



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103991906 A

(43) 申请公布日 2014.08.20

(21) 申请号 201410174574.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007.01.31

C01G 41/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 23/30 (2006.01)

2006-024918 2006.02.01 JP

A01N 59/16 (2006.01)

2006-152685 2006.05.31 JP

A01P 1/00 (2006.01)

2006-354990 2006.12.28 JP

B01D 53/86 (2006.01)

A61L 9/20 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

200780003854.3 2007.01.31

(71) 申请人 东芝高新材料公司

地址 日本神奈川县

申请人 东芝照明技术株式会社

(72) 发明人 中野佳代 佐藤光 白川康博

冈村正巳 松田良太郎 蒲仓贵耶

大塚一成 横仓清 大川秀树

石崎有义

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 冯雅

权利要求书1页 说明书19页 附图16页

(54) 发明名称

光催化材料和使用该材料的光催化组合物以及光催化制品

(57) 摘要

本发明的目的在于提供具有比以往更好的催化效果的光催化材料。光催化材料,它是以通过发出含 430 ~ 500nm 的波长的光的光源被激发的氧化钨粉末为主要成分的光催化材料,其特征在于,以下所示的分解能力在 50% 以上;[分解能力试验]在容积 3 升的玻璃制容器中放入质量 1g 的氧化钨粉末和 20ppm 的乙醛(量 A),测定照射峰波长 460nm ± 10nm 的光 2 小时后的乙醛(量 B)时的分解能力(%):分解能力(%) = [(乙醛量 A - 乙醛量 B) / 乙醛量 A] × 100。

1. 光催化材料,它是以通过发出含 430 ~ 500nm 的波长、峰波长为 460nm $\pm$ 10nm 的光量在 1 — 5mW/cm² 的光的光源被激发的氧化钨粉末为主要成分的光催化材料,上述氧化钨粉末是平均粒径为 0.1 μ m 以下且以单斜晶为主相的氧化钨粉末,其特征在于,以下所示的分解能力在 50% 以上;

[分解能力试验]

在容积 3 升的玻璃制容器中放入质量 1g 的氧化钨粉末和 20ppm 的乙醛 (量 A),测定照射峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光量在 1 — 5mW/cm² 的光 2 小时后的乙醛 (量 B) 时的分解能力 (%) :

分解能力 (%) = [(乙醛量 A - 乙醛量 B) / 乙醛量 A] $\times$ 100。

2. 如权利要求 1 所述的光催化材料,其特征在于,所述光源为使用蓝色发光半导体元件的发光二极管。

3. 如权利要求 1 所述的光催化材料,其特征在于,所述光源为太阳光。

4. 如权利要求 1 所述的光催化材料,其特征在于,所述光源为荧光灯。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中的任一项所述的光催化材料,其特征在于,所述分解能力为 90% ~ 100%。

6. 光催化材料,它是以通过峰波长为 460nm $\pm$ 10nm 的光量在 1 — 5mW/cm² 的蓝色光的照射而光催化激发的氧化钨微粒为主要成分的光催化材料,上述氧化钨微粒是平均粒径为 0.1 μ m 以下且以单斜晶为主相的氧化钨微粒,其特征在于,具有如下所示的乙醛残存率在 50% 以下的分解能力:

[分解能力试验]

在容积 3 升的气密性容器中放入质量 0.1g 的氧化钨微粒和 10ppm 的乙醛,测定照射峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光量在 1 — 5mW/cm² 的蓝色光 30 分钟后的乙醛时的残存率 (%) :

残存率 (%) = [(10ppm - 30 分钟后残存的乙醛量 ppm) / 10ppm] $\times$ 100。

7. 如权利要求 6 所述的光催化材料,其特征在于,发射蓝色光的光源是在 470nm 附近具有发光峰的 GaN 类的发光二极管。

8. 光催化组合物,其特征在于,包含 50 质量% 以上的权利要求 1 ~ 7 中的任一项所述的光催化材料。

9. 如权利要求 8 所述的光催化组合物,其特征在于,包含不足 50 质量% 的氧化钛粉末。

10. 光催化制品,其特征在于,使用权利要求 8 或 9 所述的光催化组合物。

11. 如权利要求 10 所述的光催化制品,其特征在于,对有机物、NO_x、SO_x 的至少 1 种具有催化效果。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的光催化制品,其特征在于,通过粘合剂使光催化组合物粘结于基体表面。

光催化材料和使用该材料的光催化组合物以及光催化制品

技术领域

[0001] 本发明涉及光催化材料、光催化组合物以及光催化制品。

背景技术

[0002] 众所周知,如果对光催化材料照射具有带隙以上的能量的光,则因光激发而在导带产生电子,在价带产生空穴。其结果是,该电子和空穴扩散至粉末表面,通过与氧和水分接触,电子吸附还原而生成过氧化物阴离子。另一方面,空穴氧化水分而生成羟自由基。这些生成物通过其氧化还原反应,表现出杀菌力、有机分解力、亲水性。

[0003] 另外,作为“具有带隙以上的能量的光”,可以例举例如紫外线、可见光等。作为“光源”,采用例如太阳光、各种灯、发光二极管。

[0004] 目前,作为光催化材料,主要使用氧化钛(TiO_2)粉末。然而,如果希望通过太阳光获得氧化钛粉末的带隙能量(380nm以下的波长),则仅能利用该光的2%左右。于是,近年来,作为替代氧化钛粉末的可以利用作为太阳光的主要波长的可见光区域(400~800nm)的光催化材料,氧化钨(WO_3)受到注目。

[0005] 例如,专利文献1中记载了使用通过溅射法形成的氧化钨膜作为光催化剂的内容。另外,光催化剂即使是膜,也可以获得光催化剂的效果。但是,膜无法获取表面积,因此单位体积的催化效果小。此外,溅射法是使用真空的成膜技术,所以装置的规模大,成本高。另外,溅射法中将基材(被成膜材料)暴露于高温下,因此也存在仅能在耐热性高的材料(基材)上成膜。

[0006] 与之相对,如果光催化剂是氧化钨粉末,则具有以下优点。即,可以将整个粉末表面用作催化面,所以可以使单位体积的催化效果提高。此外,由于可以采用将粉末与树脂混合来涂布的方法,因此不需要将基材暴露于高温下,在任何地方都可以涂布粉末。还有,将粉末制成平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒,可以有效地增大单位体积的催化面。

[0007] 作为获得氧化钨粉末的微粒的方法,已知例如专利文献2。专利文献的段落0008、0009中例举了将仲钨酸铵(以下记作APT)在空气中进行热处理的方法。根据该方法,如果将BET比表面积设为 $3\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 且氧化钨的比重设为7.3,则可以获得平均粒径 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 的微粒。

[0008] 另外,作为激发光催化剂的光源,如前所述,可以例举太阳光、各种发光二极管、各种灯等。在这里,光催化剂被规定的波长激发而发挥催化效果。因此,如果光源的波长和光催化剂的激发波长不一致,则无法获得充分的特性。为了改善这样的不足,已知例如专利文献3。专利文献3中揭示了通过混合光催化剂和发光物质(荧光体等),使得从发光物质放出与光源不同的波长,通过该波长激发光催化剂的方法。

[0009] 根据专利文献3的方法,揭示了即使使用通过可见光几乎不被激发的 TiO_2 粉末,也可以在日光色下(太阳光下)显示出甲醛的分解能力。然而,其分解能力非常差。具体来说,分解50ppm的甲醛需要24小时。

[0010] 另一方面,如前所述氧化钨(WO_3)作为在可见光区域(波长400~800nm)使用光

催化剂而受到注目。如果采用该光催化剂,可以可靠地在可见光区域获得一定的催化特性。

[0011] 专利文献 1: 日本专利特开 2001-152130 号公报

[0012] 专利文献 2: 日本专利特开 2002-293544 号公报

[0013] 专利文献 3: 日本专利特开 2002-346394 号公报

[0014] 专利文献 4: 日本专利特公平 4-42057 号公报

[0015] 发明的揭示

[0016] 然而,目前还无法获得充分的特性。例如,专利文献 4 的实施例 1 中揭示了,对 WO_3 粉末照射复印用荧光灯(紫外线输出功率 2.1W,波长 300 ~ 490nm,主波长 370nm)而获得乙醛 10ppm 的 90% 分解时间 24 分钟的特性。但是, WO_3 粉末需要 100g 之多。对于这样的特性,必须在进行除臭等的场所涂布大量的 WO_3 粉末。

[0017] 本发明的目的在于提供具有比以往更好的催化效果的光催化材料、包含该光催化材料的光催化组合物以及使用该光催化材料的可以节省空间并轻量化的光催化制品。

[0018] 为了实现上述目的,本发明的光催化材料和使用该材料的光催化组合物以及光催化制品如下。

[0019] (1) 权利要求 1 所述的光催化材料是以通过发出含 430 ~ 500nm 的波长的光的光源被激发的氧化钨粉末为主要成分的光催化材料,其特征在于,以下所示的分解能力在 50% 以上。

[0020] [分解能力试验]

[0021] 在容积 3 升的玻璃制容器中放入质量 1g 的氧化钨粉末和 20ppm 的乙醛(量 A),测定照射峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光 2 小时后的乙醛(量 B)时的分解能力(%):

[0022] 分解能力(%) = [(乙醛量 A - 乙醛量 B) / 乙醛量 A] $\times$ 100

[0023] (2) 权利要求 2 所述的光催化材料是上述 (1),其特征在于,上述光源为使用蓝色发光半导体元件的发光二极管。

[0024] (3) 权利要求 3 所述的光催化材料是上述 (1),其特征在于,上述光源为太阳光。

[0025] (4) 权利要求 4 所述的光催化材料是上述 (1),其特征在于,上述光源为荧光灯。

[0026] (5) 权利要求 5 所述的光催化材料是上述 (1) ~ (4) 中的任一项,其特征在于,430 ~ 500nm 的波长的光量在 1mW/cm² 以上。

[0027] (6) 权利要求 6 所述的光催化材料是上述 (1) ~ (5) 中的任一项,其特征在于,上述分解能力为 90% ~ 100%。

[0028] (7) 权利要求 7 所述的光催化材料是以通过可见光的照射而光催化激发的氧化钨微粒为主要成分的光催化材料,其特征在于,具有如下的分解能力:在容积 3 升的气密性容器内导入 10ppm 乙醛,对该容器内的质量 0.1g 的氧化钨微粒照射蓝色光,30 分钟后乙醛的残存率达到 50% 以下。

[0029] (8) 权利要求 8 所述的光催化材料是上述 (7),其特征在于,发射蓝色光的光源是在 470nm 附近具有发光峰的 GaN 类的发光二极管。

[0030] (9) 权利要求 9 所述的光催化材料是上述 (1) ~ (8) 中的任一项,其特征在于,以单斜晶为主相。

[0031] (10) 权利要求 10 所述的光催化材料是上述 (1) ~ (9) 中的任一项,其特征在于,平均粒径在 10 μ m 以下。

[0032] (11) 权利要求 11 所述的光催化组合物的特征在于, 包含 50 质量%以上的上述 (1) ~ (10) 中的任一项的光催化材料。

[0033] (12) 权利要求 12 所述的光催化组合物是上述 (11), 其特征在于, 包含不足 50 质量%的氧化钛粉末。

[0034] (13) 权利要求 13 所述的光催化制品的特征在于, 使用上述 (11) 或 (12) 中的任一项所述的光催化组合物。

[0035] (14) 权利要求 14 所述的光催化制品是上述 (13), 其特征在于, 对有机物、NO_x、SO_x 的至少 1 种具有催化效果。

[0036] (15) 权利要求 15 所述的光催化制品是上述 (13) 或 (14), 其特征在于, 通过粘合剂使光催化组合物粘结于基体表面。

[0037] 如果采用本发明, 则提供具有比以往更好的催化效果的光催化材料、包含该光催化材料的光催化组合物以及使用该光催化材料的可以节省空间并轻量化的光催化制品。

[0038] 附图的简单说明

[0039] 图 1A 表示本发明的荧光灯的包含切口截面的截面图。

[0040] 图 1B 表示作为本发明的荧光灯的一种结构的光催化膜的模式化截面图。

[0041] 图 2A 表示本发明的除臭单元的简略立体图。

[0042] 图 2B 表示图 2A 的简略侧面图。

[0043] 图 3 表示本发明的蓝色发光二极管 45 的光谱的一例。

[0044] 图 4 表示三氧化钨 (WO₃) 的三斜晶系和单斜晶系的 X 射线衍射图案的一例。

[0045] 图 5 表示比较三氧化钨的结晶结构不同的情况下的乙醛气体分解效果的特性图。

[0046] 图 6 表示用于获得图 5 的特性图的测定装置的简图。

[0047] 图 7 表示用于形成本发明的光催化材料的制造装置的简图。

[0048] 图 8 是表示分散后的粒度分布 (粒径和频度、通过成分累计的关系) 的图。

[0049] 图 9 是表示 WO₃ 分散涂料的粒度分布 (粒径和频度、通过成分累计的关系) 的图。

[0050] 图 10 表示作为通过第 3 种实施方式得到的粒状原料的偏钨酸铵的显微镜照片。

[0051] 图 11 表示将通过第 3 种实施方式得到的粒状原料经 800℃、1 ~ 10 分钟的快速加热的短时间热处理而得到的单斜晶系型 WO₃ 结晶光催化微粒的显微镜照片。

[0052] 图 12 是表示将第 4 种实施方式中的烧成温度更改为 600℃、700℃、800℃、900℃时的各三氧化钨光催化微粒的乙醛气体分解性能的特性图。

[0053] 图 13 示出表示将第 4 种实施方式中的烧成温度更改为 800℃、900℃、1000℃时的各三氧化钨光催化微粒的乙醛气体分解性能的特性图。

[0054] 图 14 示出表示将烧成时间更改为 30 秒、1 分钟、5 分钟、10 分钟、15 分钟时的乙醛气体分解性能的特性图。

[0055] 图 15 是表示使用基于第 6 种实施方式的 WO₃ 光催化剂时、使用 TiO₂ 光催化剂时的波长和反射率的关系的图。

[0056] 图 16 表示第 6 种实施方式的照明器具的分解状态的立体图。

[0057] 图 17 表示图 16 的主要部分的放大截面图。

[0058] 图 18 表示基于第 7 种实施方式的照明器具和带 TiO₂ 光催化剂的荧光灯、带 TiO₂ 光催化剂的荧光灯、以及带 TiO₂ 光催化剂的照明器具和带 TiO₂ 光催化剂的荧光灯的时间和

乙醛残存率的关系。

[0059] 图 19 表示本发明的试验中使用的蓝色发光二极管的蓝色峰波长的一例。

[0060] 图 20 表示本发明的试验中使用的蓝绿色发光二极管的蓝绿色峰波长的一例。

[0061] 图 21 表示本实施方式的试样 1 ~ 6 的通过蓝色发光二极管激发时的第 1 分解能力试验。

[0062] 图 22 表示本实施方式的试样 1 ~ 6 的通过太阳光激发时的第 1 分解能力试验。

[0063] 图 23 表示本实施方式的试样 1 ~ 6 的通过荧光灯激发时的第 1 分解能力试验。

[0064] 图 24 表示本实施方式的试样 1 ~ 6 的通过绿色发光二极管激发时的第 1 分解能力试验。

[0065] 图 25 表示对于本实施方式的试样 2 改变基于蓝色发光二极管的照射光量时的第 1 分解能力试验的一例。

[0066] 图 26 表示本实施方式的除臭装置的一种实施方式。

[0067] 图 27 表示本实施方式的除臭装置的乙醛的分解能力。

[0068] 图 28 表示本实施方式的其它光催化制品的一种实施方式。

[0069] 图 29 表示本实施方式的亲水性的一例。

[0070] 实施发明的最佳方式

[0071] 以下,对于本发明的实施方式参照附图进行说明。

[0072] [荧光灯的结构]

[0073] 图 1AB 是模式化表示本发明的荧光灯的结构截面图。具体来说,图 1A 表示包含切口截面的截面图,图 1B 表示作为所述荧光灯的一种结构的光催化膜的模式化截面图。

[0074] 图中的编号 10 表示作为光催化制品的荧光灯。荧光灯 10 由荧光灯主体 20 和形成于该荧光灯主体 20 的表面的光催化膜 30 构成。所述荧光灯主体 20 由透光性放电容器 11、荧光体层 12、一对电极 13、13、未图示的放电介质和灯头 14 构成。

[0075] 所述透光性放电容器 11 由细长的玻璃灯管 11a 和一对芯柱 11b 构成。所述玻璃灯管 11a 由钠钙玻璃形成。所述芯柱 11b 具备排气管、喇叭管、内部导入线和外部导入线。所述排气管连通透光性放电容器 11 的内外,被用于透光性放电容器 11 的内部的排气以及放电介质的封入。并且,排气管在封入放电介质后被密封。所述喇叭管封接于玻璃灯管 11a 的两端而形成透光性放电容器 11。所述内部导入线的基础端被气密地埋设于芯柱 11b 的内部,且连接外部导入线。所述外部导入线的前端被埋设于芯柱 11b 中,基端导出至透光性放电容器 11 的外部。

[0076] 所述荧光体层 12 由三波长发光型荧光体形成,形成于透光性放电容器 11 的内表面。三波长发光型荧光体中,蓝色发光用为 $\text{BaMgAl}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, 绿色发光用为 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$, 红色发光用为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 。一对电极 13, 13 在透光性放电容器 11 的两端内部连接间隔对向的一对内部导入线的前端部。此外,电极 13 由钨的螺旋灯丝和粘附于螺旋灯丝的电子发射性物质形成。

[0077] 所述放电介质由汞和氙形成,被封入透光性放电容器 11 的内部。汞被适量地经排气管封入。氙封入约 300Pa。所述灯头 14 由灯头主体 14a 和一对灯头插脚 14b, 14b 构成。灯头主体 14a 呈盖状,接合于透光性放电容器 11 的两端部。一对灯头插脚 14b, 14b 以相互绝缘的状态支承于灯头主体 14a 的同时,分别连接外部导入线。

[0078] 所述光催化膜 30 为以三氧化钨微粒（平均粒径： $0.1\mu\text{m}$ ）为主要成分的光催化涂料形成的膜。光催化膜 30 的膜厚为约 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 。所述三氧化钨微粒在涂装完成后也维持单斜晶系的结晶结构。所述光催化膜 30 由光催化微粒 21 和氧化铝微粒、二氧化硅微粒或氧化锆微粒等紫外线或可见光的透射特性好的粘合剂 22 形成。所述光催化微粒 21 由三氧化钨微粒 21a 和添加附着于该三氧化钨微粒 21a 的表面的碳酸钙微粒 21b 构成。还有，粘合剂 22 相对于三氧化钨微粒 21a 在 $10\sim 50$ 质量% 的范围内添加。此外，如果粘合剂 22 使用丙烯酸类改性硅或硅氧烷类树脂，可以制成在 $20\sim 200^\circ\text{C}$ 固化的光催化膜。此外，碳酸钙微粒 21b 作为吸附 NO_x （氮氧化物）和 SO_x （硫氧化物）的物质发挥作用，如果不需要抑制 NO_x 和 SO_x 引起的三氧化钨微粒 21a 的劣化，则不一定需要添加附着碳酸钙微粒 21b。

[0079] [除臭单元的结构]

[0080] 图 2AB 是模式化表示本发明的除臭单元的结构说明图。具体来说，图 2A 表示所述除臭单元的简略立体图，图 2B 表示图 2A 的简略侧面图。还有，图 2B 中，方便起见，未图示三氧化钨微粒。

[0081] 图中的编号 41 表示作为光催化制品的除臭单元。除臭单元 41 具备上下的平坦的栅状的第 1・第 2 过滤器 42a, 42b 和配置于这些过滤器 42a, 42b 间的截面波浪状的第 3 过滤器 43。基于本发明的三氧化钨微粒（平均粒径： $0.1\mu\text{m}$ ）44 承载于所述各过滤器 42a, 42b, 43。多个 GaN 蓝色发光二极管 45 配置于所述第 2 过滤器 42b 的下侧。还有，可以配置使用通过蓝色光激发的荧光体的白色发光二极管代替该二极管 45。这样的结构的除臭单元中，空气例如从左侧向右侧通过第 1・第 2 过滤器 42a, 42b 间的第 3 过滤器 43 时，空气接触承载于各过滤器的三氧化钨微粒，从而进行除臭。

[0082] 本发明中，三氧化钨 (WO_3) 微粒的平均粒径在 $0.5\mu\text{m}$ 以下，较好是 $0.1\mu\text{m}$ 以下。在这里，如果平均粒径超过 $0.5\mu\text{m}$ ，则在微粒的表面发生反应的几率减少，无法获得足够的催化效果。此外，所述三氧化钨的结晶结构为单斜晶系，但它例如仅通过用擂钵碾碎就容易变为三斜晶系，所以维持单斜晶系是重要的。图 3 表示图 2 的除臭单元中使用的蓝色发光二极管 45 的光谱。由图 3 可知，蓝色发光二极管 45 的发射光在约 470nm 附近比能达到峰值。

[0083] 图 4 是表示三氧化钨 (WO_3) 的三斜晶系和单斜晶系的 X 射线衍射图案的图。X 射线衍射图案的测定中，X 射线使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$)，通过相对于入射 X 射线使试样旋转 θ 的同时使由比例计数器构成的检测部旋转 2θ 的测角计，测定每个衍射角度 (2θ) 的 X 射线强度 (CPS)。还有，图 4 中，上侧表示三斜晶系 WO_3 的情况，下侧表示单斜晶系 WO_3 的情况。

[0084] 由图 4 可知，如果比较三斜晶系和单斜晶系的三氧化钨各衍射图案，大部分相似。但是，可以确认在衍射角度 2θ 为 $30\sim 35^\circ$ 的范围内图案差异较大。尤其，在 $2\theta = 34.155^\circ$ 处存在单斜晶系特有的高的峰、三斜晶系特有的多个小的峰，其差异明显。此外，可以确认单斜晶系的三氧化钨的情况下，在 2θ 为 $30\sim 35^\circ$ 的范围内峰为 2 处，而三斜晶系的三氧化钨的情况下，在同一范围内峰为 3 处以上。另外，对于在 2θ 为 $30\sim 35^\circ$ 的范围内出现的峰值相对于 2θ 为 $30\sim 35^\circ$ 的范围内的峰值的比例，三斜晶系的三氧化钨的情况下低至 $50\sim 60\%$ ，而单斜晶系的三氧化钨的情况下为 $70\sim 95\%$ ，峰值的差小。

[0085] 图 5 表示比较三氧化钨的结晶结构不同的情况下的乙醛气体分解效果的特性图。

图 5 中,线 a 表示本发明的的单斜晶系 WO_3 微粒 (图 4 的图的下侧),线 b 表示作为比较例的三斜晶系 WO_3 微粒 (图 4 的图的上侧),线 c 表示未使用光催化剂也没有进行光照的情况。图 6 表示用于获得图 5 的特性图的测定装置的简图。图中的编号 1 表示干燥器。干燥器 1 中收纳有放入了光催化剂的皿 2。该皿 2 的下部的干燥器 1 内配置有风扇 3。干燥器 1 的上部、侧部介以管道 4 连接多功能气体监测仪 (マルチガスモニター)。此外,干燥器 1 的斜上部安装有对光催化剂进行光照的蓝色 LED 光源 6。

[0086] 还有,上述测定装置的规格如下。

[0087]

- 测定BOX容量 :3000cc
- 使用光源 :蓝色LED
- 测定器 :多功能气体监测仪
- 导入气体 :乙醛10ppm左右
- 蓝色LED :0.88mW/cm² (UV-42)
0.001mW/cm² (UV-35)
- 三氧化钨微粒粉末量:0.1g

[0088] 由图 5 可知,线 a 与线 b 相比,气体分解效果好。因此,明确基于本发明的单斜晶系三氧化钨微粒的照射可见光时的光催化效果更好。

[0089] 作为本发明的光催化涂料,可以例举使用所述三氧化钨微粒且涂装完成后三氧化钨微粒维持单斜晶系的结晶结构的构成。光催化涂料具有包括光催化的 VOC 除去的良好机能,所以适合用于例如空气清洁机所使用的除臭过滤器。

[0090] 作为本发明的光催化体,可以例举将所述光催化涂料涂布于基体表面而形成了光催化膜的构成。在这里,作为光催化体,可以例举例如荧光灯等管球制品,窗玻璃、镜子、瓷砖等建材,卫生用品,空调机和除臭器的过滤器部件,光学设备等,但是可适用的用途、范畴并不局限于这些。

[0091] 作为本发明的光催化制品,可以例举组合所述光催化涂料和 GaN 蓝色发光二极管元件或使用通过蓝色光激发的荧光体的白色发光二极管的构成,或者组合所述光催化过滤器和 GaN 蓝色发光二极管元件或使用通过蓝色光激发的荧光体的白色发光二极管的构成。在这里,光催化制品具体是指例如荧光灯、照明器具或除臭单元。

[0092] [光催化微粒的制造装置]

[0093] 本发明中,光催化微粒使用例如图 7 所示的制造装置来制造。该制造装置由喷雾干燥器主体 A、气液混合部 B、加压空气导入部 C、溶液导入部 D 和颗粒回收部 E 构成。图中的编号 51 表示在上部具备分配器 52 的干燥室。在这里,分配器 52 起到用于将干燥室 51 加热至 200℃ 的空气导入口的作用。干燥室 51 中,以贯穿分配器 52 的状态配置有喷雾喷嘴 53 和中间安装有电磁泵 54 的管道 55a。所述管道 55a 起到仅用于加压水溶液而使其雾化的空气导入口的作用。在所述干燥室 51 的上部,通过管道 55b 供气。所述管道 55b 起到用于加热水溶液和空气的热风供气口的作用。所述管道 55a 在中途分支出中间安装有针阀 56 的管道 55c。

[0094] 所述管道 55c 与喷雾喷嘴 53 的上部连结。在喷雾喷嘴 53 的上部连接有将试样 57 通过泵 58 供给至喷雾喷嘴 53 内的软管 59。供给至喷雾喷嘴 53 内的试样 57 的量可以通过泵 58 适当调节。在所述干燥室 51 的侧部连结有取出从喷雾喷嘴 53 呈雾状喷出的生成物的旋风分离器 60。另外,旋风分离器 60 连接收集光催化微粒的生成物容器 61 和用于排气的抽风机 62。

[0095] 未图示的温度传感器配置于所述干燥室 51 的入口侧、出口侧。通过所述温度传感器,测定向干燥室 51 供给的空氣的温度、被送向旋风分离器 60 的光催化微粒的气氛温度。此外,被供给至管道 55c 内的空氣在喷雾喷嘴 53 的上部侧与被供给至软管 59 内的试样 57 混合,从喷雾喷嘴 53 的下部呈雾状喷出。

[0096] 使用这样的结构的制造装置来制造光催化微粒的情况下,如下进行。首先,将 1 ~ 20 重量%的仲钨酸铵水溶液(试样)与加压空氣一起送至喷雾喷嘴 53 内,在例如 200℃的热风气氛中从喷雾喷嘴 53 的前端喷射,使其喷雾成 1 ~ 10 μm 的粒径,生成粒状原料。这时,将加压空氣从管道 55a 送至喷雾喷嘴 53 的前端附近,向从喷雾喷嘴 53 被喷雾的粒状原料供给氧。接着,在干燥室 51 内于 700 ~ 800℃进行 1 ~ 10 分钟的加热处理,形成以三氧化钨微粒为主要成分、该微粒的平均粒径为 0.1 μm 、结晶结构为单斜晶系的光催化微粒。然后,通过抽风机 62 进行干燥室 51 内的排气的同时,将干燥室 51 内的光催化微粒通过旋风分离器 60 收集至生成物容器 61 内。

[0097] 根据本发明人等的研究,已知氧化钨(WO_3)粉末中也存在催化特性的差异。具体来说,发现氧化钨粉末中照射波长 430 ~ 500nm 的光时的催化效果(分解能力)存在差异。本发明中,如果对氧化钨粉末照射上述光,则氧化钨粉末被激发。

[0098] 即,本发明中通过照射波长 430 ~ 500nm 的光时的催化效果(分解能力),筛选氧化钨粉末,从而可以获得具有良好的特性的光催化材料。此外,因为使用具有良好的分解能力的氧化钨粉末,所以可以提供与以往相比能够节省空间且轻量化的光催化制品。

[0099] [光催化材料(第 1 种光催化材料)]

[0100] 本发明的第 1 种光催化材料如上述(1)所述。

[0101] 本发明人等发现,通过照射 430 ~ 500nm 的波长中、特别是峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光,分解能力出现更显著的差异。

[0102] 太阳光混杂存在紫外线~可见光区域(300 ~ 800nm)的光地进行照射。因此,无法仅照射 430 ~ 500nm 的范围的光。此外,通常的荧光灯将汞作为激发源,使用卤代磷酸钙荧光体 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{C}_{12}:\text{Eu}$ 等。这样的荧光灯在 420 ~ 470nm、550 ~ 580nm(但是,不包括基于汞自身的峰)这 2 个范围内具有峰波长。通过这 2 种光获得白色光。在荧光灯中,2 种光也混杂存在。因此,无法仅照射 430 ~ 500nm 的范围的光。

[0103] 因此,以往未对仅照射 430 ~ 500nm 的光时的催化效果进行任何研究。例如,2 种以上的波长(该情况下为蓝色、绿色、黄色、红色区域的波长)混杂存在的情况下,无法确认仅基于 430 ~ 500nm 的激发的催化效果。

[0104] 本发明人等首先发现氧化钨粉末在仅基于 430 ~ 500nm 的激发的催化效果上存在差异。

[0105] 作为光源,较好是发光二极管。发光二极管是半导体元件,因此不像荧光灯那样使用汞。因此,对环境友善,作为荧光灯的替代品进行着开发。其中,确认蓝色发光二极管

(B-LED) 可以稳定地提供蓝色光 (波长 430 ~ 500nm) 。

[0106] 以往,光催化用光源没有尝试过 B-LED,氧化钨粉末的仅基于 430 ~ 500nm 的光的催化效果未得到验证。本发明中,使用 B-LED 作为光源来研究氧化钨粉末的催化效果。其结果是,本发明人等发现即使是看上去相同的氧化钨粉末,催化效果也存在差异。

[0107] [光催化材料 (第 2 种光催化材料)]

[0108] 本发明的第 2 种光催化材料如上述 (7) 所述。

[0109] 第 2 种光催化材料中,作为发射蓝色光的光源,较好是在 470nm 附近具有发光峰的 GaN 类的发光二极管。平均粒径较好是 10 μ m 以下。此外,较好是以单斜晶为主相。

[0110] 本发明中,分解能力试验如下进行。

[0111] [找出第 1 种光催化材料的分解能力试验方法 (第 1 分解能力试验)]

[0112] 1) 首先,作为玻璃制容器,准备 3 升的容器。此外,作为玻璃制容器,只要是气密性高且透射峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光即可,没有特别限定,较好是不易发生与有机物等的反应的 PYREX (康宁公司 (コーニング社) 的注册商标) 制。

[0113] 2) 接着,在玻璃制容器中放入 1g 氧化钨粉末、20ppm 乙醛 (量 A) 。

[0114] 3) 然后,测定照射峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光 2 小时后的乙醛 (量 B) ,通过下述式测定分解能力 (%) 。

[0115] 分解能力 (%) = [(乙醛量 A - 乙醛量 B) / 乙醛量 A] $\times$ 100

[0116] 乙醛量的测定使用多功能气体监测仪。

[0117] 本发明中,以初始的乙醛量 A (20ppm) 为基准,测定照射峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光 2 小时后的残存的乙醛量 (乙醛量 B) 。并且,识别残存的乙醛量达到 50% 以下 (分解能力 50% 以下) 的粉末。

[0118] 本发明的试验方法中重要的是氧化钨粉末量 1g 和初始乙醛量 20ppm。确认通过少量至 1g 的氧化钨粉末可以将 20ppm 的乙醛分解至何种程度。这时,如果使用峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光,则明显地出现特性的差异。

[0119] 此外,一次对于超过 1g 的量的氧化钨粉末进行试验的情况下,根据其量增加乙醛量来进行。这时,可以根据需要加大玻璃制容器的尺寸。但是,如果一次测定的量过大,则存在于容器的底部的氧化钨粉末可能会无法与乙醛接触。因此,一次测定的量较好是以 500g 为上限。测定超过 500g 的量时,理想的是分割至 500g 以下、较好是 100g 以下来进行测定的方法。

[0120] 此外,可以简易地通过进行 10 次 (10 处) 测定任意抽选的 1g 的操作来应对。另外,粉末的配置状态也必须在厚度 1mm 以下、较好是 0.5mm 以下的状态下铺设。还有,氧化钨粉末不足 1g 时,较好是使用后述的第 2 分解能力试验。

[0121] 作为峰波长 460nm $\pm$ 10nm 的光,只要在该范围内存在峰波长即可,没有特别限定,较好是如图 19 所示的波形。作为提供如图 19 所示的波形的光源,可以例举蓝色发光二极管 (B-LED)。此外,作为波形,较好是半宽度达到 50nm 以下的尖锐的波形。如果是尖锐的波形,则容易区分进行前述的分解能力试验时的分解能力的优劣。

[0122] 光的输出功率较好是在 1mW/cm² 以上。光的输出功率不足 1mW/cm² 时,难以获得光照的效果,不易准确地判断分解能力。光的输出功率较好是 2 ~ 5mW/cm²。进行试验方面,照射超过 5mW/cm² 的输出功率的光也没有问题。但是,没有更好的效果,造成电力的浪费,

所以较好是所述范围。

[0123] 通过如上所述的分解能力试验,筛选分解能力 50%以上、更好是 90%~100%的粉末,从而可以获得良好的光催化材料。

[0124] [找出第 2 种光催化材料的分解能力试验方法(第 2 分解能力试验)]

[0125] 1) 首先,准备 3 升的气密性容器。该气密性容器较好是玻璃制容器,特别好是 PYREX 制。

[0126] 2) 接着,在该容器中放入质量 0.1g 的氧化钨微粒(例如平均粒径 0.5 μm 以下)。

[0127] 3) 然后,导入 10ppm 乙醛,对氧化钨微粒通过照射蓝色光,30 分钟后测定乙醛的残存量,求出残存率。残存率(%)通过下式求得。

[0128] 残存率 = [(10ppm-30 分钟后残存的乙醛量 ppm)/10ppm] × 100

[0129] 还有,作为发生蓝色光的光源,较好是在 470nm 附近具有发光峰的 GaN 类的发光二极管。

[0130] 残存率在 50%以下,较好是 40%以下。通过筛选具有这样的特性的微粒,可以获得良好的光催化材料。第 2 分解能力试验中,氧化钨粉末少量至 0.1g,因此测定时间设为 30 分钟。像第 1 分解能力试验那样氧化钨粉末为 1g 而较多的情况下,10ppm 的乙醛迅速分解,难以求出分解能力的差异。此外,乙醛的残存率使用多功能气体监测仪来测定。

[0131] [第 3 分解能力试验]

[0132] 第 1 分解能力试验和第 2 分解能力试验是使用气密性容器以密闭的空间来测定分解能力的方法。与之相对,作为第 3 分解能力试验,也有使气体流动的同时进行测定的方法。作为这样的方法的具体例子,有 JIS-R-1701-1(2004)。该 JIS 是用于测定氮氧化物的除去性能(分解能力)的试验,但也可以适用于乙醛等有机物的分解能力试验。

[0133] 实施基于 JIS-R-1701-1 的方法时,容器较好是使用该 JIS 中被规定为“光照容器”的容器。第 3 分解能力试验如下进行。

[0134] 1) 首先,将 1g 作为测定试样的光催化材料均匀地涂布于 50×100mm 的玻璃板上,收纳于容器内。

[0135] 2) 接着,从容器的气体供给口以恒定的速度(1/分钟)导入含有 0.1~10ppm 作为分解气体的乙醛的空气。此外,对光催化材料照射峰波长 460nm±10nm 的光。光的照射时间达到 60 分钟后,测定容器气体供给口处的乙醛浓度 $[I_0]$ 和容器的气体排出口处的乙醛浓度 $[I]$ 。在该基础上,通过下述式求出分解能力($\mu\text{g}/\text{m}^2$)。

[0136] 分解能力 = $(K/S) \{([I_0] - [I]) \times \text{流速}(1/\text{分钟}) \times \text{照射时间}(60\text{分钟}) \times m\} / 22.4$

[0137] 式中, K 为将 cm^2 转换为 m^2 的系数, $K = 10000$ 。S 为玻璃板上的光催化材料的面积, $S = 50\text{cm}^2$ 。容器气体供给口处的乙醛浓度 $[I_0]$ 和容器的气体排出口处的乙醛浓度 $[I]$ 分别为(体积 ppm), m 为乙醛的分子量。

[0138] 上述式为测定分解了的乙醛量的绝对值来作为分解能力的方法。此外,该式基于 JIS-R-1701-1(2004) 7. 试验结果的计算的 a) 基于试验片的氮氧化物吸附量中记载的(1)式。可以根据该绝对值将分解能力换算为百分比。此外,作为照射峰波长 460nm±10nm 的光的光源,较好是蓝色 LED。

[0139] 第 3 分解能力试验基于 JIS 法,所以作为测定方法的可靠性高。然而,试样的调整、流速的调整、乙醛的初始浓度(含有乙醛的空气)的调整等调整事项烦杂。因此,本发明中

采用第 1 或第 2 分解能力试验。还有,第 1 分解能力试验和第 3 分解能力试验(根据测定值换算为百分比)的测定结果的差为 $\pm 5\%$ 左右。

[0140] 光催化材料较好是平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下,更好是平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下,特别好是 $0.5\mu\text{m}$ 以下。如果平均粒径小,则粉末的表面积大,所以催化效果增加。

[0141] 本发明中,较好是以单斜晶为主相的氧化钨粉末。较好是具备 50 质量%以上、更好是 70 质量%以上以单斜晶为主相的氧化钨粉末的光催化材料。氧化钨粉末除了单斜晶外,还有三斜晶。本发明的氧化钨粉末(光催化材料)可以混杂存在三斜晶系,但较好是以单斜晶为主相。以单斜晶为主相的粉末容易进行基于第 1 和第 2(甚至是第 3)分解能力试验的筛选。

[0142] [氧化钨粉末的制造方法]

[0143] 以下,对氧化钨粉末的制造方法进行说明。制造方法最好是进行前述的分解能力试验来进行筛选的方法。

[0144] 对于筛选前的氧化钨粉末,可以例举例如(a)直接氧化金属钨的方法、(b)将仲钨酸铵(APT)等钨化合物在空气中热分解来获得氧化钨的方法。通过任一种方法,都可以获得氧化钨(WO_3)粉末。

[0145] 作为使用 APT 的制法,可以例举例如以下的方法。首先,将 APT 通过珠磨机或行星式球磨机等粉碎,通过离心分离进行分级。接着,将该微粒在大气中于 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 进行热处理。由此,可以生成由平均粒径 $0.01 \sim 0.5\mu\text{m}$ 的具有单斜晶系的结晶结构的氧化钨微粒形成的光催化粉体。

[0146] 此外,作为其它方法,有以下的(1)、(2)的方法。

[0147] (1)具备将 1 ~ 20 质量%的 APT 水溶液在高温气氛中喷雾而生成粒状原料的工序以及将该粒状原料在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 进行 1 ~ 10 分钟的加热处理的工序的方法。由此,可以获得结晶结构为单斜晶系的氧化钨粉末。

[0148] (2)具备使 APT 溶解于水性溶剂后进行重结晶的工序以及将该结晶以 600°C 以上、15 秒以上的条件烧成的工序的方法。由此,可以获得氧化钨粉末。

[0149] 任一种方法中,通过调整热处理条件等,都可以获得单斜晶系氧化钨。还有,通过前述制法可以获得平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 的氧化钨粉末。但是,因制法和制造条件得到的氧化钨粉末的粒径大的情况下,理想的是进行分级来获得平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下、较好是 $1\mu\text{m}$ 以下的粉末。

[0150] 如上所述的光催化材料具有良好的光催化效果,所以可以分解有机物、 NO_x 、 SO_x 等。

[0151] [光催化组合物]

[0152] 如上述(11)所述,本发明的光催化组合物包含 50 质量%以上的光催化材料。光催化材料不足 50 质量%时,无法获得足够的光催化效果。此外,该光催化组合物可以包含不足 50 质量%的氧化钛粉末。

[0153] [光催化制品]

[0154] 本发明的光催化制品如上述(14)所述。上述光催化组合物适合于光催化制品,对有机物、 NO_x 、 SO_x 的至少 1 种具有催化效果。

[0155] 将本发明的光催化材料用于光催化制品时,只要是具有发出含 $430 \sim 500\text{nm}$ 的波

长的光的光源的环境即可,没有特别限定。作为激发源(光源),具有含 430 ~ 500nm 的波长的光即可。作为光源,可以例举例如蓝色发光半导体元件(例如蓝色发光二极管、蓝色半导体激光器)、太阳光、各种荧光灯。此外,430 ~ 500nm 的波长的光量较好是 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上。

[0156] 此外,制成光催化制品时,只要是 430 ~ 500nm 的波长的光量在 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、更好是 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上的光量大的环境,包含 50 质量%以上的本发明的光催化材料的光催化组合物即可。还有,氧化钨粉末中的本发明的光催化材料的比例在 90% 以上,更好是 100%,当然是越多越好。

[0157] 此外,在太阳光等包含紫外线区域的光源下使用的情况下,可以使用包含不足 50 质量%的氧化钛(TiO_2)粉末的光催化组合物。本发明的光催化制品较好是具备通过规定的粘合剂使氧化钨粉末粘结于基体表面而成膜的光催化膜。光催化体的基体承载光催化膜,原来为了与光催化材料不同的其它功能而形成。即,允许基体是功能材料。

[0158] 作为功能材料,可以例举例如瓷砖、窗玻璃、顶棚镶板等建筑材料,厨房用和卫生用的器材、家电设备、照明用器材、除臭用或集尘用过滤器等各种任意的所需的构件。

[0159] 使用作为光催化材料的氧化钨粉末来形成光催化膜的情况下,也可以直接将光催化物质烧成,通过烧结使其粘结于基体。但是如果使用适当的粘合剂使基体和光催化材料之间结合而成膜,则制造变得容易。此外,像直接烧成那样无需暴露于高温下,所以在耐热性差的基材上也可以成膜。

[0160] 由光催化材料使用粘合剂形成光催化膜的情况下,粘合剂可以使用例如二氧化硅(SiO_2)、玻璃焊药、釉药、低熔点金属、热塑性合成树脂。还有,为了通过烧成而使光催化材料的粉末(微粒)粘结于基体,基体当然需要使用可以耐受烧成温度的材料。

[0161] 使作为光催化材料的氧化钨粉末的一次粒子为 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$,可以形成表面致密的膜。由此,可见光透射率也提高。较好是作为光催化材料的氧化钨粉末的粒度分布尽可能均匀,采用微粒的形状接近正球形的粉末。其结果是,在光催化膜的表面作为微小的间隙形成的气孔的半径一致。因此,例如乙醛等分子半径小的具异味的气体分子通过光催化膜的表面的气孔,迅速被分解。如果采用该构成,对于甲醛的除臭、即分解也是有效的。与之相对,如碳或香烟的油等粒子半径在 $0.1 \mu\text{m}$ 以上的污染物质无法进入上述气孔。但是,污染物质接触光催化膜的表面,通过氧化还原作用而被分解。

[0162] 功能材料是指本身原来被赋予用于与光催化膜不同的目的的功能的器材。作为功能材料,例如有建筑材料、卫生用设备、厨房用设备、设备用过滤器、家电设备、照明用器材。作为建筑材料,可以例举例如瓷砖、地板材料、窗材料、墙面材料。作为卫生用设备,可以例举例如洗脸池、浴缸、坐便器、便池。作为厨房用设备,可以例举例如洗碗池、案板、餐具架。

[0163] 作为设备用过滤器,可以例举例如空气清洁机用过滤器、浴室用循环器用过滤器、空调装置用过滤器、暖气用过滤器、除臭器用过滤器。可以考虑以具有流体流通孔隙的过滤器为基体,在该基体的表面形成以氧化钨粉末为主要成分的光催化膜的结构。采用该结构的情况下,在过滤器内流通的空气与尽可能大的面积的光催化体接触的同时流过。因此,可以提高除臭效果。此外,也可以起到杀菌效果。此外,可以使过滤器和光催化体各自独立地来构成除臭装置。即,将光催化体与过滤器独立地配置与气体通路中,使流动空气与光催化体接触即可。

[0164] 此外,本发明除了将除臭装置单独使用之外,还可以使其内置于设备中。例如,可

以内置于冰箱、空调装置、冷气装置、暖气装置、空气清洁装置、加湿器、除湿器，作为除臭装置起到除臭功能。

[0165] 作为家电设备，有冰箱、洗衣机、微波炉、洗碗机、咖啡机、电吸尘器等。

[0166] 作为照明用器材，有例如荧光灯等灯、照明器具用灯罩・球形灯罩、透光性灯盖、枝形吊灯用灯盖、反射板、插座等。

[0167] 照明器具因为起到可以分解特别是高气密性的房间内引发问题 VOC 的显著的作用，所以适合于室内用，但因为也兼具污染物质分解作用，所以也适应于室外用的照明器具。

[0168] 如果将本发明的光催化剂用于家电设备、照明用器材、照明器具，则可以形成具备除臭功能等光催化效果的家电设备、照明用器材、照明器具。

[0169] 照明器具主体是指照明器具除去灯以外的余下部分。众所周知，照明器具因为室内用、室外用的区别和家庭用、办公用的区别，特别是根据外观设计，采用各种结构和形状。但是，根据它适当选择反射板、透光灯盖、遮光栅格、灯罩和球形灯罩等控光装置使用。因此，对于反射板的有无、透光灯盖的有无等控光构件的构成，照明器具主体是否具备并不重要。但是，照明器具主体基本上都具备支承灯的部分、连接电源的部分和安装照明器具的部分等。

[0170] 如上所述，以功能材料为基体形成以氧化钨粉末为主要成分的光催化膜。因此，在它们的使用中光催化膜受到至少含可见光的光照而活化。其结果是，同时起到除臭、防污、抗菌等作用，所以产生生活空间的卫生改善、清扫简化等效果。

[0171] 以下，对本发明的具体的实施方式进行说明。

[0172] （第 1 种实施方式）

[0173] 第 1 种实施方式的光催化粉体如下制成。

[0174] 首先，将仲钨酸铵盐（APT）通过珠磨机或行星式球磨机等粉碎，通过离心分离进行分级。接着，将该微粒在大气中于 400 ~ 600℃ 进行热处理，从而可以生成精制由平均粒径 0.01 ~ 0.5 μm 的具有单斜晶系的结晶结构的三氧化钨微粒形成的光催化粉体。本实施方式中，通过在大气中于约 500℃ 进行热处理，可以获得平均粒径约 0.1 μm 的单斜晶系的三氧化钨微粒。该工序中的粒度分布数据如图 8、图 9 所示。在这里，图 8 是表示分散后的粒度分布（粒径和频度、通过成分累计的关系）的图，图 9 是表示 WO₃ 分散涂料的粒度分布（粒径和频度、通过成分累计的关系）的图。由图 8 和图 9 可知，通过热处理稍有结晶生长，粒度变大。

[0175] 如果采用第 1 种实施方式的光催化粉体，因为以平均粒径为 0.1 μm 的三氧化钨微粒为主要成分，结晶结构为单斜晶系，所以可以获得能大幅提高光催化性能的可见光响应型的光催化粉体。

[0176] （第 2 种实施方式）

[0177] 第 2 种实施方式的室内用光催化涂料如下制成。

[0178] 首先，将三氧化钨微粒和微量的表面处理剂混合于有机溶剂（乙醇）中，通过珠磨机进行数小时的分散处理。接着，加入相对于三氧化钨微量 30 质量%的无机质粘合剂（聚硅氧烷）、有机溶剂（醇）和数%的纯水，再次进行分散处理，制成光催化涂料。然后，向得到的光催化涂料中在相对于三氧化钨以摩尔%计 0.1 ~ 10% 的范围内以多种的量加入碳

酸钙和氢氧化镁后,搅拌而制成样品。接着,将该样品涂料涂布于玻璃板、丙烯酸类板、荧光灯玻璃管后,在 120 ~ 180℃干燥,制成涂膜试样。

[0179] 将它们作为初始状态放入 1m³ 的不锈钢制箱内,玻璃板、丙烯酸类板用 BLB 灯照射 1mW/cm² 的紫外线,荧光灯直接在箱内点亮,测定甲醛的分解效果。对于测定后的试样,玻璃板、丙烯酸类板放置于室内,荧光灯在通常的办公室进行点灯试验,每隔一周测定气体分解性能。

[0180] 如果采用第 2 种实施方式,通过采用向含氧化钨微粒的涂料适当添加比三氧化钨更容易吸附 SO_x 和 NO_x 的氧化镁而在荧光灯主体上形成由得到的室内用光催化涂料形成的光催化膜的构成,不仅可以获得消毒、防污等光催化剂特有的效果,还可以抑制使用中的光催化膜的劣化,获得长寿命的荧光灯。

[0181] (第 3 种实施方式)

[0182] 首先,将例如 4 质量%的仲钨酸铵水溶液(试样)与加压空气一起送入图 7 的喷雾喷嘴 53 内,在 200℃热风气氛中从喷雾喷嘴 53 的前端喷射,使其喷雾成 1 ~ 10 μm 的粒径,生成粒状原料。这时,将加压空气从管道 55a 送至喷雾喷嘴 53 的前端附近,向从喷雾喷嘴 53 被喷雾的光催化微粒供给氧。如果水溶液的浓度为 4 质量%,则可以获得 0.04 ~ 0.4 μm 仲钨酸铵的粒状原料。接着,在干燥室 51 内以 800℃、1 ~ 10 分钟的条件进行快速加热的短时间热处理,将所述原料强制地干燥而使其重结晶。由此,形成以三氧化钨微粒为主要成分,该微粒的平均粒径在 0.5 μm 以下、较好是 0.1 μm 以下,结晶结构为单斜晶系的三氧化钨光催化微粒。然后,通过抽风机 62 进行干燥室 51 内的排气的同时,将干燥室 51 内的光催化微粒通过旋风分离器 60 收集至生成物容器 61 内。

[0183] 如果采用第 3 种实施方式,通过将加压空气从管道 55a 送至喷雾喷嘴 53 的前端附近来向光催化微粒供给氧,从而可以获得氧缺陷少的 WO₃ 结晶光催化微粒。此外,通过在干燥室 51 内以 800℃、1 ~ 10 分钟的条件进行快速加热的短时间热处理,可以获得结晶生长少的 WO₃ 结晶光催化微粒。

[0184] 图 10 表示作为通过第 3 种实施方式得到的粒状原料的偏钨酸铵的显微镜照片。图 11 表示将通过第 3 种实施方式得到的粒状原料经 800℃、1 ~ 10 分钟的快速加热的短时间热处理而得到的单斜晶系型 WO₃ 结晶光催化微粒的显微镜照片。由图 10 可知,虽然稍有差异,但可以获得粒径一致的偏钨酸铵的粒状原料。

[0185] (第 4 种实施方式)

[0186] 本实施方式的微粒是将市售的仲钨酸铵溶解于水性溶剂后进行重结晶而得的原料在大气中以高温进行 1 分钟的加热烧成,从而制成的三氧化钨微粒。

[0187] 图 12 是表示将第 4 种实施方式中的烧成温度更改为 600℃、700℃、800℃、900℃时的各三氧化钨光催化微粒的乙醛气体分解性能的特性图。图 13 是将烧成温度更改为 800℃、900℃、1000℃时的同一特性图。

[0188] 图 12 和图 13 所示的分解性能评价以如下的条件进行。首先,将 0.1g 的三氧化钨微粒放入皿中,设置在容量 200cc 的密闭容器内,以能够对该光催化微粒照射具有图 3 所示的发射光谱的光的条件在容器内配置蓝色 LED。接着,以容器内达到 10ppm 的浓度的条件导入乙醛气体的同时,点亮蓝色 LED,测定每经过一段时间的气体浓度的变化。浓度的测定通过设置于容器内的气体传感器的输出进行,通过该输出值的相对比较进行评价。图 12 和

图 13 的图中,纵轴为表示对应于乙醛气体的浓度的传感器的输出的相对值(%)。可知状况为,气体导入容器内后,经 20 ~ 30 秒充满,再由于光催化剂的分解效果而浓度慢慢地不断下降。还有,图 12 和图 13 中,方便起见以传感器输出的最大值作为 100%表示。

[0189] 由图 12 和图 13 的结果可知,使作为原料的市售的仲钨酸铵溶解于水,将通过重结晶而细粒化的结晶在 800℃烧成后的分解效果最好,优选的烧成温度为 700 ~ 900℃。如上所述,本实施方式的光催化材料的可见光响应性比单纯将市售品烧成而得的氧化钨更好,而且可以提高光催化活性。

[0190] (第 5 种实施方式)

[0191] 本实施方式的微粒是,先使市售的仲钨酸铵溶解于水性溶剂后,将通过重结晶而得的粒子在大气中于 800℃进行规定时间的加热烧成,从而制成的三氧化钨微粒。

[0192] 图 14 是表示将烧成时间更改为 30 秒(线(a))、1 分钟(线(b))、5 分钟(线(c))、10 分钟(线(d))、15 分钟(线(e))时的乙醛气体分解性能的特性图。还有,图 14 的分解性能评价条件和图的表示内容与图 12 和图 13 相同。

[0193] 由图 14 的结果可知,如果将烧成时间设为 1 ~ 5 分钟,则可以获得高气体分解性能。

[0194] (第 6 种实施方式)

[0195] 本发明的第 6 种实施方式的照明器具为如图 16 和图 17 所示的结构。在这里,图 16 是所述照明器具的分解状态的立体图,图 17 是图 16 的主要部分的放大截面图。本实施方式涉及使用在内表面形成有以紫外线屏蔽材料为主体的紫外线屏蔽层的透射性灯罩(灯盖)的照明器具。

[0196] 照明器具 71 具备使用置于天花板的悬挂支架和安装于该悬挂支架的连接器直接设置于天花板的器具主体 72。该器具主体 72 呈圆盘状,其中央部设有厚度尺寸大的台阶部 73,再在该台阶部 73 的中央部设有插入连接器而机械连接的圆形的开口部 74。

[0197] 此外,器具主体 72 的周边部设有 2 个灯座 75 和 2 个管座 76。并且,配置有 2 根电气并机械地连接于灯座 75 的同时机械地支承于管座 76 的围绕台阶部 73 的作为光源的圆环状的荧光灯的发光管 77,例如 32W 和 40W 的外径互不相同的荧光灯的发光管 77 呈同心状配置。此外,开口部 74 的部分设有插座 78,该插座 78 上安装有灯珠(ベビー球)等灯 79。

[0198] 作为照明用光学器件的灯罩 80 可脱卸地安装于器具主体 72,使其覆盖器具主体 72 和安装于该器具主体 72 的构件的下方及侧方。灯罩 80 具备玻璃或树脂等具有透光性的形成为向下方圆滑地膨出的曲面状等的照明用的丙烯酸类树脂制灯盖基体 81。在该基体 81 的外表面形成有由平均粒径为 0.1 μm 、结晶结构为单斜晶系的三氧化钨微粒形成的光催化层 82。在这里,光催化层 82 如下形成。即,先将作为原料的市售的 100 μm 左右的仲钨酸铵盐(APT)通过珠磨机或行星式球磨机等粉碎至平均粒径 0.05 ~ 0.1 μm ,将该微粒在大气中于 500℃加热 8 小时,从而制成三氧化钨微粒。接着,将该三氧化钨微粒和粘合剂成分通过溶剂进行分散混合处理而制成涂料,将该涂料通过喷枪涂布于基体 81,干燥而形成。

[0199] 如果采用第 6 种实施方式,由于在基体 81 的表面通过使三氧化钨微粒和粘合剂成分分散而得的涂料设置光催化层 82,因此不需要在成膜后在高温下实施加热处理。因此,可以对如有机基材等基材的被覆对象赋予光催化功能,在对丙烯酸类树脂灯盖外表面施用的情况下也能获得足够的活性。

[0200] 还有,第6种实施方式中,光催化层82设于基体81的外表面,但并不局限于该结构,例如也可以在构成基体81的树脂中混合光催化材料而一体地形成。

[0201] 图15是表示使用基于第6种实施方式的 WO_3 光催化剂(线a)时、使用 TiO_2 光催化剂(曲线b)时的波长和反射率的关系的图。还有,图15中的曲线c表示丙烯酸类树脂灯盖透射率,曲线d表示从三波长型荧光灯发射的光的光谱分布。由图15的图可知,本实施方式的三氧化钨有效地吸收透射丙烯酸类树脂灯盖的400~500nm的蓝色至蓝绿色的可见光作为光催化活性的能量。

[0202] (第7种实施方式)

[0203] 本实施方式是在照明用的彩色钢板反射板基体上形成 WO_3 光催化层的形态。光催化层如下形成。即,先将作为原料的市售的100 μm 左右的仲钨酸铵盐(APT)通过珠磨机或行星式球磨机等粉碎至平均粒径0.05~0.1 μm ,将该微粒在大气中于500℃加热8小时,从而制成三氧化钨微粒。接着,将该三氧化钨微粒和粘合剂成分通过溶剂进行分散混合处理而制成涂料,将该涂料通过喷枪涂布于彩色钢板反射板基体,干燥而形成。

[0204] 如果采用第7种实施方式,则具有与第6种实施方式同样的效果。

[0205] 图18示出表示基于第7种实施方式的照明器具和带 TiO_2 光催化剂的荧光灯(线a)、带 TiO_2 光催化剂的荧光灯(线b)、以及带 TiO_2 光催化剂的照明器具和带 TiO_2 光催化剂的荧光灯(线c)的时间和乙醛残存率的关系的特性图。由图18的图可知,与形成于照明器具的反射板基体表面的光催化层像以往那样由 TiO_2 微粒形成的情况相比,使用单斜晶系三氧化钨微粒的情况在光催化效果方面更优。

[0206] (第8种实施方式)

[0207] 首先,将仲钨酸铵粉末在空气中热分解而得到氧化物,从而获得氧化钨(WO_3)粉末。接着,通过对其进行分级,从而获得平均粒径0.2 μm 的氧化钨粉末。然后,通过进行数次的烧成、分级的操作,从而调整不同批次的氧化钨粉末,不对粉末造成损伤地进行混合,使其均匀,将其作为试样1~5。

[0208] 接着,准备5个PYREX制容器(3升),从各试样取1g粉末,与20ppm乙醛一起放入。准备峰波长460nm的蓝色发光二极管(蓝色LED),通过多功能气体监测仪测定照射蓝色LED的光2小时后的乙醛量,求出分解能力(%) (采用第1分解能力试验)。

[0209] 此外,也同时测定光源改为太阳光、荧光灯(卤代磷酸钙荧光体的通常的荧光灯:东芝照明技术株式会社(東芝ライテック(株))制的商品名FL20SS)、峰波长530nm的绿色发光二极管(峰波形示于图20)时的分解能力。其结果示于下述表1。还有,光量对于蓝色发光二极管(蓝色LED,波长460nm)、荧光灯(波长400~650nm)绿色发光二极管(绿色LED,波长530nm)统一为3mW/cm²。太阳光(波长300~800nm)的光量为10mW/cm²。

[0210] 此外,同时测定使用平均粒径0.2 μm 的氧化钛粉末的试样用于比较。表1中,试样1~4为本发明的实施例,试样5为采用不具有本发明的分解能力的氧化钨的比较例,试样6为使用平均粒径0.2 μm 的氧化钛粉末测定的比较例。

[0211] (表1)

[0212]

	改变光源时的分解能力 (%)			
	蓝色LED	太阳光	荧光灯	绿色LED
试样1	100	72	70	2
试样2	92	70	67	2
试样3	80	66	65	1
试样4	55	45	43	1
试样5	33	27	26	1
试样6	0.2	10	3	0

[0213] 此外,图 21 ~ 24 中分别记载通过蓝色 LED、太阳光、荧光灯、绿色 LED 激发时的分解能力试验结果(横轴为时间(分钟),纵轴为分解能力(%))。还有,图 21 ~ 24 中,线 a、b、c、d、e、f 分别表示试样 1、2、3、4、5、6 的情况。

[0214] 由表 1 和图 21 ~ 24 可知,像试样 1 ~ 4 那样通过基于蓝色 LED 的分解能力而获得良好的特性的光催化材料在太阳光和荧光灯的情况下也获得良好的特性。

[0215] 另一方面,像试样 5 那样基于蓝色 LED 的分解能力结果不足 50% 的情况下,在太阳光和荧光灯的情况下也未获得好的结果。此外,通过像绿色 LED 那样峰波长不在 430 ~ 500nm 的光,几乎没有发挥分解能力。另外,确认虽然制造方法相同,但批次间存在差异。因此,通过本发明的分解能力试验进行筛选的方法是有效的。

[0216] (第 9 种实施方式)

[0217] 表示通过第 2 分解能力试验测得的结果。首先,通过与第 8 种实施方式同样的方法,获得作为平均粒径 0.1 μm 的氧化钨粉末的试样 7、8。接着,准备 3 个 PYREX 制容器(3 升),从所述试样称取 0.1g 氧化钨粉末放入各容器内。然后,导入 10ppm 乙醛,对氧化钨粉末使用峰波长 470nm 的蓝色 LED 照射蓝色光 0.5 小时(30 分钟)后,通过多功能气体监测仪测定乙醛的残存量,求出残存率。

[0218] 其结果如前述的图 5 所示。图中,线 a 为试样 7,线 b 为试样 8,线 c 为未使用光催化剂也没有进行光照的比较例。0.5 小时的残存率,试样 7(实施例)为 38%,试样 8(比较例)为 70%,比较例为 99%。

[0219] 此外,确认了试样 7、8 的 X 射线衍射图案,试样 7 的主相为单斜晶,试样 8 的主相为三斜晶。根据该结果可以认为,氧化钨粉末较好是单斜晶为主相。

[0220] (第 10 种实施方式)

[0221] 除了平均粒径不同以外,使用与试样 2 相同的粉末,与第 8 种实施方式同样地进行第 1 分解能力试验。其结果示于下述表 2。

[0222] (表 2)

[0223]

	平均粒径 (μm)	改变光源时的分解能力 (%)			
		蓝色LED	太阳光	荧光灯	绿色LED
试样2	0.2	92	70	67	2
试样9	0.05	95	75	74	3
试样10	1.0	90	68	66	2
试样11	5.0	86	63	61	1

[0224] 由表 2 可知,粒径越小,特性越好。

[0225] (第 11 种实施方式)

[0226] 本实施方式中,使用试样 2,进行改变照射的光量时的第 1 分解能力试验,考察分解能力的变化。其结果示于下述表 3、表 4。

[0227] (表 3)

[0228]	光量 (mW/cm ²)	改变蓝色LED的光量时的分解能力 (%)				
		0.1	1	3	5	10
	试样2	40	90	92	95	96

[0229] (表 4)

[0230]	光量 (mW/cm ²)	改变荧光灯的光量时的分解能力 (%)				
		0.1	1	3	5	10
	试样2	30	66	67	70	72

[0231] 由表 3 和表 4 可知,光量较好是 1mW/cm² 以上。此外,图 25 中将表 3 的改变基于蓝色发光二极管的照射光量时的分解能力试验示于图中。线 a、b、c、d、e、f 为照射的光量 (mW/cm²) 设为 0.1、1、3、5、10 的测定结果。由图 25 可知,光量越大,分解的速度越快。但是,如果超过 5mW/cm²,则未出现较大的差异。

[0232] (第 12 种实施方式)

[0233] 首先,通过将试样 2 的 WO₃ 粉末和试样 6 的 TiO₂ 粉末以规定量混合,制备光催化组合物。接着,对于混合比例不同的各试样,进行通过蓝色 LED 或太阳光激发时的第 1 分解能力试验,考察能力的差异。其结果示于下述表 5。

[0234] (表 5)

[0235]		WO ₃ 粉末的比例 (质量%)	TiO ₂ 粉末的比例 (质量%)	改变光源时的 分解能力 (%)	
				蓝色LED	太阳光
	试样12	80	20	90	75
	试样13	60	40	85	70
	试样14	20	80	77	35

[0236] 由表 5 可知,如果与 TiO₂ 粉末混合,通过像太阳光那样包含紫外线区域的光激发时的分解能力提高。但是,如果 TiO₂ 粉末量大到超过 50 质量%,则特性与仅 TiO₂ 粉末时接近,因此难以获得与本发明的 WO₃ 粉末混合的效果。

[0237] (第 13 种实施方式)

[0238] 本实施方式中,使用试样 2 的 WO₃ 粉末,进行改变试样量时的第 1 分解能力试验,测定将 20ppm 乙醛分解至 50%的时间、分解至 90%的时间。其结果示于下述表 6。

[0239] (表 6)

	试样2的量 (g)	20ppm乙醛的分解时间 (分钟)	
		至50%的时间	至90%的时间
[0240] 试样2	1	25	120
试样15	30	5	20
试样16	100	2.5	10
试样17	500	1.5	5

[0241] 由表 6 可知,如果增加光催化材料量,则分解能力大幅提高。此外,确认如果量增加,则分解能力的起效快,分解至 50%的时间变得非常短。

[0242] (第 14 种实施方式)

[0243] 图 26 是表示本发明的除臭装置的一种实施方式的概念图。图 26 中,编号 91 表示除臭过滤器。灯 92 配置于除臭过滤器 91 的侧壁侧。所述除臭过滤器 91 和灯 92 收纳于作为盒的除臭装置主体 93 内。

[0244] 除臭过滤器 91 于可通气的表面在基体上形成有以平均粒径 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 的 WO_3 微粒为主要成分的光催化膜,使得空气通过时被除臭。即,允许除臭过滤器 91 具备集尘功能。此外,可以在除臭过滤器 91 的通气的中段设置集尘过滤器。还有,本实施方式中的光催化材料使用第 1 分解能力试验中分解能力在 90%以上且第 2 分解能力试验中残存量在 40%以下的材料。

[0245] 灯 92 对除臭过滤器 91 照射包含可见光线的光而使光催化膜活化,可以使用荧光灯、高压汞灯、发光二极管等。所述除臭装置主体 93 具备送风单元、电源和控制单元等。由此,空气通过除臭过滤器 91 时,通过除臭过滤器 91 的光催化膜,具有异味的气体被除臭过滤器 1 分解而除臭。

[0246] 图 27 是表示本实施方式的光催化效果的测定结果的图。图 27 中,横轴表示时间(分钟),纵轴表示乙醛(CH_3CHO)的浓度(ppm)。本测定是为了考察乙醛的分解、即除臭作用而实施的。测定条件为,在以 500ppm 的浓度充满乙醛的容积 0.2m^3 的箱内收纳图 11 的除臭装置并将其驱动,在搅拌箱内的气体的同时,通过布克公司(B&K 社)制的 1302 型多功能气体监测仪测定乙醛的浓度变化。线 a 由其结果绘图而成。此外,为了进行比较,灯采用作为紫外线光源的杀菌灯,以同一条件对在除臭过滤器上形成以氧化钛为主要成分的光催化膜的情况(线 b)和除臭过滤器上未形成光催化膜的情况(线 c)进行测定。

[0247] 由图 27 可知,本实施方式的情况下,亮灯开始 30 分钟时,乙醛减少至 20%。与之相对,氧化钛光催化剂(线 b)的情况下,亮灯开始 30 分钟时,乙醛仅减少 35%,无光催化膜的情况(线 c)下,乙醛的浓度几乎没有减少。由以上的结果确认,本实施方式的以 WO_3 微粒为主要成分的光催化膜通过可见光线的照射对于乙醛的分解也具有良好的作用。

[0248] (第 15 种实施方式)

[0249] 图 28 表示本发明的光催化制品的其它实施方式的概念化主要部分放大截面图。图 28 中,编号 94 为由钠钙玻璃形成的基体,编号 95 为光催化膜。光催化膜 95 以平均粒径 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 的氧化钨粉末为主体而形成,通过二氧化硅微粒等粘合剂粘结并在基体 94 上成膜而形成。还有,氧化钨粉末使用第 1 分解能力试验中分解能力在 90%以上且第 2 分解能力试验中残存量在 40%以下的粉末。

[0250] 如果对光催化膜 94 照射包含波长约 400nm 以上的可见光线的光,则氧化钨粉末被光激发。并且,被从价带激发至导带的电子与空气中的氧反应而形成过氧化物,残留于价带的空穴与水等反应而生成 OH 基。这样生成的物质与附着于光催化膜的表面的有机物发生氧化反应。有机物被氧化分解,获得防污、除臭和杀菌的效果。

[0251] 此外,关于杀菌,确认对于吸附于光催化剂表面的细菌类,通过氧化钨粉末的氧化力具有抑制增殖的效果,该效果基本上正比于色素的分解速度。但是,通过并用波长 200 ~ 400nm 的紫外线的照射,杀菌力进一步提高。其中,波长 250nm 附近的紫外线的效果最好。波长 350nm 附近的紫外线为波长 250nm 附近的紫外线的能力的 1/1000。另外,对于波长 350nm 的紫外线,通过附加光催化效果,杀菌效果得到提高。其结果是,吸附于光催化剂表面的速度决定杀菌速度,因此无法期待大量的杀菌,所以较好是波长 250nm 附近的紫外线。

[0252] 图 29 是说明本实施方式的光催化体的亲水性的概念图。编号 96 为滴到光催化膜 95 上的水滴。光催化膜 95 和水滴 96 的接触角 θ 在 60° 以下的情况下,确认光催化膜 95 具有亲水性。还有,图中的 L 为切线。

[0253] 由上可知,本实施例的光催化制品也适用于杀菌用途,因为具有亲水性,不仅对于气体成分,也可以适用于需要对水溶液的光催化效果的用途。

[0254] 还有,本发明并不局限于上述实施方式,在实施阶段可以在不超出其要旨的范围内改变构成元素来具体化。此外,可以通过上述实施方式中所揭示的多个构成元素的适当组合来形成各种发明。例如,可以从实施方式所示的所有构成元素中除去若干个构成元素。另外,可以组合不同的实施方式中的构成元素。

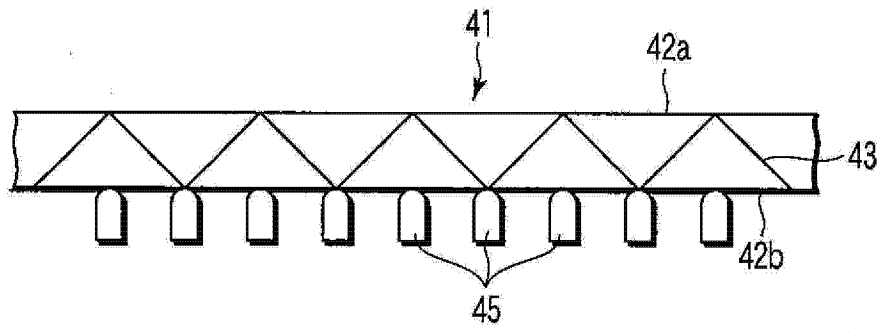


图 2B

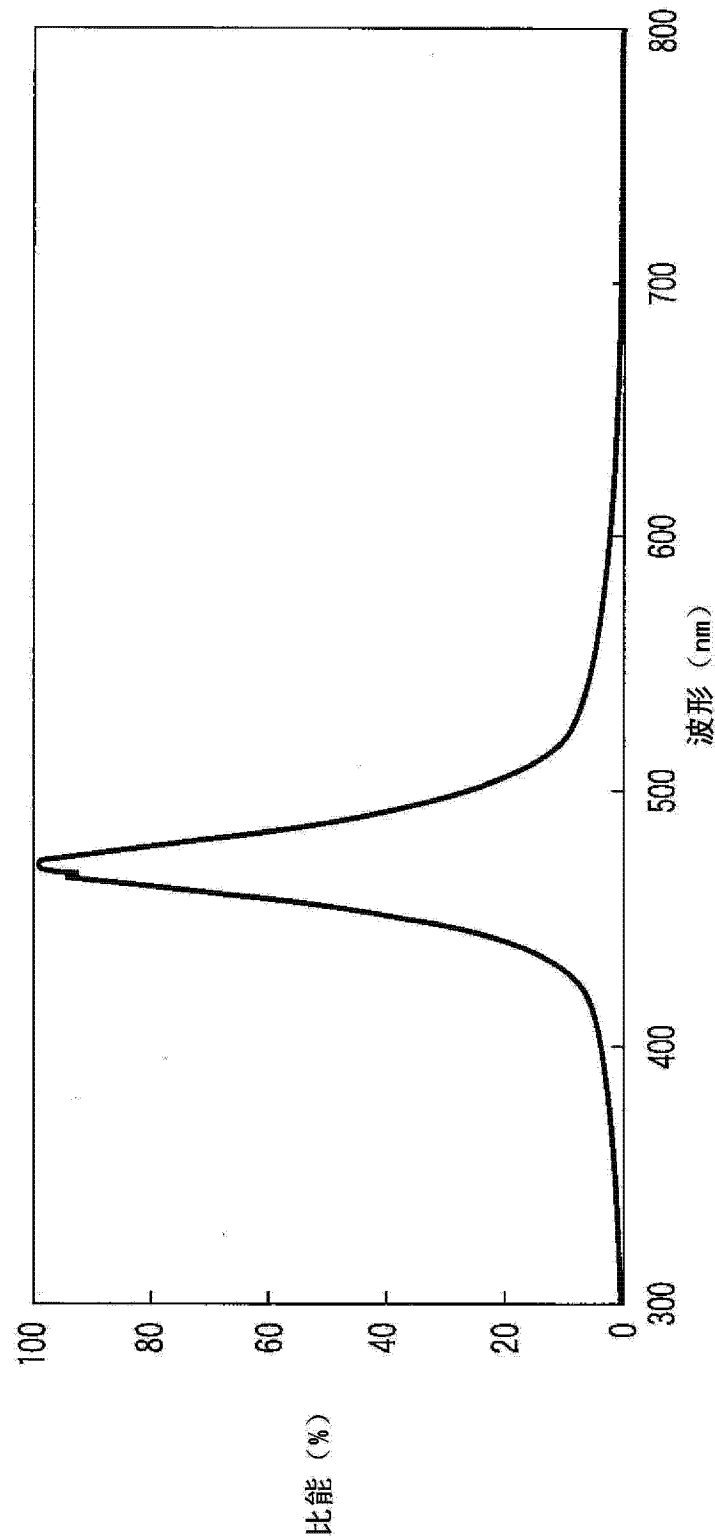


图 3

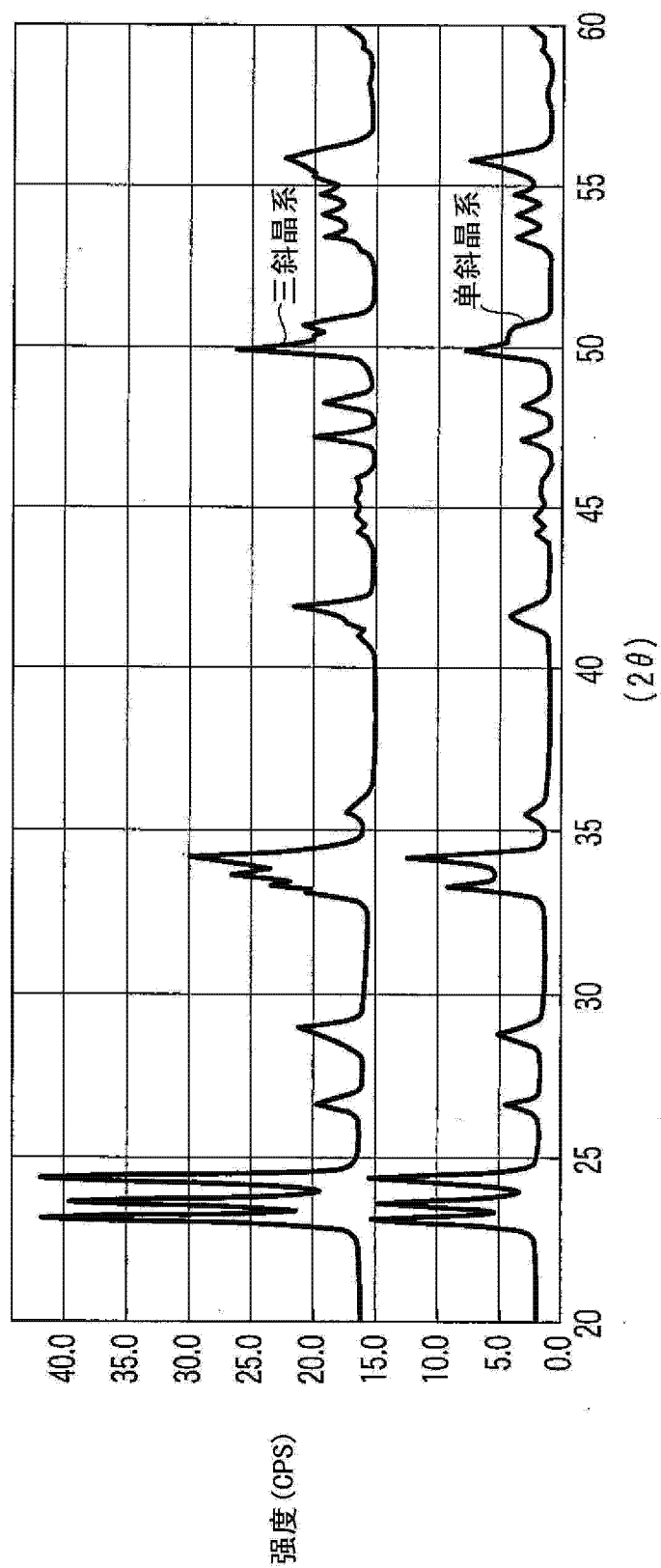


图 4

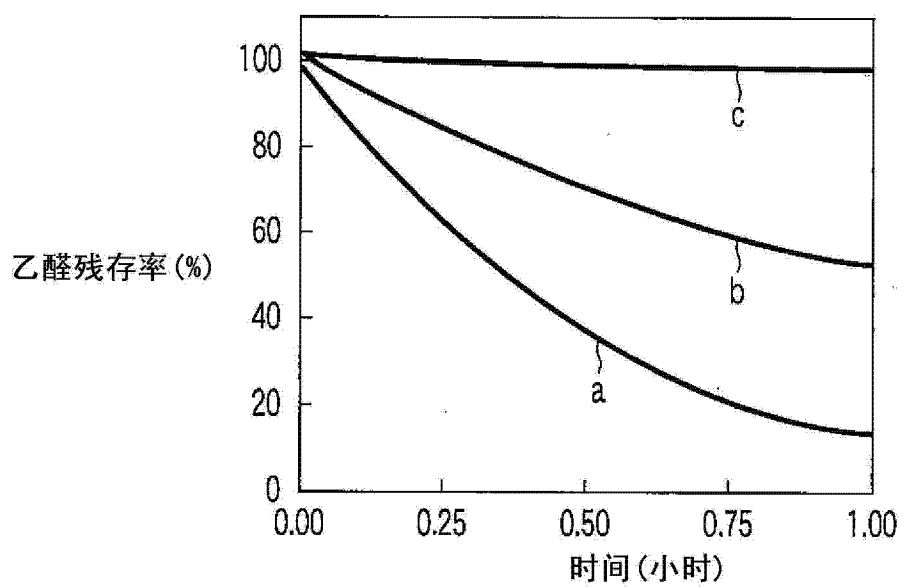


图 5

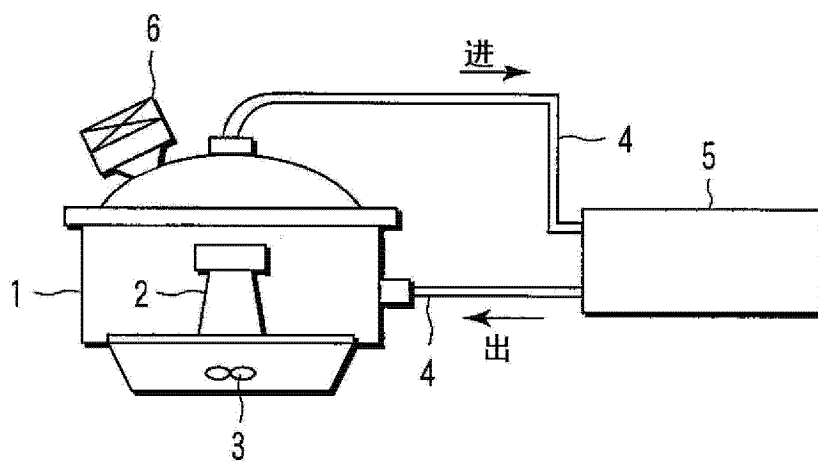


图 6

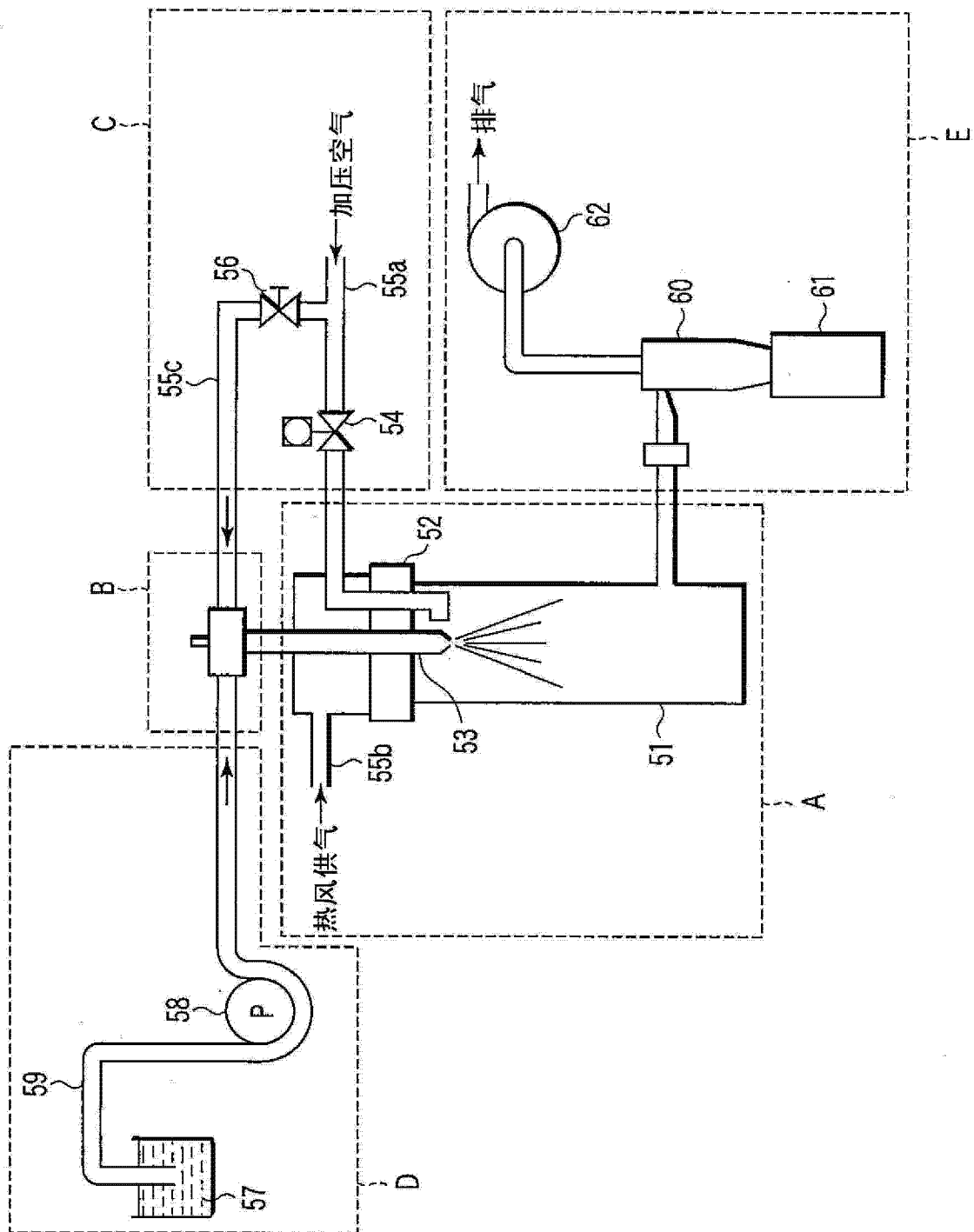


图 7

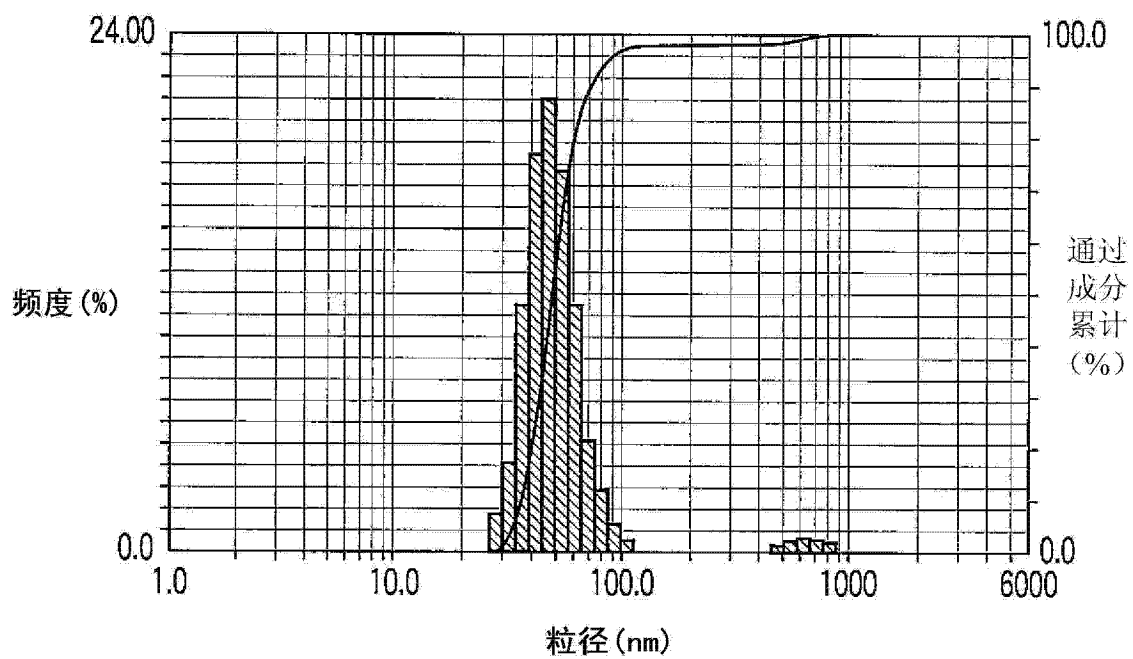


图 8

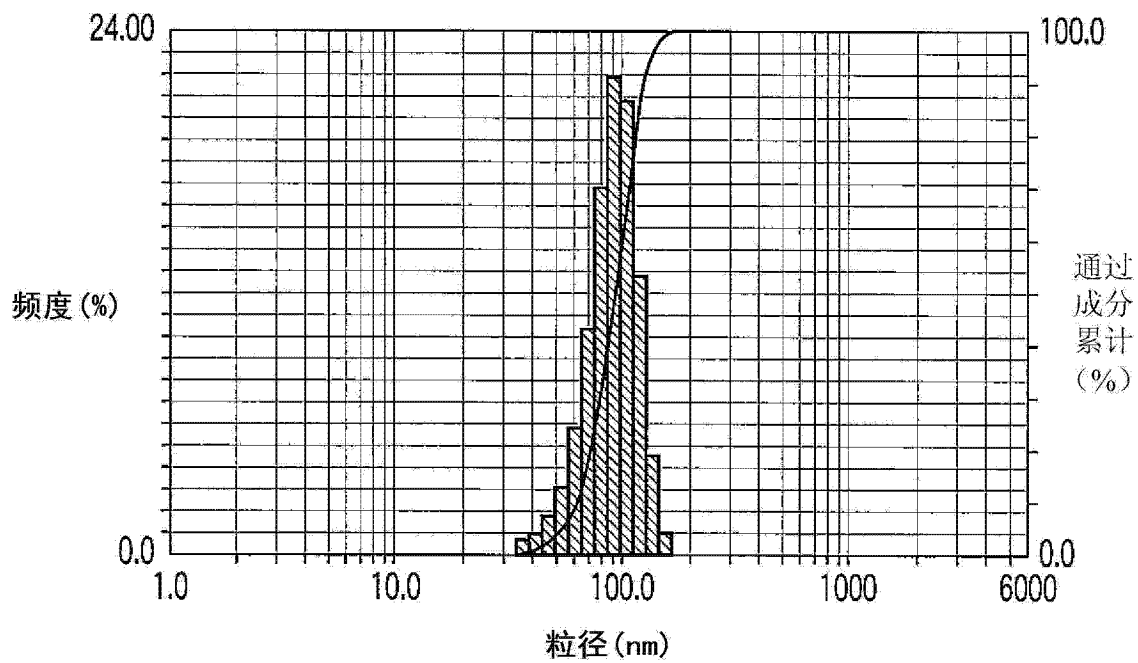


图 9



400nm

图 10



200nm

图 11

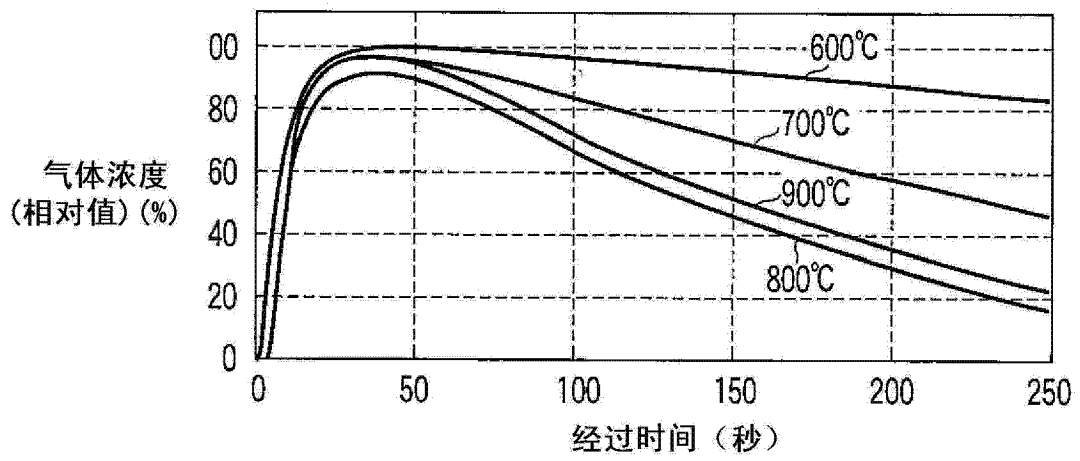


图 12

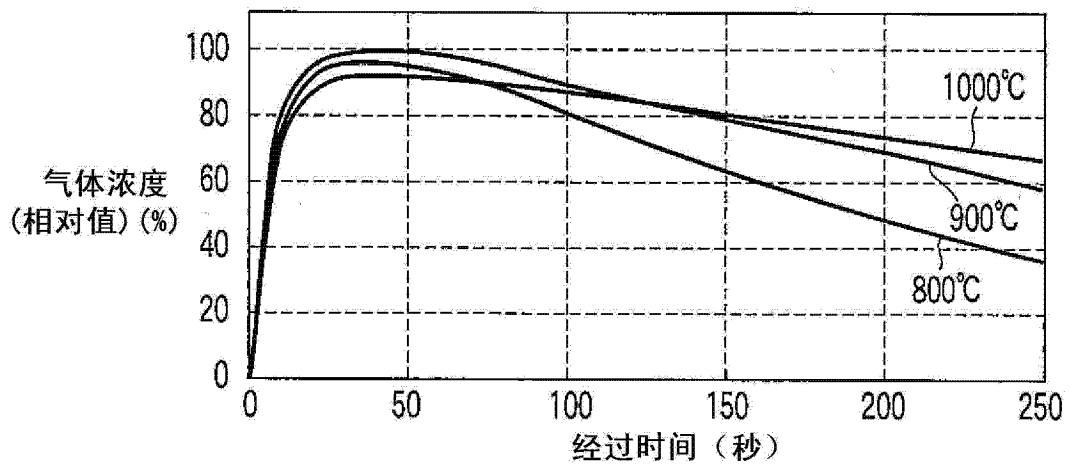


图 13

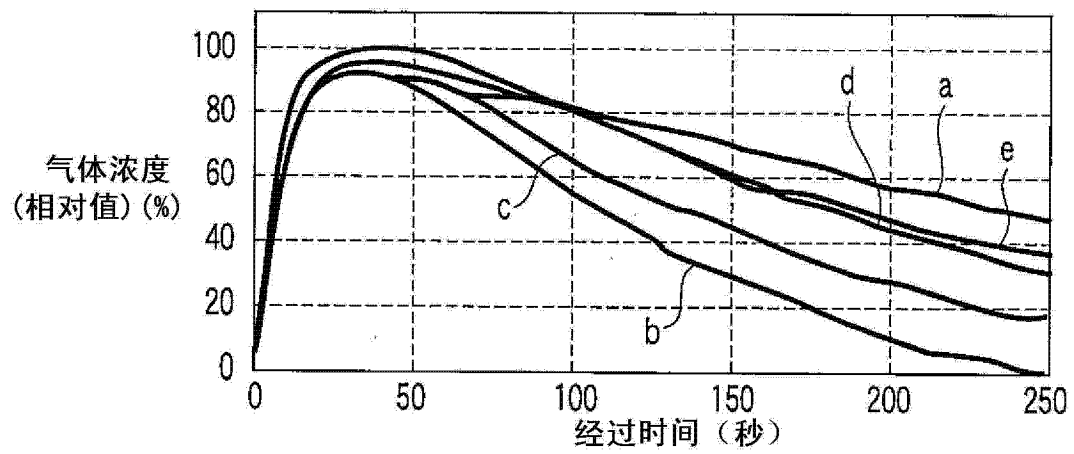


图 14

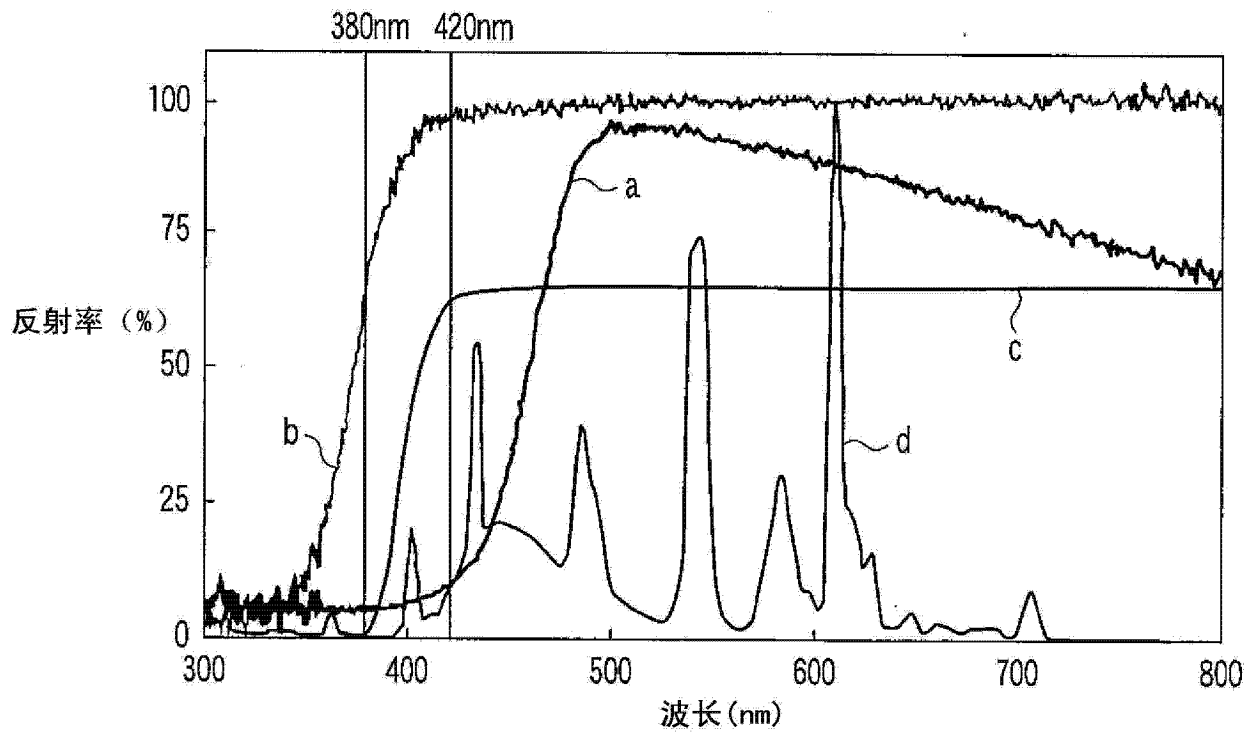


图 15

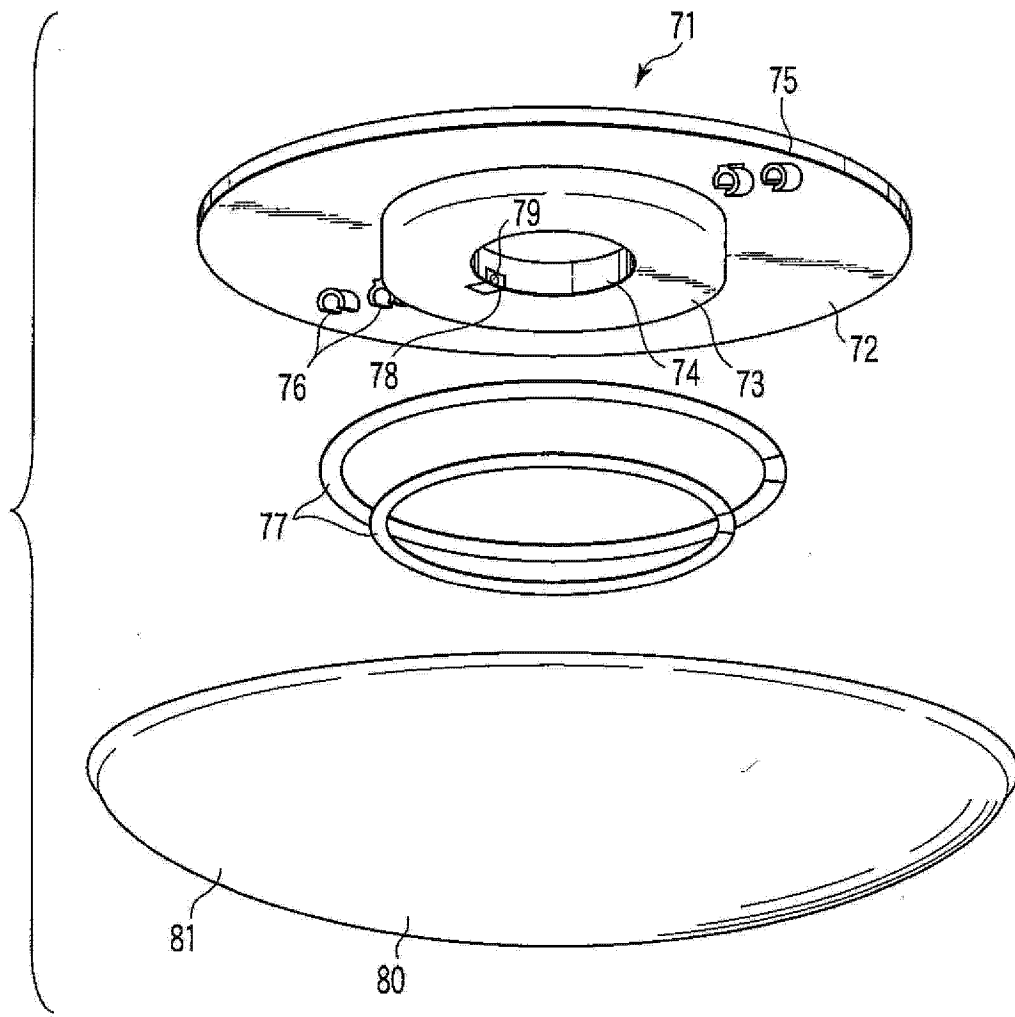


图 16

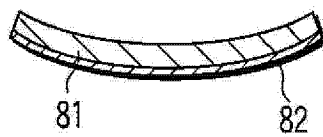


图 17

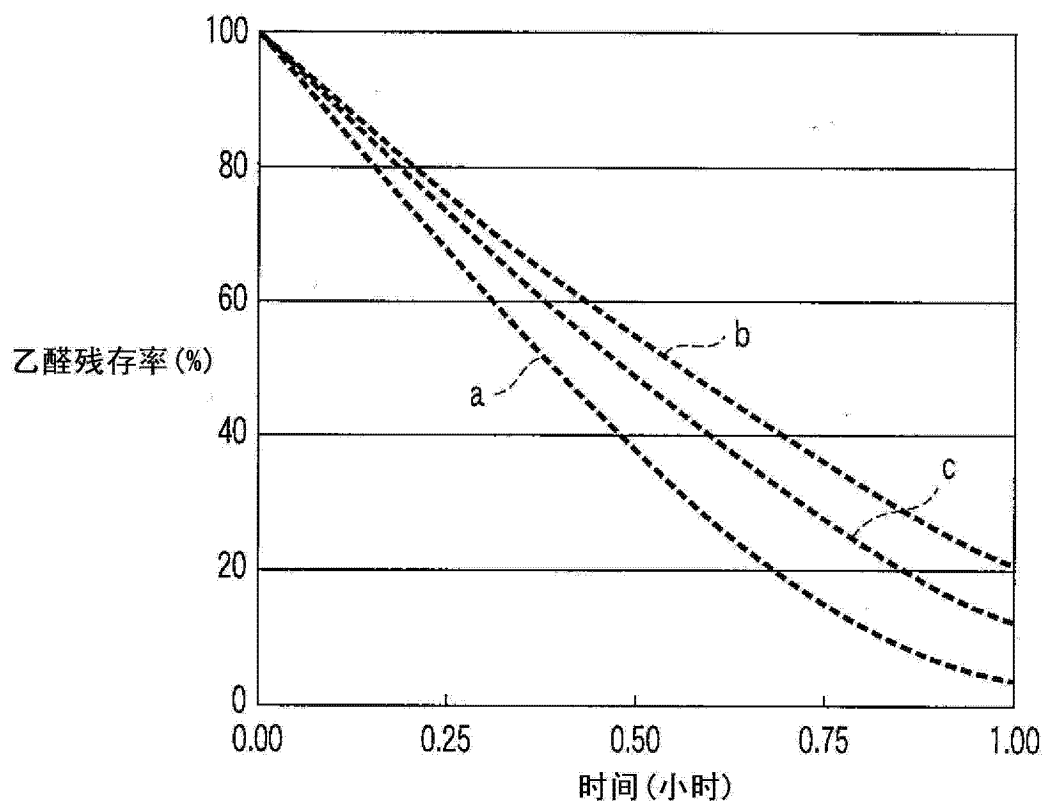


图 18

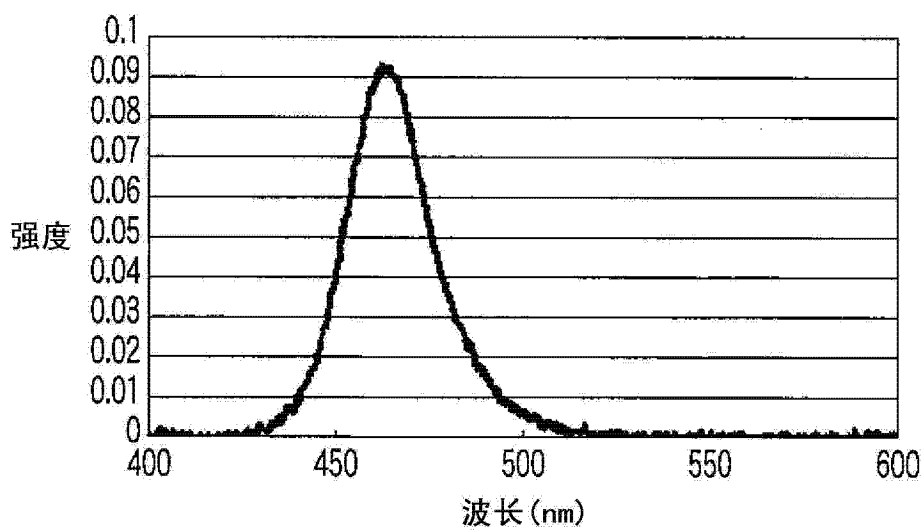


图 19

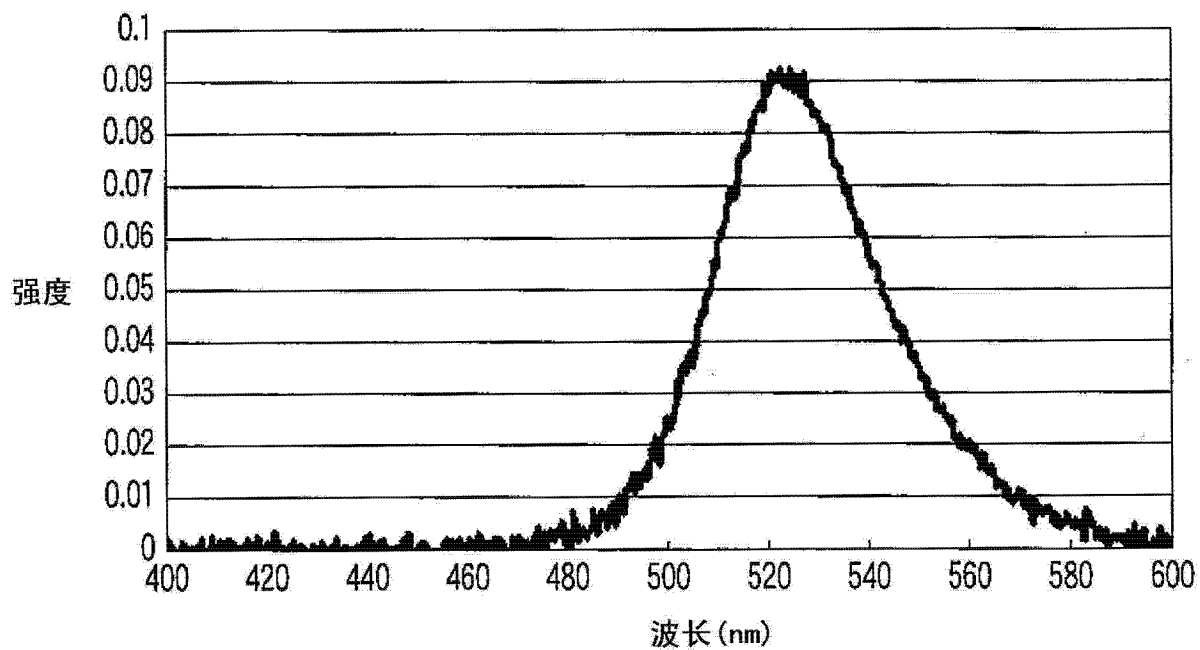


图 20

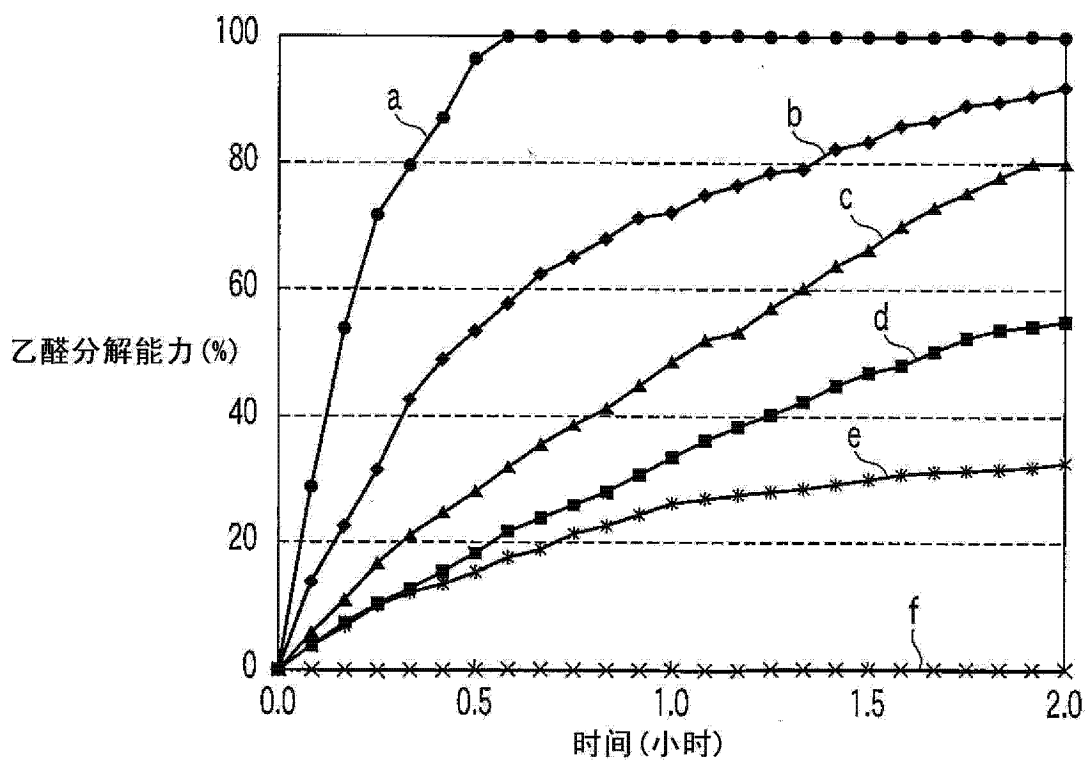


图 21

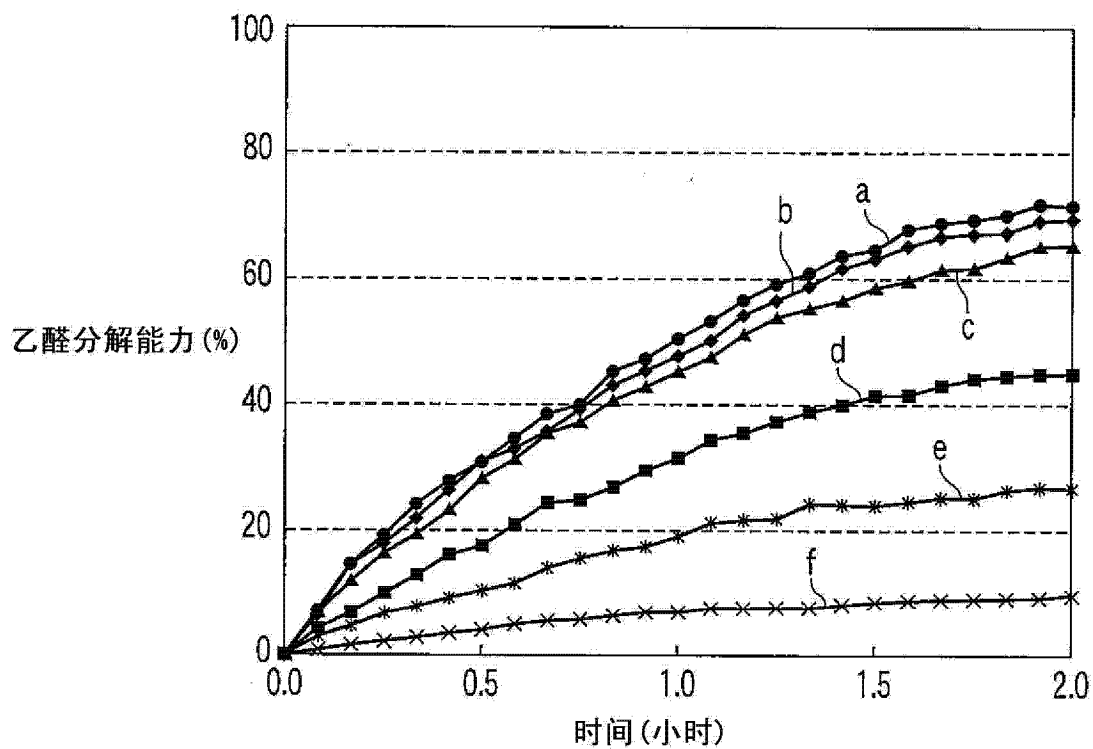


图 22

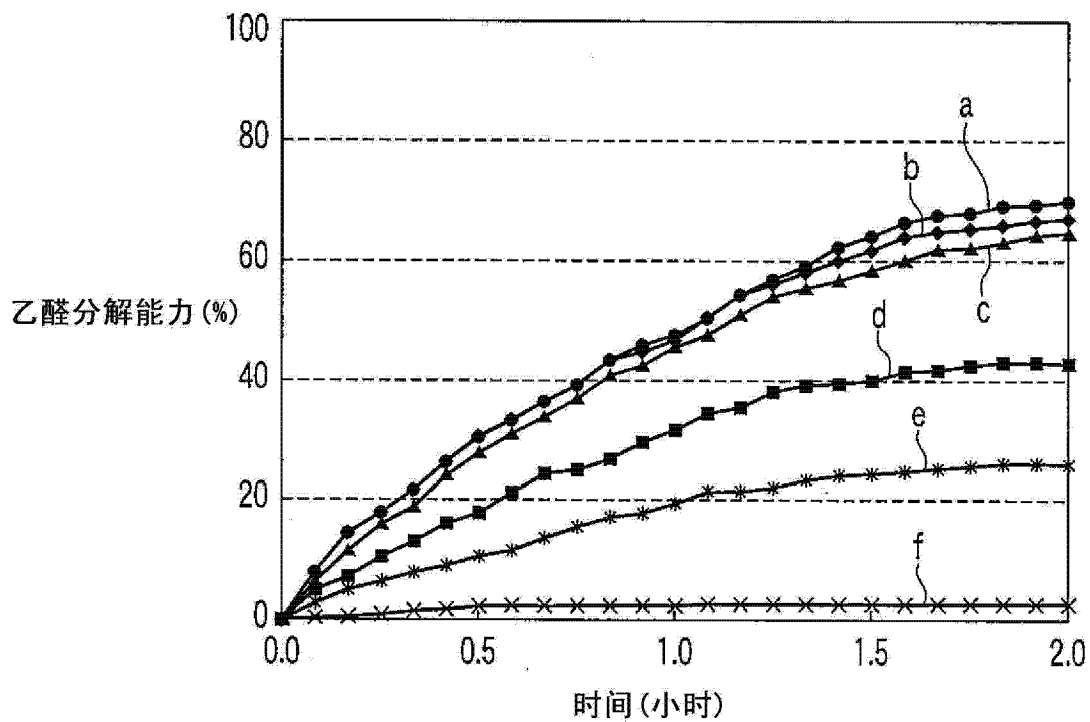


图 23

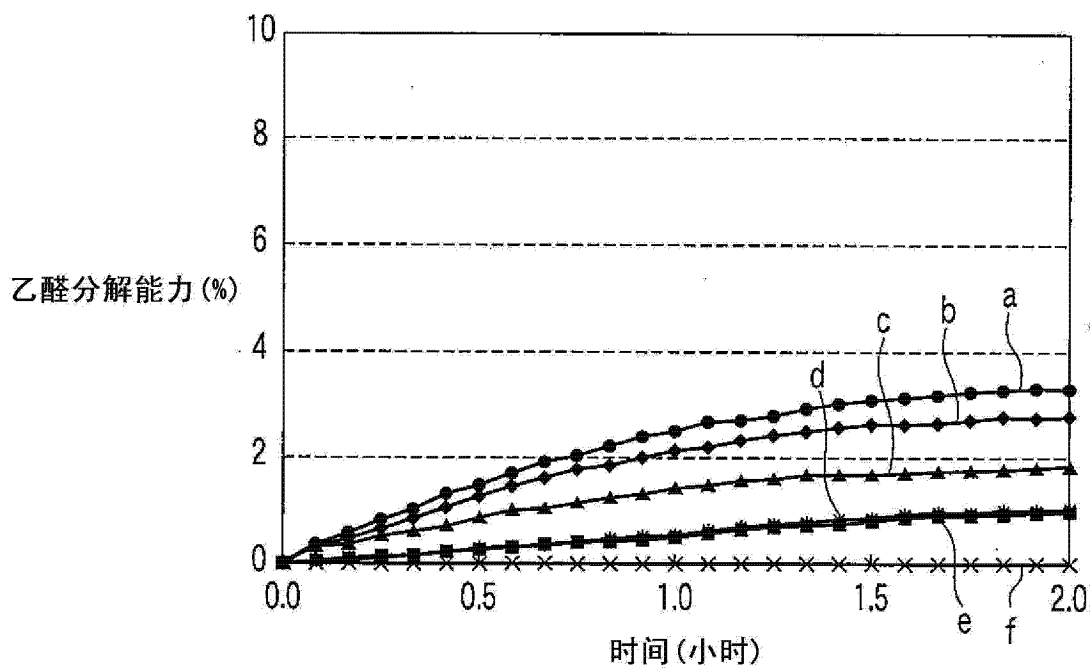


图 24

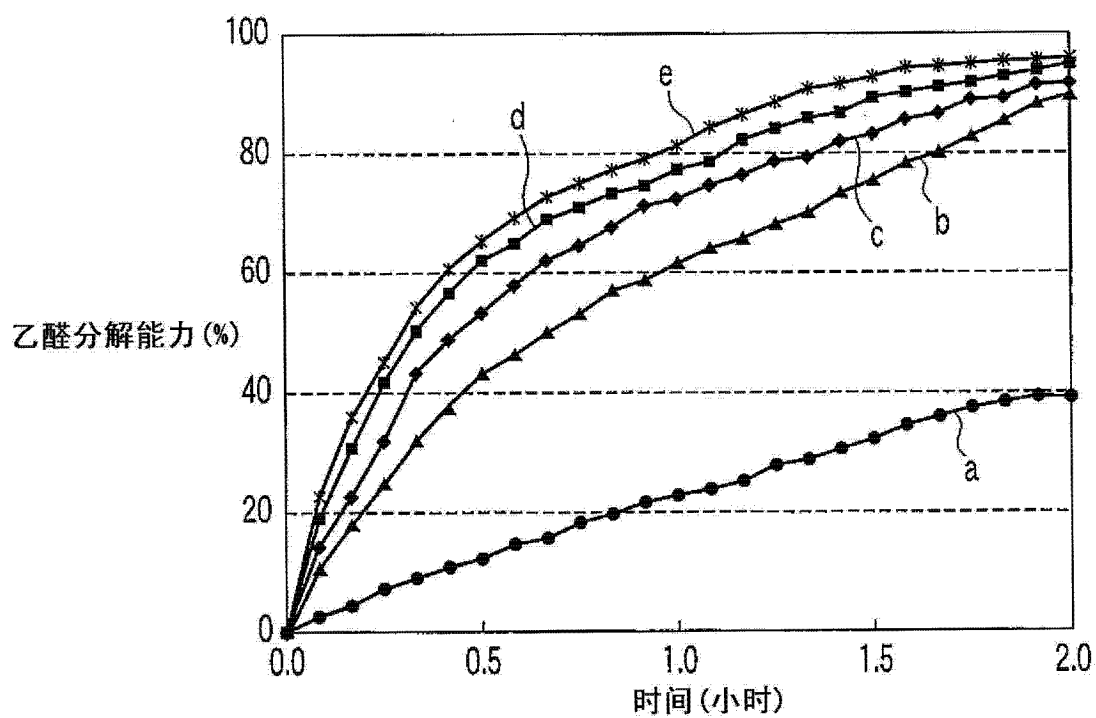


图 25

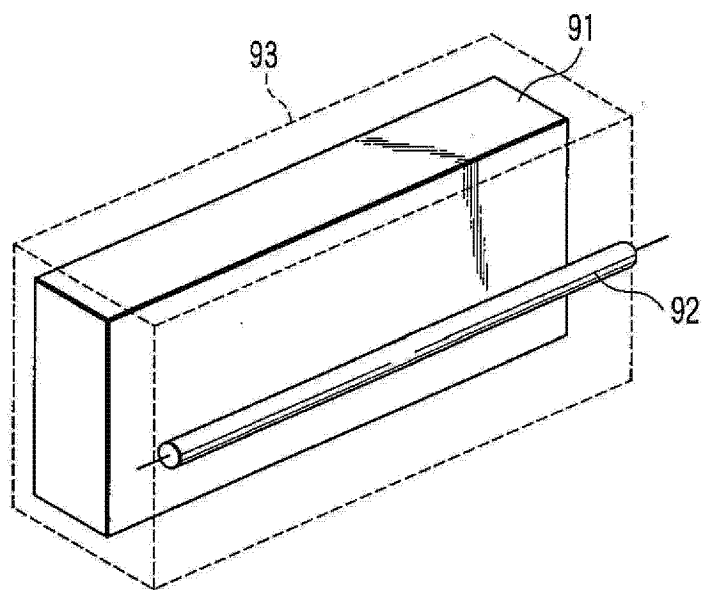


图 26

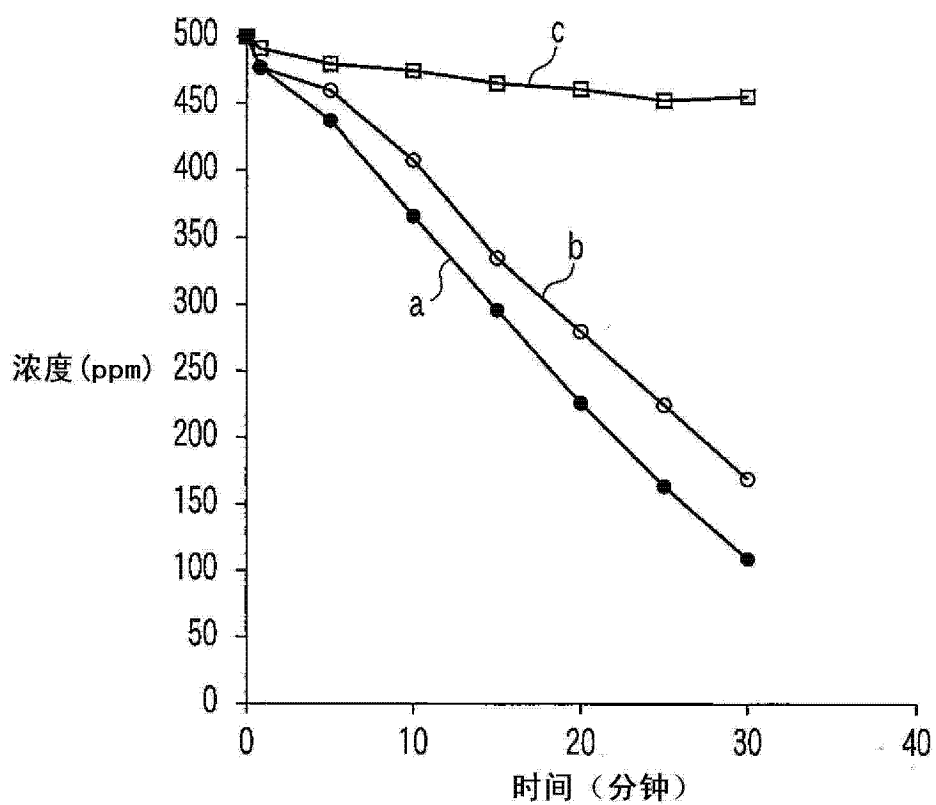


图 27

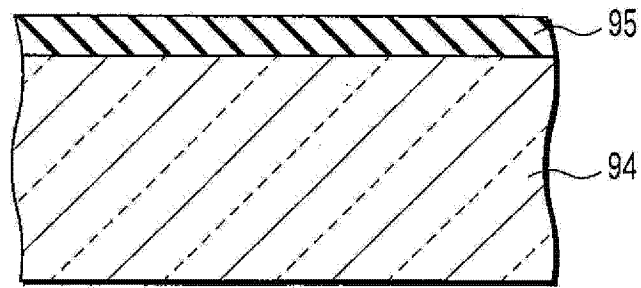


图 28

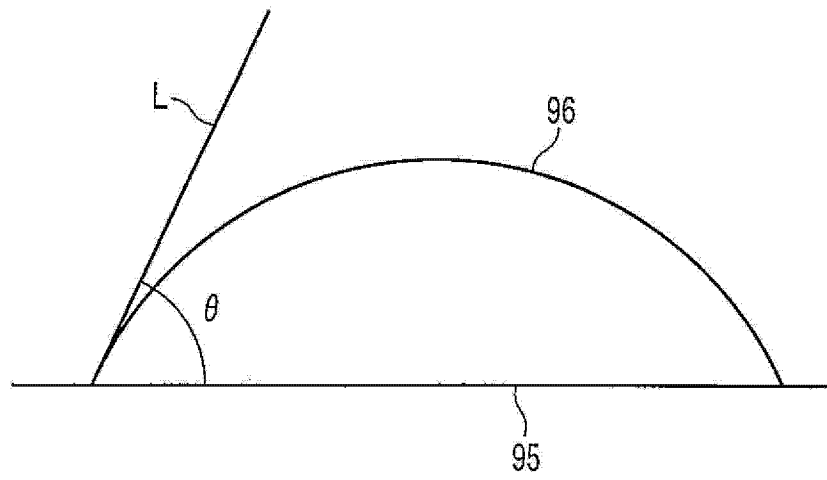


图 29