

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/108472 A1

PCT

(43) 国際公開日
2011年9月9日(09.09.2011)

(51) 国際特許分類:

C03C 8/02 (2006.01) C03C 8/16 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) C03C 14/00 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C03C 15/00 (2006.01)
C03B 32/02 (2006.01)

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 傅杰(FU, Jie)
[CN/JP]; 〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山
一丁目15番30号 株式会社オハラ内 Kanagawa (JP). 渡邊奈緒子(WATANABE, Naoko) [JP/JP];
〒2525286 神奈川県相模原市中央区小山一丁目
15番30号 株式会社オハラ内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054387

(22) 国際出願日: 2011年2月25日(25.02.2011)

(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 2010-044397 2010年3月1日(01.03.2010) JP
特願 2010-114395 2010年5月18日(18.05.2010) JP
特願 2010-155575 2010年7月8日(08.07.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株
式会社 オハラ(OHARA INC.) [JP/JP]; 〒2525286
神奈川県相模原市中央区小山一丁目15番3
0号 Kanagawa (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, 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, KM, 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, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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.

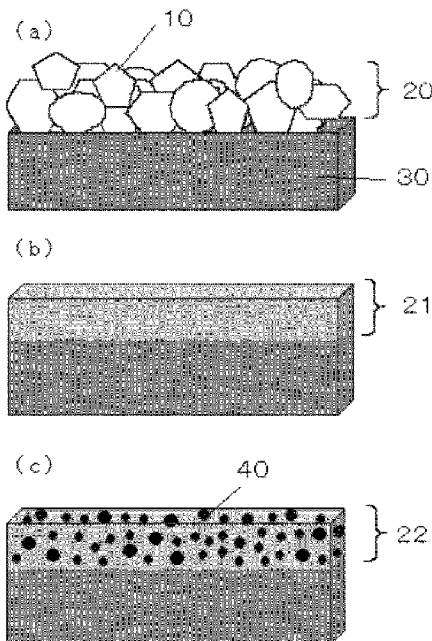
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: GLASS FOR GLAZE, GLAZE, AND PHOTOCATALYST MEMBER

(54) 発明の名称: 釉薬用ガラス、釉薬、及び光触媒部材

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are: glass for a glaze, which produces a crystal with photocatalytic characteristics when heated; a glaze; and a member that comprises a glaze layer that has photocatalytic characteristics. Specifically disclosed is glass for a glaze, which serves as a starting material for the above-mentioned glaze layer and contains, in mol% in terms of oxides, one or more components selected from among TiO_2 , WO_3 , ZnO , Nb_2O_5 and Ta_2O_5 in an amount of 5-99% in total, and one or more components selected from among SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 and GeO_2 in an amount of 1-85% in total. When heated, the glass for a glaze produces one or more photocatalyst crystals selected from the group consisting of a TiO_2 crystal, a WO_3 crystal, a ZnO crystal, RnNbO_3 , RnTaO_3 , RNbO_3 , RTaO_3 , a NASICON crystal phase and solid solutions of these crystals in the glaze layer.

(57) 要約: 加熱によって光触媒特性を有する結晶を生成する釉薬用ガラス、釉薬、及び光触媒特性を有する釉薬層を備える部材が提供される。前記釉薬層の原料となる釉薬用ガラスは、酸化物換算組成のモル%で、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、および Ta_2O_5 より選択される1種以上の成分を合計で5~99%、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、及び GeO_2 から選択される1種以上の成分を合計で1~85%含有し、加熱することで釉薬層中に TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶、 RnNbO_3 、 RnTaO_3 、 RNbO_3 、 RTaO_3 、ナシコンタイプの結晶相及びこれら結晶の固溶体からなる群から選ばれるいずれか1つ以上の光触媒結晶を生成するものである。



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 釉薬用ガラス、釉薬、及び光触媒部材

技術分野

[0001] 本発明は、様々な生活用品および建築用外装材等に用いられる、陶磁器製品および琺瑯製品の表面をコーティングする釉薬に係り、その釉薬の材料として好適なガラス組成物、該ガラス組成物を含有する釉薬、該釉薬でコーティングされた光触媒部材、及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 光を照射することにより触媒作用を示す物質を光触媒という。光によって励起状態になり、そのエネルギーを他に与えることができる物質は、原理的に何でも光触媒になり得るが、典型的な光触媒は半導体であり、酸化チタン（ TiO_2 ）を始め多くの金属酸化物半導体が光触媒特性を有していることが報告されている。光触媒特性を有する半導体は、バンドギャップエネルギー以上のエネルギーの光を吸収すると電子や正孔を生成し、これらの電子や正孔により光触媒反応が起こる。光触媒反応による代表的な作用としては、酸化作用や超親水現象をあげることができる。光触媒の持つ酸化力は、汚れや汚染物質、悪臭成分などを分解・除去し、浄化する働きをするうえ、太陽光などを利用できるところから、エネルギーフリーな環境浄化技術として注目を浴びている。また光により超親水性が現れる特性は、セルフクリーニングまたは防曇機能を有する部材や、印刷方法等への応用が期待されている。

[0003] 前述した光触媒の酸化分解特性は光触媒と反応物の界面で起こる反応であり、光による超親水性も光触媒の表面で起こる現象であることから、光触媒は一般的に基材等の表面にコーティングされた形で利用される。このための固定化技術には様々なものがあり、光触媒を含有する塗料を塗布する方法、光触媒ゾルを塗布して焼成する方法、スパッタ法等で成膜する方法、多孔質材料の細孔部分に光触媒を充填させる方法などが挙げられる。

[0004] このうち、基材の表面に無機チタン化合物層を形成するために用いられる塗

布剤として、合成樹脂を分散相とする水性エマルジョンに高濃度の無機チタン化合物が含まれた光触媒性塗布剤が開示されている（例えば、特許文献１）。このような塗料は、常温硬化する点においては利便性が高いが、分散剤およびバインダーとして光触媒によって分解される恐れのある有機物を使っているため、塗布された光触媒層の基材との密着性および耐久性が悪いという問題がある。

[0005] 光触媒ゾルを用いる方法としては、超微粒子の酸化チタンを水に懸濁させる、または、アルコールと四塩化チタンや金属チタンとの反応によって得られるチタンのアルコキシドを加水分解するなどして調製したチタニアゾルを基板にコーティングした後、焼成することを特徴とする酸化チタン薄膜光触媒の製造方法が開示されている（例えば、特許文献２）。ゾルを用いる方法は、原液の作製に時間がかかる、原液の製造や塗布作業は大気中では出来ないもので雰囲気制御を必要とする等の問題があり、膜自体の付着強度も十分でなく剥離しやすい。

[0006] また、光触媒粒子から成る光触媒層を基材に密着させるために基材と光触媒層との間にバインダー層を形成し、バインダー層の軟化温度よりも高く且つ基材の軟化温度よりも低い雰囲気温度で加熱処理することにより光触媒を露出しつつ基材に密着させる方法が開示されている（例えば、特許文献３）。しかしこのような方法においては、露出する光触媒粉末の大きさが光触媒活性に大きく影響する。比表面積を大きくして光触媒活性を高めるためには、平均粒径が非常に小さい光触媒を用いる必要があるが、微粒子は表面エネルギーが高く凝集し易いので、均一に分散させることが難しく、取扱いも困難である。

[0007] また、プラズマ溶射またはスパッタ法等を用いる場合には（例えば、特許文献４）、設備が大規模になり、製造コストが非常に高くなるという問題がある。

[0008] 一方、密着性および強度において良好な特性を期待できる光触媒の固定化方法として、釉薬を使用することが知られている。釉薬は基材の表面に焼き付

けるものであるため、釉薬層そのものが光触媒活性を有していれば、その効果が半永久的に持続するという利点がある。また、釉薬層および光触媒コーティング層を複数の工程に分けて形成する必要がないので、製造工程がシンプルになる。

[0009] また、施釉製品は一般的に光触媒機能を付与するニーズが高い。珪瑯材を含む施釉製品は主にタイル、洗面台、便器などの衛生陶器、および屋内向けの建材等に使用されることが多く、これらの部材は、水分、油分による汚れ、カビなどが発生しやすい場所に利用されることが多いので、光触媒による浄化機能を有することが好ましい。

[0010] そこで例えば、光触媒としてアナターゼ型酸化チタン粉末と、無機質ガラス粉末（フリット）とを混合したスラリーを塗布し、焼成することによりガラス質被膜からなる釉薬層を形成した珪瑯材の開示がある（特許文献4～6）。しかしながら、これらの技術において、大きい酸化・還元力を得るためには、釉薬に添加する光触媒としてナノオーダーの微粒子を用いる必要があった。反応物との界面における光触媒粒子のサイズが微細であるほど光触媒活性が高くなるからである。しかし、このような微粒子は、表面エネルギーが高く、凝集しようとする力が大きいので、釉薬に均一に分散させることが非常に難しい。また容易に飛散するので、あらゆる工程において取扱いおよび回収が困難であるという問題がある。

[0011] また、光触媒釉薬として、アナターゼ型酸化チタンを含有し600℃以上700℃未満の温度で焼成可能な釉薬が開示されている（例えば、特許文献7）。しかし、この釉薬は、アナターゼ型酸化チタンの相転移を防ぐために700℃未満という比較的低い温度範囲で焼成する必要があり、強固な釉薬層を形成するには限界があった。この光触媒釉薬を強固に固定するために高温処理をすると、その過程で光触媒の活性が悪くなってしまう。また、この釉薬の焼成後の表面は、多孔質的かつ微細な凹凸が形成されたものであり、防汚性が不十分になり易く、光沢感や透明感といった釉薬特有の質感が得られないという問題がある。

- [0012] 施釉製品に幅広く適用するためには、光触媒釉薬は、釉薬が有する本来の光沢性を失わない釉薬層を形成するものであることが好ましい。また、釉薬の透明感を出すために、光触媒釉薬による釉薬層は、透明であることが好ましい。透明であれば基材の色を損ねることなく利用できるし、光を遮らないのでランプカバー、窓材などにも適用できる。
- [0013] これに関連して、光沢性を有する珪瑯材が開示されている（例えば、特許文献8）。この珪瑯材は、光触媒粒子と無機質ガラス粉末とを含む釉薬スラリーを基材に塗布して、前記無機質ガラス粉末の軟化温度以上で焼成することで作られる。しかし、この釉薬もアナターゼ型酸化チタンの相転移を防ぐために低い温度範囲で焼成する必要がある。また一般的に、釉薬原料に光触媒微粒子を混入して形成した釉薬層は、溶融した釉薬原料の流動が該粒子によって妨げられ、滑らかな面を形成することが困難であるという問題がある。そこで、前記特許文献2では、光沢性を損なわず釉薬層の表面から光触媒粒子を露出させるために、光触媒の粒子を50nm以下の1次粒子が集まった凝集体にする必要があるとしている。しかし前述したように、ナノオーダーの超微粒子は生成後の回収及びその後の取扱いが非常に難しく、製造工程が複雑になる。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：日本国特開2008-81712号公報
特許文献2：日本国特許2517874号公報
特許文献3：日本国特開2001-200627号公報
特許文献4：日本国特開2007-230812号公報
特許文献5：日本国特開平10-330965号公報
特許文献6：日本国特開平11-71686号公報
特許文献7：日本国特開2006-62935号公報
特許文献8：日本国特開2005-8974号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、光触媒の微粒子を扱う必要がなく、密着性向上または強度向上のために高温焼成を行っても光触媒活性の劣化が少なく、基材との密着性に優れ、かつ簡便な工程により光触媒機能を有する釉薬層を形成することが可能な、新規な釉薬組成物を提供することをその目的とする。

[0016] また、本発明は該釉薬組成物を用いて形成した釉薬層を有する部材であって、光沢性、耐久性、及び光触媒機能に優れた光触媒部材を得ることをその目的とする。さらに、取り扱いが困難な微粒子を扱う必要がなく、簡便な工程により前記光触媒部材を製造することを目的とする。

[0017] 本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意試験研究を重ねた結果、ガラスを加熱することでガラスから光触媒活性を有する結晶（以下、光触媒結晶という）を析出することが可能であることを見出した。そして基材に前記ガラスを含む釉薬を施釉することで、釉薬特有の質感および機能を損なうことなく光触媒機能を有する施釉部材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

[0018] （１）加熱によって、光触媒特性を有する結晶を生成する、釉薬用ガラス。

（２）酸化物換算組成のモル％で、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、および Ta_2O_5 より選択される１種以上の成分を合計で５～９９％、並びに、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、及び GeO_2 から選択される１種以上の成分を合計で１～８５％以下含有する、（１）記載の釉薬用ガラス。

（３）酸化物換算組成のモル％で、 RO 成分及び／または Rn_2O 成分を０～５０％（式中、 R は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる１種以上、 Rn は Li 、 K 、 Na から選ばれる１種以上とする）含有する、（１）または（２）いずれか記載の釉薬用ガラス。

（４）酸化物換算組成のモル％で、

Al_2O_3 成分を０～３０％、

Ga_2O_3 成分を０～３０％、

In_2O_3 成分を0～30%、

ZrO_2 成分を0～20%、

SnO 成分を0～20%、

Bi_2O_3 成分及び／又は TeO_2 成分を0～20%、

MoO 成分を0～30%、

Ln_2O_3 成分を0～30%（ Ln は Y 、 Ce 、 La 、 Nd 、 Gd 、 Dy 、 Yb から選ばれる一種以上）、

M_xO_y 成分を0～10%（ M は、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、及び Ni から選ばれる一種以上とし、 x 及び y はそれぞれ $x : y = 2 : (\text{Mの価数})$ を満たす最小の自然数とする）

As_2O_3 成分及び／又は Sb_2O_3 成分を0～5%、

含有する、（１）から（３）いずれか記載の釉薬用ガラス。

（５）酸化物換算組成のガラス全物質質量に対する外割り質量%で、

F 、 Cl 、 Br 、 S 、 N 、及び C から選ばれる１種以上の非金属元素成分を0.01～10%含有する、（１）から（４）いずれか記載の釉薬用ガラス。

（６）酸化物換算組成のガラス全物質質量に対する外割り質量%で、

Cu 、 Ag 、 Au 、 Pd 、 Pt 、 Ru 、 Re 及び Rh から選ばれる１種以上の金属元素成分を0.001～5%含有する、（１）から（５）いずれか記載の釉薬用ガラス。

（７）前記（１）から（６）いずれか記載の釉薬用ガラスを結晶化させることで得られた、釉薬用結晶化ガラス。

（８） TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶、 RnNbO_3 、 RnTaO_3 、 RNbO_3 、 RTaO_3 、ナシコンタイプの結晶及びこれら結晶の固溶体からなる群から選ばれるいずれか１つ以上の結晶を含む（７）記載の釉薬用結晶化ガラス（式中、 R は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる１種以上、 Rn は Li 、 K 、 Na から選ばれる１種以上とする）。

（９）（１）から（８）いずれか記載の釉薬用ガラス及び／または釉薬用結

晶化ガラスからなる粉粒体。

(10) (1) から (9) いずれか記載の粉粒体を含む釉薬。

(11) 前記粉粒体を 50～99%、および植物の灰、石灰、珪石、長石、粘土、フリット、有機バインダーから選ばれるいずれか 1 つ以上を合計で 1～50%含有する (10) 記載の釉薬。

(12) (10) 又は (11) いずれか記載の釉薬からなる釉薬層が形成された光触媒部材。

(13) ガラス相および光触媒特性を有する結晶相を含有し、且つ、前記釉薬層の光沢度が 60° の入射角の測定で 5 以上であることを特徴とする (12) 記載の部材。

(14) 前記結晶相の平均結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下である (12) または (13) に記載の部材。

(15) 前記釉薬層が、酸化物換算組成のモル%で、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、および Ta_2O_5 より選択される 1 種以上の成分を合計で 5～99%、並びに、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、及び GeO_2 から選択される 1 種以上の成分を合計で 1～85%含有する、(12) から (14) 記載の部材。

(16) 前記釉薬層が、酸化物換算組成のモル%で、RO 成分及び／または Rn_2O 成分を 0～50% (式中、R は Mg、Ca、Sr、Ba から選ばれる 1 種以上、 Rn は Li、K、Na から選ばれる 1 種以上とする) を含有する、(12) から (15) いずれか記載の部材。

(17) 前記釉薬層が、酸化物換算組成のモル%で、

Al_2O_3 成分を 0～30%、

Ga_2O_3 成分を 0～30%、

In_2O_3 成分を 0～30%、

ZrO_2 成分を 0～20%、

SnO 成分を 0～20%、

Bi_2O_3 成分及び／又は TeO_2 成分を 0～20%、

MoO 成分を0～30%、

Ln_2O_3 成分を0～30% (Ln はY、Ce、La、Nd、Gd、Dy、Ybから選ばれる一種以上)、

M_xO_y 成分を0～10% (Mは、V、Cr、Mn、Fe、Co、及びNiから選ばれる一種以上とし、 x 及び y はそれぞれ $x : y = 2 : (\text{Mの価数})$ を満たす最小の自然数とする)、

As_2O_3 成分及び／又は Sb_2O_3 成分を0～5%、

含有する、(12)から(16)いずれか記載の部材。

(18) 前記釉薬層が、酸化物換算組成の全物質質量に対する外割り質量%で、F、Cl、Br、S、N、及びCから選ばれる1種以上の非金属元素成分を0.01～10%含有する、(12)から(17)いずれか記載の部材。

(19) 前記釉薬層が、酸化物換算組成のガラス全物質質量に対する外割り質量%でCu、Ag、Au、Pd、Pt、Ru、Re及びRhから選ばれる1種以上の金属元素成分を0.001～5%含有する、(12)から(18)いずれか記載の部材。

(20) 前記釉薬層が、 TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶、 RnNbO_3 、 RnTaO_3 、 RNbO_3 、 RTaO_3 、 TiP_2O_7 、 $(\text{TiO})_2\text{O}_7$ 、 RTiO_3 、ナシコンタイプの結晶及びこれら結晶の固溶体からなる群から選ばれるいずれか1つ以上の結晶を含む(12)から(19)いずれか記載の部材(式中、RはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上、RnはLi、K、Naから選ばれる1種以上とする)。

(21) 前記釉薬層におけるJIS R 1703-2:2007に基づくメチレンブルーの分解活性指数が 3.0 nmol/L/min 以上である(12)から(20)いずれか記載の部材。

(22) 前記釉薬層における紫外領域から可視領域までの波長の光を照射した表面と水滴との接触角が 30° 以下である(12)から(21)いずれか記載の部材。

(23) (12)から(22)のいずれか一つに記載の部材を製造する方法

であって、釉薬を調製する釉薬調製工程と、調製された前記釉薬を焼成前の基材の表面に施釉し釉薬層を形成する施釉工程と、前記釉薬が施釉された前記基材を焼成炉内に配し、 600°C 以上、 1200°C 以下の焼成温度で焼成する焼成工程と、を有する製造方法。

(24) 釉薬層の原料を配置した基材を、該原料に含まれるガラスの粘性が $1 \times 10^{10} \text{ poise}$ 以下となるまで加熱する工程を含むことを特徴とする

(23) 記載の製造方法。

(25) 前記釉薬層に対して、ドライエッチング及び／又はウェットエッチングを行うエッチング工程をさらに有する、(23)または(24)記載の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明の釉薬用ガラスを含有する釉薬によれば、光触媒活性を有する結晶相を含有し、且つ十分な耐久性を有する釉薬層を備える光触媒部材を提供できる。この釉薬層は、その内部および表面に光触媒活性を持つ光触媒結晶及び／又はその固溶体が均質に存在しているため、優れた光触媒活性を有し、基材との密着性が高く十分な耐久性を有する。ここで前記結晶は釉薬層の内部にも分散されており、多少のキズや欠けが発生しても光触媒機能が劣化することはない。また、本発明による釉薬用ガラスを用いた光触媒部材は光沢性に優れており、透明性を有する釉薬層を備えることも可能であるので、従来光触媒の固定が難しく普及されなかった施釉製品群への幅広い応用が期待できる。

[0020] また、本発明の釉薬用ガラスを用いた光触媒部材は、原料の配合組成と熱処理温度の制御によって、ガラス相から光触媒活性を呈する結晶相が生成されるため、凝集し易く取り扱いが難しいナノサイズの光触媒の結晶材料を必ずしも用いる必要がなく、特殊な設備を必要としない。従って、優れた光触媒活性を備える部材、例えば、抗菌部材、殺菌部材、親水性部材など、種々の用途に有用な部材を、工業的規模で容易に製造することができる。また、本発明によって見出された製造方法によると、光沢性、好ましくは透明性に優

れる釉薬層を形成した光触媒部材を容易に製造できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] 本発明の光触媒部材の製造工程を概念的に表した図である。

[図2] 本発明の実施例 B の釉薬用ガラスを用いた釉薬層についての X R D パターンである。

[図3] 本発明の実施例 A ～ F の釉薬用ガラスを用いた釉薬層の分解活性指数を表すグラフである。

[図4] 本発明の実施例 E の釉薬用ガラスを用いた釉薬層のエッチング前後の分解活性指数を表すグラフである。

[図5] 本発明の実施例 2 6 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層についての X R D パターンである。

[図6] 本発明の実施例 2 0 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層についての X R D パターンである。

[図7] 本発明の実施例 3 0 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層についての X R D パターンである。

[図8] 本発明の実施例 2 3 、 2 4 、 2 5 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層の分解活性指数を表すグラフである。

[図9] 本発明の実施例 2 3 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層のエッチング前後、および実施例 3 0 のエッチング後の分解活性指数を表すグラフである。

[図10] 本発明の実施例 2 4 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層の紫外線の照射時間と水接触角との関係を表すグラフである。

[図11] 本発明の実施例 2 0 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層のエッチング前後の紫外線の照射時間と水接触角との関係を表すグラフである。

[図12] 本発明の実施例 3 0 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層のエッチング後の紫外線の照射時間と水接触角との関係を表すグラフである。

[図13] 本発明の光触媒部材が有する釉薬層の 6 0 ° 入射角における光沢度を表すグラフである。

[図14] 本発明の実施例 2 3 の釉薬用ガラスを用いた釉薬層のエッチング前後

の60°入射角における光沢度を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施形態を説明するが、これに本発明が限定されるものではない。

[0023] <釉薬用ガラス>

釉薬とは、浸水や酸化を防ぐ、色や質感を与える、などの目的で陶磁器や琺瑯の表面を覆っている層、または前記層を形成するために表面にかけられる薬品のことを言う。一般的に釉薬の層はガラス質であることが多く、表面にかけられる際には、粉粒状の原料を水などに懸濁させた液体が用いられる。釉薬は、主に網目を構成する成分、熔融性を良くする成分、および修飾成分等を含み、それらの役割を担う原料として、長石類、粘土類、灰類、ガラスなどが用いられている。本明細書において釉薬とは、粉粒体状の原料を混濁させた液体状のものを、釉薬層は、前記釉薬を基材に塗布し焼成すること（施釉）で形成した被覆層を意味する。

[0024] 釉薬の原料の中には水などの溶媒に溶けてしまい不具合を生じさせたり、鉛のように材料自体をそのまま用いるには毒性が強かったり、焼成時の反応によって欠点の原因になるようなものがある。こういった欠点を解消するために、釉薬層に含ませたい成分を事前にガラスとして作っておき、釉薬の原料として利用することができる。このような、釉薬の原料として用いられるガラスの粉を、一般的にガラスフリットという。本発明におけるガラスは、釉薬の原料として、特に釉薬層に光触媒特性を有する結晶を含有させる特殊なガラスフリットとして、好適に用いられるガラスである。

[0025] 本発明の釉薬用ガラスは、ガラス、つまり非晶質の材料であるが、加熱することで光触媒特性を有する結晶を生成する。ガラスは、結晶のような規則的原子配列を有しないが、熱エネルギーを加えるとガラスを構成する原子やイオンの動きが活発になって、再配列が起こることがある。この動きが活性化温度は、おおよそガラス転移温度～液相温度の範囲内であり、この比較的広い温度範囲で、ガラスは過冷却液体という熱力学的に準安定な状態にな

る。適度な時間この状態におかれることでガラスを構成する原子やイオンの一部は結晶への相転移（結晶の「析出」という）することができ、このようにしてガラスの一部あるいはほぼ全体から微細な結晶が析出した集合体を結晶化ガラスという。結晶化ガラスは析出した結晶が有する機能の発現に加えて、ガラス相および結晶相の両方による複合的な機能を期待することができる。

[0026] 本発明の釉薬用ガラスは、前述したプロセスによって、ガラス相から光触媒特性を有する結晶及び／またはその固溶体を析出することを特徴とする。ここで、固溶体とは、２種類以上の金属固体または非金属固体が互いの中に原子レベルで溶け込んで全体が均一の固相になっている状態のことをいい、混晶と言う場合もある。溶質原子の溶け込み方によって、結晶格子の隙間より小さい元素が入り込む侵入型固溶体、母相原子と入れ代わって入る置換型固溶体などがある。本明細書において光触媒結晶という言葉は固溶体を含む概念として用いられる。

[0027] 結晶化ガラスの結晶化率および結晶の大きさは、加熱条件をコントロールすることで制御することができる。ガラスの組成等にもよるが、多くの場合、加熱時間が長ければ結晶化率および結晶サイズは大きくなり、短ければ結晶化率および結晶サイズは小さくなる。本発明の釉薬用ガラスは、取扱が困難で均質に分散させにくい微細な粉末原料を扱うことなく、ガラス相の内部からナノオーダーの光触媒結晶を析出するガラスであり、光触媒機能を有する釉薬層を形成する釉薬用ガラスとして好適に用いられるものである。

[0028] ガラスから析出する結晶の種類は、ガラスの組成およびその含有量に依存するので、ガラスに特定の成分を含有させつつ、その他の成分のバランスを巧みに調整することで、所望の結晶をガラスから析出させることが可能になる。本発明の釉薬用ガラスが含有する各成分の組成範囲を以下に述べる。なお、本明細書中において、各成分の含有量は特に断りがない場合は、全て酸化物換算組成のガラスの全物質量に対するモル％で表示されるものとする。ここで、「酸化物換算組成」とは、本発明の構成成分の原料として使用される

酸化物、複合塩、金属弗化物等が溶融時に全て分解され酸化物へ変化すると仮定した場合に、当該生成酸化物の総物質量を100モル%として、ガラス中に含有される各成分（酸化物）の含有比で表記した組成である。

[0029] [釉薬用ガラスの組成]

本発明の釉薬用ガラスは酸化物換算組成のモル%で、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、および Ta_2O_5 より選択される1種以上の成分を合計で5～99%、並びに、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、及び GeO_2 から選択される1種以上の成分を合計で1～85%以下含有することが好ましい。

[0030] TiO_2 成分は、ガラスを結晶化することにより、特に紫外線領域で強い光触媒活性を示す TiO_2 結晶、またはTi成分とP成分との化合物の結晶、若しくはそれらの固溶体をガラスから析出させるため、本発明の釉薬用ガラスにおいて有用な成分である。また、 TiO_2 成分は結晶の核形成剤の役割を果たす効果もあるので、 TiO_2 結晶以外の光触媒結晶の析出にも寄与する。本発明の釉薬用ガラスにおいて TiO_2 成分は任意成分であり、含有しなくても光触媒結晶を析出することが可能であるが、釉薬層に TiO_2 結晶を析出させる場合には、 TiO_2 成分の含有量が5%未満であると十分な結晶の析出を期待できなくなるので、酸化物換算組成の全物質量に対する TiO_2 成分の含有量の下限は、5%、好ましくは15%、より好ましくは30%、最も好ましくは40%とする。一方、 TiO_2 成分の含有量が90%を超えるとガラス化が非常に難しくなるため、その上限は、90%、好ましくは80%、より好ましくは70%、最も好ましくは60%とする。 TiO_2 成分は、原料として例えば TiO_2 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0031] WO_3 成分は、ガラスの溶融性と安定性を高める成分であり、釉薬用ガラスを加熱することにより、光触媒活性を有する WO_3 結晶又はその固溶体としてガラスから析出するため、本発明の釉薬用ガラスにおいて有用な成分である。本発明の釉薬用ガラスにおいて WO_3 成分は任意成分であり、含有しなくても光触媒結晶を析出することが可能であるが、釉薬層に WO_3 結晶を析出させる場合には、 WO_3 成分の含有量が5%未満であると十分な結晶の析出を期待で

きなくなるので、酸化物換算組成の全物質質量に対する WO_3 成分の含有量の下限は、5%、好ましくは10%、より好ましくは20%、最も好ましくは30%とする。一方、 WO_3 成分の含有量が90%を超えるとガラス化が非常に難しくなるため、その上限は、90%、好ましくは80%、より好ましくは70%、最も好ましくは60%とする。 WO_3 成分は、原料として例えば WO_3 等を用いて釉薬用ガラス中に導入することができる。

[0032] ZnO 成分は、ガラスの溶融性と安定性を高める成分である。また、釉薬用ガラスを加熱することで Zn を含む結晶としてガラス中に析出し、本発明の釉薬用ガラスを用いた釉薬層に光触媒特性をもたらす有用な成分である。また、 ZnO 成分はガラス転移温度を下げて TiO_2 結晶、または WO_3 結晶を生成させやすくするとともに、熱処理温度をより低く抑える働きをする。熱処理温度を抑えることで、 TiO_2 成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型 TiO_2 結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。本発明の釉薬用ガラスにおいて ZnO 成分は任意成分であり、含有しなくても光触媒結晶を析出することが可能であるが、釉薬層に Zn を含む光触媒結晶を析出させる場合には、 ZnO 成分の含有量が5%未満であると十分な結晶の析出を期待できなくなるので、酸化物換算組成の全物質質量に対する ZnO 成分の含有量の下限は、5%、好ましくは10%、より好ましくは20%、最も好ましくは30%とする。一方、 ZnO 成分の含有量が90%を超えると、ガラスの安定性が著しく悪くなり、ガラス化が非常に難しくなるため、その上限は、90%、好ましくは80%、より好ましくは70%、最も好ましくは60%とする。 ZnO 成分は、原料として例えば ZnO 、 ZnF_2 等を用いて釉薬用ガラス中に導入することができる。

[0033] Nb_2O_5 成分はガラスの溶融性と安定性を高める成分である。たまた、釉薬用ガラスを加熱することで Nb を含む結晶としてガラス中に析出したり、または、光触媒結晶の近傍に存在して特性を向上させる成分であり、本発明の釉薬用ガラスを用いた釉薬層に光触媒特性をもたらす有用な成分である。本発明の釉薬用ガラスにおいて Nb_2O_5 成分は任意成分であり、含有しなくても

光触媒結晶を析出することが可能であるが、釉薬層にNbを含む光触媒結晶を析出させる場合には、Nb₂O₅成分の含有量が5%未満であると十分な結晶の析出を期待できなくなるので、酸化物換算組成の全物質質量に対するNb₂O₅成分の含有量の下限は、5%、好ましくは10%、より好ましくは20%、最も好ましくは30%とする。一方、Nb₂O₅成分の含有量が90%を超えると、ガラスの安定性が著しく悪くなり、ガラス化が非常に難しくなるため、その上限は、90%、好ましくは80%、より好ましくは70%、最も好ましくは60%とする。Nb₂O₅成分は、原料として例えばNb₂O₅等を用いて釉薬用ガラス中に導入することができる。

[0034] Ta₂O₅成分は、ガラスの安定性を高める成分である。また、釉薬用ガラスを加熱することにより、Taを含む結晶としてガラス中に析出したり、または、光触媒結晶の近傍に存在して特性を向上させる成分であり、本発明の釉薬用ガラスを用いた釉薬層に光触媒特性をもたらす有用な成分である。本発明の釉薬用ガラスにおいてTa₂O₅成分は任意成分であり、含有しなくても光触媒結晶を析出することが可能であるが、釉薬層にTaを含む光触媒結晶を析出させる場合には、Ta₂O₅成分の含有量が5%未満であると十分な結晶の析出を期待できなくなるので、酸化物換算組成の全物質質量に対するTa₂O₅成分の含有量の下限は、5%、好ましくは10%、より好ましくは20%、最も好ましくは30%とする。一方、Ta₂O₅成分の含有量が90%を超えると、ガラスの安定性が著しく悪くなり、ガラス化が非常に難しくなるため、その上限は、90%、好ましくは80%、より好ましくは70%、最も好ましくは60%とする。Ta₂O₅成分は、原料として例えばTa₂O₅を用いて釉薬用ガラス中に導入することができる。

[0035] 本発明の釉薬用ガラスは、TiO₂、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、およびTa₂O₅より選択される1種以上の成分を合計で5～99%の範囲で含有することが好ましい。これらの成分の合計量を5%以上含有することで、加熱によって所望の光触媒結晶が析出し易くなる。より好ましい下限は10%、さらに好ましい下限は20%、最も好ましい下限は30%である。しかし、これら

の成分の合計含有量が99%を超えると、ガラス化が非常に困難になり、釉薬用ガラスとして使い難くなるため、これら成分の含量の上限は99%、好ましくは90%、より好ましくは80%、最も好ましくは70%とすることが好ましい。

[0036] なお、釉薬層における主結晶相を TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶、およびそれらの固溶体とする場合は、 Nb_2O_5 成分及び／又は Ta_2O_5 成分の合計量は30%以下であることが好ましい。

[0037] SiO_2 成分は、ガラスの網目構造を構成し、ガラスの安定性と化学的耐久性を高める成分であるとともに、 Si^{4+} イオンが析出した光触媒結晶相の近傍に存在し、本発明の釉薬用ガラスを用いた釉薬層の光触媒活性向上に寄与する成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、 SiO_2 成分の含有量が85%を超えると、ガラスの溶融性が悪くなり、加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶相が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する SiO_2 成分の含有量の上限は85%、好ましくは65%、より好ましくは45%、最も好ましくは30%を上限とする。 SiO_2 成分は、原料として例えば SiO_2 、 K_2SiF_6 、 Na_2SiF_6 等を用いて釉薬用ガラス内に含有することができる。

[0038] B_2O_3 成分は、ガラスの網目構造を構成し、ガラスの安定性を高める成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、その含有量が85%を超えると、ガラスの化学耐久性が低下し、加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶相が析出し難い傾向が強くなる。従って、 B_2O_3 成分を添加する場合、酸化物換算組成の全物質質量に対する B_2O_3 成分の含有量の上限は85%、好ましくは75%、より好ましくは65%、最も好ましくは55%を上限とする。 B_2O_3 成分は、原料として例えば H_3BO_3 、 $Na_2B_4O_7$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 BPO_4 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0039] P_2O_5 成分は、ガラスの網目構造を構成する成分であり、 TiO_2 や WO_3 などの成分をより多く取り込ませる効果があるので、任意に添加できる成分で

ある。また、釉薬層に TiO_2 結晶を析出させる場合には P_2O_5 成分と一緒に含有すると、より低い熱処理温度で結晶を析出することが可能であるため、光触媒活性の高いアナターゼ型 TiO_2 結晶から光触媒活性がアナターゼ型結晶よりは低いルチル型への相転移を低減することができる。しかし P_2O_5 の含有量が85%を超えると釉薬用ガラスの耐候性が低下するとともに、釉薬用ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶相が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する P_2O_5 成分の含有量の上限は85%、好ましくは75%、より好ましくは65%、最も好ましくは60%とする。 P_2O_5 成分は、原料として例えば $Al(PO_3)_3$ 、 $Ca(PO_3)_2$ 、 $Ba(PO_3)_2$ 、 $Na(PO_3)$ 、 BPO_4 、 H_3PO_4 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0040] GeO_2 成分は、上記の SiO_2 と相似な働きを有する成分であり、本発明の釉薬用ガラスに任意に添加できる成分である。特に、 GeO_2 成分の含有量を60%以下にすることで、高価な GeO_2 成分の使用が抑えられるため、釉薬用ガラスの材料コストを低減することができる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する GeO_2 成分の含有量は60%、好ましくは40%、より好ましくは30%、最も好ましくは20%を上限とする。 GeO_2 成分は、原料として例えば GeO_2 等を用いて釉薬用ガラス内に含有することができる。

[0041] 本発明の釉薬用ガラスは、 SiO_2 成分、 GeO_2 成分、 B_2O_3 成分、及び P_2O_5 成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分を1%以上85%以下の範囲内で含有することが好ましい。これらの成分の合計量を1%以上85%以下にすることで、ガラスの溶融性、安定性及び化学耐久性が向上するとともに、加熱によって所望の光触媒結晶が析出し易くなる。 SiO_2 成分、 GeO_2 成分、 B_2O_3 成分、及び P_2O_5 成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分の含量は、光触媒結晶の析出量および釉薬層としての化学的・機械的特性の両方を考慮して適宜選ぶことができるが、酸化物換算組成の全物質質量に対するこれらの成分の合計量は、1%、好ましくは15%、より好ましくは20

%、最も好ましくは25%を下限とし、85%、好ましくは75%、より好ましくは70%、最も好ましくは65%を上限とすることが好ましい。

[0042] さらに、本発明の釉薬用ガラスは酸化物換算組成のモル%で、 R_nO 成分及び／または RO 成分を0～50%（式中、 R_n は Li 、 K 、 Na から選ばれる1種以上、 R は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる1種以上とする）含有することが好ましい。

[0043] Li_2O 成分は、ガラスの溶融性と安定性を向上させ、焼成後の釉薬層にひび割れを生じ難くする成分であり、任意に添加できる成分である。また、ガラス転移温度を下げて光触媒結晶を生成させやすくするとともに、熱処理温度をより低く抑える成分である。また、熱処理温度を抑えることで、 TiO_2 成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型 TiO_2 結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。また、他の成分と結合または固溶して光触媒活性を有する結晶を生成する場合もある。しかし、 Li_2O 成分の含有量が50%を超えると、かえってガラスの安定性が悪くなり、ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する Li_2O 成分の含有量は50%、好ましくは40%、より好ましくは30%、最も好ましくは25%を上限とする。 Li_2O 成分は、原料として例えば Li_2CO_3 、 $LiNO_3$ 、 LiF 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0044] K_2O 成分は、ガラスの溶融性と安定性を向上させ、焼成後の釉薬層にひび割れを生じ難くする成分であり、任意に添加できる成分である。また、ガラス転移温度を下げて光触媒結晶を生成させやすくするとともに、熱処理温度をより低く抑える成分である。また、熱処理温度を抑えることで、 TiO_2 成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型 TiO_2 結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。また、他の成分と結合または固溶して光触媒活性を有する結晶を生成する場合もある。しかし、 K_2O 成分の含有量が50%を超えると、かえってガラスの安定性が悪くなり、ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶が析出し難くな

る。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する K_2O 成分の含有量は50%、好ましくは40%、より好ましくは30%、最も好ましくは25%を上限とする。 K_2O 成分は、原料として例えば K_2CO_3 、 KNO_3 、 KF 、 KHF_2 、 K_2SiF_6 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0045] Na_2O 成分は、ガラスの溶融性と安定性を向上させ、焼成後の釉薬層にひび割れを生じ難くする成分であり、任意に添加できる成分である。また、ガラス転移温度を下げて光触媒結晶を生成させやすくするとともに、熱処理温度をより低く抑える成分である。また、熱処理温度を抑えることで、 TiO_2 成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型 TiO_2 結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。また、他の成分と結合または固溶して光触媒活性を有する結晶を生成する場合もある。しかし、 Na_2O 成分の含有量が50%を超えると、かえってガラスの安定性が悪くなり、ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する Na_2O 成分の含有量は50%、好ましくは40%、より好ましくは30%、最も好ましくは25%を上限とする。 Na_2O 成分は、原料として例えば Na_2O 、 Na_2CO_3 、 $NaNO_3$ 、 NaF 、 Na_2S 、 Na_2SiF_6 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0046] 本発明の釉薬用ガラスは、 R_nO （式中、 R_n は Li 、 Na 、および K からなる群より選択される1種以上）成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分を50%以下含有することが好ましい。特に、 R_nO 成分の合計量を50%以下にすることで、ガラスの安定性が向上し、光触媒結晶が析出し易くなるため、釉薬用ガラスを用いた釉薬層の光触媒活性を確保することができる。従って、酸化物換算組成の全物質質量に対する、 R_nO 成分の合計量は50%、好ましくは40%、より好ましくは30%、最も好ましくは25%を上限とする。また、 R_nO 成分を含有する場合、その効果を発現させるための含有量として、好ましくは0.1%、より好ましくは0.5%、もっとも好

ましくは1%を下限とする。

[0047] MgO成分は、ガラスの熔融性と安定性を向上させる成分であり、任意に添加できる成分である。光触媒結晶を生成させやすくするとともに、他の成分と結合または固溶して光触媒活性を有する結晶になることもある。また、ガラス転移温度を下げて熱処理温度をより低く抑える働きをするので、TiO₂成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型TiO₂結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。しかし、MgO成分の含有量が50%を超えると、かえって釉薬用ガラスの安定性が悪くなり、釉薬用ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶相が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の全物質質量に対するMgO成分の含有量は50%、好ましくは35%、より好ましくは25%、最も好ましくは15%を上限とする。MgO成分は、原料として例えばMgCO₃、MgF₂等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0048] CaO成分は、ガラスの熔融性と安定性を向上させる成分であり、任意に添加できる成分である。光触媒結晶を生成させやすくするとともに、他の成分と結合または固溶して光触媒活性を有する結晶を生成する場合もある。また、ガラス転移温度を下げて熱処理温度をより低く抑える働きをするので、TiO₂成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型TiO₂結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。しかし、CaO成分の含有量が50%を超えると、かえってガラスの安定性が悪くなり、ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の全物質質量に対するCaO成分の含有量は、50%、好ましくは35%、より好ましくは25%、最も好ましくは15%を上限とする。CaO成分は、原料として例えばCaCO₃、CaF₂等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0049] SrO成分は、ガラスの熔融性と安定性を向上させる成分であり、任意に添加できる成分である。光触媒結晶を生成させやすくするとともに、他の成分と結合または固溶して光触媒活性を有する結晶を生成する場合もある。また

、ガラス転移温度を下げて熱処理温度をより低く抑える働きをするので、 TiO_2 成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型 TiO_2 結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。しかし、 SrO 成分の含有量が50%を超えると、かえってガラスの安定性が悪くなり、ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の全物質量に対する SrO 成分の含有量は50%、好ましくは35%、より好ましくは25%、最も好ましくは15%を上限とする。 SrO 成分は、原料として例えば $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrF_2 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0050] BaO 成分は、ガラスの熔融性と安定性を向上させる成分であり、任意に添加できる成分である。光触媒結晶を生成させやすくするとともに、他の成分と結合または固溶して光触媒活性を有する結晶を生成する場合もある。また、ガラス転移温度を下げて熱処理温度をより低く抑える働きをするので、 TiO_2 成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型 TiO_2 結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。しかし、 BaO 成分の含有量が50%を超えると、かえってガラスの安定性が悪くなり、ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の全物質量に対する BaO 成分の含有量は50%、好ましくは35%、より好ましくは25%、最も好ましくは15%を上限とする。 BaO 成分は、原料として例えば BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaF_2 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0051] 本発明の釉薬用ガラスは、 RO （式中、 R は Mg 、 Ca 、 Sr および Ba からなる群より選択される1種以上）成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分を50%以下含有することが好ましい。特に、 RO 成分の合計量を50%以下にすることで、ガラスの安定性が向上し、光触媒活性を有する所望の結晶が析出し易くなるため、釉薬用ガラスを用いた釉薬層の光触媒活性を確保することができる。従って、酸化物換算組成の全物質量に対する、 RO 成分の合計量は50%、好ましくは40%、より好ましくは30%、最も好ま

しくは25%を上限とする。また、R₂O成分を含有する場合、その効果を発現させるための含量として、好ましくは0.1%、より好ましくは0.5%、もっとも好ましくは1%を下限とする。

[0052] 本発明の釉薬用ガラスは、R₂O成分及び／又はR₂O成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分の含量が50%以下であることが好ましい。特に、R₂O成分及び／又はR₂O成分の合計量を50%以下にすることで、ガラスの安定性が向上し、光触媒活性を有する所望の結晶が析出し易くなるため、釉薬用ガラスを用いた釉薬層の光触媒活性を確保することができる。従って、酸化物換算組成の全物質量に対する、R₂O成分及び／又はR₂O成分の合計量は50%、好ましくは40%、より好ましくは30%、最も好ましくは25%を上限とする。また、これらの成分を含有する場合、その効果を発現させるための含量として、1%、好ましくは3%、より好ましくは5%、もっとも好ましくは7%を下限とする。

[0053] また、本発明の釉薬用ガラスは酸化物換算組成のモル%で、

Al₂O₃成分を0～30%、

Ga₂O₃成分を0～30%、

In₂O₃成分を0～30%、

ZrO₂成分を0～20%、

SnO成分を0～20%、

Bi₂O₃成分及び／又はTeO₂成分を0～20%、

MoO成分を0～30%、

Ln₂O₃成分を0～30%（LnはY、Ce、La、Nd、Gd、Dy、Ybから選ばれる1種以上）、

M_xO_y成分を0～10%（Mは、V、Cr、Mn、Fe、Co、及びNiから選ばれる1種以上とし、

x : y = 2 : （Mの価数）を満たす最小の自然数とする）

As₂O₃成分及び／又はSb₂O₃成分を0～5%、含有することが好ましい。

- [0054] Al_2O_3 成分は、ガラスの安定性及び釉薬層の化学的耐久性を高め、釉薬用ガラスからの光触媒結晶の析出を促進し、且つ Al^{3+} イオンが光触媒の結晶相に固溶して光触媒特性の向上に寄与する成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、その含有量が30%を超えると、溶解温度が著しく上昇し、ガラス化し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する Al_2O_3 成分の含有量は、30%、好ましくは20%、より好ましくは15%、最も好ましくは10%を上限とする。また、 Al_2O_3 成分を添加する場合、その下限は好ましくは0.1%、より好ましくは0.5%、最も好ましくは1.0%とする。 Al_2O_3 成分は、原料として例えば Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlF_3 等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。
- [0055] Ga_2O_3 成分は、ガラスの安定性を高め、釉薬用ガラスから光触媒結晶の析出を促進し、且つ Ga^{3+} イオンが光触媒の結晶相に固溶して光触媒特性の向上に寄与する成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、その含有量が30%を超えると、溶解温度が著しく上昇し、ガラス化し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する Ga_2O_3 成分の含有量は、好ましくは30%、より好ましくは20%、最も好ましくは10%を上限とする。 Ga_2O_3 成分は、原料として例えば Ga_2O_3 、 GaF_3 等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。
- [0056] In_2O_3 成分は、上記の Al_2O_3 及び Ga_2O_3 と相似な効果がある成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、その含有量が30%を超えると、溶解温度が著しく上昇し、ガラス化し難くなる。また、 In_2O_3 成分は高価なため、その含有量の上限は10%以下にすることが好ましく、8%以下にすることがより好ましく、5%以下にすることが最も好ましい。 In_2O_3 成分は、原料として例えば In_2O_3 、 InF_3 等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。
- [0057] 本発明の釉薬用ガラスは、 Al_2O_3 成分、 Ga_2O_3 成分、及び In_2O_3 成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分を30%以下含有することが好まし

い。特に、これらの成分の合計量を30%以下にすることで、光触媒の結晶相がより析出し易くなるため、本発明の釉薬用ガラスを用いた釉薬層の光触媒特性のさらなる向上に寄与することができる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対するこれら成分の合計量は、好ましくは30%、より好ましくは20%、最も好ましくは10%を上限とする。なお、 Al_2O_3 成分、 Ga_2O_3 成分、及び In_2O_3 成分は、いずれも含有しなくとも高い光触媒特性を有する結晶化ガラスを得ることは可能であるが、その合計量が0.1%未満であると、これら成分の効果が発現されにくい。また、これらの成分の合計量を0.1%以上にするすることで、光触媒結晶の析出がさらに促進されるため、釉薬層の光触媒特性のさらなる向上に寄与することができる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対するこれら成分の合計量は0.1%、好ましくは0.3%、より好ましくは0.5%、最も好ましくは1%を下限とする。

[0058] ZrO_2 成分は、釉薬層の化学的耐久性を高め、光触媒結晶の析出を促進し、且つ Zr^{4+} イオンが光触媒の結晶相に固溶して光触媒特性の向上に寄与する成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、 ZrO_2 成分の含有量が20%を超えると、ガラス化し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する ZrO_2 成分の含有量は、好ましくは20%、より好ましくは15%、最も好ましくは10%を上限とする。また、 ZrO_2 成分を添加する場合は、好ましくは0.01%、より好ましくは0.02%、最も好ましくは0.03%を下限とする。 ZrO_2 成分は、原料として例えば ZrO_2 、 ZrF_4 等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。

[0059] SnO 成分は、光触媒結晶の析出を促進し、 Ti^{4+} 又は W^{6+} の還元を抑制して光触媒の結晶相を得易くし、且つ光触媒の結晶相に固溶して光触媒特性の向上に効果がある成分であり、また、光触媒活性を高める作用のある後述の Ag や Au や Pt イオンと一緒に添加する場合は還元剤の役割を果たし、間接的に光触媒の活性の向上に寄与する成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、これらの成分の含有量が20%を超えると、ガラスの安定性

が悪くなり、釉薬層の光触媒特性も低下し易くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対するSnO成分の含有量は20%、好ましくは10%、より好ましくは8%、最も好ましくは5%を上限とする。また、SnO成分を添加する場合は、好ましくは0.01%、より好ましくは0.02%、最も好ましくは0.03%を下限とする。SnO成分は、原料として例えばSnO、SnO₂、SnO₃等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。

[0060] 本発明の釉薬用ガラスは、ZrO₂成分及びSnO成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分を含量で20%以下含有することが好ましい。特に、これらの成分の合計量を20%以下にすることで、釉薬用ガラスからなる結晶化ガラスの安定性が確保されるため、良好な釉薬層を形成することができる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対するこれら成分の合計量は、好ましくは20%、より好ましくは15%、最も好ましくは10%を上限とする。なお、ZrO₂成分及びSnO成分は、いずれも含有しなくとも高い光触媒特性を有する釉薬層を得ることは可能であるが、これらの成分の合計量を0.01%以上にすることで、釉薬層の光触媒特性をさらに向上させることができる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対するこれらの合計量は、好ましくは0.01%、より好ましくは0.02%、最も好ましくは0.03%を下限とする。

[0061] Bi₂O₃成分は、ガラスの溶融性と安定性を高める成分であり、任意に添加できる成分である。また、ガラス転移温度を下げて光触媒結晶を生成させやすくするとともに、熱処理温度をより低く抑える成分である。また、熱処理温度を抑えることで、TiO₂成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型TiO₂結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。しかし、Bi₂O₃成分の含有量が20%を超えると、ガラスの安定性が悪くなり、釉薬用ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対するBi₂O₃成分の含有量は20%、好ましくは10%、より好まし

くは5%、最も好ましくは3%を上限とする。特に、釉薬用ガラスの主な網目を構成する成分を B_2O_3 にしつつ TiO_2 結晶を析出させる場合、ガラスの安定性を高め所望の結晶を得るためには、 B_2O_3/TiO_2 の含有比が0.12未満であることが好ましい。 B_2O_3 成分は、原料として例えば B_2O_3 等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。

[0062] TeO_2 成分は、ガラスの熔融性と安定性を高める成分であり、任意に添加できる成分である。また、ガラス転移温度を下げて光触媒結晶を生成させやすくするとともに、熱処理温度をより低く抑える成分である。また、熱処理温度を抑えることで、 TiO_2 成分を含有する場合に光触媒活性の高いアナターゼ型 TiO_2 結晶から光触媒活性の低いルチル型への相転移を低減する効果も期待できる。しかし、 TeO_2 成分の含有量が20%を超えると、ガラスの安定性が悪くなり、釉薬用ガラスを加熱して結晶を析出する際に所望の光触媒結晶が析出し難くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する TeO_2 成分の含有量は20%、好ましくは15%、より好ましくは10%、最も好ましくは5%を上限とする。 TeO_2 成分は、原料として例えば TeO_2 等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。

[0063] 本発明の光触媒部材に用いる釉薬用ガラスは、 B_2O_3 成分及び TeO_2 成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分を含量で20%以下含有することが好ましい。特に、これらの成分の合計量を20%以下にすることで、釉薬用ガラスからなる結晶化ガラスの安定性が確保されるため、良好な釉薬層を形成することができる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対するこれら成分の合計量は、好ましくは20%、より好ましくは15%、最も好ましくは10%を上限とする。なお、 B_2O_3 成分及び TeO_2 成分は、いずれも含有しなくとも高い光触媒特性を有する釉薬層を得ることは可能であるが、その合計量が0.1%未満であると、これら成分の効果が発現されにくい。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する合計量は、好ましくは0.01%、より好ましくは0.02%、最も好ましくは0.03%を下限とする。

[0064] MoO_3 成分は、ガラスの溶融性と安定性を高める成分であり、且つ光触媒結晶相に固溶し、又はその近傍に存在することで、光触媒特性を向上させる成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、 MoO_3 成分の含有量が30%を超えると、ガラスの安定性が著しく悪くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する MoO_3 成分の含有量は、好ましくは30%、より好ましくは20%、最も好ましくは10%を上限とする。 MoO_3 成分は、原料として例えば MoO_3 等を用いて釉薬用ガラス内に導入することができる。

[0065] Ln_2O_3 成分（式中、 Ln はY、La、Ce、Nd、Gd、Dy、及びYbからなる群より選択される1種以上とする）は、釉薬用ガラス、およびそれを用いた釉薬層の化学的耐久性を高める成分であり、且つ光触媒の結晶相に固溶し、又はその近傍に存在することで、光触媒特性を向上させる成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、 Ln_2O_3 成分の含有量の合計が30%を超えると、ガラスの安定性が著しく悪くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する、 Ln_2O_3 成分の合計量は、好ましくは30%、より好ましくは20%、最も好ましくは10%を上限とする。 Ln_2O_3 成分の内、特に Ce_2O_3 成分が光触媒結晶を形成するイオンの還元を防ぎ、光触媒結晶の析出を促進するため、光触媒特性の向上に顕著に寄与する効果がある。 Ln_2O_3 成分は、原料として例えば La_2O_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （ x は任意の整数）、 Gd_2O_3 、 GdF_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 CeO_2 、 CeF_3 、 Nd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Yb_2O_3 等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。

[0066] M_xO_y 成分（式中、 M はV、Cr、Mn、Fe、Co、Niからなる群より選択される1種以上とし、 x 及び y はそれぞれ $x : y = 2 : \text{M}$ の価数、を満たす最小の自然数、 M の価数は、Vは5、Crは3、Mnは1、Feは3、Coは2、Niは2とする。）は光触媒の結晶相に固溶するか、又はその近傍に存在することで、光触媒特性の向上に寄与し、且つ一部の波長の可視光を吸収して釉薬層に外観色を付与する成分であり、本発明の釉薬用ガラス中

の任意成分である。特に、 M_xO_y 成分の合計量を10%以下にすることで、ガラスの安定性を高め、釉薬層の外観色を容易に調節することができる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する、 M_xO_y 成分の合計量は10%、好ましくは8%、より好ましくは5%、最も好ましくは3%を上限とする。また、これらの成分を添加する場合は、その効果を発現するために、好ましくは0.0001%、より好ましくは0.002%、最も好ましくは0.005%を下限とする。 M_xO_y 成分は例えば V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 などを用いて釉薬用ガラスに導入することができる。

[0067] As_2O_3 成分及び／又は Sb_2O_3 成分は、ガラスを清澄させ、脱泡させる成分であり、また、光触媒活性を高める作用のある後述のAgやAuやPtイオンと一緒に添加する場合は、還元剤の役割を果たすので、間接的に光触媒活性の向上に寄与する成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、これらの成分の含有量が合計で5%を超えると、釉薬用ガラスの安定性が悪くなり、釉薬用ガラスを焼成して作られる釉薬層の光触媒特性も低下し易くなる。従って、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全物質質量に対する As_2O_3 成分及び／又は Sb_2O_3 成分の含有量の合計は、好ましくは5%、より好ましくは3%、最も好ましくは1%を上限とする。また、これらの成分を添加する場合は、好ましくは0.001%、より好ましくは0.002%、最も好ましくは0.005%を下限とする。 As_2O_3 成分及び Sb_2O_3 成分は、原料として例えば As_2O_3 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$ 等を用いて釉薬用ガラスに導入することができる。

[0068] なお、ガラスを清澄させ、脱泡させる成分は、上記の As_2O_3 成分及び Sb_2O_3 成分に限定されるものではなく、例えば CeO_2 成分や TeO_2 成分等のような、ガラス製造の分野における公知の清澄剤や脱泡剤、或いはそれらの組み合わせを用いることができる。

[0069] さらに、本発明の釉薬用ガラスは酸化物換算組成のガラス全物質質量に対する外割り質量%で、F、Cl、Br、S、N、及びCから選ばれる1種以上の非金属元素成分を0.01～10%含有することが好ましい。

[0070] これらの成分は、光触媒の結晶相に固溶し、又はその近傍に存在することで、光触媒特性が向上する成分であり、任意に添加できる成分である。しかし、これらの成分の含有量が合計で10%を超えると、釉薬用ガラスの安定性が著しく悪くなり、釉薬用ガラスを焼成して作られる釉薬層の光触媒特性も低下し易くなる。従って、良好な特性を確保するために、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全質量に対する非金属元素成分の含有量の合計は、好ましくは10%、より好ましくは5%、最も好ましくは3%を上限とする。これらの非金属元素成分は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、塩化物、臭化物、硫化物、窒化物、炭化物等の形で釉薬用ガラス中に導入することができる。なお、本明細書における非金属元素成分の含有量は、ガラスを構成するカチオン成分全てが電荷の釣り合うだけの酸素と結合した酸化物でできていると仮定し、それら酸化物でできたガラス全体の質量を100%として、別途抜き出して合計した非金属元素成分の質量を質量%で表したもの（酸化物基準の質量に対する外割り質量%）である。非金属元素成分の原料は特に限定されないが、N成分の原料として AlN_3 、 SiN_4 等、S成分の原料として NaS 、 Fe_2S_3 、 CaS_2 等、F成分の原料として ZrF_4 、 AlF_3 、 NaF 、 CaF_2 等、Cl成分の原料として $NaCl$ 、 $AgCl$ 等、Br成分の原料として $NaBr$ 等、C成分の原料として TiC 、 SiC 又は ZrC 等を用いることで、釉薬用ガラス内に含有することができる。なお、これらの原料は、一体的に添加してもよいし、独立に添加してもよい。

[0071] さらに、本発明の釉薬用ガラスは酸化物換算組成のガラス全物質質量に対する外割り質量%で、Cu、Ag、Au、Pd、Pt、Ru、Re及びRhから選ばれる1種以上の金属元素成分を0.001~5%含有することが好ましい。

[0072] これらの金属元素成分は、光触媒結晶相の近傍に存在することで、光触媒活性が向上するため、任意に添加できる。しかし、これらの金属元素成分の含有量の合計が5%を超えると釉薬用ガラスの安定性が著しく悪くなり、釉薬用ガラスを焼成して作られる釉薬層を形成しにくくなったり、その光触媒特

性が低下し易くなる。従って、良好な特性を確保するために、酸化物換算組成の釉薬用ガラス全質量に対する金属元素成分の含有量の合計は、好ましくは5%、より好ましくは3%、最も好ましくは1%を上限とする。これらの金属元素成分は、原料として例えば Cu_2O 、 Ag_2O 、 AuCl_3 、 PtCl_4 等を用いてガラス内に導入することができる。特に、 Cu 及び Ag の少なくともいずれかを含む場合は、上述の光触媒特性に加えて、光照射がなくても高い抗菌性を発現できるので、これらの少なくともいずれかを含ませることがより好ましい。なお、本明細書における金属元素成分の含有量は、酸化物基準の質量に対する外割り質量%で表したものである。

[0073] 本発明の釉薬用ガラスには、他の成分を釉薬用ガラス、該釉薬用ガラスを用いた釉薬、および該釉薬を用いた釉薬層の特性を損なわない範囲で必要に応じ、添加することができる。但し、 PbO 等の鉛化合物、 Th 、 Cd 、 Tl 、 Os 、 Be 、 Se 、 Hg の各成分は、近年有害な化学物資として使用を控える傾向にあり、ガラスの製造工程のみならず、加工工程、及び製品化後の処分に至るまで環境対策上の措置が必要とされる。従って、環境上の影響を重視する場合には、不可避な混入を除き、これらを実質的に含有しないことが好ましい。これにより、釉薬用ガラス、釉薬、または釉薬層に環境を汚染する物質が実質的に含まれなくなる。そのため、特別な環境対策上の措置を講じなくとも、本発明の釉薬用ガラスを製造し、加工し、及び廃棄することができる。

[0074] [釉薬用ガラスの製造方法]

本発明の釉薬用ガラスの製造方法は、原料を混合してその融液を得る溶融工程と、前記融液を冷却してガラス体を得る冷却工程と、を有する。

[0075] (溶融工程)

溶融工程は、上述した組成になるように原料を混合し、その融液を得る工程である。より具体的には、出来上がったガラスの各成分の含有量が所定の範囲内になるように原料を秤量して均一に混合し、作製した混合物を白金坩堝、石英坩堝又はアルミナ坩堝に投入して電気炉で $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ の温

度範囲で1～24時間溶融して攪拌均質化して融液を作製する。なお、原料の溶融条件は上記温度範囲に限定されず、原料組成物の組成及び量等に応じて、適宜設定することができる。

[0076] (冷却工程)

冷却工程は、溶融工程で得られた融液を冷却してガラス化することで、ガラス体を作製する工程である。具体的には、融液を流出して適宜冷却することで、ガラス化されたガラス体を形成する。ここで、ガラス化の条件は特に限定されるものではなく、原料の組成及び量等に応じて適宜設定されてよい。また、本工程で得られるガラス体の形状は特に限定されず、板状、粒状等であってよいが、粉碎しやすい点では、粒状であることが好ましい。

[0077] <釉薬用ガラスの結晶化>

[光触媒結晶]

本発明の釉薬用ガラスは加熱によって光触媒特性を有する結晶を析出するものである。従って本発明の釉薬用ガラスを加熱してガラスが含有する成分の一部またはほぼ全部を結晶化させれば、光触媒結晶を有する結晶化ガラスになる。この結晶化ガラスは釉薬用ガラスと同じ組成を有するが、内部および表面に結晶相を有するという点で異なる。光触媒結晶の析出は、該釉薬用ガラスを含有する釉薬を施釉して焼成する過程、及び／または釉薬用ガラスを結晶化させるために熱処理する過程で起こる。以下、該過程において本発明の釉薬用ガラスから析出する結晶、即ち本発明の釉薬用ガラスを利用して形成した釉薬層に含まれる光触媒結晶について説明する。

[0078] 本発明の釉薬用ガラスは、Ti、W、Zn、Nb、Taのうちいずれか1つ以上の成分を有し、熱処理することで該成分を含有する結晶を析出するものあり、含有する成分の有無と多少によって、TiO₂結晶、WO₃結晶、ZnO結晶、R_nNbO₃、R_nTaO₃、RNbO₃、RTaO₃、RTiO₃、ナシコンタイプの結晶及びこれら結晶の固溶体からなる群から選ばれるいずれか1つ以上の結晶を析出する（式中、RはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上、R_nはLi、K、Naから選ばれる1種以上とする。）。従

って、これらの結晶は釉薬層に含まれることになる。

[0079] Ti成分を含む光触媒結晶としては、 TiO_2 、 TiP_2O_7 、 $(TiO)_2P_2O_7$ 、 $Ca_2Ti_5O_{12}$ 、 $CaTiSiO_5$ 、 $Ca_2Ti_2O_6$ 、 $Ti_{(1-x)}Zr_xO_2$ 、 $(Ca_{1-x}Sr_x)_2Ti_5O_{12}$ 、 $(Ca_{1-x}Sr_x)_2Ti_2O_6$ 、 $(Ca_{1-x}Sr_x)TiSiO_5$ 、または $SrTiO_2$ などを挙げることができ、本発明の釉薬用ガラスは加熱によりこれらのうちいずれか一つ以上を析出することが好ましい。このうち特に、光触媒活性が高く、化学的に安定で毒性もないことから、最も好適に使用される TiO_2 を析出することが好ましい。 TiO_2 の結晶型としては、アナターゼ（Anatase）型、ルチル（Rutile）型及びブルッカイト（Brookite）型があるが、アナターゼ型およびブルッカイト型が好ましく、特に高い光触媒特性をもつアナターゼ型の酸化チタンを含有することが有利である。 TiO_2 の結晶構造は、X線回折法（XRD測定法）により測定することができる。 TiO_2 結晶は、他の元素との固溶体の状態で存在していてもよい。なお、固溶体は光触媒活性があれば、置換型固溶体でも侵入型固溶体のいずれでもよい。

[0080] W成分を含む光触媒結晶としては、酸化タングステン又はその固溶体がある。酸化タングステンの結晶は、原料や調製方法により2～6価の酸化物になり、 WO_3 、 WO 、 W_2O_3 、 W_4O_{11} 、 WO_2 、 W_2O_5 、 W_3O_8 および W_5O_{14} が存在する。本発明の釉薬用ガラスから析出されるのは、光触媒活性を持つ限り酸化タングステンの種類は問わないが、特に強い光触媒活性を有する WO_3 を析出することが好ましい。以下の説明では酸化タングステンの代表例として WO_3 を挙げて説明する。 WO_3 結晶は、波長480nmまでの可視光を吸収して光触媒活性を奏するため、釉薬層に可視光応答性の光触媒特性を付与する。 WO_3 結晶は、立方晶系、正方晶系、斜方晶系、単斜晶系および三斜晶系の結晶構造を持つことが知られているが、光触媒活性を有する限り、どの結晶構造のものでもよい。 WO_3 結晶は、他の元素との固溶体の状態で存在していてもよい。ここで、前記固溶体としては、例えば $Mo_qW_{1-q}O_3$ 、 $Rn_qTaW_{1-q}O_3$ 、 $Rn_qNb_qW_{1-q}O_3$ 、 $R_qZr_qW_{1-q}O_3$ （式中、 Rn はL

i、Na、K、から選ばれる1種以上とし、RはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上とし、qは化学量論的にとり得る数を意味する)などを挙げるができる。なお、固溶体は光触媒活性があれば、置換型固溶体でも侵入型固溶体のいずれでもよい。

[0081] Znを含む光触媒結晶としては、例えばZnO結晶、 Zn_2GeO_4 結晶、 Zn_2SiO_4 結晶、及びこれらの固溶体を挙げることができ、本発明の釉薬用ガラスはこれらのうちどの結晶を析出しても良いが、中でもバンドギャップが約3～4 eVであり、特に強い光触媒活性を期待できるZnOを析出することが好ましい。なお、これらの結晶は、光触媒活性があれば他の元素との固溶体の状態で存在していてもよく、固溶体は置換型固溶体でも侵入型固溶体でもよい。

[0082] Nbを含む結晶は、高い光触媒活性を有し、本発明の釉薬用ガラスを含む釉薬層に光触媒特性をもたらす有用な結晶である。Nbを含む結晶としては、NbO結晶、 Nb_2O_3 結晶、NbO₂結晶、 Nb_2O_5 結晶、Nb₂O₅結晶、 $LiNbO_3$ 結晶、 $NaNbO_3$ 結晶、 $KNbO_3$ 結晶、 $CaNb_2O_6$ 結晶、 $SrNb_2O_6$ 結晶、 $BaNb_2O_6$ 結晶、 $MgNb_2O_6$ 結晶、 $Sr_2Nb_2O_7$ 結晶、及び $K_2SrNb_2O_7$ 結晶等があるが、特に強い光触媒活性を有する R_nNbO_3 結晶又は $RNbO_3$ 結晶(RnはLi、Na、及びKからなる群より選択される1種以上、RはMg、Ca、Sr、Baからなる群より選択される1種以上である)を析出することが好ましい。一つの典型的なニオブ酸塩であるニオブ酸カリウム($KNbO_3$)結晶の結晶構造はペロブスカイト構造であり、温度により菱面体晶、斜方晶、正方晶、立方晶となることが知られているが、光触媒活性を有する限り、どの結晶格子のものでもよい。

[0083] R_nNbO_3 結晶又は $RNbO_3$ 結晶は、他の元素との固溶体の状態で存在していてもよい。ここで、前記固溶体としては、例えば $R_n(Ta_qNb_{1-q})O_3$ 、 $R_n\alpha R_\beta(Ta_qNb_{1-q})_\gamma O_\delta$ (式中、Rn及びRは前記と同じ意味を有し、qは化学量論的にとり得る数を意味し、 $\alpha + 2\beta + 5\gamma = 2\delta$ の関係式からなり、 γ は1より大きい整数を意味する)などを挙げるができる

る。なお、固溶体は置換型固溶体でも侵入型固溶体でもよい。

[0084] Ta成分を含む光触媒結晶としては、酸化タantalの結晶、タantal酸塩の結晶及び／又はこれらの固溶体を挙げられる。その結晶は、TaO結晶、Ta₂O₃結晶、TaO₂結晶、Ta₂O₅結晶、LiTaO₃結晶、NaTaO₃結晶、KTaO₃結晶、CaTa₂O₆結晶、SrTa₂O₆結晶、BaTa₂O₆結晶、MgTa₂O₆結晶、Sr₂Ta₂O₇結晶、及びK₂SrTa₂O₇結晶等を含むがこれらに限定されない。本発明の釉薬用ガラスは、光触媒活性を持つ結晶である限り析出結晶の種類を問わないが、Taを含む結晶として、特に強い光触媒活性を有するR_nTaO₃結晶又はRTaO₃結晶（R_nはLi、Na、及びKからなる群より選択される1種以上、RはMg、Ca、Sr、Baからなる群より選択される1種以上である）を析出することが好ましい。一つの典型的なタantal酸塩であるKTaO₃結晶の結晶構造はペロブスカイト構造であり、温度により菱面体晶、斜方晶、正方晶、立方晶となることが知られているが、光触媒活性を有する限り、どの結晶格子のものでもよい。

[0085] R_nTaO₃結晶又はRTaO₃結晶は、他の元素との固溶体の状態で存在していてもよい。ここで、前記固溶体としては、例えばR_n(Ta_qNb_{1-q})O₃、R_{nα}R_β(Ta_qNb_{1-q})_γO_δ（式中、R_n及びRは前記と同じ意味を有し、qは化学量論的にとり得る数を意味し、α+2β+5γ=2δの関係式からなり、γは1より大きい整数を意味する）などを挙げることができる。なお、固溶体は置換型固溶体でも侵入型固溶体でもよい。

[0086] ナシコンタイプの結晶は、A_mB₂(XO₄)₃（式中、AはLi、Na、K、Cu、Mg、Ca、Sr、Baの中から選択される一種または一種以上、BはZn、Al、Fe、Ti、Sn、Zr、V、Nb、Taの中から選択される一種または一種以上、XはSi、Ge、P、S、Mo、Wの中から選択される一種または一種以上、0≤m≤3）で表され、高い光触媒特性を期待できる結晶である。このうち、特にアルカリ金属チタンリン酸複合塩及び／又はアルカリ土類金属チタンリン酸複合塩の結晶を析出することが好ましい。

これらは、 TiO_2 結晶相を同時に含有させると、より高い光触媒効果が発見できる。その中で、特に $\text{R}_n\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{RTi}_4(\text{PO}_4)_6$ の効果が顕著であるので、析出することがより好ましい。また、これらの固溶体を用いることにより、バンドギャップエネルギーを調整することができるので、光に対する応答性を向上させることが可能である。本願におけるチタンリン酸塩複合結晶の固溶体として、例えば $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{A}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x \leq 0.5$ 、Aは、3価の金属イオン)、 $\text{Li}_{1+3x}\text{Ti}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiTi}_{2-x}\text{A}_x(\text{PO}_4)_3$ (Aは、4価の金属イオン)等が挙げられる。なお、これらの結晶は、光触媒活性があれば他の元素との固溶体の状態で存在していてもよく、固溶体は置換型固溶体でも侵入型固溶体でもよい。

[0087] 本発明の釉薬用ガラスは、加熱させることで、上記結晶相の1種以上析出することが好ましい。また本発明の釉薬層は上記結晶相の1種以上を含有することが好ましい。特に、応答波長および触媒反応（酸化分解または親水）が異なる結晶が同時に存在することで幅広い範囲の波長に対する応答性を有し、複数の光触媒活性を合わせ持つ特性を有することが可能になる。例えば、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶と組み合わせて TiO_2 結晶を含有すると紫外線から可視光までの幅広い範囲の波長に対する応答性を持つ光触媒活性を有することが可能になる。

[0088] <釉薬用結晶化ガラス>

本発明の釉薬用ガラスは、事前に熱処理を施し、上記結晶を含有する結晶化ガラスにしてから、釉薬用の原料に用いることもできる。ガラスから結晶を析出させる場合、該ガラスをガラス転移温度以上に加熱することが必要となるため、釉薬の焼成時に光触媒結晶を析出させる場合は、釉薬を施した部材をガラス転移温度以上で焼成しなければならない。しかし、釉薬用ガラスから所望の光触媒結晶を予め析出させておけば、釉薬焼成時における結晶化プロセスが不要になるので、ガラス転移温度に影響されることなく、焼成温度を基材の耐熱温度にあわせて自由に選べるという利点を有する。以下、本明細書において、釉薬の焼成段階以前に結晶化させた釉薬用ガラスを釉薬用結

晶化ガラスと称する。

[0089] [結晶化工程]

次に、本発明の釉薬用ガラスから所望の光触媒結晶を析出するプロセスについて、釉薬用結晶化ガラスを作成する工程を例に挙げて説明する。

[0090] (第1実施形態)

本発明の釉薬用ガラスから光触媒結晶を析出する第1実施形態は、作ってある釉薬用ガラス体を結晶化温度領域に加熱することである。結晶化の条件は、組成によって適宜設定することができるが、結晶化温度が低すぎると所望の結晶相が得られないため、少なくともガラス体のガラス転移温度 (T_g) より高い温度が必要となる。具体的に、結晶化温度の下限は、ガラス体のガラス転移温度 (T_g) 以上であり、好ましくは $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以上であり、より好ましくは $T_g + 100^\circ\text{C}$ 以上であり、最も好ましくは $T_g + 150^\circ\text{C}$ 以上である。他方、結晶化温度が高すぎると、所望の光触媒結晶の析出が少なくなるとともに、 TiO_2 結晶の析出を意図する場合アナターゼ型より活性度の低いルチルへ相転移したり、目的以外の結晶相が析出するなどして光触媒活性が減少する憂いがある。従って、結晶化温度の上限は、好ましくはガラス体の $T_g + 600^\circ\text{C}$ 以下であり、より好ましくは $T_g + 500^\circ\text{C}$ 以下であり、最も好ましくは $T_g + 450^\circ\text{C}$ 以下である。

[0091] (第2実施形態)

本発明の釉薬用ガラスから光触媒結晶を析出する第2実施形態は、原料組成混合物を 1250°C 以上の温度に保持して少なくとも一部に液相を生じさせ、その後冷却して固化させることを特徴とする。より具体的には、所定の出発原料を均一に混合して白金又は耐火物などからなる容器に入れて、電気炉で 1250°C 以上の所定温度で加熱し保持して、熔融液を作製する。その後、熔融液を固化させて、目的の結晶を得る。ここで、熔融液が冷却する過程で結晶核の生成及び成長が起きる。この手法は、例えば所望の結晶相をリッチに析出し、且つガラス熔融液の状態が比較的不安定な場合などにおいて有効である。

[0092] ここで、液相は、少なくとも１種以上の原料組成から生成されてよく、２以上の種類の化合物が加わることによる液相生成温度の低下も考慮することができる。従って、保持する温度は、混合する組成物の種類及び量により適宜変更することが好ましいが、一般に１２５０℃以上が好ましく、１３００℃以上がより好ましく、１３５０℃以上が最も好ましい。

[0093] より具体的には、所定の出発原料を均一に混合して白金又は耐火物からなる容器に入れて、電気炉で１２５０℃以上の所定温度で加熱し保持して、溶液を作製する。その後、溶液の冷却速度を制御しつつ、固化させて、目的の結晶化ガラスを得る。ここで、溶液が冷却する過程で結晶核の生成及び成長が起きる。冷却する際の速度及び温度が結晶相の形成や結晶サイズに大きな影響を及ぼすので、これらを精密に制御することが重要である。

[0094] <粉粒体>

本発明の釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスは、釉薬用組成物として用いるものであり、粉粒体であることが好ましい。この粉粒体の粒径や形状は、基材、形成したい釉薬層の厚みおよび表面特徴、およびその用途に応じて適宜設定できる。特に限定する必要はないが、好ましい平均粒径は、例えば０．０５μm～５０００μmの範囲内である。

[0095] 例えば、陶磁器やタイルなどの生活用品に適用する場合、釉薬層中に均一に分散させ、基材との密着力を高めつつ、なめらかな表面に仕上げるためには、平均粒径は出来るだけ小さい方が好ましい。しかし細かい粒子は取扱いおよび釉薬中に均一に分散させることが難しいので、その下限は０．０５μm、好ましくは０．１μm、より好ましくは１μm、最も好ましくは１０μmであることが好ましく、その上限は好ましくは８０μm、より好ましくは５０μm、最も好ましくは３０μmであることが好ましい。また粉粒体の形状は出来るだけ球形に近い方が好ましい。一方、大型の琺瑯製品などに適用する場合はもっと粗いサイズでも良く、例えば、０．１～２０００μmの平均粒径とすることができる。さらに、用途によっては、mm単位の大きい粒径のガラス粉粒体を用いることも可能である。大きい粒から通孔を有する釉薬

層を作ることにより、例えば濾過材（フィルタ）や、噴水などに用いる建材などへの応用も可能である。

[0096] 釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラス粉粒体の粒度分布が広く大きな粒子が存在すると、均一性または緻密性が得られず、材料内の構造に差が出てしまう可能性がある。そのため、粉粒体中に含まれる、平均粒径より極端に大きな粒子を少なくすることが好ましい。そこで、上記各平均粒径を有する粉粒体において、最大粒径は平均粒径の10倍以下が好ましく、より好ましくは5倍以下、最も好ましくは3倍以下である。なお、平均粒径が大きいほど、最大粒径との差が小さいことが好ましい。

[0097] なお、粉粒体を製造する際の釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスの粉碎方法は、特に限定されないが、例えばボールミル、ジェットミル等を用いて行うことができる。また、粉碎ボールとしては粉粒体の組成等により、適宜設定することができるが、特にジルコニアボールが好ましい。ガラス体又は結晶化ガラス体、バインダー、分散材、その他添加剤を同時に投入し、粉碎と同時に混合しても構わない。

[0098] なお、粉粒体の平均粒径は、例えばレーザー回折散乱法によって測定した時のD50（累積50%径）の値を使用できる。具体的には日機装株式会社の粒度分布測定装置MICROTRAC（MT3300EXII）によって測定した値を用いることができる。なお、粉粒体の最小径が2000 μ mを超える場合、JIS A 120に規定されている篩分析法で平均粒径を求めることができる。

[0099] 本発明の釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスからなる粉粒体は、光触媒特性を有する結晶を含有するか、あるいは、加熱されることによって粉粒体内部に前記結晶を生成させ得るものであるため、釉薬に混ぜて、若しくは当該ガラスを釉薬にして焼成するだけで、優れた光触媒活性を有する光触媒機能性素材を得ることを可能にする有用なものである。また、本発明の粉粒体は、それ自体の粒径や大きさに係らず、微細な光触媒結晶を釉薬層の中および表面から析出するので、凝集し易く取り扱いが難しいナノサイズの

光触媒結晶材料を必ずしも用いる必要がなく、用途および工程に応じて粒径を自由に選べるというメリットを有する。なお、釉薬用ガラスおよび釉薬用結晶化ガラス粉粒体は、それぞれ単体で、または両方を一緒に用いても良い。

[0100] <釉薬>

以上のようにして得られる本発明の釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスからなる粉粒体は、該粉粒体のみを基材に配置、焼成して釉薬層を形成することもできるが、釉薬に通常用いる溶媒等と混合することによってスラリー状混合物（釉薬）を調製することにより、基材上への塗布が容易になる。本発明の釉薬は、釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスの粉粒体のみを、溶媒またはバインダーと混合したものでも良く、若しくは一般的に利用される釉薬に本発明の釉薬用ガラス粉粒体及び／または釉薬用結晶化ガラス粉粒体を加えたものでも良い。一般的に利用される釉薬に含有される成分としては、植物の灰、石灰、珪石、長石、粘土、フリット、及び有機バインダー等があり、本発明の釉薬においても、それらを適宜利用することができる。これらは釉薬としての機能と光触媒結晶を有する結晶化ガラスのバインダーとしての役割を果たすものである。また、これらの原料を用いることで釉薬の粘性、焼成温度等を微調整することができる。また、結晶化させる前の釉薬用ガラスは、ガラスが軟化して釉薬層を形成しつつ光触媒結晶を析出することができるので、バインダーとなる原料を用いることなく、それのみを直接基材に配置して焼結させることで釉薬層を形成することも可能である。

[0101] 無機バインダーとしては、特に限定されるものではないが、紫外線や可視光線を透過する性質のものが好ましく、例えば、珪酸塩系バインダー、リン酸塩系バインダー、無機コロイド系バインダー、アルミナ、シリカ、ジルコニア等の微粒子や、植物の灰、石灰、珪石、長石、粘土、フリット等を挙げることができる。

[0102] 有機バインダーとしては、例えば、プレス成形やラバープレス、押出成形、

射出成形用の成形助剤として汎用されている市販のバインダーが使用できる。具体的には、例えば、アクリル樹脂、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、ブチルメタアクリレート、ビニル系の共重合体等が挙げられる。有機バインダーを用いる場合、施釉工程の後、脱脂工程を経てこれらの成分を除去しても良い。

[0103] 溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、酢酸、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アセトン、ポリビニルアルコール（PVA）等の公知の溶媒が使用できるが、環境負荷を軽減できる点でアルコール又は水が好ましい。

[0104] また、釉薬スラリーの均質化を図るために、適量の分散剤を併用してもよい。分散剤としては、特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、セロソルブ、カルビトール、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸アミル等のエステル類等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0105] 本発明のスラリー状混合物（釉薬）には、その用途に応じて、上記成分以外に例えば硬化速度、比重を調節するための添加剤成分等を配合することができる。

[0106] 本発明の釉薬における釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラス粉粒体の含有量は、その用途に応じて適宜設定できる。従って、スラリー状混合物におけるガラス粉粒体の含有量は、特に限定されるものではないが、一例を挙げれば、十分な光触媒特性を発揮させる観点から、好ましくは50質量%、より好ましくは55質量%、最も好ましくは60質量%を下限とし、釉薬スラリーとしての流動性と機能性を確保する観点から、好ましくは99質量%、より好ましくは80質量%、最も好ましくは65質量%を上限とするこ

とができる。

- [0107] さらに、本発明の釉薬は、光触媒活性をより高める目的で、結晶状態の TiO_2 および WO_3 を混合させることができる。本発明の釉薬は、結晶状態のこれら成分を混合しなくても、ガラスから TiO_2 、 WO_3 などの光触媒結晶を生成することができるが、これら原料を添加することで、より多くの光触媒結晶相を有する釉薬層をより確実に製造できる。また、上記成分を適宜釉薬に導入した結果、釉薬中に含有される TiO_2 および／または WO_3 の含有量は $10\text{ wt } \%$ 、好ましくは $25\text{ wt } \%$ 、より好ましくは $35\text{ wt } \%$ 、最も好ましくは 40% を下限とし、 $95\text{ wt } \%$ 、好ましくは $90\text{ wt } \%$ 、より好ましくは $85\text{ wt } \%$ 、最も好ましくは $80\text{ wt } \%$ の範囲内であることが好ましい。
- [0108] なお、釉薬の製造方法において、粉粒体の凝集体を除去する工程を有しても良い。ガラス粉粒体は、その粒径が小さくなるに従い、表面エネルギーが大きくなって凝集しやすくなる傾向がある。ガラス粉粒体が凝集していると、釉薬中での均一な分散ができず、所望の光触媒活性が得られないことがある。凝集体の除去は、例えば、釉薬を濾過することにより実施できる。釉薬の濾過は、例えば所定の目開きのメッシュなどの濾過材を用いて行うことができる。
- [0109] 本発明の釉薬は、釉薬用ガラスを含有する場合、即ち釉薬の焼成と結晶化を同時に行う場合には、その焼成温度が $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。焼成工程において、ガラスの結晶化温度領域で所定の時間保持することにより、光触媒活性を有しナノからミクロン単位までの所望のサイズを有する TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶等の結晶がガラス体の内部に生成される。
- [0110] 釉薬の結晶化温度領域は、例えばガラス転移温度を超える温度領域であり、ガラス転移温度より 10°C 以上高い温度領域とすることが好ましく、 20°C 以上高くすることがより好ましく、 30°C 以上高くすることが最も好ましい。ガラス転移温度はガラス組成ごとに異なるため、ガラス転移温度に応じて

結晶化温度を設定することが好ましく、特に限定しないが、目的とする結晶を析出する目安として、釉薬の焼成温度の下限は600℃であり、より好ましくは610℃であり、最も好ましくは620℃である。他方、釉薬の焼成温度が高くなり過ぎると、目的以外の未知相が析出する傾向が強くなり、光触媒特性が消失し易くなるので、焼成温度領域の上限は1200℃が好ましく、1150℃がより好ましく、1100℃が最も好ましい。この工程では、昇温速度及び温度が結晶のサイズに大きな影響を及ぼすので、組成や熱処理温度に応じて適切に制御することが重要である。

[0111] また、結晶化のための焼成時間は、熱処理温度に応じて設定することが好ましい。昇温速度を遅くすれば、熱処理温度まで加熱するだけでいい場合もあるが、目安としては高い温度の場合は短く、低い温度の場合は長く設定することが好ましい。具体的には、結晶をある程度まで成長させ、かつ十分な量の結晶を析出させ得る点で、好ましくは3分、より好ましくは20分、最も好ましくは30分を下限とする。一方、熱処理時間が24時間を越えると、目的の結晶が大きく成長しすぎたり、他の結晶相が生成する等で、十分な光触媒特性が得られなくなるおそれがある。従って、熱処理時間の上限は、好ましくは24時間、より好ましくは19時間、最も好ましくは18時間とする。結晶化過程は、1段階の熱処理過程を経ても良く、2段階以上の熱処理過程を経ても良い。ここで言う熱処理時間とは、設定した結晶化温度に到達後、温度が一定以上に保持されている時間の長さを指す。

[0112] 一方、釉薬用結晶化ガラスを含有する釉薬は、すでに所望の光触媒結晶を含んでいるので、釉薬層を形成できる範囲内で適宜焼成温度および時間を選ぶことができる。

[0113] <光触媒部材>

本発明の釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスを含有する釉薬によれば、基材上に機械的強度および光触媒特性が優れた釉薬層を形成することができ、光触媒部材を製造できる。本発明における光触媒部材は、基材と、光触媒結晶及び／又はその固溶体を含有する釉薬層と、を備える光触媒機能

性部材を意味する。また、本発明において釉薬層とは、釉薬を施釉し焼成することで形成したコーティング層を意味し、該釉薬層は、その内部および表面に釉薬ガラスを加熱することによって析出させた光触媒結晶、即ち、 TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶、 RnNbO_3 、 RnTaO_3 、 RNbO_3 、 RTaO_3 、ナシコンタイプの結晶相及びこれら結晶の固溶体からなる群から選ばれるいずれか1つ以上の結晶が含まれており、光触媒機能を有する。また、釉薬層の内部および表面に前記結晶が析出しているので、仮に表面が多少削られても、光触媒活性が維持される。

[0114] 本発明の光触媒部材に形成される釉薬層は、上記結晶相の1種以上を有し、特に、応答波長および触媒反応（酸化分解または親水）が異なる結晶が同時に存在することで幅広い範囲の波長に対する応答性を有し、複数の光触媒活性を合わせ持つ特性を有することが可能になる。例えば、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶と組み合わせて TiO_2 結晶を含有すると紫外線から可視光までの幅広い範囲の波長に対する応答性を持つ光触媒活性を有することが可能になる。ここで、光触媒結晶は、本発明の光触媒部材の基材上に釉薬を配置し焼成する過程、及び／又は基材上に形成したガラス質の釉薬層を結晶化する過程で析出し、釉薬層に含まれる。

[0115] なお、本発明の釉薬層の全物質質量に対する酸化物換算組成は、本発明の釉薬用ガラスからなる粉粒体の組成と、この粉粒体に添加される成分の組成、およびそれらの含有比から求められるが、上述の釉薬用ガラス体を構成する各成分の組成範囲と同じ範囲内にすることが好ましい。これにより、釉薬層から所望の光触媒結晶が析出し易くなると同時に基材との密着度および釉薬層の耐久性が向上する。ここで、釉薬が釉薬用ガラス以外の成分（植物の灰、石灰、珪石、長石、粘度、有機バインダー等）を含む場合は、施釉時に用いた釉薬用ガラスの組成と必ずしも一致するものではないが、該釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスからなる粉末の組成と、この粉末に添加される成分の組成、およびそれらの含有比から求められる組成においても、上記した釉薬用ガラス体を構成する各成分と同じ範囲の組成を有することが好

ましい。また、原料として釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラス以外の添加物を含有しない場合、及び釉薬用ガラスのみを溶媒に分散させた場合、該釉薬を用いて形成した釉薬層は、釉薬用ガラスの組成と等しくなる。

[0116] 光触媒部材を構成する釉薬層の基材は特に限定されないが、金属製、陶磁器製、ガラス製、セラミックス製等のものを適宜利用することができる。また、その形状も板状、ビーズ状、ファイバー状のものなど、様々なものに適用できる。また、前記釉薬層は、釉薬用ガラス及び／または釉薬用ガラスセラミックス粉粒体の形状や粒度を変えることで、凹凸形状、質感等の表面特性を変化させられるので、様々な用途に適した光触媒部材に適用できる。

[0117] 本発明の光触媒部材は、その釉薬層そのものが基材に対して優れた密着力を有するものであるが、釉薬層と基材表面との間に下塗り釉薬層などを有していても良い。

[0118] 本発明の光触媒部材における J I S R 1703-2:2007 に基づくメチレンブルーの分解活性指数は 3.0 nmol/L/min 以上であることを特徴とする。本発明の光触媒部材の釉薬層は、紫外領域から可視領域までの波長の光によって触媒活性が発現される。ここで、本発明でいう紫外領域の波長の光は、波長が可視光線より短く軟 X 線よりも長い不可視光線の電磁波のことであり、その波長はおよそ $10 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲にある。また、本発明でいう可視領域の波長の光は、電磁波のうち、ヒトの目に見える波長の電磁波のことであり、その波長はおよそ $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の範囲にある。ここで、本発明の光触媒部材の触媒活性は、日本工業規格 J I S R 1703-2:2007 に基づいて求めた分解活性指数は、好ましくは 3.0 nmol/L/min 、より好ましくは 4.0 nmol/L/min 、最も好ましくは 5.0 nmol/L/min を下限とする。

[0119] また、本発明の光触媒部材は、紫外領域から可視領域までの波長の光を照射した表面と水滴との接触角が 30° 以下であることを特徴とする。本発明の光触媒部材の釉薬層は、光を照射した表面と水滴との接触角が 30° 以下になるものである。これにより、光触媒部材の釉薬層表面が親水性を呈し、セ

ルフクリーニング作用を有するため、水で容易に洗浄することができ、汚れに強い特徴を有する。また、汚れによる光触媒特性の低下も抑制することができる。光を照射した光触媒部材表面と水滴との接触角は、 30° 以下が好ましく、 25° 以下がより好ましく、 20° 以下が最も好ましい。

[0120] 本発明の釉薬用ガラスを用いて作製される光触媒部材は、紫外領域から可視領域までの波長の光が光触媒部材の釉薬層表面に照射されたときに触媒活性が発現されることにより、表面に付着した汚れ物質や細菌等が酸化又は還元反応により分解されるため、防汚用途や抗菌用途等に用いることができる。例えば、外界に曝されて有機物などの付着によって汚染される、又は菌類が浮遊し易い雰囲気などで使用する機械、装置、器具類、水質浄化等などの用途に有用であり、タイル、窓枠、建材等の用途にも好適に利用できる。また、光触媒部材の表面に親水性が奏されるため、これらの用途に用いたときに光触媒部材の表面に付着した汚れを雨滴等で容易に洗い流すことができる。

[0121] 本発明の光触媒部材は、本発明の釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスを含有する釉薬を調合する釉薬調整工程と、該釉薬を基材に塗布する施釉工程と、前記施釉された基材を焼成する焼成工程と、を経て製造することができる。施釉工程は、スラリー状にした釉薬を基材に塗布する工程である。塗布の方法には、ディッピング、刷毛塗り等種々の方法が採用できる。この他、釉薬用ガラス粉粒体を用いる場合、粉粒状の原料を基材上に堆積させるだけで施釉することも可能である。焼成工程における具体的な手順は特に限定されないが、施釉後の基材に予熱を加える工程、設定温度へと徐々に昇温させる工程、設定温度に一定時間保持する工程、室温へと徐々に冷却する工程を含んでいてもよい。このときの温度および時間は、釉薬に含まれるガラスから光触媒結晶が析出する条件および、基材の耐熱性を考慮して適宜選ぶことができる。

[0122] さらに、本発明の光触媒部材の製造方法は、釉薬用ガラスのフリット（粉末）を含む釉薬を基材上に図 1（a）のように配置し、ガラスの粘性が 1×10^{10} poise 以下となるまで加熱する工程を含むことができる。この工程

によって本発明の光触媒部材の釉薬層表面は、その光沢度が 60° の入射角の測定で5以上とすることができ、外観的に美しい釉薬層を有するものとなる。光沢度は、15以上であるとより好ましく、35以上であると最も好ましい。

[0123] ガラスの粘性が 1×10^{10} poise以下となるまで加熱し、熔融した釉薬成分の粘性を低くすることで、ガラスが基材に広がり、図1(b)のような均一な厚さの釉薬層が形成される。また、粘性が低くなったガラスの表面張力により、研磨工程を行わなくとも滑らかで光沢のある釉薬層を形成することができる。また、ガラスの軟化と同時に基材に釉薬層を密着させることができる。施釉する際のガラスの粘性が 1×10^{10} poiseを超えると釉薬層の光沢感が損なわれ易くなるので好ましくない。より光沢のある釉薬層を形成するためには、施釉時のガラスの粘性を 1×10^7 poise以下とすることがより好ましく、 1×10^6 poise以下とすることが最も好ましい。一方、基材上で熔融または軟化した釉薬ガラスの粘性が低くなりすぎた場合、安定なガラス質を維持せず、失透が生じ易くなる問題があるので、粘性の下限は好ましくは0.5 poise、より好ましくは1 poise、最も好ましくは2 poiseとすることが好ましい。

[0124] 基材上に釉薬層を形成するにあたって、施釉時の熔融または軟化したガラスの粘性を上記の値にするためには、予め釉薬用ガラス（又はフリット）のみの試料を用いて、加熱試験を行い、ある粘性以下になるときの温度を測定しておき、釉薬が配置された基材をこの温度まで加熱することが好ましい。

[0125] ガラスの粘性を測定するには以下のような方法が挙げられる。なお、ガラスの粘度の値は大まかに14桁の大きさにわたっているので、測定は狭い範囲の粘度に対応した各種の手段によって行われている。

[0126] 熔融状態のガラスの粘性を求める方法としては、球落下法又は球引き上げ法が知られている。これらは熔融ガラス中の白金球の運動速度が、重力又は引き上げ力とストークスの法則による粘性抵抗力の釣り合いによって一定となることを利用した測定方法である。具体的な方法としては、熔融ガラス中に

白金球を浸し、白金球を等速運動で引き上げる際にかかる粘性抵抗を負荷荷重として測定する。ここで *Stokes* の法則を用いると、白金球に働く重力や浮力などの関係を、微小の粒子が流体中を沈降する際の粘度と落下速度の関係を示した下式 (1) により示すことができる。

$$\eta = G \times W / V \quad \cdots (1)$$

ここで η は粘度 ($\text{dPa} \cdot \text{sec}$)、 G は装置定数、 W は天秤の負荷荷重 (g)、 V は試料の速度 (mm / sec) を表している。なお、 $1 \text{ Pa} \cdot \text{sec} = 10 \text{ poise}$ である。本発明においては有限会社オプト企業製の球引上げ式高温粘度計 (BVM-13LH) を用いて測定した。

[0127] 次に、本発明の光触媒部材を製造する焼成工程において、結晶化前の釉薬用ガラスを用いて形成した釉薬層から図 1 (c) のように結晶を析出させる結晶化工程について説明する。光触媒部材における光触媒結晶は、釉薬用ガラスのガラス転移温度 (T_g) より 10°C 以上、 500°C 以下の温度範囲で析出する。以降この温度範囲を結晶化温度領域とする。光触媒部材において光触媒結晶を析出させる結晶化工程は、後述する二通りの形態で行うことができる。

[0128] (第 1 実施形態)

本発明の光触媒部材において光触媒結晶を析出させる第 1 実施形態は、ガラス質の釉薬層を形成した基材を結晶化温度領域に加熱することである。ここで、ガラス質の釉薬層とは、好ましくはガラスの粘性が $1 \times 10^{10} \text{ poise}$ 以下となるまで加熱する工程を経て滑らかな釉薬の層を形成後、冷却固化させたものを意味し、未だ光触媒結晶が存在しない状態である。結晶化の条件は、釉薬層の組成によって適宜設定することができるが、結晶化温度が低すぎると所望の結晶相が得られないため、少なくとも釉薬層のガラス転移温度 (T_g) より高い温度が必要となる。具体的に、結晶化温度の下限は、ガラス転移温度 (T_g) より 10°C 以上であり、好ましくは $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以上であり、より好ましくは $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以上であり、最も好ましくは $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以上である。他方、結晶化温度が高すぎると、目的以外の結晶相が析出

することで光触媒活性が減少してしまう。また、 TiO_2 結晶の析出を意図する場合、アナターゼ型より活性度の低いルチル型への相転移が起こり、光触媒活性が減少する憂いがある。従って、結晶化温度の上限は、好ましくは釉薬層の $T_g + 500^\circ\text{C}$ 以下であり、より好ましくは $T_g + 450^\circ\text{C}$ 以下であり、最も好ましくは $T_g + 400^\circ\text{C}$ 以下である。また、ガラス質釉薬層のガラス転移温度 (T_g) は、釉薬用ガラスのガラス転移温度と同一と見なして差し支えない。

[0129] (第2実施形態)

本発明の光触媒部材において光触媒結晶を析出させる第2実施形態は、少なくとも一部に液相を有する釉薬層を冷却して固化させることを特徴とする結晶化工程を含むものである。ここで、釉薬層を形成するときにガラスの粘性が $1 \times 10^{10} \text{ poise}$ 以下となるまで加熱する工程を経ることが好ましい。より具体的には、釉薬を配置した基材を、電気炉で 1200°C 以上の所定温度で加熱し保持して、前記基材上で前記釉薬内の釉薬用ガラスを熔融させる。その後、熔融液を目的の基材上で固化させる。ここで、熔融液が冷却する過程において、結晶核の生成及び結晶の成長が起きる。冷却する際の速度及び温度が結晶相の形成や結晶サイズに大きな影響を及ぼすので、これらを精密に制御することが重要である。この手法は、例えば所望の結晶相をリッチに析出し、且つ熔融液状の釉薬層が比較的不安定な場合などにおいて有効である。

[0130] 析出する結晶の種類およびその粒径を比較的容易にコントロールできる点においては、第2実施形態よりも第1実施形態が望ましい。特に透明な釉薬層を形成した光触媒部材を得るには、比較的低い温度で結晶化することが好ましく、具体的には $T_g + 10^\circ\text{C} \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理を行うことが好ましい。結晶化工程としては、まず低い温度で結晶核を形成させてそれからより高い温度でその結晶核を成長させるという二段階の熱処理であっても良いし、最初から結晶化温度まで加熱する一段階の熱処理であっても良い。二段階の熱処理は結晶径を制御し易い方法として一般的によく用いら

れているが、本発明の光触媒部材を製造するにあたっては、一段階の熱処理でも同様な目的を達成できるので、より製造工程を簡単にすることができる。

- [0131] このようにして作られた光触媒部材が有する光触媒結晶は、釉薬層を形成する過程で釉薬の中から析出したものであり、釉薬に添加された状態で釉薬層に存在するものではない。この特徴によって、光触媒部材が有する釉薬層は高い光沢度を実現することができる。本発明の部材を施釉する際に一旦熔融または軟化した釉薬は、表面張力により滑らかな膜を形成し、その後の過程で微細な光触媒結晶が生成される。このようにガラス相の中から析出する結晶は、内部と同じく表面にも析出するが、釉薬層の表面特性、特に光沢性を妨げることなく存在することが可能である。
- [0132] 光沢度は、表面に光をあてた時の反射の程度を表す量で、測定部分での反射光の強さの比として求めることができる。具体的には株式会社堀場製作所の光沢計グロスチェッカ（IG-331）によって測定した値を用いることができる。
- [0133] なお、釉薬に釉薬用結晶化ガラスを用いることによって、焼成時における結晶化プロセスが不要となった場合には、前述した結晶化温度領域に影響されることなく、焼成温度を基材の耐熱温度にあわせて自由に選んでも良い。
- [0134] 本発明の光触媒部材が有する釉薬層に含有される光触媒結晶の大きさは、球近似したときの平均径が、 $5\mu\text{m}$ を超えないことが好ましい。 $5\mu\text{m}$ を超えると、光触媒特性が低下する恐れがある。有効な光触媒特性を引き出すため、光触媒結晶の平均径は $3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。本発明の光触媒部材が有する光触媒結晶は、ガラス相に含まれるイオンから析出するものであり、オングストローム（Å）単位の非常に微細なものからナノオーダー、ミクロオーダーまで、幅広い粒子径をとることが可能である。
- [0135] 光触媒結晶の粒径および量（結晶化率）は、熱処理条件をコントロールすることにより制御することが可能であり、ガラスの組成等にもよるが、多くの

場合、加熱時間が長ければ結晶化率および結晶サイズは大きくなり、短ければ結晶化率および結晶サイズは小さくなる。本発明の光触媒部材における結晶の粒径は特に限定されないが、有効な光触媒特性を引き出すため、その下限を3 nmの範囲とすることが好ましく、5 nmとすることがより好ましく、10 nmとすることが最も好ましい。特に、結晶径を可視光の波長より小さくすることで釉薬層を透明にすることができる。透明であれば、基材の色を損ねることなく利用できるし、光を遮らないので、ランプカバーや窓材などに適用できる。

[0136] 結晶粒径及びその平均値はXRDの回折ピークの半値幅より、シェラー（Scherrer）の式より見積もることができる。回折ピークが弱かったり、重なったりする場合は、走査型電子顕微鏡（SEM）又は透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定した結晶粒子面積から、これを円と仮定してその直径を求めて測定できる。顕微鏡を用いて平均値を算出する際には、無作為に100個以上の結晶直径を測定することが好ましい。

[0137] 焼成工程後の釉薬層は、光触媒結晶を有し、そのままの状態でも高い光触媒特性を奏することが可能であるが、この釉薬層に対してエッチング工程を行うことにより、結晶相の周りのガラス相が取り除かれ、表面に露出する結晶相の比表面積が大きくなるため、釉薬層の光触媒特性をより高めることが可能である。また、エッチング工程に用いる溶液やエッチング時間をコントロールすることにより、Nb含有結晶、Ta含有結晶、TiO₂、ZnO、WO₃結晶相が残る多孔質体を得ることが可能である。ここで、エッチング工程としては、ドライエッチング及び／又は溶液への浸漬が挙げられる。浸漬に使用される酸性もしくはアルカリ性の溶液は特に限定されず、例えばフッ素又は塩素を含む酸（フッ化水素酸、塩酸）であってよい。なお、このエッチング工程は、フッ化水素ガス、塩化水素ガス、フッ化水素酸、塩酸等を、釉薬層の表面に吹き付けることで行ってよい。

[0138] 次に、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、以下の実施例に制約されるものではない。

実施例

[0139] 本発明の釉薬用ガラスの組成を表 1 ～ 3 に示す。

[0140] [表1]

Composition (mol%)	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5	Example 6	Example 7	Example 8	Example 9	Example 10
SiO ₂	5	5	8	8	8		5	10	10	10
P ₂ O ₅	30	30	28	25	25	20	30	30	30	25
B ₂ O ₃										
TiO ₂	60	62	61	64	61	75	50	50	47	50
WO ₃					1					
Nb ₂ O ₅										
Ta ₂ O ₅										
Li ₂ O										
Na ₂ O	3	3	3	3	3	3				
K ₂ O										
MgO							10	10	10	15
CaO							5			
BaO										
ZnO										
Al ₂ O ₃					1	2				
ZrO ₂	2				1				3	
SnO										
Sb ₂ O ₃										
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Outer Percent- age (wt%)	Cu									
	Ag									
	Pt									
	Cl									
	Ru									
	Total	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TiO ₂ +WO ₃ +ZnO+ Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	60	62	61	64	62	75	50	50	47	50
SiO ₂ +GeO ₂ + B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅	35	35	36	33	33	20	35	40	40	35
Rn ₂ O+RO	3	3	3	3	3	3	15	10	10	15

[0141]

[表2]

Composition (mol%)	Example 11	Example 12	Example 13	Example 14	Example 15	Example 16	Example 17	Example 18	Example 19	Example 20
SiO ₂		10	9.98	9.99						52
P ₂ O ₅	20	30	29.96	29.98	27	25	15	12	25	
B ₂ O ₃								3		
TiO ₂	75	49.9	49.93	49.97	27	10	4	2	10	
WO ₃					40	65	75	75	65	
Nb ₂ O ₅										20
Ta ₂ O ₅										
Li ₂ O										
Na ₂ O										28
K ₂ O							6	4		
MgO	3	10	9.99	9.99						
CaO										
BaO										
ZnO								4		
Al ₂ O ₃	2				6					
ZrO ₂										
SnO			0.14	0.07						
Sb ₂ O ₃		0.1								
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Outer Percent- age (wt%)	Cu								0.08	
	Ag									
	Pt		0.07	0.07	0.07					
	Cl		0.03	0.03	0.03					
	Ru									
	Total	0	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0.08	0
TiO ₂ +WO ₃ +ZnO+ Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	75	49.9	49.93	49.97	67	75	79	81	75	20
SiO ₂ +GeO ₂ + B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅	20	40	39.94	39.97	27	25	15	15	25	52
Rn ₂ O+RO	3	10	9.99	9.99	0	0	6	4	0	28

[0142]

[表3]

Composition (mol%)	Example 21	Example 22	Example 23	Example 24	Example 25	Example 26	Example 27	Example 28	Example 29	Example 30
SiO ₂	52	52	48			5	46	52	7.8	4.7
P ₂ O ₅									30	32.2
B ₂ O ₃				60	65	60				
TiO ₂	4			20	15	15			50.1	46.7
WO ₃										
Nb ₂ O ₅	20	8					26	20		
Ta ₂ O ₅		20								
Li ₂ O							8	8		
Na ₂ O	24	20					20	20		
K ₂ O			12							
MgO									10	11.7
CaO				10	20	20				
BaO				10						
ZnO			28							
Al ₂ O ₃			12						2	4.7
ZrO ₂										
SnO									0.1	
Sb ₂ O ₃										
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Outer Percent- age (wt%)	Cu									
	Ag								0.23	
	Pt									
	Cl									
	Ru									
	Total								0.23	
TiO ₂ +WO ₃ +ZnO+ Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	24	28	28	20	15	15	26	20	50.1	46.7
SiO ₂ +GeO ₂ + B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅	52	52	48	60	65	65	46	52	37.8	36.9
Rn ₂ O+RO	24	20	12	20	20	20	28	28	10	11.7

[0143] 本発明の実施例（１～３０）の釉薬用ガラスは、いずれも各成分の原料として各々相当する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物、メタリン酸化合物等の通常のガラスに使用される高純度の原料を選定し、表１～３に示した組成の割合になるように秤量して均一に混合した後、白金坩堝に投入し、ガラス組成の熔解難易度に応じて１２００～１６５０℃の温度範囲で１～２４時間熔解し、攪拌均質化して泡切れ等を行った後、１５００℃以下に温度を下げて攪拌均質化してから融液状のガラスを水に流し入れ、水砕してガラスを作製した。

[0144] 上述のようにして得られたガラスを遊星ボールミルに投入し、Y T Z ϕ 10 mmボールを用いて200 rpmでガラスの粉碎しやすさに応じて5分～100分、乾式もしくはエタノールを用いた湿式粉碎法により粉碎し、またはメノウ乳鉢とメノウ乳棒により手動で3分～20分粉碎し、釉薬用ガラス粉粒体とした。粒度分布を粒度分布測定装置（N I K K I S O社製、商品名：MT3300）により測定し、平均粒度は累積50%が5 μ mから15 μ mになるように粉碎した。

[0145] また、これら釉薬用ガラスを用いた粉粒体の一部を白金坩堝に投入し、900°Cで30分熱処理を施し、釉薬用結晶化ガラス粉粒体とした。

[0146] [釉薬（1）]

実施例1～23の釉薬用ガラス粉粒体および釉薬用結晶化ガラス粉粒体に、市販の釉薬用原料および溶媒を添加して釉薬とした。表4にその一例を示す。具体的には、平均粒径5.5 μ mに粉碎した釉薬用ガラス1の粉粒体、または該粉粒体を結晶化させた釉薬用結晶化ガラス1粉粒体と、市販の釉薬原料（新日本造形株式会社製：楽焼き透明釉薬A（無鉛））とを表4に示した組成の割合になるように秤量し、溶媒として精製水または1 wt %のCMC水溶液を添加し、ボールミルやスターラーで均一になるように攪拌し、釉薬とした。

[0147] この釉薬をディッピングにより素焼きタイルに塗布し、表4に示す熱処理条件で焼成して釉薬層を形成した。

[0148]

[表4]

Example	Used Example	Content (wt%)	Heat-treatment Condition	Main crystal phase	Decomposition activity index [nmol/L/min]
A	Example 1 (Glass-ceramic)	30	850°C-10min	TiO ₂ (Anatase-type) NaTi ₂ (PO ₄) ₃	16.9
B		50		TiO ₂ (Anatase-type) NaTi ₂ (PO ₄) ₃	17.5
C		60		TiO ₂ (Anatase-type) NaTi ₂ (PO ₄) ₃	17.7
D	Example 1 (Glass)	70	880°C-10min	TiO ₂ (Anatase-type) NaTi ₂ (PO ₄) ₃	19.3
E		80		TiO ₂ (Anatase-type) NaTi ₂ (PO ₄) ₃	17.4
F		100		TiO ₂ (Anatase-type) NaTi ₂ (PO ₄) ₃	22.8

[0149] ここで、実施例（A～F）の釉薬層の析出結晶相の種類は、X線回折装置（フィリップス社製、商品名：X'Pert-MPD）で同定した。

[0150] また、実施例の試料について、日本工業規格 JIS R 1703-2:2007 に基づき、メチレンブルーの分解活性指数（nmol/l/min）を求めた。また、釉薬層を形成していない素焼きタイルを比較例とした。

[0151] より具体的には、以下のような手順でメチレンブルーの分解活性指数を求めた。0.020mMのメチレンブルー水溶液（以下、吸着液とする）と0.010mMのメチレンブルー水溶液（以下、試験液とする）を調製した。そして、光触媒特性が認められた実施例の試料の表面と、石英管（内径10mm、高さ30mm）の一方の開口と、を高真空用シリコングリース（東レ・ダウコーニング株式会社製）で固定し、石英管の他方の開口から吸着液を注入して試験セルを吸着液で満たした。その後、石英管の他方の開口と吸着液の液面とをカバーガラス（松浪ガラス工業株式会社製、商品名：白縁磨フロストNo. 1）で覆い、光が当たらないようにしながら、12～24時間にわたって吸着液を試料に十分に吸着させた。吸着後の吸着液について、分光光度計（日本分光株式会社製、型番：V-650）を用いて波長664nmの光に対する吸光度を測定し、この吸着液の吸光度が試験液について同様

に測定された吸光度よりも大きくなった時点で、吸着を完了させた。このとき、試験液について測定された吸光度 ($Abs(0)$) とメチレンブルー濃度 ($c(0) = 10 [\mu\text{mol}/\text{L}]$) の値から、下式 (1) を用いて換算係数 $K [\mu\text{mol}/\text{L}]$ を求めた。

$$K = c(0) / Abs(0) \quad \cdots (1)$$

次いで、カバーガラスを取り外して石英管内の液を試験液に入れ替えた後、石英管の他方の開口と吸着液の液面とをカバーガラスで再度覆い、 $1.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。そして、紫外線を 60 分、120 分及び 180 分間にわたり照射した後における波長 664 nm の光に対する吸光度を測定した。

紫外光の照射を開始して t 分後に測定された吸光度 $Abs(t)$ の値から下式 (2) を用いて、紫外光の照射を開始して t 分後のメチレンブルー試験液の濃度 $C(t) [\mu\text{mol}/\text{L}]$ を求めた。ここで、 K は上述の換算係数である。

$$C(t) = K \times Abs(t) \quad \cdots (2)$$

そして、上述により求められた $C(t)$ を縦軸にとり、紫外線の照射時間 $t [\text{min}]$ を横軸にとってプロットを作成した。このとき、プロットから得られる直線の傾き $a [\mu\text{mol}/\text{L}/\text{min}]$ を最小二乗法によって求め、下式 (3) を用いて分解活性指数 $R [\text{nmol}/\text{L}/\text{min}]$ を求めた。

$$R = |a| \times 1000 \quad \cdots (3)$$

[0152] また、実施例 E に記載された組成によって形成された釉薬層について、HF 濃度が 46% (質量百分率) のフッ酸溶液 (和光純薬工業株式会社製) に 3 分間浸漬させ、エッチング工程を行った。エッチング工程後における分解活性指数 ($\text{nmol}/\text{L}/\text{min}$) を求め、図 4 に示した。

[0153] 表 5 に表されるように、実施例 (A~F) の光触媒担持部材析出結晶相には、いずれも光触媒活性の高いアナターゼ型の TiO_2 結晶が含まれていた。このことは、図 2 示した実施例 (B) の光触媒担持部材についての XRD パターンにおいて、入射角 $2\theta = 25.3^\circ$ 付近をはじめ、「○」で表される入

射角にピークが生じていることから明らかである。

[0154] これらのうち、実施例（A～F）の釉薬層の光触媒特性について分解活性指数（ nmol/l/min ）を求めたところ、表4および図3に示すように、分解活性指数が 15.0 nmol/l/min 以上、より具体的には 16.9 nmol/l/min 以上であった。一方、釉薬層を形成していない素焼きタイルの分解活性指数はほぼ0であった。

[0155] エッチング工程を行った後の実施例（E）の釉薬層は、図4に示すように、エッチング工程前の分解活性指数に比べて高くなっていた。具体的にはその値が 17.4 nmol/l/min から 24.3 nmol/l/min に上昇した。そのため、本発明の実施例の釉薬層は、エッチング工程を行うことで分解活性指数が高められるため、より高い光触媒特性を得ることが可能であることが明らかになった。

[0156] [釉薬（2）]

実施例1、7、15～16、20、22～30のガラス粉粒体に水を添加して釉薬とした。具体的には釉薬用ガラス粉粒体100gに精製水50gを添加し、ボールミルやスターラーで均一になるように攪拌し、釉薬とした。

[0157] この釉薬を素焼きタイル上に配置し、 80°C の炉で3～15分加熱保持して乾燥させた後、 1200°C ～ 1300°C の温度範囲で5～20分加熱し、徐冷して素焼きタイル上にガラス質からなる釉薬層を形成した。

[0158] 以上のようにして得られた、ガラス層を形成したタイルを、電気炉で 600 ～ 1000°C で1時間保持する熱処理を行った。その後電気炉から取り出し、室温にて徐冷し、光触媒部材とした。

[0159] 熱処理後の光触媒部材の釉薬層について、結晶相の種類をX線回折装置（フィリップス社製、商品名：X'Pert-MPD）で同定した。また、XRDの回折ピークの半値幅より、シェラー（Scherrer）の式； $D = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta)$ に基づいて各結晶のサイズを見積った。ここで、 D は、結晶の大きさ、 λ はX線の波長、 θ はブラッグ角（回折角 2θ の半分）である。その結果を、表5に示す。本発明の光触媒部材の釉薬層には高い光

触媒活性を有する TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 NaNbO_3 結晶、ナシコン型結晶 ($\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$)、 ZnO 結晶等が析出しており、主結晶相のサイズが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より具体的には $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが判明した。

[0160] [表5]

Used Example	Main crystal phase	Crystal grain size [nm]
1	TiO_2	41
	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	34
7	$\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	42
15	WO_3	21
16	WO_3	67
20	NaNbO_3	22
22	NaNbO_3	51
23	ZnO	10
24	TiO_2	26
25	TiO_2	17
26	TiO_2	8.4
27	NaNbO_3	51
28	NaNbO_3	77
29	$\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	28
30	$\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	30

[0161] 図5に実施例(26)に記載された組成によって作製された光触媒部材についてのXRDパターンを示す。アナターゼ型は、入射角 $2\theta = 25.3$ 付近をはじめ、「○」で表される入射角にピークが生じていること、ルチル型は、入射角 $2\theta = 27.4$ 付近をはじめ、「▲」で表される入射角にピークが生じていることから明らかに確認できる。

[0162] また、図6に実施例(20)に記載された組成によって作製された光触媒部材についてのXRDパターンを示す。 NaNbO_3 結晶は、入射角 $2\theta = 32.5$ 付近をはじめ、「□」で表される入射角にピークが生じていることから明らかに確認できる。

[0163] また、図7に実施例(30)に記載された組成によって作製された光触媒部材についてのXRDパターンを示す。 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶は、入射

角 $2\theta = 24.3$ 付近をはじめ、「◇」で表される入射角にピークが生じていることから明らかに確認できる。

[0164] また、実施例（23、24、25）に記載された組成によって作製された光触媒部材について、上述した日本工業規格 JIS R 1703-2:2007 に基づき、メチレンブルーの分解活性指数（ nmol/L/min ）を求めた。その結果を図8に示す。また、釉薬層を形成していない素焼きタイルを比較例とした。その結果、図8に表されるように、分解活性指数が 5 nmol/L/min 以上、より具体的には 5.5 nmol/L/min 以上であった。一方、釉薬層を形成していない素焼きタイルの分解活性指数は 1.1 nmol/L/min であった。

[0165] また、実施例（23、30）に記載された組成によって作製された光触媒部材について、HF濃度が4.6%（質量百分率）のフッ酸溶液（和光純薬工業株式会社製）に10秒間浸漬させ、エッチング工程を行った。実施例23のエッチング工程前後における分解活性指数（ nmol/L/min ）、および実施例30のエッチング工程後における分解活性指数（ nmol/L/min ）を求め、図9に示した。

[0166] エッチング工程を行った光触媒部材は図9に表されるように、高い分解活性指数を有していた。また、実施例23に表されるように、エッチング後は、エッチング工程前に比べて分解活性指数が高くなっていた。具体的にはその値が 5.5 nmol/L/min から 7.8 nmol/L/min に上昇した。そのため、本発明の光触媒部材は、エッチング工程を行うことで分解活性指数を高められ、より高い光触媒特性を得ることが可能であることが明らかになった。

[0167] また、実施例（24）に記載された組成を有する釉薬用ガラスによって作製された光触媒部材について、光触媒ガラスの親水性について $\theta/2$ 法によりサンプル表面と水滴との接触角を測定することにより評価した。すなわち、紫外線照射前および照射後のガラスの表面にそれぞれ水を滴下し、ガラスの表面から水滴の頂点までの高さ h と、水滴の試験片に接している面の半径 r

と、を協和界面科学社製の接触角計（DM501）を用いて測定し、 $\theta = 2 \tan^{-1} (h/r)$ の関係式より、水との接触角 θ を求めた。なお、紫外線照射は、水銀ランプを用い、照度 10 mW/cm^2 、照射時間 $0 \sim 4$ 時間で行った。比較例として、組成が $30 \text{ SiO}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3 - 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ Gd}_2\text{O}_3 - 10 \text{ La}_2\text{O}_3$ である光学ガラスを用いた。

- [0168] 以上のように親水性を評価したところ、図10に示すように、2～3時間の紫外線の照射によって水との接触角が 30° 以下となることが確認された。一方、比較例のガラスは、紫外線照射を続けても、水との接触角に有意な変化は認められなかった。これにより、本発明の実施例の光触媒部材は、高い親水性を有することが明らかになった。
- [0169] また、実施例（20）に記載された組成によって作製された光触媒部材について、HF濃度が4.6%（質量百分率）のフッ酸溶液（和光純薬工業株式会社製）に10秒間浸漬させ、エッチング工程を行った後、 10 mW/cm^2 の照度で親水性を評価し、図11に示した。
- [0170] エッチング工程を行った光触媒部材は図11に表されるように、エッチング工程前に比べて親水性が高くなっていた。具体的には接触角が紫外線を30分照射した時点で 30° を下回った。そのため、本発明の光触媒部材は、エッチング工程を行うことで親水性を高められるため、より高い光触媒特性を得ることが可能であることが明らかになった。
- [0171] また、実施例（30）に記載された組成によって作製された光触媒部材について、HF濃度が4.6%（質量百分率）のフッ酸溶液（和光純薬工業株式会社製）に10秒間浸漬させ、エッチング工程を行った後、 1 mW/cm^2 の照度で親水性を評価し、図12に示した。
- [0172] また、実施例（1、7、15～16、20、22～30）に記載された組成の釉薬用ガラスによって作製された光触媒部材について、光沢度が 60° の入射角の測定を行った。光沢度は、表面に光をあてた時の反射の程度を表す量で、測定部分での反射光の強さの比として求めることができる。具体的には株式会社堀場製作所の光沢計グロスチェッカ（IG-331）によって測

定した。比較例として市販の釉薬付きのタイルを測定した。

[0173] 図 1 3 に測定結果を示す。それぞれ 6 0 以上の光沢を有していた。より具体的には 6 4 以上の光沢を有していた。比較とした市販のタイルの光沢が 6 1 であるため、本発明の光触媒部材は市販のタイルと同等の高い光沢を有していることが確認された。

[0174] また、実施例（2 3）に記載された組成によって作製された光触媒部材について、HF 濃度が 4. 6 %（質量百分率）のフッ酸溶液（和光純薬工業株式会社製）に 1 0 秒間浸漬させ、エッチング工程を行った。エッチング工程を行った後、光沢度を評価し、図 1 4 に示した。

[0175] エッチング工程を行った光触媒部材は図 1 4 に表されるように、エッチング工程前に比べて光沢度に有意な変化は認められなかった。具体的にはエッチング工程前後においてどちらも 6 0° の光沢度において 1 7 5 以上の光沢度を有していた。そのため、本発明の光触媒部材は、エッチング工程を行うことで分解活性指数等の光触媒としての性能を向上させても、光沢度が低下することはないことが明らかになった。

[0176] 以上のとおり、本発明の実施例の釉薬用ガラス及び／又は釉薬用結晶化ガラスを用いた釉薬層は、光触媒の結晶が容易に析出し、しかも高い酸化分解能力と親水性を有することが可能であり、優れた光触媒部材を提供することが確認された。

[0177] 以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、本実施例はあくまで例示の目的のみであって、本発明の思想及び範囲を逸脱することなく多くの改変を当業者により成し得ることが理解されよう。本国際出願は、2 0 1 0 年 3 月 1 日に出願された日本国特許出願 2 0 1 0 - 0 4 4 3 9 7 号、2 0 1 0 年 5 月 1 8 日に出願された日本国特許出願 2 0 1 0 - 1 1 4 3 9 5 号、及び 2 0 1 0 年 7 月 8 日に出願された日本国特許出願 2 0 1 0 - 1 5 5 5 7 5 号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容をここに援用する。

符号の説明

[0178] （a） 基材上に釉薬（釉薬（2））を配置した状態

- (b) 基材上に熔融形成されたガラス質の釉薬層
- (c) ガラス質の釉薬層に光触媒結晶を析出した状態

1 0 釉薬用ガラス

2 0 釉薬塗布層

2 1 ガラス質の釉薬層

2 2 結晶化後の釉薬層

3 0 基材

4 0 光触媒結晶

請求の範囲

- [請求項1] 加熱によって、光触媒特性を有する結晶を生成する、釉薬用ガラス。
- [請求項2] 酸化物換算組成のモル%で、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、および Ta_2O_5 より選択される1種以上の成分を合計で5～99%、並びに、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、及び GeO_2 から選択される1種以上の成分を合計で1～85%含有する、請求項1記載の釉薬用ガラス。
- [請求項3] 酸化物換算組成のモル%で、RO成分及び／または Rn_2O 成分を0～50%（式中、RはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上、RnはLi、K、Naから選ばれる1種以上とする）含有する、請求項1または2いずれか記載の釉薬用ガラス。
- [請求項4] 酸化物換算組成のモル%で、
 Al_2O_3 成分を0～30%、
 Ga_2O_3 成分を0～30%、
 In_2O_3 成分を0～30%、
 ZrO_2 成分を0～20%、
 SnO 成分を0～20%、
 Bi_2O_3 成分及び／又は TeO_2 成分を0～20%、
 MoO 成分を0～30%、
 Ln_2O_3 成分を0～30%（LnはY、Ce、La、Nd、Gd、Dy、Ybから選ばれる一種以上）、
 M_xO_y 成分を0～10%（Mは、V、Cr、Mn、Fe、Co、及びNiから選ばれる一種以上とし、x及びyはそれぞれx:y=2:（Mの価数）を満たす最小の自然数とする）
 As_2O_3 成分及び／又は Sb_2O_3 成分を0～5%、
含有する、請求項1から3いずれか記載の釉薬用ガラス。
- [請求項5] 酸化物換算組成のガラス全物質質量に対する外割り質量%で、
F、Cl、Br、S、N、及びCから選ばれる1種以上の非金属元素

成分を0.01～10%含有する、請求項1から4いずれか記載の釉薬用ガラス。

[請求項6] 酸化物換算組成のガラス全物質質量に対する外割り質量%で、Cu、Ag、Au、Pd、Pt、Ru、Re及びRhから選ばれる1種以上の金属元素成分を0.001～5%含有する、請求項1から5いずれか記載の釉薬用ガラス。

[請求項7] 前記請求項1から6いずれか記載の釉薬用ガラスを結晶化させることで得られた、釉薬用結晶化ガラス。

[請求項8] TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶、 $RnNbO_3$ 、 $RnTaO_3$ 、 $RNbO_3$ 、 $RTaO_3$ 、ナシコンタイプの結晶及びこれら結晶の固溶体からなる群から選ばれるいずれか1つ以上の結晶を含む請求項7記載の釉薬用結晶化ガラス（式中、RはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上、RnはLi、K、Naから選ばれる1種以上とする）。

[請求項9] 請求項1から8いずれか記載の釉薬用ガラス及び／または釉薬用結晶化ガラスからなる粉粒体。

[請求項10] 請求項1から9いずれか記載の粉粒体を含む釉薬。

[請求項11] 前記粉粒体を50～99%、および植物の灰、石灰、珪石、長石、粘土、フリット、有機バインダーから選ばれるいずれか1つ以上を合計で1～50%含有する請求項10記載の釉薬。

[請求項12] 請求項10又は11いずれか記載の釉薬からなる釉薬層が形成された光触媒部材。

[請求項13] 釉薬層にガラス相および光触媒特性を有する結晶相を含有し、且つ、前記釉薬層の光沢度が 60° の入射角の測定で5以上であることを特徴とする請求項12記載の部材。

[請求項14] 前記結晶相の平均結晶粒径が $5\mu m$ 以下である請求項12または13に記載の部材。

[請求項15] 前記釉薬層が、酸化物換算組成のモル%で、 TiO_2 、 WO_3 、 Zn

O、 Nb_2O_5 、および Ta_2O_5 より選択される1種以上の成分を合計で5～99%、並びに、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、及び GeO_2 から選択される1種以上の成分を合計で1～85%含有する、請求項12から14記載の部材。

[請求項16] 前記釉薬層が、酸化物換算組成のモル%で、RO成分及び／または Rn_2O 成分を0～50%（式中、RはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上、RnはLi、K、Naから選ばれる1種以上とする）を含有する、請求項12から15いずれか記載の部材。

[請求項17] 前記釉薬層が、酸化物換算組成のモル%で、
 Al_2O_3 成分を0～30%、
 Ga_2O_3 成分を0～30%、
 In_2O_3 成分を0～30%、
 ZrO_2 成分を0～20%、
 SnO 成分を0～20%、
 Bi_2O_3 成分及び／又は TeO_2 成分を0～20%、
 MoO 成分を0～30%、
 Ln_2O_3 成分を0～30%（LnはY、Ce、La、Nd、Gd、Dy、Ybから選ばれる一種以上）、
 M_xO_y 成分を0～10%（Mは、V、Cr、Mn、Fe、Co、及びNiから選ばれる一種以上とし、x及びyはそれぞれ $x : y = 2 :$ （Mの価数）を満たす最小の自然数とする）、
 As_2O_3 成分及び／又は Sb_2O_3 成分を0～5%、
 含有する、請求項12から16いずれか記載の部材。

[請求項18] 前記釉薬層が、酸化物換算組成の全物質質量に対する外割り質量%で、F、Cl、Br、S、N、及びCから選ばれる1種以上の非金属元素成分を0.01～10%含有する、請求項12から17いずれか記載の部材。

[請求項19] 前記釉薬層が、酸化物換算組成のガラス全物質質量に対する外割り質量

%でCu、Ag、Au、Pd、Pt、Ru、Re及びRhから選ばれる1種以上の金属元素成分を0.001～5%含有する、請求項12から18いずれか記載の部材。

[請求項20] 前記釉薬層が、 TiO_2 結晶、 WO_3 結晶、 ZnO 結晶、 RnNbO_3 結晶、 RnTaO_3 結晶、 RNbO_3 結晶、 RTaO_3 結晶、 TiP_2O_7 結晶、 $(\text{TiO})_2\text{O}_7$ 結晶、 RTiO_3 結晶、ナシコンタイプの結晶及びこれら結晶の固溶体からなる群から選ばれるいずれか1つ以上の結晶を含む請求項12から19いずれか記載の部材（式中、RはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上、RnはLi、K、Naから選ばれる1種以上とする）。

[請求項21] 前記釉薬層におけるJIS R 1703-2:2007に基づくメチレンブルーの分解活性指数が 3.0nmol/L/min 以上である請求項12から20いずれか記載の部材。

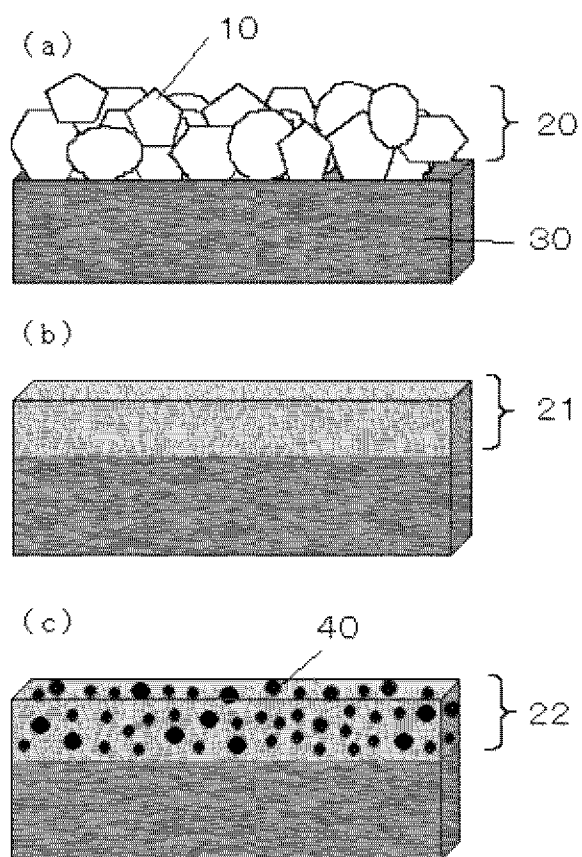
[請求項22] 前記釉薬層における紫外領域から可視領域までの波長の光を照射した表面と水滴との接触角が 30° 以下である請求項12から21いずれか記載の部材。

[請求項23] 請求項12から22のいずれか一つに記載の部材を製造する方法であって、釉薬を調製する釉薬調製工程と、調製された前記釉薬を焼成前の基材の表面に施釉し釉薬層を形成する施釉工程と、前記釉薬が施釉された前記基材を焼成炉内に配し、 600°C 以上、 1200°C 以下の焼成温度で焼成する焼成工程と、を有する製造方法。

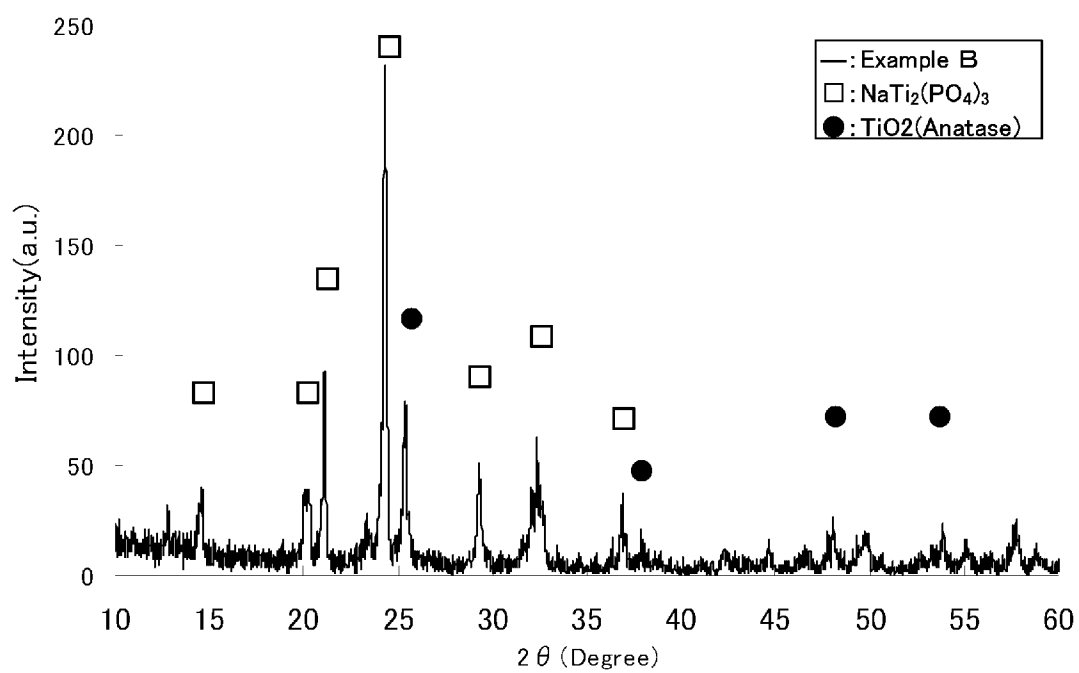
[請求項24] 釉薬層の原料を配置した基材を、該原料に含まれるガラスの粘性が $1 \times 10^{10}\text{poise}$ 以下となるまで加熱する工程を含むことを特徴とする請求項23記載の製造方法。

[請求項25] 前記釉薬層に対して、ドライエッチング及び／又はウェットエッチングを行うエッチング工程をさらに有する、請求項23または24記載の製造方法。

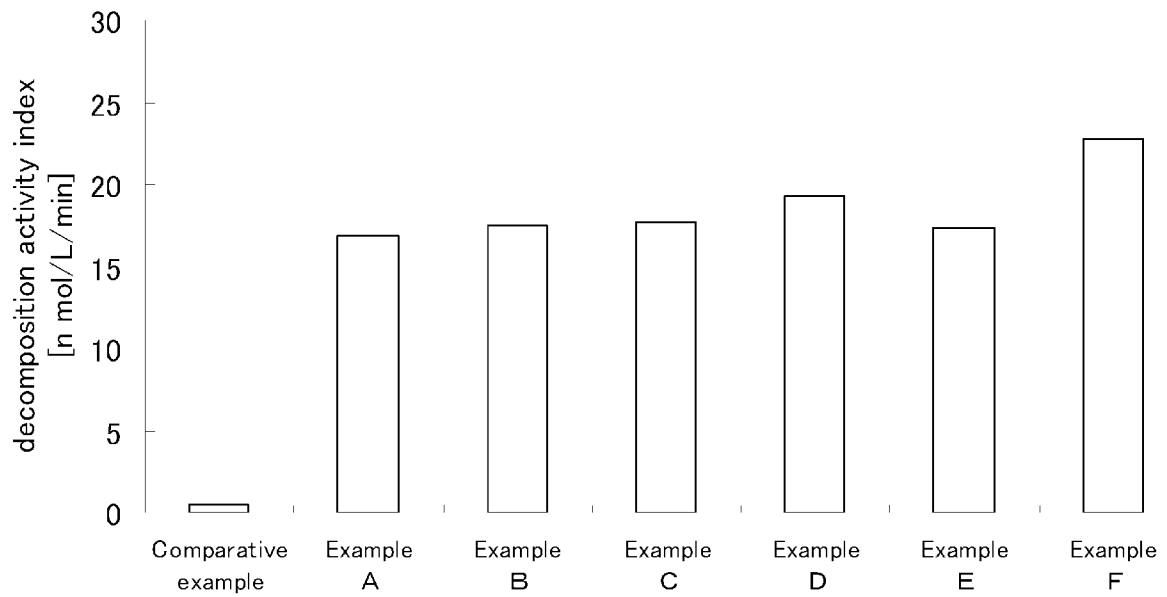
[図1]



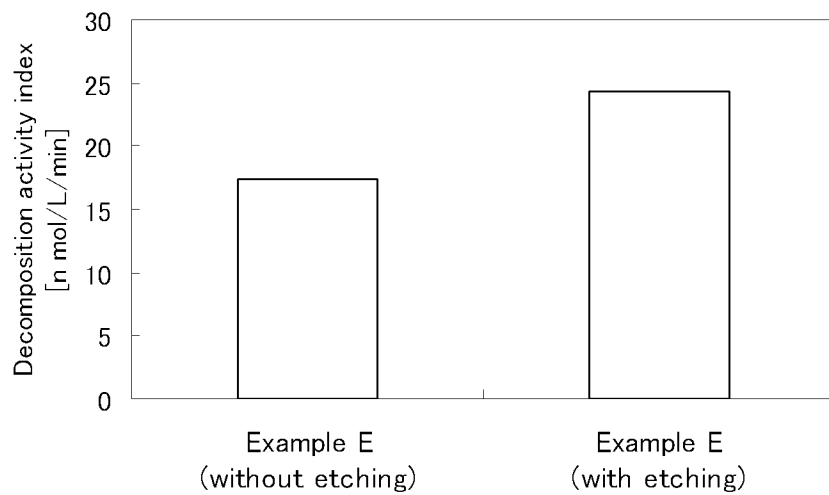
[図2]



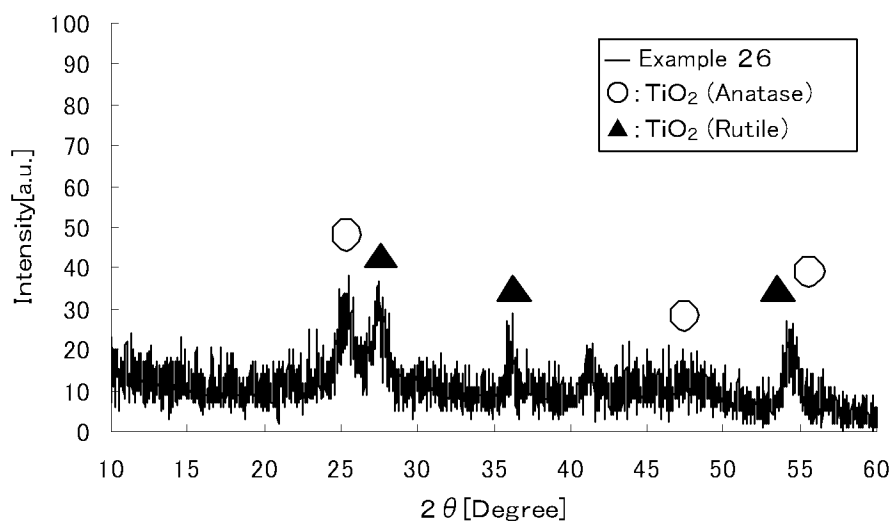
[図3]



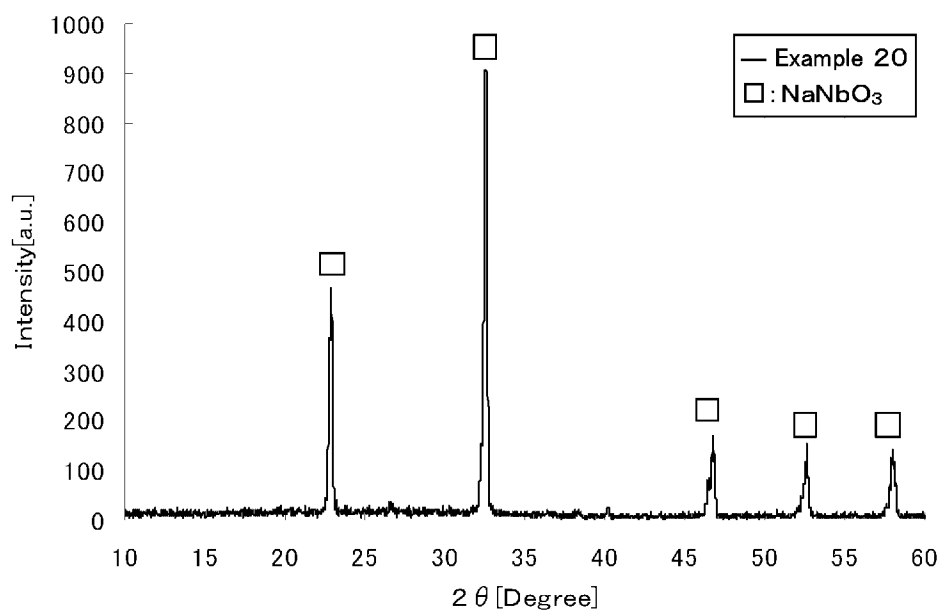
[図4]



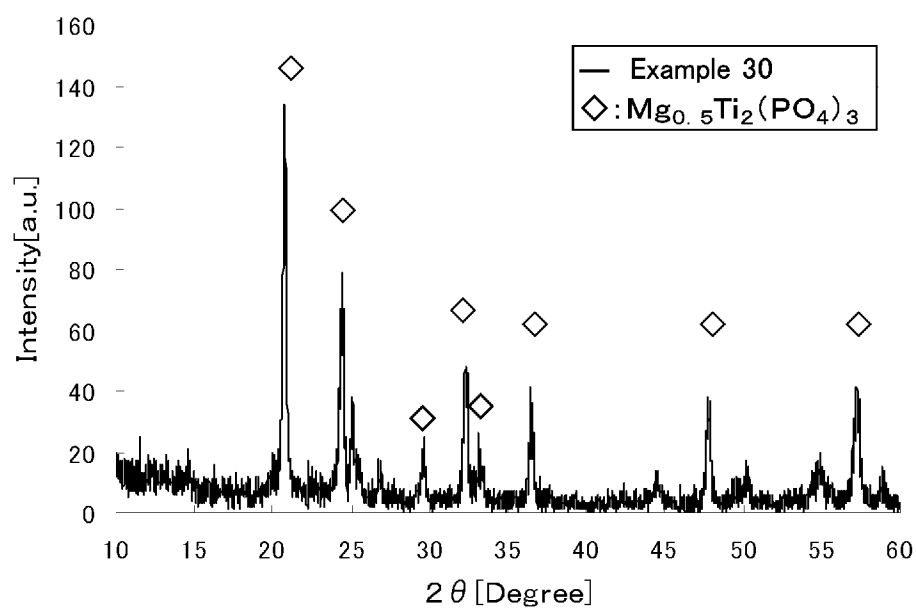
[図5]



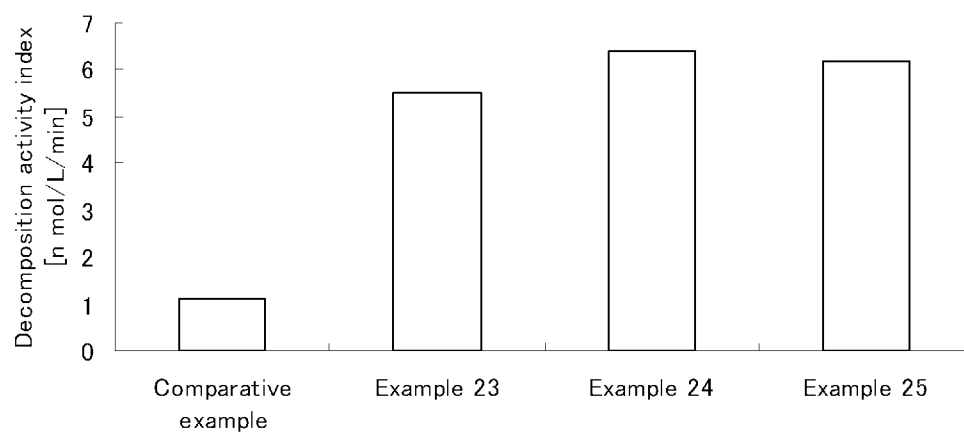
[図6]



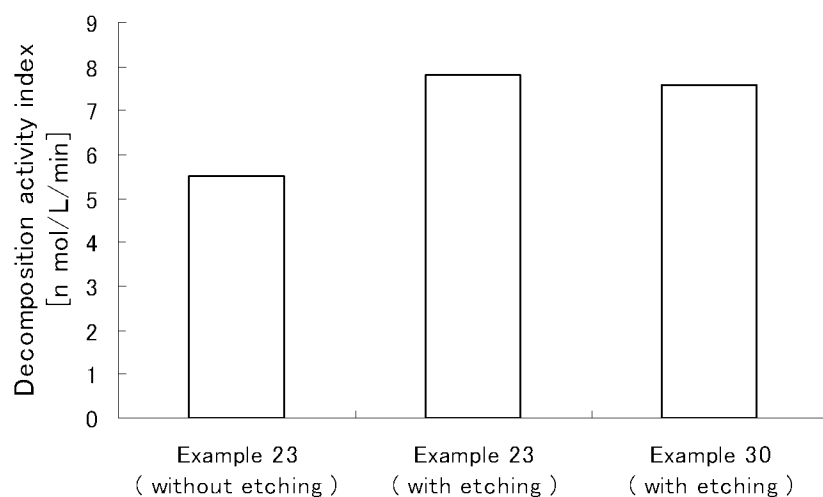
[図7]



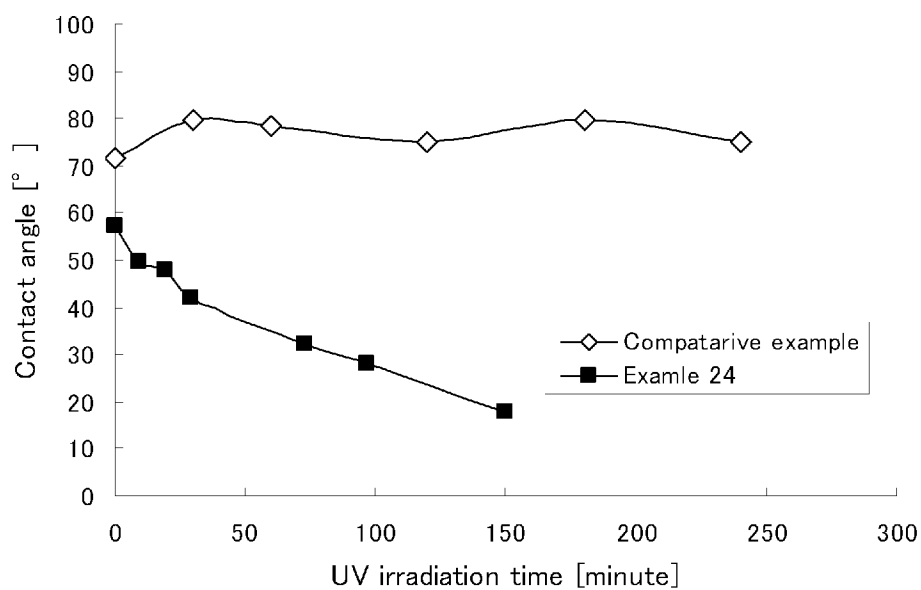
[図8]



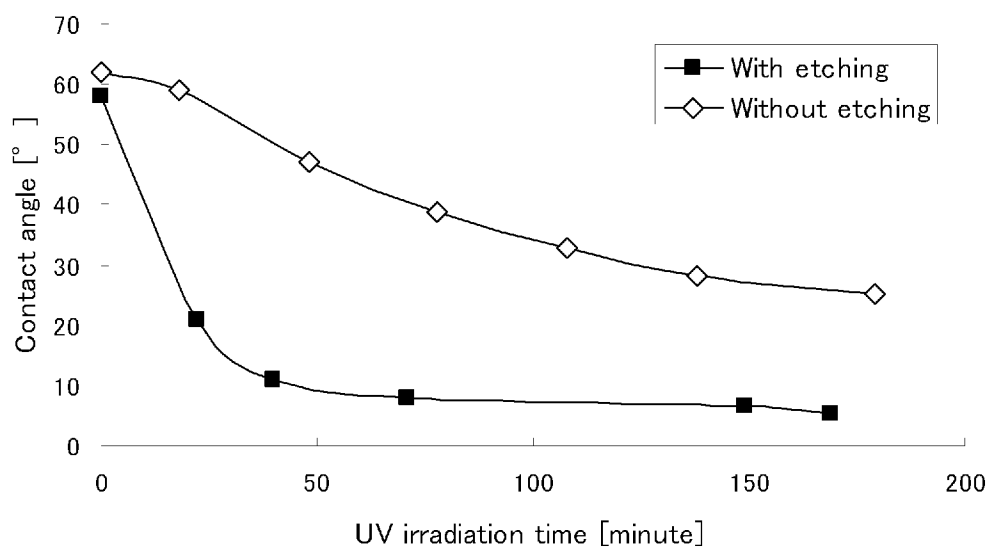
[図9]



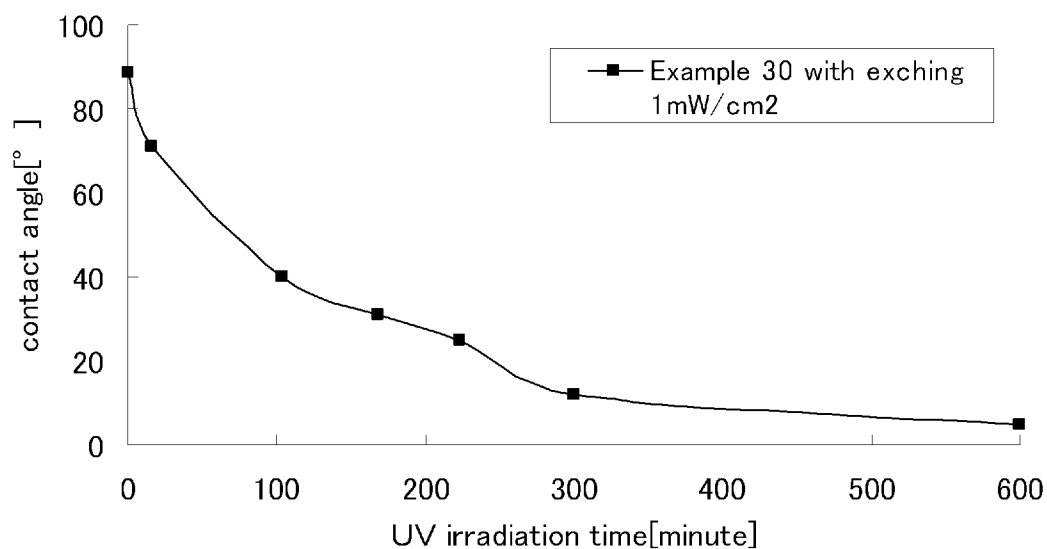
[図10]



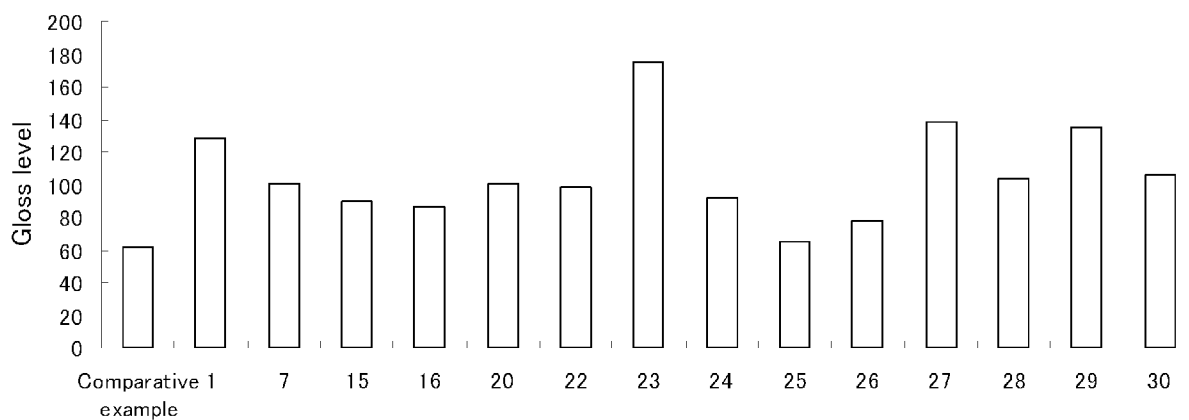
[図11]



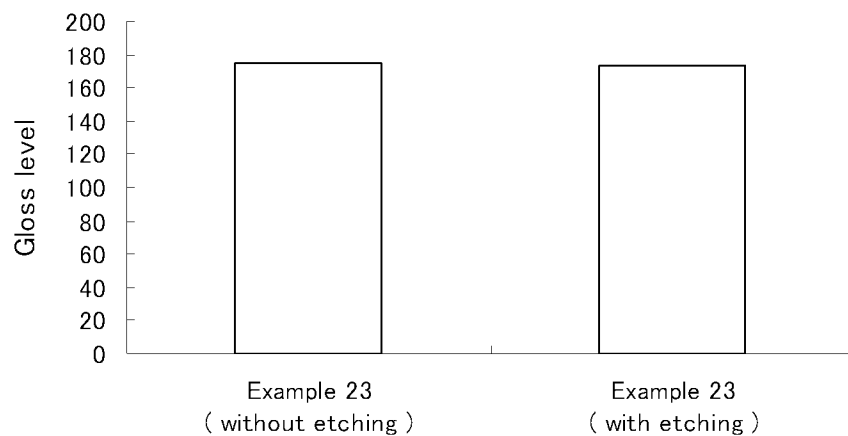
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/02(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C03B32/02(2006.01)i, C03C8/16(2006.01)i, C03C14/00(2006.01)i, C03C15/00(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)

C03C1/00-14/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-057266 A (Tohoku University), 19 March 2009 (19.03.2009), claims; paragraphs [0026], [0037], [0044] (Family: none)	1-25
Y	JP 2008-120655 A (Tohoku University), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; paragraphs [0027], [0053] to [0069] (Family: none)	1-25
Y	JP 2006-062935 A (Yamanaka Todo Goshi Kaisha), 09 March 2006 (09.03.2006), claims (Family: none)	1-25



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 March, 2011 (18.03.11)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2011 (29.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054387

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-008974 A (JFE Steel Corp.), 13 January 2005 (13.01.2005), claims (Family: none)	1-25
Y	JP 2002-293667 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), claims (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C8/02(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C03B32/02(2006.01)i,
C03C8/16(2006.01)i, C03C14/00(2006.01)i, C03C15/00(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. C03C1/00-14/00

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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）

INTERGLAD

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
Y	JP 2009-057266 A（国立大学法人東北大学）2009.03.19, 特許請求の範囲, [0026], [0037], [0044]（ファミリーなし）	1-25
Y	JP 2008-120655 A（国立大学法人東北大学）2008.05.29, 特許請求の範囲, [0027], [0053]-[0069]（ファミリーなし）	1-25
Y	JP 2006-062935 A（山中陶土合資会社）2006.03.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-25

☒ 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 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 3 . 2 0 1 1

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）

大工原 大二

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

4 T

4 4 2 5

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
Y	JP 2005-008974 A (J F E スチール株式会社) 2005. 01. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-25
Y	JP 2002-293667 A (松下電器産業株式会社) 2002. 10. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-25