

表面改質法による環境対応型高性能コンポジット膜の創製

報告者 理工学部応用化学科 講師 藤野隆由
共同研究者 大学院総合理工学研究科 産学連携研究推進事業室 大八木泰子
大学院総合理工学研究科 東大阪モノづくり専 2 年 伊藤真一

1. 背景

アルミニウムは、軽量かつ安価であり、また反応性に優れていることから、表面処理を施すことで表面上に硬度、耐食性、耐摩耗性、電気的性質および触媒活性などの機能性を付加することが可能である。アルミニウムの代表的表面処理法の一つとして化成処理法があるが、この化成処理法は陽極酸化法やめっき法などの表面処理法に比べて設備・製作コストが低く、複雑な形状への表面処理が可能であることから幅広い範囲で使用される可能性があり、今後も高い機能性を発現する方法として期待されている。近年、環境浄化の手段の一つとして光触媒が注目されており、中でも、酸化チタンは無害であり、化学的に安定で高活性の光触媒性能を示すことから盛んに研究が進められており、実用化の例も多く見られる。酸化チタン固定化の汎用例の一つとしてゾルゲル法が挙げられるが、コストが高く、溶液の保存が困難であるなどの問題点が多々挙げられる。

2. 目的

最新表面改質法を利用した環境対応型高性能コンポジット膜の創製を目的とする。本研究はダイオキシンの分解や水中 COD などの有害物質除去、窒素含有化合物の無害化手法の確立、さらには、新規技術構築への発展が期待される。大気・水の無害化技術開発の基礎となり、地球規模での環境汚染の抑制あるいは環境改善へと繋がる。本研究ではチタン系水溶液中でアルミニウムの化成処理を行い、光触媒能を有する酸化チタンを固定化することにより、アルミニウムの高機能化を試みた。本手法は浴にアルミニウムを浸漬するのみで、化学反応を利用する成膜方法であり、設備コストが低いことが特徴である。また、固定化した物質がゾルゲル法のような高温焼成処理を必要とせず、低温で熱分解し、 TiO_2 膜を生成するなど、省エネかつ迅速に成膜が可能という特徴を有し、有用な成膜法であるため、最終的には工業化、製品化を目標とする。

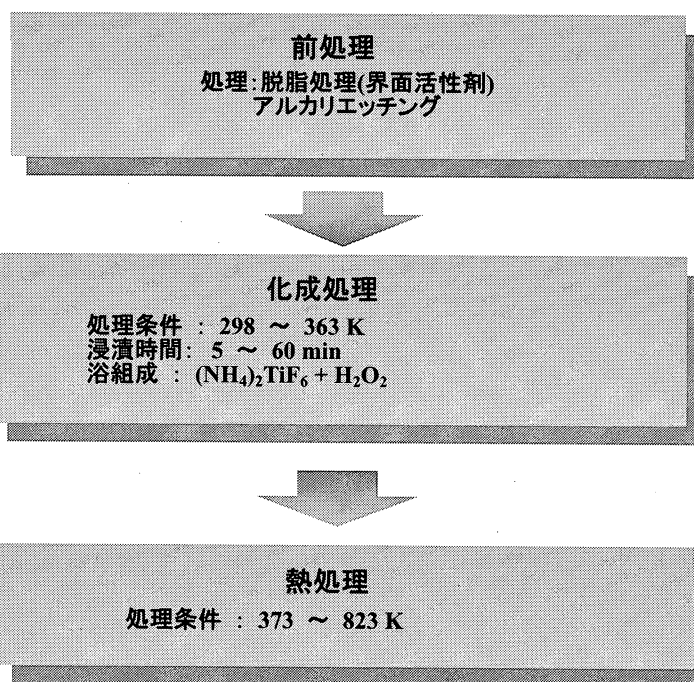
3. 研究組織

研究組織としては、平成 17 年 7 月から大学院総合理工学研究科、産学連携研究推進事業室の大八木泰子氏が SE&SS として当研究室に配属され、また、近畿大学大学院総合理工学研究科、東大阪モノづくり専攻 2 年の伊藤真一君が(株)ミレニアムゲートテクノロジー（代表取締役 武内 勇）に配置され、表題の研究を分担して行った。

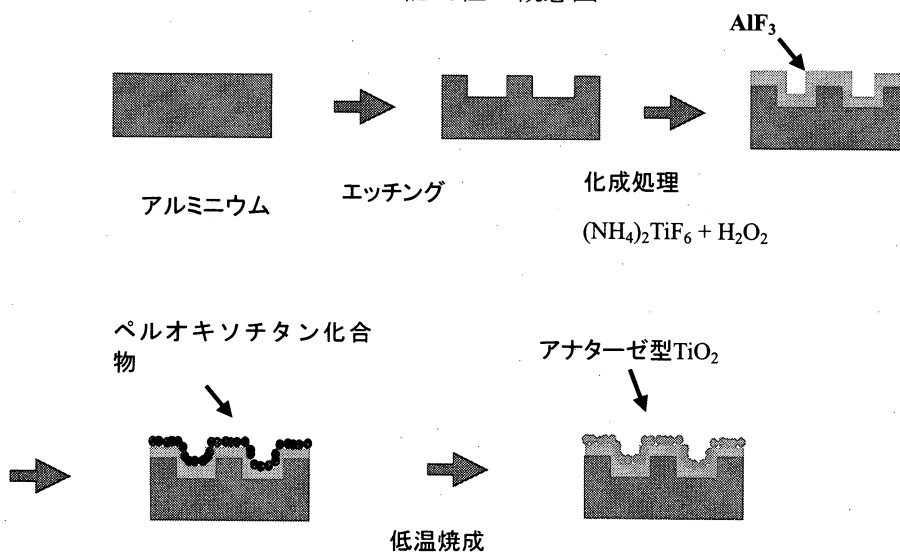
4. 研究方法

基材は純アルミニウムおよびアルミニウム合金を用い、基材形状については板状、球状、メッシュ状、繊維状等を対象とした。前処理として、界面活性剤を用いた脱脂処理、表面積の増大、密着性の向上を目的としたアルカリエッチング処理を行った後、チタンフッ化物系浴中で化成処理を行った。その後、熱処理を施しアナターゼ型酸化チタン膜を作製した。

成膜工程



上記工程の概念図



5. 研究成果

化成処理におけるフッ化チタンアンモニウム濃度に対する膜厚への影響を Fig.1 に示した。過酸化水素 0.1 M 一定とし、浸漬処理時間は 20 分とした。フッ化チタンアンモニウム濃度が 0.1 M までは膜厚の増加が見られたが、それ以上の濃度になると、膜厚の増加はほとんど見られなかった。また、高濃度になると反応性が高くなり、皮膜の密着性は、それに伴って低下した。次に、過酸化水素の濃度が及ぼす膜厚への影響を Fig.2 に示した。フッ化チタンアンモニウム 0.06 M 一定とし、浸漬時間は 20 分とした。0.08 M 以上の濃度の過酸化水素水を加えると膜厚の増加がみられた。原因として、過酸化水素水はチタンイオンとペルオキシチタン錯体を形成するだけでなく、弱い酸化剤として働くためアルミニウムの溶解を促進する作用があり、それにより反応が促進され、膜厚が増加したと考えられる。浴温度と膜厚との関係を Fig.3 に示した。この結果より、この反応は速度が遅いが、室温でも可能であることがわかった。

一方、化成処理により得られた皮膜(熱未処理)は黄色 (ペルオキシチタン錯体含有) を示し、473 K で熱処理することにより黄色から白色の TiO₂ 皮膜に変化する。さらに、723K 以上の熱処理で、再度、皮膜は黄色に変化した。

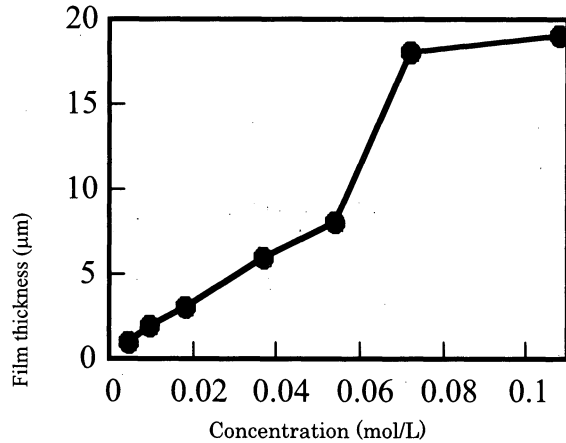


Fig.2 Dependence of the film thickness vs. concentration of H₂O₂

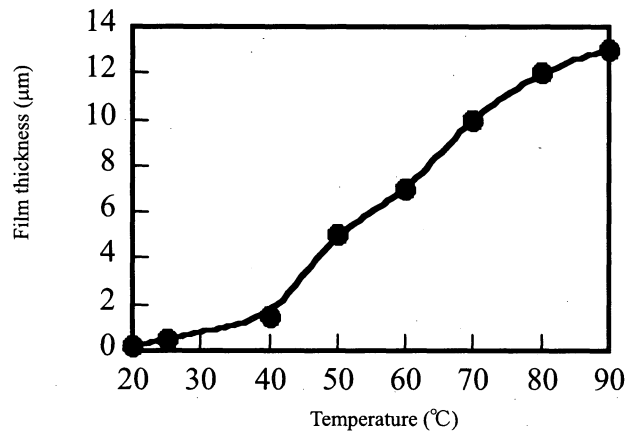


Fig.3 Dependence of the film thickness vs. treatment temperature

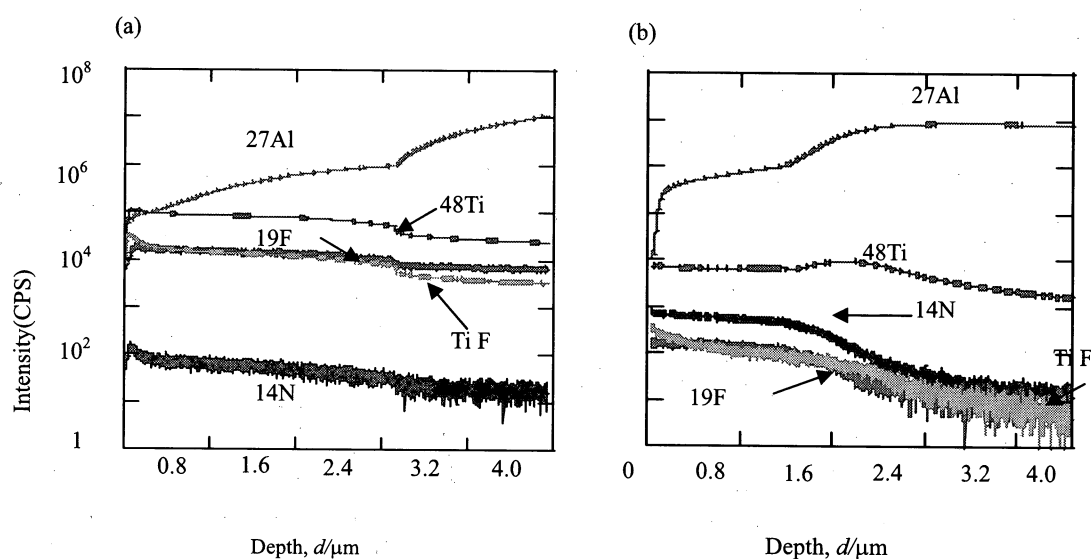


Fig.4 Depth profiles of conversion coatings by SIMS

黄色皮膜(熱未処理)および焼成した皮膜の二次イオン質量分析装置により深さ方向分析を行った結果を Fig.4 に示す。試験片はそれぞれ膜厚約 4 μm の皮膜とした。化成処理により得られた皮膜の結果を Fig.4(a)に示す。2.4μm 付近の深さで高い強度の ^{27}Al が得られたことから、この深さが基材のアルミニウムと皮膜との界面であると考えられる。また、 ^{48}Ti 、 ^{19}F 、 ^{67}TiF および ^{14}N は同じ分布挙動を示すことが確認できた。熱処理した皮膜の結果を Fig.4(b)示すが、深さ 2.0μm 付近で高い ^{27}Al の強度が得られたことから基材と皮膜との界面であると考えられる。熱処理後も ^{48}Ti 、 ^{19}F 、 ^{67}TiF および ^{14}N は未処理皮膜と同様の挙動を示すことが確認できた。しかし、 ^{19}F に関しては黄色皮膜(熱未処理)と熱処理した皮膜とを比較すると、熱処理した皮膜においては ^{19}F の強度が著しく低下した。これは焼成によりフッ素が分解除去されたためであると考えられる。

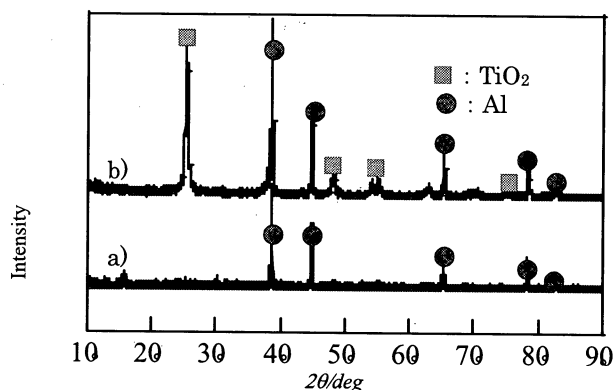


Fig.5 X ray diffraction pattern of coatings
:a) non-sintered coating;b)coating sintered at 773K

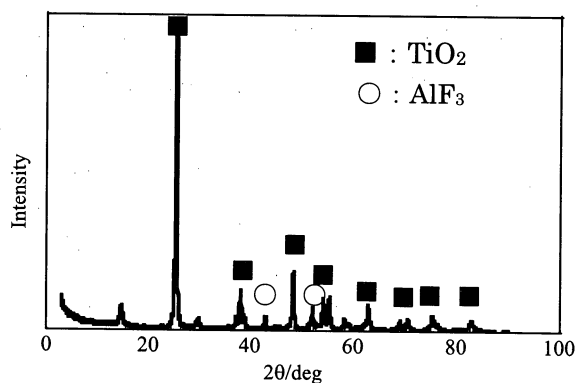


Fig.6 X ray diffraction pattern of interface layer

作製した皮膜構造を同定するため、薄膜 XRD 装置を用いて皮膜の解析を行った結果を Fig.5 に示した。得られた黄色の皮膜(a)は非晶質であり、母材の Al のピークしか確認できなかった。しかし、本皮膜を 473 K で加熱した後、薄膜 XRD 測定を行った結果(b)、アナターゼ型 TiO_2 のピークを確認することができた。したがって、化成処理によって得られる加水分解生成物（黄色物質）は、非晶質であったが、非常に低い温度で熱分解と結晶転移が起こることがわかった。さらに、表面の酸化チタン層を取り除いた後、測定した結果を Fig.6 に示した。強度は低いですがフッ化アルミニウムのピークが確認された。よってアルミニウムと酸化チタン膜との間にバリア層のフッ化アルミニウムが生成していることが確認された。

同様に、皮膜構造を解析する目的で、黄色皮膜(未熱処理皮膜)の FT-IR の測定を行った結果について Fig.7(a)に示した。発見した 893 cm^{-1} の特有ピークは O-O 基の伸縮振動であった。このことから皮膜中にペルオキシ基を有する化合物が存在していると考えられる。また $2700\sim 3667\text{ cm}^{-1}$ のピークが見られ、これは皮膜を形成している分子内の OH 基のプロトンが上記 O-O と水素結合し、安定化したためと考えられる。一方、 1401 cm^{-1} のピークは N-H 基の伸縮振動であり、皮膜中にはアンミン錯体として存在する物質も含有していると考えられる。他方、 1628 cm^{-1} は水分子に起因するピークであった。熱処理した皮膜の IR スペクトル測定結果を Fig.7(b)に示したが、(a)で見られた吸収ピークが全く消失することからペルオキシ結合や N-H 基、O-H 基は熱処理により分解・酸化されることがわかった。

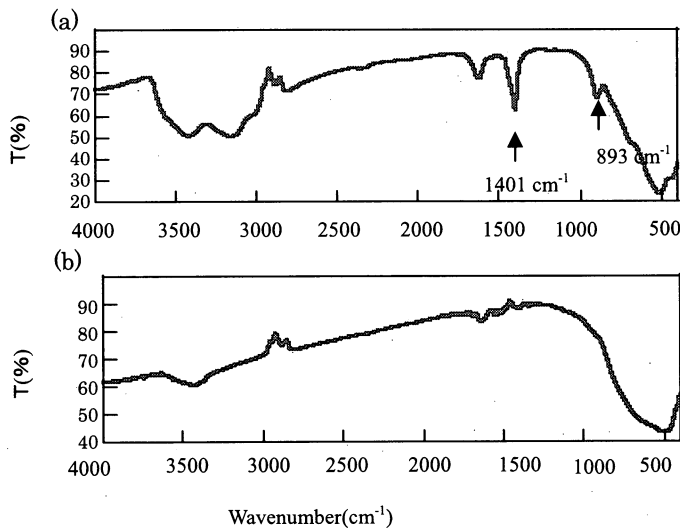


Fig.7 FT-IR spectra of non-sintered coating on aluminum

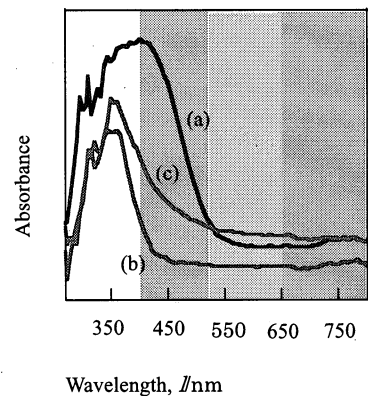


Fig.8 UV-vis spectra of the conversion coatings at wavelength 300-800nm:

- (a) Non-sintered coating
- (b) coating sintered at 673K:
- (c) coating sintered at 773K.

黄色皮膜(熱未処理)と 473 K で熱処理した皮膜を UV-vis 法で測定した結果を Fig.8 に示した。この結果より、黄色皮膜(a)については 520 nm 付近から吸収が認められた。また、473 K で熱処理した皮膜(b)は 385 nm 付近から吸収が見られ、アナターゼ型酸化チタンの吸収ピークと全く一致していることが確認された。さらに 723 K で熱処理した皮膜はわずかに可視光側にシフトしていることが確認された。

SEM により黄色皮膜の表面および断面の観察を行った。Fig.10(a)には皮膜表面の観察結果を示した。これより粒径約 35 nm の微粒子が

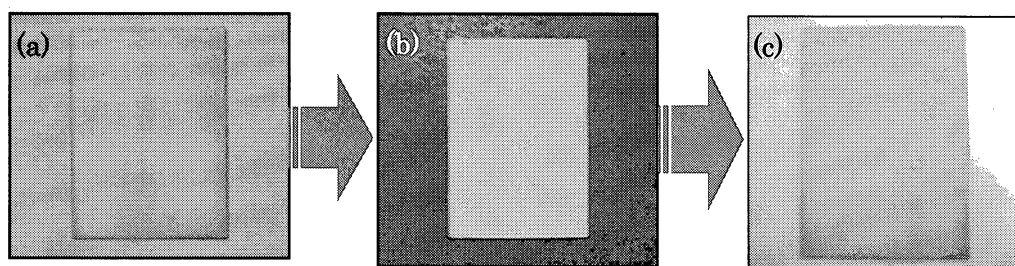


Fig.9 Photograph of :(a) non treatment, (b) sintered coating at 473:(c) and coating sintered at 773K

観察された。また、Fig.8(b)の断面写真では界面付近にバリアー膜が確認された。このバリアー膜は前述した薄膜 X 線回折分析を行った結果から、フッ化アルミニウムの層であると確認された。これ以外にも水酸化アルミニウムが微量含有している可能性も考えられる。

成膜プロセスとメカニズムに関する考察を Fig.11 に示した。なお、基材にアルミニウム材を用い、化成処理の特徴である基材形状について検討した結果、

板状だけでなく球状、メッシュ状など、複雑な形状の基材においても均一な成膜が可能であった。アルミニウムの前処理として界面活性剤で脱脂処理を行った後、水酸化ナトリウム浴でエッチング処理を行った。エッチングを行う理由としては、高い表面積が得られるだけでなく緻密で密着性の良い皮膜を作製する目的で行った。次に、処理浴としてはフッ化チタンアンモニウムと過酸化水素の混合浴を用いた。この処理浴の色は黄色であった。既に報告されているが、Ti(IV)に過剰の過酸化水素を加えると黄色のペルオキソチタン錯体が生成することが知られている^{9)~10)}。本法の処理浴においても同様に水溶液中で安定なペルオキソチタン錯体として生成していると考えられる。

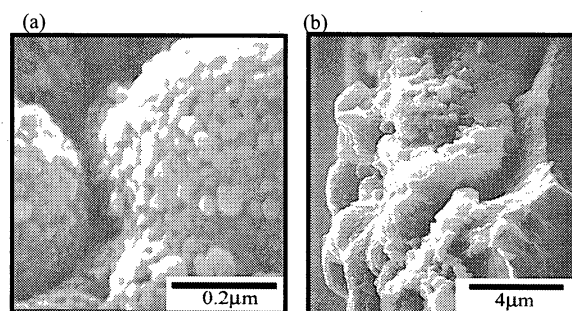


Fig.10 Scanning electron micrographs image:(a)surface:(b) cross section.

フッ化チタンアンモニウムと過酸化水素の混合浴中では Fig.11 の(1)式で示すように一部分のペルオキシチタンフッ化物の加水分解が進行していることが考えられる。また、浴中には高濃度のフッ素イオンおよびプロトンが存在し、溶液は酸性状態 (pH2.5) である。この浴にアルミニウムを浸漬すると、(2)式のように基材表面より水素が発生し、溶解反応が進行

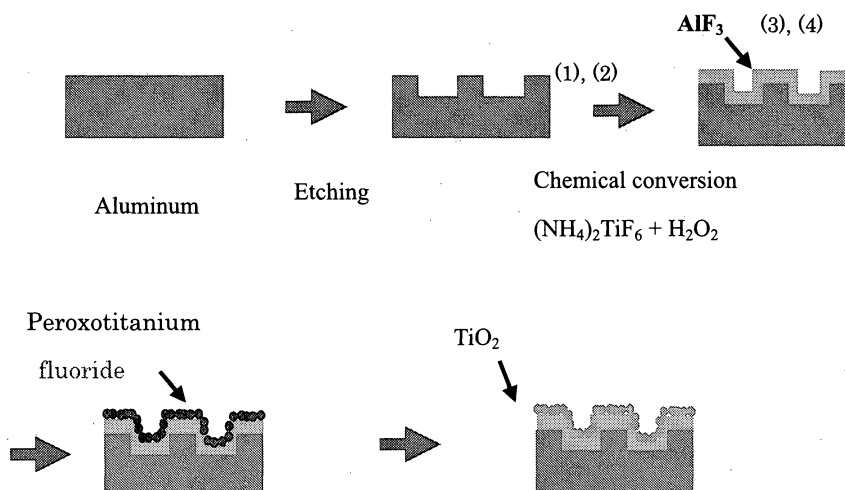
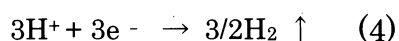
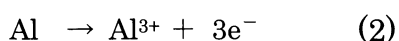
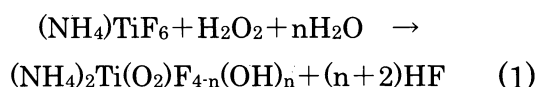


Fig.11 Forming process of the conversion coatings

した。反応初期にアルミニウムは溶液中に遊離しているフッ素イオンと反応し、アルミニウム界面上にフッ化アルミニウムが生成する [(3)式]。この反応に伴って供与される電子はプロトンと反応し、水素分子を生じ、界面の pH は上昇する [(4)式]。この反応終了後の浴全体の pH は 4.0 まで上昇した。

[反応式]



界面上の pH 上昇によりチタンペルオキシフッ化物の加水分解生成物が基材表面上に析出してくる。この加水分解により生じた(1)式の $(NH_4)_2Ti(O_2)F_{4-n}(OH)_n$ は 423~623 K で焼成することによりアナターゼ型酸化チタンとなる。 $(NH_4)_2Ti(O_2)F_{4-n}(OH)_n$ は 473K と比較的低温度においてもアナターゼ型酸化チタンに転移することがわかった。これは、ペルオキシ結合が熱的に不安定であるために、低温で容易に分解される事と、アンモニウム塩がフッ化アンモニウムとして揮散するために結晶化が起こり易くなったためと考えられる。

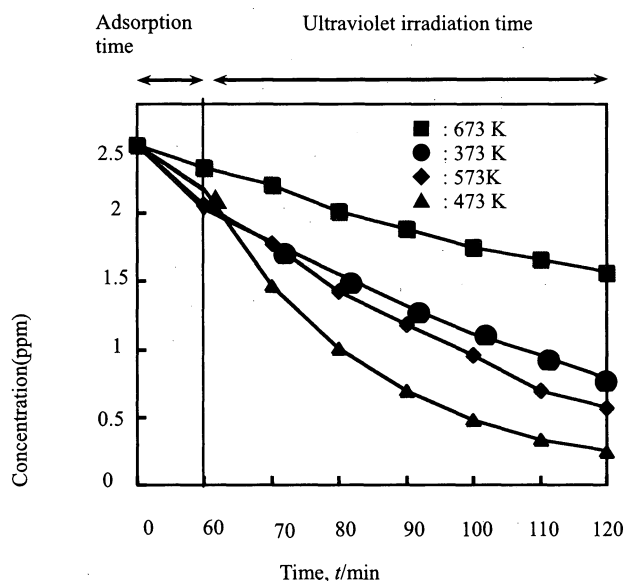


Fig.12 Photocatalytic activity of the conversion coatings

焼成において得られた TiO_2 皮膜を試験片として紫外光を照射し、マラカイトグリーン
の分解による吸光度変化を測定した結果を Fig.12 に示す。473 K で熱処理した皮膜が高い光
触媒能を有することが確認できた。673 K で処理した皮膜において、アナターゼ型の酸化チ
タンが生成しているにも関わらず、光触媒能は低かった。その原因としては、熱処理によ
り結晶化が促進することが考えられ、SEM の観察結果からも明らかなように結晶化ととも
に凝集が起こり、表面積が低下したことに起因すると考えられる。さらに、723 K で熱処理
した黄色皮膜（再黄色化）は、473 K で熱処理した皮膜よりも低い光触媒能を有するが、こ
の実験データは紫外光を照射した結果であり、可視光を照射することによって、より高い
光触媒活性が望める。この理由としては現在検討中ですが、窒素やフッ素が結晶内にドー
プしたことによる呈色と考えられ、皮膜が黄色であることから、紫外光だけでなく、青色
の可視光までも吸収し、光エネルギーを化学エネルギー（可視光応答型光触媒）に変換す
ることに基因すると考えられる。

【 TiO_2 成膜技術のまとめ】

以上の結果から、以下 3 項目についてまとめた。

- ①フッ化チタンアンモニウムと過酸化水素の混合浴中で室温にて化成処理することにより、
黄色の皮膜を作製することに成功した。生成した皮膜はペルオキシチタンフッ化物の加水
分解生成物と考えられた。
- ②この成膜法は室温でも化成処理が可能であり、また、アルミニウムを処理浴に浸漬し、
化学反応により皮膜を作製するという簡便な方法であることと、酸化チタン皮膜を生成す
る際に比較的低温で焼成が可能であることから、大幅なコストの削減、省エネおよび迅速
作製が期待できる。
- ③最後に、473 K で熱処理した白色皮膜において高い光触媒能が得られた。さらに、725 K
で熱処理した黄色皮膜（可視光応答型光触媒）においては、さらに高い光触媒能が期待で
きる。

6. 今後の展開

以上の結果より、開発した触媒をさまざまな物質および形状のものに固定化すること
により、フィルターなどのように利用することで用途の拡大を試みる。本研究では、陽極酸
化法や電気めっきなどのように多大な電気エネルギーを必要としない化成処理法を用いる
ことによって様々な形態のものに処理を施すことが可能である。さらに、酸化触媒能を有
する二酸化マンガンをカップリングさせることにより、より一層の活性を向上させると
ともに新規触媒の開発を試みる。研究成果を特許出願並びに研究論文として公表し、最終的
には製品化を目指す。