

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3948739号
(P3948739)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 35/02 (2006.01)

B O 1 J 35/02 Z A B J

C 2 3 C 8/28 (2006.01)

C 2 3 C 8/28

B O 1 D 53/06 (2006.01)

B O 1 D 53/36 J

B O 1 D 53/36 H

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2005-516149 (P2005-516149)
 (86) (22) 出願日 平成16年12月8日 (2004.12.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2004/018310
 (87) 国際公開番号 W02005/056866
 (87) 国際公開日 平成17年6月23日 (2005.6.23)
 審査請求日 平成18年3月7日 (2006.3.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-411079 (P2003-411079)
 (32) 優先日 平成15年12月9日 (2003.12.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-411080 (P2003-411080)
 (32) 優先日 平成15年12月9日 (2003.12.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-411081 (P2003-411081)
 (32) 優先日 平成15年12月9日 (2003.12.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000173809
 財団法人電力中央研究所
 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (74) 代理人 100128532
 弁理士 村中 克年
 (72) 発明者 古谷 正裕
 東京都狛江市岩戸北2-11-1 財団法人電力中央研究所 狛江研究所内
 審査官 瀧口 博史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素ドーブ酸化チタン層を有する多機能材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも表面層が炭素ドーブ酸化チタン層からなり、炭素ドーブ酸化チタン層が炭素を0.3～15at%含有しており、該炭素がTi-C結合の状態で行ドブされており、耐久性に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能することを特徴とする多機能材。

【請求項2】

表面層の炭素ドーブ酸化チタン層と心材とで構成されており、該炭素がTi-C結合の状態で行ドブされており、該心材がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンである多機能材であって、該多機能材は平板状又は立体状であり、耐久性に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能することを特徴とする多機能材。

【請求項3】

表面層の炭素ドーブ酸化チタン層と中間層と心材とで構成されており、該炭素がTi-C結合の状態で行ドブされており、該中間層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンであり、該心材がチタン、チタン合金及び酸化チタン以外の材質で構成されており、耐久性に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能することを特徴とする多機能材。

【請求項4】

多機能材が粉末状以外の形状をしており、炭素ドーブ酸化チタン層のビッカース硬度が300以上であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の多機能材。

【請求項5】

10

20

炭素ドーブ酸化チタン層のビッカース硬度が1000以上であることを特徴とする請求項4記載の多機能材。

【請求項6】

多機能材が粉末状であることを特徴とする請求項1又は3記載の多機能材。

【請求項7】

表面層の炭素ドーブ酸化チタン層がTi-C結合を介してその下層のチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンに結合されていることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の多機能材。

【請求項8】

炭素ドーブ酸化チタン層がチタン合金又はチタン合金酸化物から生成したものであることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の多機能材。

10

【請求項9】

チタン合金(チタン合金酸化物を含まず)がTi-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-7Al-4Mo、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si、Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-15Mo-5Zr、又はTi-13V-11Cr-3Alである請求項2、3、7又は8記載の多機能材。

20

【請求項10】

請求項1～9の何れかに記載の多機能材からなることを特徴とする可視光応答型光触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層を有する多機能材に関し、より詳しくは、炭素がTi-C結合の状態でドーブされており、耐久性(高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性)に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する炭素ドーブ酸化チタン層を有する多機能材に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来より、光触媒機能を呈する物質として二酸化チタンTiO₂(本明細書、請求の範囲においては、単に、酸化チタンという)が知られている。チタン金属上に酸化チタン膜を形成する方法として、1970年代より、チタン金属上に陽極酸化によって酸化チタン膜を形成する方法、酸素を供給した電気炉中でチタン金属板上に熱的に酸化チタン膜を形成する方法、チタン板を都市ガスの1100～1400の火炎中で加熱してチタン金属上に酸化チタン膜を形成する方法等が知られている(非特許文献1参照)。また、光触媒の実用化を図るための研究が多くの技術分野で数多く実施されている。

【0003】

40

このような光触媒機能により防臭、抗菌、防曇や防汚の効果が得られる光触媒製品を製造する場合、一般的には、酸化チタンゾルをスプレーコーティング、スピンコーティング、ディッピング等により基体上に付与して成膜しているが、そのように成膜された皮膜は剥離や摩耗が生じやすいので、長期に亘っての使用が困難であった。

【0004】

また、酸化チタンを光触媒として機能させるためには波長が400nm以下の紫外線が必要であるが、種々の元素をドーブして可視光により機能する酸化チタン光触媒の研究が数多く実施されている。例えば、F、N、C、S、P、Ni等をそれぞれドーブした酸化チタンを比較して、窒素ドーブ酸化チタンが可視光応答型光触媒として優れているという報告がある(非特許文献2参照)。

50

【0005】

また、このように他元素をドーブした酸化チタン光触媒としては、酸化チタンの酸素サイトを窒素等の原子やアニオンXで置換してなるチタン化合物、酸化チタンの結晶の格子間に窒素等の原子またはアニオンXをドーピングしてなるチタン化合物、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素等の原子またはアニオンXを配してなるチタン化合物Ti-O-Xからなる光触媒が提案されている（特許文献1～4等参照）。

【0006】

更に、例えば、天然ガス及び酸素の流量を調整することによって燃焼炎の温度が850付近に維持された天然ガス燃焼炎をチタン金属に当てることにより化学修飾酸化チタンであるn-TiO₂-xC_xが得られ、これが535nm以下の光を吸収する旨の報告がある（非特許文献3参照）。

【0007】

【特許文献1】特開2001-205103号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2001-205094号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2002-95976号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】国際公開第01/10553号パンフレット（請求の範囲）

【非特許文献1】A. Fujishima et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 122, No. 11, p. 1487-1489, November 1975

【非特許文献2】R. Asahi et al., SCIENCE Vol. 293, 2001年7月13日, p. 269-271

【非特許文献3】Shahed U. M. Khan et al., SCIENCE Vol. 297, 2002年9月27日, p. 2243-2245

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従来の酸化チタン系光触媒は、紫外線応答型のもの及び可視光応答型のものの何れも耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）に問題があり、実用化の面でのネックとなっていた。

【0009】

本発明は、表面層として耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する炭素ドーブ酸化チタン層を有する多機能材を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面を、炭化水素を主成分とするガスの燃焼炎を用いて高温で加熱処理することにより、炭素がTi-C結合の状態でドーブされており、耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する炭素ドーブ酸化チタン層を表面層として有する多機能材が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0011】

即ち、本発明の多機能材は、少なくとも表面層が炭素ドーブ酸化チタン層からなり、炭素ドーブ酸化チタン層が炭素を0.3～15at%含有しており、該炭素がTi-C結合の状態でドーブされており、耐久性に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能することを特徴とする。

また、本発明の多機能材は、表面層の炭素ドーブ酸化チタン層と心材とで構成されており、該炭素がTi-C結合の状態でドーブされており、該心材がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンである多機能材であって、該多機能材は平板状又は立体状であり、耐久性に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

更に、本発明の多機能材は、表面層の炭素ドーブ酸化チタン層と中間層と心材とで構成されており、該炭素がTi-C結合の状態でドーブされており、該中間層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンであり、該心材がチタン、チタン合金及び酸化チタン以外の材質で構成されており、耐久性に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能することを特徴とする。

また、本発明の可視光応答型光触媒は、上記の多機能材からなることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の多機能材は、耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能するので、可視光応答型光触媒として使用できるだけでなく、従来硬質クロムめっきが利用されていた種々の技術分野にも有意に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図1】図1は試験例1の皮膜硬度試験の結果を示す図である。

【図2】図2は試験例5のXPS分析の結果を示す図である。

【図3】図3は試験例6の光電流密度の波長応答性を示す図である。

【図4】図4は試験例7の光エネルギー変換効率の試験結果を示す図である。

【図5】図5は試験例8の消臭試験の結果を示す図である。

【図6】図6は試験例9の防汚試験の結果を示す写真である。

【図7】図7は試験例11の結果を示す図である。

【図8】図8は実施例11及び12で得られた炭素ドーブ酸化チタン層の光透過状態を示す写真である。

【図9】図9は実施例11で得られた炭素ドーブ酸化チタン層の表面状態を示す写真である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

本発明の多機能材は、少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面を、例えば、炭化水素を主成分とするガスの燃焼炎を用いて高温で加熱処理することにより製造することができるが、この少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体は、その基体の全体がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンの何れかで構成されていても、或いは表面部形成層と心材とで構成されていてそれらの材質が異なってもよい。また、その基体の形状については、高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性等の耐久性が望まれる最終商品形状（平板状や立体状）や、表面に可視光応答型光触媒機能をもつことが望まれる最終商品形状であっても、或いは粉末状であってもよい。

【 0 0 1 6 】

少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が表面部形成層と心材とで構成されていてそれらの材質が異なっている場合には、その表面部形成層の厚さは形成される炭素ドーブ酸化チタン層の厚さと同じであっても（即ち、表面部形成層全体が炭素ドーブ酸化チタン層となる）、厚くてもよい（即ち、表面部形成層の厚さ方向の一部が炭素ドーブ酸化チタン層となり、一部がそのまま残る）。また、その心材の材質は本発明の製造方法における加熱処理の際に燃焼したり、溶融したり、変形したりするものでなければ、特に制限されることはない。例えば、心材として鉄、鉄合金、非鉄合金、セラミックス、その他の陶磁器、高温耐熱性ガラス等を用いることができる。このような薄膜状の表面層と心材とで構成されている基体としては、例えば、心材の表面にチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる皮膜をスパッタリング、蒸着、溶射等の方法で形成したもの、あるいは、市販の酸化チタンゾルをスプレーコーティング、スピコーティングやディッピングにより心材の表面上に付与して皮膜を

10

20

30

40

50

形成したもの等を挙げることができる。

【0017】

少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が粉末状である場合には、その粉末の粒径が小さい場合に上記のような加熱処理により粒子全体を炭素ドーブ酸化チタンとすることが可能であるが、本発明においては表面層のみが炭素ドーブ酸化チタンとなれば良いのであり、従って、粉末の粒径については何ら制限されることはない。しかし、加熱処理の容易性、製造の容易性を考慮すると15nm以上であることが好ましい。

【0018】

上記のチタン合金(チタン合金酸化物を含まず)として公知の種々のチタン合金を用いることができ、特に制限されることはない。例えば、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-7Al-4Mo、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si、Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-15Mo-5Zr、Ti-13V-11Cr-3Al等を用いることができる。

【0019】

本発明の多機能材の製造においては、炭化水素、特にアセチレンを主成分とするガスの燃焼炎を用いることができ、特に還元炎を利用することが望ましい。炭化水素含有量が少ない燃料を用いる場合には、炭素のドーブ量が不十分であったり、皆無であったりし、その結果として硬度が不十分となり、且つ可視光下での光触媒活性も不十分となる。本発明の多機能材の製造においてはこの炭化水素を主成分とするガスとは炭化水素を少なくとも50容量%含有するガスを意味し、例えば、アセチレンを少なくとも50容量%含有し、適宜、空気、水素、酸素等を混合したガスを意味する。本発明の多機能材の製造においては、炭化水素を主成分とするガスがアセチレンを50容量%以上含有することが好ましく、炭化水素がアセチレン100%であることが最も好ましい。不飽和炭化水素、特に三重結合を有するアセチレンを用いた場合には、その燃焼の過程で、特に還元炎部分で、不飽和結合部分が分解して中間的なラジカル物質が形成され、このラジカル物質は活性が強いので炭素ドーブが生じ易いと考えられる。

【0020】

本発明の多機能材の製造において、加熱処理する基体の表面層がチタン又はチタン合金である場合には、該チタン又はチタン合金を酸化する酸素が必要であり、その分だけ空気又は酸素を含んでいる必要がある。

【0021】

本発明の多機能材の製造においては、表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体の表面を、炭化水素を主成分とするガスの燃焼炎を用いて高温で加熱処理するが、この場合に、基体の表面に炭化水素を主成分とするガスの燃焼炎を直接当てて高温で加熱処理しても、そのような基体の表面を炭化水素を主成分とするガスの燃焼ガス雰囲気中で高温で加熱処理してもよく、この加熱処理は例えば炉内で実施することができる。燃焼炎を直接当てて高温で加熱処理する場合には、上記のような燃料ガスを炉内で燃焼させ、その燃焼炎を該基体の表面に当てればよい。燃焼ガス雰囲気中で高温で加熱処理する場合には、上記のような燃料ガスを炉内で燃焼させ、その高温の燃焼ガス雰囲気を利用する。なお、少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が粉末状である場合には、そのような粉末を火炎中に導入し、火炎中に所定時間滞留させて加熱処理するか、或いはそのような粉末を流動状態の高温の燃焼ガス中に流動床状態に所定時間維持することにより粒子全体を炭素がTi-C結合の状態にドーブされた炭素ドーブ酸化チタンとするか、炭素がTi-C結合の状態にドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層を有する粉末とすることができ。

【0022】

加熱処理については、基体の表面温度が900～1500、好ましくは1000～1200となり、基体の表面層として炭素がTi-C結合の状態ドープされた炭素ドープ酸化チタン層が形成されるように加熱処理する必要がある。基体の表面温度が900未満で終わる加熱処理の場合には、得られる炭素ドープ酸化チタン層を有する基体の耐久性は不十分となり、且つ可視光下での光触媒活性も不十分となる。一方、基体の表面温度が1500を超える加熱処理の場合には、加熱処理後の冷却時にその基体表面部から極薄膜の剥離が生じ、本発明で目的としている耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）の効果が得られない。又、基体の表面温度が900～1500の範囲内となる加熱処理の場合であっても、加熱処理時間が長くなると、加熱処理後の冷却時にその基体表面部から極薄膜の剥離が生じ、本発明で目的としている耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）の効果が得られないので、加熱処理後の冷却時にその基体表面部に剥離をもたらさない程度の時間であることが必要である。即ち、その加熱処理時間は該表面層を炭素がTi-C結合の状態ドープされた炭素ドープ酸化チタン層とするのに十分な時間であるが加熱後の冷却時にその基体表面部からの極薄膜の剥離をもたらすことのない時間である必要がある。この加熱処理時間は加熱温度と相関関係にあるが、約400秒以下であることが好ましい。

10

【0023】

本発明の多機能材の製造においては、加熱温度及び加熱処理時間を調整することにより炭素を0.3～15at%、好ましくは1～10at%含有する炭素がTi-C結合の状態ドープされた炭素ドープ酸化チタン層を比較的容易に得ることができる。炭素のドープ量が少ない場合には炭素ドープ酸化チタン層は透明であり、炭素のドープ量が増えるに従って炭素ドープ酸化チタン層は半透明、不透明となる。従って、透明な板状心材の上に透明な炭素ドープ酸化チタン層を形成することにより耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する透明板を得ることができ、また、表面に有色模様を有する板上に透明な炭素ドープ酸化チタン層を形成することにより耐久性（高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐薬品性、耐熱性）に優れ且つ可視光応答型光触媒として機能する化粧板を得ることができる。なお、少なくとも表面層がチタン、チタン合金、チタン合金酸化物又は酸化チタンからなる基体が表面部形成層と心材とで構成されていてその表面部形成層の厚さが500nm以下である場合には、その表面部形成層の融点近傍まで加熱すると、海に浮かぶ多数の小島状の起伏が表面に生じて半透明となる。

20

30

【0024】

本発明の炭素がTi-C結合の状態ドープされた炭素ドープ酸化チタン層を有する多機能材においては、炭素ドープ酸化チタン層の厚さは10nm以上であることが好ましく、高硬度、耐スクラッチ性、耐磨耗性を達成するためには50nm以上であることが一層好ましい。炭素ドープ酸化チタン層の厚さが10nm未満である場合には、得られる炭素ドープ酸化チタン層を有する多機能材の耐久性は不十分となる傾向がある。炭素ドープ酸化チタン層の厚さの上限については、コストと達成される効果とを考慮する必要があるが、特に制限されるものではない。

40

【0025】

本発明の多機能材の炭素ドープ酸化チタン層は、前記した非特許文献3に記載されているような化学修飾酸化チタンや、従来から提案されている種々の原子又はアニオンXをドープしてなるチタン化合物Ti-O-Xを含有する酸化チタンとは異なり、炭素を比較的多量に含有し、ドープされた炭素がTi-C結合の状態に含まれている。この結果として、耐スクラッチ性、耐磨耗性等の機械的強度が向上し、ビッカース硬度が著しく増大すると考えられる。また、耐熱性も向上する。

【0026】

本発明の多機能材の炭素ドープ酸化チタン層は、300以上、好ましくは500以上、さらに好ましくは700以上、最も好ましくは1000以上のビッカース硬度を有してい

50

る。1000以上のビッカース硬度は硬質クロムめっきの硬度よりも固いものである。従って、本発明の多機能材は、従来硬質クロムめっきが利用されていた種々の技術分野に有意に利用できる。

【0027】

本発明の多機能材の炭素ドーパ酸化チタン層は、紫外線は勿論、400nm以上の波長の可視光にも応答し、光触媒として有効に作用するものである。従って、本発明の多機能材は可視光応答型光触媒として使用することができ、室外は勿論、室内でも光触媒機能を発現する。また、本発明の多機能材の炭素ドーパ酸化チタン層は接触角3°以下の超親水性を示す。

【0028】

更に、本発明の多機能材の炭素ドーパ酸化チタン層は耐薬品性にも優れており、1M硫酸及び1M水酸化ナトリウムのそれぞれの水溶液に一週間浸漬した後、皮膜硬度、耐摩耗性及び光電流密度を測定し、処理前の測定値と比較したところ、有為な変化はみられなかった。因みに、市販の酸化チタン皮膜については、一般的にはバインダーはその種類によって酸又はアルカリに溶解するので膜が剥離してしまい、耐酸性、耐アルカリ性がほとんどない。

【0029】

更に、本発明の多機能材の炭素ドーパ酸化チタン層は、 γ 線等の放射線にも応答する触媒としても使用できる。すなわち、本発明者らは、酸化チタン等の溶射膜が放射線に応答して原子炉構造部材の応力腐食割れやスケール付着等を抑制することを先に発明しているが、本発明の多機能材の炭素ドーパ酸化チタン層も同様にこのような放射線応答型触媒として使用した場合に、基材の電位を低下させて孔食や全面腐食、並びに応力腐食割れを抑制でき、また酸化力によりスケールや汚れ等を分解することができるという効果を奏する。他の放射線触媒の成膜法と比較して簡便であり、かつ耐薬品性及び耐摩耗性等の耐久性の観点からも優れている。

【実施例】

【0030】

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1～3

アセチレンの燃焼炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板をその表面温度が約1100となるように加熱処理することにより、表面層として炭素がTi-C結合の状態でドーパされた炭素ドーパ酸化チタン層を有するチタン板を形成した。1100での加熱処理時間をそれぞれ5秒（実施例1）、3秒（実施例2）、1秒（実施例3）に調整することにより炭素ドーパ量及び炭素ドーパ酸化チタン層の厚さが異なる炭素ドーパ酸化チタン層を有するチタン板を形成した。

【0031】

この実施例1～3で形成された炭素がTi-C結合の状態でドーパされた炭素ドーパ酸化チタン層について蛍光X線分析装置で炭素含有量を求めた。その炭素含有量に基づいて TiO_2-xCx の分子構造を仮定すると、実施例1については炭素含有量8at%、 $TiO_{1.76}C_{0.24}$ 、実施例2については炭素含有量約3.3at%、 $TiO_{1.9}C_{0.1}$ 、実施例3については炭素含有量1.7at%、 $TiO_{1.95}C_{0.05}$ であった。また、実施例1～3で形成された炭素がTi-C結合の状態でドーパされた炭素ドーパ酸化チタン層は、水滴との接触角が2°程度の超親水性であった。

【0032】

比較例1

市販されている酸化チタンゾル（石原産業製STS-01）を厚さ0.3mmのチタン板にスピンコートした後、加熱して密着性を高めた酸化チタン皮膜を有するチタン板を形成した。

【0033】

比較例2

10

20

30

40

50

SUS板上に酸化チタンがスプレーコートされている市販品を比較例2の酸化チタン皮膜を有する基体とした。

【0034】

試験例1（ピッカース硬度）

実施例1の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、ナノハードネステスター（NHT）（スイスのCSM Instruments製）により、圧子：ベルコピッチタイプ、試験荷重：2mN、負荷除荷速度：4mN/minの条件下で皮膜硬度を測定したところ、実施例1の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層はピッカース硬度が1340と高い値であった。一方、比較例1の酸化チタン皮膜のピッカース硬度は160であった。

10

【0035】

これらの結果を図1に示す。なお、参考のため、硬質クロムメッキ層及びニッケルメッキ層のピッカース硬度の文献値（友野、「実用めっきマニュアル」、6章、オーム社（1971）から引用）を併せて示す。実施例1の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層は、ニッケルメッキ層や硬質クロムメッキ層よりも高硬度であることは明らかである。

【0036】

試験例2（耐スクラッチ性）

実施例1の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、マイクロスクラッチテスター（MST）（スイスのCSM Instruments製）により、圧子：ロックウェル（ダイヤモンド）、先端半径200μm、初期荷重：0N、最終荷重：30N、負荷速度：50N/min、スクラッチ長：6mm、ステージ速度：10.5mm/minの条件下で耐スクラッチ性試験を実施した。スクラッチ痕内に小さな膜の剥離が起こる「剥離開始」荷重及びスクラッチ痕全体に膜の剥離が起こる「全面剥離」荷重を求めた。その結果は第1表に示す通りであった。

20

【0037】

【表1】

第1表

	実施例1	比較例1
剥離開始荷重(N)	18.7	3.7
全面剥離荷重(N)	25.7	5.9

30

【0038】

試験例3（耐摩耗性）

実施例1の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、高温トライボメーター（HT-TRM）（スイスのCSM Instruments製）により、試験温度：室温及び470℃、ボール：直径12.4mmのSiC球、荷重：1N、摺動速度：20mm/sec、回転半径：1mm、試験回転数：1000回転の条件下で摩耗試験を実施した。

40

【0039】

この結果、比較例1の酸化チタン皮膜については、室温及び470℃の両方について剥離が発生したが、実施例1の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層については、室温及び470℃の両方の条件下で有意なトレース摩耗は検出されな

50

かった。

【 0 0 4 0 】

試験例 4 (耐薬品性)

実施例 1 の炭素が T i - C 結合の状態 でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層を有するチタン板を 1 M 硫酸水溶液及び 1 M 水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれ室温で 1 週間浸漬した後、上記の皮膜硬度、耐摩耗性、及び後記する光電流密度を測定したところ、浸漬の前後で、結果に有意な差は認められなかった。即ち、実施例 1 の炭素が T i - C 結合の状態 でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層は高い耐薬品性を有することが認められた。

【 0 0 4 1 】

試験例 5 (炭素が T i - C 結合の状態 でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層の構造)

実施例 1 の炭素が T i - C 結合の状態 でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層について、X 線光電子分光分析装置 (X P S) で、加速電圧 : 1 0 k V、ターゲット : A l とし、2 7 0 0 秒間 A r イオンスパッタリングを行い、分析を開始した。このスパッタ速度が S i O₂ 膜相当の 0 . 6 4 / s とすると、深度は約 1 7 3 n m となる。その X P S 分析の結果を図 2 に示す。結合エネルギーが 2 8 4 . 6 e V である時に最も高いピークが現れる。これは C 1 s 分析に一般的に見られる C - H (C) 結合であると判断される。次に高いピークが結合エネルギー 2 8 1 . 7 e V である時に現れる。T i - C 結合の結合エネルギーが 2 8 1 . 6 e V であるので、実施例 1 の炭素ドーブ酸化チタン層中では C が T i - C 結合としてドーブされていると判断される。なお、炭素ドーブ酸化チタン層の深さ方向の異なる位置の 1 1 点で X P S 分析を行った結果、全ての点で 2 8 1 . 6 e V 近傍に同様なピークが現れた。

【 0 0 4 2 】

また、炭素ドーブ酸化チタン層と基体との境界でも T i - C 結合が確認された。従って、炭素ドーブ酸化チタン層中の T i - C 結合により硬度が高くなっており、また、炭素ドーブ酸化チタン層と基体との境界での T i - C 結合により皮膜剥離強度が著しく大きくなっていることが予想される。

【 0 0 4 3 】

試験例 6 (波長応答性)

実施例 1 ~ 3 の炭素が T i - C 結合の状態 でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例 1、2 の酸化チタン皮膜の波長応答性を O r i e l 社のモノクロメーターを用いて測定した。具体的には、それぞれの層、皮膜に対し、0 . 0 5 M 硫酸ナトリウム水溶液中で対極との間に電圧を 0 . 3 V 印加し、光電流密度を測定した。

【 0 0 4 4 】

その結果を図 3 に示す。図 3 には、得られた光電流密度 j_p を照射波長に対して示してある。実施例 1 ~ 3 の炭素が T i - C 結合の状態 でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層の波長吸収端は、4 9 0 n m に及んでおり、炭素ドーブ量の増大に伴って光電流密度が増大することが認められた。なお、ここには示していないが、炭素ドーブ量が 1 0 a t % を越えると電流密度が減少する傾向になり、さらに 1 5 a t % を越えるとその傾向は顕著になることがわかった。よって、炭素ドーブ量が 1 ~ 1 0 a t % 程度に最適値があることが認められた。一方、比較例 1、2 の酸化チタン皮膜では、光電流密度が著しく小さく、且つ波長吸収端も 4 1 0 n m 程度であることが認められた。

【 0 0 4 5 】

試験例 7 (光エネルギー変換効率)

実施例 1 ~ 3 の炭素が T i - C 結合の状態 でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例 1、2 の酸化チタン皮膜について、式

$$\eta = j_p (E_{ws} - E_{app}) / I$$

で定義される光エネルギー変換効率 η を求めた。ここで、 E_{ws} は水の理論分解電圧 (= 1 . 2 3 V)、 E_{app} は印加電圧 (= 0 . 3 V)、 I は照射光強度である。この結果を図 4 に示す。図 4 は光エネルギー変換効率 η を照射光波長に対して示してある。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

図4から明らかなように、実施例1～3の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層の光エネルギー変換効率は著しく高く、波長450nm付近での変換効率が比較例1、2の酸化チタン皮膜の紫外線領域(200～380nm)での変換効率より優れていることが認められた。また、実施例1の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層の水分解効率は、波長370nmで約8%であり、350nm以下では10%を超える効率が得られることがわかった。

【0047】

試験例8(消臭試験)

実施例1及び2の炭素がTi-C結合の状態でドーブされた炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、消臭試験を実施した。具体的には、消臭試験に一般的に用いられるアセトアルデヒドを炭素ドーブ酸化チタン層を有する基体と共に1000mlのガラス容器に封入し、初期の吸着による濃度減少の影響が無視できるようになってから、UVカットフィルタ付き蛍光灯にて可視光を照射し、所定の照射時間毎にアセトアルデヒド濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。なお、各皮膜の表面積は8.0cm²とした。

【0048】

この結果を図5に示す。図5には、アセトアルデヒド濃度を可視光照射後の経過時間に対して示してある。実施例1及び2の炭素ドーブ酸化チタン層のアセトアルデヒド分解速度は、比較例1の酸化チタン皮膜のアセトアルデヒド分解速度の約2倍以上の高い値となっており、また、炭素ドーブ量が多く、光エネルギー変換効率の高い実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層の方が、実施例2の炭素ドーブ酸化チタン層と比較して分解速度が高いことがわかった。

【0049】

試験例9(防汚試験)

実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例1の酸化チタン皮膜について、防汚試験を実施した。各皮膜を(財)電力中央研究所内の喫煙室内に設置し、145日後の表面の汚れを観察した。なお、この喫煙室内には太陽光の直接の入射はない。

【0050】

この結果を示す写真を図6に示す。比較例1の酸化チタン皮膜の表面には脂が付着し、薄い黄色を呈していたが、実施例1の炭素ドーブ酸化チタン層の表面は特に変化がみられず、清浄に保たれており、防汚効果が十分に発揮されたことが認められた。

【0051】

実施例4～7

実施例1～3と同様にアセチレンの燃焼炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板を、第2表に示す表面温度で第2表に示す時間の間加熱処理することにより、表面層として炭素ドーブ酸化チタン層を有するチタン板を形成した。

【0052】

比較例3

天然ガスの燃焼炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板を、第2表に示す表面温度で第2表に示す時間の間加熱処理した。

【0053】

試験例10

実施例4～7の炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例3の皮膜について、上記の試験例1と同様にしてビッカース硬度(HV)を測定した。それらの結果を第2表に示す。また、実施例4～11で形成された炭素ドーブ酸化チタン層は、水滴との接触角が2°程度の超親水性であった。

【0054】

【表2】

第2表

10

20

30

40

50

	燃 料	表面温度	加熱時間	H V
実施例 4	アセチレン	1 0 0 0℃	1 0 秒	1 2 0 0
実施例 5	アセチレン	1 1 0 0℃	5 秒	1 2 0 0
実施例 6	アセチレン	1 2 0 0℃	1 秒	1 2 0 0
実施例 7	アセチレン	1 5 0 0℃	0. 5 秒	1 2 0 0
比較例 3	天然ガス	8 5 0℃	5 秒	1 6 0

10

【 0 0 5 5 】

第 2 表に示すデータから明らかなように、天然ガスの燃焼ガスで表面温度が 8 5 0 になるように加熱処理した場合にはピッカース硬度 1 6 0 の皮膜しか得られなかったが、表面温度が 1 0 0 0 以上になるようにアセチレンの燃焼ガスを用いて加熱処理した実施例 4 ~ 7 の場合にはピッカース硬度 1 2 0 0 の炭素ドーブ酸化チタン層が得られた。

20

【 0 0 5 6 】

試験例 1 1

実施例 4 ~ 7 の炭素ドーブ酸化チタン層及び比較例 1 及び 3 の酸化チタン皮膜について、試験例 6 と同様に、0 . 0 5 M 硫酸ナトリウム水溶液中で対極との間に電圧を 0 . 3 V 印加し、3 0 0 n m ~ 5 2 0 n m の光を照射して光電流密度を測定した。その結果を図 7 に示す。図 7 には、得られた光電流密度 j_p を電位 E_{CP} (V v s . S S E) に対して示してある。

【 0 0 5 7 】

アセチレンの燃焼ガスを用いて表面温度が 1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 になるように加熱処理して得た実施例 4 ~ 6 の炭素ドーブ酸化チタン層は、相対的に光電流密度が大きく優れていることがわかった。一方、表面温度が 8 5 0 になるように加熱処理して得た比較例 3 の酸化チタン及び表面温度が 1 5 0 0 になるように加熱処理して得た実施例 7 の炭素ドーブ酸化チタン層は光電流密度が相対的に小さいことがわかった。

30

【 0 0 5 8 】

実施例 8

アセチレンの燃焼炎を用い、厚さ 0 . 3 m m の T i - 6 A l - 4 V 合金板をその表面温度が約 1 1 0 0 となるように加熱処理することにより、表面層が炭素ドーブ酸化チタンを含有するチタン合金からなる合金板を形成した。1 1 0 0 での加熱処理時間を 6 0 秒とした。このようにして形成された炭素ドーブ酸化チタンを含有する層は水滴との接触角が 2 ° 程度の超親水性であり、また実施例 4 で得られた炭素ドーブ酸化チタン層と同様な光触媒活性を示した。

40

【 0 0 5 9 】

実施例 9

厚さ 0 . 3 m m のステンレス鋼板 (S U S 3 1 6) の表面にスパッタリングによって膜厚が約 5 0 0 n m のチタン薄膜を形成した。アセチレンの燃焼炎を用い、その表面温度が約 9 0 0 となるように加熱処理することにより、表面層として炭素ドーブ酸化チタン層を有するステンレス鋼板を形成した。9 0 0 での加熱処理時間を 1 5 秒とした。このようにして形成された炭素ドーブ酸化チタン層は水滴との接触角が 2 ° 程度の超親水性であり、また、実施例 4 で得られた炭素ドーブ酸化チタン層と同様な光触媒活性を示した。

【 0 0 6 0 】

50

実施例 1 0

粒径 $20\ \mu\text{m}$ の酸化チタン粉末をアセチレンの燃焼炎中に供給し、燃焼炎中に所定時間滞留させてその表面温度が約 1000 となるように加熱処理することにより、表面層として炭素ドーブ酸化チタン層を有するチタン粉末を形成した。 1000 での加熱処理時間を 4 秒とした。このようにして形成された炭素ドーブ酸化チタン層を有するチタン粉末は実施例 4 で得られた炭素ドーブ酸化チタン層と同様な光触媒活性を示した。

【0061】

実施例 1 1 ~ 1 2

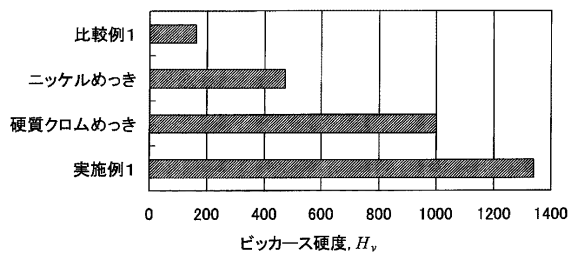
厚さ 1mm のガラス板（パイレックス（登録商標））の表面にスパッタリングによって膜厚が約 100nm のチタン薄膜を形成した。アセチレンの燃焼炎を用い、その表面温度が 1100 （実施例 1 1）、又は 1500 （実施例 1 2）となるように加熱処理することにより、表面層として炭素ドーブ酸化チタン層を有するガラス板を形成した。 1100 、又は 1500 での加熱処理時間を 10 秒とした。このようにして形成された炭素ドーブ酸化チタン層は表面温度が 1100 の場合には図 8（a）に写真で示すように透明であったが、表面温度が 1500 の場合には図 9 に示すように海に浮かぶ多数の小島状の起伏が表面に生じており、図 8（b）に示すように半透明となった。

【産業上の利用可能性】

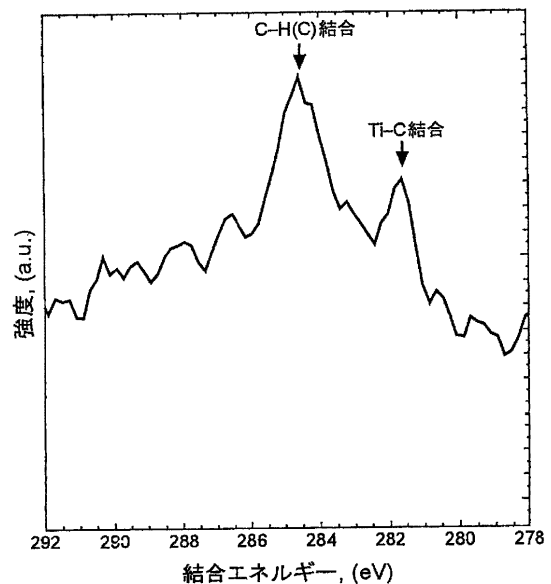
【0062】

本発明の多機能材は、基材の電位を低下させて孔食や全面腐食、並びに応力腐食割れ等の防止等を目的とする製品への応用が期待できる。さらに、紫外線のみならず γ 線等の放射線に应答する放射線应答型触媒として原子炉構造物等の応力腐食割れやスケール付着等を抑制するために使用することで、他の成膜手法と比較して容易に成膜でき、かつ耐久性を向上させることもできる。

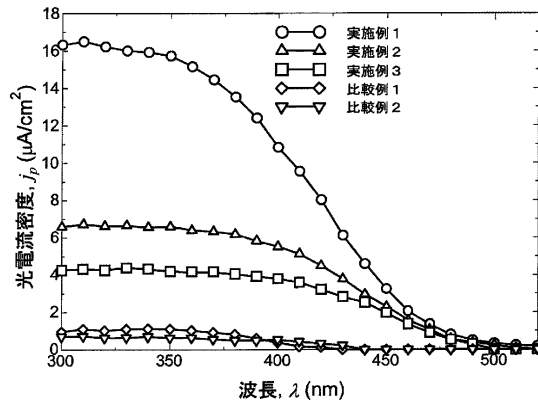
【図 1】



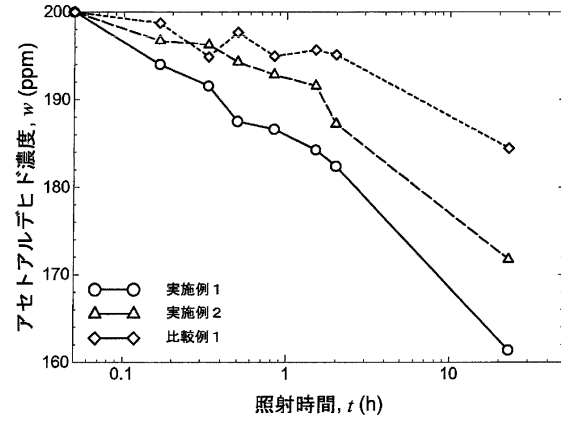
【図 2】



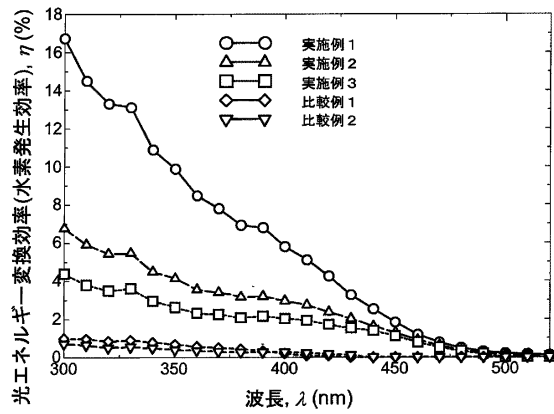
【図 3】



【図 5】

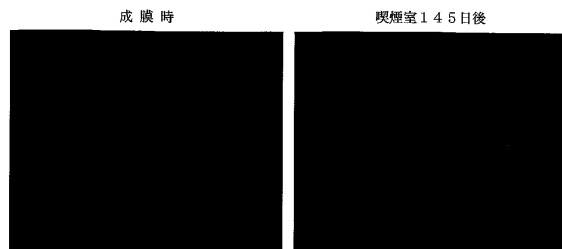


【図 4】

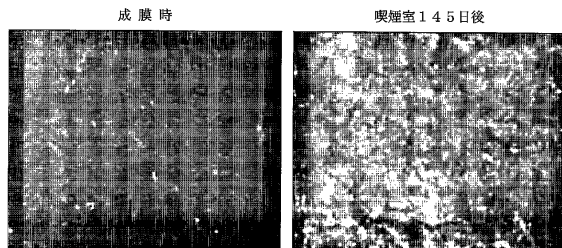


【図 6】

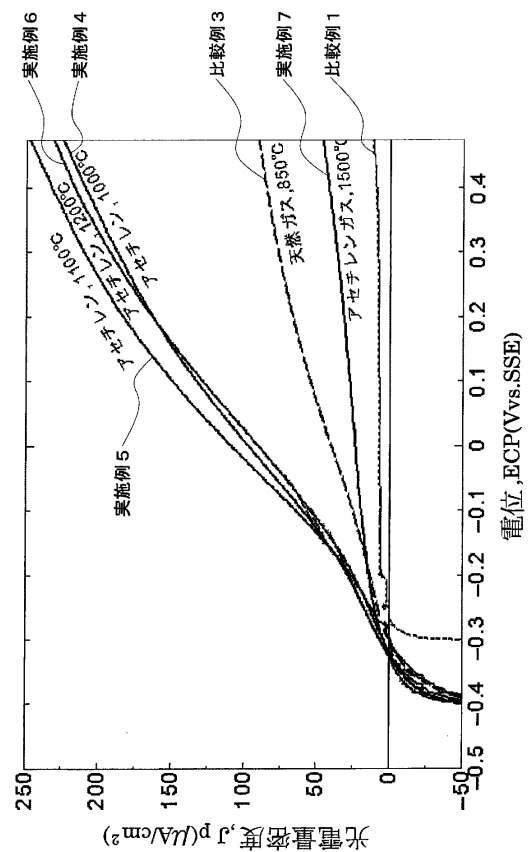
(a) 実施例 1



(b) 比較例 1

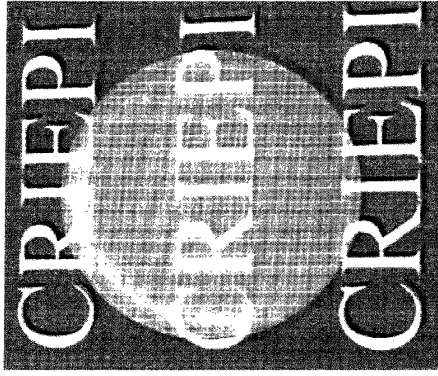


【図 7】

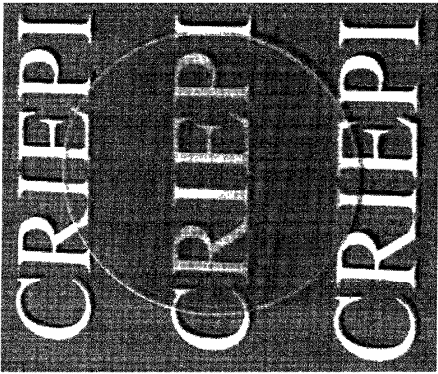


【図 8】

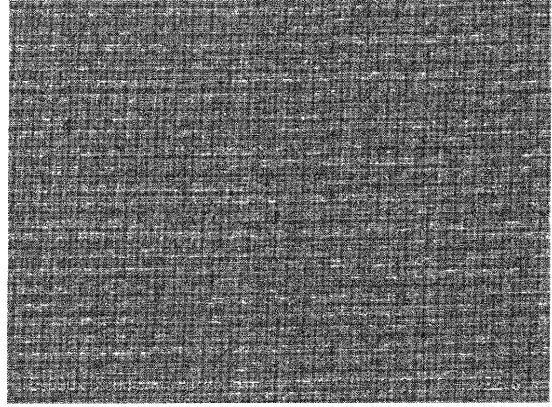
(b) 実施例 16



(a) 実施例 15



【図 9】



フロントページの続き

早期審査対象出願

(56)参考文献 特開2004-283790(JP,A)
特開2005-047786(JP,A)
特開2005-047787(JP,A)
特開2004-167370(JP,A)
特開平09-087857(JP,A)
特開平11-043770(JP,A)
特開2001-049421(JP,A)
特開2002-097914(JP,A)
特開2003-073799(JP,A)
特開2002-028998(JP,A)
特開2002-095976(JP,A)
国際公開第98/023374(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 35/02
C23C 8/00
C22C 14/00
B01J 37/08
B01J 37/12