(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6093375号
(P6093375)

(45)発行日　平成29年3月8日(2017.3.8)　(24)登録日　平成29年2月17日(2017.2.17)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| B01J 35/02 | (2006.01) | B01J | 35/02 | J |
| B01J 23/30 | (2006.01) | B01J | 23/30 | M |
| B01J 23/34 | (2006.01) | B01J | 23/34 | M |
| B01J 23/85 | (2006.01) | B01J | 23/85 | M |
| B01J 27/224 | (2006.01) | B01J | 27/224 | M |

請求項の数 20　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-552352 (P2014-552352)
(86)(22)出願日　平成25年1月11日 (2013.1.11)
(65)公表番号　特表2015-513306 (P2015-513306A)
(43)公表日　平成27年5月7日 (2015.5.7)
(86)国際出願番号　PCT/US2013/021318
(87)国際公開番号　WO2013/106776
(87)国際公開日　平成25年7月18日 (2013.7.18)
審査請求日　平成27年12月21日 (2015.12.21)
(31)優先権主張番号　61/585,732
(32)優先日　平成24年1月12日 (2012.1.12)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　13/738,243
(32)優先日　平成25年1月10日 (2013.1.10)
(33)優先権主張国　米国 (US)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号
(74)代理人　110002000
特許業務法人栄光特許事務所
(72)発明者　福村　卓哉
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　９２０１０、カールスバッド、２５００　マロン　ロード　＃３０１
(72)発明者　サムバンダン、エカムバラム
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　９２０１１、カールスバッド、１３３３　バーベナ　コート

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明光触媒コーティング

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

光触媒と助触媒とを含有する光触媒層であって、

前記光触媒が、酸化タングステンを含有し、

前記助触媒が、酸化セリウムを含有し、

前記酸化タングステンと前記酸化セリウムのモル比が、１：５～７：３の範囲内である、光触媒層。

【請求項２】

前記光触媒が$WO_3$を含む、請求項１に記載の光触媒層。

【請求項３】

前記助触媒が、$CeO_x$（$x \leqq 2.0$）を含む、請求項１または２に記載の光触媒層。

【請求項４】

前記助触媒が、$CeO_2$である、請求項１～３のいずれか１項に記載の光触媒層。

【請求項５】

前記$CeO_2$にＳｎがドープされている、請求項４に記載の光触媒層。

【請求項６】

前記Ｓｎが、前記助触媒の１モル％から２０モル％である、請求項５に記載の光触媒層。

【請求項７】

前記助触媒が、$Ce_xZr_yO_2$（この場合、ｙ／ｘ比＝０．００１から０．９９９）

を含む、請求項１または２に記載の光触媒層。
【請求項８】
前記光触媒に遷移金属、遷移金属酸化物または遷移金属水酸化物が担持されている、請求項１～７のいずれか１項に記載の光触媒層。
【請求項９】
前記光触媒に貴金属、貴金属酸化物または貴金属水酸化物が担持されている、請求項１～８のいずれか１項に記載の光触媒層。
【請求項１０】
前記貴金属が、Ａｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、ＲｕまたはＲｈである、請求項９に記載の光触媒層。
【請求項１１】
前記貴金属酸化物が、Ａｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、ＲｕまたはＲｈを含有する、請求項９に記載の光触媒層。
【請求項１２】
前記貴金属水酸化物が、Ａｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、ＲｕまたはＲｈを含有する、請求項９に記載の光触媒層。
【請求項１３】
基板をさらに含有する光触媒層であって、前記光触媒層の少なくとも一部分がその基板表面と接触している、請求項１に記載の光触媒層。
【請求項１４】
空気または水の浄化方法であって、前記空気または水を請求項１～１３のいずれか１項に記載の光触媒層の存在下で光に曝露する工程を含む方法。
【請求項１５】
汚染物質の除去方法であって、前記汚染物質を含有する材料を請求項１～１３のいずれか１項に記載の光触媒層の存在下で光に曝露する工程を含む方法。
【請求項１６】
請求項１～１３のいずれか１項に記載の光触媒層の存在下で前記空気または水を光に曝露する工程を含む消毒方法。
【請求項１７】
空気または水からの臭気除去方法であって、前記空気または水を請求項１～１３のいずれか１項に記載の光触媒層の存在下で光に曝露する工程を含む方法。
【請求項１８】
請求項１～１３のいずれか１項に記載の光触媒層を含有するセルフクリーニング材料。
【請求項１９】
前記光触媒層が、ガラス、壁板、石、石造物、金属、木材、プラスチック、他の高分子表面、コンクリート、繊維、布地、糸またはセラミックに適用される、請求項１４～１７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２０】
前記光触媒層が、蒸着、化学蒸着、物理蒸着、ラミネーション、押圧、ロール塗り、浸漬、溶融、貼り合わせ、ゾルーゲル堆積、スピンコーティング、ディップコーティング、バーコーティング、刷毛塗りコーティング、スパッタリング、熱溶射、火炎溶射、プラズマ溶射、高速酸素燃料溶射、原子層堆積、コールドスプレー法、またはエアロゾル堆積によって適用される、請求項１９に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
可視光活性化光触媒は、セルフクリーニング、空気および水の浄化ならびに多くの他の興味深い用途に展開することができ、通常、展開後の再生不能エネルギーコストは一切ない。これは、光触媒が、利用可能な周辺光、例えば、太陽放射線または屋内および屋外照明を用いて汚染物質（例えば、色素、揮発性有機化合物および$NO_x$）を分解することが

できるからである。ＵＶなしの屋内照明（例えば、ＬＥＤおよびＯＬＥＤ）の急速な普及が予想されるため、屋内での応用に、例えば、住空間、公共空間および商業空間において、特に密閉された空間、例えば航空機、公共建築物などにおいて室内空気をクリーニングするにあたり、可視光活性化光触媒を展開させる方法を見つけることは、至上命令である。さらに、抗菌表面およびセルフクリーニング材料へのさらなる応用は、フードサービス、輸送、ヘルスケアおよび接客部門において幅広い利用可能性を有し得る。

【０００２】

一般に、光触媒コーティングは、基礎光触媒材料の低い固有活性およびよく用いられるバインダーとのそれらの不相溶性に主として起因して、低い光触媒活性を呈示する。それ故、所望の光触媒レベルおよび透明性を呈示する光触媒コーティングおよび／または層が必要とされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

光触媒と助触媒とを含む光触媒組成物は、様々な光触媒用途に有用であり得る。加えて、助触媒は、光触媒の光触媒活性を向上させることができるので、光触媒と助触媒の併用は、光触媒単独より活性が高い。さらに、光触媒材料・助触媒の光触媒コーティングへの組み込みは、そのコーティング材料の透明性および光触媒活性の向上に役立つだろう。

【課題を解決するための手段】

【０００４】

一部の実施形態において、前記光触媒は、Ｔｉ系であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒は、可視光応答性であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒は、二酸化チタン、ドープされた酸化チタンまたは複合酸化チタン材料粉末であり得る。

【０００５】

一部の実施形態において、前記光触媒は、W系であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒は、可視光応答性であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒は、酸化タングステン、ドープされた酸化タングステン粉末、または酸化タングステン複合材料粉末であり得る。

【０００６】

一部の実施形態において、前記光触媒は、W系とＴｉ系の両方であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒は、可視光応答性であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒は、酸化タングステン、ドープされた酸化タングステン粉末または酸化タングステン複合材料粉末のうちの少なくとも１つと、二酸化チタン、ドープされた酸化チタンまたは複合酸化チタン材料粉末のうちの１つとの組み合わせであり得る。

【０００７】

一部の実施形態は、上述の光触媒組成物を含む光触媒層を含む。一部の実施形態は、基板をさらに含むことがあり、前記光触媒材料の少なくとも一部分がその基板と接触している。

【０００８】

一部の実施形態は、少なくとも１つの光触媒材料と少なくとも１つの助触媒とを含む透明光触媒組成物であって、前記光触媒材料および前記助触媒が互いの約０．７５以内の屈折率を有するものである組成物を含む。

【０００９】

一部の実施形態は、光触媒層の製造方法であって、上述の組成物を形成する工程；およびその組成物を基板に適用する工程を含む方法を含む。

【００１０】

一部の実施形態は、光触媒層の製造方法であって、光触媒と$CeO_2$と分散媒とを含有する分散液を作る工程（ここで、それぞれの光触媒および$CeO_2$の屈折率は、互いの０．７５以内であり、前記光触媒の$CeO_2$に対するモル比は、１～９９モル％光触媒および９９～１モル％$CeO_2$の間であり；前記分散液は、約２～５０重量％固形物を有する

）と；前記分散液を基板に塗布する工程と；前記分散液および前記基板を、前記分散液から実質的にすべての前記分散媒を蒸発させるために十分な温度および時間長で加熱する工程とを含む方法を含む。

【００１１】

一部の実施形態は、空気または水の浄化方法であって、本明細書に記載する光触媒組成物の存在下で前記空気または水を光に曝露する工程を含む方法を含む。

【００１２】

一部の実施形態は、汚染物質の除去方法であって、本明細書に記載する光触媒組成物の存在下で前記汚染物質を含有する材料を光に曝露する工程を含む方法を含む。

【００１３】

これらおよび他の実施形態を本明細書においてより詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】図１は、光触媒コーティングの実施形態の模式図である。

【００１５】

【図２】図２は、光触媒コート面の実施形態の模式図である。

【００１６】

【図３】図３は、Ｔ－バインダー性能データを図示するグラフである。

【００１７】

【図４】図４は、実施例５～７の光触媒組成物についてのアセトアルデヒド分解のプロットである。

【００１８】

【図５】図５は、$WO_3$とＴ－バインダーを様々な比率で含有する光触媒組成物についての１時間の時点でのアセトアルデヒド分解のプロットである。

【００１９】

【図６】図６は、実施例９～１５の光触媒組成物についてのアセトアルデヒド分解のプロットである。

【００２０】

【図７】図７は、４５５ｎｍにおける様々な光度での$WO_3$および$WO_3$／Ｔ－バインダーについてのアセトアルデヒド分解のプロットである。

【００２１】

【図８】図８は、１：１のモル比での実施例１６～３０のＷＯ３と助触媒についての５時間後のアセトアルデヒド分解のグラフである。

【００２２】

【図９】図９は、実施例３１～３５の光触媒組成物についてのアセトアルデヒド分解のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

光触媒は、光、例えば紫外線または可視光、への曝露の結果として化学反応を活性化するまたは化学反応速度を変化させることができる任意の材料を含む。一部の実施形態において、光触媒材料は、紫外線または可視光を吸収する無機固体、例えば固体無機半導体、であることがある。一部の材料についての光触媒反応は、前記電磁線吸収によって光触媒の大部分において発生する電子・正孔対から該光触媒の表面で形成される（還元および酸化を行うことができる）反応性化学種に起因することがある。一部の実施形態において、前記光触媒は、標準水素電極と比較して、約１ｅＶから約０ｅＶ、約０ｅＶから約－１ｅＶ、または約－１ｅＶから約－２ｅＶのエネルギーでの伝導を有する。一部の光触媒は、標準水素電極と比較して、約３ｅＶから約３．５ｅＶ、約２．５ｅＶから約３ｅＶ、または約２ｅＶから約３．５ｅＶ、または約３．５ｅＶから約５．０ｅＶのエネルギーでの価電子帯を有することがある。

【００２４】

旧来、ＵＶ領域、すなわち３８０ｎｍ未満の波長、の光によってしか光触媒を活性化することができなかった。これは、殆どの半導体の広いバンドギャップ（＞３ｅＶ）のためである。しかし、近年、材料を適切に選択することにより、または既存の光触媒を改良することにより、可視光光触媒が合成された（Ａｓａｈｉら、Ｓｃｉｅｎｃｅ、２９３：２６９－２７１、２００１およびＡｂｅら、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ、１３０（２５）：７７８０－７７８１、２００８）。可視光光触媒は、可視光、例えば、人間の肉眼により通常目視検出可能である光、例えば少なくとも約３８０ｎｍの波長の光によって活性化される光触媒を含む。可視光光触媒は、可視波長に加えて、３８０ｎｍ未満の波長のＵＶ線によっても活性化され得る。一部の可視光触媒は、可視領域の光に対応するバンドギャップ、例えば、約１．５ｅＶより大きく約３．５ｅＶ未満の、約１．５ｅＶから約３．５ｅＶ、約１．７ｅＶから約３．３ｅＶ、または１．７７ｅＶから３．２７ｅＶのバンドギャップを有することがある。

【００２５】

一部の光触媒は、約１．２ｅＶから約６．２ｅＶ、約１．２ｅＶから約１．５ｅＶ、または約３．５ｅＶから約６．２電子ｅＶのバンドギャップを有することがある。

【００２６】

一部の光触媒には、酸化物半導体、例えば$TiO_2$、ＺｎＯ、$WO_3$、$SnO_2$など、およびそれらの修飾体が挙げられる。考えられる修飾としては、ドーピングおよび／または担持が挙げられる。他の材料、例えば、複合酸化物（$SrTiO_3$、$BiVO_4$）および一部の硫化物（ＣｄＳ、ＺｎＳ）、窒化物（ＧａＮ）および一部のオキシ窒化物（例えば、ＺｎＯ：ＧａＮ）も光触媒特性を示し得る。当業者は、固相反応、燃焼、溶媒熱合成、火炎熱分解、プラズマ合成、化学蒸着、物理蒸着、ボールミリングおよび高エネルギー粉砕をはじめとする様々な方法によって、光触媒を合成することができる。

【００２７】

一部の実施形態において、前記光触媒は、酸化物半導体であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒は、チタン（Ｔｉ）化合物、例えば、酸化、オキシ炭化、オキシ窒化、オキシハロゲン化またはハロゲン化チタンであり得、該チタン化合物には、＋１、＋２、＋３、＋４、＋５もしくは＋６酸化状態もしくは形式電荷、または約＋１から約＋６、約＋２から約＋４、約＋１から約＋２、もしくは約＋４から約＋６の平均酸化状態もしくは形式電荷を有するチタン化合物または酸化チタンが含まれる。

【００２８】

一部の実施形態において、前記光触媒は、タングステン（Ｗ）化合物、例えば、酸化、オキシ炭化、オキシ窒化、オキシハロゲン化またはハロゲン化タングステンであり得、該タングステン化合物には、＋１、＋２、＋３、＋４、＋５、＋６、＋７もしくは＋８酸化状態もしくは形式電荷、または約＋１から約＋８、約＋４から約＋８、約＋６から約＋８、もしくは約＋１から約＋４の平均酸化状態もしくは形式電荷を有するタングステン化合物または酸化タングステンが含まれる。

【００２９】

一部の実施形態において、前記それぞれのＴｉまたはＷ化合物は、それぞれの酸化物、オキシ炭化物、オキシ窒化物、オキシハロゲン化物、ハロゲン化物、塩、ドープまたは担持化合物であり得る。一部の実施形態において、前記それぞれのＴｉまたはＷ化合物は、$TiO_2$、$WO_3$、$Ti(O,C,N)_2$：Ｓｎ、例えば、Ｔｉ：Ｓｎのモル比が約９０：１０から約８０：２０、約８５：１５から約９０：１０、または約８７：１３である$Ti(O,C,N)_2$：Ｓｎであり得る。一部の実施形態において、前記それぞれのＴｉまたはＷ化合物は、ナノ粉末、ナノ粒子、およびまたはそれらを含む層であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒には、ＺｎＯ、$ZrO_2$、$SnO_2$、$CeO_2$、$SrTiO_3$、$BaTiO_3$、$In_2O_3$、$Cu_xO$、$Fe_2O_3$、ＺｎＳ、$Bi_2O_3$、または$BiVO_4$を挙げることができる。一部の実施形態において、前記光触媒は、$TiO_2$を含む。一部の実施形態において、前記光触媒は、アナターゼ$TiO_2$を含む。一部の実施形態において、前記光触媒は、$TiO_x$を含まない。一部の実施形態において、前記光触

媒は、$TiO_2$を含まない。

【００３０】

任意の有用な量の光触媒を使用することができる。一部の実施形態において、前記光触媒材料は、前記組成物の少なくとも約０．０１モル％、かつ１００モル％未満である。一部の実施形態において、前記光触媒材料は、前記組成物の約２０モル％から約８０モル％、約３０モル％から約７０モル％、約４０モル％から約６０モル％、または約５０モル％である。

【００３１】

$TiO_2$および$WO_3$化合物、例えばナノ粉末は、熱プラズマ（直流であって、高周波誘導結合プラズマ（ｒａｄｉｏ　ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ　ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ－ｃｏｕｐｌｅｄ　ｐｌａｓｍａ：ＲＦ－ＩＣＰ）を含むもの）、溶媒熱、固相反応、熱分解（スプレーおよび火炎）および燃焼をはじめとする、多くの異なる方法によって調製することができる。米国特許第８，００３，５６３号明細書（該参照資料はその全体が参照により本明細書に援用されている）に記載されているような高周波誘導結合プラズマ（例えば、熱的）方法は、低汚染（電極なし）、および高生産率、および気体、液体または固体形態いずれかでの前駆体の容易な適用のため、有用であり得る。それ故に、高周波誘導結合プラズマプロセスは好ましい。例えば、$WO_3$ナノ粉末を調製するとき、二流体噴霧器を使用して、水中のメタタングステン酸アンモニウムの分散液（水中５～２０重量％固体）をプラズマ空間にスプレーすることができる。好ましくは、前記前駆体は、水中約２０重量％固体まで存在することができる。アルゴン、窒素および／または酸素ガスを用いて、約２５ｋＷプレート電力でプラズマを操作することができる。その後、そのプラズマから凝縮した蒸気より形成された粒子をフィルタで回収することができる。一部の実施形態において、前記粒子の表面積は、ＢＥＴを用いて測定して、約１$m^2$／ｇから約５００$m^2$／ｇ、約１５$m^2$／ｇから３０$m^2$／ｇ、または約２０$m^2$／ｇに及ぶ。一部の実施形態では、得られた$WO_3$を約２００℃から約７００℃、または約３００℃から約５００℃に加熱することがある。

【００３２】

一部の実施形態では、光触媒に少なくとも１つの天然に存在する元素、例えば非貴ガス元素、をドープすることができる。一般に合成中に添加される前駆体としてドープされる元素を供給することができる。ドープされる元素は、ＴｉまたはＷ化合物の結晶格子中に組み込まれる元素、例えば、その結晶格子中の被定義位置内で置換されるまたは別様にその結晶内の格子間に含まれるような元素であり得る。一部の実施形態では、アルカリ金属、例えばＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ；アルカリ土類金属、例えばＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ；遷移金属、例えばＦｅ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｖ、Ｔｉ（Ｗ系化合物のために）、Ｗ（Ｔｉ系金属のために）、Ｍｏ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｃｒ、ＣｏおよびＮｉ；ランタニドおよびアクチニド金属；ハロゲン；（原子番号順に配列されたドミトリー・メンデレーエフ（Ｄｍｉｔｒｉ　Ｍｅｎｄｅｌｅｅｖ）／ロータル・マイヤー（Ｌｏｔｈａｒ　Ｍｅｙｅｒ）型の現代の周期表からの）、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、ＩｎおよびＴｌを含む、第ＩＩＩ族元素；Ｃａ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎを含む、第ＩＶ族元素；第Ｖ族元素、例えばＮ、Ｐ、Ｂｉ；ならびに第ＶＩ族元素、例えばＳおよびＳｅ、をはじめとする１つ以上の元素からドーパントを選択することができる。一部の実施形態では、前記光触媒にＣ、Ｎ、Ｓ、Ｆ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｓｅ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｚｒ、ＣｅおよびＦｅから選択される少なくとも１つの元素をドープすることができる。一部の実施形態では、前記光触媒は、自己ドープ型であることがあり、例えば、$TiO_2$マトリックス中に$Ti^{4+}$の代わりに$Ti^{3+}$があることがある。適切にドープされている光触媒材料の詳細は、米国特許仮出願第６１／５８７，８８９号明細書に提示されており、該参照資料は、その全体が参照により本明細書に援用されている。

【００３３】

一部の実施形態において、前記光触媒材料は、ｎ型ＵＶ光触媒材料、ｎ型可視光光触媒材料、ｐ型ＵＶ光触媒材料および／またはｐ型可視光触媒のうちの１つ以上を含むことが

できる。一部の実施形態において、ｎ型可視バンドギャップ半導体は、場合により、$WO_3$、Ｔｉ（Ｏ，Ｃ，Ｎ）$_2$：Ｓｎ、または$CeO_2$であり得る。一部の実施形態において、ｎ型ＵＶ光触媒材料は、場合により、$CeO_2$、$TiO_2$、$SnO_2$、$SrTiO_3$、$ATaO_3$、$ANbO_3$などであり得る；Ａ＝アルカリ金属イオン（この場合のＡは、Ｃａ、Ｂａおよび／またはＳｒであり得る）。一部の実施形態において、ｐ型可視バンドギャップ半導体は、場合により、ＳｉＣ、$CuMO_2$、Ｍ＝Ａｌ、Ｃｒであり得る。一部の実施形態において、ｐ型ＵＶ光触媒材料は、場合により$ZnIrO_2$、$ZnRhO_2$、ＣｕＯ、ＮｉＯ、$Mn_2O_3$、$Co_3O_4$、および／または$Fe_2O_3$であり得る。

【００３４】

一部の実施形態では、前記光触媒に少なくとも１つの金属を担持させることができる。含浸（Ｌｉｕ，Ｍ．、Ｑｉｕ，Ｘ．、Ｍｉｙａｕｃｈｉ，Ｍ．、およびＨａｓｈｉｍｏｔｏ，Ｋ．、「Ｃｕ（ＩＩ） Ｏｘｉｄｅ Ａｍｏｒｐｈｏｕｓ Ｎａｎｏｃｌｕｓｔｅｒｓ Ｇｒａｆｔｅｄ $Ti^{3+}$ Ｓｅｌｆ－Ｄｏｐｅｄ $TiO_2$：Ａｎ Ｅｆｆｉｃｉｅｎｔ Ｖｉｓｉｂｌｅ Ｌｉｇｈｔ Ｐｈｏｔｏｃａｔａｌｙｓｔ．」、Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ、２０１１年オンライン発表）、光還元（Ａｂｅら、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ、１３０（２５）：７７８０－７７８１、２００８）およびスパッタリングのような合成後方法論（ｐｏｓｔ ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ｍｅｔｈｏｄｏｌｏｇｉｅｓ）によって、担持される元素を供給することができる。好ましい実施形態としては、光触媒への金属の担持を、米国特許出願公開第２００８／０２４１５４２号明細書に記載されているように行うことができ、該参照資料は、その全体が参照により本明細書に援用されている。一部の実施形態において、前記担持される元素は、貴金属元素から選択される。一部の実施形態では、前記担持される元素を少なくとも１つの貴な元素、酸化物および／または水酸化物から選択することができる。一部の実施形態では、前記貴な元素をＡｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、Ｒｕ、Ｒｈ、またはそれらの酸化物および／もしくは水酸化物から選択することができる。一部の実施形態では、前記担持される元素は、遷移金属、それらの酸化物および／または水酸化物から選択される。一部の実施形態では、前記担持される元素は、ＦｅおよびＣｕおよびＮｉ、またはそれらの酸化物および水酸化物から選択される。一部の実施形態では、前記担持される元素を、少なくとも１つの遷移金属および少なくとも１つの貴金属またはそれらのそれぞれの酸化物および水酸化物を含む様々な元素群から選ぶことができる。

【００３５】

助触媒は、光触媒の光触媒特性を向上させる材料を含む。本書類を通して助触媒を一般にＴ－バインダーとも呼ぶことがある。一部の実施形態において、助触媒は、触媒性能を向上させることができる。例えば、助触媒は、触媒反応の速度を少なくとも約１．２、少なくとも約１．５、少なくとも約１．８、少なくとも約２、少なくとも約３、または少なくとも約５、増加させることができる。触媒反応速度の１つの定量方法としては、アセトアルデヒドなどの有機化合物の分解速度の判定を挙げることができる。例えば、アセトアルデヒドの濃度が、光触媒により（ｐｈｏｔｏｃａｔａｌｙｉｃａｌｌｙ）１時間後にその元の値の８０％に減少された、すなわち２０％減少された場合、約２のその触媒反応速度の増加が、結果として、アセトアルデヒドの量を１時間後にその元の値の６０％に減少させる、すなわち４０％減少させる。触媒反応の速度を、所与の時点、例えば、光触媒反応を開始させた後約０．５時間、１時間、１．５時間、２時間、２．５時間、３時間または５時間の時点で、組成に起因するアセトアルデヒドなどの化合物の減少として測定することができる。

【００３６】

一部の助触媒は、光触媒の伝導帯からの電子移動によって還元されることが可能である化合物または半導体であり得る。例えば、助触媒は、光触媒の伝導帯より低いエネルギーを有する伝導帯を有することがあり、または助触媒は、光触媒の伝導帯より低いエネルギーを有する最低非占有分子軌道を有することがある。「より低いエネルギー」および「よ

り高いエネルギー」などの用語を、半導体のバンドまたは分子軌道と別のバンドまたは分子軌道とを比較するために用いるとき、それは、電子がより低いエネルギーのバンドまたは分子軌道に移動されるとエネルギーを喪失すること、および電子がより高いエネルギーの分子軌道のバンドに移動されるとエネルギーを獲得することを意味する。

【００３７】

助触媒である一部の金属酸化物は、$O_2$を還元することが可能であると考えられる。例えば、$CeO_2$は、電子移動によって$O_2$ガスを還元することができると考えられる。そうする場合、$Ce^{3+}$は、電子を$O_2$に移動し、結果として$Ce^{4+}$に転化されると考えられる。光触媒組成物中の光触媒は、電子を$CeO_2$に移動させ、かくして$Ce^{4+}$を$Ce^{3+}$に転化させることができ、その後、その$Ce^{3+}$は$O_2$を還元することができる。$Ce^{3+}$は、$CeO_2$および$O_2$と、スーパーオキシドラジカルイオン（$O_2^{\cdot -}$）とに関わる平衡プロセスの結果として存在することもある。かかる平衡プロセスにおける$O_2$およびスーパーオキシドラジカルイオンは、固体$CeO_2$表面に吸着されることもあり、または大気中に存在することもある。意図的に添加されることもあり、不純物として存在することもある、異なる酸化状態のセリウム化学種との酸化・還元反応の結果として、$Ce^{3+}$が存在することもある。

【００３８】

一部の助触媒は、大気中の$O_2$をスーパーオキシドラジカルイオンに転化させることが可能であり得る。例えば、$CeO_2$は、大気中の酸素をスーパーオキシドラジカルイオンに転化させることが可能である。上で説明した平衡および／または電子移動プロセスの一部は、$CeO_2$のこの特性の一因になり得ると考えられる。かかる転化は、様々な条件下で、例えば、通常の大気中の酸素濃度、例えば約１０％から約３０％、約１５％から約２５％、または約２０％酸素のモル濃度；周囲温度、例えば約０℃から約１０００℃、約０℃から約１００℃、約１０℃から約５０℃、または約２０℃から約３０℃；および圧力、例えば約０．５から約２気圧、約０．８気圧から約１．２気圧、または約１気圧を含む、周囲条件下で起こり得る。かかる転化は、上昇したまたは低下した温度、圧力または酸素濃度下でも起こり得る。$O_2$を還元することまたは大気中の$O_2$をスーパーオキシドラジカルイオンに転化させることが可能であり得る他の材料としては、様々な他の材料、例えば、$Ce_xZr_yO_2$（ここで、ｘ：ｙ＝０．９９～０．０１）、$BaYMn_2O_{5+\delta}$、およびランタニドドープ$CeO_2$（$Ce_xZr_yLa_zO_2$、$Ce_xZr_yPr_zO_2$、および$Ce_xSm_yO_2$を含む）が挙げられる。

【００３９】

一部の助触媒は、光触媒の価電子帯より高いエネルギーの価電子帯または最高占有分子軌道を有することがある。これは、前記助触媒の最高占有分子軌道または価電子帯への前記光触媒の価電子帯における正孔の移動を可能にし得る。その場合、前記助触媒の価電子帯または最高占有分子軌道における正孔は、$H_2O$または$OH^-$を$OH^{\cdot}$に酸化することができる。例えば、$WO_3$を光触媒として選ぶ場合、かかる助触媒の例には、アナターゼ$TiO_2$、$SrTiO_3$、$KTaO_3$、ＳｉＣまたは$KNbO_3$を挙げることができる。

【００４０】

一部の実施形態において、前記助触媒は、無機性であり得る。一部の実施形態において、前記無機助触媒は、バインダーであり得る。一部の実施形態において、前記助触媒は、酸化物、例えば、$CeO_2$、$TiO_2$またはこれらに類するものをはじめとする金属二酸化物であり得る。

【００４１】

一部の実施形態において、前記助触媒は、ＣｕＯ、$MoO_3$、$Mn_2O_3$、$Y_2O_3$、$Gd_2O_3$、$TiO_2$、$SrTiO_3$、$KTaO_3$、ＳｉＣ、$KNbO_3$、$SiO_2$、$SnO_2$、$Al_2O_3$、$ZrO_2$、$Fe_2O_3$、$Fe_3O_4$、ＮｉＯ、$Nb_2O_5$、$In_2O_5$、$Ta_2O_5$、または$CeO_2$を含み得る。一部の実施形態において、前記助触媒は、$In_2O_5$、$Ta_2O_5$、アナターゼ$TiO_2$、ルチル$TiO_2$、アナターゼ$TiO_2$とルチル$TiO_2$の組み合わせ、または$CeO_2$を含む。一部の実施形態において、前記

助触媒は、$TiO_2$を含む。一部の実施形態において、前記助触媒は、アナターゼ$TiO_2$を含む。一部の実施形態において、前記助触媒は、$Cr_2O_3$、$CeO_2$、$Al_2O_3$、および$SiO_2$を含まない。一部の実施形態において、前記助触媒は、$Cr_2O_3$を含まない。一部の実施形態において、前記助触媒は、$CeO_2$を含まない。一部の実施形態において、前記助触媒は、$Al_2O_3$を含まない。一部の実施形態において、前記助触媒は、$SiO_2$を含まない。

【００４２】

一部の実施形態において、前記助触媒は、$Re_rE_tO_s$、$Re_rE_tO$、または$Re_rE_tO_2$であり得、この場合、Ｒｅは、希土類元素であり、Ｅは、元素または元素の組み合わせであり、およびＯは、酸素であり；ならびにｒは、１から２、例えば約１から約１．５、または約１．５から約２であり；ｓは、２から３、例えば約１または約２であり；およびｔは、０から３、例えば約０．０１から約１、約１から約２、または約２から約３である。一部の実施形態において、前記助触媒は、$Re_rO_s$であり、ここでのＲｅは、希土類金属であり得、およびｒは、１以上かつ２以下であり得、または１と２の間であり得、およびｓは、２以上かつ３以下であり得、または２と３の間であり得る。適する希土類元素の例としては、スカンジウム、イットリウムならびにランタニドおよびアクチニド系列元素が挙げられる。ランタニド元素は、原子番号５７から７１を有する元素を含む。アクチニド元素は、原子番号８９から１０３を有する元素を含む。一部の実施形態において、前記助触媒は、$Ce_xZr_yO_2$（この場合、ｙ／ｘ比＝０．００１～０．９９９）であり得る。一部の実施形態において、前記光触媒は、セリウム、例えば、酸化セリウムを含むことがあり、この酸化セリウムには、＋１、＋２、＋３、＋４、＋５もしくは＋６の酸化状態もしくは形式電荷、または約＋１から約＋６、約＋２から約＋４、約＋１から約＋２、もしくは約＋４から約＋６の平均酸化状態もしくは形式電荷を有する酸化セリウムが含まれる。一部の実施形態において、前記助触媒は、$CeO_a$（$a \leqq 2$）であり得る。一部の実施形態において、前記助触媒は、ＣｅＯであり得る。一部の実施形態において、前記助触媒は、酸化セリウム（$CeO_2$）であり得る。

【００４３】

一部の実施形態において、前記助触媒は、Ｓｎが、例えば、助触媒の全モル数に基づき約１モル％から約５０モル％、約５モル％から約１５モル％、または約１０モル％のＳｎが、ドープされた$CeO_2$である。

【００４４】

一部の実施形態において、前記光触媒は、$WO_3$であり得、および前記助触媒は、$CeO_a$（$a \leqq 2$）であり得る。

【００４５】

一部の実施形態において、前記助触媒は、ケギン（Ｋｅｇｇｉｎ）単位、例えば、リンモリブデン酸アンモニウム（$(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$）、１２－リンタングステン酸、ケイタングステン酸およびリンモリブデン酸であることがある。ケギン単位の総合安定性は、アニオン状態の金属の容易な還元を可能にする。溶媒、溶液の酸性度およびα－ケギンアニオンの電荷に依存して、それは一または多電子段階で可逆的に還元され得る。

【００４６】

一部の実施形態では、前記光触媒層を本明細書に記載する材料で形成することができる。

【００４７】

理論により限定されることを望まないが、本発明者らは、酸化タングステンと併用での$CeO_2$は、これらの材料の相対バンド位置のため、有用であるだろうと考える。さらに、$CeO_2$の屈折率が酸化タングステンと実質的に同じ、約９０％から約１１０％、であることは、注目に値する。別の実施形態では、約９５％から約１０５％である。一部の実施形態では、前記光触媒組成物の高い透明度により、約５０％、６０％、６５％および／または７０％より高い透明度の組成物／層／要素を得ることができる。屈折率整合による

低い散乱損失は、透明組成物に直接寄与する。

【００４８】

光触媒の助触媒に対するいずれの有用な比を用いてもよい。一部の実施形態において、光触媒組成物は、約１：５から約５：１、約１：３から約３：１、約１：２から約２：１または約１：１のモル比（光触媒：助触媒）を有し得る。

【００４９】

一部の実施形態において、組成物は、酸化タングステンおよび希土類酸化物を約０．５：１から２：１または約１：１（酸化タングステン：希土類酸化物）のモル比で含有することができる。一部の実施形態において、前記希土類酸化物は、酸化セリウム（$CeO_2$）である。一部の実施形態において、前記光触媒組成物は、約１：５から約５：１、約１：３から約３：１、約１：２から約２：１、または約１：１のモル比（$WO_3$：$CeO_2$）を有する、$WO_3$と$CeO_2$を含み得る。

【００５０】

図１は、本明細書に記載する要素の一部の実施形態の構造の模式図である。透明光触媒組成物１００は、光触媒材料１０２および助触媒１０４で構成される。光波１０６は、透明光触媒組成物１００の外部の光源１０８から透明光触媒組成物１００を通り抜ける方向に放射される。一部の実施形態では、光触媒要素であって、上述の透明光触媒組成物１００を含有するものである要素を提供する。一部の実施形態において、前記要素は、層であり得る。一部の実施形態において、前記要素は、基板の上に堆積されるコーティングであり得る。

【００５１】

一部の実施形態において、前記光源１０８は、光ルミネセンス（リン光もしくは蛍光）、白熱、エレクトロ－またはケモ－またはソノ－またはメカノ－または熱－ルミネセンス材料のうちの少なくとも１つを含む、透明光触媒組成物１００であり得る。リン光材料としては、ＺｎＳおよびケイ酸アルミニウムを挙げることができ、これに対して蛍光材料としては、蛍光体、例えば、ＹＡＧ－Ｃｅ、$Y_2O_3$－Ｅｕ、様々な有機色素などを挙げることができる。白熱材料としては、炭素、タングステンを挙げることができ、その一方で、エレクトロルミネセンス材料としては、ＺｎＳ、ＩｎＰ、ＧａＮなどを挙げることができる。任意の他の種類の光発生メカニズム、例えば、太陽光、蛍光灯、白熱灯、発光ダイオード（ｌｉｇｈｔ－ｅｍｉｔｔｉｎｇ　ｄｉｏｄｅ：ＬＥＤ）系照明、ナトリウム灯、ハロゲン灯、水銀灯、貴ガス放電および火炎が、光触媒反応を開始させるためのエネルギーの供給に十分であることは、当業者には明らかであろう。

【００５２】

図２は、本明細書に記載する要素の一部の実施形態のシステム２００の模式図である。一部の実施形態では、透明光触媒要素２０２であって、基板２０４と透明光触媒組成物１００とを含み、該組成物が、基板２０４と少なくとも一部は接触している、少なくとも１つの光触媒材料１０２および助触媒１０４を含むものである要素を提供する。一部の実施形態では、透明光触媒組成物１００の少なくとも一部分が基板２０４の表面２０６またはその一部分と接触するように、透明光触媒組成物１００を基板２０４に適用するまたは基板２０４上に堆積させることができる。一部の実施形態において、光触媒材料１０２および助触媒１０４は、互いの約０．７５、約０．５０、約０．２０または約０．０５以内の屈折率を有することができる。例えば、１つの実施形態において、前記少なくとも１つの光触媒材料１０２が$WO_3$であり得、助触媒１０４が$CeO_2$であり得る場合、それぞれの屈折率は、２．２０および２．３６である。

【００５３】

一部の実施形態では、前記光触媒組成物が、光および分解すべき物質と接触することができるように、前記光触媒組成物を基板にコーティングする。

【００５４】

前記基板上に堆積させることにより、前記光触媒組成物は、その基板への堆積前に形成された、別々に形成された層であることができる。もう１つの実施形態では、光触媒組成

物１００を、例えば、蒸着、例えば化学蒸着（ＣＶＤ）または物理蒸着（ＰＶＤ）のいずれか；ラミネーション、押圧、ロール塗り、浸漬、溶融、貼り合わせ、ゾルーゲル堆積、スピンコーティング；ディップコーティング；バーコーティング；スロットコーティング；刷毛塗りコーティング、スパッタリング；熱溶射（火炎溶射、プラズマ溶射（ＤＣもしくはＲＦ）を含む）；高速酸素燃料溶射（ＨＶＯＦ）、原子層堆積（ＡＬＤ）；コールドスプレー法、またはエアロゾル堆積によって、前記基板の表面に形成することができる。もう１つの実施形態では、前記光触媒組成物を前記基板の表面に組み込む、例えば、前記表面の中に部分的に埋め込むことができる。

【００５５】

一部の実施形態において、前記光触媒組成物は、基板２０４を実質的に被覆する。一部の実施形態において、前記光触媒組成物は、基板表面２０６の少なくとも約７５％、少なくとも約８５％、または少なくとも約９５％と接触する、またはそれを被覆する。

【００５６】

より大きい表面積は、より高い光触媒活性と言い換えることができる。１つの実施形態において、前記光触媒のブルナウアー（Ｂｒｕｎｎｅｒ）－エメット（Ｅｍｍｅｔｔ）－テラー（Ｔｅｌｌｅｒ）ＢＥＴ比表面積は、０．１～５００$m^2$／ｇの間である。もう１つの実施形態において、前記光触媒のＢＥＴ比表面積は、１０～５０$m^2$／ｇである。

【００５７】

もう１つの実施形態では、酸化タングステンの希土類酸化物に対する上述の組成を有する光触媒層を提供する。

【００５８】

もう１つの実施形態には、光触媒組成物の製造方法であって、光触媒と$CeO_2$と分散媒とを含有する分散液を作る工程（ここで、それぞれの光触媒および$CeO_2$の屈折率は、互いの少なくとも０．７５以内であり、前記光触媒の$CeO_2$に対するモル比は、１～９９モル％光触媒および９９～１モル％$CeO_2$の間であり；前記分散液は、約２～５０重量％固形物を有する）と；前記分散液を基板に塗布する工程と；前記分散液および前記基板を、前記分散液から実質的にすべての前記分散媒を蒸発させるために十分な温度および時間長で加熱する工程とを含む方法がある。一部の実施形態では、前記分散液を、前記基板を全部もしくは一部被覆するように塗布するか、前記基板の表面にコーティングまたは表面層を作るように塗布する。

【００５９】

もう１つの実施形態には、光触媒組成物の製造方法であって、可視光光触媒および$CeO_2$の水性分散液を混合する工程（前記光触媒の$CeO_2$に対する比は、４０～６０モル％光触媒および６０～４０モル％$CeO_2$である）と；約１０～３０重量％固形物の分散液を獲得するために十分な分散媒、例えば水、を添加する工程と；前記分散液を基板に塗布する工程と；前記基板を、前記分散液および前記基板から実質的にすべての水を蒸発させるために十分な温度および時間長で加熱する工程とを含む方法がある。一部の実施形態において、前記$CeO_2$は、ゾルであり得る。一部の実施形態では、前記光触媒材料を前記$CeO_2$ゾルに添加する。一部の実施形態では、前記$CeO_2$を光触媒分散液に添加する。一部の実施形態では、前記光触媒分散液と$CeO_2$ゾルまたは分散液の両方を別々に調製し、その後、互いに混合して分散液を作る。

【００６０】

もう１つの実施形態において、前記光触媒の$CeO_2$に対する比は、約２：３から約３：２、例えば、４０～６０モル％光触媒および６０～４０モル％$CeO_2$の間であり得る。もう１つの実施形態において、前記光触媒の$CeO_2$に対する比は、約１：１［５０モル％対５０モル％］である。一部の実施形態において、前記$CeO_2$は、ゾルである。

【００６１】

もう１つの実施形態において、添加する分散媒、例えば水、の量は、約２～５０重量％、約１０～３０重量％、約１５～２５重量％固形物の分散液を獲得するために十分なものである。もう１つの実施形態において、添加する分散媒、例えば水、の量は、約２０重量

％固形物の分散液を獲得するために十分なものである。

【００６２】

もう１つの実施形態では、前記混合物被覆基板を、前記分散媒を実質的に除去するために十分な温度および／または十分な時間長で加熱する。一部の実施形態では、前記分散媒の少なくとも９０％、少なくとも９５％、少なくとも９９％を除去する。もう１つの実施形態では、前記分散液被覆基板をほぼ室温と５００℃の間の温度で加熱する。もう１つの実施形態では、前記分散液被覆基板を約９０℃と約１５０℃の間の温度に加熱する。もう１つの実施形態では、前記分散液被覆基板を約１２０℃の温度に加熱する。理論により限定されることを望まないが、前記温度を５００℃未満で保持することで、例えば、光触媒材料相のより活性の低い相へ（高活性アナターゼ$TiO_2$から、より活性の低いルチルへ）の変化、ドーパント拡散、ドーパント不活性化、担持材料分解または凝集（全活性表面積の低減）に起因する、前記光触媒材料の熱不活性化の可能性を低下させることができると考えられる。

【００６３】

もう１つの実施形態では、前記分散液被覆基板を約１０秒と約２時間の間の時間、加熱する。もう１つの実施形態では、前記混合物被覆基板を、約１時間の時間、加熱する。

【００６４】

本明細書に記載する分散液を事実上、任意の基板に適用することができる。前記分散液の基板への他の適用方法としては、基板への前記分散液のスロット／ディップ／スピンコーティング、刷毛塗り、ロール塗り、浸漬、溶融、貼り合わせまたはスプレーを挙げることができる。適当な噴射剤を使用して分散液を基板にスプレーすることができる。

【００６５】

一部の実施形態において、前記基板は、光を透過することが可能である必要はない。例えば、前記基板は、分散液を直接適用することができる一般的な工業用または家庭用表面であってよい。基板としては、ガラス（例えば、窓）、壁（例えば、乾式壁）、石（例えば、花崗岩カウンタートップ）、石造物（例えば、レンガ壁）、金属（例えば、ステンレス鋼）、木材、プラスチック、他の高分子表面、セラミック、およびこれらに類するものを挙げることができる。かかる実施形態における分散液を、塗料として、テープに塗布されている、壁紙に塗布されている、ドレープに塗布されている、ランプのかさに塗布されている、電燈カバーに塗布されている、テーブルまたはカウンター表面カバーに塗布されている液状接着剤として、およびこれらに類するものとして配合することができる。

【００６６】

光触媒組成物は、有機化合物、例えば、アルデヒド（アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどを含む）；炭化水素、例えば、アルカン（メタン、エタン、プロパン、ブタンなどを含む）；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンなど；原油、またはその留分；色素、例えば、アントシアニン、メチレンブルー、塩基性青４１；揮発性有機化合物、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ホルムアルデヒド、酢酸エチル、キシレンなど；$NO_x$、例えば、NO、$NO_2$、$N_2O$、HONO；$SO_x$、例えば、$SO_2$、$SO_3$、など；CO、$O_3$；など、小有機分子、例えば、カフェイン、ジクロフェナク、イブプロフェン、ゲオスミン、フルメキンなど、細菌、例えば、大腸菌、黄色ブドウ球菌、アシネトバクター（Ａｃｉｎｅｔｏｂａｃｔｏｒ）、緑膿菌など、ウイルス、例えば、ＭＳ２、インフルエンザ、ノロウイルスなど、細菌胞子、例えば、クロストリジウム・ディフィシル、原生動物、例えば、ジアルジア属など、および真菌、例えば、カンジダ属などを光触媒分解することが可能であり得る。光触媒分解は、固相で起こることもあり、液相で起こることもあり、または気相で起こることもある。

【００６７】

光触媒組成物の光触媒能力を試験するために、アセトアルデヒドの気相分解を用いた。光触媒試料を水に、またはメタノールもしくはエタノールをはじめとする他の溶媒に分散

させる。バインダーをこの分散液に、１０～５０％固形分を有する最終分散液を生成するように、添加してもよい。超音波プローブを使用して、その分散試料を均質化することができる。その後、その分散液を基板に塗布することができる。その後、その基板と塗布分散液の組み合わせを約１２０℃に加熱し、それによってその分散剤の実質的にすべてを蒸発させることができる。その後、無垢な光触媒表面を生成するために、それを約１時間、強力なＵＶ照明に付すことができる。

【００６８】

この光触媒組成物／基板をテドラーバッグ（５Ｌ）に入れることができ、その後、圧縮空気源から約３Ｌの空気をそのバッグに充満させることができる。その後、高感度水素炎イオン化検出器を装備した校正済みガスクロマトグラフ（ＧＣ－ＦＩＤ）を使用して測定して約８０ｐｐｍの最終アセトアルデヒド濃度を達成するように、校正グレードの源からのアセトアルデヒドを添加することができる。

【００６９】

このガスバッグ試料を暗所で約１時間平衡させることができ、ガスクロマトグラフィーおよび水素炎イオン化検出（ｇａｓ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ　ａｎｄ　ｆｌａｍｅ　ｉｏｎｉｚａｔｉｏｎ　ｄｅｔｅｃｔｉｏｎ：ＧＣ－ＦＩＤ）を用いて、アセトアルデヒドの安定濃度を確認することができる。その後、露光面で２００ｍＷ／ｃｍ$^2$の照度を有する単色青色発光ダイオードアレイ（４５５ｎｍ）を使用して、そのバッグを照射することができる。自動システムを使用してそのバッグからガス試料を回収し、ＧＣ－ＦＩＤを用いて分析することができる。アセトアルデヒドの濃度の経時的変動を、そのクロマトグラムの対応するピーク下面積から決定することができる。他の適するガス検知機構、例えば、Ｇａｓｔｅｃガス検知管を、前記バッグ内のアセトアルデヒド濃度の判定に使用してもよい。

【００７０】

ガス分解率（％）を式［（Ｘ－Ｙ）／Ｘ・１００］に基づいて計算した値として設定することができ、この式中のＸは、光照射前のガス濃度を表し、およびＹは、そのガス濃度を測定したときのガス濃度を表す。

【００７１】

１つの実施形態において、所望の光触媒活性レベルによって与えられるアセトアルデヒド分解率は、上述の照明を用いて約１時間に少なくとも約１０％である。好ましい実施形態において、前記分解率は、約１時間に少なくとも約３０％である。より好ましい実施形態において、前記率は、約１時間に５０％である。もう１つの実施形態において、前記分解率は、約１時間に少なくとも約８０％である。

【００７２】

１つの実施形態において、光触媒材料は、光触媒粉末を含有し、この実施形態によると、この粉末の含有量は、０．１モル％以上かつ９９モル％以下の範囲内に入る。もう１つの実施形態において、光触媒コーティング材料は、光触媒材料を含有し、この実施形態によると、この材料の含有量は、１モル％以上かつ９０モル％以下の範囲内に入る。

【００７３】

本明細書に記載する光触媒材料、組成物および分散液を、消毒剤、臭気除去剤、汚染物質除去剤、セルフクリーナー、抗微生物剤およびこれらに類するものとして使用することができる。前記材料、組成物および分散液を使用して、空気、液体、微生物および／または固形物質と相互作用させることができる。１つの実施形態では、それらを使用して、空気、例えば、密閉された環境における空気、例えば航空機胴体の中の空気、またはより汚染された環境、例えば自動車ガレージの中の空気をクリーニングすることができる。他の実施形態では、抗微生物特性のために、例えば、給食施設または食品生産施設または病院または診療所などの消毒を必要とする表面をコーティングするために、それらを使用することができる。

【００７４】

一部の実施形態では、汚染された空気を光および本明細書に記載の光触媒材料、組成物

または分散液に曝露し、それによって汚染物質を空気から除去する方法を用いる。

【００７５】

一部の実施形態において、光および光触媒材料、組成物または分散液は、前記空気の汚染の約５０％、約６０％、約７０％、約８０％、約９０％、約９５％以上を除去することができる。

【００７６】

もう一つの実施形態では、汚染された水を光および本明細書に記載の光触媒材料、組成物または分散液に曝露し、それによって水中の汚染物質の量を低減させる方法を用いる。

【００７７】

一部の実施形態において、光および光触媒材料、組成物または分散液は、前記水から汚染の約５０％、約６０％、約７０％、約８０％、約９０％、約９５％以上を除去することができる。

【００７８】

他の実施形態では、生物学的汚染物質を光および本明細書に記載の光触媒材料、組成物または分散液に曝露し、それによってその生物材料を消毒する方法を用いる。一部の実施形態において、生物材料としては、食品を挙げることができる。

【００７９】

一部の実施形態において、光および光触媒材料、組成物または分散液は、空気中の前記生物材料からの汚染の約５０％、約６０％、約７０％、約８０％、約９０％、約９５％以上を除去することができる。

【００８０】

以下は、本明細書において特に企図される実施形態のリストである。

実施形態１．光触媒と助触媒とを含有する光触媒組成物。

実施形態２．前記助触媒が、前記光触媒の触媒性能を、アセトアルデヒドの光触媒的分解率によって測定して少なくとも約２向上させる、実施形態１の光触媒組成物。

実施形態３．前記光触媒および前記助触媒が、互いの約０．７５以内である屈折率を有する、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。

実施形態４．前記光触媒が、約１．５ｅＶから約３．５ｅＶのバンドギャップを有する、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。

実施形態５．前記光触媒が、$WO_3$、$TiO_2$、または$Ti(O,C,N)_2$：Ｓｎを含む、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。

実施形態６．前記助触媒が、前記光触媒の伝導帯からの電子移動によって還元されることが可能な金属酸化物である、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。

実施形態７．前記助触媒が、電子移動によって$O_2$を還元することが可能な金属酸化物である、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。

実施形態８．前記助触媒が、大気中の$O_2$をスーパーオキシドラジカルイオンに転化させることが可能である、実施形態７の光触媒組成物。

実施形態９．前記助触媒が、大気中の$O_2$を周囲条件下でスーパーオキシドラジカルイオンに転化させることが可能である、実施形態８の光触媒組成物。

実施形態１０．前記助触媒が、アナターゼ$TiO_2$、$SrTiO_3$、$KTaO_3$、または$KNbO_3$を含む、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。

実施形態１１．前記助触媒が、$In_2O_5$、$Ta_2O_5$、アナターゼ$TiO_2$、ルチル$TiO_2$、アナターゼ$TiO_2$とルチル$TiO_2$の組み合わせ、または$CeO_2$を含む、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。

実施形態１２．前記助触媒が、金属二酸化物である、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。

実施形態１３．前記助触媒が、$CeO_2$である、実施形態１２の光触媒組成物。

実施形態１４．　前記$CeO_2$にＳｎがドープされている、実施形態１２の光触媒組成物。

実施形態１５．前記Ｓｎが、前記助触媒の約１モル％から約２０モル％である、実施形

態１４の光触媒組成物。
実施形態１６．前記助触媒が、$TiO_2$である、実施形態１２の光触媒組成物。
実施形態１７．前記助触媒が、前記光触媒の価電子帯より高い価電子帯または最高占有分子軌道を有する、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態１８．前記光触媒が、正孔を該光触媒に移動させることが可能である、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態１９．少なくとも約０．０１モル％の光触媒、かつ１００モル％未満の光触媒を含有する、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態２０．前記光触媒が、酸化物半導体である、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態２１．前記光触媒が、チタン（Ｔｉ）を含有する、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態２２．前記光触媒が、タングステン（Ｗ）を含有する、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態２３．前記光触媒に少なくとも１つの天然に存在する元素がドープされている、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態２４．前記光触媒に遷移金属、遷移金属酸化物または遷移金属水酸化物が担持されている、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態２５．前記遷移金属が、Ｃｕ、ＦｅまたはＮｉである、実施形態２４の光触媒組成物。
実施形態２６．前記遷移金属酸化物が、Ｃｕ、ＦｅまたはＮｉを含有する、実施形態２４の光触媒組成物。
実施形態２７．前記遷移金属水酸化物が、Ｃｕ、ＦｅまたはＮｉを含有する、実施形態２４の光触媒組成物。
実施形態２８．前記光触媒に貴金属、貴金属酸化物または貴金属水酸化物が担持されている、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態２９．前記貴金属が、Ａｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、ＲｕまたはＲｈである、実施形態２８の光触媒組成物。
実施形態３０．前記貴金属酸化物が、Ａｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、ＲｕまたはＲｈを含有する、実施形態２８の光触媒組成物。
実施形態３１．前記貴金属水酸化物が、Ａｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、ＲｕまたはＲｈを含有する、実施形態２８の光触媒組成物。
実施形態３２．前記助触媒が、無機のものである、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態３３．前記無機助触媒が、バインダーを含む、実施形態３２の光触媒組成物。
実施形態３４．前記助触媒が、$SiO_2$、$SnO_2$、$Al_2O_3$、$ZrO_2$、$Fe_2O_3$、$Fe_3O_4$、ＮｉＯ、または$Nb_2O_5$である、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態３５．前記助触媒が、$Re_rE_tO_s$（この場合、Ｒｅは希土類金属であり、および$1 \leqq r \leqq 2$、$2 \leqq s \leqq 3$、Ｅは元素であり、および$0 \leqq t \leqq 3$）を含む、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態３６．前記助触媒が、$Ce_xZr_yO_2$（この場合、ｙ／ｘ比＝０．００１から０．９９９）をさらに含む、実施形態３５の光触媒組成物。
実施形態３７．前記助触媒が、$Re_rO_s$（この場合、Ｒｅは希土類金属であり、および$1 \leqq r \leqq 2$、$1 \leqq s \leqq 2$）を含む、実施形態３５の光触媒組成物。
実施形態３８．前記助触媒が、セリウムを含有する、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態３９．前記助触媒が、酸化セリウムを含む、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態４０．前記光触媒が、$WO_3$を含み、および前記助触媒が、$CeO_x$（$x \leqq 2$

．０）を含む、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態４１．前記組成物が、アセトアルデヒドを光触媒分解することが可能である、前記いずれかの実施形態の光触媒組成物。
実施形態４２．実施形態１～４１のいずれかの前記光触媒組成物を含有する光触媒層。
実施形態４３．基板をさらに含有する光触媒層であって、前記光触媒組成物の少なくとも一部分がその基板表面と接触している、実施形態４２の光触媒層。
実施形態４４．光触媒層の製造方法であって、実施形態１～４１のいずれかの組成物を形成する工程；および前記組成物を基板に適用する工程を含む方法。
実施形態４５．光触媒層の製造方法であって、
光触媒と$CeO_2$と分散媒とを含有する分散液を作る工程（ここで、
それぞれの光触媒および$CeO_2$の屈折率は、互いの少なくとも０．７５以内であり、前記光触媒の$CeO_2$に対するモル比は、１～９９モル％光触媒および９９～１モル％$CeO_2$の間であり；
前記分散液は、約２～５０重量％固形物を有する）と；
前記分散液を基板に塗布する工程と；
前記分散液および前記基板を、前記分散液から実質的にすべての前記分散媒を蒸発させるために十分な温度および時間長で加熱する工程と
を含む方法。
実施形態４６．光触媒の$CeO_2$に対する前記モル比が、約１：１［５０％対５０％］である、実施形態４５の方法。
実施形態４７．光触媒の$CeO_2$に対する前記モル比が、約４：１［８０％対２０％］である、実施形態４５の方法。
実施形態４８．添加される分散媒の量が、約２０重量％固形物の分散液を獲得するために十分なものである、実施形態４５の方法。
実施形態４９．前記基板が、室温と５００℃の間の温度で加熱される、実施形態４５の方法。
実施形態５０．前記基板が、１０秒と２時間の間の時間、加熱される、実施形態４５の方法。
実施形態５１．空気または水の浄化方法であって、前記空気または水を実施形態１～４１のいずれかの光触媒組成物の存在下で光に曝露する工程を含む方法。
実施形態５２．前記光触媒組成物が、前記空気または水中の汚染の約５０％より多くを除去する、実施形態５１の方法。
実施形態５３．汚染物質の除去方法であって、前記汚染物質を含有する材料を実施形態１～４１のいずれかの光触媒組成物の存在下で光に曝露する工程を含む方法。
実施形態５４．実施形態１～４１のいずれかの光触媒組成物の存在下で前記空気または水を光に曝露する工程を含む消毒方法。
実施形態５５．空気または水からの臭気除去方法であって、前記空気または水を実施形態１～４１のいずれかの光触媒組成物の存在下で光に曝露する工程を含む方法。
実施形態５６．実施形態１～４１のいずれかの光触媒組成物を含有するセルフクリーニング材料。
実施形態５７．前記光触媒組成物が、ガラス、壁板、石、石造物、金属、木材、プラスチック、他の高分子表面、コンクリート、繊維、布地、糸またはセラミックに適用される、実施形態５１～５５のいずれかの方法。
実施形態５８．前記光触媒組成物が、蒸着、例えば、化学蒸着（ＣＶＤ）もしくは物理蒸着（ＰＶＤ）；ラミネーション；押圧；ロール塗り；浸漬；溶融；貼り合わせ；ゾルーゲル堆積；スピンコーティング；ディップコーティング；バーコーティング；スロットコーティング；刷毛塗りコーティング；スパッタリング；熱溶射、例えば、火炎溶射、プラズマ溶射（ＤＣもしくはＲＦ）；高速酸素燃料溶射（ＨＶＯＦ）；原子層堆積；コールドスプレー法；またはエアロゾル堆積によって適用される、実施形態５７の方法。
試料調製

【００８１】
別段の指示がない限り、すべての材料をさらに精製せずに使用した。別段の指示がない限り、すべての材料をＳｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ（米国ミズーリ州セントルイス）から購入した。
（実施例１）
【００８２】
$WO_3$光触媒（２００ｍｇ）を、本開示の中で前に説明した方法に従って調製して、水に添加した。次に、その得られた分散液を７４０ｍｇの$CeO_2$ゾル（日産化学工業株式会社（Ｎｉｓｓａｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）ＮａｎｏＵｓｅ　ＣＥ－２０Ｂ）に添加した。$CeO_2$と$WO_3$のモル比を１：１（５０モル％対５０モル％）であるように選択した。その後、十分な量のＲＯ（逆浸透処理）水（８００ｍｇ）をその得られた分散液に添加して、水中で約２０重量％固形物であるコーティング溶液を作製した。超音波ホモジナイザーを使用して、その得られた分散液を均質化した。その調製の結果として生じたものをガラス基板（５０ｍｍ×７５ｍｍ）に、スピンコーター（１２００ｒｐｍ／４０秒）を使用することによってコーティングした。そのコーティングされた基板を約２分間、約１２０℃で加熱した。その結果として得たコーティングされた基板は、透明（約５５５ｎｍで約８６％）であった。１時間の青色発光ダイオード（ＬＥＤ）（４５５ｎｍ、２００ｍＷ／$cm^2$）照射後、アセトアルデヒド分解率をモニターすることにより、光触媒活性を約８１％と判定した。
（実施例２）
【００８３】
$SiO_2$ゾル（日産化学工業株式会社ＳＮＯＷＴＥＸ　Ｏ、２５８ｍｇ）を$CeO_2$ゾルの代わりに添加したことを除き、実施例１と同様の手法でコーティングされた基板２を作製した。その結果として得たコーティングされた基板は、透明（約５５５ｎｍで９０％）であった。実施例１と同様の条件下での照射後、アセトアルデヒド分解率によって判定して、光触媒活性は約５０％であった。
（実施例３）
【００８４】
$SiO_2$ゾル（日産化学工業株式会社ＳＮＯＷＴＥＸ　２０Ｌ、２５８ｍｇ）を$CeO_2$ゾルの代わりに添加したことを除き、実施例１と同様の手法でコーティングされた基板３を作製した。その結果として得られた基板は、透明（５５５ｎｍで９１％）であった。実施例１と同様の条件下での照射後、アセトアルデヒド分解率によって判定して、光触媒活性は約６７％であった。
（比較例１）
【００８５】
シリコーン樹脂（信越化学工業株式会社（Ｓｈｉｎ－Ｅｔｓｕ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）、ＳＣＲ－１０１２）を$CeO_2$ゾルの代わりに添加したことを除き、実施例１と同様の手法で比較例１を作製した。$WO_3$の比率は、シリコーン樹脂中約２０重量％であった。調製した溶液をガラス基板（５０ｍｍ×７５ｍｍ）にドクターブレードによってコーティングした。硬化のための１２０℃加熱の後、得られた基板は、半透明であった。その結果として得た基板は、５５５ｎｍで約７５％の透明度を呈示した。実施例１と同様の条件下での照射後、アセトアルデヒド分解率によって判定して、光触媒活性は、約１％であった。
（比較例２）
【００８６】
ポリ（メチルメタクリレート）（ＰＭＭＡ）をアセトンに分散させたことを除き、実施例１と同様の手法で比較例２を作製した。$WO_3$の比率は、ＰＭＭＡ中約２０重量％であり、水を添加しなかった。調製した溶液をガラス基板（５０ｍｍ×７５ｍｍ）にドクターブレードによってコーティングした。硬化のための１２０℃加熱の後、得られた基板は、半透明であった。その結果として得た基板は、５５５ｎｍで約７８％の透明度を呈示した。実施例１と同様の条件下での照射後、アセトアルデヒド分解率は、０．５％であった。

（比較例３）
【００８７】
$WO_3$（０．８ｇ）を$Al_2O_3$ゾル（日産化学工業株式会社Ａｌｕｍｉｎａ－ｓｏｌ２００、５ｇ）に添加した。$Al_2O_3$と$WO_3$のモル比を重量で１：１になるように選択した。その後、ＲＯ水（５．８ｇ）を添加して、水中で１４重量％固形物であるコーティング溶液を作製した。その調製した溶液をガラス基板（５０ｍｍ×７５ｍｍ）にスピンコーター（１２００ｒｐｍ／４０秒）によってコーティングした。液体を蒸発させるための約１２０℃での加熱後、得られた基板は、半透明であった。その結果として得た基板は、透明（５５５ｎｍで９１％）であった。実施例１と同様の条件下での照射後、アセトアルデヒド分解率は、約０％であった。

（実施例４）
【００８８】
３０ｍＬの５ｍＭタングステン酸（$WO_3$・$H_2O$）および３０ｍＬのＨＦ２％溶液（例えば、$WO_3$前駆体）を４０ｍＬのホウ酸（$H_3BO_3$）に添加した。結果として生じた溶液に２枚の７５ｍｍ×２５ｍｍシリコンウェーハを浸漬し、約６時間、約３０℃で撹拌した。その積層された基板をその溶液から取り出し、約４００℃で約１時間アニールし、その結果、コーティングされたスライドガラス（実施例４）を得た。コーティング溶液は、$CeO_2$と$WO_3$の約１：１（５０モル％対５０モル％）のモル比を達成するために十分な$CeO_2$ゾル（日産化学工業株式会社ＮａｎｏＵｓｅ　ＣＥ－２０Ｂ）を用いて調製した。その後、実施例１に関して説明したのと同様の手法で$CeO_2$コーティング溶液を用いて、上で論じたように実施例４の基板をスピンコーティングすることにより実施例４ａを作製した。
【００８９】
上の実施例４および４ａに従って調製した、スピンコーティングされたスライドガラスを、Ｘｅランプ（ランプ電力出力約３００Ｗ）によるフルスペクトル照射下、約１時間、ホットプレートにより約１２０℃で加熱した。その後、各スライドを真空下で別々の５Ｌテドラーバッグ内に密封し、その後、約３Ｌの周囲空気および約８０ｍＬの３５００ｐｐｍのアセトアルデヒドを注入した。各バッグを約２分間、手で軽くマッサージし、その後、暗所に約１５分間置いた。ガスクロマトグラフィー－水素炎イオン化検出器（ＧＣ－ＦＩＤ）によってアセトアルデヒド濃度を８０±２ｐｐｍであると推定した。試料が入っている各テドラーバッグを暗所に戻して約１時間置いた。そのスライド／テドラーバッグを５０ｍＷ／$cm^2$の光度を有する４５５ｎｍの青色ＬＥＤアレイに曝露した。ＧＣ－ＦＩＤの自動注入口により３０分ごとに試料を採集し、残存アセトアルデヒドの量をそれ以後３０分間隔で推定した。図３は、Ｔ－バインダー性能データを図示するグラフである。このグラフは、一般に、Ｔ－バインダーを$WO_3$と併用したとき単なる$WO_3$と比較して性能が向上されることを示す。
（実施例５～７）
【００９０】
５ｇの$WO_3$（Ｇｌｏｂａｌ　Ｔｕｎｇｓｔｅｎ　＆　Ｐｏｗｅｒ、米国ペンシルバニア州トワンダ［ＧＴＰ］）を、直径約３ｍｍの$ZrO_2$ボール約５０ｇが入っている高純度アルミナボールミルジャーに添加し、ボールミル（ＳＦＭ－１モデルＤｅｓｋｔｏｐ　Ｐｌａｎｅｔａｒｙ　Ｂａｌｌ　Ｍｉｌｌｅｒ（ＭＴＩ　Ｃｏｒｐ．所在））により２５ｍＬメタノール中で約４時間粉砕して、より小さい粒径を有する粉砕$WO_3$（ＧＴＰ）を得た。米国特許第８，００３，５６３号明細書（該参照資料は、その全体が参照により本明細書に援用されている）に記載されているものと同様の手法でプラズマ－$WO_3$を作製した。
【００９１】
$CeO_2$を各々伴うおよび伴わない、$WO_3$（ＧＴＰ）（実施例５：伴う、実施例５ａ：伴う／伴わない）、粉砕$WO_3$（ＧＴＰ）（実施例６：伴う、実施例６ａ：伴う／伴わない）およびプラズマ－$WO_3$（実施例７：伴う、実施例７ａ：伴う／伴わない）の各々

２００ｍｇを、ＬＰＤ－$WO_3$の代わりに、ガラス基板にスピンコーティングしたことを除き、実施例４に関して説明したのと同様の手法でさらなるスライドガラスを作製し、テドラーバッグに入れた。$CeO_2$を使用したとき、各タイプの$WO_3$の$CeO_2$に対するモル比は、１：１であった。

【００９２】

実施例４に関して説明したように、スピンコーティングされたスライド$WO_3$、粉砕$WO_3$、ｆｉｎｄおよびプラズマ－$WO_3$（各々、$CeO_2$を伴うおよび伴わない）を調製し、アセトアルデヒド分解について試験した。結果を図４に示す。

（実施例８Ａ～８Ｊ）

【００９３】

もう１つの実施例（実施例８）では、添加する$CeO_2$ゾルの量を変えて様々な$WO_3$：$CeO_2$モル比（例えば０％、０．１％、５％、１０％、３０％、５０％、７５％、９０％、９５％、１００％）（（１００－ｘ）$WO_3$＋（ｘ）Ｔ－バインダー）を達成したことを除き、実施例１のものと同様の手法でさらなるスライドを作製した。図５は、２７０mW／$cm^2$青色ＬＥＤアレイ光への１時間の曝露後に推定したアセトアルデヒド分解を示す。

（実施例９～１５）

【００９４】

もう１つの実施例（実施例９）は、さらなるスライドを次の手法で作製した：プラズマ$WO_3$粉末（１３０ｍｇ）および$CeO_2$粉末（９６．５ｍｇ）（約１：１モル比）を先ずＲＯ水に分散させ（２０重量％の固体）、約１０分間、浴音波処理（ＶＷＲ　Ｂ３５００Ａ－ＭＴ）し、その後、約５分間、プローブ音波処理（Ｓｏｎｉｃ　ｄｉｓｍｅｍｂｒａｔｏｒ　Ｍｏｄｅｌ　１００、連続モード）した。その後、その混合物／複合材／ブレンドを、実施例４に関して説明したように、７５ｍｍ×５０ｍｍスライドガラスにスピンコーティングし、アニールした。

【００９５】

表１に示すように様々な他の材料を$CeO_2$の代わりに使用したことを除き、同様の手法でさらなるスライドを作製した：

【表１】

| 実施例 | プラズマＷＯ３ | Ｔバインダー材料 |
|---|---|---|
| ９ | １３０ｍｇ | Ａｌｄｒｉｃｈ　$CeO_2$＝９６．５ｍｇ |
| １０ | １３０ｍｇ | アナターゼ$TiO_2$＝４４．７８ｍｇ |
| １１ | １３０ｍｇ | $KTaO_3$＝１５０．３ｍｇ |
| １２ | １３０ｍｇ | $KNbO_3$＝１００．９３ｍｇ |
| １３ | １３０ｍｇ | $SrTiO_3$＝１０２．８９ｍｇ |
| １４ | １３０ｍｇ | ＳｉＣ＝２２．５ｍｇ |
| １５ | １３０ｍｇ | $TiO_2$＝４４．７８ｍｇおよび<br>$CeO_2$＝９６．５ｍｇ |

【００９６】

各スライドガラスを、印加光度が約２７０mW／$cm^2$であったことを除き、実施例４に関して記載したものと同様の手法で、アセトアルデヒド分解について試験した。結果を図６に示す。

【００９７】

もう１つの実施例では、上で作製した各々スライドガラスを、各々のスライドを様々な

光度（約５０ｍＷ／ｃｍ$^2$から約３５０ｍＷ／ｃｍ$^2$）に曝露したことを除き、すぐ上で説明したものと同様の手法で試験した。結果を図７に示す。

（実施例１６～３０）

【００９８】

加えて、もう１つの実施例では、様々な化合物（表２参照）からの約１３０ｍｇの粉末試料を各々別々に最小量のＲＯ水に溶解し、約５分間、均質化した。その後、実施例１に関して説明したプロセスに従ってそれらの化合物を$WO_3$と１：１モル比で併せた。

【表２】

| 実施例 | １６ | １７ | １８ | １９ | ２０ | ２１ | ２２ | ２３ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 化合物 | CuO | $MoO_3$ | $MnO_3$ | $Y_2O_3$ | $Gd_2O_3$ | $CeO_2$－燃焼 | プラズマ$WO_3$ | $Nb_2O_5$ |
| 実施例 | ２４ | ２５ | ２６ | ２７ | ２８ | ２９ | ３０ | |
| 化合物 | $In_2O_3$ | $Ta_2O_5$ | ルチル＋アナターゼ$TiO_2$ | $CeO_2$（Nippon） | $CeO_2$（Aldrich） | プラズマ$CeO_2$ | アナターゼ$TiO_2$アナターゼ | |

【００９９】

清浄なペトリ皿をエタノールで拭き、その皿の内面をコロナデバイスで約１から２分間イオン化した。各化合物の均質試料をその処理済みペトリ皿に注入し、その後、約１２０℃で加熱し、その間、乾燥したときにその試料の均一な分布を実現するために渦撹拌した。試料を乾燥させた後、そのペトリ皿をＵＶ灯（３００Ｗ）下に約１時間置いた。その後、ペトリ皿をテドラーバッグに挿入し、実施例４について説明したものと同様の手法で試験した。結果を図８に示す。

（実施例３１～３５）

【０１００】

もう１つの実施形態では、３．７８ｇの２－エチルヘキサン酸スズ（ＩＩ）［オクタン酸スズ（ＩＩ）および／またはオクタン酸第一スズとしても公知］（Ｓｐｅｃｔｒｕｍ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ、米国カリフォルニア州ガーディナー）、５ｇの$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$（Ｓｉｇｍａ Ａｌｄｒｉｃｈ、米国ミズーリ州セントルイス）および３．０ｇの硝酸アンモニウム（$NH_4NO_3$）（Ｓｉｇｍａ Ａｌｄｒｉｃｈ、米国ミズーリ州セントルイス）を約２５ｍＬのＲＯ処理水に溶解した。その後、１．１２９ｇのマレイン酸ヒドラジドを添加し、その直後にその混合物を約１５０℃に加熱し、約２０分間撹拌した。

【０１０１】

その後、その結果として生じた前駆体混合物を、予熱したマッフル炉において周囲大気および圧力条件下、約４５０℃で約４０分間加熱した。その結果として生じた粉末を約５００℃で約２０分間アニールした。その結果として生じた粉末を$WO_3$と１：１のモル比で混合し、実施例１に関して説明したものと同様の手法を用いてコーティングされたスライドガラスを作製し、その後、実施例４に関して説明した手順に従ってアセトアルデヒドを分解するその能力に関して試験した。

【０１０２】

表３に示したような材料の量および／または他のパラメータの量を使用したことを除き、同様の手法で他の粉末を作製した。

【表３】

スズドープおよびアンドープ$CeO_2$の燃焼合成

| 組成式 | 前駆体量 | 燃焼温度 | アニーリング温度 |
|---|---|---|---|
| 実施例３１［$CeO_2$中７．５モル％Ｓｎ］ | Ｃｅ（$NO_3$）$_3$・$6H_2O$＝５ｇ<br>オクタン酸Ｓｎ＝０．３７８ｇ<br>$NH_4NO_3$＝３ｇ<br>マレイン酸ヒドラジド＝１．１２９ｇ | ４５０℃ | ５００℃／２０分 |
| 実施例３２［$CeO_2$中５モル％Ｓｎ］ | Ｃｅ（$NO_3$）$_3$・$6H_2O$＝５ｇ<br>オクタン酸Ｓｎ＝０．２４５ｇ<br>$NH_4NO_3$＝３ｇ<br>マレイン酸ヒドラジド＝１．１２７ｇ | ４５０℃ | ５００℃／２０分 |
| 実施例３３［$CeO_2$中２．５モル％Ｓｎ］ | Ｃｅ（$NO_3$）$_3$・$6H_2O$＝５ｇ<br>オクタン酸Ｓｎ＝０．１１９６ｇ<br>$NH_4NO_3$＝３ｇ<br>マレイン酸ヒドラジド＝１．１２９ｇ | ４５０℃ | ５００℃／２０分 |
| 実施例３４［$CeO_2$中０モル％Ｓｎ］ | Ｃｅ（$NO_3$）$_3$・$6H_2O$＝５ｇ<br>マレイン酸ヒドラジド＝１．１２９ｇ | ４５０℃ | ５００℃／２０分 |
| 実施例３５［$CeO_2$中０モル％Ｓｎ］ | Ｃｅ（$NO_3$）$_3$・$6H_2O$＝５ｇ<br>マレイン酸ヒドラジド＝１．１２９ｇ | ３００℃ | － |

【０１０３】

燃焼合成粉末を、実施例３に関して説明したのと同様の手法でスライドガラス上に組み込み、実施例４に関して説明したように試験した。結果を図９に示す。図９から分かるように、ＳｎドープＣｅ$O_2$と併用した$WO_3$は、アンドープＣｅ$O_2$と併用した$WO_3$と比較してアルデヒド分解増進を示した。

（実施例３６）

アルデヒド分解に向けての燃焼Ｔｉ（Ｏ，Ｃ，Ｎ）$_2$：ＳｎおよびプラズマＣｅ$O_2$の併用

【０１０４】

もう１つの実施例では、Ｔｉ（Ｏ，Ｃ，Ｎ）$_2$：Ｓｎ粉末を$WO_3$粉末の代わりに使用したことを除き、実施例１に関して説明したものと同様の手法でＴｉ（Ｏ，Ｃ，Ｎ）$_2$：ＳｎをプラズマＣｅ$O_2$粉末と併せ（１：１モル比）、マイクロスライドガラス上に、実施例１に関して説明したようにスピンコーティングした。前記Ｔｉ（Ｏ，Ｃ，Ｎ）$_2$：Ｓｎは、２０１２年３月８日に出願された同時係属の米国特許仮出願第６１／６０８，７５４号明細書（該参照資料は、その全体が参照により本明細書に援用されている）に記載されているように、３００℃にてビス（乳酸アンモニウム）チタン（ＩＶ）・二水酸化物（７ｍＬの５０重量％水溶液）、オクタン酸スズ（０．８８３ｇ）および硝酸アンモニウム（３．５ｇ）に加えて完全分解性燃料としてグリシン（１．４ｇ）を用い、その後、箱型炉において４００℃で３０分間アニールする水性燃焼法によって合成した。前の実施例のものと同様の手法で作製したスライドガラスを、より前に実施例４に関して説明したように（２７０ｍＷ／ｃｍ$^2$の光度で）アセトアルデヒド分解について試験した。テドラーバッグの中で５時間の曝露後、Ｔｉ（Ｏ，Ｃ，Ｎ）$_2$：Ｓｎ光触媒をコーティングしたスライドガラスについて７％アセトアルデヒド分解が観察された。Ｔｉ（Ｏ，Ｃ，Ｎ）$_2$：ＳｎとＣｅ$O_2$との両方（１：１モル比）を有するスライドガラスをテドラーバッグの中で同様の手法で試験したとき、５時間の曝露後、アセトアルデヒド分解は、２２％に増加した。

（実施例３７）

定期旅客機における臭気の低減

【０１０５】

本明細書に記載の光触媒組成物を含む分散液を薄い接着フィルム上にコーティングとして施した。この接着フィルムを使用して、ボーイング７３７の天井をコーティングした。

前記光触媒組成物は、荷物入れの上の発光ダイオード照明器具からの周囲光と反応して反応性空中浮遊種を生成することができ、該反応性空中浮遊種は、空気中の臭気を低減させることができる。

（実施例３８）

食品調理用表面の消毒

【０１０６】

スプレーとして塗布することが可能な光触媒樹脂を食品調理工場に提供して、その調理台をコーティングする。その樹脂を加熱状態または非加熱状態で塗布して、調理台と適切に接着させることができる。工場内の食品と接触することになるすべての表面に前記樹脂をスプレーする。

【０１０７】

前記工場は、一般照明用に有機発光ダイオード照明器具を備えている。この周囲光は、前記樹脂表面と反応することができ、それによってその表面上で酸素ラジカルを生成することができる。これらのラジカルは、食品汚染物質と反応することができ、それによって食品に安全性を持たせることができる。前記樹脂の作業台への塗布の結果として、食品供給に拡大する細菌の事例が５０％低減した。

【０１０８】

別段の指示がない限り、本明細書および請求項の中で用いる成分、特性、例えば分子量、反応条件などの量を表すすべての数は、すべての場合、用語「約」によって修飾されていると解さなければならない。したがって、相反する指示がない限り、本明細書および添付の請求項の中で示す数値パラメータは、得ようと努める所望の特性に依存して変わることがある近似値である。最低でも、および請求項の範囲への均等論の適用を制限する試みとしてではなく、各数値パラメータを、少なくとも、報告する有効数字の数に照らしておよび通常の丸め法を適用することによって、解釈すべきである。

【０１０９】

本発明を説明する文脈で（特に、後続の請求項の文脈で）用いる用語「ａ」、「ａｎ」、「ｔｈｅ」および類似の指示対象は、本明細書の中で別段の指示がない限り、または文脈との明らかな矛盾がない限り、単数形と複数形の両方を包含すると解釈すべきである。本明細書に記載するすべての方法は、本明細書の中で別段の指示がない限り、または文脈との明らかな矛盾がない限り、任意の適する順序で行うことができる。本明細書に提供する任意のおよびすべての例または例示的な言葉（例えば、「などの」）の使用は、単に本発明をより十分に明らかにすることを意図したものであり、いずれの請求項の範囲に対しても制限を課さない。本明細書には、本発明の実施に不可欠な何らかの請求項不記載要素を示すと解釈すべき言葉はない。

【０１１０】

本明細書に開示する代替要素または実施形態の群化は、限定と解釈すべきでない。個々に、または本明細書中で見つけられる他の群構成単位または他の要素との任意の組み合わせで、各群構成単位に言及することおよび各群構成単位を請求項に記載することがある。ある群の１つ以上の構成単位が、便宜および／または特許性の理由で、ある群に含まれることもあり、またはある群から削除されることもある。いずれかのかかる包含または削除があるとき、本明細書は、添付の請求項で用いるすべてのマーカッシュ群の記述説明を満たすように修飾してその群を含有すると考えられる。

【０１１１】

本発明を実施するための本発明者らが知る最良の様式を含む一定の実施形態を本明細書に記載する。もちろん、記載するこれらの実施形態に対する変形実施形態は、上述の説明を読むことで通常の当業者には明らかになるだろう。本発明者らは、かかる変形形態を適宜用いることを当業者に期待し、および本発明者らは、本明細書に具体的に記載するのとは別様に本発明が実施されることを意図している。したがって、本請求項は、特許法によって許される、本請求項の中で列挙する主題のすべての改変実施形態および等価物を含む。さらに、本明細書の中で別段の指示がない限り、または文脈との明らかな矛盾がない限

り、上記要素の、それらのすべての可能な変形形態での、任意の組み合わせを企図している。

【０１１２】

締めくくりに、本明細書に開示する実施形態は、本請求項の原理の例証となるものであることを理解しなければならない。用いることができる他の改変実施形態は、本請求項の範囲内である。それ故、限定としてではなく例として、代替実施形態を本明細書における教示に従って用いることができる。したがって、本請求項は、示すおよび記載するまさにその通りの実施形態に限定されない。

【図１】

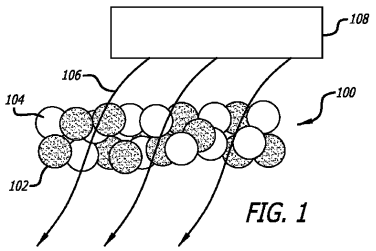



FIG. 1

【図２】

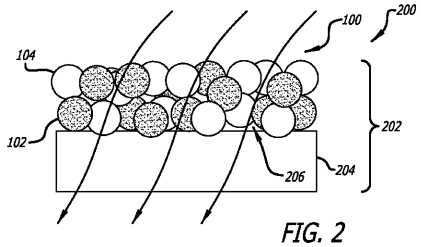
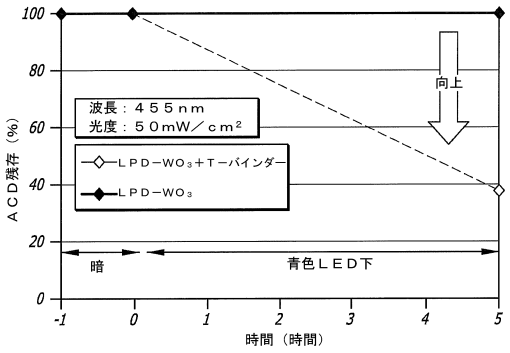
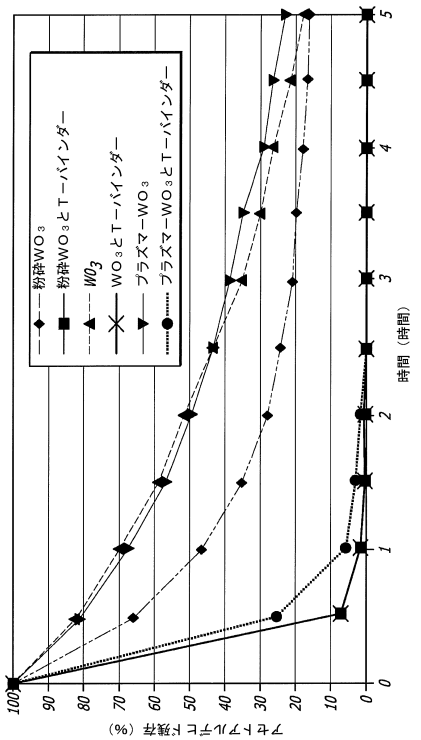



FIG. 2

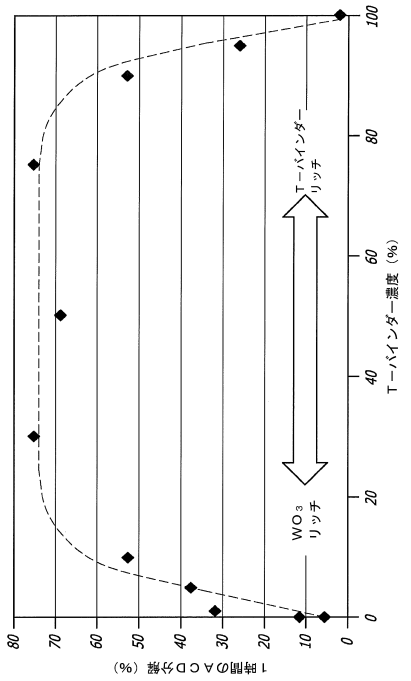
【図３】



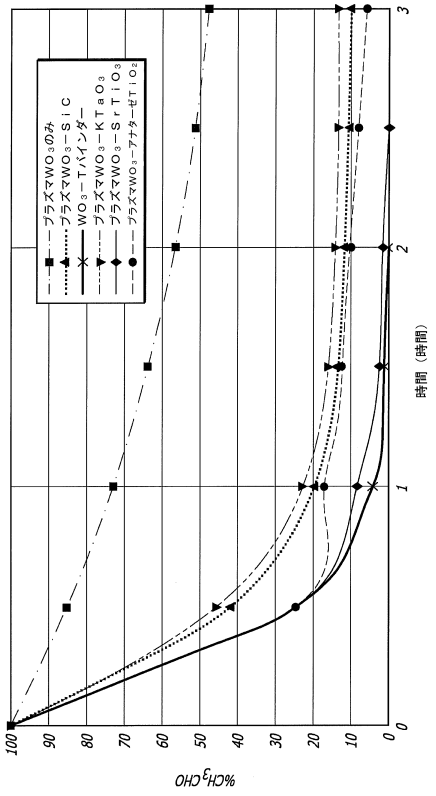
【図４】


粉砕WO3
粉砕WO3とT－バインダー
WO3
WO3とT－バインダー
プラズマ－WO3
プラズマ－WO3とT－バインダー
アセトアルデヒド残存（%）
時間（時間）

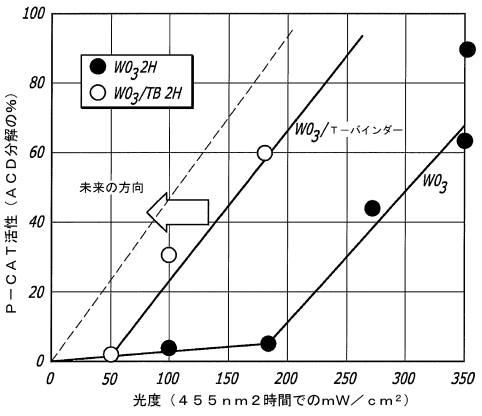
【図５】


T－バインダーリッチ
WO3リッチ
1時間のACD分解（%）
T－バインダー濃度（%）

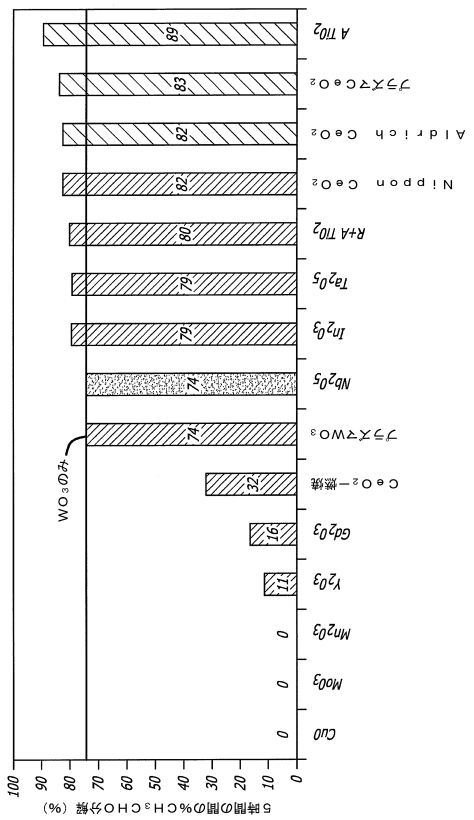
【図６】


プラズマWO3のみ
プラズマWO3－SiC
WO3－Tバインダー
プラズマWO3－KTaO3
プラズマWO3－SrTiO3
プラズマWO3－アナターゼTiO2
%CH3CHO
時間（時間）

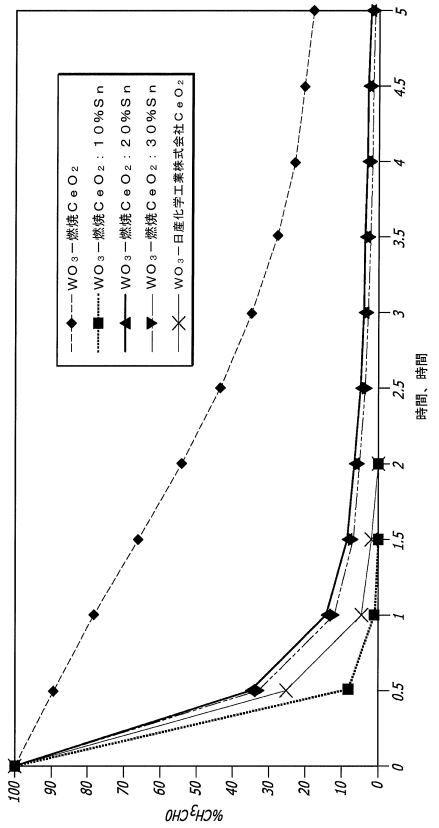
【図７】


WO3 2H
WO3/TB 2H
WO3/T－バインダー
WO3
未来の方向
P－CAT活性（ACD分解の%）
光度（４５５ｎｍ２時間でのmW／ｃｍ²）

【図８】


5時間の間の%CH3CHO分解（%）
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
CuO 0
MoO3 0
Mn2O3 0
Y2O3 11
Gd2O3 19
CeO2－燃焼 32
ブランクWO3 74
Nb2O5 74
In2O3 79
Ta2O5 79
R+A TiO2 80
Nippon CeO2 82
Aldrich CeO2 82
ブランクCeO2 83
A TiO2 89
WO3のみ

【図９】


%CH3CHO
時間、時間
WO3－燃焼CeO2
WO3－燃焼CeO2：10%Sn
WO3－燃焼CeO2：20%Sn
WO3－燃焼CeO2：30%Sn
WO3－日産化学工業株式会社CeO2

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | FI | | |
|---|---|---|---|---|
| *B01D 53/86* | *(2006.01)* | B01D | 53/86 | 210 |
| *C09D 201/00* | *(2006.01)* | B01D | 53/86 | 260 |
| *C09D 5/16* | *(2006.01)* | B01D | 53/86 | 275 |
| *C09D 7/12* | *(2006.01)* | B01D | 53/86 | 110 |
| | | B01D | 53/86 | 222 |
| | | C09D | 201/00 | |
| | | C09D | 5/16 | |
| | | C09D | 7/12 | |

前置審査

(72)発明者 ムケルジー、ラジェッシュ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２６０３、アーバイン、６６１ クウェイル メドウズ

審査官 延平 修一

(56)参考文献 特開２００１－１６２１７６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－０２０００９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１０６８９７（ＪＰ，Ａ）
P. NGAOTRAKANWIWAT et al., Optimization of energy storage TiO2-WO3 photocatalysts and further modification with phosphotungstic acid, Journal of Electroanalytical Chemistry, ２００４年, 573, 263-269., doi:10.1016/j.jelechem.2004.07.012
C. YU-MIN et al., Photocatalytic Degradation of Bromphenol Blue by WO3/CeO2 as Heterogeneous Photocatalyst, Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science), ２００７年 ６月, 28, 94-97., doi: 10.3969/j.issn.1672-6871.2007.03.028
P. BORKER et al., Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce1-xSnxO2 series, Materials Science and Engineering B, ２００６年, 133, 55-60., doi:10.1016/j.mseb.2006.05.007
C. ZHANG et al., Visible-light induced oxo-bridged ZrIV-O-CeIII redox centre in tetragonal ZrO2-CeO2 solid solution for degradation of organic pollutants, Phys. Chem. Chem. Phys., ２０１１年, 13, 3896-3905., doi: 10.1039/c0cp01782e

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ ２１／００ － ３８／７４
Ｂ０１Ｄ ５３／８６
Ｃ０９Ｄ ５／１６
Ｃ０９Ｄ ７／１２
Ｃ０９Ｄ ２０１／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）