



(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 882 504 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 35 209.9
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP97/02958
(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 936 863.6
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1998/011984

(86) PCT-Anmeldetag: 22.08.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 26.03.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 09.12.1998

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.02.2006** (47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.09.2006**

(30) Unionspriorität:

24996896 20.09.1996 JP 22291297 15.07.1997 JP 24588597 06.08.1997 JP

(73) Patentinhaber:

Daiken Chemical Co. Ltd., Osaka, Osaka, JP; Komatsu, Teruo, Osaka, JP

(74) Vertreter:

Schickedanz, W., Dipl.-Ing. Dr.phil., Pat.-Anw., 63073 Offenbach

(51) Int Cl.8: **B01J 23/38** (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) **D01F 9/12** (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, GB

(72) Erfinder:

KOMATSU, Teruo, Osaka-shiłOsaka 558, JP; HARADA, Ltd., AkiołDaiken Chemical Co., Osaka-shiłOsaka 536, JP; UEYAMA, Ltd., RyosukełDaiken Chemical Co., Osaka-shiłOsaka 536, JP

(54) Bezeichnung: PHOTOKATALYSATOR MIT ULTRAFEINEN METALLPARTIKELN, HOCHFUNKTIONELLES MATERIAL BELADEN MIT DEM PHOTOKATALYSATOR UND METHODE ZU IHRER HERSTELLUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Photokatalysator, welcher durch Zersetzen von Umweltschadstoffen usw. die Umgebung reinigen kann, und insbesondere ein technisches Gebiet eines Photokatalysators, welcher dadurch, dass er ultrafeine Metall-Nanoteilchen trägt, welche eine Quantengrößenwirkung auf feine Teilchen eines Photokatalysators realisieren können, eine auffällige Verbesserung der photokatalytischen Wirksamkeit in quantenmechanischen Begriffen bewirkt, und ein hochfunktionelles Grundmaterial, welches die Umgebung mit hoher Wirksamkeit reinigen kann, indem es den Photokatalysator, welcher die ultrafeinen Metallteilchen trägt, auf der Oberfläche eines solchen Materials hält.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Eine photokatalytische Reaktion von Titandioxid wurde 1972 in Nature beschrieben und wurde weltweit als der Honda-Fujishima-Effekt bekannt. Seitdem wurden Forschungen über die Herstellung von Wasserstoff und Kohlendioxid durch Zersetzung von Wasser oder Zersetzung von wässrigen Lösungen organischer Materie mittels Titandioxid unter Lichtbestrahlung betrieben; und heute ist eine Technik, bei welcher feine Titandioxidteilchen in Form eines dünnen Films auf Fliesen oder Fensterglas gehalten werden, im Begriff, sich für die praktische Verwendung bei der Zersetzung von Umweltschadstoffen, also Tabakteer und organische Materie wie Bakterien, von Bakterien erzeugte Toxine usw. zu eignen.

[0003] Titandioxid ist ein pulverförmiges Metalloxid und wird im Fall der Zersetzung von Wasser oder Lösungen verwendet, nachdem es in einer Lösung dispergiert wurde. Es ist jedoch wünschenswert, dass das Titandioxid an Fensterglas und Badezimmerfliesen oder auf den Oberflächen von Baumaterialien in der Form eines einheitlichen dünnen Films haftet, auch wenn das Titandioxid in Teilchenform verwendet wird. Dementsprechend sind Verfahren wie Sol-Gel-Verfahren, Sprühpyrolyseverfahren, bei welchen Titanacetat usw. verwendet wird, und Tauchbeschichtungsverfahren usw. entwickelt worden. Diese Techniken werden in "Oyo Butsuri (Applied Physics)", Bd. 64, Nr. 8, S. 803 (1995), "Kayak to Kogyo (Chemistry and Industry)", Bd. 48, Nr. 10, S. 1256 (1995) und "Kayak to Kogyo (Chemistry and Industry)", Bd. 49, Nr. 6, S. 764 (1996) beschrieben. Es ist gezeigt worden, dass anhaftende Öle und Tabakteer unter Verwendung eines Glases usw., welches mit solch einem Titandioxid bedeckt ist, zersetzt werden können, während sie mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden. Es ist schwierig, anorganische Materie wie Schmutz und Staub usw. zu zersetzen; es ist jedoch beschrieben worden, dass deswegen, weil eine solche anorganische Materie mit organischen Substanzen wie Ölen usw. als Bindemittel haftet, die Zersetzung organischer Materie gewöhnlich auch das Anhaften anorganischer Materie verhindert.

[0004] Das Wirkprinzip feiner Titandioxidteilchen auf Materialien wie Fliesen usw. basiert auf den photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid als Halbleiter. Wenn Titandioxid mit Licht bestrahlt wird, welches die Bandlückenenergie übertrifft, z.B. ultraviolettem Licht, dann werden die Elektronen im Valenzelektronenband angeregt und gehen in das Leitungsband über, so dass im Valenzelektronenband positiv geladene Defektelektronen übrig bleiben, wodurch Elektron-Defektelektron-Paare erzeugt werden. Diese Elektronen und Defektelektronen bewegen sich durch das Titandioxid und erreichen die Oberfläche; und die Elektronen werden dem Sauerstoff in der Luft ausgeliefert, so dass O_2^- (Superoxid-Anion) erzeugt wird und andere Substanzen reduziert werden. Die Defektelektronen bewirken nicht nur eine direkte oxidative Zersetzung organischer Materie, sondern oxidieren auch Wassermoleküle, welche der Oberfläche anhaften, so dass stark oxidierende Hydroxylradikale gebildet werden und andere Substanzen durch das Oxidationsvermögen dieser Hydroxylradikale oxidiert werden. Wie berichtet wird, ist das O_2^- an diesem Oxidationsprozess beteiligt. Der genaue Reaktionszyklus wird jedoch noch erforscht. Organische Materie wird also durch Elektron-Defektelektron-Paare, welche durch Licht angeregt sind, in Kohlendioxid und Wasser zersetzt.

[0005] Bei diesen Forschungen sind Beispiele gefunden worden, bei welchen in Fällen, in denen Titandioxid allein verwendet wurde, die Elektronen und Defektelektronen sich rekombinieren und vor der Oxidation/Reduktion externer Substanzen verschwinden. Dementsprechend hat sich gezeigt, dass es Grenzen für die photokatalytische Wirksamkeit. von Titandioxid gibt. Der gewöhnliche Zustand von Titandioxid ist ein pulverförmiger Zustand; Wenn man ein einzelnes Teilchen Titandioxid betrachtet, dann liegen unzählige Gitterdefekte wie Punktdefekte und Ebenendefekte usw. in der Oberfläche und inneren Bereichen des Teilchens vor. Wenn durch ultraviolettes Licht angeregte Elektronen und Defektelektronen in Titandioxid während ihrer Bewegung auf Gitterdefekte treffen, dann werden diese Elektronen und Defektelektronen durch die Gitterdefekte eingefangen und dazu gebracht, sich zu rekombinieren. Ferner rekombinieren sich in einigen Fällen, sogar wenn

sich die Elektronen und Defektelektronen an die Oberfläche bewegen können, die Elektronen und Defektelektronen, wenn sie sich einander nähern. Um solche Probleme abzumildern, ist es notwendig, Techniken zur Herstellung von Titandioxid, welches frei von Gitterdefekten ist, und Techniken zur Trennung von Elektronen und Defektelektronen an der Oberfläche zu entwickeln. Hinsichtlich der ersteren Techniken sind Fortschritte bei Kristallwachstumstechniken gemacht worden; da diese Techniken jedoch keine direkte Verbindung mit der vorliegenden Erfindung aufweisen, wird hier eine detaillierte Beschreibung weggelassen.

[0006] Hinsichtlich der Techniken zur Trennung von Elektronen und Defektelektronen an der Oberfläche wurde ein Photokatalysator vorgeschlagen, bei welchem eine Elektrode, welche angeregte Elektronen einfängt, auf der Oberfläche des Titandioxids gebildet wird, so dass die Defektelektronen abgetrennt und auf der Oberfläche des Titandioxids gesammelt werden, während die Elektronen abgetrennt und auf der Oberfläche der Metallelektrode gesammelt werden und Defektelektronen und Elektronen wirksam auf der Oberfläche der Metallelektrode gesammelt werden, und Defektelektronen und Elektronen können getrennt werden; dementsprechend würde die Wahrscheinlichkeit der Rekombination scheinbar verringert. Photokatalysatoren dieser Art werden als "metalltragende Photokatalysatoren" bezeichnet und werden hergestellt durch Bilden von Metallen, welche herkömmlich als Katalysatoren verwendet werden, wie z. B. Pt (Platin) und Cu (Kupfer) usw., auf der Oberfläche von Titandioxid. Der Gedanke hierbei ist, dass, wenn die Metalle sogar dann eine katalytische Wirkung aufweisen, wenn sie allein verwendet werden, ein synergistischer Effekt mit der katalytischen Wirkung von Titandioxid auftreten sollte.

[0007] Verfahren, welche zur Herstellung solcher metalltragenden Photokatalysatoren entwickelt wurden, sind z. B.: Photochemische Abscheidungsverfahren, bei welchen der Halbleiter in einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes suspendiert wird, wonach ein Reduktionsmittel zugegeben wird und eine Bestrahlung mit Licht durchgeführt wird; Tränkverfahren, Bei welchen der Halbleiter in eine wässrige Lösung eines Metallsalzes getaucht und getrocknet wird, wonach eine Reduktionsbehandlung durchgeführt wird; chemische Abscheidungsverfahren, bei welchen der Halbleiter in einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes stark geschüttelt wird und ein Reduktionsmittel zugegeben wird; und simultane Fällungsverfahren, bei welchen dem Halbleiter-Rohmaterial eine wässrige Lösung eines Metallsalzes zugegeben wird und eine gleichzeitige Fällung durchgeführt wird, wonach eine Sinterung durchgeführt wird. Andere Verfahren, welche entwickelt wurden, sind z.B. ferner: Knetverfahren, bei welchen der Halbleiter und ein pulverförmiges Metall in einem Mörtel vermischt werden; Schüttelmischverfahren, bei welchen der Halbleiter und ein pulverförmiges Metall in einem Gefäß angeordnet werden und unter Anwendung eines Schüttelgerätes usw. durch Schütteln vermischt werden; und Verfahren der Zugabe von pulverförmigem Metall, bei welchen der Halbleiter und ein pulverförmiges Metall getrennt Lösungen von Reaktionsprodukten zugegeben werden und dann suspendiert und vermischt werden.

[0008] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung erforschten diese Verfahren der Reihe nach, konnten aber keine feinen Metallteilchen in Mikrometergröße auf der Oberfläche von Titandioxid bilden, welche einen Teilchendurchmesser von 0,1 Mikrometern oder mehr aufweisen. Mit anderen Worten, die Erfinder kamen zu der Schlussfolgerung, dass die Bildung von ultrafeinen Metall-Nanoteilchen, welche eine Quantengrößenwirkung auf der Oberfläche eines Halbleiters aufweisen können, schwierig ist, solange pulverförmige Metalle oder wässrige Lösungen von Metallsalzen verwendet werden. Des Weiteren ist bei solchen herkömmlichen Verfahren die Anzahl feiner Metallteilchen, welche auf einem Titandioxidteilchen getragen werden können (also die getragene Teilchendichte) auf den Bereich einiger weniger zehn Teilchen begrenzt. Die Gründe für solch eine kleine getragene Teilchendichte sind, dass es Probleme bei den angewendeten Herstellungsverfahren gibt, und dass nicht viele feine Metallteilchen zur gleichen Zeit auf der Oberfläche eines Titandioxidteilchens haften, da der Teilchendurchmesser der feinen Metallteilchen groß ist. Somit weist gemäß Messungen, die von den Erfindern der vorliegenden Erfindung durchgeführt wurden, die photokatalytische Wirksamkeit von metalltragenden Photokatalysatoren, welche durch herkömmliche Fertigungsverfahren hergestellt wurden, verglichen mit der photokatalytischen Wirksamkeit von allein verwendetem Titandioxid nur eine etwa zwei- bis vierfache Verstärkung auf.

[0009] Mit Bezug auf <u>Fig. 18</u> führten die Erfinder der vorliegenden Erfindung eine theoretische Untersuchung durch, welche das Problem betraf, warum die photokatalytische Wirksamkeit durch feine Metallteilchen in Mikrometergröße nicht deutlich verstärkt wird.

[0010] Um einen wirksamen Einbau der in Titandioxid erzeugten Elektronen in eine Metallelektrode zu erreichen, ist es wünschenswert, dass die Elektronenübergangsbarriere an der Grenzfläche zwischen dem Titandioxid und dem Metall so klein wie möglich ist. In Fällen, bei denen der Teilchendurchmesser der feinen Metallteilchen im Mikrometerbereich liegt (etwa 0,1 Mikrometer oder mehr), weist jedoch der Elektronenzustand ungefähr dieselbe Bandstruktur auf wie ein großer fester Kristall (Schmelzkristall). Mit anderen Worten, es wird

eine Struktur erhalten, bei welcher das Valenzelektronenband und das Leitungsband getrennt ausgebildet sind, wobei die Bänder durch eine feste Bandlücke getrennt sind, und mit freien. Elektronen, welche in der Reihenfolge vom unteren bis zum obersten Fermi-Niveau im Leitungsband dicht gepackt sind. Währenddessen nimmt, da Titanoxid ein Schmelzkristall ist, der Elektronenzustand eine Bandstruktur an. In einer solchen Bandstruktur sind die Energieniveaus, welche die Bänder bilden, mehr oder weniger kontinuierlich dicht angeordnet, und die Wellenfunktionen, welche den jeweiligen Niveaus entsprechen, sind eindeutig innerhalb der Substanz lokalisiert. Mit anderen Worten ist, da die Wellenfunktionen nicht über die Substanz hinausragen, die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen, welche sich auf diesen Niveaus befinden, an die Außenseite der Substanz freigesetzt werden, recht gering.

[0011] Wenn in diesem Zustand Titandioxid mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, so dass Elektronen in das Leitungsband angeregt werden, um zu bewirken, dass Elektron-Defektelektron-Paare gebildet werden, damit diese Elektronen eine externe Substanz A reduzieren und Superoxid-Anionen erzeugen, ist es erforderlich, dass die Elektronen schnell aus dem Titandioxid in das Metall gelangen, und dass die Elektronen ferner aus dem Metall in die externe Substanz A außerhalb des Metalls gelangen. Wie oben beschrieben, nimmt jedoch, da die feinen Metallteilchen Teilchen in Mikrometergröße sind, nicht nur der Elektronenzustand eine Bandstruktur an, welche der eines großen Kristalls ähnelt, sondern die Wellenfunktionen weisen auch eine Struktur auf, welche eindeutig innerhalb der feinen Metallteilchen lokalisiert ist. Dementsprechend ist es, da es für die Elektronen, welche in das Leitungsband des Titandioxids aufgestiegen sind, nicht einfach ist, in die Wellenfunktionen des Metalls einzutreten, in ähnlicher Weise für die Elektronen nicht einfach, zu dem Leitungsband des Metalls zu gelangen.

[0012] Des Weiteren ist es, auch wenn es den Elektronen irgendwie gelingt, in das Metall zu gelangen, ähnlich schwierig für die Elektronen, aus dem Metall in eine externe Substanz zu gelangen; und in den meisten Fällen fallen die Elektronen deswegen, bevor sie das Metall verlassen können, schnell auf das Fermi-Niveau $E_{\rm F}$, welches sich im Leitungsband des Metalls befindet, so dass die Chance, mit der externen Substanz zu reagieren, weiter verringert wird.

[0013] Insbesondere ist in Fällen, bei denen die Niveaudichte des Leitungsbandes wie in der Bandstruktur eines Schmelzkristalls hoch ist, die benötigte Zeit für die Elektronen, um auf das Fermi-Niveau zu fallen (also die Relaxationszeit), äußerst kurz; und dies zusammen mit der Lokalisierung der Wellenfunktionen verhindert die Bewegung der Elektronen an die Außenseite. Mit anderen Worten sammeln sich in dem Fall von Teilchen in Mikrometergröße, da es für Elektronen schwierig ist, an die Außenseite zu gelangen, die Elektronen übermäßig innerhalb des Metalls an, so dass umgekehrt die Bewegung von Elektronen aus dem Titandioxid in das Metall durch das abstoßende elektrische Feld verhindert wird. In der abschließenden Analyse kann gefolgert werden, dass in Fällen, bei denen der Teilchendurchmesser der feinen Metallteilchen im Mikrometerbereich liegt, die Elektronen als Folge der Energiebandstruktur und der Lokalisierung der Wellenfunktionen innerhalb des Titandioxids oder der feinen Metallteilchen bleiben, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen an die Außenseite des Metalls freigesetzt werden, auf einen kleinen Wert verringert ist. Gleichzeitig ist in dem Fall feiner Metallteilchen in Mikrometergröße die Anzahl feiner Metallpartikel, welche auf einem Titandioxidteilchen getragen werden können, auf einige zehn Teilchen begrenzt; dies sind die Gründe, warum die photokatalytische Wirksamkeit solcher metalltragender Photokatalysatoren begrenzt ist.

[0014] Photokatalysatoren weisen einen Zersetzungseffekt auf Umweltschadstoffe auf; und der Gedanke, solche Photokatalysatoren mit einem Adsorptionseffekt auszustatten, ist auch schon aufgetreten. Substanzen, welche einen solchen Adsorptionseffekt bereitstellen, sind z.B. poröse Materialien wie Aktivkohle, Aktivkohlefasern und Zeolithe usw. Die Aktivkohlefaser ist in Fig. 19 dargestellt, und in der Oberfläche dieser Faser tun sich unzählige Poren mit einem Durchmesser von etwa 0,5 nm, also sogenannte "Mikroporen", auf. Umweltschadstoffe wie organische Substanzen usw. werden in diesen Mikroporen adsorbiert. Da die Aktivkohlefasern zu einer Vielfalt von Formen gearbeitet werden können, werden sie in Wasserfiltern und Luftfiltern breit verwendet.

[0015] Wenn solche Aktivkohlefasern als Grundmaterial verwendet werden und dazu gebracht werden, einen Photokatalysator zu halten, dann sollte es für die Aktivkohlefasern möglich sein, Umweltschadstoffe zu adsorbieren, so dass der Photokatalysator diese Umweltschadstoffe zersetzen kann. Eine geruchsentfernende Vorrichtung, in welcher ein Photokatalysator auf Aktivkohle gehalten wird, ist in der Japanischen Patentschrift Nr. 2574840 beschrieben. Fig. 20 ist ein Konzeptschaubild eines Photokatalysators, in welchem Titandioxid des Anatastyps auf Aktivkohlefasern gehalten wird. Wenn die gesamte organische Materie, welche in den Mikroporen adsorbiert ist, durch den Photokatalysator zersetzt würde, dann erhielte man ein Adsorptions/Zersetzungs-Vermögen mit einer Wirksamkeit von 100 %. Wie oben beschrieben, verbleibt jedoch, da es Grenzen

für das Zersetzungsvermögen des allein verwendeten Titandioxids gibt, einige organische Materie in den Mikroporen. Demzufolge verringert sich allmählich das Adsorptionsvermögen der Aktivkohlefaser, bis an einem Punkt nur die Zersetzungskraft des Titandioxids des Anatastyps verbleibt. Daher wurde herausgefunden, dass die anfangs erwartete Wirkung nicht erreicht werden kann. Der Hauptgrund hierfür ist die oben beschriebene Grenze für die photokatalytische Wirksamkeit von Titandioxid des Anatastyps, obwohl man noch auf eine bahnbrechende Verbesserung der photokatalytischen Wirksamkeit hofft.

[0016] Titandioxid umfasst gemäß Unterschieden in der Kristallstruktur Titandioxid des Anatastyps und Titandioxid des Rutiltyps. Von diesen zwei Typen weist das Titandioxid des Rutiltyps eine stabilere Struktur auf. Wenn es auf etwa 600 °C oder höher erhitzt wird, dann durchläuft das gesamte Titandioxid des Anatastyps einen Phasenübergang zu einem Rutiltyp bleibt bei niedrigen Temperaturen nach dem Abkühlen bestehen. Sogar bei Temperaturen unterhalb 600 °C wird ein Teil eines solchen Titandioxids des Anatastyps zu Titandioxid des Rutiltyps umgewandelt. Dementsprechend kann Titandioxid des Rutiltyps kostengünstiger in Massenproduktion hergestellt werden als Titandioxid des Anatastyps. Herkömmlicherweise ist jedoch das gesamte Titandioxid, welches als Photokatalysator verwendet wird, Titandioxid des Anatastyps gewesen, und das preisgünstige Titandioxid des Rutiltyps ist überhaupt nicht verwendet worden. Der Grund hierfür kann in der Bandstruktur liegen.

[0017] Die Bandstruktur des Titandioxids des Rutiltyps ist in Fig. 21 dargestellt. Dessen Lückenenergie beträgt 3,05 eV. Elektronen, welche durch ultraviolettes Licht auf das Leitungsband angeregt werden, erreichen die untere Stufe des Leitungsbandes, während sie einen Teil ihrer Energie aufgrund von Relaxation verbrauchen. Da das Sauerstoffpotenzial, welches das Reduktionspotenzial ist, bei 3,13 eV liegt, erfordert das Aufsteigen der Elektronen von der unteren Stufe des Leitungsbandes auf das Sauerstoffpotenzial externe Energie und geschieht gewöhnlich nicht spontan. Dementsprechend ist es in dem Fall des Titandioxids des Rutiltyps schwierig, Superoxid-Anionen zu bilden.

[0018] Währenddessen zeigt Fig. 22 die Bandstruktur von Titandioxid des Anatastyps. Hier beträgt dessen Lückenenergie 3,20 eV, so dass sogar dann, wenn die angeregten Elektronen nach der Anregung durch ultraviolettes Licht auf die untere Stufe des Leitungsbandes fallen, der Sauerstoff bei 3,13 eV zufriedenstellend reduziert werden kann. Daher besitzt Titandioxid des Anatastyps die Fähigkeit, Superoxid-Anionen zu erzeugen. Dementsprechend ist es bei den herkömmlichen Techniken notwendig gewesen, das teure Titandioxid des Anatastyps als Photokatalysator zu verwenden.

[0019] Aus US-A-5,051,394 ist ein Verfahren zur Herstellung von Oxiden bekannt, welche durch ultrafeine Goldteilchen immobilisiert sind. Die darin offenbarten Goldmetallteilchen weisen einen kleineren Durchmesser als 10 nm auf, und sie werden durch Calcinieren fest auf TiO₂-Teilchen getragen.

[0020] Ein Katalysator für photounterstützte Oxidations-Reduktionsreaktionen ist aus US-A-4,623,437 bekannt. Der Katalysator besteht aus kolloiden Teilchen eines Halbleiters, welche auf ihrer Oberfläche einen Reduktionskatalysator und einen Oxidationskatalysator enthalten. Der Halbleiter wird gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Spezialverbindung und TiO₂, welches mit Nb dotiert ist.

[0021] Eine Metallunterstützung auf Anatase-TiO₂ ist ebenfalls bekannt (Patent Abstracts of Japan, Bd. 096, Nr. 009, 30. September 1996 & JP-08131841). Durch die Verwendung von Anatase-TiO₂ wird nur ein schwacher quantenmechanischer Effekt erhalten.

[0022] JP-A-08283022 offenbart einen Photokatalysator, welcher ultrafeine Teilchen, ausgewählt aus Pd, Ag, Pd, Rh, Ru und Au (0,5 bis 50 nm), umfasst, die sich auf Titandioxidteilchen befinden. Das Titandioxid der Trägerteilchen ist ein Gemisch aus Anatas- und Rutil-Titandioxid.

[0023] Dementsprechend ist es die erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu finden, das es möglich macht, eine große Verbesserung der photokatalytischen Wirksamkeit von Titandioxid zu erreichen. Die zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, das es möglich macht, dass Titandioxid des Rutiltyps, welches in der Vergangenheit trotz seiner geringen Kosten nicht als Photokatalysator verwendbar war, als Photokatalysator verwendet werden kann. Die dritte Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wirksames Mittel zur Reinigung der Umgebung bereitzustellen, indem man bewirkt, dass feine Partikel eines verstärkenden Photokatalysators auf verschiedenen Arten von Grundmaterialien gehalten werden. Die vierte Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Photokatalysator zu realisieren, welcher eine wirksame Verlängerung des Adsorptionsvermögens von Aktivkohlefasern usw. bewirkt und somit eine verlängerte Nutzungsdauer des Adsorptions/Zersetzungs-Zyklus erreicht, und insbesondere, ein praktisch wirksames Mit-

tel zur Reinigung der Umwelt zu realisieren.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0024] Der Photokatalysator, welcher ultrafeine Metallteilchen trägt, der durch die vorliegende Erfindung wie in Anspruch 1 definiert bereitgestellt wird, wird aufgebaut durch das Tragen von ultrafeinen Metallteilchen mit einem Teilchendurchmesser, welcher es möglich macht, eine Quantengrößenwirkung auf feine Partikel eines Photokatalysators zu manifestieren. Als Ergebnis der Quantengrößenwirkung der ultrafeinen Metallteilchen werden lichtangeregte Elektronen gewaltsam aus dem Metall ausgetrieben, so dass mit einer hohen Wirksamkeit Superoxid-Anionen erzeugt werden können, womit eine Hochgeschwindigkeitszersetzung von Umweltschadstoffen ermöglicht wird.

[0025] Durch Einstellen des mittleren Teilchendurchmessers der ultrafeinen Metallteilchen auf den Bereich von 1 bis 5 nm kann die Quantengrößenwirkung maximal vergrößert werden.

[0026] Durch Einstellen der getragenen Teilchendichte des Metalls, also der mittleren Anzahl an ultrafeinen Metallteilchen, welche auf einem feinen Photokatalysatorteilchen getragen werden, auf 100 ultrafeine Teilchen oder mehr, kann die Wirksamkeit der Umweltschadstoff-Zersetzung vergrößert werden, und es kann auch eine Lichtquelle verwendet werden, welche aus natürlichem Sonnenlicht besteht.

[0027] Durch Bilden der ultrafeinen Metallteilchen aus einem Übergangsmetall und durch Bilden der photokatalytischen Substanz aus einem Metalloxid-Halbleiter, welcher die Fähigkeit aufweist, Hydroxyl-Radikale und/oder Superoxid-Anionen zu erzeugen, wenn er mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, kann ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, realisiert werden, welcher eine hohe Reaktivität aufweist.

[0028] Durch Auswählen der ultrafeinen Metallteilchen aus Pt, Au, Pd, Rh oder Ag und dadurch, dass die feinen Photokatalysatorteilchen aus Titandioxid hergestellt sind, kann ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, realisiert werden, welcher ein hohes Maß an Stabilität und Sicherheit aufweist.

[0029] Sogar wenn Titandioxid des Rutiltyps verwendet wird, kann eine photokatalytische Wirksamkeit erhalten werden, welche vergleichbar mit der von Titandioxid des Anatastyps ist, und der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, kann zu niedrigen Kosten in Massenproduktion gefertigt werden.

[0030] Durch Halten eines solchen Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf einem Grundmaterial ist es möglich, ein hochfunktionelles Grundmaterial zu erhalten, in welchem den eigenen Funktionen des Grundmaterials ein hohes photochemisches Zersetzungsvermögen hinzugefügt wird.

[0031] Da eine Formgebung, bei welcher Fasern als Grundmaterial verwendet werden, äußerst einfach vollzogen werden kann, werden Fasern in einer Vielfalt von Vorrichtungen wie Geruchsentfernern, Wasserreinigungsmitteln und Klimaanlagen usw. breit verwendet.

[0032] Wenn die verwendeten Fasern Fasern eines adsorbierenden Materials sind, dann können Umweltschadstoffe an diesen Fasern aus einem adsorbierenden Material adsorbiert und durch den Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, zersetzt werden. Demgemäß kann eine langanhaltende Adsorptions/Zersetzungs-Funktion lediglich durch Einsetzen des Photokatalysators erhalten werden.

[0033] Durch Einstellen des Gewichts des Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf 1 % oder mehr des Gewichts der oben beschriebenen Fasern eines adsorbierenden Materials kann ein Adsorptions-Zersetzungs-Gleichgewicht realisiert werden.

[0034] Durch Formen solcher hochfunktioneller Fasern ist es möglich, verschiedene Typen hochfunktioneller Faserprodukte wie Gewebe, Gardinen und Teppiche usw. zu erhalten, welche ein hohes Zersetzungsvermögen durch Licht aufweisen.

[0035] Durch Vermischen einer metallorganischen Verbindung, welche durch Erhitzen reduziert werden kann, mit feinen Photokatalysatorteilchen in einem Lösungsmittel, derart, dass die metallorganische Verbindung dazu gebracht wird, an den Oberflächen der feinen Photokatalysatorteilchen zu haften, und das folgende Entfernen des Lösungsmittels aus dieser gemischten Lösung und das Brennen des Rückstandes ist es möglich, zahlreiche ultrafeine Metall-Nanoteilchen auf den Oberflächen der feinen Photokatalysatorteilchen zu tragen.

[0036] Durch Aufeinander-zu-Spritzen feiner Photokatalysatorteilchen und einer Lösung einer metallorganischen Verbindung, welche durch Erhitzen reduziert werden kann, derart, dass zahlreiche Teilchen der metallorganischen Verbindung dazu gebracht werden, an den Oberflächen der feinen Photokatalysatorteilchen zu haften, und durch Brennen der feinen Photokatalysatorteilchen, während sie nach unten fallen, kann ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, kontinuierlich hergestellt werden.

[0037] Mit der Verwendung eines hydrophoben Kolloids eines metallorganischen Komplexes als die oben beschriebene metallorganische Verbindung kann ein Photokatalysator, der ultrafeine Metall-Nanoteilchen trägt, zuverlässig hergestellt werden.

[0038] Durch Ermöglichen, dass der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf der Oberfläche des Grundmaterials elektrostatisch adsorbiert wird, kann einfach ein hochfunktionelles Grundmaterial erhalten werden.

[0039] Ein hochfunktionelles Grundmaterial mit einer langen Nutzungsdauer, welches einen Photokatalysator hält, der ultrafeine Metallteilchen trägt, kann mittels eines kontinuierlichen Verfahrens erhalten werden, welches einen ersten Schritt umfasst, in welchem ein Kolloid einer metallorganischen Verbindung dazu gebracht wird, an feinen Photokatalysatorteilchen zu haften, einen zweiten Schritt, in welchem die feinen Photokatalysatorteilchen, an welchen das Kolloid haftet, auf ein Grundmaterial aufgebracht werden, und einen dritten Schritt, in welchem dieses Grundmaterial gebrannt wird, so dass die metallorganische Verbindung reduziert wird, womit bewirkt wird, dass die ultrafeinen Metallteilchen fest auf den feinen Photokatalysatorteilchen getragen werden, und gleichzeitig bewirkt wird, dass diese feinen Photokatalysatorteilchen fest auf dem Grundmaterial gehalten werden.

[0040] Des Weiteren kann ein hochfunktionelles Grundmaterial mit einer langen Nutzungsdauer, welches einen Photokatalysator hält, der ultrafeine Metallteilchen trägt, mittels eines kontinuierlichen Verfahrens erhalten werden, welches einen ersten Schritt umfasst, in welchem ein Kolloid einer metallorganischen Verbindung dazu gebracht wird, an feinen Photokatalysatorteilchen zu haften, einen zweiten Schritt, in welchem die feinen Photokatalysatorteilchen, an welchen das Kolloid haftet, gebrannt werden, so dass die metallorganische Verbindung reduziert wird, womit bewirkt wird, dass die ultrafeinen Metallteilchen fest auf den feinen Photokatalysatorteilchen getragen werden, und einen dritten Schritt, in welchem diese Photokatalysatorteilchen, die ultrafeine Metallteilchen tragen, auf ein Grundmaterial aufgebracht und gebrannt werden, derart, dass die feinen Photokatalysatorteilchen fest auf dem Grundmaterial gehalten werden.

[0041] Durch Modifizieren eines Faser-Rohmaterials zu Aktivkohlefasern über eine Karbonisierungsbehandlung und eine Aktivierungsbehandlung und durch Verwenden der resultierenden Aktivkohlefasern als Grundmaterial in einem der oben beschriebenen Herstellungsverfahren, so dass es einen Photokatalysator trägt, der ultrafeine Metallteilchen trägt, kann ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung hochfunktioneller Aktivkohlefasern aus Faser-Rohmaterialien (den Fasern selbst oder Gewebe usw.) erhalten werden.

[0042] Durch Vermischen feiner Photokatalysatorteilchen, die ultrafeine Metallteilchen tragen, mit einer Substanz, welche die Eigenschaft aufweist, sich auf einem Lösungsmittel in Form einer Dünnschicht auszubreiten, und nachdem diese Substanz durch Ausbreiten auf einem Lösungsmittel zu einer Dünnschicht geformt wird, und dann dadurch, dass man bewirkt, dass die Dünnschicht auf der Oberfläche eines zweidimensionalen Grundmaterials oder dreidimensionalen Grundmaterials gehalten wird, kann ein hochfunktionelles Grundmaterial mit einer ebenen Form oder einer dreidimensionalen Form erhalten werden.

[0043] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden detailliert beschrieben.

[0044] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung betrieben sorgfältige Forschungen hinsichtlich eines Ansatzes, die photokatalytische Wirkung von Titandioxid, welches ein Metall trägt, zu verstärken. Als Ergebnis dieser Forschungen entdeckten die Erfinder, dass die photokatalytische Wirkung, verglichen mit allein verwendetem Titandioxid, durch das Tragen ultrafeiner Metall-Nanoteilchen auf der Oberfläche des Titandioxids um etwa das 100-fache oder mehr vergrößert werden kann. Somit ist, sogar verglichen mit Titandioxid, welches feine Metallteilchen in Mikrometer-Größenordnung trägt, eine etwa 3- bis 25-fache Vergrößerung der photokatalytischen Wirksamkeit möglich. Dies kann durch Umwandeln des Metalls von feinen Teilchen zu ultrafeinen Teilchen erreicht werden, d.h. durch Überführen des Teilchendurchmessers von der Mikrometer-Größenordnung in die Nanometer-Größenordnung, oder, Mit anderen Worten, durch Verringern der Teilchengröße auf einen Wert, der etwa 1/10 bis 1/100 der Mikrometer-Größenordnung (etwa 0,1 Mikrometer oder größer) beträgt. Der mittlere Teilchendurchmesser der ultrafeinen Metallteilchen, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet

werden, beträgt 1 bis 5 nm. Wenn der mittlere Teilchendurchmesser auf einen größeren Wert eingestellt wird, dann wird die Manifestierung der Quantengrößenwirkung, welche später beschrieben wird, verkleinert, so dass die Verstärkung der photokatalytischen Wirksamkeit nicht mehr auffällig ist. Wenn andererseits der mittlere Teilchendurchmesser auf einen kleineren Wert eingestellt wird, dann erreicht die Teilchengröße eine atomare Größe; als eine Folge wird die Herstellung der ultrafeinen Metallteilchen technisch schwierig und wird gleichzeitig äußerst teuer.

[0045] In Fällen, bei denen ein Pulver des Titandioxids usw. in Feinteilchenform als photokatalytische Substanz verwendet wird, ist die Anzahl an ultrafeinen Metallteilchen, welche auf einem feinen Photokatalysatorteilchen getragen werden können, also die getragene Teilchendichte der ultrafeinen Metallteilchen, gemeinsam mit dem Teilchendurchmesser ein wichtiges Element. In der vorliegenden Erfindung macht es die Verwendung ultrafeiner Metallteilchen, welche in der Größe stark auf Nano-Größenordnung verringert worden sind, möglich, zahlreiche ultrafeine Metallteilchen auf einem einzelnen Photokatalysatorteilchen zu tragen. Insbesondere wird als Ergebnis der Verwirklichung einer extremen Verringerung des Teilchendurchmessers von feinen Metallteilchen in Mikrometer-Größenordnung zu ultrafeinen Metallteilchen in Nanometer-Größenordnung eine dramatische Verbesserung der getragenen Teilchendichte erreicht. Gemäß der Forschungen, welche von den Erfindern der vorliegenden Erfindung durchgeführt wurden, ist es wünschenswert, dass die mittlere Anzahl ultrafeiner Metallteilchen, welche auf einem feinen Photokatalysatorteilchen getragen werden, auf 100 Teilchen oder mehr eingestellt wird, und vorzugsweise auf 200 Teilchen oder mehr. Wenn die getragene Teilchendichte 100 Teilchen oder mehr beträgt, dann kann die photokatalytische Wirksamkeit, verglichen mit herkömmlichen Photokatalysatoren, als Ergebnis eines synergistischen Effekts mit der Quantengrößenwirkung auffällig vergrößert werden. Wenn diese Zahl 200 Teilchen oder mehr beträgt, dann kann eine große Verbesserung der photokatalytischen Wirksamkeit erreicht werden. Wenn die getragene Teilchendichte sogar noch weiter vergrößert werden kann, dann kann natürlich eine noch größere Steigerung der photokatalytischen Wirkung erreicht werden.

[0046] Im Folgenden wird die Quantengrößenwirkung beschrieben, welche nur durch ultrafeine Teilchen manifestiert wird. Wenn man zum Beispiel ein ultrafeines Teilchen mit einem Durchmesser von 1 nm betrachtet, beträgt die Anzahl an Metallatomen, welche in solch einem Teilchen vorliegen, nur etwa 10 bis 100 Atome, abhängig von der Größe der Atome. Ferner enthält ein ultrafeines Metallteilchen mit einem Durchmesser von 10 nm schätzungsweise etwa 10.000 bis 100.000 Atome. Im Fall ultrafeiner Metallteilchen, welche eine kleine Anzahl an Atomen enthalten, beginnt der Elektronen-Energiezustand des Metalls allmählich, sich von der Bandstruktur zu unterscheiden, so dass die Energieniveaus über einen breiten Bereich verteilt sind. Wenn man zum Beispiel das Leitungsband betrachtet, sind die zahlreichen Energieniveaus, welche das Leitungsband bilden, von einem dicht bepackten Zustand aus über einen breiten Bereich nach oben und nach unten verteilt, wobei sie voneinander getrennt sind. Diese diskrete Trennung der Energieniveaus hat den Effekt, die Relaxationszeit der Elektronen zu verlängern, also die benötigte Zeit für die Elektronen, von diesen Niveaus auf das Fermi-Niveau zu fallen. Mit anderen Worten wird die Zeit, während der die Elektronen sich auf einem bestimmten Niveau befinden, verlängert. Gleichzeitig hat dies den Effekt, zu bewirken, dass die Wellenfunktionen, welche den Energieniveaus entsprechen, zur Außenseite des Metalls herausstehen, während die Schultern nach links und rechts ausgedehnt werden, und gleichzeitig zu bewirken, dass die Spitzen der Wellenfunktionen niedriger werden. Mit anderen Worten können die Elektronen, welche auf diesen Wellenfunktionen getragen werden, Als Ergebnis des quantenmechanischen Tunneleffekts einfach an die Außenseite gelangen. Der Begriff "quantenmechanischer Tunneleffekt", welcher in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezieht sich auf die Manifestierung eines quantenmechanischen Tunneleffekts, welcher durch die diskrete Trennung der Energieniveaus und die Nichtlokalisierung der Wellenfunktionen, wie oben beschrieben, bewirkt wird.

[0047] Fig. 1 zeigt einen Zustand, in welchem ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf Aktivkohlefasern gehalten wird. Es ist wünschenswert, dass das Gewicht des Photokatalysators, welcher ultrafeine Metallpartikel trägt, 1 % oder mehr und vorzugsweise 3 % oder mehr des Gewichts der Fasern beträgt. Wenn dieses Gewichtsverhältnis weniger als 1 % beträgt, dann wird die Wirkung des Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, unzureichend. Der Photokatalysator besteht aus Titandioxid des Rutiltyps, und ultrafeine Metallteilchen mit einem Teilchendurchmesser von einigen nm werden in hoher Dichte auf diesem Titandioxid des Rutiltyps getragen. Zuerst adsorbieren die Aktivkohlefasern organische Materie, welche aus Umweltschadstoffen besteht, und diese organische Materie wird in die Mikroporen der Aktivkohlefasern gepackt. Als Nächstes beginnt der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, die organische Materie abzubauen.

[0048] Um zu untersuchen, wie Titandioxid, welches ultrafeine Metallteilchen trägt, an organischer Materie eine wirksame Oxidations-Reduktions-Reaktion durchführt, zeigt <u>Fig. 2</u> den Energiezustand in einem Fall, bei

dem ultrafeine Metallteilchen auf Titandioxid getragen werden. Wenn das Titandioxid mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, dann werden Elektron-Defektelektron-Paare gebildet, und die Elektronen werden auf das Leitungsband angeregt, wobei die Defektelektronen im Valenzelektronenband zurückbleiben. Im Fall der Anregung durch ultraviolettes Licht mit einer hohen Energie machen die Elektronen einen Übergang auf ein hohes Potenzial im Leitungsband; die Elektronen fallen jedoch auf die untere Stufe des Leitungsbandes, während sie allmählich Energie verlieren. Da die Energieniveaus des Metalls bei einer bestimmten Dichte getrennt sind, existiert ein Energieniveau, welches der unteren Stufe des Leitungsbandes des Titandioxids entspricht, immer. Ferner erstreckt die Wellenfunktion dieses Niveaus lange Schultern nach links und rechts, derart, dass sich das linke Ende der Wellenfunktion in das Titandioxid erstreckt und das rechte Ende der Wellenfunktion an die Außenseite des Metalls erstreckt. Mit anderen Worten sind die Energieniveaus des Titandioxids und des Metalls über die Wellenfunktionen des Metalls kontinuierlich (in Resonanz-Begriffen). Angeregte Elektronen im Leitungsband des Titandioxids werden auf den Wellenfunktionen des Metalls getragen und werden als Ergebnis des guantenmechanischen Tunneleffekts sofort über das Metall zur Außenseite ausgestoßen. Da sich das Titandioxid und das Metall in einem Resonanzzustand befinden, wird dieser quantenmechanische Tunneleffekt als "Resonanztunneln" bezeichnet. In diesem Fall wird, da die Niveaus im Metall diskret getrennt sind, die Relaxationszeit verlängert, so dass die Elektronen leicht an die Außenseite des Metalls freigesetzt werden können, bevor sie auf das Fermi-Niveau des Metalls fallen.

[0049] Die Defektelektronen, welche im Valenzelektronenband des Titandioxids vorliegen, bewegen sich an die Oberfläche des Titandioxids und oxidieren die externe Substanz D. Ferner werden nicht nur externe Substanzen oxidiert, sondern man nimmt an, dass auch Wasser, welches an der Oberfläche haftet, oxidiert wird, so dass stark oxidierende Hydroxyl-Radikale erzeugt werden, und man nimmt an, dass diese Hydroxyl-Radikale auch die oxidative Zersetzung externer Substanzen bewirken. Währenddessen bewirken die Elektronen, welche durch Resonanztunneln an die Außenseite des Metalls freigesetzt werden, nicht nur eine direkte Reduktion der externen Substanz A, sondern reduzieren auch den Sauerstoff in der Luft und erzeugen somit Superoxid-Anionen O_2^- , und man nimmt an, dass diese Anionen auch an der Zersetzung der externen Substanz D beteiligt sind.

[0050] Im Einzelnen sammeln sich die angeregten Elektronen, welche in der vorliegenden Erfindung aus dem Titandioxid in das Metall gelangen, nicht in dem Metall, sondern werden stattdessen sofort an die Außenseite freigesetzt, so dass an der Außenseite kein abstoßendes elektrisches Feld gebildet wird. Dementsprechend wird ein überlegenes Reduktionsvermögen erhalten, dadurch, dass die angeregten Elektronen, welche durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erzeugt werden, nacheinander angezogen werden können.

[0051] Die Art des Photokatalysators, welcher in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht auf Titandioxid beschränkt, sondern wird durch die Substanz bestimmt, welche zersetzt werden soll, also die Substanz, welche der Oxidation-Reduktion unterzogen werden soll. In Fällen, in denen die Substanz, welche zersetzt werden soll, eine Substanz ist, die reduziert wird, existiert ein Reduktionspotenzial; und in dem Fall einer Substanz, die oxidiert wird, existiert ein Oxidationspotenzial. Es ist erforderlich, dass das oben beschriebene Reduktionspotenzial und das Oxidationspotenzial innerhalb der Energielücke zwischen dem Valenzelektronenband und dem Leitungsband der photokatalytischen Substanz angeordnet sind. Um dies detaillierter zu beschreiben, ist es wünschenswert, eine photokatalytische Substanz auszuwählen, welche derart gestaltet ist, dass das Reduktionspotenzial auf der oberen Seite innerhalb der Lücke angeordnet ist und das Oxidationspotenzial auf der unteren Seite innerhalb der Lücke angeordnet ist, wie in Fig. 2 dargestellt. In diesem Fall können angeregte Elektronen von der unteren Stufe des Leitungsbandes auf das Reduktionspotenzial fallen und die Zielsubstanz reduzieren, und die Defektelektronen können vom oberen Ende des Valenzelektronenbandes auf das Oxidationspotenzial klettern und die Zielsubstanz oxidieren. Da jedoch in der vorliegenden Erfindung auch das Resonanztunneln der ultrafeinen Metallteilchen einen Effekt aufweist, kann das Reduktionspotenzial auch auf der unteren Stufe des Leitungsbandes oder etwas höher angeordnet sein.

[0052] Da in Fig. 2 Titandioxid des Rutiltyps verwendet wird, liegt das Reduktionspotenzial 0,08 eV über der unteren Stufe des Leitungsbandes wie in Fig. 20. In diesem Fall werden die angeregten Elektronen auf der Wellenfunktion des Metalls durch Resonanztunneln an diese Position getragen, bevor die Elektronen auf die untere Stufe des Leitungsbandes fallen, so dass externe Substanzen Als Ergebnis des Resonanztunnelns vom Metallniveau aus schnell reduziert werden. Die Tatsache, dass Titandioxid des Rutiltyps als Ergebnis dieses Resonanztunnelns in selber Weise wie Titandioxid des Anatastyps als Photokatalysator verwendet werden kann, ist von sehr großer Bedeutung. Als Ergebnis der vorliegenden Erfindung hat preisgünstiges Titandioxid des Rutiltyps, welches in Massenproduktion hergestellt werden kann, zum ersten Mal Aufmerksamkeit als Photokatalysator erregt. Als Ergebnis der vorliegenden Erfindung können Photokatalysatoren schnell in einem weiten Bereich von Anwendungen beliebt werden.

[0053] Ferner ist in den Forschungen, welche in den letzten Jahren durchgeführt wurden, in Erwägung gezogen worden, dass die Elektronen O_2 reduzieren, um Superoxid-Anionen O_2 zu erzeugen, dass die Defektelektronen Wasser oxidieren, um Hydroxyl-Radikale zu erzeugen, und dass diese O_2 -Anionen und Hydroxyl-Radikale die Zielsubstanzen zersetzen. Dementsprechend können auch photokatalytische Substanzen gewählt werden, bei denen das O_2 -Potenzial als Reduktionspotenzial und das OH-Potenzial als Oxidationspotenzial gewählt ist. Mit anderen Worten, eine photokatalytische Substanz, welche verwendet werden kann, ist derart gestaltet, dass durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Elektron-Defektelektron-Paare erzeugt werden, der Sauerstoff in der Luft oder in Wasser durch die Elektronen reduziert wird, so dass Superoxid-Anionen erzeugt werden, und Wasser, welches an der Oberfläche haftet, durch die Defektelektronen oxidiert wird, so dass Hydroxyl-Radikale erzeugt werden.

[0054] Ein Halbleiter ist als verwendete photokatalytische Substanz geeignet. Im Fall von Isolatoren ist die Lückenenergie übermäßig hoch, so dass die Erzeugung von Elektron-Defektelektron-Paaren mittels gewöhnlichen ultravioletten Lichts schwierig ist. Andererseits ist es im Fall von Substanzen, welche eine geringe Lückenenergie aufweisen, schwierig, die Oxidations- und Reduktionspotenziale innerhalb des verbotenen Bandes anzuordnen, und solche Substanzen lösen sich gewöhnlich in wässriger Lösung auf; daher sind Substanzen dieser Art ungeeignet.

[0055] Unter den Halbleitern sind Metalloxid-Halbleiter besonders geeignet für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung. Verglichen mit einfachen Metallen sind Metalloxide äußerst stabile Substanzen, daher weisen solche Substanzen eine geringe Reaktivität mit anderen Substanzen auf und sind deswegen sicher. Außerdem sind Metalloxide ausreichend zum Elektronenübergang fähig. Dementsprechend können Metalloxid-Halbleiter, welche solche Eigenschaften aufweisen, als photokatalytische Substanz der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Solche Metalloxide können zum Beispiel entsprechend der Substanz, die das Zersetzungsobjekt ist, aus zur Zeit bekannten Substanzen wie WO₃, CdO₃, In₂O₃, Ag₂O, MnO₂, Cu₂O₃, Fe₂O₃, V₂O₅, TiO₂, ZrO₂, RuO₂, Cr₂O₃, CoO₃, NiO, SnO₂, CeO₂, Nb₂O₃, KtaO₃, SrTiO₃ und K₄NbO₁₇ usw. ausgewählt werden. Unter diesen Metalloxiden sind aus den Gesichtspunkten der Dichte an erzeugten Elektron-Defektelektron-Paaren, der Dichte an erzeugten Superoxid-Anionen und Hydroxyl-Radikalen und der Materialeigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit und Sicherheit usw. TiO₂, SrTiO₃ und K₄NbO₁₇ besonders wünschenswert; und TiO₂, also Titandioxid, ist das wünschenswerteste.

[0056] Photokatalytische Substanzen, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, bestehen aus feinen Teilchen. Da feine Teilchen einen äußerst großen Oberflächenbereich aufweisen, ist die Wahrscheinlichkeit eines Kontaktes mit Umweltschadstoffen groß; gleichzeitig können zahlreiche ultrafeine Metallteilchen auf den Oberflächen solcher feinen Teilchen getragen werden. Ferner weisen die feinen Teilchen eine größere effektive lichteinfangende Oberfläche für ultraviolettes Licht usw. auf, so dass die photokatalytische Wirksamkeit, verglichen mit der von Rohsubstanzen, stark verbessert wird. Da Metalloxide gewöhnlich aus Pulvern bestehen, ist ein Metalloxid-Halbleiter wie Titandioxid zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet. Der verwendete Teilchendurchmesser beträgt 30 nm bis 1.000 nm, vorzugsweise 50 nm bis 500 nm. Wenn der Teilchendurchmesser kleiner als dies ist, dann nähern sich die Teilchen der Größe ultrafeiner Teilchen an; als Ergebnis sind spezielle Techniken für die Herstellung erforderlich, und außerdem erhöhen sich die Kosten. Wenn andererseits der Teilchendurchmesser größer als dies ist, dann wird der spezifische Oberflächenbereich verkleinert, so dass die Reaktivität mit Umweltschadstoffen, Substanzen, welche für den menschlichen Körper giftig sind, und Substanzen mit unangenehmen Gerüchen usw. zurückgeht.

[0057] Zum Beispiel kann Titandioxid zu ultrafeinen Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 10 nm geformt werden; solche Teilchen verbleiben jedoch nicht im Zustand unabhängiger Teilchen, sondern bilden stattdessen Zusammenballungen ultrafeiner Titandioxidteilchen, so dass am Ende große Titandioxid-Cluster der oben beschriebenen Art gebildet werden. In diesem Fall ist, da die Teilchen in einer unregelmäßigen Formation zusammenhaften, der Oberflächenbereich größer als im Fall eines einzelnen großen Teilchens, so dass die Reaktivität vergrößert wird. Die vorliegende Erfindung umfasst auch solche feinen Photokatalysatorteilchen. Es gibt keine besonderen Einschränkungen für die Form der feinen Photokatalysatorteilchen, solange diese Teilchen ultrafeine Metallteilchen tragen können; zum Beispiel können kugelförmige, pelletförmige oder granalienförmige Teilchen usw. verwendet werden.

[0058] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Lichtquelle kann irgendeine Lichtquelle sein, welche eine Energie aufweist, die größer ist als die Bandlückenenergie des Photokatalysators. Gewöhnlich wird eine UV-Lampe verwendet. Insbesondere in Fällen, bei denen Titandioxid verwendet wird, kann man Titandioxid sowohl des Rutiltyps als auch des Anatastyps antreffen; und wenn die entsprechenden Lückenenergien dieser beiden Typen des Titandioxids in Wellenlängen umgerechnet werden, dann beträgt der Wert für Titandioxid

des Rutiltyps 407 nm, und der Wert für Titandioxid des Anatastyps beträgt 388 nm. Dementsprechend ist es wünschenswert, dass die Wellenlängenverteilung der für Titandioxid verwendeten Lichtquelle eine Spitze in der Nähe von 400 nm aufweist. Eine mottenanziehende Lampe mit der Wellenlängenverteilung, die in Fig. 3 dargestellt ist, weist eine Spitze in der Nähe von 400 nm auf; daher kann eine solche Lampe für Titandioxid sowohl des Rutiltyps als auch des Anatastyps verwendet werden und ist daher äußerst wünschenswert.

[0059] Natürliches Sonnenlicht mit der in Fig. 4 dargestellten Wellenlängenverteilung isz hauptsächlich sichtbares Licht, schließt aber 400 nm mit ein; deswegen ist solches Licht für die Verwendung geeignet. Im Fall von natürlichem Sonnenlicht ist die Lichtintensität bei 407 nm höher als bei 388 nm; dementsprechend ist in diesem Fall Titandioxid des Rutiltyps effektiver als Titandioxid des Anatastyps. Somit öffnet die Tatsache, dass Titandioxid des Rutiltyps in der vorliegenden Erfindung als Photokatalysator verwendet werden kann, einen wichtigen Weg, welcher die Verwendung natürlichen Sonnenlichtes ermöglicht. Dies steht im Gegensatz zu herkömmlichem Titandioxid des Anatastyps, welches, während es die Verwendung von UV-Lampen ermöglicht, im Fall des natürlichen Sonnenlichts eine äußerst geringe katalytische Wirksamkeit aufweist. Des Weiteren ist im Fall herkömmlicher Photokatalysatoren die Verwendung von Außen-Sonnenlicht möglich, da die Lichtintensität stark ist; Im Fall der Zimmerverwendung ist die Lichtintensität schwach, so dass eine solche. Verwendung ein Schwachpunkt herkömmlicher Photokatalysatoren ist. In der vorliegenden Erfindung kann andererseits, da die photokatalytische Wirksamkeit stark verbessert wird, die Zimmerverwendung von Photokatalysatoren, welche natürliches Sonnenlicht als Lichtguelle verwenden, ausgedehnt werden.

[0060] Es ist wünschenswert, dass die ultrafeinen Metallteilchen, die getragen werden, Teilchen eines Übergangsmetalls sind. Übergangsmetall-Elemente sind Elemente, welche unvollständige d-Schalen aufweisen, und diese Elemente sind metallische Elemente, welche vier Gruppen mit Ordnungszahlen umfassen, welche jeweils von 21 (Sc) bis 29 (Cu), 39 (Y) bis 47 (Ag), 57 (La) bis 79 (Au) und 89 (Ac) bis zu einer theoretischen 111 reichen. Da die d-Schalen dieser Elemente unvollständig sind, besitzen die äußersten Schalen eine Richtungsabhängigkeit gemäß der d-Elektronen; Als Ergebnis können angeregte Elektronen, welche von der photokatalytischen Substanz kommen, leicht an den Oberflächen der ultrafeinen Metallteilchen eingefangen werden, so dass leicht Superoxid-Anionen erzeugt werden.

[0061] Metalle, welche allein als Katalysatoren verwendet werden können, sind wünschenswert, und Au, Pt, Ag, Pd und Rh sind aus dem Gesichtspunkt der Sicherheit besonders wünschenswert, da es sich historisch gezeigt hat, dass solche Elemente sogar im Fall einer Langzeitverwendung sicher sind. Aus dem Gesichtspunkt der Stabilität als Metalle sind Au, Pt und Pd mehr zu bevorzugen.

[0062] Das Merkmal der vorliegenden Erfindung ist es, dass die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Tragen und Bilden ultrafeiner Metallteilchen auf den Oberflächen einer photokatalytischen Substanz, welche aus feinen Teilchen besteht, geschaffen hat. Bei herkömmlichen Herstellungsverfahren ist es möglich, feine Metallteilchen in Mikrometer-Größe zu tragen. In solchen Verfahren können jedoch keine ultrafeinen Metall-Nanoteilchen gebildet und getragen werden. Die Beschränkungen solcher herkömmlichen Herstellungsverfahren behindern auch die Verbesserung der photokatalytischen Wirksamkeit.

[0063] In herkömmlichen Herstellungsverfahren sind Metallsalze oder pulverförmige Metalle als Rohmaterialien verwendet worden. In der vorliegenden Erfindung dagegen werden metallorganische Verbindungen verwendet, welche durch Erhitzen reduziert werden können. Als Ergebnis wird eine deutliche Verbesserung der photokatalytischen Wirksamkeit erreicht. Der Begriff "durch Erhitzen reduzierbar" bedeutet, dass das bloße Metall von der metallorganischen Verbindung isoliert werden kann, wenn diese Verbindung erwärmt wird, dass also die anderen organischen Komponenten abgetrennt werden können. Unter solchen metallorganischen Verbindungen sind metallorganische Komplexe für den Zweck der vorliegenden Erfindung besonders geeignet. Es ist jedoch selbstverständlich, dass es keine besonderen Beschränkungen hinsichtlich der verwendeten Verbindungen gibt, solange diese Verbindungen metallorganische Verbindungen sind, welche durch Erhitzen reduziert werden können.

[0064] Beispiele solcher Verbindungen sind Lithiumverbindungen wie Ethyllithium und p-Dimethylaminophenyllithium usw.; Na-Verbindungen wie n-Propylnatrium und 2-Methylfurylnatrium usw.; K-Verbindungen wie Ethylkalium und Phenylkalium usw.; Rb-Verbindungen wie Ethylrubidium und Triphenylmethylrubidium usw.; Cs-Verbindungen wie Ethylcäsium, Benzylcäsium usw.; Be-Verbindungen wie Dimethylberyllium und Isopropylberylliummethoxid usw.; Mg-Verbindungen wie Methylmagnesiumiodid und Dimethylmagnesium usw.; Ca-Verbindungen wie Dimethylcalcium und Phenylcalciumiodid usw.; Sr-Verbindungen wie Ethylstrontiumiodid und Dimethylstrontium usw.; Ba-Verbindungen wie Dimethylbarium und Phenylbariumiodid usw.; Zn-Verbindungen wie Dimethylzink und Diethylzinkisochinolinat usw.; Cd-Verbindungen wie Diisobutylcadmium und Di-

phenylcadmium usw.; Hg-Verbindungen wie Methylquecksilberbromid, Methylquecksilberiodid und Bis(trifluormethyl)quecksilber usw.; As-Verbindungen wie Dimethylarsen und Phenyldichlorarsen usw.; Sb-Verbindungen wie Dimethylbromantimon und Trimethylantimon usw.; Bi-Verbindungen wie Dimethylbismuth und Trimethylbismuth usw.; Se-Verbindungen wie Methylselencyanat und Dimethylselenid usw.; Te-Verbindungen wie Dimethyltellurid und β-Dimethyltelluriddichlorid usw.; Po-Verbindungen wie Poloniumcarbonyl und Dimethylpolonium usw.; B-Verbindungen wie Tricyclooctylboran und 2,4-Dimethylboran usw,; Al-Verbindungen wie Trimethylaluminium und Dimethylaminodimethylaluminium usw.; Ga-Verbindungen wie Trimethylgallium und Phenyldibromgallium usw.; In-Verbindungen wie Trimethylindium und Diphenylbromindium usw.; Tl-Verbindungen wie Dimethylbromthallium und Dimethylmethoxythallium usw.; Cu-Verbindungen wie Kupfertricarbonyl, Phenylkupfer und Bis(chlorkupfer)acetylen usw.; Ag-Verbindungen wie Isobutenylsilber und Phenylsilber usw.; Au-Verbindungen wie Methyldibromgold, Trimethylgold und Diisopropylcyanogold usw.; Pd-Verbindungen wie Dichlor(cyclooctadien-1,5)-palladium und π-Cyclopentadienyl-π-cyclopentenylpalladium usw.; Pt-Verbindungen wie π-Cyclopentadienyl-π-allylplatin, Dichlor(cyclooctadien-1,5)-platin usw.: Re-Verbindungen wie Methylpentacarbonylrhenium und Chlorbis(phenylacetylen)rhenium usw.: Rh-Verbindungen wie π-Cyclopentadienyldiethylenrhodium und Octacarbonylrhodium usw.; Ru-Verbindungen wie Pentacarbonylruthenium und n-Cyclopentadienyl(methyl)dicarbonylruthenium usw.; Tc-Verbindungen wie Cyclopentadienyltricarbonyltechnetium usw.; Ti-Verbindungen wie Methyltrichlortitan, Di-π-cyclopentadienyltitan und Triisopropoxyphenyltitan usw.; V-Verbindungen wie Hexacarbonylvanadium und Di-π-cyclopentadienyldichlorvanadium usw.; W-Verbindungen wie Hexacarbonylwolfram und Tricarbonyl(benzol)wolfram usw.; Zr-Verbindungen wie Cyclopentadienyltrichlorzirconium usw.; Co-Verbindungen wie π-Allyltricarbonylcobalt und Di-π-cyclopentadienylcobalt usw.; Cr-Verbindungen wie π-Cyclopentadienyl(chlor)dinitrosylchrom, Tricarbonyl(thiophen)chrom und Dibenzolchrom usw.; Fe-Verbindungen wie Dibromtetracarbonyleisen und Tetracarbonyl(acrylnitril)eisen usw.; Ir-Verbindungen wie Tricarbonyliridium usw.; Mn-Verbindungen wie Brompentacarbonylmangan usw.; Mo-Verbindungen wie Tricarbonyl(benzol)molybdän usw.; Ni-Verbindungen wie Tetra-/Tricarbonylnickel und Diacrylnitrilnickel usw.; Os-Verbindungen wie (Benzol)cyclohexadien-1,3-osmium usw.; Si-Verbindungen wie Methyltrichlorsilan und Methyldifluorsilan usw.; Ge-Verbindungen wie Hexaethyldigermanium und Allylgermaniumtrichlorid usw.; Sn-Verbindungen wie Ethylzinntrichlorid und (2-Cyano-1-methylethyl)triphenylzinn usw.; und Pb-Verbindungen wie Triethyl-n-propylblei und Triethylbleimethoxid usw.

[0065] Aus den Gesichtspunkten der Stabilität und Sicherheit als Metalle, wie oben beschrieben, ist es besonders wünschenswert, mindestens eine Au-Verbindung, Ag-Verbindung, Pd-Verbindung, Rh-Verbindung oder Pt-Verbindung zu verwenden. Noch wünschenswerter sind Verbindungen, welche Au, Ag, Pd, Rh oder Pt und eine schwefelhaltige organische Komponente enthalten, und am wünschenswertesten sind Verbindungen, welche Au, Pd, Rh oder Pt und eine schwefelhaltige organische Komponente enthalten. Beispiele sind Alkylmercaptane wie Methylmercaptan, Ethylmercaptan, Propylmercaptan, Butylmercaptan, Octylmercaptan, Dodecylmercaptan, Hexadecylmercaptan und Octadecylmercaptan usw.; Thioglykolsäuren wie Butylthioglykolat usw.; und andere Verbindungen wie Trimethylpropan-tris-thioglycolat, Thioglycerin, Thioessigsäure, Thiobenzosäure, Thioglykol, Thiodipropionsäure, Thioharnstoff, t-Butylphenylmercaptan und t-Butylbenzylmercaptan usw. Außerdem können auch Balsamgold ($C_{10}H_{18}SAuCl_{1-3}$), Balsamplatin ($C_{10}H_{18}SPtCl_{1-3}$), Balsampalladium ($C_{10}H_{18}SPdCl_{1-3}$) und Balsamrhodium ($C_{10}H_{18}SRhCl_{1-3}$) usw. verwendet werden.

[0066] Wenn eine der oben beschriebenen metallorganischen Verbindungen und eine pulverförmige photokatalytische Substanz wie Titandioxid usw. in einem geeigneten allgemein bekannten hydrophilen Lösungsmittel dispergiert werden, dann wird ein hydrophobes Kolloid der metallorganischen Verbindung gebildet; und zahlreiche Teilchen dieses Kolloids der metallorganischen Verbindung haften an den Oberflächen der photokatalytischen Pulverteilchen. Wenn diese vermischte Lösung getrocknet wird und der verbleibende feste Rückstand gebrannt wird, dann wird die organische Komponente aus der metallorganischen Verbindung ausgetrieben, derart, dass nur das Metall in Form von ultrafeinen Nanoteilchen auf den Oberflächen der feinen Photokatalysatorteilchen getragen wird. Ein solches Verfahren schließt Fälle ein, bei denen das Trocknen und Brennen als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden, z. B. Fälle, bei denen das Lösungsmittel durch Erhitzen der vermischten Lösung verdampft wird, wonach der feste Rückstand durch weiteres Erhitzen gebrannt wird usw.

[0067] Des Weiteren können als unterschiedliches Herstellungsverfahren feine Photokatalysatorteilchen, welche ultrafeine Metallteilchen tragen, kontinuierlich hergestellt werden, wenn eine kolloide Lösung einer der oben beschriebenen metallorganischen Verbindungen und eines pulverförmigen Photokatalysators aufeinander zu gespritzt werden, derart, dass zahlreiche Teilchen des Kolloids dazu gebracht werden, an den Oberflächen der Pulverteilchen des Photokatalysators zu haften, und die Pulverteilchen des Photokatalysators mit diesen anhaftenden kolloiden Teilchen dann einer Wärmebehandlung unterzogen werden, während sie nach unten fallen.

[0068] Die Konzentration der Lösung der verwendeten metallorganischen Verbindung kann für das Endprodukt usw. passend eingestellt werden, und gewöhnlich ist diese Konzentration auf 0,1 Gew.-% oder mehr und vorzugsweise auf 0,5 bis 50 Gew.-% eingestellt. Das Lösungsmittel kann für die Art der verwendeten metallorganischen Verbindung passend ausgewählt werden; es können derzeit bekannte organische Lösungsmittel wie Alkohole, Ester und aromatische Lösungsmittel usw. verwendet werden.

[0069] Bekannte Additive wie Cokatalysatoren usw. können in der oben beschriebenen gemischten Lösung auch in Mengen enthalten sein, welche keinen Wirkungsverlust der vorliegenden Erfindung verursachen. Beispiele für Cokatalysatoren, welche verwendet werden können, sind V, Mo, W, Nb, Cr und Ta usw. oder Oxide dieser Metalle, ebenso wie Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs und Fr), Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba und Ra) und andere schwere Alkalimetalle.

[0070] Die in der vorliegenden Erfindung angewendete Brenntemperatur ist gewöhnlich eine Temperatur oberhalb der Reduktionsabscheidungstemperatur der verwendeten metallorganischen Verbindung und kann innerhalb des Temperaturbereichs unterhalb des Schmelzpunktes des durch Reduktion abgeschiedenen Metalls geeignet variiert werden. Dies kann konkreter wie folgt beschrieben werden: um das Metall aus einer metallorganischen Verbindung wie z.B. einem metallorganischen Komplex zu isolieren, ist es erforderlich, die metallorganische Verbindung vollständig zu zerlegen und die organischen Atome zu entfernen, so dass nur die Metallatome verbleiben. Die Temperatur, bei welcher dies erreicht wird, wird als die Reduktionsabscheidungstemperatur des Metalls definiert. Als Nächstes ist es erforderlich, die Aggregation der isolierten Metallatome zu bewirken und diese Atome zu ultrafeinen Metallteilchen umzugruppieren. In Betracht der oberen Grenztemperatur dieses Verfahrens ist jede Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Rohmetalls zulässig; es ist wünschenswert, dass diese Temperatur 80 % des Schmelzpunktes des abgeschiedenen Metalls oder weniger beträgt, vorzugsweise 70 % dieses Schmelzpunktes oder weniger. Ferner kann die Brennatmosphäre eine oxidierende Atmosphäre oder eine dünne Luftatmosphäre sein; diese Atmosphäre kann gemäß dem Endprodukt geeignet ausgewählt sein.

[0071] Des Weiteren ist es ein Haupt-Spezialmerkmal der vorliegenden Erfindung, dass der oben beschriebene Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, welcher eine hervorragende photokatalytische Leistung aufweist, auf einem Grundmaterial getragen wird. In Fällen, bei denen Titandioxid allein auf einem Grundmaterial getragen wird, übertragen sich die Grenzen des Zersetzungsvermögens des Titandioxids in Grenzen des Selbstreinigungs-Zersetzungsvermögens des Grundmaterials, so dass es Grenzen für die Qualität des Grundmaterials als kommerzielles Produkt gibt. In der vorliegenden Erfindung wird die Qualität des oben beschriebenen Grundmaterials als kommerzielles Produkt stark verbessert, indem bewirkt wird, dass ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf dem besagten Grundmaterial gehalten wird. Die tägliche Lebensumgebung ist voll von Umweltschadstoffen und für den menschlichen Körper schädlichen Stoffen; und lediglich durch Installieren des Grundmaterials der vorliegenden Erfindung in solch einem Raum wird die Selbstreinigungs-Zersetzungsfunktion des Grundmaterials in Gang gesetzt, so dass die oben beschriebenen organischen Substanzen zu Wasser und Kohlendioxid zersetzt werden, was eine Reinigung der Umwelt sicherstellt. Die Zersetzung anorganischer Substanzen ist schwieriger als die Zersetzung organischer Substanzen; die Zersetzung der organischen Substanzen beseitigt jedoch die Haftung anorganischer Substanzen wie Staub usw., welche organische Substanzen als Bindemittel benutzen, an dem Grundmaterial, so dass eine langfristige Reinigung des Grundmaterials erreicht werden kann.

[0072] Grundmaterialien, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können in eindimensionale Grundmaterialien, zweidimensionale Grundmaterialien und dreidimensionale Grundmaterialien eingeteilt werden. Fasern sind ein typisches Beispiel für eindimensionale Grundmaterialien.

[0073] Fasern umfassen Naturfasern und Chemiefasern. Chemiefasern umfassen anorganische Fasern, regenerierte Fasern, halbsynthetische Fasern und synthetische Fasern. Naturfasern umfassen tierische Fasern, pflanzliche Fasern und Mineralfasern (Asbest usw.). Anorganische Fasern umfassen Metallfasern, Glasfasern, Kohlefasern und Aktivkohlefasern usw. Synthetische Fasern umfassen Polyester-, Polyacryl-, Polyamid-, Polypropylen-, Polyethylen-, Polyvinylalkohol-, Polyvinylchlorid-, Polyvinylidenchlorid-, Polyurethan-, Polyalkylparaoxybenzoat- und Polytetrafluorethylen-Fasern usw. Des Weiteren sind auch die Superfasern der letzten Jahre, z. B. Aramidfasern, vollaromatische Polyesterfasern und heterocyclische Fasern, von den Fasern umfasst, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0074] Der oben beschriebene Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, kann auf Fasern eines adsorbierenden Materials gehalten werden. Der Begriff "Fasern eines adsorbierenden Materials" bezieht sich auf Fasern, welche Umweltschadstoffe adsorbieren, also auf Grundmaterialien, welche erzeugt werden, indem ad-

sorbierende Materialien zu Fasern, wie z.B. Aktivkohlefasern, Zeolithfasern, poröse Keramikfasern usw., geformt werden. Solche Materialien können erzeugt werden, indem adsorbierende Materialien zu Fasern geformt werden, oder indem faserförmige Materialien mit einem Adsorptionsmittel beschichtet werden. Im Folgenden werden als ein Beispiel Aktivkohlefasern beschrieben. In Fällen, bei denen Fasern, welche einen Photokatalysator halten, der ultrafeine Metallteilchen trägt, durch Misch-Verspinnen mit einfachen Aktivkohlefasern kombiniert werden, ist der Vorteil erzielbar, dass die Aktivkohlefasern Umweltschadstoffe adsorbieren, welche durch die Feinteilchen des metalltragenden Photokatalysators auf den anderen Fasern zersetzt werden können. Ferner kann in Fällen, bei denen Kohlefasern, welche einen Photokatalysator halten, der ultrafeine Metallteilchen trägt, durch Misch-Verspinnen mit einfachen Aktivkohlefasern kombiniert werden, der Vorteil erzielt werden, dass die Fasern zusätzlich zu dem oben beschriebenen Adsorptions- und Zersetzungseffekt dieselbe Farbe haben, so dass der Anwendungsbereich ausgedehnt wird. Außerdem sind in Fällen, bei denen Feinteilchen eines metalltragenden Photokatalysators auf den Oberflächen von Aktivkohlefasern gebildet werden, die Fasern darin überlegen, dass solche allein verwendeten Fasern ein Adsorptions- und Zersetzungsvermögen aufweisen.

[0075] Nicht nur Fasern, sondern auch gestrickte Gewebe, welche durch Stricken solcher Fasern gebildet werden, Webstoffe, welche durch Weben solcher Fasern gebildet werden, und Vliesgewebe wie Filze usw., welche durch Formen solcher Fasern in die Form von Vliesgeweben gebildet werden, ebenso wie Filter, Vorhänge, Teppiche und andere Faserprodukte sind auch von den Grundmaterialien umfasst, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Solche Filter können in Luftfiltern, Wasserfiltern, Toiletten-Geruchsentfernern, Raum-Geruchsentfernern, Kühlschrank-Geruchsentfernern usw. verwendet werden.

[0076] Beispiele ebener zweidimensionaler Grundmaterialien, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Fensterglas, Spiegel, Tische, Wandmaterialien, Fliesen, Schiebetürflächen, Bettdecken usw. Beispiele fester dreidimensionaler Grundmaterialien, welche verwendet werden können, sind Toiletten, Möbel, Ziergegenstände usw. Durch Bereitstellen des Photokatalysators der vorliegenden Erfindung, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf den Oberflächen solcher Grundmaterialien können organische Umweltschadstoffe, für den menschlichen Körper schädliche Substanzen und unangenehme Gerüche usw. mittels ultravioletten Lichts aus natürlichem Sonnenlicht, fluoreszierenden Lampen oder UV-Lampen natürlich gereinigt und zersetzt werden. Da die organische Materie zersetzt wird, wird es auch weniger wahrscheinlich, dass anhaftende anorganische Verunreinigungen, welche organische Materie als Bindemittel benutzen, haften bleiben.

[0077] Es können verschiedene Verfahren angewendet werden, um den oben beschriebenen Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf dem Grundmaterial zu halten. Solche Verfahren sind zum Beispiel: ein Tauchverfahren, bei welchem ein Pulver, welches aus einem Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, besteht, in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert wird und das Grundmaterial in dieses Lösungsmittel eingetaucht wird, wodurch die Feinteilchen des metalltragenden Photokatalysators auf das Grundmaterial aufgebracht werden; ein Spritzverfahren, bei welchem ein Lösungsmittel, welches einen dispergierten Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, enthält, auf das Grundmaterial gespritzt wird, und ein Beschichtungsverfahren, bei welchem in dem Fall zweidimensionaler Grundmaterialien oder dreidimensionaler Grundmaterialien Rollen oder Pinsel verwendet werden.

[0078] Des Weiteren gibt es auch Verfahren, bei welchen der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, elektrostatisch auf dem Grundmaterial adsorbiert wird. Die feinen Teilchen eines Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, und das Grundmaterial werden mit statischer Elektrizität in einem natürlichen Zustand aufgeladen; dementsprechend kann ein Pulver der feinen Teilchen eines Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, mittels der oben beschriebenen elektrostatischen Adsorptionskraft auf das Grundmaterial gespritzt werden, so dass der Photokatalysator darauf aufgebracht wird, oder das Grundmaterial kann in ein Pulver des Photokatalysators geschoben werden, so dass der Photokatalysator in ähnlicher Weise darauf aufgebracht wird. Ferner wäre es unter Anwendung des Prinzips der elektrischen Entstaubung auch möglich, zuerst die feinen Teilchen eines Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, mittels einer Koronaentladung gewaltsam aufzuladen und die Teilchen dann mittels der Kraft des elektrischen Feldes, welches zwischen den Elektrodenplatten erzeugt wird, auf die Oberfläche des Grundmaterials, welches zwischen den Elektrodenplatten, auf einer der Elektrodenplatten oder außerhalb der Elektrodenplatten angeordnet ist, aufzubringen.

[0079] Durch Erhitzen des Grundmaterials, auf welches die feinen Teilchen eines Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, über eines der oben beschriebenen Verfahren aufgebracht wurden, auf eine geeignete Temperatur ist es möglich, die Photokatalysatorteilchen fest auf dem Grundmaterial zu halten. In einem

noch effektiveren Verfahren kann der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, durch vorheriges. Beschichten der Oberfläche des Grundmaterials mit einem Bindemittel, welches durch Erhitzen gehärtet werden kann, durch Aufbringen des Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, oben auf das Bindemittel mittels eines der oben beschriebenen Verfahren und durch anschließendes Härten des Bindemittels durch Erhitzen fest auf dem Grundmaterial gehalten werden.

[0080] Des Weiteren kann der oben beschriebene Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf folgende Weise auf den Oberflächen von Kohlefasern oder Aktivkohlefasern gehalten werden: die feinen Teilchen des Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, werden über eines der oben beschriebenen Verfahren auf die Oberflächen der Kohlefasern oder Aktivkohlefasern aufgebracht, welche im Voraus als Grundmaterial hergestellt wurden, und dann werden die Fasern bei einer vorgeschriebenen Temperatur gebrannt. Als Ergebnis kann der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, fest auf den Kohlefasern oder Aktivkohlefasern gehalten werden.

[0081] Ferner wäre es auch möglich, Faser-Rohmaterialien mittels einer Karbonisierungsbehandlung zu Kohlefasern umzuwandeln oder solche Fasern mittels einer Aktivierungsbehandlung weiter zu Aktivkohlefasern umzuwandeln, und dann zu veranlassen, dass der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, über eines der oben beschriebenen Verfahren auf den resultierenden Kohlefasern oder Aktivkohlefasern gehalten wird. Die Faser-Rohmaterialien sind nicht auf einfache Fasern allein beschränkt und umfassen Gewebe wie z.B. gestrickte Gewebe oder Webstoffe usw. und andere geformte Faserprodukte.

[0082] Kohlefaser-Rohmaterialien umfassen Reyon-Fasern, Pechfasern, welche durch Schmelzspinnen von Erdölpech oder Kohlepech hergestellt werden, Acrylfasern und viele andere Arten von Fasern; und es kann mehr oder weniger dasselbe Brennverfahren angewendet werden, um diese Fasern zu Kohlefasern oder Aktivkohlefasern umzuwandeln. Insbesondere ist das Hauptrohmaterial für Kohlefasern PAN (Polyacrylnitril), und die Fasern, welche durch Spinnen dieses Polymers erhalten werden, sind Acrylfasern. Wie unten für Acrylfasern beschrieben wird, werden solche Acrylfasern zu Kohlefasern umgewandelt, wenn sie in einer inerten Atmosphäre bei einer Temperatur von 1.000 °C bis 1.800 °C erhitzt werden.

[0083] Wenn solche Kohlefasern in einem Mischgas, welches aus Wasserdampf, Kohlendioxid, Stickstoff usw. besteht, einer Aktivierungsbehandlung unterzogen werden, dann können Aktivkohlefasern erzeugt werden, in welchen unzählige Mikroporen ausgebildet sind; und der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, wie oben beschrieben, wird auf solchen Aktivkohlefasern gehalten. Wegen des Adsorptionsvermögens dieser Aktivkohlefasern und des Zersetzungsvermögens des Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, kann das Selbstreinigungs-Zersetzungsvermögen stark verbessert werden.

[0084] Aktivkohlefasern, welche einen Photokatalysator halten, der ultrafeine Metallteilchen trägt, können auch mittels einer kontinuierlichen Behandlung aus ultrafeinen Metallteilchen, feinen Photokatalysatorteilchen und einem Faser-Rohmaterial wie einem Acrylmaterial usw. hergestellt werden. Speziell können Aktivkohlefasern durch Führen des Faser-Rohmaterials durch einen Heizofen und durch Durchführen einer Karbonisierungsbehandlung und einer Aktivierungsbehandlung hergestellt werden. In einem Reaktionsturm werden ein Kolloid eines metallorganischen Komplexes und Feinteilchen eines Photokatalysators aufeinander zu gespritzt, womit im Raum feine Photokatalysatorteilchen mit einem anhaftenden Kolloid erzeugt werden; und wenn die Aktivkohlefasern durch einen mittleren Punkt in dem Fallweg der feinen Teilchen geführt werden, dann werden die feinen Photokatalysatorteilchen mit dem anhaftenden Kolloid auf die Oberflächen der Aktivkohlefasern aufgebracht. Wenn diese Aktivkohlefasern bei etwa 500 °C durch einen Heizofen geführt werden, dann können kontinuierlich Aktivkohlefasern hergestellt werden, auf welchen der oben beschriebene Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, fest gehalten wird.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0085] Fig. 1 ist ein Modellschaubild, welches einen Zustand veranschaulicht, in welchem ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf Aktivkohlefasern gehalten wird.

[0086] Fig. 2 ist ein erläuterndes Schaubild der Bandstruktur, welches die Quantengrößenwirkung der ultrafeinen Metallteilchen veranschaulicht.

[0087] Fig. 3 ist ein Wellenlängenverteilungsdiagramm der ultravioletten Lichtintensität einer mottenanziehenden Lampe, welche Titandioxid sowohl des Rutiltyps als auch des Anatastyps wirksam anregen kann.

[0088] Fig. 4 ist ein Wellenlängenverteilungsdiagramm der Intensität von natürlichem Sonnenlicht.

[0089] Fig. 5 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme, welche einen Zustand veranschaulicht, in welchem ultrafeine Pt-Teilchen auf Titandioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 300 nm getragen werden.

[0090] Fig. 6 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme, welche einen Zustand veranschaulicht, in welchem ultrafeine Pt-Teilchen auf Titandioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 70 nm getragen werden.

[0091] Fig. 7 ist ein Gitterbild des Zustandes in Fig. 5, welches mittels eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops erhalten wurde.

[0092] Fig. 8 ist ein Diagramm, welches die Teilchengrößenverteilungen der ultrafeinen Pt-Teilchen zeigt, welche in Fig. 5 und Fig. 6 dargestellt sind.

[0093] Fig. 9 ist eine schematische Schnittdarstellung einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung feiner Photokatalysatorteilchen, die ultrafeine Metallteilchen tragen.

[0094] Fig. 10 ist ein Diagramm, welches den Zeitverlauf der Acetaldehyd-Zersetzung mittels Titandioxid, welches Pt trägt, und Titandioxid allein darstellt.

[0095] Fig. 11 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme, welche die elektrostatische Adsorption eines pulverförmigen Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf Acrylfasern darstellt.

[0096] <u>Fig. 12</u> ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme, welche eine weitere Vergrößerung der <u>Fig. 11</u> darstellt.

[0097] Fig. 13 ist eine schematische Schnittdarstellung einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Aktivkohlefasern, welche einen Photokatalysator halten, der ultrafeine Metallteilchen trägt.

[0098] Fig. 14 ist ein Diagramm, welches die zeitliche Entwicklung einer Acetaldehydkonzentration darstellt, welches die Adsorptions- und Zersetzungseffekte von Aktivkohlefasern und Photokatalysatoren veranschaulicht.

[0099] Fig. 15 ist ein Diagramm der Wiederholungswirkung auf die Acetaldehydkonzentration in einem Fall, bei dem ein Rutil-70/Pt-1,5-Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf Aktivkohlefasern gehalten wird

[0100] Fig. 16 ist ein Diagramm der Wiederholungswirkung von Aktivkohlefasern allein auf die Acetaldehydkonzentration.

[0101] Fig. 17 ist ein Diagramm der Wiederholungswirkung auf die Acetaldehydkonzentration in einem Fall, bei dem ein Anatas-70-Photokatalysator auf Aktivkohlefasern gehalten wird.

[0102] Fig. 18 ist ein erläuterndes Schaubild, welches die Bandstruktur eines herkömmlichen metalltragenden Photokatalysators darstellt.

[0103] Fig. 19 ist ein Modellschaubild, welches den Adsorptionszustand auf den Aktivkohlefasern darstellt.

[0104] Fig. 20 ist ein Modellschaubild, welches einen Zustand veranschaulicht, in welchem Titandioxid des Anatastyps auf Aktivkohlefasern gehalten wird.

[0105] Fig. 21 ist ein schematisches Diagramm einer Bandstruktur, welches veranschaulicht, warum es für Titandioxid des Rutiltyps schwierig ist, Sauerstoff zu reduzieren.

[0106] Fig. 22 ist ein schematisches Diagramm einer Bandstruktur, welches darstellt, warum Titandioxid des Anatastyps leicht Sauerstoff reduzieren kann.

16/45

BESTE ART DER AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0107] Die beste Art der Ausführung der vorliegenden Erfindung wird im Folgenden mittels Ausführungsformen mit Bezug auf die beigefügten Figuren beschrieben.

Ausführungsform 1

[Herstellung zweier Arten von Photokatalysatoren, welche ultrafeine Pt-Teilchen tragen]

[0108] Ein hydrophobes Kolloid von Balsam-Pt, welches ein metallorganischer Komplex ist, wurde in hydrophilem Aceton dispergiert, wodurch eine kolloide Lösung des metallorganischen Komplexes mit einer Konzentration von 2,5 Gew.-% erzeugt wurde. Pulverförmiges Titandioxid mit einer Rutil-Kristallstruktur und einem mittleren Teilchendurchmesser von 300 nm wurde als feine Photokatalysatorteilchen mit der kolloiden Lösung vermischt, so dass veranlasst wurde, dass das Kolloid an den feinen Titandioxidteilchen haftete. Diese kolloide Lösung wurde auf eine Pyrex-Glasplatte aufgebracht und getrocknet und wurde für 30 Minuten bei 500 °C gebrannt. Das resultierende Produkt wurde von der Glasplatte abgezogen, wodurch der Photokatalysator A, der ultrafeine Metallteilchen trägt, erzeugt wurde. Photokatalysator B, der ultrafeine Metallteilchen trägt, wurde unter Verwendung pulverförmigen Titandioxids mit einer Rutil-Kristallstruktur auf ähnliche Weise erzeugt.

[0109] Bei Fig. 5 handelt es sich um eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von A, und bei Fig. 6 handelt es sich um eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von B. Diese Mikroaufnahmen zeigen den Zustand, in welchem die ultrafeinen Pt-Teilchen auf den Oberflächen der feinen Titandioxidteilchen getragen werden. Des Weiteren zeigt Fig. 7 ein Gitterbild von A, beobachtet mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop; und es ist aus diesem Gitterbild deutlich zu ersehen, dass Pt auf dem Titandioxid des Rutiltyps getragen wird. Fig. 8 zeigt die Teilchengrößeverteilungen der ultrafeinen Pt-Teilchen in A und B, und diese Ergebnisse zeigen, dass der mittlere Teilchendurchmesser von A 3 nm beträgt und dass der mittlere Teilchendurchmesser von B 1,5 nm beträgt. Durch Anwendung dieses Kolloidbrennverfahrens können ultrafeine Metallteilchen mit einem kleinen mittleren Teilchendurchmesser auf Titandioxid getragen werden, wodurch bewirkt wird, dass die Quantengrößenwirkung, welche den Kern der vorliegenden Erfindung bildet, am wirkungsvollsten manifestiert wird.

Ausführungsform 2

[Messung der Tragedichten der in Ausführungsform 1 erhaltenen Photokatalysatoren, die ultrafeine Pt-Teilchen tragen]

[0110] Die Tragedichten ultrafeiner Pt-Teilchen in den Proben A und B, welche im praktischen Beispiel 1 erhalten wurden, wurden gemessen. In diesem Fall wurden die feinen Titandioxidteilchen und ultrafeinen Pt-Teilchen durch Kugelformen angenähert. Nach einer Einschätzung aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme von A der **Fig. 5** lagen etwa 120 ultrafeine Pt-Teilchen auf der Oberfläche eines feinen Titandioxidteilchens mit einem Teilchendurchmesser von 200 nm vor, und die getragene Teilchendichte betrug 2 × 10¹¹ Teilchen je cm². Nach einer ähnlichen Einschätzung aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme von B der **Fig. 6** lagen etwa 300 ultrafeine Pt-Teilchen auf der Oberfläche eines feinen Titandioxidteilchens mit einem Teilchendurchmesser von 50 nm vor, und die getragene Teilchendichte betrug 4 × 10¹² Teilchen je cm². Die getragene Teilchendichte der ultrafeinen Metallteilchen ist greifbarer in direkten sensorischen Begriffen, wenn sie als Anzahl von Teilchen je Titandioxidteilchen ausgedrückt wird, als wenn sie als Anzahl von Teilchen je. cm² ausgedrückt wird. Es wurde durch die Messung zahlreicher Werte der getragenen Teilchendichte für feine Titandioxidteilchen ermittelt, dass die photokatalytische Wirksamkeit, welche die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, erhalten werden kann, wenn die getragene Teilchendichte im Mittelwert 100 Teilchen oder mehr beträgt.

Ausführungsform 3

[Vergleich der photokatalytischen Wirksamkeiten von sechs Typen von Photokatalysatoren, die ultrafeine Metallteilchen tragen]

[0111] Unter Verwendung von Pt-Butylmercaptan statt Balsam-Pt wurden sechs Typen von Photokatalysatoren, die ultrafeine Metallteilchen tragen, hergestellt, indem unter Anwendung desselben Verfahrens wie in Ausführungsform 1 ultrafeine Metallteilchen auf Titandioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 300 nm getragen wurden. Konkret handelte es sich bei den sechs Typen von Photokatalysatoren, welche hergestellt wurden, um Photokatalysatoren des Rutltyps, des Anatastyps, des Rutil-Pt-Typs, des Rutil-Au-Typs, des Ana-

tas-Au-Typs und des Anatas-Pd-Typs. Die Photokatalysatoren des Rutil- und des Anatastyps bestanden aus Titandioxid allein ohne getragenes Metall. Diese Photokatalysatorpulver werden in der genannten Reihenfolge als C, D, E, F, G und H bezeichnet.

Tabelle 1: Zersetzungsvermögen der Photokatalysatoren, die ultrafeine Metallteilchen tragen

Symbol	Testprobe	Acetaldehyd	Essigsäure (%)	Gesamt (%)
		(%)		
С	Rutiltyp	0,20	0,85	1,05
D	Anatastyp	0,74	1,10	1,84
Е	Rutil-Pt-Typ	0,90	4,38	5,28
F	Rutil-Au-Typ	2,70	5,80	8,50
G	Anatas-Au-Typ	1,00	8,50	9,50
Н	Anatas-Pd-Typ	0,90	6,70	7,60

[0112] Diese Photokatalysatorpulver C bis H wurden in fest verschlossenen Gefäßen angeordnet, und Ethanol wurde innerhalb dieser Gefäße versiegelt. Es wurden die entsprechenden Mengen an Acetaldehyd und Essigsäure gemessen, welche nach einer einstündigen Bestrahlung durch eine UV-Lampe erzeugt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Da Ethanol zu Acetaldehyd und dann zu Essigsäure zersetzt wird, ist die Gesamtsumme der erzeugten Mengen an Acetaldehyd und Essigsäure ein Indikator für das Zersetzungsvermögen. Da die Anatas-Probe D einen Wert aufwies, der etwa das 1,8-fache des Wertes betrug, den die Rutil-Probe C aufwies, wurde gezeigt, dass Titandioxid des Anatastyps wirksam ist, wenn es allein verwendet wird. Die Werte, die E, F, G und H aufwiesen, betrugen jeweils etwa das 5-fache, etwa das 8-fache, etwa das 9-fache und etwa das 7-fache des Wertes, den C aufwies. Ferner kann man sehen, dass das Zersetzungsvermögen hoch ist, also jeweils etwa das 3-fache, etwa das 4-fache, etwa das 5-fache und etwa das 4-fache des Wertes, den D aufweist. Somit wurde herausgefunden, dass Photokatalysatoren, welche ultrafeine Metallteilchen tragen, eine deutlich überlegene Zersetzungskraft aufweisen.

Ausführungsform 4

[Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung feiner Photokatalysatorteilchen, die ultrafeine Metallteilchen tragen]

[0113] Fig. 9 zeigt eine schematische Schnittdarstellung einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung feiner Photokatalysatorteilchen, die ultrafeine Metallteilchen tragen. Eine Spritzeinheit 4, welche eine kolloide Lösung eines metallorganischen Komplexes spritzt, und eine Feinteilchen-Spritzdüse 6, welche feine Photokatalysatorteilchen spritzt, sind in einem Spritzabschnitt 2 angebracht, welcher sich im obersten Bereich der Vorrichtung befindet. Wenn zum Beispiel feine Titandioxidteilchen und eine kolloide Pt-Butylmercaptan-Lösung aufeinander zu gespritzt werden, dann haften zahlreiche kolloide Teilchen an den feinen Teilchen des Titandioxids. Diese Teilchen mit dem anhaftenden Kolloid fallen dann unter ihrem eigenen Gewicht in einen ersten Heizbehälter 8, wo die Teilchen bei etwa 100 °C getrocknet werden. An dem Punkt unterhalb des ersten Flanschteils 10 beginnt ein zweiter Heizbehälter 12, und die feinen Teilchen mit dem anhaftenden Kolloid werden durch ein Zuführgebläse 11 dieses zweiten Heizbehälters 12 gewaltsam dazu gebracht, zwischen Ablenkplatten 13 hindurchzulaufen, und werden auf etwa 500 °C erhitzt. Als Ergebnis dieser Erhitzung wird die organische Substanz in dem Komplex vollständig zersetzt, so dass die Metallatome sich aggregieren und zu ultrafeinen Metallteilchen umgruppieren. Poröse Pufferplatten 16 und 20 sind unterhalb des zweiten Flanschteils 14 angebracht, und ein Gebläse 18 ist zwischen diesen Pufferplatten angebracht. Als Ergebnis der Anziehungskraft des Gebläses 18 gelangen die feinen Photokatalysatorteilchen, welche die ultrafeinen Metallteilchen tragen, durch die porösen Pufferplatten 16 und 20 hindurch; und feine Photokatalysatorteilchen, welche sich verbunden haben, um große Klumpen zu bilden, werden hier blockiert; somit wird die Größe der feinen Teilchen eingestellt. Feine Photokatalysatorteilchen sammeln sich kontinuierlich über einen Puffer 22 in einem Gefäß 24 an. Der Luftstrom wird über eine poröse Pufferplatte 26, welche die Photokatalysatorteilchen blockiert, durch Saugevakuierung an die Außenseite ausgeblasen.

Ausführungsform 5

[Vergleich von feinen Photokatalysatorteilchen, die Pt tragen, mit herkömmlichen feinen Photokatalysatorteilchen, welche durch die Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung erhalten wurden]

[0114] Ultrafeine Pt-Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1,5 nm wurden unter Verwendung der in Ausführungsform 4 beschriebenen Herstellungsvorrichtung auf Titandioxid des Rutiltyps mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 70 nm getragen, womit ein Photokatalysator erzeugt wurde, der ultrafeine Metallteilchen trug. Die getragene Teilchendichte der ultrafeinen Pt-Teilchen betrug 600 Teilchen je feinem Teilchen Titandioxid. Die photokatalytische Wirksamkeit dieses Photokatalysators, der ultrafeine Pt-Teilchen trägt (Rutil-Pt), wurde mit den Werten verglichen, welche für Titandioxid des Anatastyps (allein) mit einem mittleren Durchmesser von 70 nm und Titandioxid des Rutiltyps (allein) mit einem mittleren Durchmesser von 70 nm erhalten wurden. Zwei Arten von Atmosphären, Sauerstoff- und Argongas, wurden als Reaktionsatmosphären vorbereitet; und die Wirkung der Superoxid-Anionen wurde auch überprüft. Rutil-Pt/O₂ wurde als I bezeichnet, Anatas/O₂ wurde als J bezeichnet, Anatas/Ar wurde als K bezeichnet, und Rutil/O₂ wurde als L bezeichnet.

[0115] Bei allen vier Typen des Systems betrug die Menge des verwendeten Katalysators 0,5 g; und um die Wirksamkeit der Zersetzung von Acetaldehyd zu Essigsäure zu ermitteln, wurde die Messung bei einer Acetaldehydkonzentration von 100 ppm innerhalb eines fest verschlossenen Gefäßes begonnen und wurde fortgesetzt, bis eine Konzentration von 1 ppm erreicht war. Die Ergebnisse sind in einem halblogarithmischen Schaubild in Fig. 10 dargestellt. Aus einem Vergleich von I und J zu denselben Zeitpunkten nach Beginn der Messung ist zu sehen, dass ein Katalysator, der Pt trägt, eine katalytische Wirksamkeit aufweist, die etwa um das 10-fache größer ist als die von Anatas allein, und dass dies ein sehr hoher Wert ist, auch verglichen mit Ausführungsform 3. Die Gründe hierfür sind, dass die getragene Teilchendichte des Metalls recht hoch ist und der Teilchendurchmesser der ultrafeinen Pt-Teilchen einheitlich und recht klein ist. Des Weiteren zeigt ein Vergleich von J und K, dass die Zersetzung nicht von Argongas begünstigt wird und die Gegenwart von Sauerstoff effektiv ist. Mit anderen Worten zeigt die Gegenwart von Superoxid-Anionen in dem Oxidations-Reduktions-Verfahren eine effektive Wirkung. Überdies war die katalytische Wirksamkeit die schlechteste im Fall von allein verwendetem Titandioxid des Rutiltyps, auch in Gegenwart von Sauerstoff, womit die Tatsachen demonstriert sind, die in Fig. 21 und Fig. 22 veranschaulicht sind.

Ausführungsform 6

[Acrylfasern, die einen Photokatalysator halten, welcher ultrafeine Pt-Teilchen trägt]

[0116] Die Probe B, welche in Ausführungsform 1 hergestellt wurde, also ein Pulver, welches aus einem Photokatalysator des Rutil-Pt-Typs besteht, welcher ultrafeine Metallteilchen trägt, mit einem mittleren Titandioxid-Teilchendurchmesser von 70 nm, wurde auf Acrylfasern gespritzt und durch die elektrostatische Kraft beider Materialien in Position gehalten. Das überschüssige Pulver wurde durch leichtes Schlagen der Acrylfasern entfernt. Fig. 11 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme, welche zeigt, wie der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, durch statische Elektrizität auf den Acrylfasern gehalten wird, und Fig. 12 ist eine weiter vergrößerte elektronenmikroskopische Aufnahme desselben. Es ist zu sehen, dass der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, über die gesamte Oberfläche jeder Faser in Position gehalten wird. Das Gewicht des der Photokatalysators, der ultrafeine Metallteilchen trägt, der so auf den Fasern gehalten wird, betrug 3 % des Gewichts der Acrylfasern. Der Photokatalysator hat eine Wirkung, solange dieses Gewicht 1 % oder mehr beträgt; und in Fällen, wenn beschleunigte Experimente durchgeführt werden, kann dieses Gewicht in einigen Fällen auf 5 % oder 10 % eingestellt werden.

Ausführungsform 7

[Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Aktivkohlefasern, welche einen Photokatalysator halten, der ultrafeine Metallteilchen trägt]

[0117] Fig. 13 zeigt eine Vorrichtung, welche kontinuierlich veranlasst, dass ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf Aktivkohlefasern gehalten wird, während solche Aktivkohlefasern hergestelt werden. Die Elemente, die dieselben sind wie in Fig. 9, sind mit denselben Bezugsziffern gekennzeichnet. Der Reaktionsturm ist aus einem Spritzteil 2, einem ersten Heizbehälter 8 und einem zweiten Heizbehälter 12 konstruiert; und der erste Heizbehälter 8 ist durch den ersten Flanschteil 10 mit dem zweiten Heizbehälter 12 verbunden. Eine kolloide Lösung einer metallorganischen Verbindung wird von einem Spritzmechanismus 4 gespritzt, und feine Teilchen eines Photokatalysators werden von einer Feinteilchendüse 6 gespritzt, derart, dass

die beiden Substanzen aufeinander zu gespritzt werden. Als Ergebnis von Zusammenstößen zwischen Teilchen haften zahlreiche Teilchen des Kolloids des metallorganischen Komplexes an den Oberflächen der feinen Photokatalysatorteilchen, und die resultierenden Teilchen fallen unter ihrem eigenen Gewicht nach unten. Zuerst werden die Teilchen im ersten Heizbehälter 8 auf etwa 100 °C erhitzt, so dass der Wasseranteil verdampft wird. Als Nächstes werden die Teilchen durch das Zuführgebläse 11 dem zweiten Heizbehälter zugeführt, welcher auf 500 °C gehalten wird, so dass das Metall aus dem Kolloid reduziert wird und allmählich zu ultrafeinen Metallteilchen anwächst, während die Photokatalysatorteilchen zwischen den Ablenkplatten 13 hindurchgelangen.

[0118] Währenddessen wird ein Faser-Rohmaterial 28, welches aus Acrylfasern usw. oder einem geformten Faserprodukt (Gewebe usw.) derselben besteht, zum Laufen gebracht, während es einer Karbonisierungsbehandlung bei 1.000 °C oder mehr unterzogen wird, und wird danach einer Aktivierungsbehandlung mittels eines Aktivierungsgases G und einer Heizvorrichtung 30 unterzogen, so dass das Faser-Rohmaterial zu Aktivkohlefasern veredelt wird. In dieser Stufe werden die Fasern dazu gebracht, unter dem Reaktionsturm durchzulaufen, so dass der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, welcher von oben herunterfällt, auf die Oberflächen der Aktivkohlefasern aufgebracht wird. Während er bei etwa 500 °C erhitzt wird, wird bewirkt, dass der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, fest auf den Oberflächen der Aktivkohlefasern gehalten wird; und diese Aktivkohlefasern werden auf eine Rolle aufgewickelt, welche in den Zeichnungen nicht dargestellt ist. Der Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, welcher nicht auf die Aktivkohlefasern aufgebacht wird, wird vom Gebläse 32 angezogen und über einen Trichter 34 in einem Gefäß 36 gelagert.

Ausführungsform 8

[Adsorptions- und Zersetzungseffekte von Aktivkohlefasern und Photokatalysatoren]

[0119] Drei Probentypen wurden verglichen: eine Probe, in welcher ein Rutil-70/Pt-1,5-Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, auf Aktivkohlefasern gehalten wurde, eine Probe, in welcher nur Titandioxid des Anatastyps mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 70 nm auf Aktivkohlefasern gehalten wurde, und eine Probe, welche aus Aktivkohlefasern allein bestand. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Fig. 14** dargestellt. Ein Photokatalysator von 0,5 g wurde auf 5 g Aktivkohlefasern getragen. Zuerst wurden, beginnend mit einer anfänglichen Acetaldehydkonzentration von 200 ppm, Veränderungen dieser Konzentration über den Zeitablauf gemessen. Die Aktivkohlefasern erreichten ein Adsorptionsgleichgewicht nach einer Adsorption bis herunter auf eine Konzentration von 1 ppm, und die Konzentration ging nicht weiter als bis auf diese zurück. Im Fall der Probe des Rutils 70/Pt 1,5 ging die Konzentration plötzlich zurück; und es ist zu sehen, dass diese Probe ein Adsorptions- und Zersetzungsvermögen aufwies, welches um das 10- bis 100-fache größer sogar als das der Anatas-70-Probe war. Insbesondere fällt die Konzentration im Fall der Probe des Rutils 70/Pt 1,5 fast vertikal in den Niedrigkonzentrationsbereich, worin sich ein großes Zersetzungsvermögen zeigt.

Ausführungsform 9

[Wiederholungswirkungen von Aktivkohlefasern und Rutil 70/Pt 1,5]

[0120] Fig. 15 zeigt die Wiederholungswirkungen von Aktivkohlefasern und einer Rutil-70/Pt-1,5-Probe. In dieser Untersuchung wurde die Messung bei einer Acetaldehydkonzentration von 100 ppm begonnen; und wann immer diese Konzentration auf 1 ppm fiel, wurde Acetaldehyd von außen eingespritzt, so dass die Konzentration wieder auf 100 ppm zurückgebracht wurde. Mittels dieser Wiederholungsoperation wurden das Adsorptionsvermögen der Aktivkohlefasern und der Zersetzungseffekt des Photokatalysators untersucht. Die Wiederholungswirkung wurde in 11 Durchläufen untersucht; die erforderliche Zeitperiode für einen Abfall von 100 ppm auf 1 ppm verblieb jedoch bei 80 Minuten und zeigte fast keine Veränderung. Die Zeitperiode ist im fünften und im elften Durchlauf länger, und der Grund dafür ist, dass in diesen Durchläufen Acetaldehyd im Überschuss zu einer Konzentration von 300 bis 400 ppm eingespritzt wurde. Die Tatsache, dass kein Verschleiß auftritt, zeigt, dass der Acetaldehyd auf den Aktivkohlefasern adsorbiert wird, und dass fast der gesamte adsorbierte Acetaldehyd gleichzeitig durch den Photokatalysator zersetzt wird. Mit anderen Worten weisen Aktivkohlefasern, welche einen Photokatalysator halten, der ultrafeine Metallteilchen trägt, ein äußerst effektives Adsorptions- und Zersetzungsvermögen auf.

Vergleichsbeispiel 1

[Wiederholungswirkung von Aktivkohlefasern allein]

[0121] Als Vergleichsbeispiel wurde die Wiederholungswirkung von Aktivkohlefasern allein untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in <u>Fig. 16</u> dargestellt. Es ist zu sehen, dass die benötigte Zeitperiode für die Konzentration, um zurückzugehen und einen Sättigungswert zu erreichen, etwa 20 Minuten beträgt, der Sättigungswert sich aber allmählich vergrößert, so dass es im neunten Durchlauf fast keinen Abfall der Konzentration gibt. Dies zeigt, dass dann, wenn die Mikroporen sich mit Acetaldehyd füllen, das Adsorptionsvermögen der Aktivkohlefasern verloren geht.

Vergleichsbeispiel 2

Wiederholungswirkung von Aktivkohlefasern und Anatas 70]

[0122] Es wurde die Wiederholungswirkung in einem Fall untersucht, bei dem herkömmliches Titandioxid des Anatastyps mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 70 nm (Anatas 70) auf Aktivkohlefasern gehalten wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Fig. 17** dargestellt. Das angewendete Verfahren war genau dasselbe wie das in Ausführungsform 9 angewendete. Da die Zeitperiode äußerst lang war, d.h. 13 Stunden, konnte das Experiment nur für drei Durchläufe durchgeführt werden. Die Zeitperiode war daher etwa um das 10-fache länger als die 80minütige Zeitperiode, welche die Rutil-70/Pt-1,5-Probe aufwies. Dies ist zu lang für die Reinigung einer menschlichen Lebensumgebung.

[0123] Es ist sofort zu einzusehen, wie überlegen die Ergebnisse, welche die Ausführungsform 9 der vorliegenden Erfindung aufweist, gegenüber denjenigen sind, die in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhalten werden.

Ausführungsform 10

[In Dünnschichtform ausbreitende Substanz, welche einen Photokatalysator hält, der ultrafeine Metallteilchen trägt]

[0124] Feine Teilchen eines Photokatalysators, auf welchem ultrafeine Metallteilchen getragen werden, wurden mit einem flüssigen Kunststoff vermischt. Dieser flüssige Kunststoff wurde auf der Oberfläche von Wasser ausgebreitet, um einen festen Kunststoff in Dünnschichtform zu bilden. Ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, war in diesem Kunststoff in Dünnschichtform geeignet dispergiert, und der Kunststoff wurde der Luft ausgesetzt. Dieser Kunststoff in Dünnschichtform wurde auf den Oberflächen ebener zweidimensionaler oder fester dreidimensionaler Grundmaterialien gehalten. Tapete ist zum Beispiel ein zweidimensionales Grundmaterial, und Möbel sind ein dreidimensionales Grundmaterial.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0125] Die vorliegende Erfindung ist aus einem Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, und einem hochfunktionellen Grundmaterial, welches diesen Photokatalysator hält, aufgebaut. Die photokatalytischen Eigenschaften von Photokatalysatoren, die ultrafeine Metallteilchen tragen, also die Eigenschaften solcher Katalysatoren hinsichtlich der Zersetzungskraft für organische Materie, sind jenen von Photokatalysatoren, die Metallteilchen in Mikrometergröße tragen, oder von einfachen Photokatalysatoren, die keine Metallteilchen tragen, weit überlegen. Dementsprechend kann eine neue Industrie entstehen, welche Photokatalysatoren herstellt, die ultrafeine Metallteilchen tragen. Ferner ist es dadurch, dass man veranlasst, dass solche Photokatalysatoren, die ultrafeine Metallteilchen tragen, auf verschiedenen Arten von Grundmaterialien gehalten werden, möglich, eine starke Selbstreinigungs-Zersetzung von Umweltschadstoffen, für den menschlichen Körper schädlichen Substanzen und unangenehmen Gerüchen zu erreichen, so dass eine ausgezeichnete Umwelthygiene durchgeführt werden kann. Da nicht nur UV-Lichtquellen, sondern auch natürliches Sonnenlicht als Lichtquelle benutzt werden kann, können solche Materialien in einem weiten Bereich von Heim- und Büroanwendungen als Umweltpflegevorrichtungen verwendet werden, welche keine externe Energiequelle benötigen und eine Langzeitanwendung durchhalten können. Demzufolge können hinsichtlich der photolytischen Wirkung in der herkömmlichen Umwelthygieneindustrie neue kommerzielle Produkte entwickelt werden. Insbesondere wird in Fällen, bei denen Photokatalysatoren, die ultrafeine Metallteilchen tragen, auf Aktivkohlefasern gehalten werden, eine ausgezeichnete Adsorptions- und Zersetzungswirkung erreicht, und solche Produkte sind für zukünftige Verbesserungen der Lebensumgebung vielversprechend.

Patentansprüche

- 1. Photokatalysator umfassend ultrafeine Metallteilchen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pt, Au, Pd, Rh, Ru und Ag und Teilchen aus Titandioxid, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titandioxid reines Titandioxid vom Rutiltyp ist, dass der mittlere Durchmesser seiner Teilchen, die aus einzelnen Teilchen und/oder Aggregationen der einzelnen Teilchen bestehen, 30 bis 1000 nm beträgt, während der mittlere Teilchendurchmesser des ultrafeinen Metalls 1 bis 5 nm beträgt, so dass eine Quantengrößenwirkung auftritt.
- 2. Photokatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine mittlere Anzahl von auf einem reinen Titandioxidteilchen vom Rutiltyp getragenen Metallteilchen 100 Teilchen oder mehr beträgt.
- 3. Verfahren für das Herstellen des Photokatalysators vom Rutiltyp, der ultrafeine Metallteilchen nach Anspruch 1 trägt, umfassend die Schritte des
- Mischens einer kolloidalen Lösung einer metallorganischen Verbindung der ultrafeinen Metallteilchen, die durch Erhitzen reduziert werden kann, und von feinen Titandioxidteilchen vom Rutiltyp in einem Lösungsmittel unter Luftdruck, derart, dass metallorganische Verbindungskolloide an den Oberflächen der feinen Titandioxidteilchen vom Rutiltyp haften;
- Entfernens des Lösungsmittels von der gemischten Lösung; und
- Erhitzens des Rückstands unter Luftdruck, derart, dass ultrafeine Metallteilchen auf Oberflächen der feinen Teilchen von Titandioxid vom Rutiltyp getragen werden.
- 4. Verfahren für das Herstellen eines Photokatalysators vom Rutiltyp, der ultrafeine Metallteilchen nach Anspruch 1 trägt, dadurch gekennzeichnet, dass feine Photokatalysatorteilchen und eine Lösung einer metallorganischen Verbindung, die durch Erhitzen reduziert werden kann, so aufeinander zu gespritzt werden, dass zahlreiche Teilchen metallorganischer Verbindung dazu gebracht werden, an der Oberfläche der feinen Photokatalysatorteilchen anzuhaften, und die feinen Photokatalysatorteilchen dann erhitzt werden, während sie nach unten fallen, so dass ultrafeine Teilchen auf der Oberfläche der feinen Photokatalysatorteilchen fest haften.
- 5. Verfahren für das Herstellen eines Photokatalysators vom Rutiltyp, der ultrafeine Metallteilchen nach Anspruch 3 trägt, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganische Verbindung ein hydrophober Kolloid eines metallorganischen Komplexes ist und die feinen Photokatalysatorteilchen Teilchen eines pulverförmigen Metalloxidhalbleiters sind.
- 6. Hochfunktionelles Grundmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass ein Photokatalysator vom Rutiltyp umfassend feine Teilchen von reinem Titandioxid vom Rutiltyp, die ultrafeine Metallteilchen tragen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pt, Au, Pd, Rh, Ru und Ag mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 5 nm, die eine Quantengrößenwirkung von Elektronen zwischen den Metallteilchen und den feinen Teilchen eines Titandioxids vom Rutiltyp mit einem mittleren Durchmesser von 30 bis 1000 nm aufweisen, durch Erhitzen; und ein Grundmaterial, bei dem der Photokatalysator auf einer Oberfläche desselben wie im Inselzustand gestreut ist.
- 7. Hochfunktionelles Grundmaterial nach Anspruch 6, wobei das Grundmaterial aus einem absorbierenden Material besteht.
- 8. Verfahren für die Herstellung des hochfunktionellen Grundmaterials, das den Photokatalysator hält, der ultrafeine Metallteilchen nach Anspruch 6 trägt, dadurch gekennzeichnet, dass ein Photokatalysator, der ultrafeine Metallteilchen trägt, der durch Tragen von ultrafeinen Metallteilchen auf feinen Photokatalysatorteilchen hergestellt worden ist, elektrostatisch auf einer Oberfläche von Grundmaterial absorbiert ist.
- 9. Verfahren für die Herstellung des hochfunktionellen Grundmaterials, das den Photokatalysator hält, der ultrafeine Metallteilchen nach Anspruch 6 trägt, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren umfasst: einen ersten Schritt, bei dem ein Kolloid einer metallorganischen Verbindung dazu gebracht wird, an feinen Photokatalysatorteilchen anzuhaften, einen zweiten Schritt, bei dem die feinen Photokatalysatorteilchen, an die der Kolloid anhaftet, auf ein Grundmaterial aufgebracht werden, und einen dritten Schritt, bei dem das Grundmaterial derart erhitzt wird, dass die metallorganische Verbindung reduziert wird, wobei ultrafeine Metallteilchen dazu gebracht werden, auf den feinen Photokatalysatorteilchen fest zu haften, und gleichzeitig verursacht wird, dass die feinen Photokatalysatorteilchen auf dem Grundmaterial festgehalten werden.
 - 10. Verfahren für die Herstellung des hochfunktionellen Grundmaterials, das den Photokatalysator hält, der

ultrafeine Metallteilchen nach Anspruch 6 trägt, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren umfasst: einen ersten Schritt, bei dem ein Kolloid einer metallorganischen Verbindung dazu gebracht wird, an feine Photokatalysatorteilchen anzuhaften, einen zweiten Schritt, bei dem die feinen Photokatalysatorteilchen, an die der Kolloid anhaftet, so erhitzt werden, dass ultrafeine Metallteilchen fest auf den feinen Photokatalysatorteilchen anhaften, und einen dritten Schritt, bei dem die feinen Photokatalysatorteilchen, die ultrafeine Metallteilchen tragen, auf ein Grundmaterial aufgebracht und so erhitzt werden, dass feine Photokatalysatorteilchen fest auf dem Grundmaterial gehalten werden.

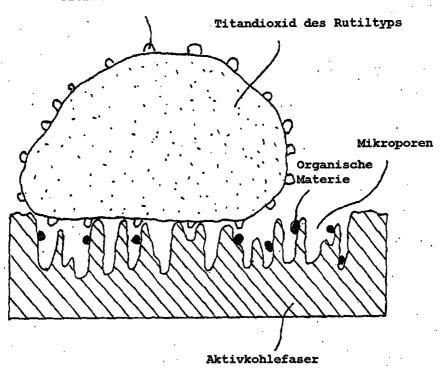
- 11. Verfahren für die Herstellung des hochfunktionellen Grundmaterials, das den Photokatalysator hält, der ultrafeine Metallteilchen nach einem der Ansprüche 8 bis 10 trägt, dadurch gekennzeichnet, dass ein Faserrohmaterial durch eine Karbonisierungsbehandlung und eine Aktivierungsbehandlung zu Aktivkohlefasern modifiziert wird und die dabei gebildeten Aktivkohlefasern als das Grundmaterial verwendet werden.
- 12. Verfahren für die Herstellung des hochfunktionellen Grundmaterials, das den Photokatalysator hält, der ultrafeine Metallteilchen nach Anspruch 6 trägt, dadurch gekennzeichnet, dass feine Photokatalysatorteilchen, die ultrafeine Metallteilchen tragen, mit einer Substanz gemischt werden, die die Eigenschaft aufweist, sich in einer Form einer Dünnschicht auf einem Lösungsmittel auszubreiten, woraufhin die Substanz durch Ausbreiten auf einem Lösungsmittel zu einer Dünnschicht gebildet wird und die Dünnschicht auf einer Oberfläche eines zweidimensionalen Grundmaterials gehalten wird.

Es folgen 22 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

F i g. 1

Ultrafeine Metallteilchen



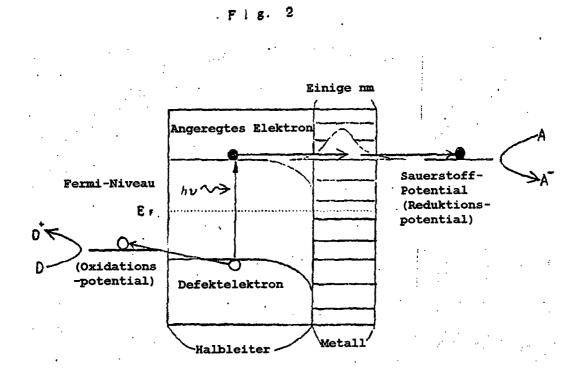


Fig.

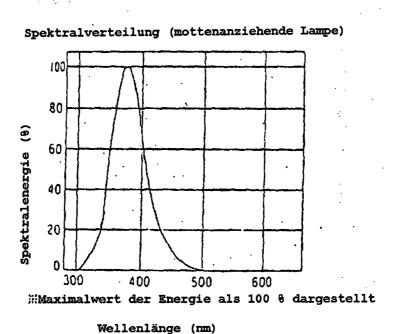
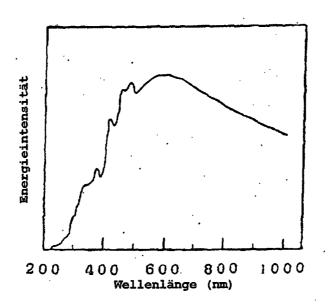
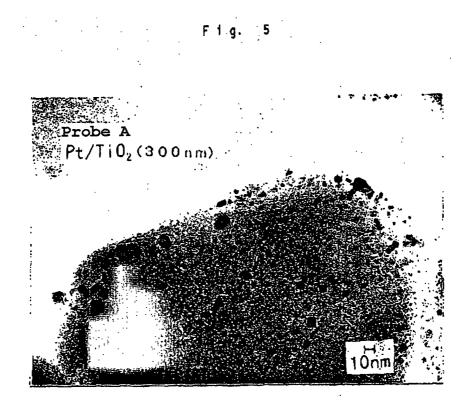


Fig. 4

Wellenlängenverteilung des Sonnenlichts





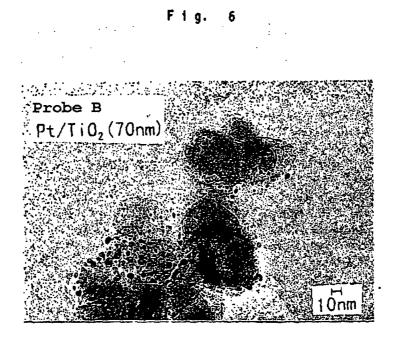
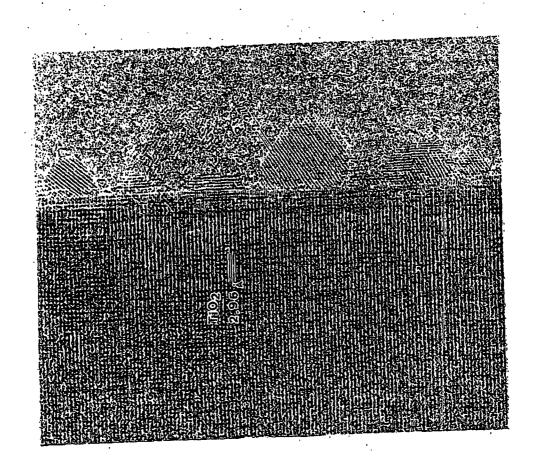
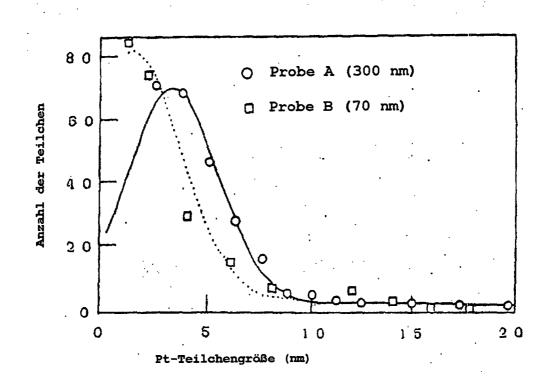


Fig. 7

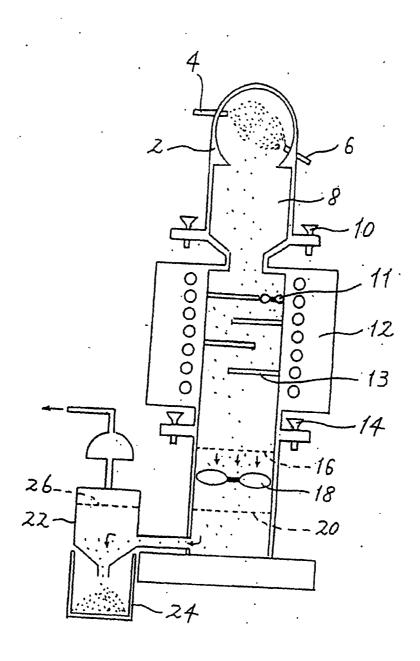
Gitterbild von Pt/TiO₂ (300 nm)

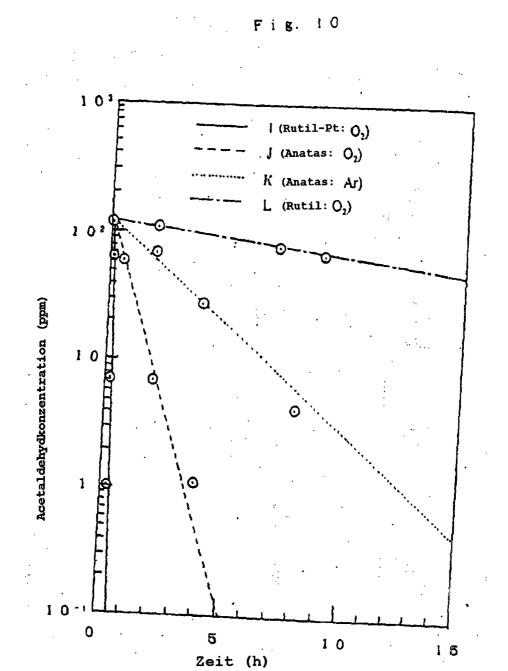


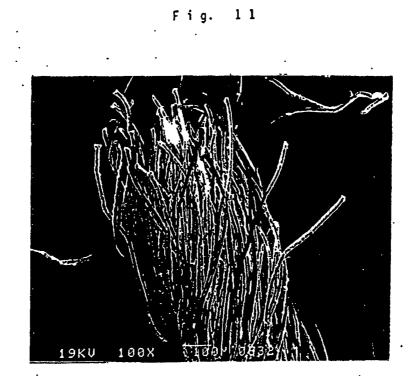




F i g. 9

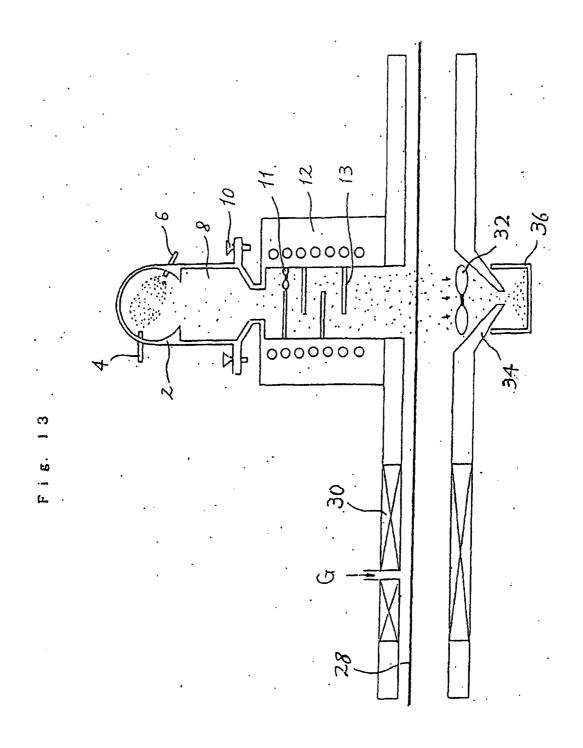




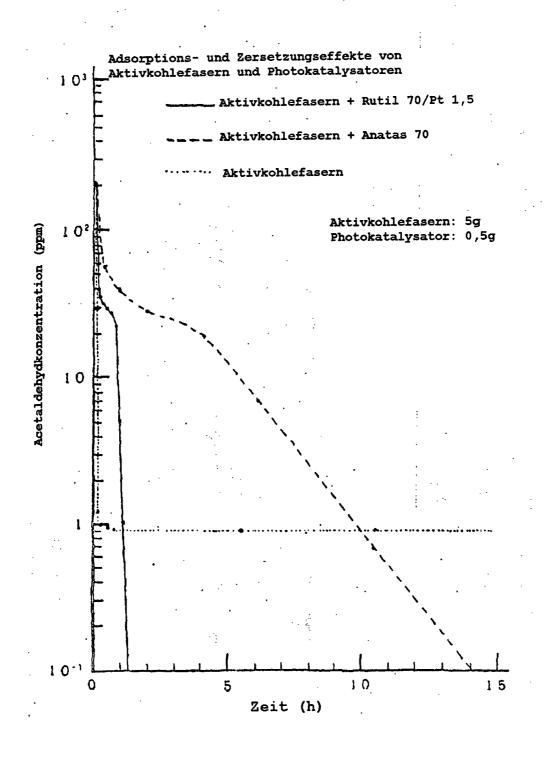


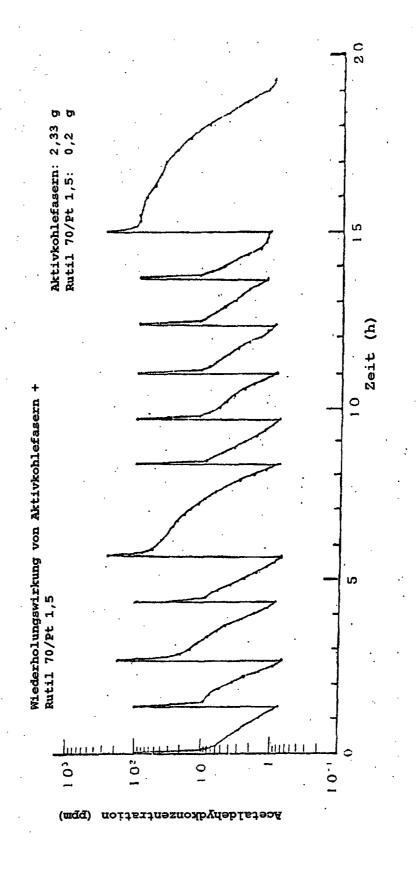








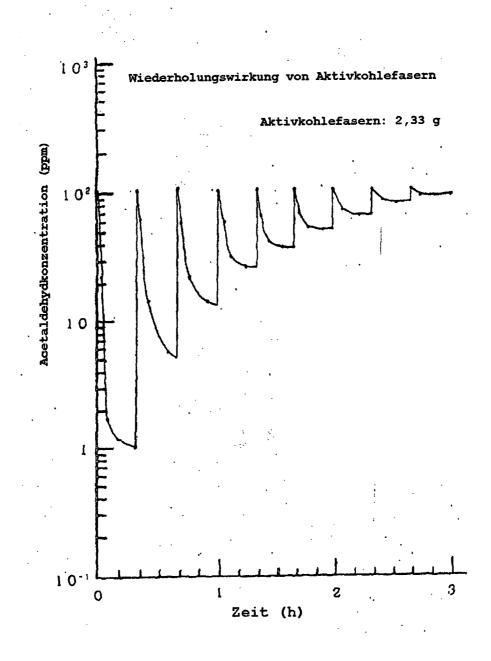


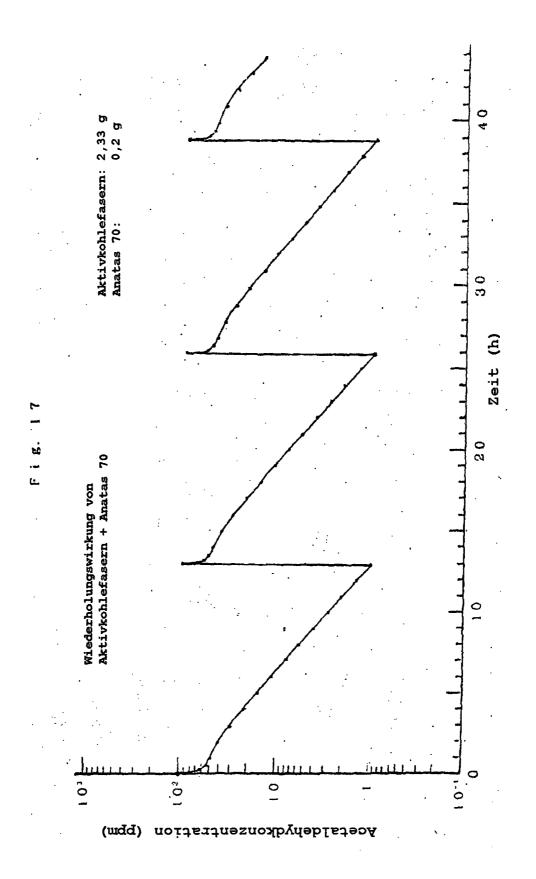


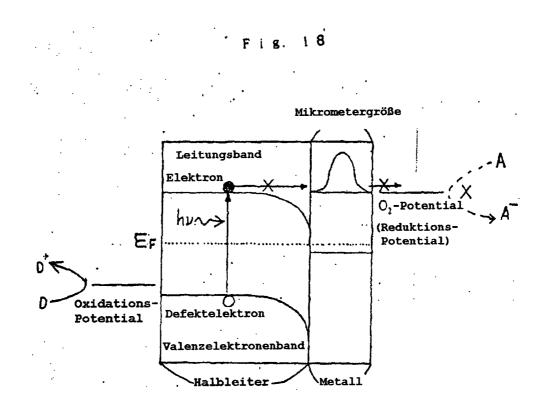
S.

ę









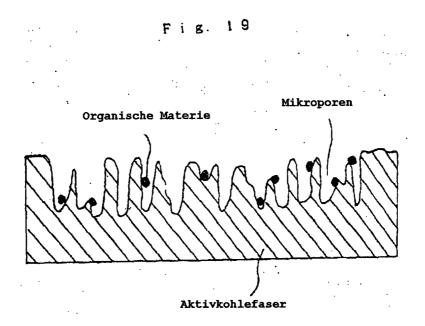
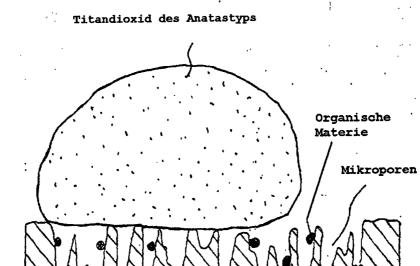
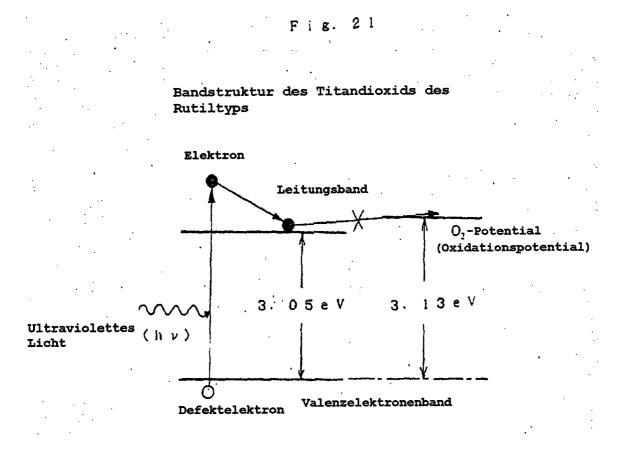


Fig. 20



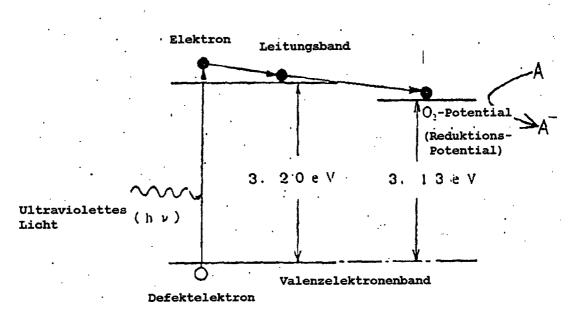
Aktivkohlefaser

43/45



· Fig. 22

Bandstruktur des Titandioxids des Anatastyps



45/45