

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年3月27日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号

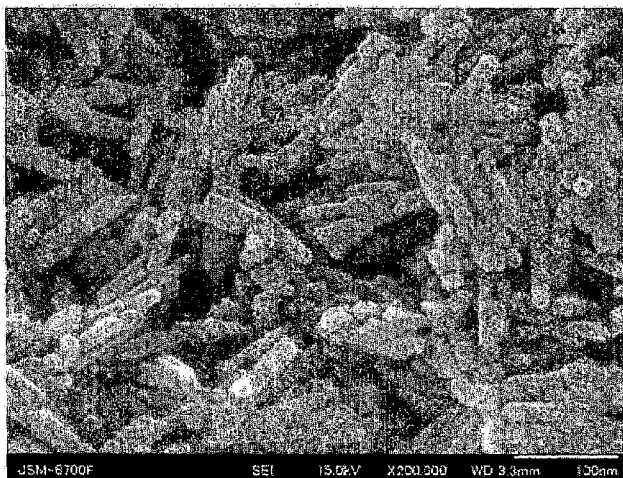
WO 2014/046020 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) C01G 23/053 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074777
- (22) 国際出願日: 2013年9月6日(06.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-206259 2012年9月19日(19.09.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 仁志(WATANABE, Hitoshi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 松岡 美緒(MATSUOKA, Mio); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤 幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号南森町共同ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND-LOADED TITANIUM OXIDE

(54) 発明の名称: 遷移金属化合物担持酸化チタン

[図4]



(57) Abstract: Provided is a transition metal compound-loaded titanium oxide that has excellent responsivity to visible light, and offers excellent photocatalytic capability. This transition metal compound-loaded titanium oxide has a transition metal compound loaded on crystalline titanium oxide, the transition metal compound-loaded titanium oxide being characterized by having an average minor axis of 50 nm or less and an average aspect ratio (major axis/minor axis) of 1.5 or more. Preferably, the crystalline titanium oxide is a rutile-type titanium oxide having crystal faces (110) and (111) and/or a rutile-type titanium oxide having crystal faces (110), (111), and (001).

(57) 要約: 可視光に対する応答性に優れ、優れた光触媒能を発揮する遷移金属化合物担持酸化チタンを提供する。本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンは、結晶性酸化チタンに遷移金属化合物が担持された遷移金属化合物担持酸化チタンであって、平均短径が50nm以下、平均アスペクト比(長径/短径)が1.5以上であることを特徴とする。前記結晶性酸化チタンとしては、結晶面(110)及び結晶面(111)を有するルチル型酸化チタン及び/又は結晶面

(110)、結晶面(111)及び結晶面(001)を有するルチル型酸化チタンが好ましい。

明 細 書

発明の名称： 遷移金属化合物担持酸化チタン

技術分野

[0001] 本発明は、酸化チタンに遷移金属化合物を担持して得られる遷移金属化合物担持酸化チタンに関する。前記遷移金属化合物担持酸化チタンは可視光に対する応答性に優れ、優れた光触媒能を発揮することができる。

背景技術

[0002] 遷移金属化合物担持酸化チタンは光触媒能を有し、可視光や紫外線等の光を照射することにより強い酸化力を発揮して、有害化学物質を水や二酸化炭素にまで分解することが可能であり、遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液を塗布又は混合することにより、被塗布体又は被混合物に抗菌、防かび、脱臭、大気浄化、水質浄化、及び防汚効果等を付与することができる。そして、遷移金属化合物担持酸化チタンにハロゲンイオン等のイオン性不純物が含まれる場合は紫外線及び可視光に対する応答性が低下することが知られている。

[0003] 遷移金属化合物担持酸化チタンは、下記工程を経て製造できることが知られている（特許文献1、2等参照）。

1. チタン化合物を水熱処理して酸化チタン懸濁液を得る酸化チタン製造工程
2. 酸化チタン懸濁液に遷移金属化合物を添加することにより遷移金属化合物担持酸化チタン懸濁液を得る遷移金属化合物担持工程
3. 遷移金属化合物担持酸化チタン懸濁液を全量濾過方式を使用した加圧若しくは減圧濾過や、遠心分離等の処理に付して固液分離することによりイオン性不純物の含有量を低減する精製工程

しかし、前記方法では、精製工程において固液分離により遷移金属化合物担持酸化チタンが圧密化されて高活性面の露出量が低下するため、十分な光触媒能を有する遷移金属化合物担持酸化チタンが得られないことが問題であ

った。更に、一旦圧密化された遷移金属化合物担持酸化チタンは、その後、粉碎処理等を施して再分散してもやはり満足できる光触媒能は得られなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10-158015号公報

特許文献2：特開昭62-235215号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、本発明の目的は、可視光に対する応答性に優れ、優れた光触媒能を発揮する遷移金属化合物担持酸化チタンを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ロッド状遷移金属化合物担持酸化チタンは、遠心分離等の固液分離処理に付されることにより一旦圧密化されると、その後、粉碎により再分散してもロッド状の結晶構造が切断され、下記1、2等の理由により可視光領域における光触媒能が著しく低下することを見いだした。

1. 遷移金属化合物担持酸化チタンの平均アスペクト比が小さくなり、球状により近い形状となるため、酸化反応場と還元反応場の分離性が低下し、逆反応や副反応の進行が避けられなくなる

2. ロッド状の結晶構造が切断されることにより遷移金属化合物が担持されていない酸化チタン片が生じ、その酸化チタン片は可視光応答性を発揮することができなくなる

[0007] そして、精製工程において、遠心分離等の固液分離処理に代えてクロスフロー濾過方式による膜濾過処理を採用すると、遷移金属化合物担持酸化チタンを圧密化することなく、ロッド状の結晶構造を維持した状態でイオン性不純物を効率よく取り除くことができ、イオン性不純物の含有量が極めて低く

、且つロッド状の遷移金属化合物担持酸化チタンが得られることを見いだした。更に、水熱処理時に反応系内を攪拌すると、平均短径が極めて小さく、平均アスペクト比が大きい遷移金属化合物担持酸化チタンが得られることを見いだした。そして、そのようにして得られた遷移金属化合物担持酸化チタンは可視光に対する応答性に優れ、優れた光触媒能を発揮することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0008] すなわち、本発明は、結晶性酸化チタンに遷移金属化合物が担持された遷移金属化合物担持酸化チタンであって、平均短径が50 nm以下、平均アスペクト比（長径／短径）が1.5以上である遷移金属化合物担持酸化チタンを提供する。

[0009] 前記結晶性酸化チタンとしては、結晶面（110）及び結晶面（111）を有するルチル型酸化チタン及び／又は結晶面（110）、結晶面（111）及び結晶面（001）を有するルチル型酸化チタンが好ましい。

[0010] 比表面積は10 m²/g以上であることが好ましい。

[0011] 本発明は、また、平均短径が50 nm以下、平均アスペクト比（長径／短径）が1.5以上である酸化チタンを提供する。

発明の効果

[0012] 本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンは平均短径が50 nm以下、且つ平均アスペクト比（長径／短径）が1.5以上である。そのため、可視光に対する応答性に優れ、太陽光や白熱灯、蛍光灯、LED等の通常の生活空間における光を吸収して、有害化学物質を水や二酸化炭素にまで分解することができる。すなわち、本発明の遷移金属化合物担持酸化チタン懸濁液はLED照明下用光触媒として好適に使用することができる。そして、抗菌防かび、脱臭、大気浄化、水浄化等さまざまに応用することができ、室内の壁紙や家具をはじめ家庭内や病院、学校等の公共施設内での環境浄化、家電製品の高機能化等、広範囲への応用が可能である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]クロスフロー方式による膜濾過の一例を示す概略図である。

[図2]クロスフロー方式による膜濾過における逆洗浄の一例を示す概略図である。

[図3]結晶面(110)(111)を有するロッド状ルチル型酸化チタン、及び結晶面(110)(111)(001)を有するロッド状ルチル型酸化チタンの斜視図である。

[図4]電界放出型走査電子顕微鏡を使用して撮影した、実施例2で得られた鉄化合物担持酸化チタンの写真(×200000、スケールバー:100nm)である。

発明を実施するための形態

[0014] [遷移金属化合物担持酸化チタン]

本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンは、結晶性酸化チタンに遷移金属化合物が担持され、平均短径が50nm以下、平均アスペクト比(長径/短径)が1.5以上であることを特徴とする。

[0015] 遷移金属化合物担持酸化チタンの平均短径は、50nm以下であり、好ましくは5~40nm、特に好ましくは5~30nm、最も好ましくは10~25nmである。平均短径が上記範囲を上回ると、酸化反応場と還元反応場の分離性が低下し、逆反応や副反応の進行が避けられなくなり、光触媒能が低下するため好ましくない。

[0016] また、遷移金属化合物担持酸化チタンの平均アスペクト比(長径/短径)は1.5以上であり、好ましくは1.5~100、より好ましくは1.5~50、特に好ましくは1.5~20、最も好ましくは2~15である。平均アスペクト比が上記範囲を下回ると、酸化反応場と還元反応場の分離性が低下し、逆反応や副反応の進行が避けられなくなり、光触媒能が低下するため好ましくない。

[0017] 尚、本発明において平均短径、及び平均アスペクト比は下記調整方法で得られたサンプルについて、下記測定方法で求めた値である。

<サンプル調製方法>

1. 少量（耳かきサイズのスパチュラで半分程度）の遷移金属化合物担持酸化チタンを9 mLのガラス製サンプル瓶に入れ、エタノールを7 mL入れ、超音波洗浄器にて超音波を5分間かけてエタノール中に分散させエタノール分散液を得る。

2. 得られたエタノール分散液をガラス製スポイドで1滴取り、SEM用試料台の上に落として自然乾燥させた後、30秒間白金蒸着を行う。

<測定方法>

電界放出型走査電子顕微鏡（商品名「FE-SEM JSM-6700F」、日本電子（株）製、加速電圧：15 kV、WD：約3 mm、倍率：20万倍）を使用して結晶粒子をランダムに観察し、代表的な3カ所を抽出し、抽出されたSEM写真全体の中で、見た目に極端に大きく又は小さくなく、平均的な大きさの粒子を中心に輪郭がはっきりしている粒子30個を抽出してOHPシートに写し、それらの粒子について、画像解析ソフトウェア（商品名「WinROOF Version 5.6」、三谷商事（株）製）を用いて各短径（最大長径に直交する幅）を求め、それらの値を平均して平均短径とした。また、同様の方法で平均長径（最大長径）を求め、これらの比（平均長径／平均短径）を平均アスペクト比とした。

[0018] 前記結晶性酸化チタンとしては、例えば、ルチル型、アナターゼ型、ブルックライト型酸化チタン等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、安定な結晶面が露出している点でルチル型又はアナターゼ型酸化チタン（より優れた光触媒能を発揮することができる点でルチル型酸化チタンが更に好ましく、特に好ましくは結晶面（110）及び結晶面（111）を有するルチル型酸化チタン及び／又は結晶面（110）、結晶面（111）及び結晶面（001）を有するルチル型酸化チタン）が好ましい。

[0019] 遷移金属化合物は、例えば、遷移金属イオン、遷移金属単体、遷移金属塩、遷移金属酸化物、遷移金属水酸化物、又は遷移金属錯体の状態で担持される。遷移金属化合物の担持量としては、例えば50 ppm以上、好ましくは100 ppm以上、更に好ましくは200 ppm以上、特に好ましくは300

0 ppm以上、最も好ましくは500 ppm以上である。遷移金属化合物の担持量の上限は、例えば5000 ppm程度、好ましくは3000 ppm、特に好ましくは2000 ppmである。遷移金属化合物の担持量が上記範囲を下回ると、可視光応答性が低下する傾向がある。一方、遷移金属化合物の担持量が上記範囲を上回ると、注入電子の逆電子移動等により励起電子が有効に作用せず、光触媒能が低下する傾向がある。

[0020] 前記遷移金属化合物は、結晶性酸化チタンの表面に面選択的に担持されることが、酸化反応と還元反応の反応場の分離性をより高めることができ、それにより励起電子とホールの再結合を抑制し、逆反応の進行を抑制することができ、光触媒活性を飛躍的に向上できる点で好ましく、特に、酸化反応面に選択的に遷移金属化合物が担持されていることが好ましい。

[0021] 尚、本発明において遷移金属化合物が「面選択的に」担持とは、遷移金属化合物の50%を超える量（好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上）が結晶性酸化チタンの2面以上の結晶面のうち、全ての面ではなく、特定の面（例えば、特定の1面又は2面等）に担持されていることをいう。尚、面選択率の上限は100%である。面選択性は、透過型電子顕微鏡（TEM）やエネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDX）を使用し、各結晶面上の遷移金属化合物由来のシグナルを確認することで判定することができる。

[0022] 遷移金属化合物としては、可視光領域に吸収スペクトルを有し、励起状態で伝導帯に電子を注入することができるものであればよいが、本発明においては、周期表第3～第11族元素化合物が好ましく、なかでも周期表第8～第11族元素化合物、特に好ましくは鉄化合物又は白金化合物、最も好ましくは三価の鉄化合物（Fe³⁺）である。三価の鉄化合物（Fe³⁺）は酸化チタンに吸着しやすく、二価の鉄化合物（Fe²⁺）は吸着しにくい特性を有するため、その特性を利用することにより容易に面選択的に担持することができるからである。

[0023] 前記遷移金属化合物担持酸化チタンの比表面積は、例えば10 m²/g以上

である。比表面積の下限は、好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積の上限は、例えば $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0024] 前記遷移金属化合物担持酸化チタンの比表面積は、例えば $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $50 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $60 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $70 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が上記範囲の遷移金属化合物担持酸化チタンは、高活性面の露出量が多くなるため、優れた光触媒能を発揮することができる。

[0025] 前記比表面積は、遷移金属化合物担持酸化チタンを 100°C （真空下）で 60 分間脱気して得られるサンプルについて、高速比表面積・細孔径分布測定装置（商品名「NOVA-1200」、Quantachrome Co 製）を使用して下記条件下でサンプルを換えて 2 回測定して得られた値の平均である。

[0026] <比表面積測定条件>

測定原理：定容法（ブランク補正型）

検出法：相対圧力（圧力トランスデューサによるサンプルセル内の吸着平衡圧力（ P ）と飽和蒸気圧（ P_0 ）の比）と吸着ガス量（圧力トランスデューサによる圧力検出とサーミスタによるマニホールド温度検出から理想気体での注入ガス量を計算）

吸着ガス：窒素ガス

セルサイズ：スモールペレットセル（セル容量： 1.8 cm^3 、ステム外径： 9 mm ）

測定項目： $P/P_0 = 0.1, 0.2, 0.3$ の吸着側 3 点

解析項目：BET 多点法による比表面積

[0027] 本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンは可視光応答性に優れ、光照射により優れた光触媒能を発揮して有害化学物質を水や二酸化炭素にまで分解することにより、抗菌、防かび、脱臭、大気浄化、水質浄化、防汚などさまざ

まな効果を発揮することができる。

- [0028] 例えば、上記遷移金属化合物担持酸化チタン（200mg）を使用してトルエンを酸化した際に生成するCO₂量は、例えば300ppm以上である。また、メタノールを酸化した際に生成するCO₂量は、例えば500ppm以上、好ましくは600ppm以上、さらに好ましくは700ppm以上、特に好ましくは750ppm以上である。

- [0029] 尚、前記トルエンを酸化した際に生成するCO₂量の測定方法は、下記の通りである。

遷移金属化合物担持酸化チタン200mgをガラス製皿に広げて反応容器（テドラーバッグ、材質：フッ化ビニル樹脂）の中に入れ、100ppmのトルエンガス125mLを反応容器内に吹き込む。トルエンガスの遷移金属化合物担持酸化チタンへの吸着が平衡に達した後、室温（25℃）で光照射（LED、光強度：2.5W/cm²、光の波長：455nm）を行い、光照射開始から24時間後のCO₂の生成量を測定する。

- [0030] また、前記メタノールを酸化した際に生成するCO₂量の測定方法は、下記の通りである。

遷移金属化合物担持酸化チタン200mgをガラス製皿に広げて反応容器（テドラーバッグ、材質：フッ化ビニル樹脂）の中に入れ、800ppmのメタノールガス125mLを反応容器内に吹き込む。メタノールガスの遷移金属化合物担持酸化チタンへの吸着が平衡に達した後、室温（25℃）で光照射（LED、光強度：2.5W/m²、光の波長：455nm）を行い、光照射開始から24時間後のCO₂の生成量を測定する。

- [0031] 本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンは、上記のように極めて優れた光応答性を発揮することができるため、すなわち紫外線域から可視光線域までの広い波長範囲の光に対する応答性を有するため、太陽光や白熱灯、蛍光灯、LED等の通常の生活空間における光を吸収して、高い触媒活性を発揮して有害化学物質を水や二酸化炭素にまで分解することにより、抗菌（細菌、放線菌、菌類、藻類などの殺菌・殺藻）、防かび、脱臭（例えば、アンモニ

ア、アミン類、メチルメルカプタン、硫化水素などの硫黄含有物質、酢酸、アルデヒド類、エチレンなどの悪臭ガスの脱臭）、大気浄化、水質浄化、防汚などさまざまな効果を発揮することができる。また、本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンは、必要に応じてバインダー、溶剤、分散剤、増粘剤、界面活性剤等を混合した状態で塗布又は混合することにより、被塗布体又は被混合物に前記効果を付与することができる。

[0032] 本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンの被塗布体、及び被混合物としては、例えば、建材、建物外装、建物内装、建築用塗料、壁、壁紙、床、窓枠、窓ガラス、結晶化ガラス、ガラス、網戸、雨樋、日射熱反射シート、郵便受け箱、構造部材、舗装材料、表示板、交通標識、道路標識反射板、ディスプレイパネル、ディスプレイフィルター、路面表示材、道路用化粧板、フェンス、門扉、トンネル用・道路用照明装置、遮音壁、ガードレール、トンネル内装、道路用ミラー、ビニールハウス天井内面、橋梁、橋梁の転落防止柵、自動車・列車・船の内外装及び塗装、車両用ホイール、鉄道車両の構体、車輛用部品、機械装置や物品の外装・防塵カバー・塗装、各種表示装置、広告塔、碍子、太陽光パネル、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、燃料電池、光ファイバー、車両用照明灯のカバー、漁網、ロープ、ホース、船底部材、防藻材、靴、カバン、ブラインド、カーテン、壁布、衝立、障子、プラスチック障子、襖、合成皮革、テーブルクロス、衣類、レインコート、文房具、本、ノート、紙、ダンボール、乗り物や家電などの各種プラスチックボディ、玩具、スポーツ用具、楽器、釣具、車内アクセサリ、プラスチック容器、カード類、テント、材木・柱・天井板・板壁などの建築用材、家具、プリント合板、内装用ボード、造花、観葉植物、人工植物、プール・風呂・河川・海・工場排水・生活排水・地下水・池・人工河川等の水処理用充填剤、鏡、洗面用ボウル、タイル、タイルの目地、浴槽、浴室部材、トイレ用床仕上げ材、院内感染防止用病院内部材、窯業系多機能材、釉薬、冷蔵庫内外壁、台、キッチンパネル、流し台、レンジ、加熱調理容器、換気装置、空調、熱交換器、各種フィルター、便器、繊維、不織布、マスク、衣類

、寝具、帽子、ヘルメット、玄関マット、絨毯、医療器具、食品、フォーク、ナイフ、スプーン、食器、包装材、食品用ラップ、食品保存容器、食器洗浄装置、浄水器、生ゴミ処理装置、メラミン化粧板、カーペット、照明装置、照明器具、照明灯、照明傘、ブラックライト、防汚塗料、フィルター、農業用ビニールフィルムなど各種フィルム・シート、超親水性フィルム、防草シート、電子部品、電気製品、電気機器、コロナ帯電器、プラズマ発生装置、オゾン発生装置、露光装置、加湿器、ハンドドライヤー、頭皮ケア装置、電気掃除機、電話機、携帯端末、携帯機器、タッチパネル表示器、有機ELデバイス・ディスプレイパネル、インクジェット記録装置、空気清浄機、冷凍機器、集塵器、装飾品、機械部品、磁気ディスク、ショーケース、計器用カバーガラス、カメラ、メガネ、カメラのレンズ、メガネのレンズ、コンタクトレンズ、ホワイティング剤、歯科・口腔用材料、歯牙漂白材、インプラント、口腔用器具、化粧品、シャンプー等を挙げることができる。

[0033] (遷移金属化合物担持酸化チタンの製造方法)

本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンは、例えば、下記工程を経て製造することができる。

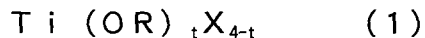
[0034] (結晶性酸化チタン製造工程)

結晶性酸化チタン製造工程は、チタン化合物から結晶性酸化チタンを得る工程である。結晶性酸化チタンの製造方法としては周知慣用の方法を採用することができる。例えばロッド状ルチル型酸化チタンは、チタン化合物を水性媒体（例えば、水又は水と水溶性有機溶媒との混合液）中で水熱処理〔例えば100～220℃、2～48時間（好ましくは2～15時間、特に好ましくは5～15時間）〕することにより合成することができる。また、水熱処理の際にハロゲン化物を添加及び／又は攪拌（例えば、攪拌所要動力 P_v 値：0.1～1500W/m³程度）すると、得られる粒子のサイズ及び表面積を調整することができるため好ましい。

[0035] 前記チタン化合物としては、3価のチタン化合物、4価のチタン化合物を挙げることができる。3価のチタン化合物としては、例えば、三塩化チタン

や三臭化チタンなどのトリハロゲン化チタン等を挙げることができる。本発明における3価のチタン化合物としては、安価且つ入手が容易な点で三塩化チタン (TiCl_3) が好ましい。

[0036] また、本発明における4価のチタン化合物は、例えば、下記式(1)で表される化合物等を挙げることができる。



(式中、Rは炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示す。tは0～3の整数を示す)

[0037] 式(1)中のRにおける炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の C_{1-4} 脂肪族炭化水素基等を挙げることができる。

[0038] 式(1)中のXにおけるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。

[0039] このような4価のチタン化合物としては、例えば、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン等を挙げることができる。本発明における4価のチタン化合物としては、安価且つ入手が容易な点で、テトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタン (TiCl_4) が好ましい。

[0040] 水熱処理により得られたロッド状ルチル型酸化チタンは、周知慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーや、これらを組み合わせた方法により精製することができる。本発明においては、なかでも、下記クロスフロー方式により膜濾過することが、酸化チタンの結晶構造を維持しつつ、イオン性不純物の含有量を低減することが

でき、粉碎処理等を施す必要がなくそのまま遷移金属化合物担持工程に付すことができ、遷移金属化合物を高担持することができる酸化チタンが得られる点で好ましい。

[0041] 上記方法により得られる結晶性酸化チタンの平均短径は50 nm以下であり、好ましくは5～40 nm、特に好ましくは5～30 nm、最も好ましくは10～25 nmである。

[0042] また、上記方法により得られる結晶性酸化チタンの平均アスペクト比（長径／短径）は1.5以上であり、好ましくは1.5～100、より好ましくは1.5～50、特に好ましくは1.5～20、最も好ましくは2～15である。

[0043] 更に、上記方法により得られる結晶性酸化チタンの比表面積は、例えば10 m²/g以上である。比表面積の下限は、好ましくは30 m²/g、より好ましくは50 m²/g、特に好ましくは60 m²/g、最も好ましくは70 m²/gである。比表面積の上限は、例えば200 m²/g、好ましくは150 m²/g、特に好ましくは100 m²/gである。

[0044] （遷移金属化合物担持工程）

遷移金属化合物担持工程は、上記工程を経て得られた結晶性酸化チタンに遷移金属化合物を担持して遷移金属化合物担持酸化チタンを得る工程である。遷移金属化合物の担持は、例えば結晶性酸化チタンに遷移金属化合物を含む溶液を添加して含浸させることにより行うことができる。例えば、遷移金属化合物として三価の鉄化合物（Fe³⁺）を担持した遷移金属化合物担持酸化チタンは、結晶性酸化チタンの懸濁液に硝酸鉄（III）、硫酸鉄（III）、塩化鉄（III）等を含む溶液を添加して含浸させることにより得られる。

[0045] 遷移金属化合物を含む溶液の濃度は、例えば0.1～40重量％程度、好ましくは1～40重量％である。また、含浸時間としては、例えば1分から24時間程度、好ましくは5分から10時間である。

[0046] 本発明においては、遷移金属化合物を含浸する際に励起光を照射することが、大掛かりな設備などを要することなく容易に、且つ効率よく、結晶性酸

化チタンの特定面に選択的に遷移金属化合物を担持することができる点で好ましい。励起光を照射すると、結晶性酸化チタンの価電子帯の電子が伝導帯に励起し、価電子帯にホール、伝導帯に励起電子が生成し、これらは粒子表面へ拡散し、各結晶面の特性に従って励起電子とホールとが分離されて酸化反応面と還元反応面とを形成する。この状態で遷移金属化合物として、例えば三価の鉄化合物の含浸を行うと、三価の鉄化合物 (Fe^{3+}) は酸化反応面には吸着するが、還元反応面では三価の鉄化合物 (Fe^{3+}) は二価の鉄化合物 (Fe^{2+}) に還元され、二価の鉄化合物 (Fe^{2+}) は吸着しにくい特性を有するため、溶液中に溶出し、結果として酸化反応面に選択的に鉄化合物 (Fe^{3+}) が担持された鉄化合物担持酸化チタンを得ることができる。

[0047] 励起光とはバンドギャップエネルギー以上のエネルギーを有する光（例えば、紫外線）である。励起光照射手段としては、例えば、中・高圧水銀灯、UVレーザー、UV-LED、ブラックライト等の紫外線を効率よく発生させる光源を有する紫外線露光装置等を使用することができる。励起光の照射量としては、例えば $0.1 \sim 300 \text{ mW/cm}^2$ 程度、好ましくは $0.5 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ である。

[0048] さらに、本発明においては、含浸の際に犠牲剤を添加することが好ましい。犠牲剤を添加することにより、結晶性酸化チタンの特定の結晶面に高い選択率で遷移金属化合物を担持することができる。犠牲剤としては、それ自体が電子を放出しやすい有機化合物を使用することが好ましく、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール；酢酸等のカルボン酸；エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、トリエタノールアミン (TEA) 等のアミン等を挙げることができる。

[0049] 犠牲剤の添加量は適宜調整することができ、例えば、結晶性酸化チタンの懸濁液の $0.5 \sim 20.0$ 重量%程度、好ましくは $1.0 \sim 5.0$ 重量%程度である。犠牲剤は過剰量を使用してもよい。

[0050] 上記遷移金属化合物担持工程後は精製処理を施すことが好ましい。本発明においてはクロスフロー方式により膜濾過する処理を施すことが、遷移金属

化合物担持酸化チタンを圧密化することなく、ロッド状の結晶構造を維持した状態でイオン性不純物を効率よく取り除くことができ、イオン性不純物の含有量が極めて低く、且つロッド状の遷移金属化合物担持酸化チタンが得られる点で好ましい。

[0051] (クロスフロー方式による膜濾過)

前記クロスフロー方式による膜濾過とは、濾過膜面に平行に被処理水を流し、濾滓の沈着による濾過膜汚染を防ぎながら被処理水の一部を、被処理水の流れの側方で濾過する方法である。上記酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液をクロスフロー方式による膜濾過に付すことにより、濾過膜表面に圧密化された濾滓を形成することなくイオン性不純物を効率よく取り除くことができ、酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの結晶構造を維持しつつ、イオン性不純物の含有量を極めて低く低減することができる。

[0052] クロスフロー方式による膜濾過に付す酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液の濃度は、例えば0.1～40重量%程度（好ましくは0.1～30重量%）である。酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液の濃度が上記範囲を外れると、イオン性不純物の除去効率が低下する傾向がある。また、酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液の濃度が上記範囲を上回る場合は、粘度が高くなりすぎ、ファウリング（目詰まり）し易くなる。

[0053] 酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液をクロスフロー方式による膜濾過に付すと、イオン性不純物が透過液と共に分離除去され、濃縮された酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液が得られる。

[0054] 濃縮倍率は1～400倍程度（なかでも1～20倍、特に1～10倍）に調整することが好ましい。濃縮倍率が上記範囲を上回ると、膜面への付着物質の堆積抑制が困難となり、酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの圧密化を防止することが困難となる傾向がある。また、膜面への付着物質

の堆積により濾過膜にファウリング（目詰まり）が発生することにより、膜寿命が低下し易くなり、逆洗浄を頻繁に行う必要が生じたり、濾過処理が運転不能となる場合が生じる等、濾過速度が低下し易くなる傾向もある。一方、濃縮倍率が上記範囲を下回ると、イオン性不純物の分離効率が低下し、洗浄水の使用量が増加する傾向がある。

[0055] 前記濃縮倍率は、例えば、濾過圧力、酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液の膜面線速（クロスフロー速度）等をコントロールすることにより調整することができる。濾過圧力は、例えば0.001～5.0 MPa程度、好ましくは0.005～3 MPa、特に好ましくは0.01～2.0 MPaである。

[0056] また、酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液を含む供給液の膜面線速は大きいほど膜面への付着物質の堆積が抑制され、高い濾過流速（フラックス）が得られる。膜面線速（クロスフロー速度）は、例えば0.02 m/s以上、3 m/s未満、好ましくは0.05 m/s以上、1.5 m/s未満である。

[0057] クロスフロー方式による膜濾過を経て濃縮された酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液は、水を加えて酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液の濃度が上記範囲となるように希釈し、再びクロスフロー方式により膜濾過する操作を繰り返すことが好ましい。それにより、ファウリング（目詰まり）等による濾過膜の負荷を軽減し、濾過膜の寿命を向上させつつイオン性不純物の含有量を極めて低く低減することができる。

[0058] 図1は、酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液のクロスフロー方式による膜濾過の一例（循環型膜濾過方式）を示す概略図である。仕込みタンクに仕込まれた酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液を含む供給液は、クロスフロー濾過方式で膜濾過され、濃縮された酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液（濃縮液）が得られる。濃縮された酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液は、再

度、仕込みタンクへ循環し、希釈用の水（希釈用水）で希釈され、クロスフロー濾過方式で膜濾過される。

[0059] クロスフロー方式による膜濾過に使用する濾過膜としては、例えば、限外濾過膜、精密濾過膜、ナノフィルター、逆浸透膜等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、分離性能に優れる点で限外濾過膜を使用することが好ましい。

[0060] 限外濾過膜としては、平均細孔径が1～20 nm程度（好ましくは、1～10 nm）であり、分子量1000～300000程度（好ましくは、1000～50000）、平均粒子径が1～10 nm程度の物質を分離することができるものを使用することが好ましい。

[0061] 限外濾過膜の膜形状としては、例えば、中空糸型濾過膜、チューブラー膜、スパイラル膜、平膜等の何れであっても良いが、逆洗浄が比較的容易に行える点から、中空糸型濾過膜、又はチューブラー膜を使用することが好ましい。

[0062] 中空糸型濾過膜における中空糸膜の内径は、汚染物質の閉塞の防止、膜モジュールへの中空糸充填率の向上という観点から、0.1～2.0 mm程度（好ましくは、0.5～1.5 mm）である。

[0063] 濾過膜の材質としては、例えば、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリアクリロニトリル、芳香族ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セラミックなどの一般的な材質を挙げることができる。本発明においては、なかでも、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリアクリロニトリル、芳香族ポリアミドが好ましい。

[0064] 中空糸型濾過膜を使用する場合、酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液を流す方法（濾過方式）としては、内側（中空糸膜の内側）に酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液を含む供給液を流し、外側（中空糸膜の外側）に向けて透過水が流れる方式（内圧濾過方式）

と、その逆に外側に酸化チタン又は遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液を含む供給液を流し、内側に向けて透過水が流れる方式（外圧濾過方式）が挙げられる。本発明においては、なかでも、膜面流速を高く維持できる点で内圧濾過方式が好ましい。

[0065] クロスフロー方式による膜濾過においては、濾過膜面への付着物質の堆積を防止して濾過膜への負担を軽減し、長期間膜濾過運転を行うため、濾過膜に対し洗浄水により間欠的な逆洗浄を施すことが好ましい。逆洗浄は圧力及び流速を制御しつつ予め定められた周期で行うことが好ましい。

[0066] 逆洗浄の圧力としては、例えば0.01～3.0 MPa程度であり、好ましくは0.01～2.0 MPa、特に好ましくは0.01～1.0 MPa、最も好ましくは0.01～0.5 MPa、さらに好ましくは0.05～0.5 MPaである。また、逆洗浄の流速としては、例えば0.01～10 kg/mim程度、好ましくは0.05～5 kg/mim、特に好ましくは0.1～5 kg/mim [或いは、例えば $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ m/sec}$ 程度、好ましくは $8 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-5} \text{ m/sec}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-5} \text{ m/sec}$]である。逆洗浄の頻度としては、例えば0.5～3時間に1回程度行うことが好ましい。逆洗浄の時間は0.5～10分程度が好ましい。

[0067] なお、逆洗浄に用いる洗浄水としては、水（例えば、精製水、蒸留水、純水、イオン交換水等）を使用することが好ましい。また、逆洗浄により膜通過した洗浄水は、濃縮された遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液の希釈用の水として再利用することが好ましい（図2参照）。

[0068] 酸化チタンの懸濁液を濾過する場合、クロスフロー方式による膜濾過は、透過液のpHが1以上（好ましくは1～7、特に好ましくは2～6、最も好ましくは2～5.5）となるまで繰り返し行うことが好ましい。クロスフロー方式による膜濾過を透過液のpHが上記範囲となる前に終了すると、イオン性不純物（特に、水素イオン、塩素イオン、チタンイオン）の除去が不十分となり、遷移金属化合物の担持が困難となる場合がある。

[0069] また、遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液を濾過する場合、クロスフロー方式による膜濾過は、透過液の電気伝導度が $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下（例えば $0.5\sim 300\mu\text{S}/\text{cm}$ 、好ましくは $0.5\sim 250\mu\text{S}/\text{cm}$ 、特に好ましくは $1\sim 200\mu\text{S}/\text{cm}$ ）となるまで繰り返し行うことが好ましい。クロスフロー方式による膜濾過を透過液の電気伝導度が上記範囲となる前に終了すると、イオン性不純物（特に、鉄イオン、塩素イオン）の除去が不十分となる場合がある。

[0070] クロスフロー方式により膜濾過して得られた遷移金属化合物担持酸化チタンの懸濁液は、その後、乾燥（例えば、F. V. 下（ 1.3kPa [A]）以下）、 60°C で15時間程度、又は常圧（大気圧）下、 105°C で1時間程度）することにより遷移金属化合物担持酸化チタンが得られる。

実施例

[0071] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0072] 実施例 1

（結晶性酸化チタンの調製）

室温（ 25°C ）にて、四塩化チタン水溶液（Ti濃度： $16.5\text{重量}\%\pm 0.5\text{重量}\%$ 、塩素イオン濃度： $31\text{重量}\%\pm 2\text{重量}\%$ 、東邦チタニウム（株）製）をTi濃度が $5.6\text{重量}\%$ になるように純水で希釈した。希釈後の四塩化チタン水溶液 5650g を容量 10L のタンタルライニングのオートクレーブに入れ密閉した。熱媒を用い、2時間かけて上記オートクレーブ内温度を 140°C まで昇温した。その後、攪拌所要動力（ P_v 値） $1360\text{W}/\text{m}^3$ で攪拌しつつ、温度： 140°C 、圧力：その温度における蒸気圧の条件下で5時間保持した後、熱媒を冷却することによりオートクレーブを 40°C 以下まで冷却した。その後、更に、温度： 140°C 、圧力：その温度における蒸気圧の条件下で5時間保持した後、熱媒を冷却することによりオートクレーブを冷却した。オートクレーブ内温度が 40°C 以下になったことを確認して、粗酸化チタン懸濁液（1） 5650g を取り出した。

[0073] (クロスフロー方式による膜濾過処理 (1))

得られた粗酸化チタン懸濁液 (1) を純水で 3 倍に希釈して、中空糸型限外濾過膜 (商品名「FS03-FC-FUS03C1」、材質: PES、公称分画分子量: 3 万、ダイセン・メンブレン・システムズ (株) 製) を用い、室温 (25℃)、濾過圧力 0.02 MPa にて、透過液量と同量の純水を加えながらクロスフロー方式による濾過処理を行った。濾過処理を経て得られた濃縮液は再度仕込みタンクに循環し、透過液の pH が 4.0 になるまで繰り返し濾過処理に付した。尚、pH は pH 試験紙を使用して測定した。この間、1 時間に 1 回の割合で 0.1 MPa の圧力、2 kg/min の流速で 1 分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。その後、純水の仕込みを停止し、酸化チタン濃度を濃縮させて酸化チタン懸濁液 (1-1) を得た。酸化チタン懸濁液 (1-1) を常圧下、105℃で 1 時間乾燥したところ、結晶面 (110) 及び結晶面 (111) を有するロッド状ルチル型酸化チタンと、結晶面 (110)、結晶面 (111) 及び結晶面 (001) を有するロッド状ルチル型酸化チタンの混合物である酸化チタン (1) (比表面積: 77 m²/g、平均アスペクト比: 6、平均短径: 18 nm) 525 g を得た (図 3 参照)。得られた酸化チタン (1) の下記紫外線によるトルエン酸化法で評価した光触媒能は 625 ppm (分解率: 94%) であった。

[0074] (鉄化合物担持処理)

上記で得られた酸化チタン懸濁液 (1-1) に塩化鉄水溶液 (35 重量%) 7.5 g を添加し、室温 (25℃) にて 30 分攪拌した。その後、メタノール 95 g (酸化チタン懸濁液の 1.7 重量%) を添加し、100W の高圧水銀ランプを用いて紫外線 (UV) を 3 時間照射して (UV 照射量: 5 mW/cm²)、粗鉄化合物担持酸化チタン懸濁液 (1) を得た。

[0075] (クロスフロー方式による膜濾過処理 (2))

粗鉄化合物担持酸化チタン懸濁液 (1) を純水で 3 倍に希釈して、中空糸型限外濾過膜 (商品名「FS03-FC-FUS03C1」、材質: PES

、公称分画分子量：3万、ダイセン・メンブレン・システムズ（株）製）を用い、室温（25℃）、濾過圧力0.02MPaにて、透過液量と同量の純水を加えながらクロスフロー方式による濾過処理を行った。濾過処理を経て得られた濃縮液は再度仕込みタンクに循環し、透過液の電気伝導度が200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで繰り返し濾過処理に付した。この間、1時間に1回の割合で0.1MPaの圧力、2kg/minの流速で1分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。その後、純水の仕込みを停止し、鉄化合物担持酸化チタン濃度を濃縮させて、鉄化合物担持酸化チタン懸濁液（1-1）を得た。この間、1時間に1回の割合で0.1MPaの圧力、2kg/minの流速で1分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。

[0076] その後、常圧下、105℃で1時間乾燥して、鉄化合物担持酸化チタン（1）（比表面積：77 m^2/g 、平均アスペクト比：6、平均短径：18 nm）を得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン（1）の鉄化合物の含有量は800 ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は734 ppmであった。更に、得られた鉄化合物担持酸化チタン（1）は、結晶面（110）及び結晶面（111）を有し、前記結晶面（111）にのみ鉄化合物が担持されたロッド状ルチル型酸化チタンと、結晶面（110）、結晶面（111）及び結晶面（001）を有し、前記結晶面（001）及び結晶面（111）に鉄化合物が担持されたロッド状ルチル型酸化チタンの混合物であった。

[0077] 実施例2

（結晶性酸化チタンの調製）

室温（25℃）にて、四塩化チタン水溶液（Ti濃度：16.5重量%±0.5重量%、塩素イオン濃度：31重量%±2重量%、東邦チタニウム（株）製）をTi濃度が5.6重量%になるように純水で希釈した。希釈後の四塩化チタン水溶液5650gを容量10Lのタンタルライニングのオートクレーブに入れ密閉した。熱媒を用い、2時間かけて上記オートクレーブ内

温度を140℃まで昇温した。その後、攪拌所要動力（P_v値）220W/m³で攪拌しつつ、温度：140℃、圧力：その温度における蒸気圧の条件下で10時間保持した後、熱媒を冷却することによりオートクレーブを冷却した。オートクレーブ内温度が40℃以下になったことを確認して、粗酸化チタン懸濁液（2）5650gを取り出した。

[0078] （クロスフロー方式による膜濾過処理（1））

得られた粗酸化チタン懸濁液（2）を純水で3倍に希釈して、中空糸型限外濾過膜（商品名「FS03-FC-FUS03C1」、材質：PES、公称分画分子量：3万、ダイセン・メンブレン・システムズ（株）製）を用い、室温（25℃）、濾過圧力0.02MPaにて、透過液量と同量の純水を加えながらクロスフロー方式による濾過処理を行った。濾過処理を経て得られた濃縮液は再度仕込みタンクに循環し、透過液のpHが4.0になるまで繰り返し濾過処理に付した。この間、1時間に1回の割合で0.1MPaの圧力、2kg/minの流速で1分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。その後、純水の仕込みを停止し、酸化チタン濃度を濃縮させて酸化チタン懸濁液（2-1）を得た。酸化チタン懸濁液（2-1）を常圧下、105℃で1時間乾燥したところ、結晶面（110）及び結晶面（111）を有するロッド状ルチル型酸化チタンと、結晶面（110）、結晶面（111）及び結晶面（001）を有するロッド状ルチル型酸化チタンの混合物である酸化チタン（2）533gを得た。得られた酸化チタン（2）の下記紫外線によるトルエン酸化法により評価した光触媒能は647ppm（分解率：95%）であった。

[0079] （鉄化合物担持処理）

上記で得られた酸化チタン懸濁液（2-1）に塩化鉄水溶液（35重量%）7.5gを添加し、室温（25℃）にて30分攪拌した。その後、メタノール95g（酸化チタン懸濁液の1.7重量%）を添加し、100Wの高圧水銀ランプを用いて紫外線（UV）を3時間照射して（UV照射量：5mW/cm²）、粗鉄化合物担持酸化チタン懸濁液（2）を得た。

[0080] (クロスフロー方式による膜濾過処理 (2))

粗鉄化合物担持酸化チタン懸濁液 (2) を純水で 2 倍に希釈して、中空糸型限外濾過膜 (商品名「FS03-FC-FUS03C1」、材質: PES、公称分画分子量: 3 万、ダイセン・メンブレン・システムズ (株) 製) を用い、室温 (25℃)、濾過圧力 0.02 MPa にて、透過液量と同量の純水を加えながらクロスフロー方式による濾過処理を行った。濾過処理を経て得られた濃縮液は再度仕込みタンクに循環し、透過液の電気伝導度が 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで繰り返し濾過処理に付した。この間、1 時間に 1 回の割合で 0.1 MPa の圧力、2 kg/min の流速で 1 分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。その後、純水の仕込みを停止し、鉄化合物担持酸化チタン濃度を濃縮させて鉄化合物担持酸化チタン懸濁液 (2-1) を得た。この間、1 時間に 1 回の割合で 0.1 MPa の圧力、2 kg/min の流速で 1 分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。

[0081] その後、常圧下、105℃で 1 時間乾燥して、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン (2) (比表面積: 78 m^2/g 、平均アスペクト比: 3、平均短径: 17 nm) 530 g を得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン (2) の鉄化合物の含有量は 830 ppm であった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は 775 ppm であった。更に、得られた鉄化合物担持酸化チタン (2) は、結晶面 (110) 及び結晶面 (111) を有し、前記結晶面 (111) にのみ鉄化合物が担持されたロッド状ルチル型酸化チタンと、結晶面 (110)、結晶面 (111) 及び結晶面 (001) を有し、前記結晶面 (001) 及び結晶面 (111) に鉄化合物が担持されたロッド状ルチル型酸化チタンの混合物であった (図 4)。

[0082] 実施例 3

上記 (クロスフロー方式による濾過処理 (2)) において、透過液の電気伝導度が 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで繰り返した以外は実施例 2 と同様にして、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン (3) (比表面積: 78.5 m^2/g 、

平均アスペクト比：3、平均短径：16 nm) 530 gを得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン(3)の鉄化合物の含有量は890 ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は795 ppmであった。

[0083] 実施例4

上記(クロスフロー方式による濾過処理(2))において、透過液の電気伝導度が100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで繰り返した以外は実施例2と同様にし、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン(4)(比表面積：79 m^2/g 、平均アスペクト比：3、平均短径：15 nm) 530 gを得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン(4)の鉄化合物の含有量は950 ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は800 ppmであった。

[0084] 実施例5

上記(クロスフロー方式による濾過処理(2))において、透過液の電気伝導度が50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで繰り返した以外は実施例2と同様にし、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン(5)(比表面積：80 m^2/g 、平均アスペクト比：3、平均短径：14 nm) 530 gを得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン(5)の鉄化合物の含有量は1200 ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は800 ppmであった。

[0085] 実施例6

上記(鉄化合物担持処理)において、塩化鉄水溶液(35重量%)の使用量を7.5 gから6.5 gに変更した以外は実施例2と同様にし、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン(6)(比表面積：76 m^2/g 、平均アスペクト比：3、平均短径：17 nm) 530 gを得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン(6)の鉄化合物の含有量は700 ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は780 ppmであった。

[0086] 実施例 7

上記（鉄化合物担持処理）において、塩化鉄水溶液（35重量%）の使用量を7.5gから15.0gに変更した以外は実施例2と同様にして、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン（7）（比表面積： $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均アスペクト比：3、平均短径：16nm）530gを得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン（7）の鉄化合物の含有量は2000ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は753ppmであった。

[0087] 実施例 8

上記（結晶性酸化チタンの調製）において、反応温度（オートクレーブ内温度）を140℃から120℃に変更した以外は実施例2と同様にして、粗酸化チタン懸濁液（8）を得、得られた粗酸化チタン懸濁液（8）について、実施例2と同様に上記（クロスフロー方式による膜濾過処理（1））を施したところ、酸化チタン懸濁液（8-1）を得、結晶面（110）及び結晶面（111）を有するロッド状ルチル型酸化チタンと、結晶面（110）、結晶面（111）及び結晶面（001）を有するロッド状ルチル型酸化チタンの混合物である酸化チタン（8）530gを得た。得られた酸化チタン（8）の下記紫外線によるトルエン酸化法により評価した光触媒能は600ppm（CO₂発生率：90%）であった。

[0088] その後、実施例2と同様に（鉄化合物担持処理）、（クロスフロー方式による膜濾過処理（2））を施して、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン（8）（比表面積： $85\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均アスペクト比：2、平均短径：10nm）を得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン（8）の鉄化合物の含有量は780ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は691ppmであった。

[0089] 実施例 9

上記（結晶性酸化チタンの調製）において、反応温度（オートクレーブ内温度）を140℃から160℃に変更した以外は実施例2と同様にして、粗

酸化チタン懸濁液（９）を得、得られた粗酸化チタン懸濁液（９）について、実施例２と同様に上記（クロスフロー方式による膜濾過処理（１））を施したところ、酸化チタン懸濁液（９-１）を得、結晶面（１１０）及び結晶面（１１１）を有するロッド状ルチル型酸化チタンと、結晶面（１１０）、結晶面（１１１）及び結晶面（００１）を有するロッド状ルチル型酸化チタンの混合物である酸化チタン（９）５３０ｇを得た。得られた酸化チタン（９）の下記紫外線によるトルエン酸化法により評価した光触媒能は６４５ppm（分解率：９５％）であった。

[0090] その後、実施例２と同様に（鉄化合物担持処理）、（クロスフロー方式による膜濾過処理（２））を施して、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン（９）（比表面積：５５m²/g、平均アスペクト比：１２、平均短径：２５nm）を得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン（９）の鉄化合物の含有量は８２０ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は７２７ppmであった。

[0091] 実施例１０

（結晶性酸化チタンの調製）

室温（２５℃）にて、四塩化チタン水溶液（Ti濃度：１６．５重量％±０．５重量％、塩素イオン濃度：３１重量％±２重量％、東邦チタニウム（株）製）をTi濃度が５．６重量％になるように純水で希釈した。希釈後の四塩化チタン水溶液５６５０ｇを容量１０Ｌのタンタルライニングのオートクレープに入れ密閉した。熱媒を用い、２時間かけて上記オートクレープ内温度を１４０℃まで昇温した。その後、攪拌所要動力（Pv値）１３W/m³で攪拌しつつ、温度：１４０℃、圧力：その温度における蒸気圧の条件下で１０時間保持した後、熱媒を冷却することによりオートクレープを冷却した。オートクレープ内温度が４０℃以下になったことを確認して、粗酸化チタン懸濁液（１０）５６５０ｇを取り出した。

[0092] （クロスフロー方式による膜濾過処理（１））

得られた粗酸化チタン懸濁液（１０）を純水で希釈することなく、中空糸

型限外濾過膜（商品名「FS03-FC-FUS03C1」、材質：PES、公称分画分子量：3万、ダイセン・メンブレン・システムズ（株）製）を用い、室温（25℃）、濾過圧力0.02MPaにて、透過液量と同量の純水を加えながらクロスフロー方式による濾過処理を行った。濾過処理を経て得られた濃縮液は再度仕込みタンクに循環し、透過液のpHが4.0になるまで繰り返し濾過処理に付した。この間、1時間に1回の割合で0.1MPaの圧力、2kg/minの流速で1分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。これにより、酸化チタン懸濁液（10-1）5650gを得た。酸化チタン懸濁液（10-1）を常圧下、105℃で1時間乾燥したところ、結晶面（110）及び結晶面（111）を有するロッド状ルチル型酸化チタンと、結晶面（110）、結晶面（111）及び結晶面（001）を有するロッド状ルチル型酸化チタンの混合物である酸化チタン（10）を得た。得られた酸化チタン（10）の下記紫外線によるトルエン酸化法により評価した光触媒能は647ppm（分解率：95%）であった。

[0093] （鉄化合物担持処理）

上記で得られた酸化チタン懸濁液（10-1）に塩化鉄水溶液（35重量%）7.5gを添加し、室温（25℃）にて30分撹拌した。その後、メタノール95g（酸化チタン懸濁液の1.7重量%）を添加し、100Wの高圧水銀ランプを用いて紫外線（UV）を3時間照射して（UV照射量：5mW/cm²）、粗鉄化合物担持酸化チタン懸濁液（10）を得た。

[0094] （クロスフロー方式による膜濾過処理（2））

粗鉄化合物担持酸化チタン懸濁液（10）を純水で希釈することなく、中空糸型限外濾過膜（商品名「FS03-FC-FUS03C1」、材質：PES、公称分画分子量：3万、ダイセン・メンブレン・システムズ（株）製）を用い、室温（25℃）、濾過圧力0.02MPaにて、透過液量と同量の純水を加えながらクロスフロー方式による濾過処理を行った。濾過処理を経て得られた濃縮液は再度仕込みタンクに循環し、透過液の電気伝導度が2

00 μS/cmになるまで繰り返し濾過処理に付した。この間、1時間に1回の割合で0.1 MPaの圧力、2 kg/minの流速で1分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。これにより、鉄化合物担持酸化チタン懸濁液(10-1)を得た。

[0095] その後、常圧下、105℃で1時間乾燥して、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン(10)(比表面積:76 m²/g、平均アスペクト比:5、平均短径:16 nm)530 gを得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン(10)の鉄化合物の含有量は820 ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は778 ppmであった。

[0096] 実施例11

(結晶性酸化チタンの調製)

室温(25℃)にて、四塩化チタン水溶液(Ti濃度:16.5重量%±0.5重量%、塩素イオン濃度:31重量%±2重量%、東邦チタニウム(株)製)をTi濃度が5.6重量%になるように純水で希釈した。希釈後の四塩化チタン水溶液560 gを容量1 Lのタンタルライニングのオートクレーブに入れ密閉した。熱媒を用い、2時間かけて上記オートクレーブ内温度を140℃まで昇温した。その後、攪拌所要動力(Pv値)13 W/m³で攪拌しつつ、温度:140℃、圧力:その温度における蒸気圧の条件下で10時間保持した後、熱媒を冷却することによりオートクレーブを冷却した。オートクレーブ内温度が40℃以下になったことを確認して、粗酸化チタン懸濁液(11)560 gを取り出した。

[0097] (クロスフロー方式による膜濾過処理(1))

得られた粗酸化チタン懸濁液(11)を純水で10倍に希釈して、中空糸型限外濾過膜(商品名「FS03-FC-FUS03C1」、材質:PES、公称分画分子量:3万、ダイセン・メンブレン・システムズ(株)製)を用い、室温(25℃)、濾過圧力0.05 MPaにて、透過液量と同量の純水を加えながらクロスフロー方式による濾過処理を行った。濾過処理を経て得られた濃縮液は再度仕込みタンクに循環し、透過液のpHが2.9になる

まで繰り返し濾過処理に付した。その後、純水の仕込みを停止し、酸化チタン濃度を濃縮させて酸化チタン懸濁液 (11-1) を得た。この間、1 時間に 1 回の割合で 0.15 MPa の圧力、0.1 kg/min の流速で 1 分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。酸化チタン懸濁液 (11-1) を減圧下、60℃で 15 時間乾燥したところ、結晶面 (110) 及び結晶面 (111) を有するロッド状ルチル型酸化チタンと、結晶面 (110)、結晶面 (111) 及び結晶面 (001) を有するロッド状ルチル型酸化チタンの混合物である酸化チタン (11) を得た。得られた酸化チタン (11) の下記紫外線によるトルエン酸化法により評価した光触媒能は 617 ppm (CO₂発生率: 93%) であった。

[0098] (鉄化合物担持処理)

上記で得られた酸化チタン懸濁液 (11-1) に塩化鉄水溶液 (35 重量%) 0.3 g を添加し、室温 (25℃) にて 30 分攪拌した。その後、メタノール 9.6 g (酸化チタン懸濁液の 1.7 重量%) を添加し、100W の高圧水銀ランプを用いて紫外線 (UV) を 3 時間照射して (UV 照射量: 0.9 mW/cm²)、粗鉄化合物担持酸化チタン懸濁液 (11) を得た。

[0099] (クロスフロー方式による膜濾過処理 (2))

粗鉄化合物担持酸化チタン懸濁液 (11) を純水で 10 倍に希釈して、中空糸型限外濾過膜 (商品名「FS03-FC-FUS03C1」、材質: PES、公称分画分子量: 3 万、ダイセン・メンブレン・システムズ (株) 製) を用い、室温 (25℃)、濾過圧力 0.05 MPa にて、透過液量と同量の純水を加えながらクロスフロー方式による濾過処理を行った。濾過処理を経て得られた濃縮液は再度仕込みタンクに循環し、透過液の電気伝導度が 21 μS/cm になるまで繰り返し濾過処理に付した。その後、純水の仕込みを停止し、鉄化合物担持酸化チタン濃度を濃縮させて鉄化合物担持酸化チタン懸濁液 (11-1) を得た。この間、1 時間に 1 回の割合で 0.15 MPa の圧力、0.1 kg/min の流速で 1 分間逆洗浄を実施した。この逆洗浄により膜通過した洗浄水は仕込みタンクに循環した。

[0100] その後、減圧下、60℃で15時間乾燥して、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン(11)(比表面積:71m²/g、平均アスペクト比:9、平均短径:20nm)40gを得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン(11)の鉄化合物の含有量は420ppmであった。また、下記可視光によるトルエン酸化法により評価した光触媒能は416ppmであり、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は716ppmであった。

[0101] 比較例1

(結晶性酸化チタンの調製)

室温(25℃)にて、四塩化チタン水溶液(Ti濃度:16.5重量%±0.5重量%、塩素イオン濃度:31重量%±2重量%、東邦チタニウム(株)製)をTi濃度が5.6重量%になるように純水で希釈した。希釈後の四塩化チタン水溶液560gを容量1Lのタンタルライニングのオートクレーブに入れ密閉した。熱媒を用い、2時間かけて上記オートクレーブ内温度を140℃まで昇温した。その後、攪拌することなく、温度:140℃、圧力:その温度における蒸気圧の条件下で10時間保持した後、熱媒を冷却することによりオートクレーブを冷却した。オートクレーブ内温度が40℃以下になったことを確認して、粗酸化チタン懸濁液(12)560gを取り出した。

[0102] 粗酸化チタン懸濁液(11)に代えて粗酸化チタン懸濁液(12)を使用した以外は実施例11と同様にして、結晶性の鉄化合物担持酸化チタン(12)(比表面積:9m²/g、平均アスペクト比:1.2、平均短径:100nm)を得た。得られた鉄化合物担持酸化チタン(12)の鉄化合物の含有量は30ppmであった。また、下記可視光によるメタノール酸化法により評価した光触媒能は250ppmであった。

[0103] <光触媒能の評価方法>

(可視光によるトルエン酸化法)

実施例で得られた鉄化合物担持酸化チタンを光触媒として使用し、気相にてトルエンを酸化し、生成するCO₂量を測定することにより光触媒能を評価

した。

鉄化合物担持酸化チタン 200 mg をガラス製皿に広げて反応容器（テドラーバッグ、材質：フッ化ビニル樹脂）の中に入れ、100 ppm のトルエンガス 125 mL を反応容器内に吹き込んだ。トルエンガスの鉄化合物担持酸化チタンへの吸着が平衡に達した後、室温（25℃）で光照射（LED、光強度：2.5 mW/cm²、光の波長：455 nm）を行った。光照射開始から24時間後のCO₂の生成量（反応容器内のCO₂濃度）をメタナイザー（商品名「MT221」、GLサイエンス（株）製）に付属した水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ（商品名「GC-14B」、島津製作所製）を使用して測定した。

[0104] （可視光によるメタノール酸化法）

実施例及び比較例で得られた鉄化合物担持酸化チタンを光触媒として使用し、気相にてメタノールを酸化し、生成するCO₂量を測定することにより光触媒能を評価した。

鉄化合物担持酸化チタン 200 mg をガラス製皿に広げて反応容器（テドラーバッグ、材質：フッ化ビニル樹脂）の中に入れ、800 ppm のメタノールガス 125 mL を反応容器内に吹き込んだ。メタノールガスの鉄化合物担持酸化チタンへの吸着が平衡に達した後、室温（25℃）で光照射（LED、光強度：2.5 W/m²、光の波長：455 nm）を行った。光照射開始から24時間後のCO₂の生成量（反応容器内のCO₂濃度）をメタナイザー（商品名「MT221」、GLサイエンス（株）製）を付属した水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ（商品名「GC-14B」、島津製作所製）を使用して測定した。

[0105] （紫外線によるトルエン酸化法）

実施例で得られた酸化チタンを光触媒として使用し、気相にてトルエンを酸化し、生成するCO₂量を測定することにより光触媒能を評価した。

酸化チタン 200 mg をガラス製皿に広げて反応容器（テドラーバッグ、材質：フッ化ビニル樹脂）の中に入れ、100 ppm のトルエンガス 125

mLを反応容器内に吹き込んだ。トルエンガスの酸化チタンへの吸着が平衡に達した後、室温（25℃）で光照射（LED、光強度：0.1 mW/cm²、光の波長：365 nm）を行った。光照射開始から24時間後のCO₂の生成量（反応容器内のCO₂濃度）をメタナイザー（商品名「MT221」、GLサイエンス（株）製）を付属した水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ（商品名「GC-14B」、島津製作所製）を使用して測定した。

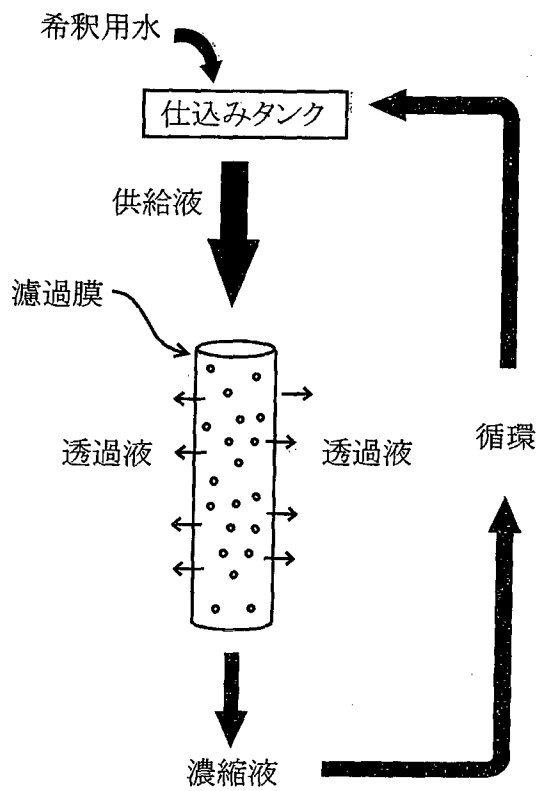
産業上の利用可能性

[0106] 本発明の遷移金属化合物担持酸化チタンは平均短径が50 nm以下、且つ平均アスペクト比（長径／短径）が1.5以上である。そのため、可視光に対する応答性に優れ、太陽光や白熱灯、蛍光灯、LED等の通常の生活空間における光を吸収して、有害化学物質を水や二酸化炭素にまで分解することができる。すなわち、本発明の遷移金属化合物担持酸化チタン懸濁液はLED照明下用光触媒としても好適に使用することができる。そして、抗菌防かび、脱臭、大気浄化、水浄化等さまざまに応用することができ、室内の壁紙や家具をはじめ家庭内や病院、学校等の公共施設内での環境浄化、家電製品の高機能化等、広範囲への応用が可能である。

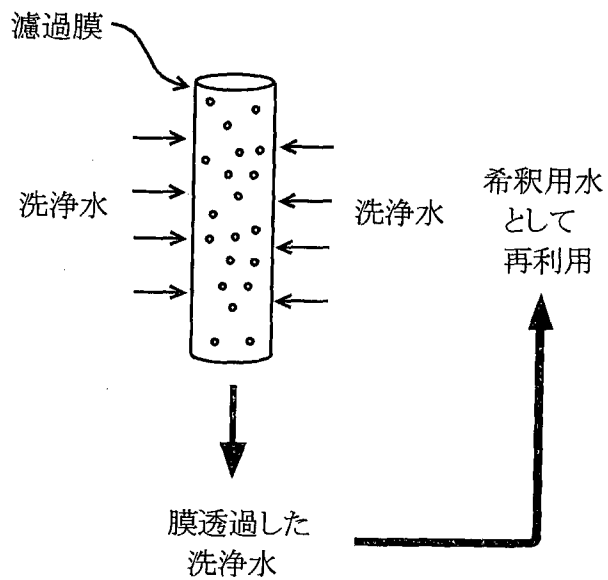
請求の範囲

- [請求項1] 結晶性酸化チタンに遷移金属化合物が担持された遷移金属化合物担持酸化チタンであって、平均短径が50 nm以下、平均アスペクト比（長径／短径）が1.5以上である遷移金属化合物担持酸化チタン。
- [請求項2] 結晶性酸化チタンが結晶面（110）及び結晶面（111）を有するルチル型酸化チタン及び／又は結晶面（110）、結晶面（111）及び結晶面（001）を有するルチル型酸化チタンである請求項1に記載の遷移金属化合物担持酸化チタン。
- [請求項3] 比表面積が10 m²/g以上である請求項1又は2に記載の遷移金属化合物担持酸化チタン。
- [請求項4] 平均短径が50 nm以下、平均アスペクト比（長径／短径）が1.5以上である酸化チタン。

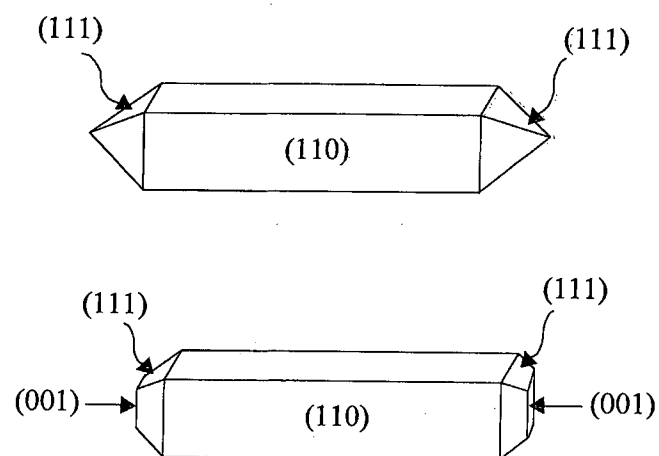
[図1]



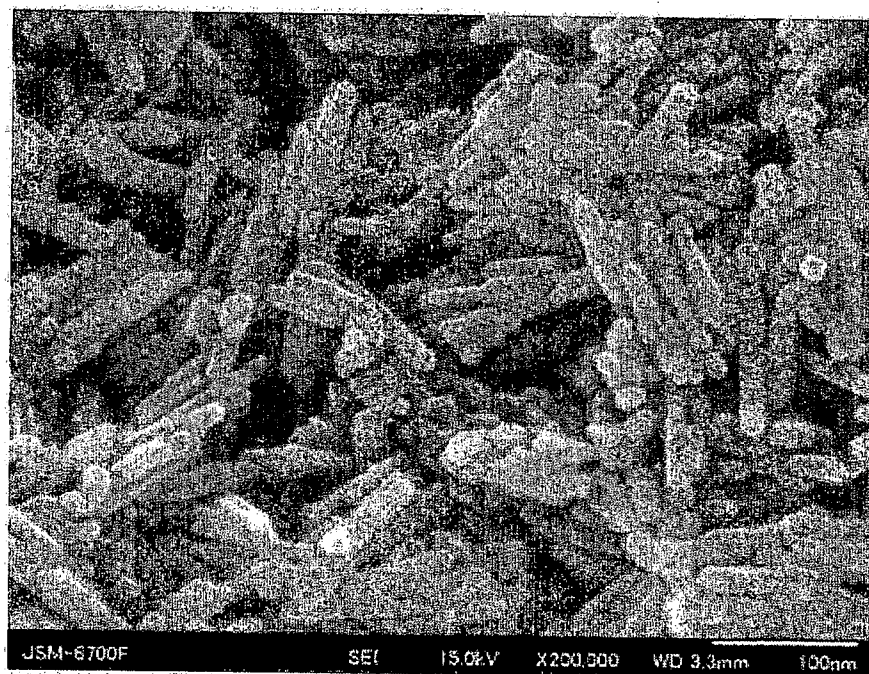
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/02(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i,
C01G23/053(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J35/02, B01D53/86, B01J23/745, C01G23/053, C01G49/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-225422 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims 1 to 3; paragraph [0037]; preparation example 1; example 1; fig. 3, 9 (Family: none)	1-4 3
X Y	JP 2008-230950 A (Kyushu Institute of Technology), 02 October 2008 (02.10.2008), claims 1 to 2, 4; paragraphs [0001], [0028] (Family: none)	1, 4 2-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2013 (18.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074777

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-096133 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 24 May 2012 (24.05.2012), claim 1; paragraph [0001]; examples 1 to 8; table 1 (Family: none)	1 2-3 4
X A	JP 2005-052718 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims 1 to 2; examples 1 to 7; table 1 (Family: none)	1 2-4
Y	JP 2004-255332 A (Ichikoh Industries Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims 1 to 2; paragraph [0023] (Family: none)	2
Y	JP 2011-219346 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), claim 1; paragraphs [0009], [0050]; fig. 1 & WO 2011/118740 A1	2
X A	JP 2008-189497 A (Fujifilm Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims 1 to 2 (Family: none)	4 1-3
X A	JP 2009-179521 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims 1 to 3 (Family: none)	4 1-3
P,X	Misa NAKAMURA et al., Improvement of visible light responsivity of rutile TiO ₂ nanorods by site-selective modification of iron(III) ion on newly exposed faces formed by chemical etching treatment, Appl. Catal. B Environ., 2013.02.07, Vol.130-131, p.264-269	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i, C01G23/053(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J35/02, B01D53/86, B01J23/745, C01G23/053, C01G49/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2011-225422 A（ダイセル化学工業株式会社）2011.11.10, 請求項 1 - 3、【0037】、調製例 1、実施例 1、図 3、9（ファミリーなし）	1-4 3
X Y	JP 2008-230950 A（国立大学法人九州工業大学）2008.10.02, 請求項 1 - 2、4、【0001】、【0028】（ファミリーなし）	1, 4 2-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯部 香

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 6 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2012-096133 A (日揮触媒化成株式会社) 2012.05.24, 請求項 1、 【0001】、実施例 1－8、表 1 (ファミリーなし)	1 2-3 4
X A	JP 2005-052718 A (触媒化成工業株式会社) 2005.03.03, 請求項 1 －2、実施例 1－7、表 1 (ファミリーなし)	1 2-4
Y	JP 2004-255332 A (市光工業株式会社) 2004.09.16, 請求項 1－2、 【0023】 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2011-219346 A (ダイセル化学工業株式会社) 2011.11.04, 請求 項 1、【0009】、【0050】、図 1 & WO 2011/118740 A1	2
X A	JP 2008-189497 A (富士フイルム株式会社) 2008.08.21, 請求項 1 －2 (ファミリーなし)	4 1-3
X A	JP 2009-179521 A (日揮触媒化成株式会社) 2009.08.13, 請求項 1 －3 (ファミリーなし)	4 1-3
P, X	Misa NAKAMURA et al., Improvement of visible light responsivity of rutile TiO ₂ nanorods by site-selective modification of iron(III) ion on newly exposed faces formed by chemical etching treatment, Appl. Catal. B Environ., 2013.02.07, Vol.130-131, p.264-269	1-4