

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 24 日 (24.02.2005)

PCT

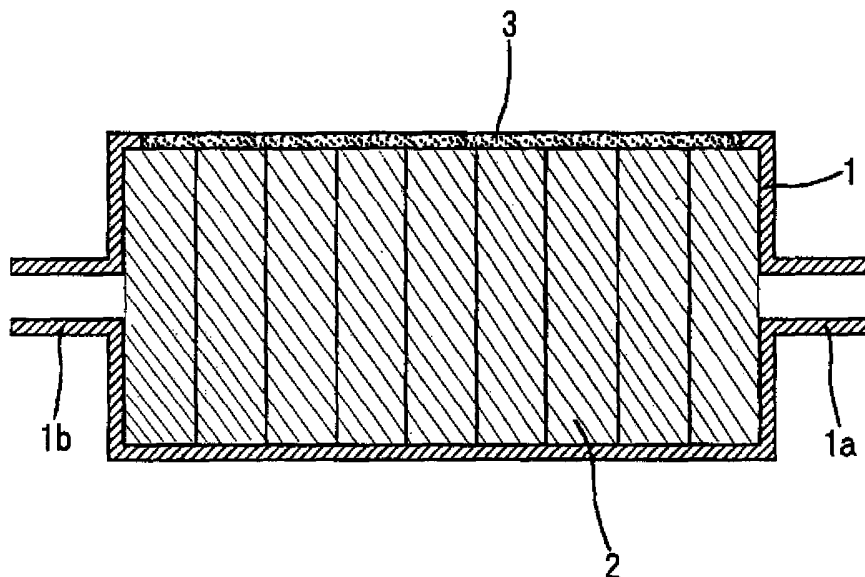
(10) 国際公開番号
WO 2005/016523 A1

- (51) 国際特許分類: **B01J 35/04**, 32/00, 35/02, B01D 39/20, 53/86, C04B 38/06
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村邦夫 (KIMURA, Kunio) [JP/JP]; 〒8410052 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 谷英治 (TANI, Eiji) [JP/JP]; 〒8410052 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011699
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 13 日 (13.08.2004)
- (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2003-294019 2003 年 8 月 15 日 (15.08.2003) JP
- (74) 代理人: 阿形明, 外 (AGATA, Akira et al.); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目 1 番 5 号池伝ビル 3 階 阿形特許事務所 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

/ 続葉有 /

(54) Title: FORMED ARTICLE HAVING FINE CELL PORCELAIN BASED STRUCTURE

(54) 発明の名称: 微細セル磁器質構造を有する成形体



(57) Abstract: A fine cell porcelain based structure which has a porcelain based spongy skeleton formed by the sintering of a powder of a base material for porcelain, characterized in that the skeleton has an average size of 1 mm or less, a porosity of 95 % or more and a light transmittance of 8.5 %/10 mm to 10.0%/10 mm, and is prepared by impregnating a base pattern structure capable of being burnt with a slurry containing the powder of a base material for porcelain, and sintering the resultant pattern structure containing the powder at 900°C to 1300°C; a photocatalyst porcelain based filter which comprises the fine cell porcelain based structure coated with titanium oxide; a clarification device comprising the photocatalyst porcelain based filter; and methods for manufacturing the structure, the filter and the device. The fine cell porcelain based structure is easy to prepare, is excellent in light transmission, can be prepared at a low cost, and is lightweight.

/ 続葉有 /



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、製造が容易で、透光性に優れ、安価、軽量の微細セル磁器質構造体、磁器質フィルター、光触媒磁器質フィルター、これを用いた浄化装置及びその製造方法、を提供することを目的とする。本発明の微細セル磁器質構造体は、磁器素地粉体を焼結することにより形成された磁器質のスポンジ状骨格を備え、該骨格の太さの平均が1mm以下で気孔率が95%以上、且つ光透過率が8.5%/10mm~10.0%/10mmであって、焼失可能な原型構造体に磁器素地粉体を含むスラリーを含浸させ、900℃~1300℃で焼結して形成されたことを特徴とする。本発明の光触媒磁器質フィルターは、この微細セル磁器質構造体に酸化チタンを被覆して構成する。本発明の浄化装置は、この光触媒磁器質フィルターを使って構成する。

明 細 書

微細セル磁器質構造を有する成形体

技術分野

- [0001] 本発明は、高温酸化雰囲気で使用可能な微細セル磁器質構造体、磁器質フィルターとその製造方法、高効率の光触媒作用が得られる光触媒磁器質フィルターとその製造方法、及びNO_x等の有害物を含む汚染空気の浄化や汚染水の清浄化を高効率に行うことができる浄化装置に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、高温、酸化雰囲気等の厳しい環境で利用できる素材は、ステンレスや貴金属、セラミック等に代表されるように高価で重量の嵩む材料が多い。このため、例えば、高温、酸化作用を有する流体の流れの中に置かれ、長時間にわたって処理を行える安価で軽量のフィルターは少ないのが現状である。今のところ、こうした材料として、耐酸性、耐熱性の特性を有し、表面積が大きいセラミックハニカムや3次元セラミックフォームフィルター（以下、3次元セラミックフィルター）が知られている。例えば、従来ブリジストン株式会社から販売されている鋳鉄用セラミックフォームフィルターもその1つである。これは、スポンジを炭化ケイ素粉末スラリーに含浸後、余剰スラリーの除去を行った後、乾燥、焼結して多孔質炭化ケイ素構造体として作成したものである。その物性値は、公称では、気孔率は約85%、かさ密度約0.42g/cm³となっている。すなわち、この3次元セラミックフィルターは従来の素材と比較すると格段に軽量である。
- [0003] また、同社では、コーディエライトとアルミナのブレンドタイプの酸化物系3次元セラミックフィルターも開発している（日本国特公昭57-35048号）。この3次元セラミックフィルターは、コーディエライト50重量部とアルミナ50重量部の粉末原料にシリカゾルと水が2対1からなる液体原料を加え、セラミックスラリーを作成し、このスラリーを軟質ウレタンフォームに含浸させ、乾燥する工程を所定の比重になるまで繰り返したのち、約1350℃で焼成して製造する。その空隙率（気孔率）は75-95%である。
- [0004] ところで、このほかにさらに汚染の進行が加わる環境もある。このような環境では、酸

化チタンを被覆するなどして汚染物質を分解することが行われている。すなわち、酸化チタンは、太陽や蛍光灯などの光、とくに紫外線による光触媒作用でその表面に強力な酸化力が生まれ、接触している有機化合物や細菌などの有害な汚染物質を除去することができる(例えば、日本国特許第2883761号参照)。しかし、酸化チタンは粉末状であって、そのままの状態で使用すると気体や液体中に分散してしまうため、粉末を固定して使用する必要がある。このとき、この粉末を固定化する担持体の構造、素材によって汚染物質と酸化チタンが接触する確率が左右されるため、光が酸化チタンに届かない場合には光触媒作用は得られない。

[0005] 例えば、上述した3次元セラミックフィルターは、骨格部分のセラミックが透光性を有さず、また、セラミックの粉末を焼結法で作製するため、スポンジ状構造の骨格部分をある程度肉厚にしないと強度が弱くなる。強度を上げるために肉厚にすると、余剰セラミックがセルとなる部分の目を塞ぎ、流れも光も遮断してしまうし、スポンジ状骨格の太さも太くなる。これらのことから、上述した3次元セラミックフィルターの透光性は低くならざるを得ず、酸化チタンの担持体には不向きである。

[0006] 従来こうしたことから、日本国特公昭57-35048号に記載されているような各種形状の基板、あるいは、膜状体、ガラスビーズ、シリカゲル、ステンレスウール等、様々のものが提案された。本発明者の一人も、微細中空ガラス球状体に酸化チタンを被覆したフィルター素材を発明し、これを使った浄化装置を提案した(日本国特開2001-179246号)。図示はしないが、この浄化装置は光源と外套管との間の空隙に上述の酸化チタンを被覆した多数の微細中空ガラス球状体を充填したものであり、簡単な構成で、組み立ても容易であり、しかも環境汚染のおそれなしに、汚染流体を浄化しうるものである。しかし、このような微細中空ガラス球状体では紫外線が充填空間内部まで届きにくく、さらに透光性に優れたフィルター素材の開発が望まれた。

[0007] そこで、本発明者らは、シリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気において100〜800℃で焼成することにより酸化チタン皮膜を形成した3次元微細セル構造光触媒フィルターと、この3次元微細セル構造光触媒フィルターを使い、透光域から光を照射したり、リング状にして内部に流体を流し、リング中心部の

空隙内の光源から光を照射する方法を考案した。

[0008] なお、このほかの技術として、三次元網目構造を有するセラミック多孔体の表面に平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の表層用セラミック粒子によって形成した凹凸表面層を有してなるとともに、凹凸表面層に光触媒を担持させてなる光触媒フィルターも開発されている(日本国特開2001-38218号参照)。これは、セラミック微粉末(アルミナ微粉末)、タルク、木節粘土、水、分散剤を加え、ポットミルで粉碎・混合した後、有機バインダーを添加し、更に長時間の攪拌を行ってアルミナ微粉末を含むスラリーとし、このスラリーに、三次元網目構造を有する有機多孔体であるウレタンフォームを浸漬し、ウレタンフォームの表面にスラリーを付着させた後に、余分に付着したスラリーをローラーで押出すことにより除去し、上記ウレタンフォームの空隙に詰まったスラリーを、スプレーを用いて吹き飛ばすことにより目詰まりを解消し、次いで、上記ウレタンフォームに付着したスラリーに、篩を用いて表層用セラミック粒子(アルミナ粒子)を振り掛けることにより均一に付着させ、次いで、余分なアルミナ粒子を払い落として、オーブン中で乾燥させ、その後、 1600°C 、1時間の焼成を行うことにより、上記ウレタンフォームを分解除去するとともに、上記アルミナ微粉末とアルミナ粒子を焼結させ、これにより、三次元網目構造を有するセラミック多孔体の表面に上記アルミナ粒子からなる凹凸表面層を形成するものである。

[0009] 上述した、本発明者の一人が提案した浄化装置(日本国特開2001-179246号)は、画期的ではあったが、光触媒の作用効果を最大限まで引き出したとまではいえないものであった。また、従来の3次元セラミックフィルターは、焼結法で作製するためある程度肉厚が必要で、スポンジ状骨格の太さの平均が太くなって気孔率が低くなる上に、余剰スラリーが残ってセルとなる部分の目を塞ぎ、流れを遮断し、内部に十分光が達しないという問題があった。従来の3次元セラミックフィルターでは、光を透過させることは想定外のことであった。

[0010] 先に提案した3次元微細セル構造光触媒フィルターとそれを用いた浄化装置は、可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターとして画期的であるが、3次元微細セル構造フィルターは、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、糸または紙類の原型構造体に、炭素源としてのフェノール樹脂及びシリコン粉末をエタノールと混

合したスラリーに浸し、過剰のスラリーを除去した後、アルゴン雰囲気中で焼成して炭素化した後、この炭素化したスポンジを真空中で加熱して反応焼結させるとともにシリコンを溶融合浸させることにより製造する。したがって、製造工程が複雑で、ガス置換が可能な、また真空炉等の特殊な加熱炉を必要とするため、高コストになるという問題があった。

- [0011] さらに、特公昭57-35048号に開示されている3次元セラミックフィルターの製造方法は、スラリーの調製方法や繰り返し含浸工程が複雑であり、同様に、特開2001-38218号に開示されているセラミック多孔体の製造方法も、スラリーの調製方法が複雑で、バインダーも必要で、焼成前までに行う工程が複雑であった。

発明の開示

- [0012] 本発明は、製造が容易で、透光性に優れ、安価、軽量の微細セル磁器質構造体、磁器質フィルター及び光触媒磁器質フィルターを提供することを目的とする。
- [0013] また、本発明は、スラリーの調製が容易で、バインダーの添加も必要なく、焼結前までに行う工程が簡単で、通常の加熱炉を用いて、1300℃以下の酸化雰囲気中で製造でき、透光性に優れ、安価、軽量の微細セル磁器質構造体の製造方法と光触媒磁器質フィルターの製造方法を提供することを目的とする。
- [0014] 本発明は、光触媒に照射する光の管理が容易で、高効率の光触媒作用が得られる浄化装置を提供することを別の目的とする。
- [0015] 上記目的を解決するため本発明は、磁器素地粉体を焼結することにより形成された磁器質のスポンジ状骨格を備え、該骨格の太さの平均が0.05mm以上1mm以下で気孔率が95%～98%、且つ光透過率が8.5%/10mm～10.0%/10mmの微細セル磁器質構造体であって、焼失可能な、すなわち熱分解により除去できる原型構造体に磁器素地粉体を含むスラリー(以下、単にスラリーとする)を含浸させ、900℃～1300℃で焼結して形成されたことを主要な特徴とする。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1A]本発明の実施の形態5における透光窓を備えた浄化装置の断面図である。
- [図1B]本発明の実施の形態6における内部光源を備えた浄化装置の断面図である。
- [図2]本発明の実施例1における微細セル磁器質構造体がガラスを主成分とし、ガラ

スマトリックスの中にムライト、石英、クリストバライト微粒子が点在することを示すX線回折図である。

[図3A]本発明の実施例2における酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体の殺菌灯を照射したときのNO_x分解に基づく光触媒作用の説明図である。

[図3B]本発明の実施例2における酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体のブラックライトを照射したときのNO_x分解に基づく光触媒作用の説明図である。

[図4A]本発明の実施例3における光触媒磁器質フィルターを含む浄化装置に空気流量500ml/分で汚染空気を通過させたときのNO_x分解に基づく光触媒作用の説明図である。

[図4B]本発明の実施例3における光触媒磁器質フィルターを含む浄化装置に空気流量1000ml/分で汚染空気を通過させたときのNO_x分解に基づく光触媒作用の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明をその形態の順に詳しく説明する。

[0018] 本発明の第1の形態は、磁器素地粉体を焼結することにより形成された磁器質のスポンジ状骨格を備え、該骨格の太さの平均が0.05mm以上1mm以下で気孔率が95%～98%、且つ光透過率が8.5%/10mm～10.0%/10mmの微細セル磁器質構造体であって、焼失可能な原型構造体に磁器素地粉体を含むスラリーを含浸させ、900℃～1300℃で焼結して形成された微細セル磁器質構造体であり、磁器質の骨格により微細セルが多数繋がった構成のスポンジ状骨格を容易に製造することができ、骨格部(3次元の網目状の骨格)の磁器質素材が半透明であるため構造全体の透光性に優れ、耐熱性、耐酸性が高く、安価、軽量の微細セル磁器質構造体を提供できる。900℃より低い焼成温度では脆くなるが、900℃以上で焼成するため磁器質の骨格1本の強度は低いが、スポンジ状骨格全体で大きな強度が得られる。焼成温度が1300℃以下であるため通常の加熱炉が使用できる。

[0019] 本発明の第2の形態は、上述の第1の形態に加えて、スラリーが、磁器原料を粉砕した平均粒径5 μ m～20 μ m、最大粒径100 μ mの磁器素地粉体に水を添加したスラリーを用いて作成された微細セル磁器質構造体であり、スラリーの調製が容易で、

表面粗さの管理ができ、骨格を細くしても強度が強く、高気孔率の半透明のスポンジ状骨格にすることができる。

[0020] すなわち、この範囲の粒径の粉末を用いることにより、スラリーそのままの組成で内部セルまで達し、ポリウレタンスポンジ等の原型構造体の骨格の表面を磁器素地粉体で均一に被覆することが可能になり、その結果、焼結後には強度が強く、高気孔率の半透明のスポンジ状骨格が形成される。ここにおいて、磁器質素地粉体とは、カオリン、石英、セリサイトなどを主成分とする粉末混合物であって、高温焼成により磁器 (porcelain) と呼ばれる器物を与えるものである。磁器素地原料としてしばしば用いられる長石を含めることは本発明においては好ましくない。

[0021] 本発明の第3の形態は、流れの中に置かれて異物を濾別することができ、第1または第2の形態の微細セル磁器質構造体から構成された磁器質フィルターであり、製造が容易で、骨格部の磁器質素材が半透明であるため構造全体で透光性に優れ、耐熱性、耐酸性が高く、安価、軽量の微細セル磁器質構造体を提供できる。スラリーの調製が容易で、骨格を細くしても強度が強く、高気孔率の半透明の磁器質フィルターにすることができる。

[0022] 本発明の第4の形態は、第1または第2の形態において、微細セル磁器質構造体の表面に酸化チタンを被覆した光触媒磁器質フィルターであり、製造が容易で、骨格部の磁器質素材が半透明であるため構造全体で透光性に優れ、耐熱性、耐酸性が高く、安価、軽量の微細セル磁器質構造体を提供できる。スラリーの調製が容易で、酸化チタンの被覆に好適な表面粗さとすることができ、骨格を細くしても強度が強く、高気孔率の半透明の光触媒磁器質フィルターにすることができる。

[0023] 本発明の第5の形態は、両端に流体入口と流体出口が設けられるとともに外部に面して紫外線を透過できる透光域が設けられた容器と、容器の内部に收容された光触媒フィルターとを備え、透光域から受光した紫外線により光触媒フィルターが流体入口から流入した流体を浄化して流体出口から排出する浄化装置であって、光触媒フィルターが、第4の形態の光触媒磁器質フィルターを平板状に形成したフィルターユニットで構成された浄化装置であり、光触媒へ照射する光の管理が容易で、高効率の光触媒作用が得られる。透光域 (外表面の一部となる透光窓とするのでも、外表面

全体を透光域とするのでもよい)を設け、透光域に透明なガラスや樹脂製板が設けられるため、流体を流すことができるとともに紫外線を透過することができる。平板状のフィルターユニットを重ねて利用するため、内部にまで光が届くとともに、成形と組み立てが容易であり、低コストで汚染物質を含むガスや液体に対して高効率の光触媒作用が得られる浄化装置を提供できる。

[0024] 本発明の第6の形態は、流体入口と流体出口とが両端に設けられた容器と、容器の内部に收容され内部に円筒状空隙が設けられたリング状光触媒フィルターと、円筒状空隙内に設けられ紫外線をリング状光触媒フィルターの内面に照射できる光源を備え、光源から照射された紫外線によりリング状光触媒フィルターが流体入口から流入した流体を浄化して流体出口から排出する浄化装置であって、リング状光触媒フィルターが、第4の形態の光触媒磁器質フィルターをリング状に形成したフィルターユニットで構成された浄化装置であり、光触媒へ照射する光の管理が容易で、高効率の光触媒作用が得られる。汚染物質を含むガスや液体に対しては高効率の光触媒作用が得られる浄化装置とすることができる。流体入口と流体出口とが両端に設けられた容器内にリング状のフィルターユニットを收容するので、組み立てが容易であり、リング状のフィルターユニット内部の円筒状空隙に直接または内管を介してブラックライトや殺菌灯、さらには蛍光灯を配置することにより、容易にこの浄化装置を提供できる。

[0025] 本発明の第5および第6の形態に係る、実施の形態1を利用した浄化装置について図1A及び図1Bに基づいて説明する。

[0026] 図1Aは本発明の第5の形態に係る透光窓を備えた浄化装置の断面図、図1Bは本発明の第6の形態に係る内部光源を備えた浄化装置の断面図である。

[0027] 図1Aにおいて、1は樹脂等で形成された平板状の容器、1aは流体入口、1bは流体出口、2は骨格の太さの平均が1mm以下、気孔率が95%以上で、光透過率が8.5%/10mm〜10.0%/10mm、表面に酸化チタンが被覆された板状の光触媒磁器質フィルターである。

[0028] この光触媒磁器質フィルター2は、5mm〜30mm、できれば5mm〜20mm厚さの平板状のフィルターユニットの複数枚を柱状に積み重ねて構成したブロックであって

、図1Aに示すように容器1内に收容される。

[0029] 3は平板状の容器1の側面に設けられた透明なガラスや樹脂製板の透光窓(本発明の透光域)である。

[0030] なお、実施の形態5の浄化装置では物理的な濾過を行わないが、流体入口1aの上流に物理的なフィルター要素が置かれている(図示しない)。

[0031] 流体入口1aから導入された流体は容器1内に入り、透光窓3を透過した外部からの紫外線によって、高効率の光触媒作用を行って、流体出口1bから流出するものである。平板状のフィルターユニットを重ねて利用するため、内部にまで光が届くとともに、成形と組み立てが容易である。

[0032] 図1Aの浄化装置は平板状で透光窓から紫外線を照射するものであるが、図1Bの浄化装置は内部に光源を設けたものである。

[0033] 図1Bにおいて、4は円筒状の容器、4aは流体入口、4bは流体出口、5はリング状光触媒磁器質フィルターである。

[0034] 光触媒磁器質フィルター5は内径20mm〜40mm、外径50mm〜80mm、高さ20mm〜30mmのリング状のフィルターユニットで、図1Bに示すように円筒状に組み合わせて容器4内に收容される。6はブラックライト、殺菌灯、蛍光灯等の光源、7は透光性のあるガラスや樹脂等の内管、8は流体入口4aからリング状光触媒磁器質フィルター5への入口と、流体出口4bのリング状光触媒磁器質フィルター5からの出口に設けられた物理的フィルターである。

[0035] 流体入口4aから導入された流体はリング状光触媒磁器質フィルター5内に入り、光源6からの紫外線によって、高効率の光触媒作用を行って、流体出口4bから流出するものである。コンパクトな構成であり、光触媒へ照射する光の管理が容易で、高効率の光触媒作用が得られる。

[0036] 本発明の第7の形態は、気孔率が95%以上のスポンジ状骨格を有し、該骨格の太さの平均が1mm以下で焼成時には焼失する原型構造体に対して、平均粒径5 μ m〜20 μ m、最大粒径100 μ mの磁器素地粉体に水を添加したスラリーを含浸し、酸化雰囲気において900℃〜1300℃で焼結し、半透明の磁器質でスポンジ状骨格を形成する微細セル磁器質構造体の製造方法であり、スラリーの調製が容易で、バイ

ンダーの添加も必要なく、焼成までに行う工程が簡単で、通常の加熱炉を用いて、1300℃以下の酸化雰囲気で製造でき、骨格部の磁器質素材が半透明であるため構造全体で透光性に優れ、耐熱性、耐酸性が高く、安価、軽量の微細セル磁器質構造体を製造できる。

[0037] 本発明の第8の形態は、第7の形態に加えて、高分子化合物、あるいは天然素材の繊維または紙類から構成された原型構造体を使用する微細セル磁器質構造体の製造方法であり、原型構造体を作製するのが容易で、スラリーが含浸し易くなる。

[0038] 本発明の第9の形態は、気孔率が95%以上のスポンジ状骨格を有し、該骨格の太さの平均が1mm以下で焼成時には焼失する原型構造体に対して、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 〜 $20\mu\text{m}$ 、最大粒径 $100\mu\text{m}$ の磁器素地粉体に水を添加したスラリーを含浸し、酸化雰囲気において900℃〜1300℃で焼結し、形成された半透明の磁器質のスポンジ状骨格の表面に酸化チタンを被覆する光触媒磁器質フィルターの製造方法である。この製造方法によればスラリーの調製が容易で、バインダーの添加も必要なく、焼成までに行う工程が簡単で、通常の加熱炉を用いて、1300℃以下の酸化雰囲気で製造でき、骨格部の磁器質素材が半透明であるため構造全体で透光性に優れ、酸化チタンで被覆し易く、安価、軽量の微細セル磁器質構造体を製造できる。

[0039] 本発明によれば、通常の加熱炉を用いることができ、製造が容易で、透光性に優れ、安価、軽量の微細セル磁器質構造体、磁器質フィルター及び光触媒磁器質フィルターを提供することができる。そして、この磁器質フィルターや光触媒磁器質フィルターを使用することにより、製造が容易で、透光性に優れ、安価、軽量の浄化装置を実現できるし、光触媒へ照射する光の管理が容易で、高効率の光触媒作用が得られる浄化装置を提供することができる。

[0040] スラリーの調製が容易で、バインダーの添加も必要なく、焼成までに行う工程が簡単で、通常の加熱炉を用いて、1300℃以下の酸化雰囲気で製造でき、透光性に優れ、安価、軽量の微細セル磁器質構造体の製造方法と光触媒磁器質フィルターの製造方法を提供できる。

[0041] 以下、実施例により本発明を実施するための最良の形態を説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

[0042] 実施例1、比較例1及び2

10mm×50mm×50mmの板状の形態を有し、スポンジ状骨格の太さの平均が約0.2mm、セル数の平均が約13個/25mmのポリウレタン製のスポンジ状原型構造体を、石英の含有割合が50wt%、カオリン鉱物の含有割合が25wt%、セリサイトの含有割合が25wt%、平均粒径が10 μ mの磁器素地粉体100重量部に93重量部の水を添加したスラリーに浸漬した後、過剰のスラリーを絞って除去し、大気中で昇温速度10℃/分で1300℃まで昇温し、1時間保持した後、室温まで冷却した。磁器質自体の透光性を上げるためには、磁器原料のそれぞれを、平均粒径5 μ m～20 μ m(最大粒径100 μ m)から選び、且つ粉体100重量部に対して70重量部～130重量部の水を添加し濃度調整して確認した。気孔率のコントロールに関しては、スポンジ状原型構造体の材料、骨格太さの平均値、セル数の平均値を選択して原型構造体の気孔率を%以上にし、磁器素地粉体の材料と粒度、スラリー濃度を選択し、さらに熱処理温度を900℃～1300℃で調整することにより、焼結後の微細セル磁器質構造体の気孔率を原型構造体の気孔率より高いか、あるいはそれを維持する95%以上の気孔率にすることができる。焼成後の気孔率が98%を超えると実用上の強度が不足してしまうので避けるのがよい。

[0043] 得られた本発明の実施例1の構造体は、原型構造体に似たスポンジ状骨格を有する微細セル磁器質構造体であって、その材質は磁器質からなるものであった。

[0044] 図2は本発明の実施例1における微細セル磁器質構造体がガラスを主成分とし、ガラスマトリックスの中にムライト、石英、クリストバライト微粒子が点在することを示すX線回折図である。図2において、ムライトをM、石英をQ、クリストバライトをCと表記した。

[0045] この微細セル磁器質構造体は微細セル構造磁器質フィルターとして使用できるものである。

[0046] 表1は、本発明の実施例1で得られた微細セル磁器質構造体と比較例1及び2で得られた試料のセル数、かさ密度、気孔率および365nm光透過率を表したものである。

[0047] 比較例1はブリジストン株式会社から販売されている鋳鉄用セラミックフォームフィルター # 13、比較例2は日本国特公昭57-35048号記載の3次元微細セル構造光触

媒フィルターである。比較例1と2はいずれも、セル数が約13個／25mmで、10mm×50mm×50mmの板状構造体であった。

[表1]

	セル数 (個/25mm)	かさ密度 (g/cm ³)	気孔率 (%)	光透過率 (%/10mm)
実施例 1	13	0.087	96.7	9.76
比較例 1	13	0.572	82.1	1.34
比較例 2	13	0.147	94.8	8.42

[0048] こうして得た実施例1の微細セル磁器質構造体は、微細セル構造磁器質フィルターとしてガスや水を通して破壊しない0.365kg/cm²の強度を有し、磁器質で9mm×44mm×44mmの板状であって、表1に示すようにセル数の平均が13個／25mm、かさ密度が0.087g/cm³、気孔率が96.7%および光透過率が9.76%/10mmのものである。さらに、この構造体の骨格の太さの平均は0.2mmである。なお、光透過率は9mmの厚さ方向に光を透過させて得た測定値を厚さ10mmに換算した。

[0049] 前述したように、図2中のグラフ(a)はCuK α 線を使用して得た構造体の骨格のX線回折図であるが、このグラフ(a)に示すように、その骨格はガラスを主成分として、ガラスマトリックスの中にムライト、石英、クリストバライト微粒子が点在している構造であるため、8.5%/10mm～10.0%/10mmの範囲内の光透過率を有していると考えられる。なお、図2中のグラフ(b)は比較のためのガラスのX線回折図である。磁器材料を選べば、さらに透光性を向上させることができる。

[0050] 実施例2、比較例3及び4

実施例1の微細セル磁器質構造体を、光触媒用酸化チタンコーティング剤(テイカ株式会社の商品名「TKC-303」)の液に浸漬し、乾燥した後、大気中の酸化雰囲気において昇温速度10℃/分で400℃まで昇温し、1時間保持した後、室温まで冷却して酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体を得た。これは、光触媒フィルターとして使用する光触媒磁器質フィルターである。

[0051] このものは実施例1の微細セル磁器質構造体とほぼ同様に、9mm×44mm×44mmの板状形態を有し、ポリウレタン製のスポンジ状原型構造体の形態とほぼ同一の形態を保持しており、骨格太さの平均も約0.2mmであったが、酸化チタンの付着量は0.141gであった。

[0052] 表2は、その微細セル構造磁器質光触媒フィルターと比較例試料の比較表で、試料寸法、試料重量、酸化チタン被覆量について比較した。ここで比較例3は、ブリジストン株式会社から販売されている鋳鉄用セラミックフォームフィルター#13を、実施例2と同様に光触媒用酸化チタンコーティング剤、テイカ株式会社の商品名「TKC-303」の液に浸漬し、乾燥した後、大気中の酸化雰囲気において昇温速度10℃/分で400℃まで昇温し、1時間保持した後、室温まで冷却することにより酸化チタン被覆処理を施して得たものである。比較例4は、日本国特公昭57-35048号記載の3次元微細セル構造光触媒フィルターである。

[表2]

	セル数 (個/25mm)	試料寸法 (mm)	試料重量 (g)	酸化チタン被覆量 (g)
実施例 2	13	9×44×44	1.652	0.141
比較例 3	13	9×48×48	11.72	0.229
比較例 4	13	10×50×50	3.684	0.089

[0053] 次いで、酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体の光触媒効果の比較を行うため、この酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体を空気の入口及び出口を備えた容器中に入れ、254nmまたは365nmの波長の光を照射し、1～5ppmのNO_xを含む空気を500ml/分の流速で通過させて、流出空気中のNO_x濃度を測定した。NO_x濃度の低下が大きいものほど、酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体の光触媒効果が大きいことを示す。表3は、殺菌灯(最強波長254nm)を照射したときのNO_x分解に基づく酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体の光触媒作用の比較表、表4はブラックライト(最強波長365nm)を照射したときのNO_x分解に基づく酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体の光触媒作用の比較表である。

[表3]

実施例 2	入口濃度(ppm)	1.02	1.99	2.9
	出口濃度(ppm)	0.37	1.08	1.77
比較例 3	入口濃度(ppm)	4.08	4.34	4.56
	出口濃度(ppm)	3.86	4.08	4.34
比較例 4	入口濃度(ppm)	1.41	2.1	2.88
	出口濃度(ppm)	0.91	1.41	2.1

[表4]

実施例 2	入口濃度(ppm)	0.97	1.96	2.87
	出口濃度(ppm)	0.28	0.87	1.51
比較例 3	入口濃度(ppm)	3.93	4.27	4.4
	出口濃度(ppm)	3.68	3.93	4.27
比較例 4	入口濃度(ppm)	0.34	0.89	1.72
	出口濃度(ppm)	0	0.34	0.89

[0054] 図3A及び図3Bは表3および表4にその一部を示したデータを図示したもので、図3Aは本発明の実施例2における酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体のNO_x分解に基づく光触媒作用の第1説明図、図3Bは本発明の実施例2における酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体のNO_x分解に基づく光触媒作用の第2説明図である。なお、表3および表4の中で、「実施例2」は実施例2の酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体、「比較例3」及び「比較例4」は比較例3及び比較例4の3次元微細セル構造光触媒フィルターを示している。測定は、各例において最強波長254nmの紫外線(殺菌灯、図3A)、最強波長365nmの紫外線(ブラックライト、図3B)をそれぞれ照射することで行った。図3A及び図3B中において、曲線Iは実施例2、曲線IIは比較例3、曲線IIIは比較例4のデータである。

[0055] 構造体の寸法が実施例2では9mm×44mm×44mmであって比較例3、4よりも小さいにもかかわらず、表3に示すように高濃度になっても、波長254nmの紫外線照射では、入口濃度5.08ppmが出口濃度3.46ppmに低下し、大きな光触媒効果が認められた。波長365nmの紫外線照射では、表4に示すように入口濃度4.97ppm

が出口濃度2.65ppmに低下し、顕著な光触媒効果が認められた。

[0056] 図3Aは表3の測定における光触媒効果、図3Bは表4の測定における光触媒効果を示している。両図を比較すると、波長365nmの紫外線が波長254nmの紫外線より光触媒効果は大きくなっているのが分かる。

[0057] また表2によれば、実施例2と比べて、比較例3が酸化チタンの付着量が多いにもかかわらず光触媒作用が劣っている。これは、本発明の酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体が高い透光性を有することによってきわめて高効率の光触媒作用を奏することを示している。

[0058] 実施例3

実施例2と同じ条件で作成した酸化チタン被覆微細セル磁器質構造体を、図1Bに示す浄化装置で動作させるために加工し、浄化装置内に収容して測定した。まず、微細セル磁器質構造体の形状を内径約30mm、外径約65mm、高さ約25mmのリング状のフィルターユニットに加工し、これを14枚組み合わせて長さ約350mmの円筒形にした。このリング状のフィルターユニットの円筒体を光触媒磁器質フィルターとして、両端に流体入口と流体出口が設けられた内径65mmの外套管と、内部に光源が配設され、透光構造に形成された外径30mmの内管(石英管)からなる長さ約450mmの二重管から構成された浄化装置内に収容した。

[0059] 光源として、ブラックライト(最強波長365nm)又は殺菌灯(最強波長254nm)を用いた。1ppm〜16ppmのNO_xを含む空気をこの浄化装置に通過させて、流出空気中のNO_x濃度を測定した。表5は500ml/分の流速で通過させたときのこの浄化装置によるNO_xの測定値であり、表6は1000ml/分の流速で通過させたときのこの浄化装置によるNO_xの測定値である。図4Aは表5のデータを図示したもので、本発明の実施例3における光触媒磁器質フィルターを含む浄化装置に空気流速500ml/分で汚染空気を通過させたときのNO_x分解に基づく光触媒作用の第3説明図であり、図4Bは表6のデータを図示したもので、本発明の実施例3における光触媒磁器質フィルターを含む浄化装置に空気流速1000ml/分で汚染空気を通過させたときのNO_x分解に基づく光触媒作用の第4説明図である。図4A及び図4Bにおいて、曲線Iは殺菌灯を、曲線Vはブラックライトを用いたときのデータである。

[表5]

殺菌灯 (254nm)	入口濃度(ppm)	4.95	9.3
	出口濃度(ppm)	0.05	0.47
ブラックライト (356nm)	入口濃度(ppm)	4.93	10.56
	出口濃度(ppm)	0.19	0.93

[表6]

殺菌灯 (254nm)	入口濃度(ppm)	5.24	10.79
	出口濃度(ppm)	1.1	2.13
ブラックライト (356nm)	入口濃度(ppm)	5.15	10.7
	出口濃度(ppm)	1.59	2.92

[0060] 500ml／分の流速で通過させた時は、殺菌灯(最強波長254nm)照射では、15. 25ppmのNO_xが1回の処理で1ppm以下になり、ブラックライト(最強波長365nm)照射では、10. 56ppmのNO_xも1回の処理で1ppm以下になる。1000ml／分の流速で通過させた時は、殺菌灯(最強波長254nm)照射では、5. 24ppmのNO_xが1回の処理で約1ppmになる。

[0061] このように実施例2のスポンジ状多孔質構造体からなる3次元微細セル構造光触媒フィルターは、ブラックライトでも、殺菌灯でも、大きな光触媒効果を示すことが分かる。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明の微細セル磁器質構造体は、製造が容易で、透光性に優れ、安価、軽量であるため磁器質フィルターや透光性軽量建材に最適であり、酸化チタンを被覆すると汚染物質を分解できる光触媒磁器質フィルター及びそれを内蔵した浄化装置に適用できる。光触媒磁器質フィルターも汚染物質を分解できる多孔性建材として用いることができる。

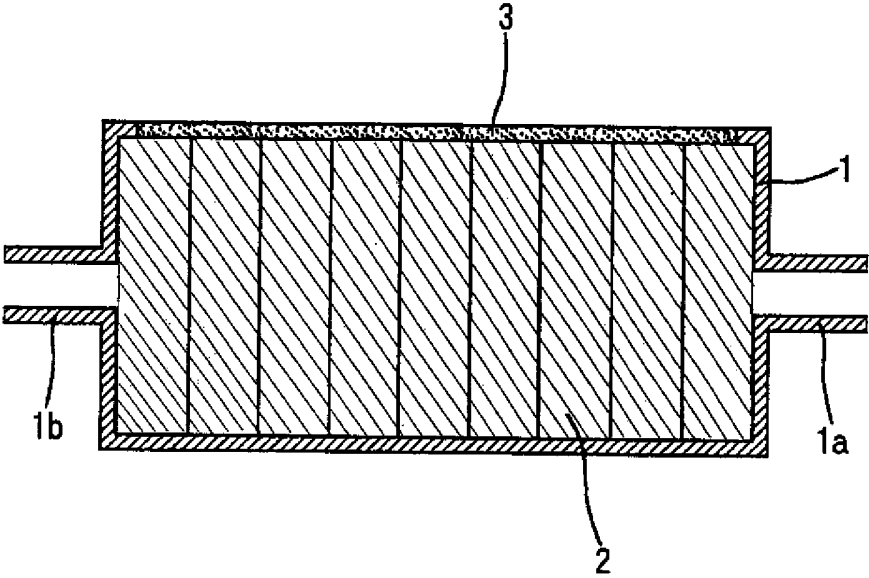
請求の範囲

- [1] 磁器素地粉体を焼結することにより形成された磁器質のスポンジ状骨格を備え、該骨格の太さの平均が0.05mm以上1mm以下で気孔率が95%～98%、且つ光透過率が8.5%/10mm～10.0%/10mmの微細セル磁器質構造体。
- [2] 流れの中に置かれて異物を濾過することができ、請求の範囲第1項に記載された微細セル磁器質構造体から構成されたことを特徴とする磁器質フィルター。
- [3] 前記微細セル磁器質構造体の表面に酸化チタンを被覆したことを特徴とする請求の範囲第1項に記載された微細セル磁器質構造体から構成されたことを特徴とする光触媒磁器質フィルター。
- [4] 両端に流体入口と流体出口が設けられるとともに外部に紫外線を透過できる透光域が設けられた容器と、前記容器の内部に收容された光触媒フィルターとを備え、前記透光域から受光した紫外線により光触媒フィルターが前記流体入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する浄化装置であって、前記光触媒フィルターが、請求の範囲第3項に記載された光触媒磁器質フィルターを平板状に形成したフィルターユニットで構成されたことを特徴とする浄化装置。
- [5] 流体入口と流体出口とが両端に設けられた容器と、前記容器の内部に收容され内部に円筒状空隙が設けられたリング状光触媒フィルターと、前記円筒状空隙内に設けられ紫外線を前記リング状光触媒フィルターの内面に照射できる光源を備え、前記光源から照射された紫外線によりリング状光触媒フィルターが前記流体入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する浄化装置であって、前記リング状光触媒フィルターが、請求の範囲第3項に記載された光触媒磁器質フィルターをリング状に形成したフィルターユニットで構成されたことを特徴とする浄化装置。
- [6] 気孔率が95%～98%のスポンジ状骨格を有し、該骨格の太さの平均が1mm以下で焼結時には焼失する原型構造体に対して、平均粒径 $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 、最大粒径 $100\mu\text{m}$ の磁器素地粉体に水を添加したスラリーを含浸し、酸化雰囲気において 900°C ～ 1300°C で焼結し、半透明の磁器質でスポンジ状骨格を形成することを特徴とする微細セル磁器質構造体の製造方法。
- [7] 前記原型構造体が、高分子化合物、あるいは天然素材の繊維または紙類から構成

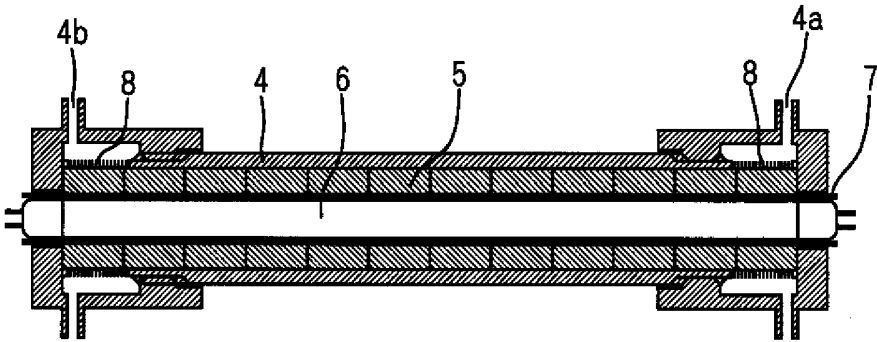
されたことを特徴とする請求の範囲第6項記載の微細セル磁器質構造体の製造方法。

- [8] 気孔率が95%～98%のスポンジ状骨格を有し、該骨格の太さの平均が1mm以下で焼結時には焼失する原型構造体に対して、平均粒径 $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 、最大粒径 $100\mu\text{m}$ の磁器素地粉体に水を添加したスラリーを含浸し、酸化雰囲気において 900°C ～ 1300°C で焼結し、形成された半透明の磁器質のスポンジ状骨格の表面に酸化チタンを被覆することを特徴とする光触媒磁器質フィルターの製造方法。

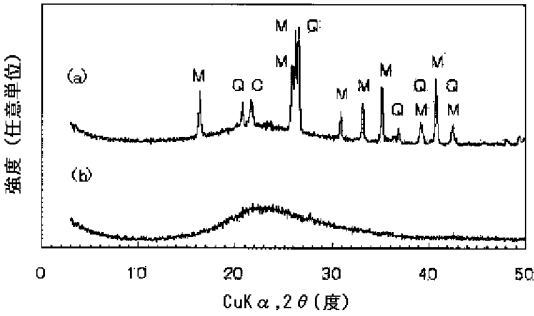
[図1A]



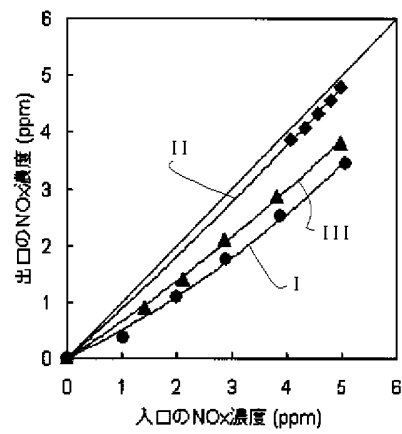
[図1B]



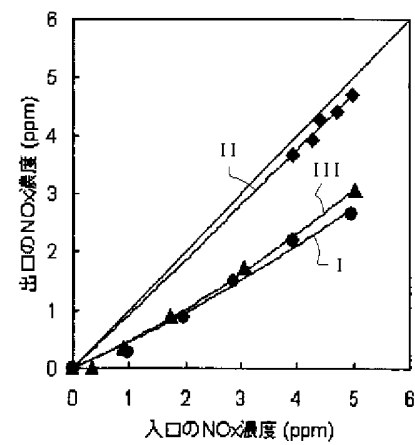
[図2]



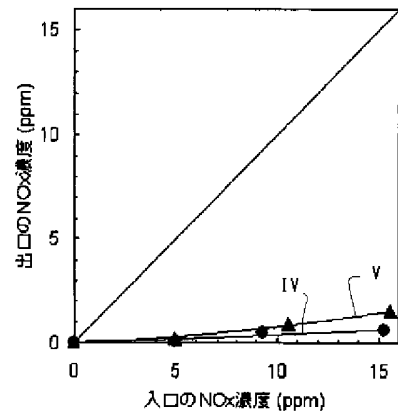
[図3A]



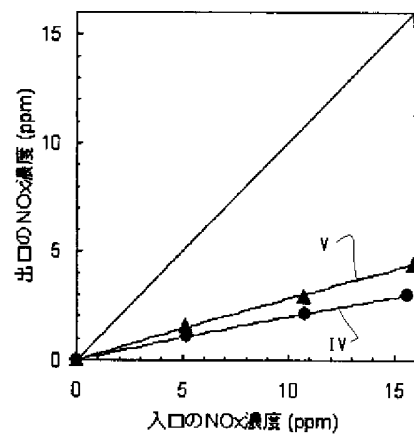
[図3B]



[図4A]



[図4B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J35/04, 32/00, 35/02, B01D39/20, 53/86, C04B38/06

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)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D39/00-39/20, 53/86, 94, C03B19/06,
C04B38/00-38/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-038218 A (Noritake Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims 5, 6; Par. Nos. [0013], [0021], [0030] to [0034], [0071]; Fig. 16 & WO 01/12324 A1	1-8
Y	JP 11-335187 A (Toshiba Corp.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims 1, 3; Par. Nos. [0020], [0021], [0032], [0043] (Family: none)	1-8



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

10 November, 2004 (10.11.04)

Date of mailing of the international search report

22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011699

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 52-077114 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 29 June, 1977 (29.06.77), Claim 1; page 2, upper left column, lines 6 to 15 (Family: none)	1-8
A	JP 2000-157864 A (Noritake Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), (Family: none)	1-8
A	JP 55-056077 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 24 April, 1980 (24.04.80), & US 4258099 A & GB 2034298 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ B01J35/04、32/00、35/02、B01D39/20、53/86 C04B38/06		
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 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ B01J21/00~38/74、B01D39/00~39/20、53/86、94 C03B19/06、C04B38/00~38/10		
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 1922~1996年 日本国公開実用新案公報 1971~2004年 日本国登録実用新案公報 1994~2004年 日本国実用新案登録公報 1996~2004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)		
CA(STN)		
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 請求の範囲の番号
X	JP 2001-038218 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2001. 02. 13 請求項5, 6, [0013], [0021], [0030]-[0034], [0071]段落, [図16] & WO 01/12324 A1	1-8
Y	JP 11-335187 A (株式会社東芝) 1999. 12. 07 請求項1, 3, [0020], [0021], [0032], [0043]段落 (ファミリーなし)	1-8
☒ 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 10. 11. 2004	国際調査報告の発送日 22. 11. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 安齋 美佐子	4 G 3 3 4 3
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

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 請求の範囲の番号
Y	JP 52-077114 A (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1977. 06. 29 請求項1, 第2頁左上欄第6-15行 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-157864 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2000. 06. 13 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 55-056077 A (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1980. 04. 24 & US 4258099 A & GB 2034298 A	1-8