

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-136879

(P2011-136879A)

(43) 公開日 平成23年7月14日(2011.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1G 23/04 (2006.01)</b>	CO1G 23/04 Z	4G047
<b>BO1J 35/02 (2006.01)</b>	BO1J 35/02 J	4G169
<b>BO1J 23/745 (2006.01)</b>	BO1J 23/74 3O1M	
<b>BO1J 37/04 (2006.01)</b>	BO1J 37/04 1O2	
<b>BO1J 37/10 (2006.01)</b>	BO1J 37/10	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-298707 (P2009-298707)  
 (22) 出願日 平成21年12月28日 (2009.12.28)

(71) 出願人 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100084308  
 弁理士 岩見谷 周志  
 (72) 発明者 古館 学  
 茨城県神栖市東和田1 信越化学工業株式  
 会社塩ビ・高分子材料研究所内  
 (72) 発明者 井上 友博  
 茨城県神栖市東和田1 信越化学工業株式  
 会社塩ビ・高分子材料研究所内  
 (72) 発明者 栄口 吉次  
 茨城県神栖市東和田1 信越化学工業株式  
 会社塩ビ・高分子材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光応答型酸化チタン系微粒子分散液およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 透明性および可視光応答性に優れる酸化チタン系触媒薄膜を作製可能であり、分散安定性に優れる可視光応答型酸化チタン系分散液の提供。

【解決手段】 水性分散媒と、該分散媒中に分散した動的散乱法により測定される50%累積分布径(D<sub>50</sub>)が50nm以下である酸化チタン微粒子と、該分散媒中に含まれる鉄成分およびペルオキシチタンとを含んでなり、該ペルオキシチタンの含有量が0.1~20質量%である酸化チタン系微粒子分散液。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水性分散媒と、該分散媒中に分散した動的散乱法により測定される50%累積分布径( $D_{50}$ )が50nm以下である酸化チタン微粒子と、該分散媒中に含まれる鉄成分およびペルオキシチタンとを含んでなり、該ペルオキシチタンの含有量が0.1~20質量%である酸化チタン系微粒子分散液。

## 【請求項 2】

前記鉄成分の金属鉄換算での含有量が、酸化チタンに対して0.01~5質量%である、請求項1に記載の酸化チタン系微粒子分散液。

## 【請求項 3】

(1) ペルオキシチタン酸水溶液を、高圧下、80~250 で加熱し、ペルオキシチタン酸を酸化チタン微粒子に転換する工程、

(2) 工程(1)において、ペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が80~95%である段階で、鉄含有溶液を反応液に添加し、その後さらに80~250 で反応させる工程、

(3) 前記の鉄含有溶液の添加後の反応を、前記転化率が95~99.9%である段階で停止する工程

を有する、請求項1または2に記載の酸化チタン微粒子分散液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、可視光応答型酸化チタン系微粒子分散液およびその製造方法に関し、詳細には、水性分散媒中に鉄成分、ペルオキシチタンおよび酸化チタン微粒子を含む可視光応答型酸化チタン系微粒子分散液に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

酸化チタンは種々の用途、例えば顔料、紫外線遮蔽剤、触媒、光触媒、触媒担体、吸着剤、イオン交換剤、充填剤、補強剤、セラミックス用原料、ペロブスカイト型複合酸化物などの複合酸化物の前駆体、磁気テープの下塗り剤等に使用されている。

## 【0003】

中でも光触媒性酸化チタン微粒子は、その分散液を種々基材の表面に塗布して形成した光触媒性コーティング膜が、酸化チタンの光触媒作用により有機物を分解し膜表面を親水性にすることから、基材表面の清浄化、脱臭、抗菌等の用途に多用されている。該光触媒活性を高めるためには、光触媒粒子と分解対象物質との接触面積を広くすることが必要であり、そのために該粒子の一次粒子径が50nm以下であることが要求される。さらに、基材の意匠性を失わないよう、膜の透明性も要求される。

## 【0004】

酸化チタン微粒子分散液の製造方法としては、1) 酸化チタン微粉末を有機高分子分散剤などの分散助剤を用いて、湿式分散機により分散媒中に分散する方法(特許文献1~3)、および2) チタン含有化合物溶液の水熱処理により作製する液相法(特許文献4および5)が挙げられる。これらの製造方法の問題点は平均粒子径50nm以下の超微粒子が凝集を起こしやすいため、一次粒子まで分散するために多大な労力を必要とし、場合によっては一次粒子まで分散することは不可能な点である。

## 【0005】

また、酸化チタンは、太陽光などの、比較的波長の短い紫外領域の光の照射下では良好な光触媒作用を示すものの、蛍光灯のように可視光が大部分を占める光源で照らされた室内空間では、十分な光触媒作用を発現しにくい場合がある。近年、可視光応答型光触媒として酸化タングステン光触媒体(特許文献4)が注目されているが、タングステンは希少元素であるため、汎用元素であるチタンを利用した光触媒の可視光活性向上が望まれている。

10

20

30

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開平01-003020

【特許文献2】特開平06-279725

【特許文献3】特開平07-247119

【特許文献4】特開2009-148700

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

10

そこで本発明は、透明性および可視光応答性に優れる酸化チタン系光触媒薄膜を作製可能であり、分散安定性に優れる可視光応答型酸化チタン系分散液を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、上記課題を解決する手段として、

水性分散媒と、該分散媒中に分散した動的散乱法により測定される50%累積分布径( $D_{50}$ )が50nm以下である酸化チタン微粒子と、該分散媒中に含まれる鉄成分およびペルオキシチタンとを含んでなり、該ペルオキシチタンの含有量が0.1~20質量%である酸化チタン系微粒子分散液を提供する。

20

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明で提供される、可視光応答型酸化チタン微粒子分散液は酸化チタン微粒子の分散安定性に優れ、また、可視光応答性を有する透明性の高い光触媒薄膜を簡便に作製することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

## &lt;酸化チタン系微粒子分散液&gt;

本発明の酸化チタン系微粒子分散液においては、水性媒体中に、酸化チタン微粒子が高度に分散し、さらに、ペルオキシチタンおよび鉄成分が含まれている。

30

## 【0011】

## ・水性媒体：

分散媒として水性媒体が使用される。水性媒体としては、水、並びに、水と任意の割合で混合する親水性有機溶媒と水と混合溶媒が挙げられる。親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールが好ましい。水性媒体としては、好ましくは水であり、例えば脱イオン水、蒸留水、純水等が使用される。

## 【0012】

## ・酸化チタン微粒子：

本発明の分散液に分散する酸化チタン微粒子は、レーザー光を用いた動的散乱法により測定される体積基準の50%累積分布径( $D_{50}$ ) (以下、「平均粒子径」と略す)が50nm以下であり、好ましくは30nm以下である。通常、5nm以上である。

40

## 【0013】

該酸化チタン微粒子の濃度は、所要の厚さの光触媒薄膜を作製し易い点で、分散液中、0.01~20質量%が好ましく、さらに0.5~5質量%が好ましい。

## 【0014】

## ・ペルオキシチタン：

ここで、「ペルオキシチタン」とは、Ti-O-O-Ti結合を含む酸化チタン系化合物を意味し、ペルオキシチタン酸およびTi(VI)と過酸化水素との反応によって生成するペルオキシチタン錯体を包含する。

## 【0015】

50

本発明の酸化チタン系微粒子分散液においてペルオキシチタンは酸化チタン微粒子を良好に分散させる作用を有する。該ペルオキシチタンの濃度は、酸化チタン微粒子に対して0.1~20質量%であり、好ましくは0.1~5質量%である。該濃度が0.1質量%未満では酸化チタン微粒子が凝集し易くなる。一方、20質量%を超えると、該分散液から得られる光触媒薄膜の光触媒効果が不十分となることがある。

【0016】

・鉄成分：

本発明において、鉄成分は得られる光触媒薄膜の可視光応答性を高める作用を有する。該鉄成分の存在状態は限定されず、例えば、金属鉄、酸化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、錯化合物等であってよい。鉄成分が水溶性鉄化合物である場合には、鉄イオンの状態で存在しうる。該鉄成分は少なくともその一部は酸化チタン微粒子の表面に担持されている。他の部分は分散液中に溶解および/または分散している。

10

【0017】

該鉄成分の金属鉄換算の含有量は、酸化チタン微粒子に対して0.01~5質量%が好ましく、さらには0.1~1質量%が好ましい。鉄成分の含有量が多すぎると可視光応答性が十分発揮されないことがある。

【0018】

<酸化チタン系微粒子分散液の製造方法>

上記の酸化チタン微粒子分散液は、

(1) ペルオキシチタン酸水溶液を、高圧下、80~250 で加熱し、ペルオキシチタン酸を酸化チタン微粒子に転換する工程、

20

(2) 工程(1)において、ペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が80~95%である段階で、鉄含有溶液を反応液に添加し、その後さらに80~250 で反応させる工程、

(3) 前記の鉄含有溶液の添加後の反応を、前記転化率が95~99.9%である段階で停止する工程

を有する製造方法により製造することができる。

【0019】

・工程(1)：

該工程(1)では、チタン含有原料溶液(即ち、ペルオキシチタン酸水溶液)を高圧下、80~250、好ましくは120~250の温度において、水熱反応に供する。反応温度は反応効率と反応の制御性の観点から80~250が適切である。その結果、ペルオキシチタン酸は例えば前記式で表されるペルオキシチタン錯体などの中間生成物を経つつ酸化チタン微粒子に変換されていく。

30

【0020】

本発明の方法は、工程(2)において鉄化合物を圧入する手段を備えた耐圧反応容器を使用して行うことが好ましい。例えば耐圧ガラスシリンダーが取り付け可能なオートクレーブや、複数の管を備え、一の管からチタン含有原料溶液を反応容器へ導入し、他の管から鉄含有溶液を反応容器の途中に導入することができる耐圧管型反応容器が挙げられる。オートクレーブ等の耐圧管型反応容器を用いると、所定の反応温度における飽和蒸気圧下で水熱反応を行うことになる。

40

【0021】

工程(1)で原料として使用されるペルオキシチタン酸水溶液には、水酸化チタンをペルオキシ化して得られる水溶性錯体イオンであるペルオキシチタン酸の水溶液を使用する。ペルオキシチタン酸の濃度としては、該水溶液に対して0.01~50質量%が好ましく、より好ましくは0.01~20質量%、更に好ましくは0.01~10質量%である。該濃度が高すぎると生成する酸化チタン粒子が凝集し易くなる。

【0022】

上記ペルオキシチタン酸水溶液は、pH調整などのために、アルカリ性または酸性物質を含んでいてよい。アルカリ性物質としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カ

50

リウムなどが挙げられ、酸性物質としては、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、リン酸、過酸化水素などの無機酸および蟻酸、クエン酸、蔞酸、乳酸、グリコール酸などの有機酸が挙げられる。

【0023】

・工程(2)

工程(2)で使用される鉄含有溶液は、鉄含有化合物を含む水溶液である。例えば、鉄の塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、蟻酸、クエン酸、蔞酸、乳酸、グリコール酸などの有機酸塩、テトラアンミン錯体等の錯体が挙げられ、これらのうち2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0024】

工程(2)においてチタン含有原料溶液を80~250、好ましくは120~250、で加熱し、ペルオキシチタン酸の80~95%、好ましくは90~95%が酸化チタン微粒子へ転化した時点で鉄含有溶液を反応液に混合し、同温度で加熱する。これによって、酸化チタン微粒子の表面に鉄成分の少なくとも一部が付着し担持されると考えられる。加熱温度が80未満では、反応時間が長くなるので好ましくなく、250を超えると反応が極めて速く制御が困難となるため好ましくない。前記鉄含有溶液を添加する時のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が80%未満では、鉄成分を添加することによる光触媒作用の向上が十分に得られない。酸化チタン微粒子の生成量が不十分であるためと考えられる。また、該転化率が95%を超えると生成した酸化チタン微粒子が凝集を起しやすくなる。

【0025】

鉄含有溶液の反応液への添加は、上記した耐圧反応容器を用いた場合には上述ガラスシリンドラ等を用いて、例えば窒素ガス等の不活性ガスで加圧し圧入することによって行う。圧入に要する時間は、反応の均一性を確保するために、短いことが好ましく、60秒以内が好ましく、より好ましくは30秒以内である。該圧入に要する圧力は、通常、0.1~5MPaである。

【0026】

・工程(3)：

工程(2)において鉄含有溶液添加後反応を継続するが、ペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が95~99.9%、好ましくは98~99.9%、に到達した段階で反応を停止させる。反応停止時の転化率が95%未満であると鉄成分を添加することによる光触媒作用の向上が十分に得られず、該転化率が99.9%を超えると得られる分散液中のペルオキシチタン含有率が小さすぎ、分散状態の安定性が低下する。鉄含有溶液の添加後、反応を停止するまでの反応時間は30秒~5分、好ましくは40秒~2分である。反応の停止の好ましい方法の一つは反応混合物の温度を低下させることである。温度低下は、速いことが好ましく、好ましくは2分以内、より好ましくは1分以内に、60以下、好ましくは40以下に下げる。このような急冷は、例えば、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を利用して20の水浴中に保持した容器に排出して行うことができる。温度を緩慢に低下すると、酸化チタンの粒子径が大きくなる傾向があり、好ましくない。

【0027】

反応の進行に伴う転化率の測定は次のように行うことができる。例えば、反応容器内から反応混合物を一部抜き出し、硫酸を添加した後に過酸化水素水を添加して反応させることにより反応混合物中の非晶質チタン成分をペルオキシチタン錯体に転換させた後に分光光度計により410nmにおける吸光度を測定する。該吸光度をモニタすることにより転化率を求めることができる。

【実施例】

【0028】

以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本発明における、各種の測定は次のようにして行った。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

## ( 1 ) ペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率

ペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率は、反応開始前の原料チタン溶液（ペルオキシチタン酸水溶液）を紫外可視分光光度計（商品名“UVmini1240”、（株）島津製作所）を用いて410nmにおける吸光度（a1）を測定する。反応途中においてサンプリングした反応混合物に硫酸を添加して酸性とした上で過酸化水素を添加して反応させ呈色させる。こうして処理した試料について上記と同様にして410nmにおける吸光度（a2）を測定する。吸光度（a1）に対する吸光度（a2）の相対比から転化率を求める。

## 【 0 0 3 0 】

( 2 ) 分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径（ $D_{50}$ ）

分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径（ $D_{50}$ ）は、粒度分布測定装置（商品名“ナノトラック粒度分析計UPA-EX”、日機装（株））を用いて測定した。

## 【 0 0 3 1 】

## ( 3 ) 光触媒薄膜の透明性

基材であるガラス板のHAZE値（%）を測定する。次に、分散液を該ガラス上に塗布、乾燥することで光触媒薄膜を作製し、該薄膜を作製した状態のガラス板のHAZE値を測定する。その差から光触媒薄膜のHAZE値を求める。HAZE値の測定はHAZEMETER（商品名“デジタルヘイズメーターNDH-200”、日本電色工業（株））を用いて測定する。光触媒薄膜の透明性を求められたHAZE値の差から次の基準で評価した。

## 【 0 0 3 2 】

良好（○と表示）・・・差が+1%以下。

やや不良（△と表示）・・・差が+1%を超え、+3%以下。

不良（×と表示）・・・差が+3%を超える。

## 【 0 0 3 3 】

## ( 4 ) 光触媒薄膜のセルフクリーニング性能試験（可視光照射下）

スライドガラス上に分散液を塗布、乾燥することで作製した光触媒薄膜の活性を、オレイン酸の分解反応により評価した。

## 【 0 0 3 4 】

具体的には、薄膜表面にディップコーターで0.5質量%オレイン酸を塗布、乾燥させ光触媒活性評価用サンプルを得る。該サンプルに、蛍光灯の光を照度10,000LUXで照射する。薄膜表面上のオレイン酸が分解すると、それに伴って薄膜表面の親水化が起こり、水接触角が徐々に小さくなる。そこで、1時間置きにサンプル表面の水接触角を測定する。水接触角は接触角計（商品名“CA-A”、協和界面科学（株））を用いて測定した。

## 【 0 0 3 5 】

## ( 5 ) 光触媒薄膜のアセトアルデヒドガス分解性能試験（UV照射下）

分散液を塗布、乾燥することで作製した光触媒薄膜の活性を、アセトアルデヒドガスの分解反応により評価した。評価は流通式ガス分解性能評価法により行った。具体的には、容積12.5cm<sup>3</sup>の石英ガラス製セル内に、5cm角のガラスからなる基板上に光触媒薄膜を形成した評価用サンプルを設置し、該セルに湿度50%に調湿した濃度250ppmのアセトアルデヒドガスを流量5mL・s<sup>-1</sup>で流通させながら、セル上部に設置したUVランプから紫外線を強度1mW/cm<sup>2</sup>で照射した。薄膜上の光触媒によりアセトアルデヒドガスが分解すると該セルから流出するガス中のアセトアルデヒド濃度が低下する。そこで、その濃度を測定することで、アセトアルデヒドガス分解量を求めることができる。アセトアルデヒドガス濃度はガスクロマトグラフ（商品名“GC-8A”、（株）島津製作所）を用いて測定した。

## 【 0 0 3 6 】

- 実施例 1 -

( 1 ) 60質量%の塩化チタン（IV）水溶液を純水で100倍に希釈した後、この水溶

10

20

30

40

50

液に10質量%のアンモニア水を徐々に添加して中和、加水分解することにより水酸化チタンの沈殿物を得た。このときの溶液のpHは10であった。得られた水酸化チタンの沈殿物を、純水の添加とデカンテーションを繰り返して脱イオン処理した。この脱イオン処理後の水酸化チタン沈殿物に、過酸化水素/水酸化チタン(モル比)が4以上となるように30質量%過酸化水素水を添加し、その後室温で一昼夜静置して十分に反応させた。その後、純水を添加して濃度調整を行うことにより、黄色透明のペルオキシチタン酸水溶液(A)(固形分濃度1質量%)を得た。

【0037】

(2) 硫酸鉄90mgに純水100mLを加えて、硫酸鉄水溶液(B)を得た。

【0038】

(3) 容積500mLのオートクレーブに、(2)で得られた硫酸鉄水溶液(B)50mLの入ったガラスシリンダーを取り付けた。次いで、該オートクレーブに(1)で得られたペルオキシチタン酸水溶液(A)400mLを仕込み、これを200℃に加熱した。ペルオキシチタン酸水溶液(A)中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が85%に達した段階で、ガラスシリンダー内の硫酸鉄水溶液(B)を窒素で加圧して、オートクレーブ中に圧入した。圧入に要した時間は10秒であった。得られた混合溶液の温度は圧入終了後5秒間で200℃に到達した。該温度で1分間水熱処理を行った。その後、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を経由して、25℃の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン系微粒子分散液を得た。ペルオキシチタン酸水溶液(A)中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率は98%であった。得られた分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径を測定したところ、22nmであった。該分散液を24時間放置したところ、均一な分散状態が維持され、酸化チタン微粒子の沈殿はまったく認められなかった。

【0039】

- 実施例2 -

(1) 15質量%の硫酸チタン溶液を純水で20倍に希釈した後、この水溶液に10質量%のアンモニア水を徐々に添加して中和、加水分解することにより水酸化チタンの沈殿物を得た。このときの溶液のpHは10であった。得られた水酸化チタンの沈殿物を、純水の添加とデカンテーションを繰り返して脱イオン処理した。この脱イオン処理後の水酸化チタン沈殿物に過酸化水素/水酸化チタン(モル比)が4以上となるように30質量%過酸化水素水を添加し、室温で一昼夜静置して十分に反応させた。その後、純水を添加して濃度調整を行うことにより、黄色透明のペルオキシチタン酸水溶液(C)(固形分濃度1.5質量%)を得た。

【0040】

(2) 硝酸鉄90mgに純水100mLを加えて、硝酸鉄水溶液(D)を得た。

【0041】

(3) 容積500mLのオートクレーブに、(2)で得られた硝酸鉄水溶液(D)50mLの入ったガラスシリンダーを取り付けた。次いで、該オートクレーブに(1)で得られたペルオキシチタン酸水溶液(C)400mLを仕込み、150℃に加熱した。ペルオキシチタン酸水溶液(C)中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が90%に達した段階で、ガラスシリンダー内の硝酸鉄水溶液(D)を窒素で加圧して、オートクレーブ中に圧入した。圧入に要した時間は10秒であった。混合溶液の温度は圧入終了後5秒で150℃に到達した。該温度で30秒間水熱処理を行った。その後、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を経由して、25℃の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させた。こうして酸化チタン系微粒子分散液を得た。ペルオキシチタン酸水溶液(C)中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率は98%であった。また、該分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径を測定したところ、25nmであった。該分散液を24時間放置したところ、均一な分散状態が維持され、酸化チタン微粒子の沈殿はまったく認められなかった。

【0042】

10

20

30

40

50

- 比較例 1 -

容積 500 mL のオートクレーブに、実施例 1 で得られた硫酸鉄水溶液 ( B ) 50 mL の入ったガラスシリンダーを取り付けた。次いで、該オートクレーブに実施例 1 で得られたペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 400 mL を仕込み、これを 50 に加熱した。ペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率は 24 時間経過後でも 10 % 未満であったため、そこで反応を終了した。

【 0043 】

- 比較例 2 -

容積 500 mL のオートクレーブに実施例 1 で得られたペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 400 mL を仕込み、これを 200 に加熱した。ペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が 95 % に達するまで水熱処理を行った。その後、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を經由して、25 の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン系微粒子分散液を得た。該分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径を測定したところ、19 nm であった。

10

【 0044 】

- 比較例 3 -

容積 500 mL のオートクレーブに、実施例 1 で得られた硫酸鉄水溶液 ( B ) 50 mL の入ったガラスシリンダーを取り付けた。次いで、該オートクレーブに実施例 1 で得られたペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 400 mL を仕込み、これを 200 に加熱した。ペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が 50 % に達した段階で、ガラスシリンダー内の硫酸鉄水溶液 ( B ) を窒素で加圧して、オートクレーブ中に圧入した。圧入に要した時間は 10 秒であった。得られた混合溶液の温度は圧入終了後 5 秒で 200 に到達した。該温度で 60 秒間水熱処理を行った。その後、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を經由して、25 の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン系微粒子分散液を得た。ペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率は 58 % であった。該分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径を測定したところ、21 nm であった。

20

【 0045 】

- 比較例 4 -

容積 500 mL のオートクレーブに、実施例 1 の ( 2 ) で得られた硫酸鉄水溶液 ( B ) 50 mL の入ったガラスシリンダーを取り付けた。次いで、該オートクレーブに実施例 1 の ( 1 ) で得られたペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 400 mL を仕込み、これを 200 に加熱した。ペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率が 85 % に達した段階で、ガラスシリンダー内の硫酸鉄水溶液 ( B ) を窒素で加圧して、オートクレーブ中に圧入した。圧入に要した時間は 10 秒であった。得られた混合溶液の温度は圧入終了後 5 秒間で 200 に到達した。該温度で 3 分間水熱処理を行った。その後、オートクレーブ内の反応混合物をサンプリング管を經由して容器に排出し、酸化チタン系微粒子分散液を得た。ペルオキシチタン酸水溶液 ( A ) 中のペルオキシチタン酸の酸化チタン微粒子への転化率は 100 % であった。得られた分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径を測定したところ、312 nm であった。該分散液を 24 時間放置したところ、容器の底面に酸化チタン微粒子の沈殿が認められた。

30

40

本比較例では、薄膜の透明性が悪い結果が出たため、その他の特性の測定は行わなかった。

【 0046 】

実施例 1 および 2、比較例 2 - 4 で作製した分散液にシリカ系のバインダー ( コロイダルシリカ、商品名：スノーテックス 20 ( 日産化学工業 ( 株 ) 製 ) を  $TiO_2 / SiO_2$  比 1.5 で添加した後、スライドガラス上にディップコーターで塗布、乾燥させ、膜厚が 150 nm の光触媒薄膜を形成し、評価用サンプルを得た。

50

## 【 0 0 4 7 】

表 1 に、実施例、比較例の反応条件および平均粒子径、光触媒薄膜の透明性評価、セルフクリーニング性能試験における蛍光灯による照射 6 時間後の水接触角測定結果、アセトアルデヒドガス分解試験における UV 照射 90 分後のガス分解率をまとめて示す。

## 【 0 0 4 8 】

比較例 1 の結果から分かるように、反応温度が低すぎると酸化チタンへの転化が非常に遅くなる。

## 【 0 0 4 9 】

比較例 3 の結果から分かるように、転化率が低い段階で鉄含有溶液を添加混合すると、光触媒量が十分となる。その上、酸化チタン微粒子の平均粒子径が大きくなり、透明性が損なわれた。

## 【 0 0 5 0 】

比較例 4 では、転化率 100% まで反応を進めた結果、得られた分散液はペルオキシチタンを含まないものとなり、かつ、平均粒子径が大きくなりすぎたため、分散液の安定性が低く、光触媒薄膜の透明性も悪くなった。

## 【 0 0 5 1 】

実施例 1, 2 と比較例 2 のセルフクリーニング性能試験の結果から分かるように、分散液に鉄成分を含有することにより蛍光灯照射下でのオレイン酸の分解（即ち、光触媒活性）が良好となることが分かる。本発明の実施例では水接触角は超親水性を示す 1 桁まで低下した。

## 【 0 0 5 2 】

## 【 表 1 】

	原料水溶液	鉄含有水溶液	鉄添加量 (wt%)	水熱処理条件					評価結果		
				温度 (°C)	鉄添加時転化率 (%)	鉄添加後反応時間 (sec)	最終転化率 (%)	平均粒子径 (nm)	薄膜の透明性	水接触角 (度)	ガス分解率 (%)
実施例 1	(A)	(B)	0.35	200	85	60	98	28	○	3	70
実施例 2	(C)	(D)	0.20	150	90	30	98	25	○	2	65
比較例 1	(A)	(B)	0.35	50	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	(A)	-	0	200	-	-	98	19	○	23	36
比較例 3	(A)	(B)	0.35	200	50	60	58	21	○	60	8
比較例 4	(A)	(B)	0.35	200	85	180	100	312	×	-	-

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 5 3 】

本発明の酸化チタン微粒子分散液は、ガラス、金属等の無機物質、およびポリエチレンテレフタレートフィルム等の有機物質からなる種々の基材に施与して光触媒薄膜を作製するのに有用である。特に、高分子フィルム上に光触媒薄膜を作るのに好適である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 天野 正

茨城県神栖市東和田 1 信越化学工業株式会社塩ビ・高分子材料研究所内

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD02

4G169 AA03 AA08 BA04A BA04B BA14B BC50A BC50B BC66A BC66B BD02A

BD02B CA10 CA11 EA08 EB18X EB18Y ED04 FA01 FB04 FB29

FC08 HA02 HA10 HB01 HC15 HD06 HE06 HF09