

論文内容の要旨

氏名	長谷川 太一			
学位の種類	博士 (工学)			
学位記番号	工 第 1 9 5 号			
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 22 日			
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 2 項該当			
学位論文題目	アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜細孔中への ナノ粒子の析出			
論文審査委員 (主査)	教授	伊藤	征	服
(副主査)	教授	多田	弘	明
(副主査)	准教授	岩崎	光	伸

アルミニウム (Al) およびその合金は、軽量で加工性がよいなどの特性により、自動車部品、船舶部品、建築部材、装飾部品などのあらゆる方面で幅広く利用されている。通常、Al はこれらの用途に供するにあたり表面処理が施されており、その代表的な処理としてアノード酸化処理がある。この Al のアノード酸化は、主として H₂SO₄ などの酸性浴中で Al をアノードとして電気分解することによって行われ、この処理により、Al 基板に nm オーダーの細孔を有する多孔質型の無色透明な非晶質アルミナを主成分とする皮膜が得られる。また、市場において、意匠性や付加価値の向上などの面からアノード酸化皮膜を着色することも多い。

アノード酸化皮膜の着色方法には、種々の方法があるが、建材等で工業的に利用されているのは電解着色法である。この電解着色法は、Al 多孔質アノード酸化皮膜を Ni²⁺や Sn²⁺などの金属イオンを含む溶液中で交流あるいは直流電解し、アノード酸化皮膜の細孔中にこれらの金属イオンを金属ナノ粒子の状態では還元析出させて着色する方法である。しかし、近年、ヨーロッパをはじめ、世界各国で環境を配慮した生産システムにより製造された製品を購入し、環境負荷を低減する試みが広がっている。

本研究は、このような状況を踏まえ、環境に過剰に存在すると、人およびその活動に害を与えることが多い環境負荷物質の使用を最小限に留める新規な電解着色法の開発を試み、これに成功した成果と、可視光応答型光触媒である CdS ナノ粒子を皮膜の細孔中に析出・固定化させて、皮膜に環境触媒としての機能を発現させた成果とを 6 章に分けてまとめたものである。

Al 多孔質アノード酸化皮膜の電解着色においては、Ni²⁺イオンによる着色が大部分を占めている。また、その添加剤として H₃BO₃ との組み合わせが多用されている。H₃BO₃ の添加効果としては、緩衝作用説、金属析出触媒説、水素発生抑制説などが提言されている。また、金属イオンと H₃BO₃ とが弱い錯体を生成し、このものが緩衝剤として働くため、アノード酸化皮膜の細孔内の pH を制御する効果があり、さらに、H₃BO₃ は、金属の析出を触媒的に促進させるのではなく、基板に吸着して金属の析出を制御する作用があるともいわれている。しかし、近年、水質汚濁防止法に基づく排水規制が強化され、H₃BO₃ を含有した排水を大量に処理することが難しく、H₃BO₃ を含まない電解着色浴の開発が求められている。

そこで、第 1 章では、CoSO₄ 水溶液に、H₃BO₃ の代替品としてアミノ酸の一種であるグリシン(Gly)を添加して電解着色を行い、このものの添加効果を調べた結果をまとめている。また、比較のため、現在多用されている NiSO₄ 系浴についても、Gly の添加効果を H₃BO₃ と対比させながら調べている。

H₃BO₃ の代替として添加した Gly 系浴中で電解着色処理した Al アノード酸化皮膜は、H₃BO₃ 系浴の場合と同様、淡褐色～黒色に着色されることを認めている。また、作製した皮膜は、電界放射型走査電子顕微鏡 (SEM) 観察や電子線マイクロアナライザー (EPMA) 測定により、H₃BO₃ 系浴によるものと同様の電析状態であり、ま

た、Co 電析量も H_3BO_3 系浴のものとはほぼ同量であることも明らかにしている。さらに、同一浴で処理を重ねても浴の pH がほとんど変化せず、その結果として、安定な着色皮膜が得られ、また、Co だけでなく、Ni でも均一に電解着色できることを確認している。これらのことから、Gly は H_3BO_3 の代替品として十分使用できると判断している。代替品としての Gly の有用性は、 Ni^{2+} イオンや Co^{2+} イオンと錯形成し、しかも pH 緩衝作用を有するためであると考察している。

第 2 章では、Gly と同様に Co^{2+} イオンと錯形成するジカルボン酸であるマロン酸 (Mal) を用いて、Co による電解着色について検討した結果をまとめている。

H_3BO_3 の代替として添加した Mal 系浴中で電解着色した Al アノード酸化皮膜は、 H_3BO_3 系浴の場合と同様に淡褐色～黒色に着色することを確認するとともに、20 °C の 0.1 M $CoSO_4$ -Mal 系浴での電解着色における最適電析条件は、Mal 濃度 0.1 M、pH3.5、浴電圧 16 V、電解時間 7 分であるとしている。また、 $CoSO_4$ -Mal 系浴は Gly 系浴に比べて Co の電析量が多く、この系の方が電析効率がよいことも明らかにしている。さらに、同一浴で処理を重ねても、Gly ほどではないが、pH もほとんど変化せず、その結果として、安定な着色皮膜が得られ、色彩の再現性もあることを確認している。これらのことから、Mal 系浴も Gly 系浴と同様、十分実用に供し得ると判断している。

このように、Ni や Co による電解着色処理においては、 H_3BO_3 よりも Mal や Gly、特に Gly の方が浴の pH 安定性がよく、浴寿命も長いなどの利点があることを明らかにし、この理由として、上述のように、Gly の pH 緩衝作用とビス(グリシナト)錯体の形成とをあげている。

しかし、Al のアノード酸化皮膜に対する電解着色の着色因子として、一般的に使用されている Ni 化合物は、労働安全衛生法などにより、その使用制限が厳しさを増している。また、Co 化合物も Ni 化合物と同様、その有害性が報じられてきている。

第 3 章では、この現状を鑑み、 $FeSO_4$ -Gly-L-アスコルビン酸(Asc)系浴からの電解着色について検討した結果をまとめている。Asc は Fe^{2+} イオンの酸化を防止するために添加している。

Al アノード酸化皮膜の Fe による電解着色皮膜の着色域は、淡褐色～黒色であり、Ni 塩を用いた着色皮膜に近いものとなること、また、このときの最適電析条件は、浴組成 0.1 M $FeSO_4$ -0.3 M Gly-0.01 M Asc (pH4.1(未調整)、導電率 8.53 mS cm^{-1})、浴電圧 17V、電解時間 16 分であることなどを確認しているが、この電解浴は、皮膜への付きまわり性や浴寿命に問題があり、工業的には、 Fe^{2+} イオンが空気酸化を受けにくく、より安定な電解着色浴に改良する必要があるとしている。

そこで、第 4 章では、金属イオン源として $FeSO_4$ を使用し、Gly に代わる添加剤として、クエン酸(Cit)を用いた $FeSO_4$ -Cit-Asc 系浴からの新規電解着色法について検討した結果をまとめている。

$FeSO_4$ -Cit-Asc 系浴を用いることにより、Al アノード酸化皮膜の Fe による電解着色が

可能となり、均一に着色された皮膜が得られ、電解時間の調整により淡褐色～黒色の範囲で着色域を変化させることができること、最適電析条件は、 $FeSO_4$ 濃度 0.1 M、Cit 濃度 0.005M、Asc 濃度 0.01M、pH2.5(未調整)、浴電圧 17 V で、この電解着色浴は繰り返し使用が可能であることなどを明らかにしている。

第 5 章では、第 4 章で環境負荷が小さく、着色安定性に優れた $FeSO_4$ -Cit-Asc 系浴を用いて作製した着色皮膜のキャラクターゼーションについて検討した結果をまとめている。

$FeSO_4$ -Cit-Asc 系浴を用いた Al アノード酸化皮膜の Fe による電解着色皮膜は、現在一般的に使用されている Ni 塩での電解着色皮膜と同様、皮膜孔底からの Fe の電析によるものであることを明らかにするとともに、耐アルカリ性、キヤス耐食性、耐摩耗性、封孔度ともに JIS 規格を超える値であること、促進耐候性試験においても、Ni による電解着色皮膜と同等あるいはそれ以上であることを確認している。また、浴寿命も対極を炭素板から高純度鉄板に変更することにより、電析時間が短縮されるとともに、処理面積の増加ともなう色調変化がより一層少なくなることも認め、工業的にも有用であるとしている。

以上、第 1 章から第 5 章までは、実用化を念頭において、環境に配慮した Al アノード酸化皮膜の電解着色技術の開発についての成果をまとめている。

第 6 章では、 H_2SO_4 浴中で Al を交流電解して多孔質アノード酸化皮膜の細孔中に S^{2-} イオンを取り込み、これを利用して CdS を皮膜中に析出・固定化させ、その光触媒能を検討した結果をまとめている。

Al を H_2SO_4 溶液中で交流アノード酸化したのち、 $CdSO_4$ 水溶液に浸漬するとアノード酸化皮膜中に CdS が析出・固定化され、この固定化皮膜は 510 nm 以下の光を吸収し、CdS とほぼ同じ吸収端であること、さらに、この皮膜は可視光活性を示し、アノード酸化時の浴電圧、周波数および浴温度が高いほど触媒活性が増加すること、触媒活性に対する H_2SO_4 濃度および電解時間の影響はそれほど大きくはないことなどを認めている。また、電圧 15 V でアノード酸化した場合は、浸漬温度が高く、浸漬時間が長くなるほど活性が低下するのに対し、電圧 21 V でアノード酸化した場合は浸漬条件によらず活性はほぼ一定であることを明らかにするとともに、この原因が、細孔径の大きさと、封孔度の程度によるものであると考察している。

論文審査結果の要旨

Al およびその合金は、その特性に応じて多方面で使用されているが、耐食性などの耐久性を向上させるために各種の表面処理が施されている。その代表的なものとしてアノード酸化処理がある。このアノード酸化法は、Al をアノード、炭素板などをカソードとして、 H_2SO_4 などの溶液中で電気分解する方法で、これにより、Al 基材の表面に直径 10mm 程度の細孔をもつ多孔質型のアモルファスアルミナを主成分とする無色透明な皮膜が形成される。この皮膜は、多孔質であること、細孔内には電解質由来のアニオンを含むゲル状のアルミナなどが存在することなどの理由により、染色をはじめ、いくつかの方法で着色させることができる。

その着色法の一つに二次電解着色法がある。これは、電解によって皮膜の細孔中に金属ナノ粒子を還元析出させて皮膜を淡褐色～黒色に着色させる方法で、Ni 塩など、多くの金属塩が使用可能である。この方法によって得られた着色皮膜は、建材などのように長期に亘る耐久性が要求されるような用途で幅広く用いられている。

他方、環境の世紀といわれる今世紀、生産者には環境に優しい生産システムの構築が求められ、消費者は「グリーン調達」を心がける必要にせまられ、地球上の生態系に悪影響を与える物質の環境負荷を低減させるための行動が提起されている。こうした思想的背景の下にヨーロッパで人や環境への悪影響が懸念される物質を認可制とし、許容し難い物質は、製造、輸入および使用を制限する政令—REACH 規制 (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) や RoHS 指令 (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical equipments) など—が発令され、製品含有化学物質関連規制法が世界的に拡大している。その影響を受け、わが国においても、循環型社会の形成のため、公的機関が率先して環境物品 (環境負荷低減に資する製品・サービス) の調達を推進するとともに、環境物品に関する適切な情報提供を促進することにより、需要の転換を図り、持続的発展が可能な社会の構築を推進することを目指す法律を制定し、法令遵守の観点から、企業も購入品を部品メーカーなどのサプライヤーから調達する際は、環境負荷の低いものから優先的に選択するという傾向が発生している。このような状況下において、グローバルなモノづくりに際しては、環境に与える影響を配慮した、環境負荷の少ない技術開発を行う必要がある。

本論文は、上述の現状を踏まえて、環境負荷物質の使用を最小限に留めた新規二次電解着色法の開発に関する成果と、Al アノード酸化皮膜に環境触媒としての機能を発現させた成果とを 6 章に分けてまとめたものである。

Al アノード酸化皮膜の二次電解着色においては、添加剤として H_3BO_3 が使用されているが、 H_3BO_3 は、生殖毒性が確認され、水質汚濁法による排水規制の強化もさることながら、多量の廃液を処理することが難しい化合物の一つでもある。

そこで、第 1 章では、その代替品として、 Co^{2+} イオンや Ni^{2+} イオンと錯形成し、しかも pH 緩衝作用を有するアミノ酸の一種であるグリシン (Gly) に着目し、 $Co(II)$ 塩および Ni 塩による電解着色における、このものの添加効果を調べている。その結果、

この Gly 系浴中で電解着色処理したアノード酸化皮膜は、 H_3BO_3 系浴と比較しても、色彩 (淡褐色～黒色)、Co や Ni の電析状態や電析量などがほとんど同じであることを明らかにしている。さらに、浴の pH 安定性が非常に優れており、そのため、同一浴から安定な着色皮膜が連続的に得られることを確認している。これらのことから、Gly は H_3BO_3 の代替品として十分使用できると判断している。

第 2 章では、Gly と同様に Co^{2+} イオンなどと錯形成するマロン酸 (Mal) を用いて、 $Co(II)$ 塩による電解着色について検討している。その結果、このものも H_3BO_3 の代替品として使用できることを確認している。

このように、Ni や Co による電解着色処理においては、 H_3BO_3 よりも Mal や Gly、特に Gly の方が浴の pH 安定性がよく、浴寿命も長いなどの利点があることを明らかにしている。

しかし、Al のアノード酸化皮膜に対する電解着色には、一般的に Ni 塩が使用されているが、Ni 塩は労働安全衛生法などにより、その使用制限が厳しさを増している。また、Co 化合物も Ni 化合物と同様、その有害性が報じられてきている。

第 3 章では、電解着色の主成分である金属塩に着目し、Gly と錯形成する Fe^{2+} イオンを対象として着色条件の最適化を試みているが、この浴は、皮膜への付きまわり性や浴寿命に問題があり、工業化には不向きであるとしている。

そこで、第 4 章では、Gly 代わる添加剤としてクエン酸 (Cit) を用いた新規電解着色浴について検討し、これに成功している。 $FeSO_4$ -Cit-アスコルビン酸 (Asc、酸化防止剤) 系浴を用いることにより、Ni 系浴と同等の均一に着色された皮膜が得られ、この浴は繰り返し使用が可能であることなども明らかにしている。

第 5 章では、第 4 章の結果を基に Fe -Cit-Asc 系浴を用いて得た電解着色皮膜のキャラクタリゼーションを行い、JIS による各種試験や促進耐候性試験なども十分満足できる結果を得ている。また、浴寿命も対極を炭素板から高純度鉄板に変更することにより、電析時間が短縮されるとともに、処理面積の増加にもなう色調変化がより一層少なくなることも認め、工業的にも有用であるとしている。

以上、第 1 章から第 5 章までは、実用化を念頭において、環境に配慮した Al アノード酸化皮膜の電解着色技術の開発について検討し、それに成功した成果をまとめている。

第 6 章では、 H_2SO_4 浴中で Al を交流電解して多孔質アノード酸化皮膜の細孔中に S^{2-} イオンを取り込ませ、この皮膜を $CdSO_4$ 水溶液に浸漬することによって、皮膜の細孔中に CdS を析出・固定化する方法で、皮膜に可視光応答性の光触媒能を付与することに成功した成果をまとめている。

以上、本論文の内容は、学術的知見をベースに、新規電解着色技術の開発およびアノード酸化皮膜に光触媒能を付与することに成功した成果をまとめたものであり、学術的にも工業的にも重要であり、博士 (工学) の学位を授与するに十分価値あるものと判断した。