

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4322331号
(P4322331)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int. Cl.		F I		
B 0 1 J	35/02	(2006.01)	B 0 1 J	35/02 J
B 0 1 J	23/26	(2006.01)	B 0 1 J	23/26 M
C 0 9 K	3/00	(2006.01)	C 0 9 K	3/00 R
B 4 1 N	3/03	(2006.01)	B 4 1 N	3/03

請求項の数 3 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-299323	(73) 特許権者	000010087 T O T O 株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年10月21日(1998.10.21)	(73) 特許権者	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(65) 公開番号	特開2000-126606(P2000-126606A)	(73) 特許権者	591115936 藤嶋 昭 神奈川県川崎市中原区中丸子710-5
(43) 公開日	平成12年5月9日(2000.5.9)	(73) 特許権者	592116165 橋本 和仁 神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の2 ニューシティ本郷台D棟213号
審査請求日	平成17年10月20日(2005.10.20)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒機能材の表面における親水性と疎水性の変換方法、該方法を用いるための親水性・疎水性変換素子および該方法を用いる印刷機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材の表面に接合され、少なくともクロムをイオン注入法によって複合した酸化チタンを含む機能性被膜と、を備えてなる光触媒機能材の表面に光を照射し、前記光の波長によって親水性と疎水性の変換を行うことを特徴とする光触媒機能材の表面における親水性と疎水性の変換方法。

【請求項2】

前記変換は、紫外線の照射により親水性化、可視光を照射することによって疎水性化することを特徴とする、請求項1に記載の光触媒機能材の表面における親水性と疎水性の変換方法。

【請求項3】

請求項1または2のいずれかに記載された方法を用いる印刷機器であって前記光触媒機能材と、前記光触媒機能材の表面に光を照射し、前記光の波長によって前記表面の親水性と疎水性の変換を行うための光源と、を備えていることを特徴とする印刷機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒に金属を複合することにより、照射する光の波長によって表面における親水性と疎水性の変換が可能であることを特徴とする光触媒機能材の表面における親水性と疎水性の変換方法、該方法を用いるための親水性・疎水性変換素子および該方法を用

いる印刷機器に関する。

【0002】

【従来技術】

酸化チタンなどの光触媒は表面に紫外線を照射すると水を全くはじかなくなるといった光誘起超親水性が見出された。光触媒表面の光誘起親水化のメカニズムは、現在は以下のように考えられている。

1. 光触媒表面にバンドギャップ以上のエネルギーに相当する波長の光を照射することによって光触媒自身が還元されて表面に酸素欠陥を形成する。

2. 光触媒表面の酸素欠陥部分に雰囲気中の水分が結合して安定化する。

3. 光触媒表面に薄い水の層を形成することになり、結果として水をはじかなくなる。

10

【0003】

光誘起超親水化現象は酸化チタン等の酸化物半導体で現われるが、励起光として400nm以下の紫外光が必要であり、400nm以上の可視光線を酸化チタンの表面に照射した場合には親水化が起こらない。つまり、酸化チタンの表面の濡れ性は可視光線には応答がなかった。

【0004】

光触媒の可視光化の試みは、水の電気分解や空気の浄化の分野において光触媒に金属をドーブする検討が重ねられてきた。光触媒に金属を複合することによって光触媒のバンドギャップ内に不純物準位が形成され、紫外光よりも長波長である可視光での励起が可能になる。例えば、最近ではイオン注入法によって酸化チタンにクロムまたはバナジウムイオンをドーブすることによって、可視光線による窒素酸化物分解の検討がなされた（触媒、Vol.39, No.2, 1997, p.146-149）。しかし、この技術における酸化チタン光触媒の構造は粉体のため、水との接触角を評価することが構造的に困難であった。

20

【0005】

励起光として紫外光を利用した光触媒超親水性技術は、防汚、防曇材料としてタイル、車のサイドミラー等に実用化されている。例えば、W096/29375号には基材の表面を光触媒的に親水化させる方法、超親水性の光触媒性表面を備えた基材及びその製造方法が開示されている。また、W097/45502号には防汚性部材及び防汚性コーティング組成物が開示されている。いずれの場合でも、防曇、防汚機能を向上させるために、表面の超親水状態を維持させることを主眼として検討がなされてきた。ところが、光を照射することによって疎水化する材料について検討された例はない。また、光照射によって表面の親水性と疎水性が変換できる材料についての報告例は全く無く、表面の親水性と疎水性が短時間で可逆的にスイッチする材料は、印刷機器などのパターンニング技術への応用として望まれていた。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記の事実を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、光の照射波長によって表面の親水性と疎水性を可逆的にスイッチングすることが可能な光触媒機能材及びこの光触媒機能材を備えた印刷機器を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係る光触媒機能材は、酸化チタンに、クロム、バナジウム、ニオブ、鉄、銅、コバルト、ニッケル、マンガンからなる群より選択される少なくとも一種の金属をイオン注入法によって複合したもので、照射する光の波長によって表面における親水性と疎水性の変換が可能であることを特徴とする。本発明の請求項3に係る印刷機器は、前記光触媒機能材を利用することを特徴とする。

40

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明に係る機能性被膜は、酸化チタンに、クロム、バナジウム、ニオブ、鉄、銅、コバルト、ニッケル、マンガンからなる群より選択される少なくとも一種の金属をイオン

50

注入法によって複合したものを含んでなる。

【0009】

酸化チタンの合成方法は例えば、CVD法、熱CVD法、スパッタ法、ゾルゲル法、粉末成形体の焼成、真空蒸着法からなる群より少なくとも一種類を利用する。酸化チタンが膜構造の場合、酸化チタンの膜厚が20nm以上であることが好ましい。また、いずれの場合でも酸化チタンは表面に水分が浸透しない程度に緻密であることが好ましい。

【0010】

酸化チタンに、クロム、バナジウム、ニオブ、鉄、銅、コバルト、ニッケル、マンガンからなる群より選択される少なくとも一種類の金属をイオン注入法によって複合する。このとき、イオン注入の加速電圧は50keV～2MeVの範囲であることが好ましい。

10

【0011】

光励起に用いる光源としては、蛍光灯、白熱電灯、水銀ランプ、キセノンランプ、水銀-キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、レーザー光、太陽光からなる群より選択される少なくとも一種類を利用したもの、または前記光源からの光を低損失のファイバーで誘導した光源等が好適に利用できる。照射する光の波長の設定は、色ガラスフィルター、分光器などを用いて前記光源から照射される光のうち必要のない波長を遮断して所望の波長を得る。驚くべきことに、前記光触媒機能材の表面に紫外光を照射することによって親水化、可視光を照射することによって疎水化し、この現象を繰り返し誘起させることが可能である非常に特徴的な素子を得ることができる。結果として、親水化に必要な光の波長範囲は400nm以下、疎水化に必要な光の波長範囲は430nm～800nmであった。

20

【0012】

前記光触媒機能材が紫外光照射時に親水化するメカニズムは以下のように考えられている。

- 1．光触媒表面にバンドギャップ以上のエネルギーに相当する波長の光を照射することによって光触媒自身が還元されて表面に酸素欠陥を形成する。
- 2．酸素欠陥部分に雰囲気中の水分が結合して安定化する。
- 3．光触媒表面に薄い水の層を形成することになり、結果として水をはじかなくなる。

一方、可視光照射によって疎水化するメカニズムは、光触媒に複合した金属によって光触媒のバンドギャップ内に不純物準位が生じて可視光によって励起が可能になり、可視光励起で生じた正孔、ラジカル等によって光触媒表面が酸化されるため、結果的に表面の水が脱離して疎水化すると考えられている。

30

【0013】

前記光触媒機能材と光源を備えることにより印刷機器となる。前記光触媒機能材の表面に紫外光及び可視光を照射することによって、表面の親水性及び疎水性のパターニングをおこなう。この表面に親水性または疎水性の色素、トナー、インク等の有色材を塗布、スプレー、浸漬等の方法で付着させたものを、被印刷物に密着させて印刷物を得る。前記光触媒機能材は、照射する波長によって親水性と疎水性が可逆的に変化するので、前記光触媒を備えた印刷機器は何度でも使用に耐えうる。

【0014】

40

【実施例】

実施例1

1cm角のSrTiO₃基板にCVD法にてc軸配向のアナターゼ膜を作製した。作製した膜にイオン注入法にてクロムイオンを酸化チタンに複合化した。イオン注入の加速電圧は500keVで、注入量は10¹⁶ions/cm²とした。注入後の膜を電気炉で450℃×5時間焼成して光触媒機能材を得た。

この試料の表面に可視光・紫外光の照射を繰り返し3回おこない、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。紫外光の光源は200Wの水銀-キセノンランプ(林時計工業、LA-210UV)を用い、色ガラスフィルター(東芝硝子、UV-D36B)を介して波長を360nmとした。

50

また、可視光の光源は150Wのキセノンランプ（林時計工業、LA-150Xe）を用い、紫外光カットフィルター（東芝硝子、Y-43）と熱線カットフィルター（東芝硝子、IRA-25 S）を介して照射波長を430nm～800nmとした。水との接触角の測定は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）により、マイクロシリンジから水滴を滴下して求めた。その結果、図1に示すように、紫外光を照射した場合は水との接触角が約10°まで親水化し、可視光を照射した場合は約110°まで疎水化し、この現象を繰り返し起こすことが可能であった。

【0015】

比較例1。

実施例1で作製したC軸配向のアナターゼ膜をそのまま（イオン注入をおこなわずに）電気炉で450×5時間焼成して酸化チタン光触媒を得た。この試料の表面に紫外光 可視光照射をおこない、照射時間に対する水との接触角を測定した。その結果を図2に示す。紫外線を照射した場合は水との接触角が約0°まで親水化し、可視光を照射した場合は約40°となり、実施例1のような親水 疎水の大きなスイッチング現象は見られなかった。

【0016】

【発明の効果】

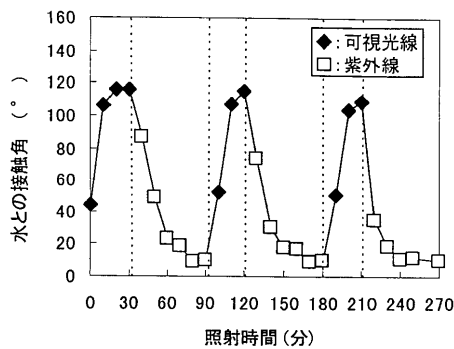
本発明によれば、酸化チタンに少なくともクロムをイオン注入法によって複合した光触媒機能材は、照射する光の波長によって表面における親水性と疎水性が短時間で変換可能となり、この光触媒機能材と光源を組み合わせることによって印刷機器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

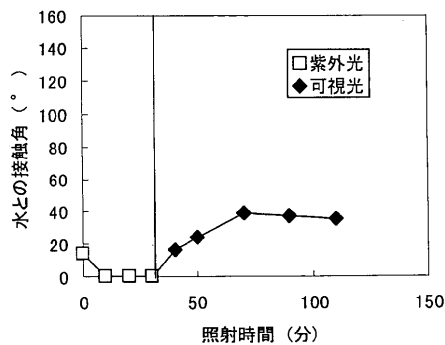
【図1】 本発明の実施例1に係る紫外光と可視光を繰り返し照射した場合の試料表面の水との接触角と光照射時間の関係

【図2】 本発明の比較例1に係る紫外光照射後に可視光を照射した場合の試料表面の水との接触角と光照射時間の関係

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(73)特許権者 598053307

渡部 俊也

神奈川県藤沢市鵠沼海岸7丁目10番30号

(73)特許権者 598131878

中島 章

神奈川県港北区日吉5-7-16

(74)代理人 100085257

弁理士 小山 有

(72)発明者 宮内 雅浩

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

東陶機器株式会社内

(72)発明者 下吹越 光秀

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

東陶機器株式会社内

(72)発明者 渡部 俊也

神奈川県藤沢市鵠沼海岸6丁目15番7号

(72)発明者 橋本 和仁

神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2ニューシティー本郷台D棟213

(72)発明者 中島 章

埼玉県浦和市白幡4丁目20番1号 白幡西住宅4-102

(72)発明者 藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5

(72)発明者 木枝 暢夫

神奈川県横浜市旭区中尾1丁目39番6号

(72)発明者 三橋 武文

茨城県つくば市並木3丁目641

(72)発明者 菱田 俊一

茨城県つくば市並木1-1

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平09-262482(JP,A)

特開平10-250027(JP,A)

特開平10-035131(JP,A)

特開2003-202658(JP,A)

特開2000-006360(JP,A)

特開2000-062335(JP,A)

特開平10-226509(JP,A)

特開平11-197512(JP,A)

特開平11-092176(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

C09K 3/00-3/32

B41C 1/00-3/08

B41D 1/00-99/00

B41N 1/00-99/00

JST7580(JDreamII)

JSTPlus(JDreamII)