

アルミニウムアノード酸化膜のナノ制御と新規デバイスへの展開

報告者 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物質系工学専攻 D3 服部貴則
大学院総合理工学研究科東大阪モノづくり専攻 M1 岩井亮一

1. 背景

アルミニウムアノード酸化の浴組成には大別して酸性浴とアルカリ性浴とがあり、酸性浴で最も多用されている硫酸浴から得られる皮膜は、高い耐食性や耐摩耗性を示す。また、発色皮膜が得られるしゅう酸浴、めっきや塗装下地に利用されるりん酸浴、無孔質の緻密な薄膜を用いて、電解コンデンサの誘電体薄膜や半導体集積回路におけるアルミニウム導体の被覆などに利用されているほう酸浴、さらには硬質皮膜の作製に利用される硫酸-クロム酸浴などがその一例である。一方、アルカリ性浴では水酸化ナトリウム浴、過酸化水素添加浴、フッ化物添加アミンアルカリ性浴、水酸化バリウム浴などがあり、酸性浴に比べていずれの浴も高い耐アルカリ性を示すが、皮膜が軟質であるという特徴を示す。また、その幾何学的形状は、電解条件によって変化することが知られており、当研究室では、硫酸浴アノード酸化において、交直ハイブリッド電解法を用いることで直流電解アノード酸化では不可能であった 300 mm 以上の超厚膜の作製に成功している。

そこで本研究では、硫酸浴を用いたアルミニウムアノード酸化を交直ハイブリッド電解法で行い、得られた多孔質 Al アノード酸化皮膜中に二次電解法により反応性、持続性、安定性などに優れた TiO_2 を電析させ、優れた殺菌、脱臭作用を有する光触媒膜の作製を目的とした。

2. 目的

本研究は、アノード酸化多孔質アルミナ皮膜の孔径ならびに膜厚の制御方法の確立を目的とし、作製したアノード酸化皮膜に酸化チタンを固定化し、光触媒活性と孔径の関係を検討することを目的とする。さらには、孔径制御された皮膜内部に酸化チタンを導入し、ルテニウム色素などを吸着させることで色素増感型太陽電池の電子デバイスへ発展させることを最終目的とする。近年では、このアノード酸化皮膜をテンプレートとしたナノワイヤ、ナノチューブ、ナノセンサー等の研究が頻繁に行われており、孔径と膜厚を自在にコントロールすることによって、更なる用途の拡大が期待される。

3. 研究組織

共同研究企業、学外共同研究者

㈱昭和、 代表取締役 高安 輝樹

テイカ㈱、 取締役社長 竹内 千秋

4. 研究方法

4.3.1 前処理

純 Al 板(A1085 材 50×30×0.4mm)を 10%NaOH 水溶液に 5 分間浸漬させ脱脂・エッチングを行い、次に 10%HNO₃ 水溶液に 1 分間浸漬させ、スマット除去を行った。

4.3.2 各々のアノード酸化皮膜の作製

前処理を行った純 Al 板に、しゅう酸浴、マレイン酸、スルファニル酸中において、電流密度 1.0 A dm⁻² の条件で 60 分間アノード酸化を行った。このときの浴温度は 293 K 一定とし、対極には白金板を用いた。

4.3.3 交直ハイブリッド電解アノード酸化皮膜の作製

前処理を行った純 Al 板に、 $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を含んだ $1.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 浴 (以下 H₂SO₄ 浴とする) 中において、基底電流密度 1.0 A dm⁻²、振幅 1.0 A dm⁻² (0~2 A dm⁻²)、周波数 1~1000 Hz、波形を矩形波、正弦波および三角波の条件で 60 分間アノード酸化を行った。このときの浴温度は 293 K 一定とし、対極には白金板を用いた。

4.3.4 電解放射型走査電子顕微鏡(SEM)による表面観察

作製したアノード酸化皮膜の表面状態を観察するために皮膜表面の SEM 観察を行った。試験片には前処理として表面に白金・パラジウムを 10 nm 蒸着を行った。

4.3.5 紫外/可視吸収スペクトル分析(UV/vis)

作製したアノード酸化皮膜ならびに TiO₂/Al₂O₃ 皮膜の光の吸収帯を調べるために、紫外-可視光吸収スペクトル測定を行った。分光光度計に薄膜アタッチメントを装着し、波長 250-500 nm の領域で UV/vis 吸収スペクトル測定を行った。また、比較対象として、市販のアナターゼ型 TiO₂ とルチル型 TiO₂ の測定も行った。

4.3.6 粉末 X 線回折(XRD)

二次電解浴中に沈殿した化合物の粉末 XRD 測定を行い、その存在状態を調べた。測定試料を 723 K で熱処理し、 $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ の範囲で測定を行った。

4.3.7 超高分解能透過型電子顕微鏡観察(TEM)

交直ハイブリッド法を用いて作製した TiO₂/Al₂O₃ 皮膜中に存在する TiO₂ 粒子の電析状態を調べるために、皮膜断面の TEM 観察を行った。試験片は、エポキシ樹脂中に固定し、マイクロトームで超薄切片したものとした。

4.3.8 光触媒活性評価

作製した皮膜の光触媒活性は、メチレンブルー(MB)の脱色により評価した。

MB の脱色は、次のようにして行った。初期濃度 10 ppm の MB 水溶液 20 cm³ 中に面積 15 cm² の TiO₂/Al₂O₃ 膜を浸漬させ、暗所にて吸着させた後に上方よりブラックライト(0.30 mW cm⁻², λ ≤ 300 nm) を照射した。光照射後、30 分ごとに容器内の MB 溶液を採取し、ダブルビーム型分光光度計により測定波長 663 nm における吸光度を測定した。

5. 研究成果

5.1 電解放射型走査電子顕微鏡(SEM)による表面観察

作製したアノード酸化皮膜の表面状態を観察するために皮膜表面の SEM 観察を行った。試験片には前処理として表面に白金・パラジウムを 10 nm 蒸着を行った。これより、各種電解浴ならびに電解条件において、孔径が制御できた。

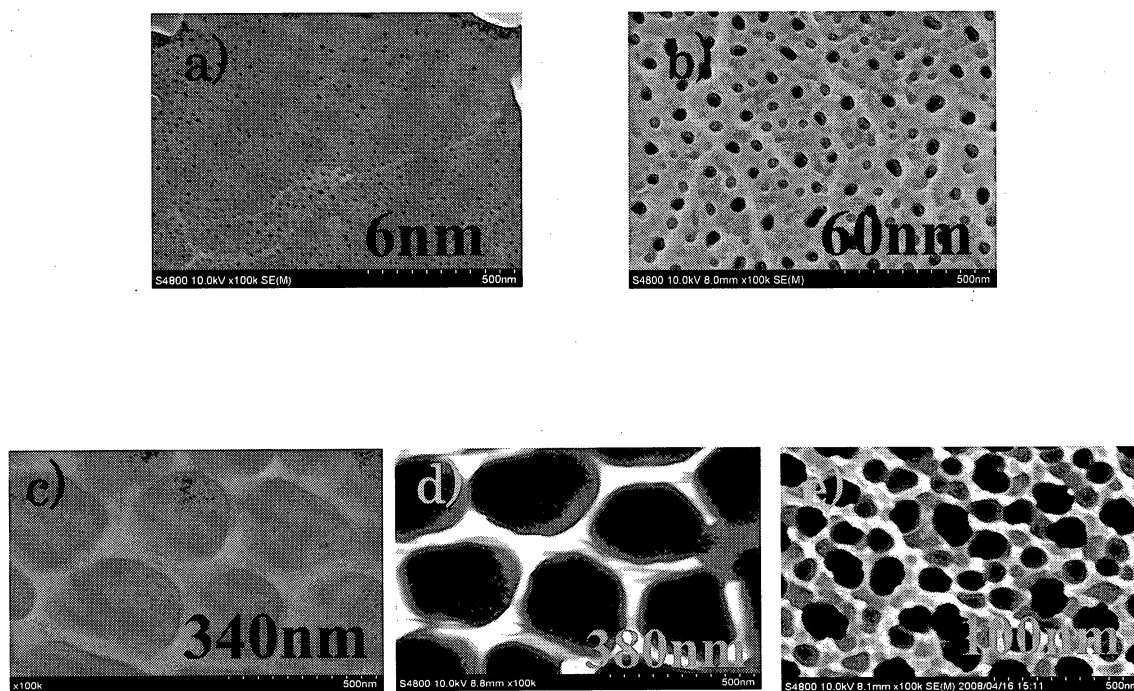


図 1 a)交直ハイブリッド電解 b)しゅう酸 c)スルファニル酸 d)マレイン酸 e)りん酸
各種電解浴における表面電子顕微鏡結果

5.2 UV/vis 吸収スペクトル分析結果

TiO₂/Al₂O₃ 皮膜の UV/vis 吸収スペクトル測定結果を示した。比較対象としてアノード酸化皮膜と市販の TiO₂ 粒子（アナターゼ型、平均粒径 150 nm）もあわせて測定した。TiO₂/Al₂O₃ 皮膜の吸収端は約 345 nm であり、アノード酸化皮膜には見られないものであった。これは、TiO₂ の電析によるものであると考えられるが、バルク TiO₂ と比較すると明らかにブルーシフトしていることがわかった。TiO₂ などの半導体は、その種類にもよるが、粒径 3~5 nm 以下になると量子サイズ効果に基づく吸収スペクトルのブルーシフトが起こることが知られており、この結果は、TiO₂ 粒子が孔径 15 nm 程度のアノード酸化皮膜中に電析することによって粒子の成長を抑制し、量子サイズ効果が発現できるほどの微粒子として存在していることを示唆している。しかし、理論計算による値と比較すると、シフト幅ははるかに大きかった。これは、TiO₂ が粉末状では考えられないほど高分散状態で存在しているためと考えられる。

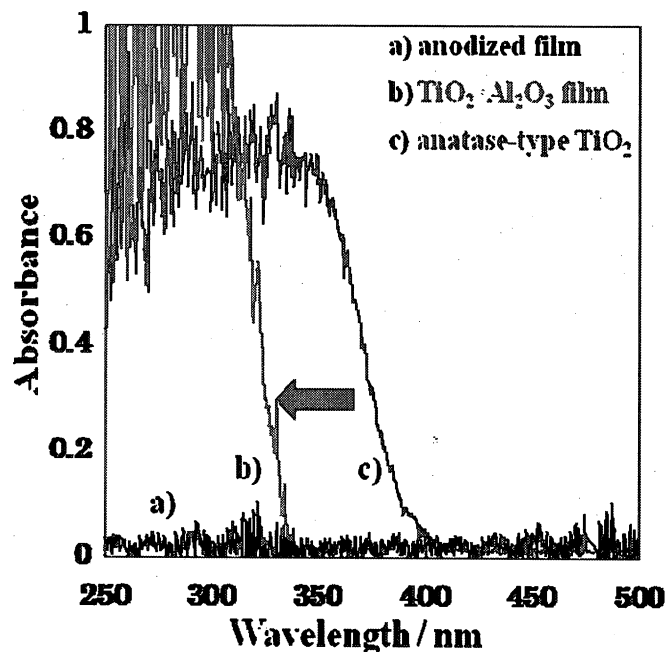


図 2 UV/vis 吸収スペクトル分析結果

5.3 粉末 X 線回折(XRD)

二次電解浴中に沈殿した化合物の粉末 XRD 測定を行い、その存在状態を調べた。測定試料を 723 K で熱処理し、 $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ の範囲で測定を行った。この結果より、細孔中に酸化チタンが電析していることが分かった。

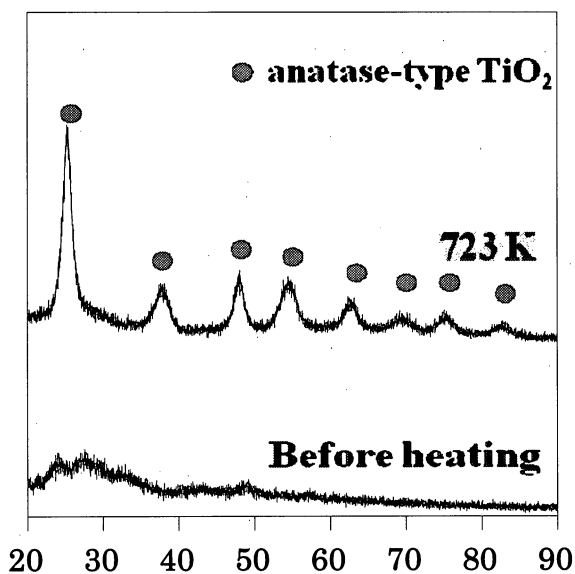


図 3 XRD 測定結果

5.4 超高分解能透過型電子顕微鏡観察(TEM)

TiO₂/Al₂O₃皮膜中に TiO₂皮膜断面および TiO₂粒子の電析状態を確認するために、TEMを用いて観察した結果を以下に示す。アノード酸化皮膜の細孔径は約 15 nm 程度で、Al基板から垂直に伸びている。孔内部の様子は二次電解を行っていない皮膜と比較すると明らかに異なっており、細孔中に TiO₂粒子が極めて高分散状態で電析していることがわかった。TiO₂粒子の粒径は、全体で平均すると約 3 nm 程度であったが、孔底に向かうほど大きくなっている。

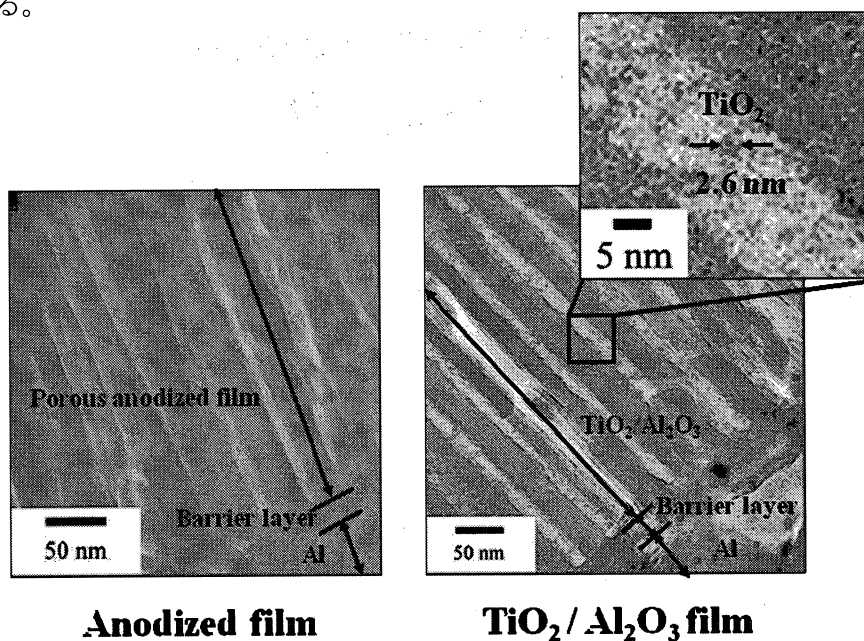


図 4 TEM 断面測定結果

5.5 光触媒活性評価

孔径の違い（硫酸皮膜 6nm、りん酸皮膜）による、メチレンブルーを用いた光触媒活性評価を行った。

硫酸浴で作製したチタン含有多孔質アルミナ皮膜の光触媒活性をメチレンブルーの還元により評価した結果を以下に示した。AC 6 V で電解した皮膜は、 TiO_2 が電析しなかったため、メチレンブルーの濃度はまったく減少しなかった。8 V、9 V で電解した皮膜は光触媒活性を発現し、特に 9 V で作製した皮膜が最も高い光触媒活性を示した。また、アノード酸化皮膜上にゾルゲル法で固定化した TiO_2 膜と比較して、高い活性を示した。これは、ゾルゲル法ではアノード酸化皮膜が全て覆われてしまい、孔が塞がってしまうため表面積が減少したと考えられる。しかし、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜は、孔が塞がれることなく大表面積を保っているため、触媒と基質との反応場が多く存在し、高い活性を示したと考えられる。また、量子サイズ効果によるバンドギャップの拡大にともなう酸化力の向上なども考えられる。

同様に、りん酸浴で作製したチタン含有多孔質アルミナ皮膜の光触媒活性をメチレンブルーの還元により評価した結果を以下に示した。AC 43V で電解した皮膜は、 TiO_2 が電析しなかったため、メチレンブルーの濃度はまったく減少しなかった。44 V、45 V で電解した皮膜は光触媒活性を発現し、特に 46 V で作製した皮膜が最も高い光触媒活性を示した。

以上より、孔径が小さくなるほど表面積があがり、触媒能が向上すると考えられる。

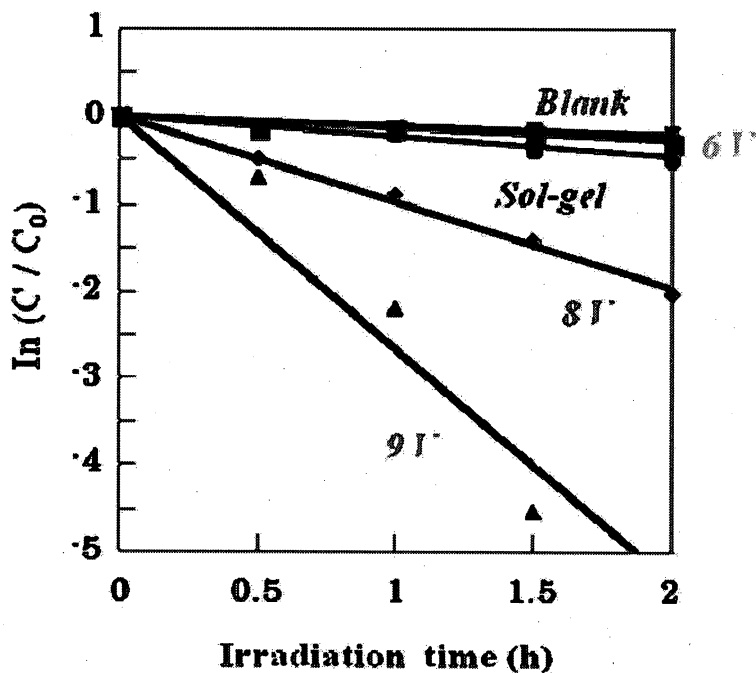


図5 硫酸皮膜における光触媒能測定結果

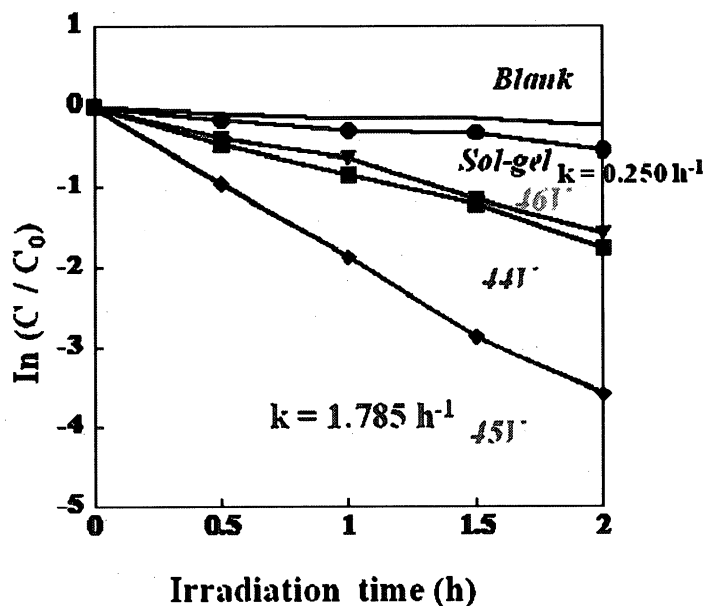


図 6 りん酸皮膜における光触媒能測定結果

Al アノード酸化皮膜中に TiO_2 を電析させ、作製した $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を評価した結果、以下のような結論が得られた。

- ① TiOSO_4 と $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 電解浴において、電気化学的手法を用いたアノード酸化皮膜中へのアナターゼ型 TiO_2 の固定化に成功した。
- ② TEM 観察結果より、硫酸皮膜細孔中に 3 nm 以下の TiO_2 微粒子が高分散状態で電析していることがわかった。
- ③ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜の UV-vis 吸収スペクトル測定結果より、バルク TiO_2 と比較すると、明らかにブルーシフトすることがわかった。これは、量子サイズ効果に基づくものと考えられる。
- ④ 作製した $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜は、液相系、気相系ともにゾルゲル膜と比較して高い光触媒活性を示し、特に孔直ハイブリッドで作製した皮膜の活性が最も高いことがわかった。これは孔径が小さくなるほど表面積が上昇し、触媒能が向上したと考えられる。

以上のことより、本研究で得られた $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜は、優れた光触媒活性を有する皮膜であり、その作製法も非常に簡便で、工業的にも極めて有用な手段といえる。

6. 今後の展開

上記の孔径制御された皮膜内部に酸化チタンを導入することによって、下図のような指向性を有する効率の良い電子移動媒体として活用し、ルテニウム色素などを吸着させることで色素増感型太陽電池の新規電子デバイスへの展開を計る。

