

アルミニウムアノード酸化皮膜中への FeTiO_x の析出による光触媒機能の付与

藤野 隆由^a^a 近畿大学 理工学部(〒577-8502 大阪府東大阪市小若江3-4-1)

A Grant of Photocatalyst Function by the Electrolytic Deposition of FeTiO_x to the Hole Inside of Aluminum Anodic Oxidation Films

Takayoshi FUJINO^a^aSchool of Science & Engineering, Kinki University(3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577-8502)**Keywords :** Aluminum Anodic Oxidation, Electrolytic Deposition, Responded Visible Light, Photocatalyst

1. はじめに

アルミニウム(以下 Al と略記する)に対して適度な溶解力をもつ、主に硫酸やしゅう酸などの有機酸の電解浴中から得られる多孔質皮膜は、表面に微細な六角形セルが整然と配列し、中心に nm オーダーの細孔径を有する多孔質層と、孔底部に母材に接して存在する厚さ十～数十 nm のバリヤー層からなる皮膜である。近年では、その特徴的な構造からナノテクノロジー分野においても注目されており、さまざまな応用研究がなされている。たとえば、カーボンナノチューブ、金属ナノアレーおよびナノピラーなどの作製用テンプレート、アルミナメンブレン、EL 素子、記憶媒体、触媒用基板などである^{1)～5)}。しかし、皮膜に高機能性を付与するためには、皮膜構造に高い規則性や制御性が要求され、アノード酸化皮膜の細孔径、孔数および膜厚などは、電解液が同一なら、電解時の浴電圧に依存することが知られている^{6),7)}。電解時の電気抵抗は、主に電解浴の導電性すなわちイオン活量に支配されており、電解液の種類によって異なる。

他方、交流における電気抵抗 Z は $Z = 1/(2\pi fC)$ で表され、周波数 f と静電容量 C に反比例することが知られている⁸⁾。これにオームの法則を適用すると $E = I/(2\pi fC)$ となり、電圧 E も周波数 f に対して反比例することになる。このことは、アノード酸化時の周波数を制御すると、セル径や細孔径などの構造の異なる皮膜を得ることが可能となる。

本報告では、“交直ハイブリッド電解法”を用いたアノード酸化によるポーラス型皮膜の細孔径制御と、この皮膜の機能化を試みた成果の一例について記述する。交直ハイブリッド電解法とは、バイポーラ電源にファンクションジェネレータを接続させることにより、直流電流にパルス波を組み込み、ベースとなる電流、電圧、周波数、波形および振幅などを自在に設定できる電解法である。本交直ハイブリッド電解法を用いて Al のアノード酸化を行ったときの皮膜構造に対する

周波数の影響について報告したのちに、このアノード酸化皮膜の細孔中にチタンおよび鉄の水酸化物を電析させた皮膜の作製を試み、電析プロセスおよび光触媒作用について検討した結果を報告する^{9)～15)}。他方、化成処理により軽金属表面上に可視光応答型 TiO_2 光触媒を付与した報告^{16)～19)}があるが、密着性や比表面積が小さく、触媒機能としては多孔質内への付与が望ましい。すなわち、交直ハイブリッド電解法により任意の周波数で得たアノード酸化皮膜を基板として、これに鉄(Ⅲ)塩およびチタン塩の混合浴中からこれらの水酸化物を電析させて熱処理したものについて、可視光下における光触媒活性を評価した結果を報告する。結晶性の TiO_2 には、アナタース型、ルチル型、ブルッカイト型の 3 種類があり、無害で安定性や隠蔽性が優れているため、白色顔料として、塗料、印刷インキ、化粧品など、さまざまな用途に使用されている。アナタース型 TiO_2 は、強力な光触媒活性を有しており、 NO_x や SO_x 、有機化合物などの分解除去、防汚、色素増感型太陽電池の電子誘導体など、その応用研究は多岐にわたっている^{20)～24)}。他方、 TiO_2 は太陽光の大部分を占める可視光線には反応しないという弱点があり、イオンドーピングや可視光応答性を有する光触媒との接合など、さまざまな方法で可視光応答性を付与する研究が行われている^{25)～29)}。

しかし、工業的には粉末状で得られるのが一般的であり、用途的には、ある種の基板上や繊維上などに固定化する必要がある。

2. 実験方法

2. 1 アノード酸化皮膜の作製

前処理として、99.85% の工業用純 Al 板を混合比 4 : 1 のエタノール - 過塩素酸溶液中、 10 A dm^{-2} の電流密度で 5 分間電解研磨した。この Al 板に対して、浴温度 20 ℃ の $0.3 \text{ mol dm}^{-3} (\text{COOH})_2$ 沸中、バイポーラ電源(KEPCO 製 BOP 100-1M)にファンクションジェネレータ(KENWOOD 製

FG-273)を接続した交直ハイブリッド電解法でアノード酸化を行った。このときの電解条件は、電流密度 $1.0 \pm 1.0 \text{ A}$ 、周波数 $1 \text{ Hz} \sim 1000 \text{ Hz}$ 、電流波形は矩形波である。また、浴電圧はオシロスコープ(岩崎計測(株)製 DS-5102)を用いて計測した。

2.2 チタン-鉄複合水酸化物の電解析出

NH_3 水で $\text{pH } 2.0 \sim 4.5$ に調整した、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 0.3 \text{ mol dm}^{-3} (\text{COOH})_2$ の混合溶液および $\text{TiOSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 0.3 \text{ mol dm}^{-3} (\text{COOH})_2$ の混合溶液(Fe/Ti 濃度比 $1:1, 2:1, 1:2$)中で、印加電圧を $6 \sim 11 \text{ V}$ 、電解時間を $1 \sim 10$ 分間として交流定電圧電解を行った。電解後、真空乾燥し、 723 K で熱処理した。

3. 結果および考察

3.1 Al アノード酸化皮膜の表面構造制御

(COOH)₂浴中での交直ハイブリッド電解法によって得た Al アノード酸化皮膜の表面 SEM 像の一例を図 1 に示す。周波数によってセル径および孔径が変化していることがわかる。直流の定電流電解ではセル径 $80 \pm 10 \text{ nm}$ (孔径: 33 nm) であったのに対して、周波数 1 Hz でセル径 $138 \pm 10 \text{ nm}$ (孔径: 42 nm)、 1000 Hz ではセル径 $66 \pm 5 \text{ nm}$ (孔径: 20 nm) であった。

これは、前述したように電解液が同一なら、セル径は電解時の浴電圧に依存することが考慮されるため、オシロスコープによりそれぞれの周波数における浴電圧を測定した結果を図 2 に示した。平均電流密度を 1 A dm^{-2} と一定にして電解すると、 1 Hz (b) では約 70 V 、 1000 Hz (c) では約 40 V の極大電圧を示し、仮定通りの結果が得られ、周波数による細孔

径の制御が可能になった。

3.2 チタン-鉄水酸化物同時電析皮膜中の Fe および Ti の電析量

周波数 1000 Hz の交直ハイブリッド電解で得たアノード酸化皮膜を基板として、皮膜細孔内に鉄水酸化物およびチタン-鉄複合水酸化物を交流定電圧電解により電析した物質量を ICP 発光分析法により定量した。 Ti/Fe 比を $2:1, 1:1, 1:2$ とした $\text{pH } 4.5$ の電解浴中、 9 V で交流定電圧電解を行い、得られた皮膜中の Fe および Ti の電析量を図 3 に示した。皮膜中の Fe/Ti モル比は、浴中における Fe/Ti モル比によく対応していた。

3.3 チタン酸化物含有アノード酸化皮膜の断面観察

アノード酸化皮膜および TiO_2 含有皮膜の断面 TEM 像を図 4 に示した。アノード酸化皮膜の細孔内は、 TiO_2 の有無で明

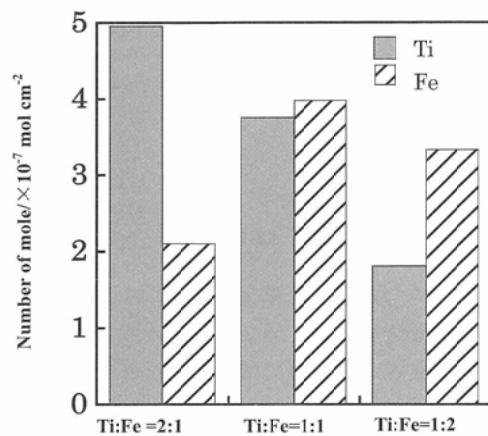


図 3 浴組成比に対する細孔中の Fe および Ti 電析量

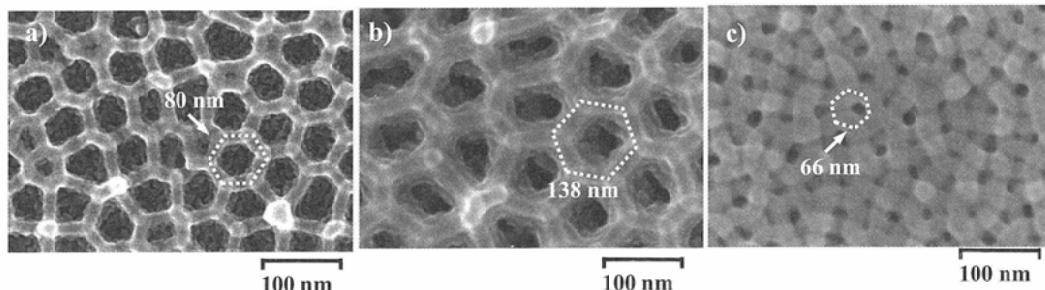


図 1 しゅう酸浴中で周波数を変化させて作製した皮膜表面の SEM 観察像
a) DC., b) 1 Hz, c) 1000 Hz

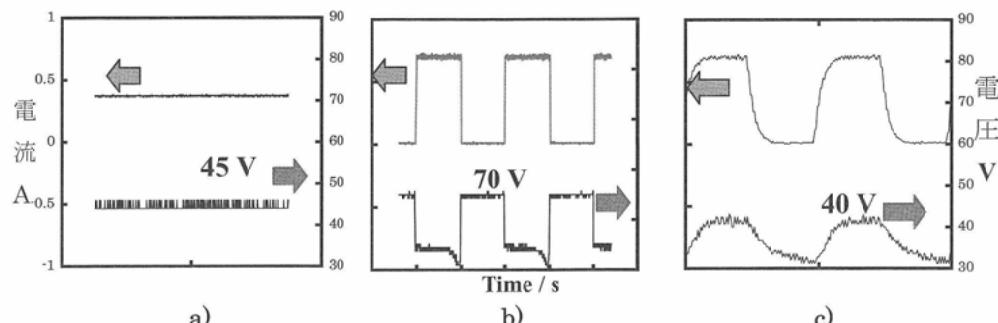


図 2 平均電流密度(1 A dm^{-2})での周波数変化による電圧挙動
a) DC., b) 1 Hz, c) 1000 Hz

らかに異なっており、細孔中に粒子径 3 nm 以下の TiO_2 微粒が高分散状態で存在していることがわかった。

3.4 チタン-鉄複合酸化物皮膜の UV/vis 吸収スペクトル分析

チタン-鉄水酸化物を電析させ、723 K で熱処理した皮膜の UV/vis 吸収スペクトルを図 5 に示した。a) アノード酸化皮膜、b) Ti 単独浴、c) Ti : Fe = 2 : 1 浴、d) Ti : Fe = 1 : 1 浴、e) Ti : Fe = 1 : 2 浴、f) Fe 単独浴から得られた皮膜である。Fe 単独浴中から得られた皮膜では、約 600 nm からスペクトルの立ち上がりが見られ、Ti/Fe 混合浴中からの電析した皮膜は、Fe 含有量の割合に応じて Ti 単独皮膜(b)との間でシフトした。

3.5 GD-OES による複合酸化皮膜の深さ方向分析

電析した皮膜の深さ方向の分析結果を図 6 に示した。鉄単独皮膜では、Ti と同様に表面から皮膜底部にかけて Fe の存在が確認でき、細孔内に鉄水酸化物が電析しているのがわかった。また、チタン-鉄複合皮膜では電解液中の Fe と Ti の比率にしたがった割合で電析しており、皮膜底部に近づくほど Fe が、表面に近づくほど Ti の量が多いことがわかった。

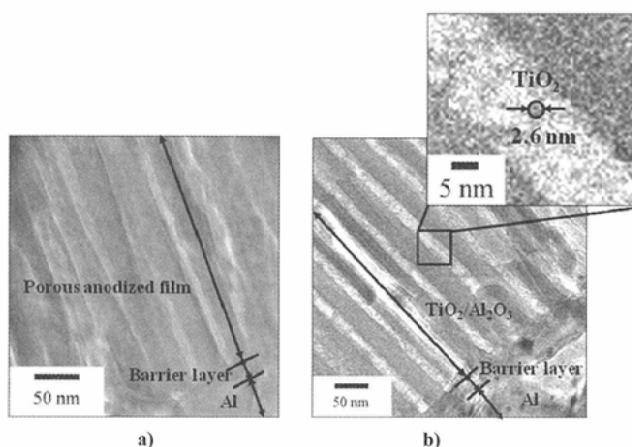


図 4 TiO_2 含有アノード酸化皮膜の断面 TEM 像
a) アノード酸化皮膜, b) TiO_2 含有皮膜

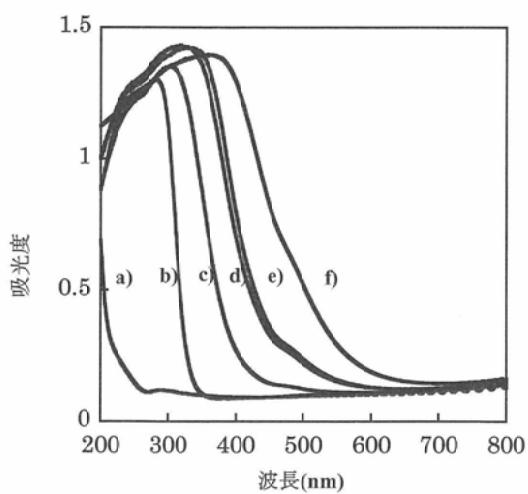


図 5 Ti-Fe 複合酸化皮膜の UV/vis 吸収スペクトル
a) アノード酸化皮膜, b) Ti 含有皮膜, c) Fe : Ti = 1 : 2,
d) Fe : Ti = 1 : 1, e) Fe : Ti = 2 : 1, f) Fe 含有皮膜

3.6 可視光応答型光触媒活性

可視光照射下における光触媒活性を、アセトアルデヒドの気相光酸化分解反応によって評価した。その結果を図 7 に示した。Fe 単独溶液中から得られた皮膜はほとんど活性を示さなかったが、チタン-鉄複合皮膜では、可視光下でも高い活性を示した。その理由としては、 TiO_2 中に Fe がドーピングされたことが考えられる。ICP 発光分析の結果によると、Ti と Fe のモル比は電解液中の Ti/Fe 比とほぼ同等であったが、GD-OES の結果では深さによって存在比が異なり、表面に近いほど Ti の割合が大きいことがわかっている。したがって、表面付近に存在する少量の Fe が TiO_2 中にドーピングされ、それが可視光応答性を示したと考えられる。また、Ti/Fe 比が 1 : 1 の電解液中から得られた皮膜が最も高い活性を示したが、Fe の量がそれ以上になると活性が低下した。これは、Fe 比が高い浴中で電解すると、鉄水酸化物の電析が優先され、Ti 量が減少したことが考えられる。さらに、いずれの皮膜も Pt を担持することによって、電荷分離が促進

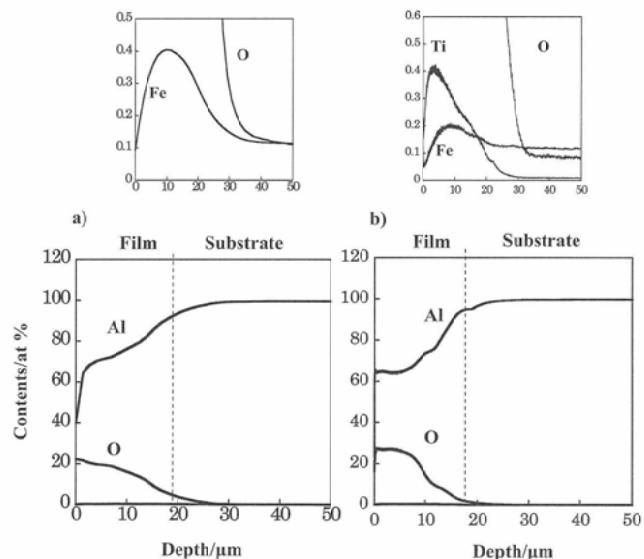


図 6 GD-OES による複合皮膜の深さ方向分析(膜厚:18 μm)
a) Fe 単独皮膜, b) Ti/Fe 複合皮膜(Ti/Fe = 2:1)

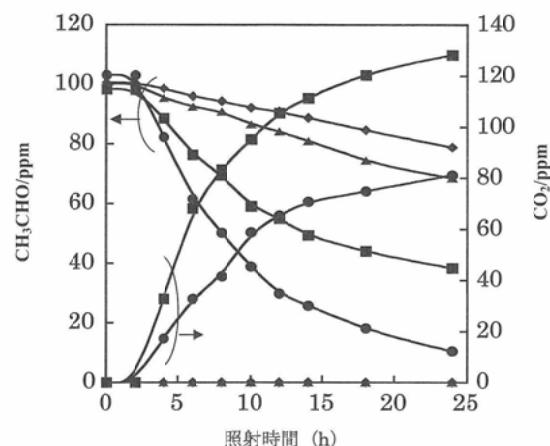


図 7 可視光照射によるアセトアルデヒドと CO_2 濃度の経時変化
● : Pt 搅拌 Ti/Fe = 1 : 1 複合皮膜, ■ : Ti/Fe = 1:1 複合皮膜, ▲ : Pt 搅拌 Fe 単独皮膜, ◆ : Fe 単独皮膜

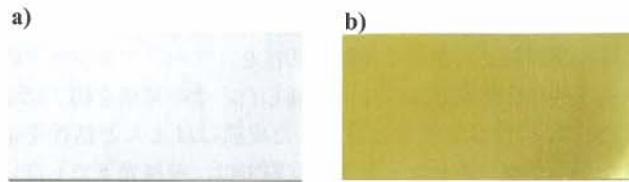


図 8 得られた皮膜の写真

a) TiO_2 含有皮膜, b) FeTiO_x 複合皮膜

され、活性の向上が認められた。得られた TiO_2 含有皮膜および FeTiO_x 複合酸化皮膜の写真を図 8 に示す。いずれの皮膜も光沢性を有する白色および黃金色であった。

4. まとめ

周波数 1000 Hz で得たアノード酸化皮膜を基板とし、鉄およびチタン水酸化物を電析させ、それを熱処理した皮膜の光触媒活性を評価した結果、可視光下でも活性を示すことが明らかとなった。中でも、鉄とチタンの比率が 1:1 の電解液から得られた皮膜は特に高い活性を示すことが判明した。また、Pt を担持することによる活性の向上も認められた。さらに、アノード酸化皮膜の細孔制御と触媒活性との相関についても明らかとなった。また、得られた TiO_2 および FeTiO_x 複合酸化皮膜は、いずれも高光沢性のある白色および黃金色を有し、意匠性、親水性、防汚性、抗菌性および耐候性などの有機染色では得られない機能が期待できる。現在、他に鉄-バナジウム酸化物系の黄色およびチタン-クロム(Ⅲ)酸化物系の緑色などの電析にも成功している。

(Received September 2, 2011)

文 献

- 1) Y.Kurashima, S.Shimada, T.Tanaka, S.Hagiwara, H.Kataura, Y.Sakakibara ; *Microelectron. Eng.*, 87, 1516 (2010).
- 2) L.Juhász, J.Mizsei ; *Thin Solid Films*, 517, 6198 (2009).
- 3) H.L.Lira, R.Paterson ; *J. Membr. Sci.*, 206, 375 (2002).
- 4) M.Vázquez, K.R.Pirota, D.Navaras, A.Asenjo, M.Hernández-Vélez, P.

- Prieto, J.M. Sanz ; *J. Magn. Magn. Mater.*, 320, 1978 (2008).
- 5) V.Anandan, Y.L.Rao, G.Zhang ; *Int. J. Nanomed.*, 1, 73 (2006).
 - 6) 佐藤敏彦, 神長京子; アルトピア, 6, 38 (1995).
 - 7) Y.Tomaru, T.Tani, Y.Hotta, Y.Hatanaka, M.Naya ; *Fujifilm Reserch & Development*, 53, 36 (2008).
 - 8) D.A.Dean, T.Ramanathan, D.Machado, R.Sundararajan ; *J. Electrostat.*, 66, 165 (2008).
 - 9) 藤野隆由, 奈良拓也; 軽金属, 53, 410 (2003).
 - 10) T.Hattori, T.Fujino ; *Mater. Trans.*, 47, 868 (2006).
 - 11) 藤野隆由, 服部貴則; 軽金属, 56, 197 (2006).
 - 12) T.Hattori, T.Fujino, S.Ito ; *Kor. J. Mater. Res.*, 17, 593 (2007).
 - 13) 岡田雄介, 服部貴則, 藤野隆由, 伊藤征司郎; 材料技術, 28, 21 (2010).
 - 14) 藤野隆由, 岡田雄介, 服部貴則, 伊藤征司郎; 材料技術, 28, 111 (2010).
 - 15) 藤野隆由, 岡田雄介, 服部貴則, 伊藤征司郎; 材料技術, 28, 237 (2010).
 - 16) 藤野隆由, 下門正貴, 野口駿雄; 軽金属, 52, 442 (2002).
 - 17) T.Fujino, T.Matsuda ; *Mater. Trans.*, 47, 846 (2006).
 - 18) 藤野隆由, 松田鉄平; 軽金属, 56, 191 (2006).
 - 19) T.Fujino, T.Matsuda ; *Mater. Trans.*, 47, 2335 (2006).
 - 20) T.Inoue, A.Fujishima, S.Konishi, K.Honda ; *Nature*, 277, 637 (1979).
 - 21) N.Negishi, K.Takeuchi, T.Ibusuki ; *Appl. Surf. Sci.*, 121/122, 417 (1997).
 - 22) M.Graetzel ; *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews*, 4, 145 (2003).
 - 23) 石崎有義; 表面技術, 50, 251 (1999).
 - 24) 山口靖英; 表面技術, 50, 256 (1999).
 - 25) 安保正一, 吉田 隆; 高機能な酸化チタン光触媒, p.299 (エヌティイー・エス, 2004).
 - 26) 寺川 裕, 本田健一, 斎藤泰和; 光触媒, p.53 (朝倉書店, 2001).
 - 27) M.Asiltürk, F.Sayılıkan, E.Arpaç ; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 203, 64 (2009).
 - 28) J.Ma, Y.Wei, W.-X.Liu, W.-B.Cao ; *Res. Chem. Intermed.*, 35, 329 (2009).
 - 29) W.Y.Teah, R.Amal, L.Maedler, S.E.Pratsinis ; *Catalysis Today*, 120, 203 (2007).