO_3) 薄膜がナトリウムを含む基体の表面に形成される。

40

【 0 0 3 6 】

このように、大量生産され、一般的なガラスとして使用されているソーダライムや、一般的に使用されている釉薬、ハウロウなどを基体とすることができるので、安価に光触媒薄膜を形成することができる。

[0 0 3 7]

[0 0 3 8]

さらに、本発明の第 1 ~ 第 7 局面の発明のうちのいずれかにおいて上記焼成における温度が 5 0 0 ~ 5 5 0 であると (本発明の第 8 局面の場合)、光誘起超親水性が顕著に発現するとともに顕著な光触媒活性をも示す。つまり、5 0 0 ~ 5 5 0 においてナトリウ

50

ムイオンの析出量が最適となり、親水化活性および光触媒活性が向上する。

[0 0 3 9]

本発明の第 9 局面にかかる光触媒薄膜は、本発明の第 1 ~ 第 8 局面の発明のうちのいずれかにかかる光触媒薄膜の形成方法によって形成された光触媒薄膜であって、前記アルカリ金属がナトリウムであることを特徴とする光触媒薄膜である。

[0 0 4 0]

この形成方法によって形成された光触媒薄膜は、基体と膜が密着するのに十分な温度で焼成しているため、硬度が高く、耐久性に優れている。また、ニオブ - ナトリウム複合酸化物あるいはタンタル - ナトリウム複合酸化物を形成しているため、超親水性と光触媒活性を兼ね備えており、セルフクリーニング機能を有する。

10

[0 0 4 1]

本発明の第 1 0 局面にかかる光触媒薄膜被覆製品は、アルカリ金属を含む基体と、その基体の表面に設けられた第 9 局面にかかる光触媒薄膜と、を備える光触媒薄膜被覆製品である。

[0 0 4 2]

この光触媒薄膜被覆製品において、光触媒薄膜の硬度が高く、基体との密着性が高いので耐久性に優れている。特に、光触媒薄膜を高温度で焼成した場合は、密着性、耐久性が一層優れている。また、ニオブ - ナトリウム複合酸化物あるいはタンタル - ナトリウム複合酸化物の薄膜を有しているため、超親水性と光触媒活性を兼ね備えており、セルフクリーニング機能に優れている。

20

[0 0 4 3]

したがって、基体がガラスである場合には、汚れにくく、透明性を長期間維持できるガラスとすることができる。また、基体がミラーである場合には、汚れにくく、反射率を長期間維持できるミラーとすることができる。

[0 0 4 4]

さらに、基体が釉薬を施した陶磁器製品である場合には、表面を常に清浄に保持できる陶磁器製品とすることができる。また、基体がハウロウ製品である場合には、表面を常に清浄に保持できるハウロウ製品とすることができる。

【図面の簡単な説明】

[0 0 4 5]

【図 1】ライムソーダガラスとニオブを含む反応が生じ、ライムソーダガラス表面に酸化ニオブ - ナトリウム化合物を含む光触媒薄膜が形成される様子を説明する図である。

【図 2】ソーダライムガラス上に形成されたニオブ酸化物薄膜の結晶状態を X 線回折によって分析した結果を表すチャートである。

【発明を実施するための最良の形態】

[0 0 4 6]

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

[実施例]

本発明を実施例に基づいて説明する。

[0 0 4 7]

(a) コーティング液の製造

ニオブ (V) エトキシド (Niobium(V)ethoxide) を、適量のトルエンにカテコールを混ぜたものに、ニオブ (V) エトキシドとカテコールのモル比が 2 : 5 となるように、滴下した。溶媒の総量はニオブ (V) エトキシドの濃度が 0 . 5 M となるように調整した。

[0 0 4 8]

その溶液の半分を蒸留した。蒸留時は蒸気温度が 1 0 0 になることを確認し、蒸留後残った混合液の揮発成分をロータリエバポレータの減圧下で蒸発させた。残った固形分は、さらに真空乾燥機を使い、真空下で 1 0 0 に加熱し、残りの揮発成分を完全に取除いた。乾燥は、理論値に近い量 (約 9 8 %) の固形物 (ニオブカテコレート) を得るまで続けた。

40

50

【0049】

本実施例では、ニオブ(V)エトキシド(50.0g, 0.157mol)、カテコール(43.3g, 0.393mol)、トルエン(320mL)の溶液から、56.0g, 98%の固形物(ニオブカテコレート)を得ることができた。

【0050】

得られた固形物(ニオブカテコレート)を、体積比1:4の割合でアセチルアセトンとトルエンを混合した混合液に溶解させ、ニオブの濃度が0.10M若しくは4wt.%となるように調整し、塗布液とした。

【0051】

(b) 薄膜の形成

得られた塗布液0.4mLを50×50×3mmのソーダ石灰ガラス基板(SLG)又はパイレックス(登録商標)ガラス基板(PYR)にスピンコート法(塗布時回転数750rpm)によってコーティングした。

【0052】

塗布液がコーティングされたコーティングガラス基板を、電気炉を用いて焼成し、ニオブ酸化物コーティングガラスを得た。焼成温度は、400, 450, 500, 550, 600とし、焼成時間は1時間(昇温10/min、自然冷却)で、大気中にて焼成を行った。

【0053】

焼成後、コーティングガラス基板上に良好な薄膜を得ることができた。

【0054】

(c) 製膜状態の確認(ニオブ酸化物)

このように形成されたニオブ酸化物コーティングガラスの全透過率、濁度及び色差を測定した。なお、全透過率と濁度は、日本電色工業(株)のNDH-500Wを使用し、JISK7136に基づき測定した。また、色差は日本電色工業(株)のSE-2000を使用し、JISZ8722に基づき測定した。その結果を下記表1に示す。

【0055】

【表1】

金属酸化物	基板	焼成温度(°C)	全透過率(%)	濁度(%)	色差(ΔE)
Nb ₂ O ₅	SLG	400	82.03	0.20	7.02
Nb ₂ O ₅	SLG	450	86.76	0.17	2.54
Nb ₂ O ₅	SLG	500	86.48	0.40	2.52
Nb ₂ O ₅	SLG	550	86.47	0.20	2.49
Nb ₂ O ₅	SLG	600	85.08	0.17	3.44
Nb ₂ O ₅	PYR	500	87.95	0.14	1.79
TiO ₂	SLG	500	86.42	0.16	1.98
TiO ₂	PYR	500	88.36	0.16	1.96

(d) 硝酸銀の光誘起還元反応試験(ニオブ酸化物)

実施例(b)において得られたニオブ酸化物コーティングガラスに対し、0.01M硝酸銀水溶液の水面下5mmで人工太陽光を1時間照射し、光触媒反応による金属銀の析出の有無により各サンプルの光触媒活性を比較評価した。結果を下記表2に示す。なお、銀の析出(反応の有無)は、目視により確認した。

【0056】

【表2】

10

20

30

40

50

金属 酸化物	基板	焼成温度 (°C)	銀析出*
Nb ₂ O ₅	S L G	400	×
Nb ₂ O ₅	S L G	450	×
Nb ₂ O ₅	S L G	500	○
Nb ₂ O ₅	S L G	550	○
Nb ₂ O ₅	S L G	600	△
Nb ₂ O ₅	P Y R	500	×
TiO ₂	S L G	500	×
TiO ₂	P Y R	500	○

※) ○：銀析出が明らかに認められる
 △：銀析出が若干認められる
 ×：銀析出が認められない

10

(e) 光誘起超親水性の確認 (ニオブ酸化物)

20

実施例 (b) において得られたニオブ酸化物コーティングガラスへのUV照射による水の接触角の変化を下記表3に示す。UV照射は、40WBLBランプを用い2.4mW/cm² (光の波長が365nmでの強度)の強度で行った。

【 0 0 5 7 】

【表3】

金属 酸化物	基板	焼成温度 (°C)	接触角 (°)						親水化*
			照射前	1 h	2 h	3 h	6 h	24 h	
Nb ₂ O ₅	S L G	400	36.9	30.1	26.4	26.5	23.9	20.9	△
Nb ₂ O ₅	S L G	450	31.4	18.7	15.9	12.9	11.7	15.1	△
Nb ₂ O ₅	S L G	500	32.7	3.7	3.3	4.2	2.3	4.2	○
Nb ₂ O ₅	S L G	550	27.3	2.1	2.5	4.4	3.0	4.7	○
Nb ₂ O ₅	S L G	600	29.0	7.0	5.8	6.5	5.7	5.8	△
Nb ₂ O ₅	P Y R	500	44.9	3.9	3.9	4.0	2.1	1.2	○
TiO ₂	S L G	500	40.3	17.1	9.3	7.7	5.2	14.2	△
TiO ₂	P Y R	500	50.2	3.9	4.1	3.5	1.3	1.9	○

※) ○：接触角5°以下まで超親水化する
 △：親水化する
 ×：親水化しない

30

40

(f) 結晶状態の確認 (ニオブ酸化物)

実施例 (b) において、ソーダ石灰ガラス上に形成されたニオブ酸化物薄膜の結晶状態をX線回折によって分析した。測定はブルカー・エイックスエス (株) の薄膜X線回折装置 (D8 DISCOVER) を用いて行った。結果を図2に示す。

【比較例】

(f) コーティング液 (チタン (IV) イソプロポキシド (TTIP) とカテコールの錯体) の製造

チタン (IV) イソプロポキシド (Titanium (IV) isopropoxide) を、適量のトルエンにカ

50

テコールを混ぜたものに、TTIPとカテコールのモル比が1：2となるように滴下した。溶媒の総量は、TTIPの濃度が0.5Mとなるように調整した。

【0058】

その後、溶液の半分を蒸留した。蒸留時は蒸気温度が100になることを確認し、蒸留後残った混合液の揮発成分をロータリエバポレータの減圧下で蒸発させた。残った固形分は、さらに真空乾燥機を使い、真空下で100に加熱し、残りの揮発成分を完全に除去した。乾燥は、理論値に近い量(約98%)の固形物(チタンカテコレート)を得るまで続けた。

【0059】

本比較例では、TTIP(42.6g, 0.150mol)、カテコール(33.0g, 0.300mol)、トルエン(300mL)の溶液から、38.8g, 98%の固形物(チタンカテコレート)を得ることができた。

10

【0060】

得られた固形物(チタンカテコレート)を、体積比1：4の割合でアセチルアセトンとトルエンを混合した混合液に溶解させ、チタンの濃度が0.10M若しくは3wt.%となるように調整し、塗布液とした。

【0061】

(g) 薄膜の形成

得られた塗布液0.4mLを50×50×3mmのソーダライムガラス基板(SLG)又はパイレックス(登録商標)ガラス基板(PYR)にスピコート法(塗布時回転数750rpm)によってコーティングした。

20

【0062】

塗布液がコーティングされたコーティングガラス基板を、電気炉を用いて焼成し、チタン酸化物コーティングガラスを得た。焼成温度は、500とし、焼成時間は1時間(昇温10/min、自然冷却)で、大気中にて焼成を行った。

【0063】

焼成後、コーティングガラス基板上に良好な薄膜を得ることができた。

【0064】

(h) 製膜状態の確認(チタン酸化物)

このように形成されたチタン酸化物コーティングガラスの全透過度、濁度及び色差を測定した。測定は、前述の実施例の(c)と同様に行った。その測定結果を前記表1に示す。

30

【0065】

(i) 硝酸銀の光誘導還元反応試験(チタン酸化物)

比較例(g)において得られたチタン酸化物コーティングガラスに対し、0.01M硝酸銀水溶液の水面下5mmで人工太陽光を1時間照射し、光触媒反応による金属銀の析出の有無により各サンプルの光触媒活性を比較評価した。結果を前記表2に示す。なお、銀の析出(反応の有無)は、目視により確認した。

【0066】

(j) 光誘起超親水性の確認(チタン酸化物)

比較例(g)において得られたチタン酸化物コーティングガラスへのUV照射による水の接触角の変化を前記表3に示す。UV照射は、40WBLBランプを用い2.4mW/cm²(光の波長が365nmでの強度)の強度で行った。

40

【0067】

[比較結果]

(比較結果1)

前記表2は、ナトリウムイオンを大量に含むソーダライムガラス(並ガラス)上に形成されたニオブ酸化物薄膜の光触媒活性を示している。比較対象として、ナトリウムイオン含有量の少ないパイレックス(登録商標)ガラス上のニオブ酸化物薄膜、並ガラス上のチタン酸化物薄膜及びパイレックス(登録商標)ガラス上のチタン酸化物薄膜の光触媒活性

50

を示している。表 2 からは、以下の 3 点が分かる。

【 0 0 6 8 】

(1) ニオブ酸化物薄膜 / 並ガラスの場合、5 0 0 以上において光触媒活性が発現しているが、特に 5 0 0 5 5 0 の焼成温度で光触媒活性が顕著に発現する。

【 0 0 6 9 】

(2) ニオブ酸化物薄膜 / パイレックス (登録商標) ガラスでは光触媒活性の発現が劣る。

【 0 0 7 0 】

(3) チタン酸化物薄膜の場合、パイレックス (登録商標) ガラスでは良好な光触活性を発現するが、並ガラスでは光触媒活性を発現しない。

10

【 0 0 7 1 】

すなわち、チタン酸化物薄膜ではナトリウムイオンが多く存在すると光触媒活性が失われるのに対し、ニオブ酸化物薄膜ではナトリウムイオンを取り込んだ方が優れた光触媒になるといえる。

【 0 0 7 2 】

低温 (4 5 0 以下) での焼成においては、ナトリウムの拡散量が少なく、製膜はできても光触媒活性が発現せず、5 0 0 以上の焼成において光触媒活性が表れるのに十分なナトリウムイオンが拡散してきたものと考えられる。

【 0 0 7 3 】

前記図 2 は、ソーダライムガラス上に形成されたニオブ酸化物薄膜の X 線回折像を示している。4 0 0 1 時間の焼成では、回折ピークは認められず、非晶質の状態であることが分かる。それに対し、4 5 0 以上の温度での焼成では、 NaNbO_3 に帰属される回折ピークが生じており、ニオブとナトリウムの複合酸化物が形成していることが分かる。特に 5 0 0 焼成や 5 5 0 焼成の膜ではピークが大きく観測されていることから、結晶化が進んで高い光触媒活性が発現したと考えられる。

20

【 0 0 7 4 】

(比較結果 2)

前記表 3 は、ニオブ酸化物薄膜及びチタン酸化物薄膜を並ガラス及びパイレックス (登録商標) ガラス上に形成した場合の光超親水性について比較したものである。表 3 からは、以下の 2 点が分かる。

30

【 0 0 7 5 】

(1) ニオブ酸化物薄膜では、4 0 0 以上において親水化の傾向を示すが、特に 5 0 0 ~ 5 5 0 の焼成温度において超親水性を顕著に示す。

【 0 0 7 6 】

(2) チタン酸化物薄膜の場合、パイレックス (登録商標) ガラスでは超親水性を示すが、並ガラスでは超親水性を示さない。

【 0 0 7 7 】

チタン酸化物薄膜では、比較結果 1 で示した光触媒活性と同様に超親水性においてもナトリウムイオンによる活性の障害が認められるが、ニオブ酸化物薄膜ではナトリウムイオンが存在しても超親水性が失われない。なお、6 0 0 焼成で若干親水性活性が悪い理由としては、他の結晶系に変化した可能性が考えられるが、現在のところ確証はない。

40

【 0 0 7 8 】

以上の結果より、ナトリウムイオンが拡散してくる基体に対して、ニオブ酸化物薄膜が有効な光セルフクリーニング用コーティングとして有効であるといえる。

【 0 0 7 9 】

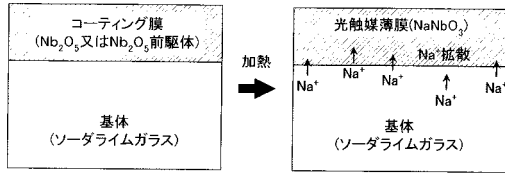
なお、本発明は前記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

【 0 0 8 0 】

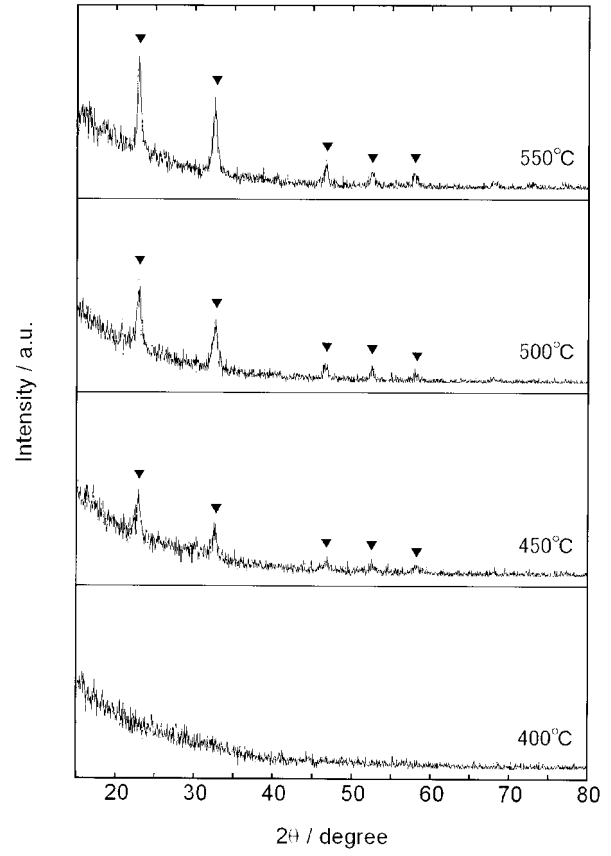
例えば、光触媒活性を最適にするために、ナトリウムなどのアルカリ金属成分を塗布液組成に加えてもよい。

50

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 勝又 靖博
愛知県名古屋市中村区名駅一丁目1番4号 東海旅客鉄道株式会社内
- (72)発明者 藤嶋 昭
愛知県名古屋市中村区名駅一丁目1番4号 東海旅客鉄道株式会社内

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開2003-260369(JP,A)
特開2001-303276(JP,A)
特開平10-273319(JP,A)
特開平07-168001(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74
B01D 53/86、53/94