[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C01G 23/047
G01N 30/96 B01J 21/06
C09D 5/00

# [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01125908.6

[43]公开日 2002年2月6日

[11]公开号 CN 1334242A

[22]申请日 2001.7.17 [21]申请号 01125908.6

[30]优先权

[32]2000.7.17 [33]JP [31]215483/2000

[32]2000.12.15 [33]JP [31]381723/2000

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 酒谷能彰 安东博幸 小池宏信

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨丽琴

权利要求书1页 说明书8页 附图页数4页

[54]发明名称 氧化钛、使用该氧化钛的光催化剂和光催化剂涂料组合物

[57]摘要

提供一种通过可见光的照射而显示出足够高的光催化活性的氧化钛。利用该氧化钛,还提供一种极好的光催化剂和光催化剂涂料组合物。该氧化钛具有如下的选择离子色谱,其中在用热重分析法-质谱法来测定选择离子色谱时,质量数与电荷量的比值为28的放出气体,在大约600℃或更高的温度下显示出至少一个峰值。

ISSN1008-4274

# 权 利 要 求 书

1．一种具有如下选择离子色谱的氧化钛，其中在用热重分析法-质谱法来测定该选择离子色谱时，质量数与电荷量的比值为 28 的放出气体，在大约 600℃或更高的温度下显示出至少一个峰值。

2．权利要求 1 的氧化钛，进一步具有如下的选择离子色谱，其中在用热重分析法-质谱法来测定该选择离子色谱时，质量数与电荷量的比值为 14 的放出气体，在大约 600℃或更高的温度下显示出至少一个峰值。

3．权利要求 1 的氧化钛，其中所述质量数与电荷量的比值为 28 的放出气体的峰值，在约 950℃或更低的温度下出现。

4．权利要求 2 的氧化钛，其中所述质量数与电荷量的比值为 14 的放出气体的峰值，在约 950℃或更低的温度下出现。

5．权利要求 1 的氧化钛，进一步具有如下的选择离子色谱，其中在用热重分析法-质谱法来测定该选择离子色谱时，质量数与电荷量的比值为 64 的放出气体，在大约 400℃或更高的温度下显示出至少一个峰值。

6．权利要求 1-5 任何一项的氧化钛，其中选择离子色谱是在施加 1000V 的电子通道倍增器电压的条件下测定的。

7．权利要求 1-5 任何一项的氧化钛，其中选择离子色谱是在施加 1500V 的电子通道倍增器电压的条件下测定的。

8．一种光催化剂，含有如权利要求 1-5 中任何一项所述的作为催化剂组分的氧化钛。

9．一种光催化剂涂料组合物，含有如权利要求 1-5 中任何一项所述的氧化钛和溶剂。

01-08-27

# 说　　明　　书

## 氧化钛、使用该氧化钛的光催化剂和光催化剂涂料组合物

### 发明领域

本发明涉及一种氧化钛、一种使用该氧化钛的光催化剂和一种使用该氧化钛的光催化剂涂料组合物。

### 发明背景

对半导体进行的紫外线照射，产生强还原活性的电子和强氧化活性的空穴，以通过氧化-还原活性使与半导体接触的分子类物质分解。这种活性被称为光催化活性。通过光催化活性，使在生存或工作空间中的难闻物质分解并除去，并且使水中的诸如有机溶剂、农用化学品和表面活性剂的物质分解并除去。作为显示出光催化活性的物质，氧化钛引起人们更多的注意，并有由氧化钛制成的光催化剂出售。

但是，当用可见光照射光催化剂时，由现在市场上可买到的氧化钛制成的光催化剂所显示出的光催化活性是不足够的。

### 发明概述

本发明的目的是提供一种通过可见光的照射显示出足够高的光催化活性的氧化钛，提供一种使用该氧化钛作为催化剂组分的光催化剂，并提供一种使用该氧化钛的光催化剂涂料组合物。

为达到这些目的，本发明人已经对氧化钛作了研究。结果，本发明人已经得到通过可见光的照射而显示出足够高的光催化活性的氧化钛，并已完成本发明。

这样，本发明提供一种具有如下选择离子色谱的氧化钛，其中在用热重分析法-质谱法来测定该选择离子色谱时，质量数与电荷量的比值为 28 的放出气体，在大约 600℃或更高的温度下显示出至少一个峰值。

本发明还提供一种含有作为催化剂组分的上述氧化钛的光催化剂。

本发明进一步提供一种含有上述氧化钛和一种溶剂的光催化剂涂料组合物。

附图简述

图 1 是一种本发明的氧化钛（在实施例 1 中得到的）的选择离子色谱，就质量数“m” 与电荷量“e” 的比值“m/e”为 28 的放出气体而论，所述的选择离子色谱，是在施加 1500V 的 CEM 电压的条件下，用热重分析法-质谱法来测得的。

图 2 是一种本发明的氧化钛（在实施例 1 中得到的）的选择离子色谱，就 m/e 的比值为 14 的放出气体而论，所述的选择离子色谱，是在施加 1500V 的 CEM 电压的条件下，用热重分析法-质谱法来测得的。

图 3 是一种本发明的氧化钛（在实施例 1 中得到的）的选择离子色谱，就 m/e 的比值为 64 的放出气体而论，所述的选择离子色谱，是在施加 1500V 的 CEM 电压的条件下，用热重分析法-质谱法来测得的。

图 4 是一种本发明的氧化钛（在实施例 1 中得到的）的选择离子色谱，就 m/e 的比值分别为 28 或 14 的放出气体而论，所述的选择离子色谱，是在施加 1000V 的 CEM 电压的条件下，用热重分析法-质谱法来测得的。

图 5 是一种市场上可买到的氧化钛（在对比例 1 中使用的）的选择离子色谱，就 m/e 的比值为 28 的放出气体而论，所述的选择离子色谱，是在施加 1500V 的 CEM 电压的条件下，用热重分析法-质谱法来测得的。

图 6 是一种市场上可买到的氧化钛（在对比例 1 中使用的）的选择离子色谱，就 m/e 的比值为 14 的放出气体而论，所述的选择离子色谱，是在施加 1500V 的 CEM 电压的条件下，用热重分析法-质谱法来测得的。

图 7 是一种市场上可买到的氧化钛（在对比例 1 中使用的）的选择离子色谱，就 m/e 的比值为 64 的放出气体而论，所述的选择离子色谱，是在施加 1500V 的 CEM 电压的条件下，用热重分析法-质谱法来测得的。

图 8 是一种市场上可买到的氧化钛（在对比例 1 中使用的）的选择离子色谱，就 m/e 的比值分别为 28 或 14 的放出气体而论，所述的选择离子色谱，是在施加 1000V 的 CEM 电压的条件下，用热重分析法-质谱法来测得的。

发明详述

本发明的氧化钛通常具有化学式 $TiO_2$ 并含有在高温下从氧化钛上脱离的组分。即，本发明的氧化钛具有选择离子色谱，其中在用热重分析法-质谱法（以下称作“TG-MS”）来测定选择离子色谱时，质量数“m” 与电荷量

“e” 的比值“m/e”为 28 的放出气体，在大约 600℃或更高的温度下显示出一个峰值。这种选择离子色谱显示出一旦将氧化钛在恒速升温状态下加热，在 600℃或更高的温度下就会释放出确定的组分（即，放出气体）。而且，这种选择离子色谱显示出氧化钛含有具有这种物理性质的组分和/或该组分的前体。选择离子色谱优选在施加 1000V 或 1500V 的电子通道倍增器（Channeltron Electron Multiplier）（以下称作“CEM”）电压的条件下测定。

本发明的氧化钛，在高温下用 TG-MS 测定的选择离子色谱中，显示出 m/e 的比值为 28 的放出气体的一个峰值。出现峰值所在的温度越高，氧化钛就变得越好。当测定氧化钛的选择离子色谱时，m/e 的比值为 28 的放出气体的峰值，可以在约 600℃或更高的温度下出现，并优选在约 670℃或更高的温度下出现。而且，m/e 的比值为 28 的放出气体的峰值，优选在约 950℃或更低的温度下出现，并更优选在约 900℃或更低的温度下出现。

根据“The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data Volume 1”等，m/e 的比值为 28 的放出气体可以是氮分子（$N_2$）。

本发明的氧化钛可进一步具有如下的选择离子色谱，其中在用 TG-MS 来测定选择离子色谱时，m/e 的比值为 14 的放出气体在约 600℃或更高的温度下显示出一个峰值。

本发明的氧化钛可以在高温下用 TG-MS 测定的选择离子色谱中，显示出 m/e 的比值为 14 的放出气体的一个峰值。出现峰值所在的温度越高，氧化钛就变得越好。当测定氧化钛的选择离子色谱时，m/e 的比值为 14 的放出气体的峰值，优选在约 600℃或更高的温度下出现，并更优选在约 670℃或更高的温度下出现。而且，m/e 的比值为 14 的放出气体的峰值，优选在约 950℃或更低的温度下出现，并更优选在约 900℃或更低的温度下出现。

m/e 的比值为 14 的放出气体可以是氮原子（N）。

另一方面，本发明的氧化钛可进一步具有如下的选择离子色谱，其中在用 TG-MS 来测定选择离子色谱时，m/e 的比值为 64 的放出气体，在约 400℃或更高的温度下显示出一个峰值。

本发明的氧化钛可以在高温下用 TG-MS 测定的选择离子色谱中，显示出 m/e 的比值为 64 的放出气体的一个峰值。出现峰值所在的温度越高，氧化钛就变得越好。当测定氧化钛的选择离子色谱时，m/e 的比值为 64 的放出气体的峰

值，优选在约 650℃或更高的温度下出现，并更优选在约 800℃或更高的温度下出现。而且，m/e 的比值为 64 的放出气体的峰值，优选在约 950℃或更低的温度下出现。

m/e 的比值为 64 的放出气体可以是二氧化硫（$SO_2$）。

根据由 Commission International de l'Eclairage 所定义的 $L^*a^*b^*$色空间，本发明的氧化钛的 $a^*$值为-1 或更小、$b^*$值为 4 或更大。为了调整取决于含有达到其光催化活性的氧化钛的目的产物光催化剂的氧化钛的色调，$a^*$值优选为-1.2 或更小，并更优选-2 或更小，并优选-6 或更大。$b^*$值优选为 8 或更大，并更优选为 15 或更大。应该指出，$a^*$值和 $b^*$值分别是色调和饱和度，并且在日本用 JIS Z-8729 来定义。

本发明中的氧化钛的形状，可以随如何使用它而变化，并且它不受限制。形状的实例可以包括颗粒状和纤维状。可将除氧化钛以外的无机化合物与本发明的氧化钛混合，只要所述化合物对氧化钛的光催化活性不起反作用。在混合后，可使生成的氧化钛经受加热处理等等，以制备它的复合制品。这种无机化合物的实例可以包括二氧化硅（$SiO_2$）、氧化铝（$Al_2O_3$）、氧化锆（$ZrO_2$）、氧化镁（MgO）、氧化锌（ZnO）、氧化铁（$Fe_2O_3$、$Fe_3O_4$）、沸石和分子筛（molecursieve）。通过这种与无机化合物的混合，可以得到具有改进的活性和/或具有各种颜色的光催化剂，该光催化剂提供了广泛的使用范围。

例如，本发明中的氧化钛可按如下方法制备：

将含氧硫酸钛溶液用一个蒸发器在 95℃或更低的温度下冷凝，以得到按 $TiOSO_4$ 计，含量为 50%重量或更多的固体含氧硫酸钛。在搅拌的同时，将所得到的固体含氧硫酸钛加入到（并发生反应）冷却的诸如氨的碱中。使生成的混合物经受固-液分离以得到其中的固体。然后将固体在约 300℃-约 500℃下焙烧，以得到本发明的氧化钛。在这个制备氧化钛的方法中，固体含氧硫酸钛与碱的反应温度可以是约 40℃或更低的温度，并优选约-5℃或更低的温度。该温度越低，所得到的氧化钛越是更优选的。

本发明中的光催化剂含有上述作为催化剂组分的氧化钛。

光催化剂的实例包括：通过向颗粒状的氧化钛中加入粘合剂、无机化合物（诸如二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁、氧化锌、氧化铁、沸石和分子筛）和/或市场上可买到的氧化 钛，并且然后对生成的混合物进行挤压成形而

得到的片状光催化剂；通过缠绕纤维状的氧化钛和有机纤维所得到的片状光催化剂；和通过将氧化钛涂敷到金属的或树脂质的基材上，或用氧化钛涂布这种基材而得到的光催化剂。粘合剂的实例包括：诸如纤维素衍生物和聚乙烯醇的有机粘合剂，和诸如硅溶胶、氧化铝溶胶、二氧化钛溶胶、硅-氧化铝溶胶和氧化锆溶胶的无机粘合剂。每次待加入到氧化钛中的粘合剂和无机化合物的量，可以由使用该光催化剂的方法来决定。光催化剂可以含有成型助剂、聚合树脂、抗静电剂、吸附剂等。

在使用光催化剂时，可以将光催化剂放入装有待处理的液体或气体的、透射可见光的玻璃管或容器中，并且然后使用一种光源用可见光照射。在可见光对光催化剂的照射中，可以使所述管或容器中的液体或气体氧化、还原或分解。光源不受特别的限制，只要它能发射波长为430nm或更长的可见光。光源的实例包括太阳射线、荧光灯、卤素灯、暗光灯、氙灯、水银弧光灯和钠灯。如果必要的话，可以使光源配有削弱紫外线的滤光器和/或削弱红外线的滤光器。光的照射时间可以由光源的光强度，以及待处理的液体或气体的种类和量来决定。当用间歇法进行照射时，照射时间可以是用于将光照射到光催化剂上以进行光催化反应的一段时间。当用连续法进行照射时，照射时间可以是所述管或容器中待处理的液体或气体的平均停留时间。

本发明中的光催化剂涂料组合物包括上述氧化钛和溶剂。这种光催化剂涂料组合物能容易地将氧化钛涂敷到诸如建筑材料和汽车材料的各种材料上，能用该氧化钛涂布所述各种材料，并能为所述各种材料赋予高的光催化活性。这种光催化剂涂料组合物中所含的优选溶剂，是在涂敷或涂布该组合物后蒸发并且不随氧化钛留下的溶剂。溶剂的实例包括水、盐酸、醇类和酮类。

制备这种光催化剂涂料组合物，例如可以通过这样一种方法，其中将氧化钛在水中分散以得到它的浆料，或通过另一种方法，其中用酸使氧化钛胶溶。如果必要的话，可根据分散的需要向其中加入一种分散剂。

如上所述，通过波长为430nm或更长的可见光的照射，本发明中的氧化钛显示出高的光催化活性。由于氧化钛的这种光催化活性，本发明的光催化剂可有效地分解诸如酮（例如，丙酮等）的各种有机化合物，而这种光催化剂可以是本发明的氧化钛本身。本发明中的光催化剂涂料组合物，能容易地将氧化钛涂敷到诸如建筑材料和汽车材料的各种材料上，能用氧化钛涂布所述各种材

料，并能为所述各种材料赋予高的光催化活性。

在申请日为 2000 年 7 月 17 日、申请号为 2000-215483 和/或申请日为 2000 年 12 月 15 日、申请号为 2000-381723 的日本专利申请中，描述了本发明的氧化钛、和使用该氧化钛的光催化剂和光催化剂涂料组合物，在此作为参考引入其全部公开的内容。

如此所述的本发明，很显然可以将它用很多方法来改变。这种变化被视为在本发明的精神和范围内，并且所有这样的对本技术领域熟练技术人员是显而易见的改进，是被确定在下列权利要求的范围内。

实施例

通过下列实施例来非常详细地描述本发明，不应把所述实施例理解为对本发明范围的限制。

用热重分析法-质谱法如下测定样品氧化钛的选择离子色谱：

在下述条件下，用热重分析法-质谱法（商品名称：“Thermo Mass”，由 Rigaku Corporation 生产）分析样品氧化钛。

加热速率：40℃/min

进入测定环境的氦气流率：

300ml/min

测定盘：铂

发射：1.0mA

用分析软件（商品名称：“QUADVISION，由 ANELVA Corporation 生产”） 来处理分析结果以得到氧化钛的选择离子色谱，用纵座标标定离子流，并用横座标标定温度。

关于 m/e 的比值分别为 14 或 28 的放出气体的选择离子色谱，是在从室温到 950℃的温度下施加 1500V 的 CEM 电压、和在从室温到 900℃的温度下施加 1000V 的 CEM 电压来测定的。关于 m/e 的比值为 64 的放出气体的选择离子色谱，是在从室温到 950℃的温度下施加 1500V 的 CEM 电压来测定的。

样品氧化钛的色调值 $a^*$和饱和度值 $b^*$，是根据 JIS Z-8729（1994）使用色差计（商品名称：“Z-300A”，由 Nippon Denshoku Industries Co.,Ltd.生产）得到的。

实施例 1

将含氧硫酸钛（200g）（由 Soekawa Chemical Co.,Ltd.生产）加入到装有水（133g）的烧瓶中，并在此在搅拌的同时将其溶解。将生成的溶液用蒸发器在 80℃下冷凝以除去水并得到浓缩物。浓缩物中 $TiOSO_4$ 的含量为 65%重量。分别地，在以 400rpm 搅拌的同时，将 25%的氨水（900g）（特级，由 Wako Pure Chemical Industries,Ltd.生产）用温度为-30℃的致冷剂冷却。将上述得到的浓缩物随搅拌加入到冷却的氨水中，以得到生成的混合物中的固体。在停止搅拌以使固体沉淀后，将混合物过滤以得到其中的固体。将固体洗涤、干燥，并且然后在 400℃下在空气中焙烧 1 小时以得到颗粒状氧化钛。

施加 1500V 的 CEM 电压（如图 1-3 中所示）和施加 1000V 的 CEM 电压（如图 4 所示）来测定所得到的氧化钛的选择离子色谱。

图 1 表示的是 m/e 的比值为 28 的放出气体的选择离子色谱，在 697℃和在 837℃下施加 1500V 的 CEM 电压显示出峰值。图 2 表示的是 m/e 的比值为 14 的放出气体的选择离子色谱，在 697℃和在 837℃下施加 1500V 的 CEM 电压显示出峰值。图 3 表示的是 m/e 的比值为 64 的放出气体的选择离子色谱，在 560℃、680℃和在 846℃下施加 1500V 的 CEM 电压显示出峰值。图 4 表示的是 m/e 的比值为 28 的放出气体的选择离子色谱，在 688℃下施加 1000V 的 CEM 电压显示出峰值。图 4 还表示的是 m/e 的比值为 14 的放出气体的选择离子色谱，在 688℃下施加 1000V 的 CEM 电压显示出峰值。

所得到的氧化钛的 $a^*$ 值为-2.58，$b^*$ 值为 41.00。

在密封式玻璃反应容器（直径：8cm，高：10cm，容积：约 0.5L）中，将仅由上述得到的颗粒状氧化钛制成的 0.3g 光催化剂放到一个 5cm 直径的玻璃培特利式培养皿上。使反应容器充入含量为 20%体积的氧和 80%体积的氮的混合气，用 13.4μmol 的丙酮密封，并且然后用来自该容器外部的可见光照射。用光源设备（由 USHIO INC.生产，商品名称：Optical Modulex SX-UI500XQ）进行可见光照射，所述设备配有一个 500W 氙灯（由 USHIO INC.生产，商品名称：Lamp UXL-500SX），一个切去波长为约 430nm 或更短的紫外线的削弱紫外线滤光器（由 Asahi Techno Glass Co.,Ltd.生产，商品名称：Y-45），和一个切去波长为约 830nm 或更长的红外线的削弱红外线滤光器（由 USHIO INC.生产，商品名称：Supercold Filter）。通过测定二氧化碳的浓度，即，丙酮的分解产物并且是由可见光的照射而产生的，来评价光催化剂的光催化活性。用带

有时间通道的光声多气监视器（型号：1312，由 INNOVA 生产）来测定二氧化碳浓度。按每 1 克光催化剂计，二氧化碳的产率是 14.63 μmol/h。

对比例 1

除了使用仅由市场上可买到的氧化钛（由 Ishihara Sangyo Kaisha,Ltd.生产，商品名称：ST-01）制成的光催化剂来代替仅由实施例 1 中得到的、颗粒状的氧化钛制成的光催化剂之外，实施与实施例 1 中相同的方法。结果，按每 1 克光催化剂计，二氧化碳的产率是 0.66 μmol/h。

市场上可买到的氧化钛的选择离子色谱，是施加 1500V 的 CEM 电压（如图 5-7 所示）和施加 1000V 的 CEM 电压（如图 8 所示）来测定的。

图 5 表示的是 m/e 的比值为 28 的放出气体的选择离子色谱，在 600℃或更高的温度下施加 1500V 的 CEM 电压显示出没有峰值。图 6 表示的是 m/e 的比值为 14 的放出气体的选择离子色谱，在 600℃或更高的温度下施加 1500V 的 CEM 电压显示出没有峰值。图 7 表示的是 m/e 的比值为 64 的放出气体的选择离子色谱，在 540℃和在 777℃下施加 1500V 的 CEM 电压显示出峰值。图 8 表示的是 m/e 的比值为 28 的放出气体的选择离子色谱，在 600℃或更高的温度下施加 1000V 的 CEM 电压显示出没有峰值。图 8 还表示的是 m/e 的比值为 14 的放出气体的选择离子色谱，在 600℃或更高的温度下施加 1000V 的 CEM 电压显示出没有峰值。

市场上可买到的氧化钛的 $a^*$值为-0.74，$b^*$值为 2.67。

01.08.27

# 说 明 书 附 图

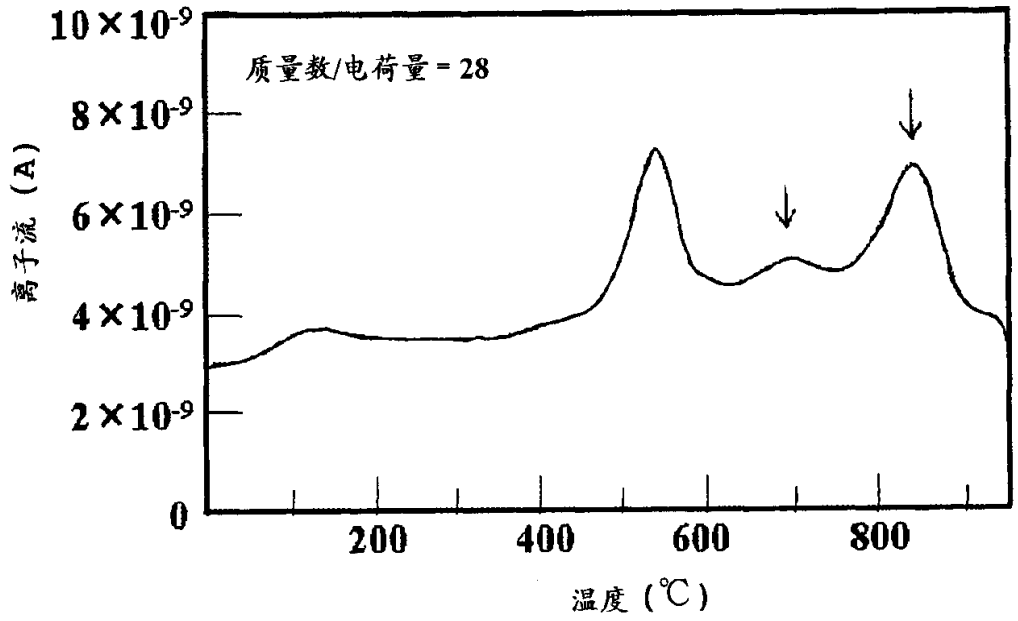


图 1

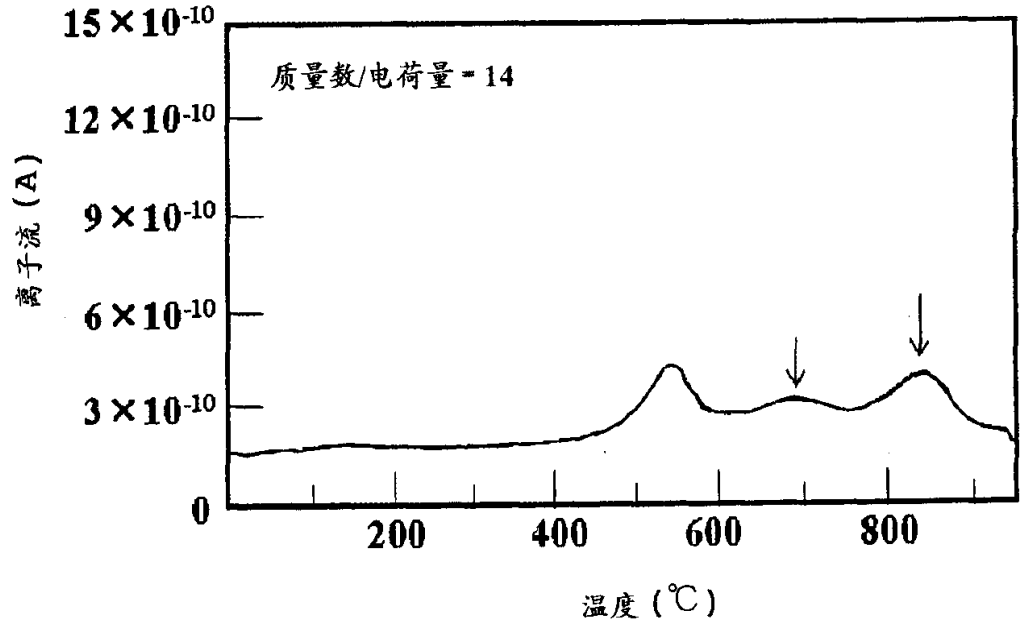


图 2

01.08.27

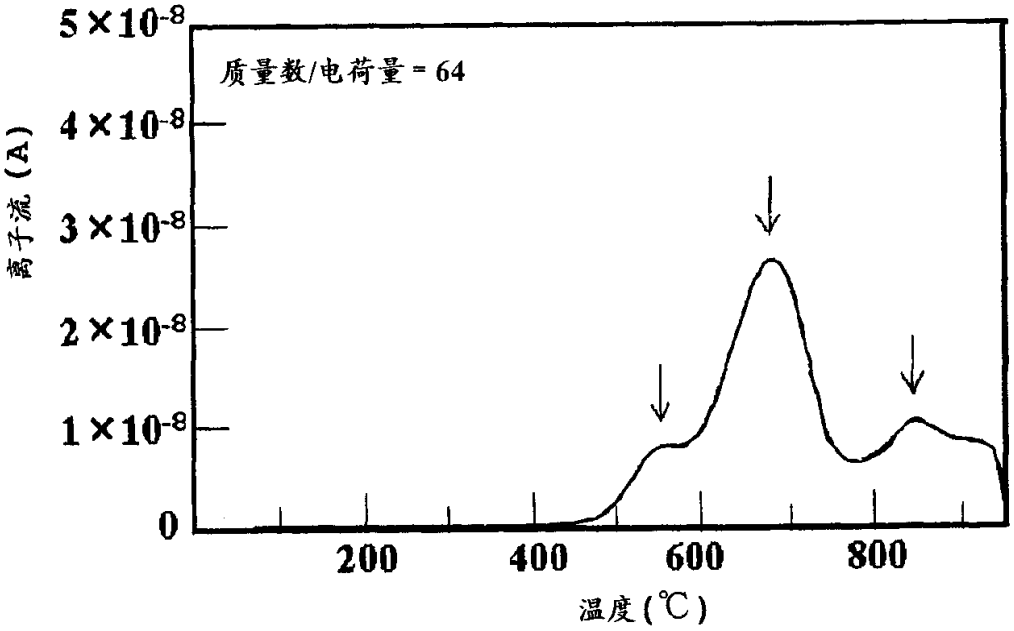
5×10-8
4×10-8
3×10-8
2×10-8
1×10-8
0
离子流 (A)
质量数/电荷量 = 64
200
400
600
800
温度 (℃)

图 3

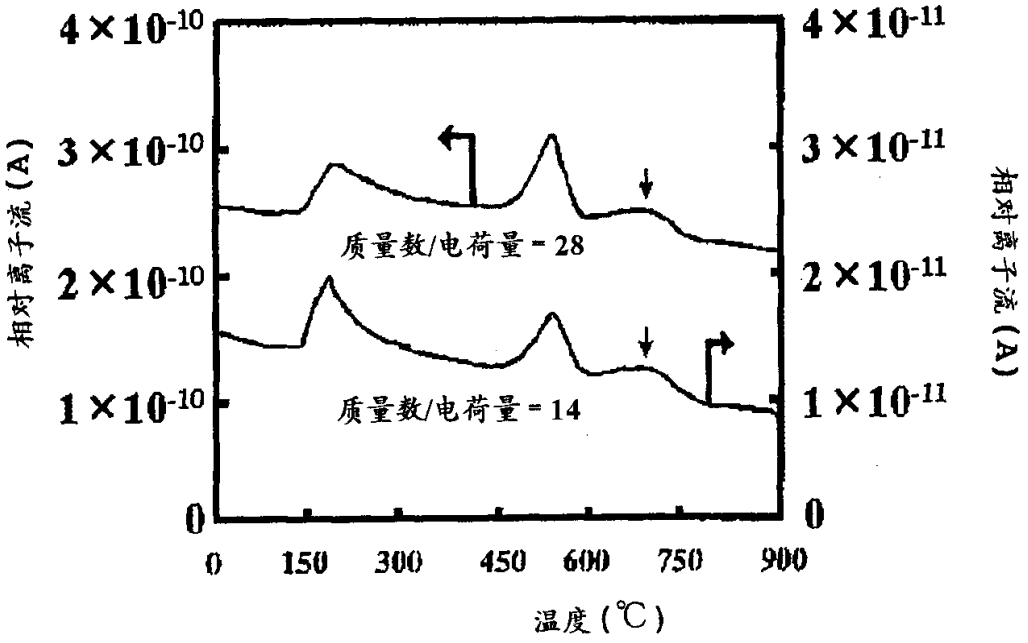
4×10-10
3×10-10
2×10-10
1×10-10
0
相对离子流 (A)
4×10-11
3×10-11
2×10-11
1×10-11
0
相对离子流 (A)
质量数/电荷量 = 28
质量数/电荷量 = 14
0
150
300
450
600
750
900
温度 (℃)

图 4

01·08·27

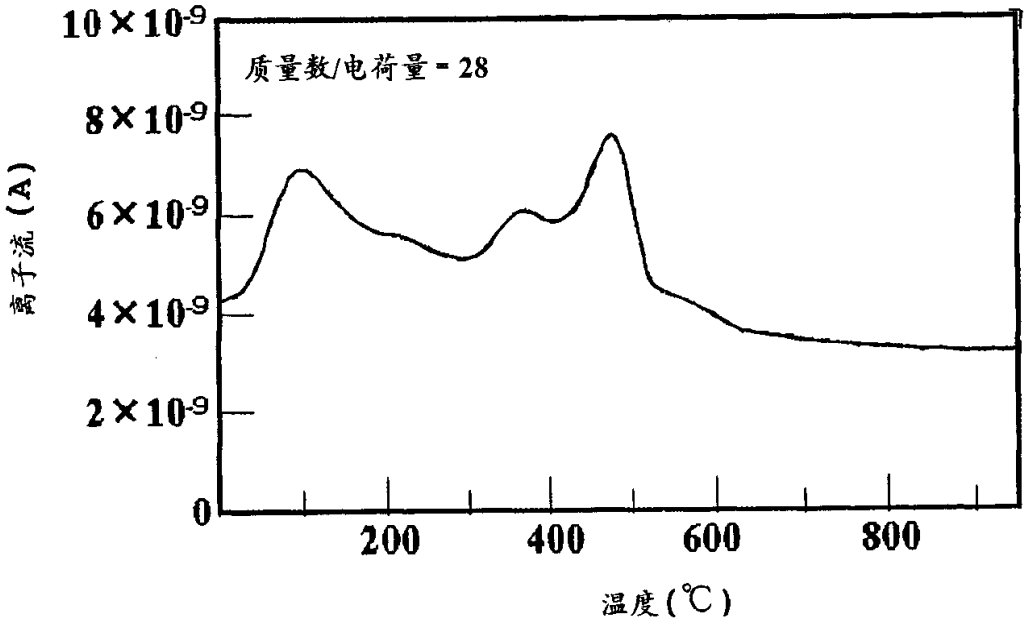
10×10-9
8×10-9
6×10-9
4×10-9
2×10-9
0
质量数/电荷量 = 28
离子流 (A)
200
400
600
800
温度(℃)

图 5

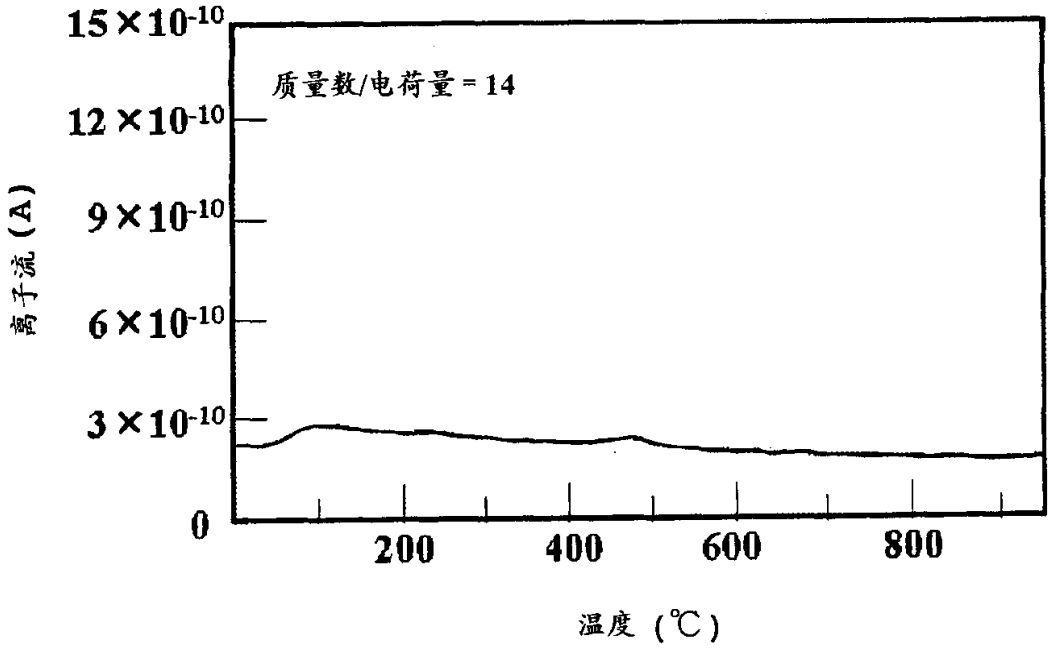
15×10-10
12×10-10
9×10-10
6×10-10
3×10-10
0
质量数/电荷量 = 14
离子流 (A)
200
400
600
800
温度 (℃)

图 6

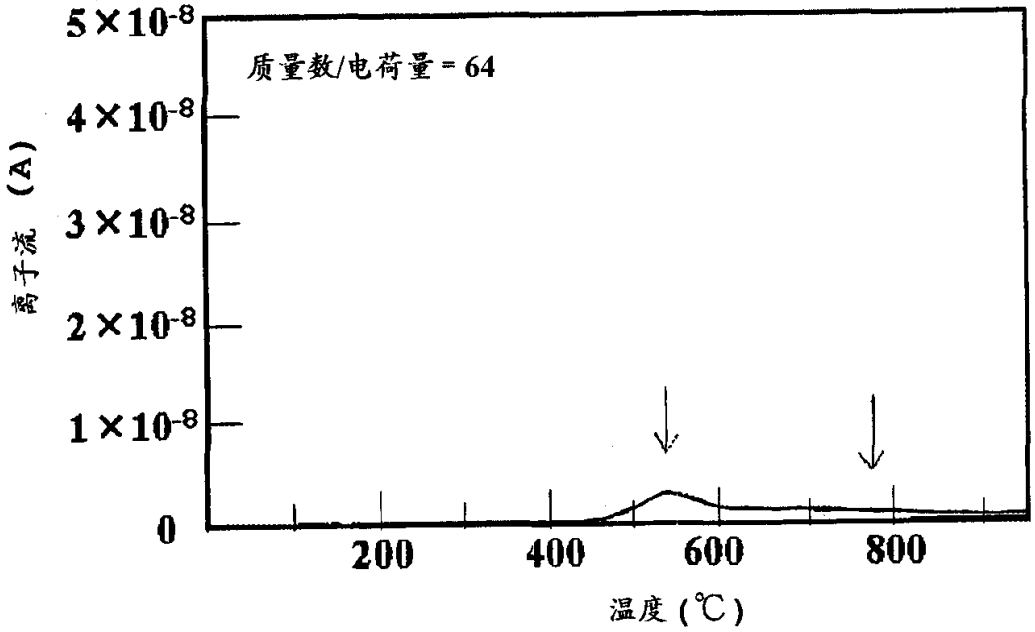
5×10-8
4×10-8
3×10-8
2×10-8
1×10-8
0
离子流 (A)
质量数/电荷量 = 64
200
400
600
800
温度 (℃)

图 7

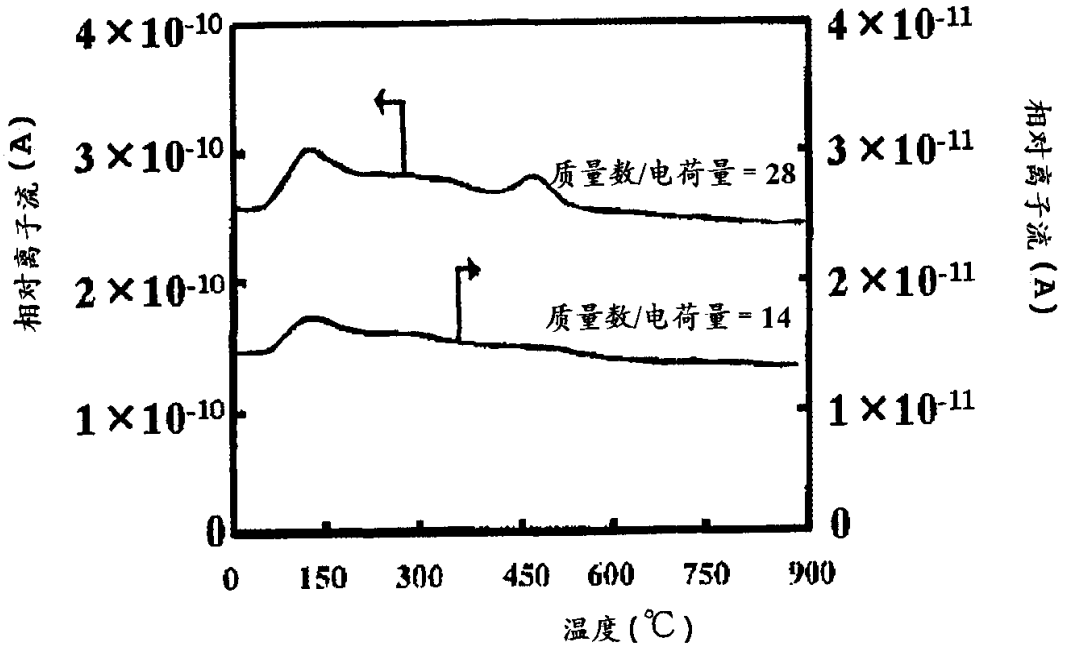
4×10-10
3×10-10
2×10-10
1×10-10
0
相对离子流 (A)
4×10-11
3×10-11
2×10-11
1×10-11
0
相对离子流 (A)
质量数/电荷量 = 28
质量数/电荷量 = 14
0
150
300
450
600
750
900
温度 (℃)

图 8