(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 22 630 T2** 2007.09.20

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 174 392 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 22 630.5**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 306 035.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **13.07.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.01.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **30.08.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.09.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C01G 23/053*** (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2000215483 **17.07.2000** **JP**
2000381723 **15.12.2000** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
Sakatani, Yoshiaki, Niihama-shi, Ehime, JP; Ando, Hiroyuki, Niihama-shi, Ehime, JP; Koike, Hironobu, Niihama-shi, Ehime, JP

(54) Bezeichnung: **Titanoxid sowie Photokatalysator und Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung, die diese verwenden**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Titanoxid, einen Photokatalysator, der das Titanoxid verwendet, und eine Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung, die das Titanoxid verwendet.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Ultraviolette Bestrahlung auf einem Halbleiter erzeugt Elektronen mit einer starken Reduktionsaktivität und positive Löcher mit einer starken Oxidationsaktivität, wodurch eine molekulare Spezies, die mit dem Halbleiter in Kontakt kommt, durch eine Oxidations-Reduktionsaktivität zersetzt wird. Eine solche Aktivität wird eine photokatalytische Aktivität genannt. Durch die photokatalytische Aktivität werden schlecht riechende Substanzen in einem Wohn- oder Arbeitsraum zersetzt und entfernt, und Substanzen, wie organische Lösungsmittel, Agrochemikalien und oberflächenaktive Mittel, in Wasser werden zersetzt und entfernt. Als eine Substanz, die die photokatalytische Aktivität zeigt, zieht Titanoxid viel Aufmerksamkeit auf sich und Photokatalysatoren aus Titanoxid sind am Markt.

[0003] Jedoch ist die photokatalytische Aktivität, die von den Photokatalysatoren aus Titanoxid gezeigt wird, die zurzeit am Markt verfügbar sind, nicht ausreichend, wenn die Photokatalysatoren mit sichtbarem Licht bestrahlt werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] Die Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind es, ein Titanoxid bereitzustellen, das ausreichend hohe photokatalytische Aktivitäten durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigt, einen Photokatalysator bereitzustellen, der das Titanoxid als eine Katalysatorkomponente verwendet, und eine Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die das Titanoxid verwendet.

[0005] Die hier genannten Erfinder haben Untersuchungen an Titanoxid durchgeführt, um diese Aufgaben zu lösen. Als ein Ergebnis haben die hier genannten Erfinder ein Titanoxid gefunden, das ausreichend hohe photokatalytische Aktivitäten durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigt, und haben die vorliegende Erfindung vollendet.

[0006] So stellt die vorliegende Erfindung ein Titanoxid mit einem definierten Ionenchromatogramm, in dem ein Entwicklungsgas mit einem Verhältnis von Massenzahl zu elektrischer Ladungsmenge von 28 mindestens einen Peak bei etwa 600°C oder mehr aufweist, und ferner mit einem definierten Ionenchromatogramm, in dem ein Entwicklungsgas mit einem Verhältnis von Massenzahl zu elektrischer Ladungsmenge von 64 einen Peak bei etwa 800°C oder mehr aufweist, bereit, wobei die definierten Ionenchromatogramme mittels thermogravimetrischer Massenspektroskopie aufgenommen sind.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt auch einen Photokatalysator bereit, der das vorstehend beschriebene Titanoxid als eine Katalysatorkomponente umfasst.

[0008] Die Erfindung stellt ferner eine Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung bereit, umfassend das vorstehend beschriebene Titanoxid und ein Lösungsmittel.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0009] Fig. 1 ist ein ausgewähltes Ionenchromatogramm des Titanoxids (das in Beispiel 1 erhalten wurde) der vorliegenden Erfindung, wobei ein Entwicklungsgas ein Verhältnis „m/e" von Massenzahl „m" zu elektrischer Ladungsmenge „e" von 28 aufweist und das ausgewählte Ionenchromatogramm bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie unter einer Bedingung des Anlegens einer CEM-Spannung von 1500 V aufgenommen wird.

[0010] Fig. 2 ist ein ausgewähltes Ionenchromatogramm des Titanoxids (das in Beispiel 1 erhalten wurde) der vorliegenden Erfindung, wobei ein Entwicklungsgas das m/e-Verhältnis von 14 aufweist und das ausgewählte Ionenchromatogramm bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie unter einer Bedingung des Anlegens einer CEM-Spannung von 1500 V aufgenommen wird.

[0011] Fig. 3 ist ein ausgewähltes Ionenchromatogramm des Titanoxids (das in Beispiel 1 erhalten wurde) der vorliegenden Erfindung, wobei ein Entwicklungsgas das m/e-Verhältnis von 64 aufweist und das ausgewählte Ionenchromatogramm bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie unter einer Bedingung des Anlegens einer CEM-Spannung von 1500 V aufgenommen wird.

[0012] Fig. 4 sind ausgewählte Ionenchromatogramme des Titanoxids (das in Beispiel 1 erhalten wurde) der vorliegenden Erfindung, wobei Entwicklungsgase jeweils das m/e-Verhältnis von 28 oder 14 aufweisen und die ausgewählten Ionenchromatogramme bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie unter einer Bedingung des Anlegens einer CEM-Spannung von 1000 V aufgenommen werden.

[0013] Fig. 5 ist ein ausgewähltes Ionenchromatogramm des im Handel erhältlichen Titanoxids (das in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt wurde), wobei ein Entwicklungsgas das m/e-Verhältnis von 28 aufweist

und das ausgewählte Ionenchromatogramm bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie unter einer Bedingung des Anlegens einer CEM-Spannung von 1500 V aufgenommen wird.

[0014] Fig. 6 ist ein ausgewähltes Ionenchromatogramm des im Handel erhältlichen Titanoxids (das in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt wurde), wobei ein Entwicklungsgas das m/e-Verhältnis von 14 aufweist und das ausgewählte Ionenchromatogramm bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie unter einer Bedingung des Anlegens einer CEM-Spannung von 1500 V aufgenommen wird.

[0015] Fig. 7 ist ein ausgewähltes Ionenchromatogramm des im Handel erhältlichen Titanoxids (das in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt wurde), wobei ein Entwicklungsgas das m/e-Verhältnis von 64 aufweist und das ausgewählte Ionenchromatogramm bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie unter einer Bedingung des Anlegens einer CEM-Spannung von 1500 V aufgenommen wird.

[0016] Fig. 8 sind ausgewählte Ionenchromatogramme des im Handel erhältlichen Titanoxids (das in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt wurde), wobei die Entwicklungsgase jeweils das m/e-Verhältnis von 28 oder 14 aufweisen und die ausgewählten Ionenchromatogramme bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie unter einer Bedingung des Anlegens einer CEM-Spannung von 1000 V aufgenommen werden.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0017] Ein Titanoxid der vorliegenden Erfindung besitzt üblicherweise eine chemische Formel TiO_2 und enthält eine Komponente, die bei hoher Temperatur das Titanoxid verlässt. Das Titanoxid der vorliegenden Erfindung weist nämlich ein definiertes Ionenchromatogramm auf, bei dem ein Entwicklungsgas, das ein Verhältnis „m/e" von Massenzahl „m" zu elektrischer Ladungsmenge „e" von 28 aufweist, einen Peak bei etwa 600°C oder mehr zeigt, wobei das definierte Ionenchromatogramm bei einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie (nachstehend als „TG-MS" bezeichnet) aufgenommen wird. Ein solches definiertes Ionenchromatogramm zeigt, dass, wenn das Titanoxid einmal mit einer konstanten Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung erhitzt wird, eine bestimmte Komponente (nämlich ein Entwicklungsgas) bei 600°C oder mehr freigesetzt wird. Ein solches definiertes Ionenchromatogramm zeigt auch, dass das Titanoxid die Komponente mit einer solchen physikalischen Eigenschaft und/oder die Vorstufe der Komponente enthält. Das definierte Ionenchromatogramm wird vorzugsweise unter einer Bedingung des Anlegens einer Kanalelektronenvervielfacher-Spannung (Channeltron Electron Multiplier, nachstehend als „CEM" bezeichnet) von 1000 V oder 1500 V aufgenommen.

[0018] Das Titanoxid der vorliegenden Erfindung zeigt einen Peak des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 28 aufweist, bei einer hohen Temperatur in seinem definierten Ionenchromatogramm, das bei TG-MS aufgenommen wird. Je höher die Temperatur, bei der der Peak erscheint, desto besser wird das Titanoxid. Wenn das definierte Ionenchromatogramm des Titanoxids aufgenommen wird, kann der Peak des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 28 aufweist, bei etwa 600°C oder mehr erscheinen und erscheint vorzugsweise bei etwa 670°C oder mehr. Ebenso erscheint der Peak des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 28 aufweist, vorzugsweise bei etwa 950°C oder weniger und erscheint stärker bevorzugt bei etwa 900°C oder weniger.

[0019] Nach „The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data Volume 1" usw. kann das Entwicklungsgas, das das m/e-Verhältnis von 28 aufweist, ein Stickstoffmolekül (N_2) sein.

[0020] Das Titanoxid der vorliegenden Erfindung kann ferner ein definiertes Ionenchromatogramm aufweisen, bei dem ein Entwicklungsgas, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, einen Peak bei etwa 600°C oder mehr zeigt, wobei das definierte Ionenchromatogramm bei einer TG-MS aufgenommen wird.

[0021] Das Titanoxid der vorliegenden Erfindung kann einen Peak des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, bei einer hohen Temperatur in seinem definierten Ionenchromatogramm, das bei TG-MS aufgenommen wird, zeigen. Je höher die Temperatur, bei der der Peak erscheint, desto besser wird das Titanoxid. Wenn das definierte Ionenchromatogramm des Titanoxids aufgenommen wird, erscheint der Peak des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, vorzugsweise bei etwa 600°C oder mehr und erscheint stärker bevorzugt bei etwa 670°C oder mehr. Ebenso erscheint der Peak des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, vorzugsweise bei etwa 950°C oder weniger und erscheint stärker bevorzugt bei etwa 900°C oder weniger.

[0022] Das Entwicklungsgas, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, kann ein Stickstoffatom (N) sein.

[0023] Das Titanoxid der vorliegenden Erfindung weist ferner ein definiertes Ionenchromatogramm auf, bei dem ein Entwicklungsgas, das das m/e-Verhältnis von 64 aufweist, einen Peak bei etwa 800°C oder mehr zeigt, wobei das definierte Ionenchromatogramm bei einer TG-MS aufgenommen wird. Je höher die Temperatur, bei der der Peak erscheint, desto

besser wird das Titanoxid, aber der Peak des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 64 aufweist, erscheint vorzugsweise bei etwa 950°C oder weniger.

[0024] Das Entwicklungsgas, das das m/e-Verhältnis von 64 aufweist, kann Schwefeldioxid (SO_2) sein.

[0025] Ausgedrückt im L*a*b*-Farbraum, der von der Commission International de l'Eclairage definiert wird, kann das Titanoxid der vorliegenden Erfindung einen a*-Wert von -1 oder weniger und einen b*-Wert von 4 oder mehr aufweisen. Um den Farbton und die Farbschattierung des Titanoxids in Abhängigkeit vom angestrebten Produkt Photokatalysator, der das Titanoxid, das seine photokatalytische Aktivität erzielt, enthält, einzustellen, beträgt der a*-Wert vorzugsweise -1,2 oder weniger und stärker bevorzugt -2 oder weniger und vorzugsweise -6 oder mehr. Der b*-Wert beträgt vorzugsweise 8 oder mehr und stärker bevorzugt 15 oder mehr. Es wird angemerkt, dass der a*-Wert bzw. b*-Wert der Farbton bzw. die Sättigung sind und in Japan durch JIS Z-8729 definiert sind.

[0026] Die Gestalt des Titanoxids kann in der vorliegenden Erfindung in Abhängigkeit davon, wie es verwendet wird, variieren und sie ist nicht begrenzt. Beispiele für die Gestalt können die teilchenförmige Gestalt und faserige Gestalt einschließen. Andere anorganische Verbindungen) außer Titanoxid können mit dem Titanoxid der vorliegenden Erfindung gemischt werden, solange die Verbindungen) keine schädlichen Auswirkungen auf die photokatalytische Aktivität des Titanoxids ergibt/ergeben. Nach dem Mischen kann mit dem resultierenden Titanoxid einen Hitzebehandlung oder dergleichen duchgeführt werden, so dass ein Verbundprodukt davon hergestellt wird. Beispiele für solche anorganische(n) Verbindungen) können Siliciumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkonoxid (ZrO_2), Magnesiumoxid (MgO), Zinkoxid (ZnO), Eisenoxid (Fe_2O_3, Fe_3O_4), Zeolith und Molekularsieb sein. Durch ein derartiges Mischen mit anorganischer/anorganischen Verbindungen) kann ein Photokatalysator mit einer verbesserten Aktivität und/oder mit einer Vielzahl von Farben erhalten werden, der einen weiten Bereich an Anwendungen davon bereitstellt.

[0027] Das Titanoxid kann in der vorliegenden Erfindung beispielsweise wie folgt hergestellt werden:
Eine Titanoxysulfatlösung wird unter Verwendung eines Verdampfers bei einer Temperatur von 95°C oder weniger eingeengt, wodurch ein festes Titanoxysulfat mit einem Gehalt von 50 Gew.-% oder mehr, ausgedrückt als $TiOSO_4$, erhalten wird. Unter Rühren wird das erhaltene feste Titanoxysulfat zu einer gekühlten Base, wie Ammoniak, gegeben (und damit umgesetzt). Mit dem resultierenden Gemisch wird eine Fest-Flüssig-Trennung durchgeführt, wodurch ein Feststoff darin erhalten wird. Der Feststoff wird dann bei etwa 300°C bis etwa 500°C gebrannt, wodurch ein Titanoxid der vorliegenden Erfindung erhalten wird. Bei diesem Verfahren zur Herstellung des Titanoxids kann die Temperatur der Reaktion zwischen dem festen Titanoxysulfat und der Base etwa 40°C oder weniger und vorzugsweise etwa -5°C oder weniger betragen. Je niedriger die Temperatur ist, desto stärker bevorzugt wird das erhaltene Titanoxid.

[0028] Ein Photokatalysator enthält in der vorliegenden Erfindung das vorstehend beschriebene Titanoxid als eine Katalysatorkomponente.

[0029] Beispiele für den Photokatalysator schließen einen folienförmigen Photokatalysator, erhalten durch Zugeben eines Bindemittels, einer anorganischen Verbindung (wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Zeolith und Molekularsieb) und/oder eines im Handel erhältlichen Titanoxids zu einem teilchenförmigen Titanoxid und dann Extrudieren des resultierenden Gemischs; einen folienförmigen Photokatalysator, erhalten durch Verfilzen eines faserigen Titanoxids und organischer Fasern; und einen Photokatalysator, erhalten durch Auftragen eines Titanoxids auf ein metallisches oder harziges Substrat oder Beschichten eines solchen Substrats mit dem Titanoxid, ein. Beispiele für das Bindemittel schließen ein organisches Bindemittel, wie ein Cellulosederivat und einen Polyvinylalkohol, und ein anorganisches Bindemittel, wie ein Siliciumdioxidsol, ein Aluminiumoxidsol, ein Titanoxidsol, ein Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Sol und ein Zirkonoxidsol, ein. Jede Menge an dem Bindemittel und der anorganischen Verbindung, die zu dem Titanoxid gegeben werden soll, kann in Abhängigkeit vom Verfahren der Verwendung des Photokatalysators bestimmt werden. Der Photokatalysator kann einen Formungshilfsstoff, ein Polymerharz, ein Antistatikum, ein Adsorbens und dergleichen enthalten.

[0030] Bei der Verwendung des Photokatalysators kann der Photokatalysator zusammen mit einer Flüssigkeit oder einem Gas, die behandelt werden sollen, in ein für sichtbares Licht durchlässiges Glasrohr oder einen solchen Behälter gegeben werden und dann unter Verwendung einer Lichtquelle mit sichtbarem Licht bestrahlt werden. Bei der Bestrahlung des Photokatalysators mit sichtbarem Licht kann die Flüssigkeit oder das Gas in dem Rohr oder Behälter oxidiert, reduziert oder zersetzt werden. Die Lichtquelle ist nicht besonders begrenzt, solange sie sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 430 nm oder mehr emittieren kann. Beispiele für die Lichtquelle schließen Sonnenstrahlen, eine Leuchtstofflampe, eine Halogenlampe, ein Schwarzlicht, eine Xenonlampe, eine Quecksilberlichtbogenlampe und eine Natriumlampe ein. Die Lichtquelle kann mit einem Ultraviolett-Sperrfilter und/oder einem Infrarot-Sperrfilter, falls notwendig, ausgerüstet sein. Die Bestrahlungsdauer mit dem Licht kann in Abhängigkeit von

der Lichtintensität der Lichtquelle und der Art und Menge an der Flüssigkeit oder dem Gas, die behandelt werden sollen, bestimmt werden. Wenn die Bestrahlung in einem Chargenverfahren duchgeführt wird, kann die Bestrahlungsdauer eine Zeitdauer für das Bestrahlen von Licht auf den Photokatalysator, um die photokatalytische Reaktion durchzuführen, sein. Wenn die Bestrahlung in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt wird, kann die Bestrahlungsdauer eine mittlere Verweilzeit der Flüssigkeit oder des Gases, die behandelt werden sollen, in dem Rohr oder Behälter sein.

[0031] Eine Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung umfasst in der vorliegenden Erfindung das vorstehend beschriebene Titanoxid und ein Lösungsmittel. Die Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung ermöglicht es, das Titanoxid einfach auf verschiedene Materialien, wie ein Baumaterial und ein Automobilmaterial, aufzutragen, solche verschiedenen Materialien mit dem Titanoxid zu beschichten und solchen verschiedenen Materialien eine hohe photokatalytische Aktivität zu verleihen. Ein bevorzugtes Lösungsmittel, das in der Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung enthalten sein soll, ist ein Lösungsmittel, das verdampft und nach dem Auftragen oder Beschichten der Zusammensetzung nicht mit dem Titanoxid verbleibt. Beispiele für das Lösungsmittel schließen Wasser, Salzsäure, Alkohole und Ketone ein.

[0032] Die Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung kann beispielsweise mit einem Verfahren, bei dem ein Titanoxid in Wasser dispergiert wird, wodurch eine Aufschlämmung davon erhalten wird, oder ein Verfahren, bei dem Titanoxid mit einer Säure peptisiert wird, hergestellt werden. Beim Dispergieren kann ein Dispergiermittel dazu gegeben werden, falls notwendig.

[0033] Wie vorstehend beschrieben, zeigt das Titanoxid in der vorliegenden Erfindung eine hohe photokatalytische Aktivität beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von 430 nm oder mehr. Auf Grund dieser photokatalytischen Aktivität des Titanoxids kann der Photokatalysator in der vorliegenden Erfindung wirksam verschiedene organische Verbindungen, wie Ketone (beispielsweise Aceton oder dergleichen), zersetzen, wobei der Photokatalysator das Titanoxid selbst der vorliegenden Erfindung sein kann. Die Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung ermöglicht es in der vorliegenden Erfindung, das Titanoxid einfach auf verschiedene Materialien, wie ein Baumaterial und ein Automobilmaterial, aufzutragen, solche verschiedenen Materialien mit dem Titanoxid zu beschichten und solchen verschiedenen Materialien einen hohe photokatalytische Aktivität zu verleihen.

[0034] Das Titanoxid und der Photokatalysator und die Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung, die das Titanoxid in der vorliegenden Erfindung verwendet, werden in den japanischen Anmeldungen Nrn. 2000-215483, eingereicht am 17. Juli 2000, und/oder 2000-381723, eingereicht am 15. Dezember 2000, beschrieben, die Prioritätsdokumente der vorliegenden Anmeldung sind.

BEISPIELE

[0035] Die vorliegende Erfindung wird ausführlicher durch die folgenden Beispiele beschrieben, die nicht als eine Begrenzung des Umfangs der vorliegenden Erfindung angesehen werden sollten.

[0036] Ein definiertes Ionenchromatogramm der Titanoxidprobe wurde mit einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie wie folgt aufgenommen:
Die Titanoxidprobe wurde unter Verwendung einer thermogravimetrischen Massenspektroskopie (Handelsname: „Thermo Mass", hergestellt von Rigaku Corporation) unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen analysiert.

Heizgeschwindigkeit: 40°C/min.
He-Gasströmungsgeschwindigkeit in der Messatmosphäre: 300 ml/min.
Messtiegel: Platin
Emission: 1,0 mA

[0037] Die Analysenergebnisse wurden mit einer Analysesoftware (Handelsname „QUADVISION", hergestellt von ANELVA Corporation) behandelt, wodurch ein definiertes Ionenchromatogramm des Titanoxids erhalten wurde, wobei der Ionenstrom auf der Ordinate und die Temperatur auf der Abszisse aufgetragen wurde.

[0038] Die definierten Ionenchromatogramme wurden, was die Entwicklungsgase mit jeweils dem m/e-Verhältnis von 14 oder 28 betrifft, bei einer Temperatur von Zimmertemperatur bis 950°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V und bei einer Temperatur von Zimmertemperatur bis 900°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1000 V aufgenommen. Das definierte Ionenchromatogramm wurde, was das Entwicklungsgas mit dem m/e-Verhältnis von 64 betrifft, bei einer Temperatur von Zimmertemperatur bis 950°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V aufgenommen.

[0039] Der Farbtonwert a* und der Sättigungswert b* der Titanoxidprobe werden unter Verwendung eines Farbunterschiedsmessgeräts (Handelsname: „Z-300A", hergestellt von Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) gemäß JIS Z-8729 (1994) erhalten.

Beispiel 1

[0040] In einen Kolben, der mit Wasser (133 g) be-

füllt war, wurde ein Titanoxysulfat (200 g) (hergestellt von Soekawa Chemical Co., Ltd.) gegeben und darin unter Rühren gelöst. Die resultierende Lösung wurde unter Verwendung eines Verdampfers bei 80°C eingeengt, wodurch Wasser entfernt und ein Konzentrat erhalten wurde. Der Gehalt an $TiOSO_4$ im Konzentrat betrug 65 Gew.-%. Getrennt davon wurde ein 25%iges Ammoniakwasser (900 g) (besondere Reinheit, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) mit einem Kühlmittel mit einer Temperatur von -30°C gekühlt, wobei es mit 400 Upm gerührt wurde. In das gekühlte Ammoniakwasser wurde unter Rühren das vorstehend erhaltene Konzentrat gegeben, wodurch in dem resultierenden Gemisch ein Feststoff erhalten wurde. Nach der Beendigung des Rührens, wodurch der Feststoff ausgefällt wurde, wurde das Gemisch filtriert, wodurch der Feststoff darin erhalten wurde. Der Feststoff wurde gewaschen, getrocknet und dann eine Stunde an Luft bei 400°C gebrannt, wodurch ein teilchenförmiges Titanoxid erhalten wurde.

[0041] Die definierten Ionenchromatogramme des erhaltenen Titanoxids wurden beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V (gezeigt in den Fig. 1 bis Fig. 3) und beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1000 V (gezeigt in Fig. 4) aufgenommen.

[0042] Fig. 1 zeigt, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 28 aufweist, Peaks bei 697°C und bei 837°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V zeigt. Fig. 2 zeigt, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, Peaks bei 697°C und bei 837°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V zeigt. Fig. 3 zeigt, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 64 aufweist, Peaks bei 560°C, bei 680°C und bei 846°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V zeigt. Fig. 4 zeigt, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 28 aufweist, Peaks bei 688°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1000 V zeigt. Fig. 4 zeigt auch, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, Peaks bei 688°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1000 V zeigt.

[0043] Das erhaltene Titanoxid wies einen a*-Wert von -2,58 und einen b*-Wert von 41,00 auf.

[0044] In ein Glasreaktionsgefäß vom dicht schließenden Typ (Durchmesser: 8 cm, Höhe: 10 cm, Volumen: etwa 0,5 L) wurde eine Glaspetrischale mit 5 cm Durchmesser, darauf 0,3 g Photokatalysator aus lediglich dem vorstehend erhaltenen Titanoxid, platziert. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Gasgemisch mit einem Sauerstoffgehalt von 20 Vol.-% und einem Stickstoffgehalt von 80 Vol.-% gefüllt, wurde mit 13,4 µmol Aceton versiegelt und wurde dann von außerhalb des Gefäßes mit sichtbarem Licht bestrahlt. Das Bestrahlen mit sichtbarem Licht wurde unter Verwendung eines Geräts mit einer Lichtquelle (hergestellt von USHIO INC., Handelsname: Optical Modulex SX-UI500XQ duchgeführt, das mit einer 500-W-Xenonlampe (hergestellt von USHIO INC., Handelsname: Lamp UXL-500SX), einem Ultraviolett-Sperrfilter (hergestellt von Asahi Techno Glass Co., Ltd., Handelsname: Y-45), der ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge von etwa 430 nm oder kürzer absperrt, und einem Infrarotlicht-Sperrfilter (hergestellt von USHIO INC., Handelsname: Supercold Filter), der Infrarotlicht mit einer Wellenlänge von etwa 830 nm oder länger absperrt, ausgerüstet ist. Die photokatalytische Aktivität des Photokatalysators wurde durch Messung einer Konzentration von Kohlendioxid bewertet, das das Zersetzungsprodukt von Aceton ist und durch das Bestrahlen mit sichtbarem Licht erzeigt wird. Die Kohlendioxidkonzentration wurde unter Verwendung eines photoakustischen Multigasmonitors (Modell: 1312, hergestellt von INNOVA) im Verlauf der Zeit gemessen. Die Erzeugungsgeschwindigkeit von Kohlendioxid betrug 14,63 µmol/h pro einem Gramm Photokatalysator.

Vergleichsbeispiel 1

[0045] Dieselben Verfahren wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, ausgenommen dass an Stelle des Photokatalysators aus lediglich dem teilchenförmigen Titanoxid, das in Beispiel 1 erhalten wurde, ein Photokatalysator aus lediglich einem im Handel erhältlichen Titanoxid (hergestellt von Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Handelsname: ST-01) verwendet wurde. Als ein Ergebnis betrug die Erzeugungsgeschwindigkeit von Kohlendioxid 0,66 µmol/h pro einem Gramm Photokatalysator.

[0046] Die definierten Ionenchromatogramme des im Handel erhältlichen Titanoxids wurden beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V (gezeigt in den Fig. 5 bis Fig. 7) und beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1000 V (gezeigt in Fig. 8) aufgenommen.

[0047] Fig. 5 zeigt, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 28 aufweist, keinen Peak bei 600°C oder mehr beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V zeigt. Fig. 6 zeigt, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, keinen Peak bei 600°C oder mehr beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V zeigt. Fig. 7 zeigt, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 64 aufweist, Peaks bei 540°C und bei 777°C beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1500 V zeigt. Fig. 8 zeigt, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwick-

lungsgases, das das m/e-Verhältnis von 28 aufweist, keinen Peak bei 600°C oder mehr beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1000 V zeigt. Fig. 8 zeigt auch, dass das definierte Ionenchromatogramm des Entwicklungsgases, das das m/e-Verhältnis von 14 aufweist, keinen Peak bei 600°C oder mehr beim Anlegen einer CEM-Spannung von 1000 V zeigt.

[0048] Das im Handel erhältliche Titanoxid wies einen a*-Wert von -0,74 und einen b*-Wert von 2,67 auf.

Patentansprüche

1. Titanoxid mit einem definierten Ionenchromatogramm, in dem ein Entwicklungsgas mit einem Verhältnis von Massenzahl zu elektrischer Ladungsmenge von 28 mindestens einen Peak bei etwa 600°C oder mehr aufweist, und ferner mit einem definierten Ionenchromatogramm, in dem ein Entwicklungsgas mit einem Verhältnis von Massenzahl zu elektrischer Ladungsmenge von 64 einen Peak bei etwa 800°C oder mehr aufweist, wobei die definierten Ionenchromatogramme mittels thermogravimetrischer Massenspektroskopie aufgenommen sind.

2. Titanoxid nach Anspruch 1, das ferner ein definiertes Ionenchromatogramm aufweist, in dem ein Entwicklungsgas mit einem Verhältnis von Massenzahl zu elektrischer Ladungsmenge von 14 einen Peak von etwa 600°C oder mehr aufweist, wobei das definierte Ionenchromatogramm mittels thermogravimetrischer Massenspektroskopie aufgenommen ist.

3. Titanoxid nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Peak des Entwicklungsgases mit einem Verhältnis von Massenzahl zu elektrischer Ladungsmenge von 28 bei etwa 950°C oder weniger vorliegt.

4. Titanoxid nach Anspruch 2, wobei der Peak des Entwicklungsgases mit einem Verhältnis von Massenzahl zu elektrischer Ladungsmenge von 14 bei etwa 950°C oder weniger vorliegt.

5. Titanoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das definierte Ionenchromatogramm unter einer Bedingung des Anlegens einer Kanalelektronenvervielfacher-Spannung von 1000 V aufgenommen ist.

6. Titanoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das definierte Ionenchromatogramm unter einer Bedingung des Anlegens einer Kanalelektronenvervielfacher-Spannung von 1500 V aufgenommen ist.

7. Photokatalysator, umfassend ein Titanoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Katalysatorkomponente.

8. Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung, umfassend ein Titanoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und ein Lösungsmittel.

9. Material, das mit einem Photokatalysator nach Anspruch 7 oder einer Photokatalysatorbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 8 beschichtet ist.

10. Verwendung eines Titanoxids nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Photokatalysator.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig.1

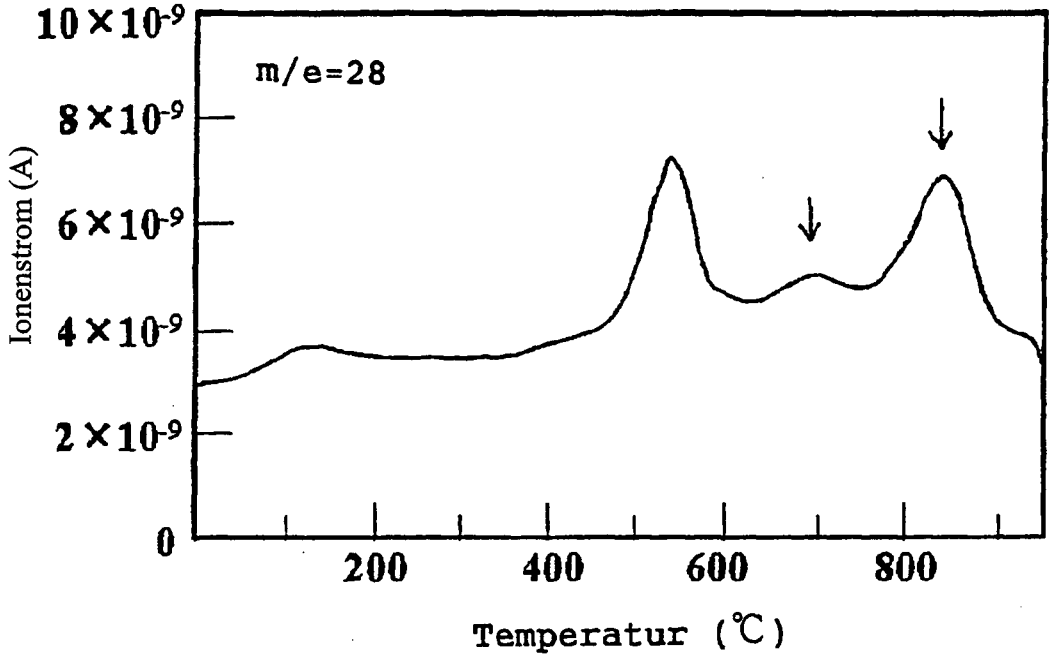


Fig.2

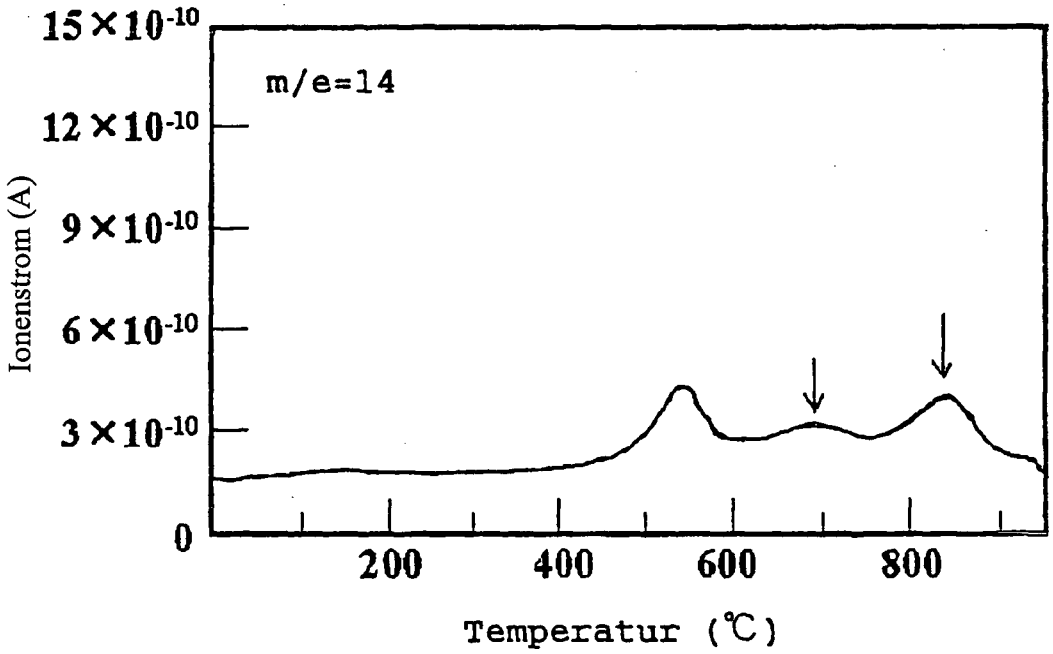


Fig.3

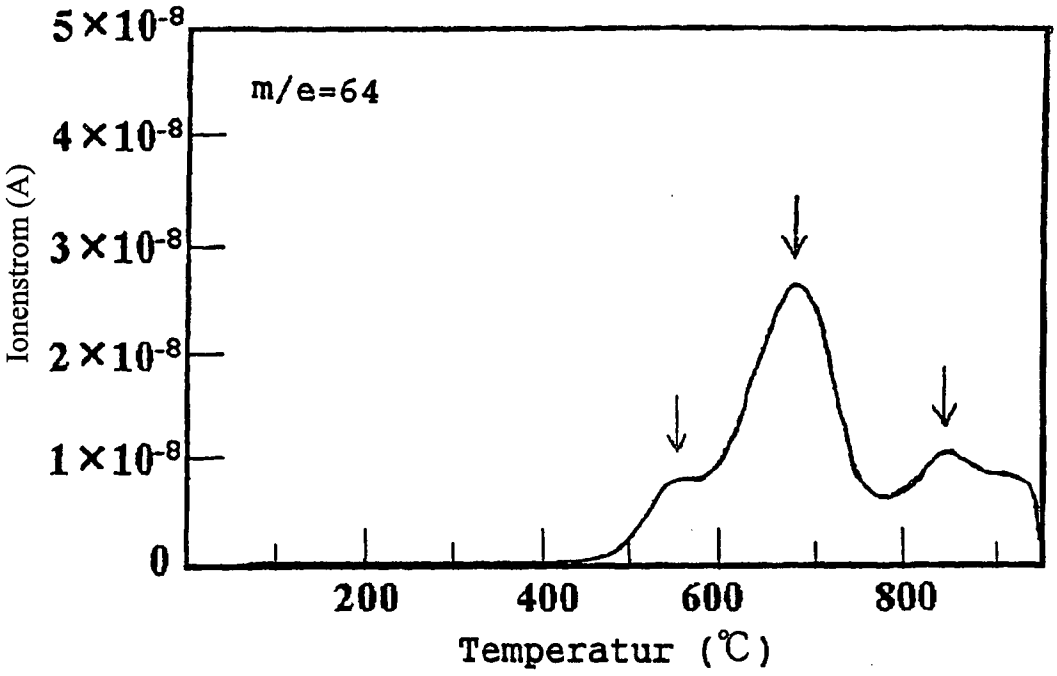

5×10-8
4×10-8
3×10-8
2×10-8
1×10-8
0
m/e=64
Ionenstrom (A)
200
400
600
800
Temperatur (℃)

Fig.4

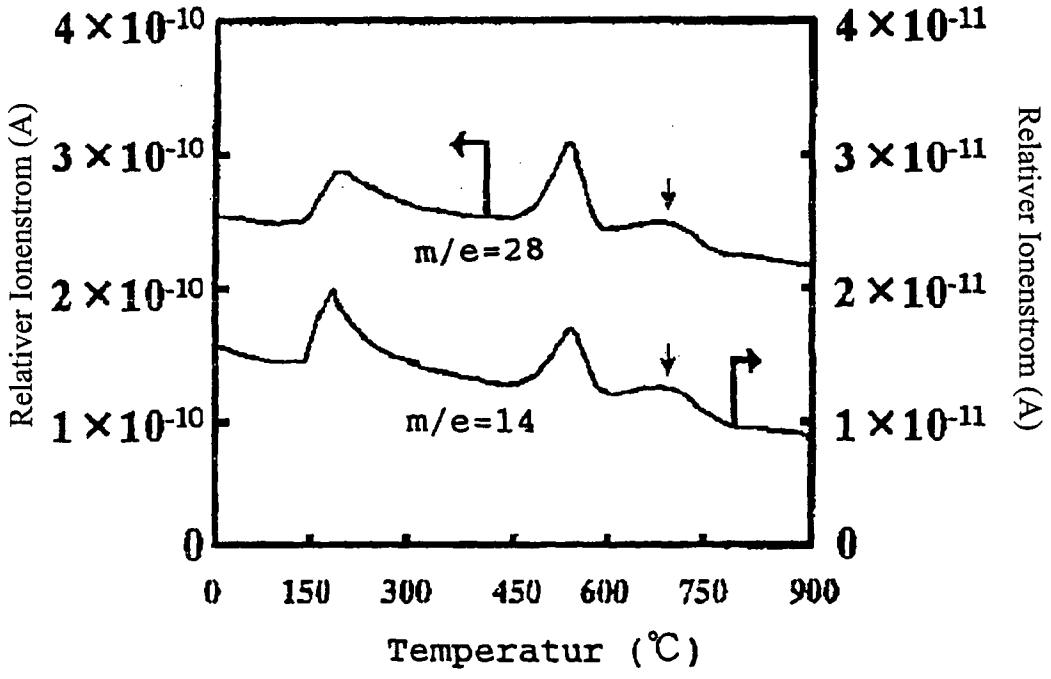

4×10-10
3×10-10
2×10-10
1×10-10
0
4×10-11
3×10-11
2×10-11
1×10-11
0
Relativer Ionenstrom (A)
Relativer Ionenstrom (A)
m/e=28
m/e=14
0
150
300
450
600
750
900
Temperatur (℃)

Fig.5

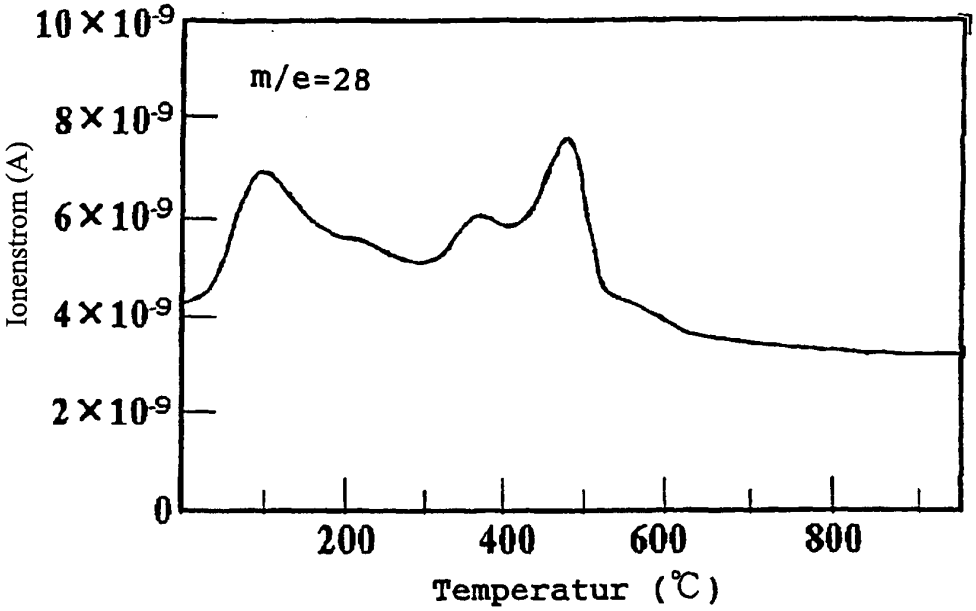

10×10-9
8×10-9
6×10-9
4×10-9
2×10-9
0
m/e=28
Ionenstrom (A)
200
400
600
800
Temperatur (℃)

Fig.6

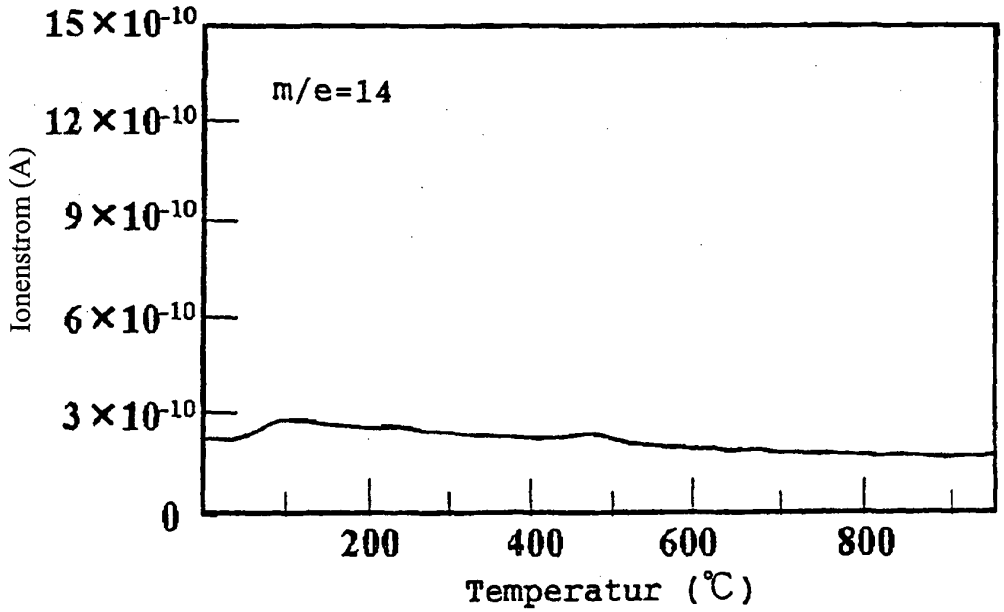

15×10-10
12×10-10
9×10-10
6×10-10
3×10-10
0
m/e=14
Ionenstrom (A)
200
400
600
800
Temperatur (℃)

Fig.7

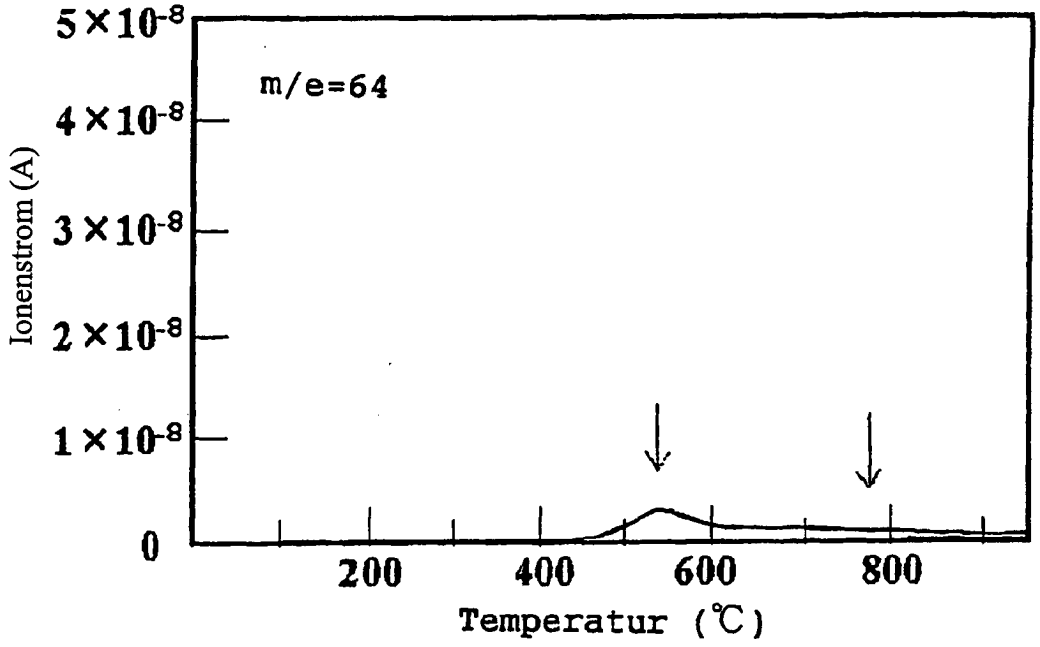
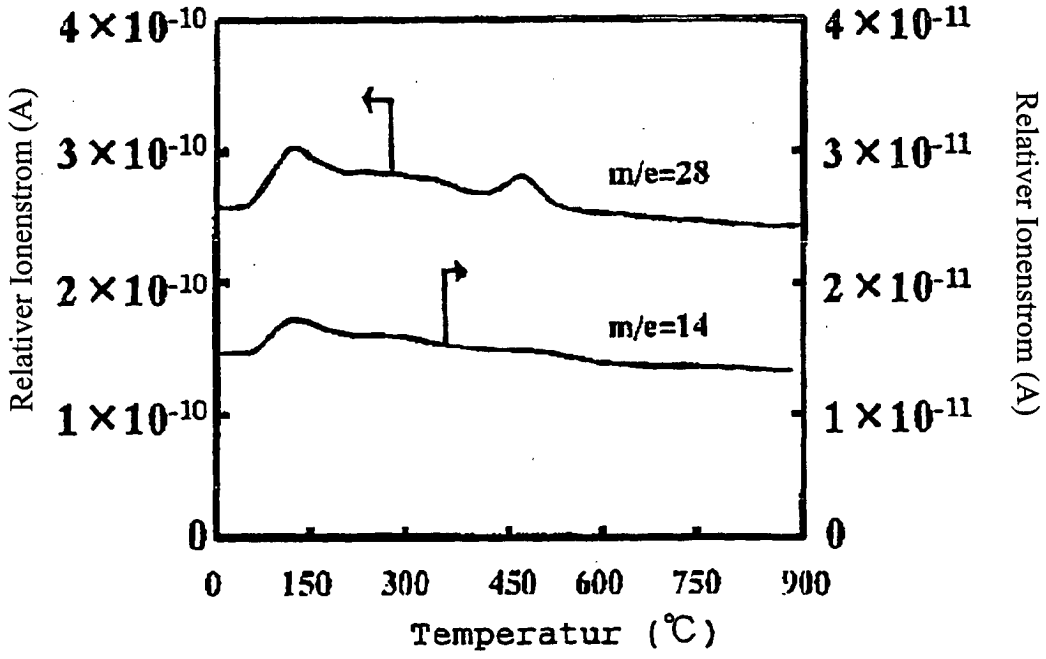

5×10-8
4×10-8
3×10-8
2×10-8
1×10-8
0
m/e=64
Ionenstrom (A)
200
400
600
800
Temperatur (℃)

Fig.8


4×10-10
3×10-10
2×10-10
1×10-10
0
4×10-11
3×10-11
2×10-11
1×10-11
0
m/e=28
m/e=14
Relativer Ionenstrom (A)
Relativer Ionenstrom (A)
0
150
300
450
600
750
900
Temperatur (℃)