

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博士後期課程 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 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、電氣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。本研究では多孔質アノード酸化皮膜を基板とし、皮膜表面に多数存在する細孔中に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。本手法はアノード酸化皮膜細孔中に酸化チタン微粒子を固定化することによって表面積の低下を抑制することが可能である。また、電解浴の安定性に優れており、浴寿命が長いことから、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

【学内共同研究者】

理工学部応用化学科 講師 藤野隆由
大学院総合理工学研究科 博士後期課程 2 年 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 2 年 伊藤真一

【学外共同研究企業】

(株)ミレニウムゲートテクノロジー 代表取締役社長 武内 勇

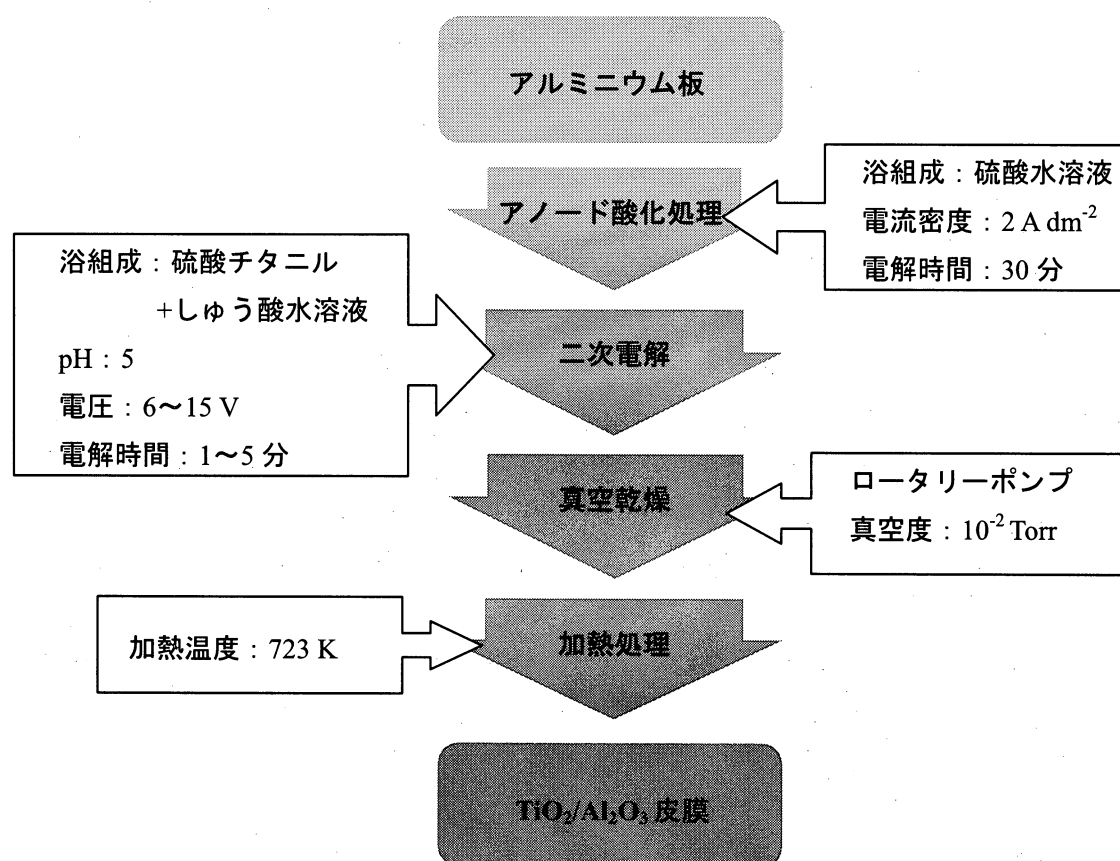
(株)アトライズヨドガワ 副参事 中川郁夫

(株)昭和 代表取締役社長 高安輝樹

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た。前処理として、脱脂ならびに表面積の増大を目的としたアルカリエッチング処理を行った後、アノード酸化皮膜を作製した。次に、得られたアノード酸化皮膜に、硫酸チタニルとシュウ酸を混合し、アンモニア水で pH を 5 に調製した溶液中で交流定電圧電解を行い、酸化チタンを固定化した。その後、作製した皮膜を真空デシケーターで真空乾燥し、加熱処理することにより、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を得た。

処理工程



5. 研究成果

電解溶液中に存在する Ti イオンの状態を電気伝導度測定によって検証した。添加剤をしゅう酸、試料溶液を $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸チタニルとした。その結果、 $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のしゅう酸を加えたところで変曲点が現れたことから、チタンとしゅう酸のモル比は 1 : 1 であると考えられるため、溶液中においては、次のような反応が考えられる

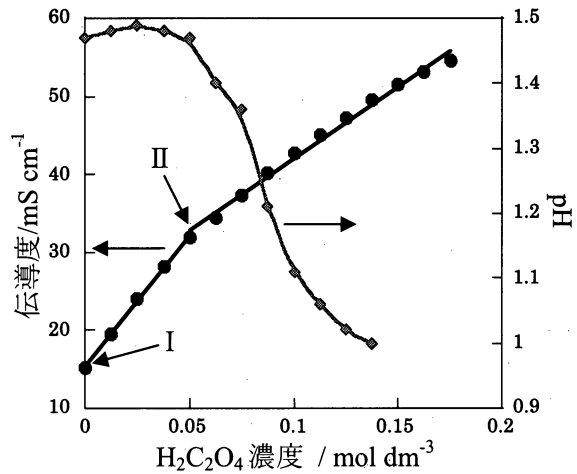
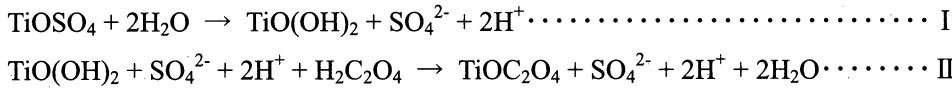


Fig.1 硫酸チタニル溶液にしゅう酸を添加したときの伝導度および pH 変化



さらに、pH 変化を追跡したところ、変曲点以前は pH にほとんど変化が見られないが、変曲点以降から低下し始めた。したがって、 H^+ 濃度に変化はないと推測でき、この反応式には特に矛盾が見られない。

硫酸チタニルとしゅう酸の混合溶液にアンモニア水を添加し、pH ごとの電気伝導度測定を行った結果を Fig.2 に示す。溶液の pH が上昇するにしたがって、伝導度が低下し、pH が約 3 で最も低くなった。ここで最も伝導度が大きい H^+ が全て消費されたと考えられるが、溶液は依然弱酸性である。これは、 NH_4^+ が大量に存在するためである。pH が 3~6 付近の範囲においては、アンモニア水を加えることによってしゅう酸が電離し、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ となって TiOC_2O_4 に配位することで $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 錯イオンが生成すると考えられる。

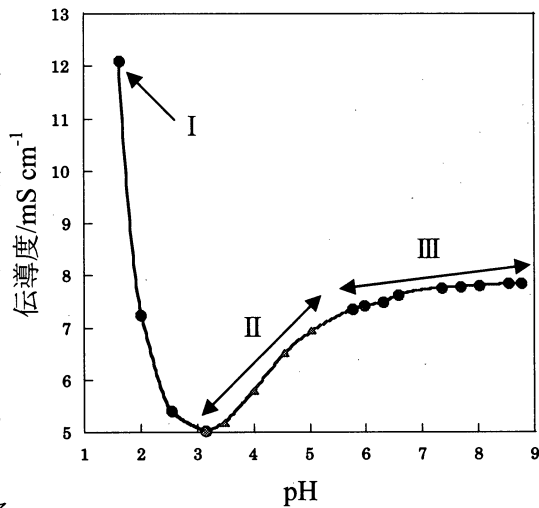
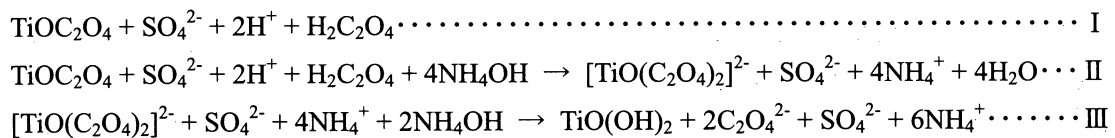


Fig.2 電解溶液の pH 変化における伝導度曲線



酸化チタンを電析させたときの電流密度の測定を行った結果を Fig.3 に示す。電解時の電圧を 6-15 V とし、電解 5 分後の電流をプロットした。その結果、8 V 以上で電解したとき、酸化チタンが電析したと見られる白色の皮膜が得られたが、10 V 以上になると電流密度が急激に上昇し、皮膜が剥離する現象が確認された。また、6 V で電解した皮膜は、皮膜の外見に変化が見られなかったため、酸化チタンはほとんど電析していないと考えられる。したがって、8~9 V で電解した

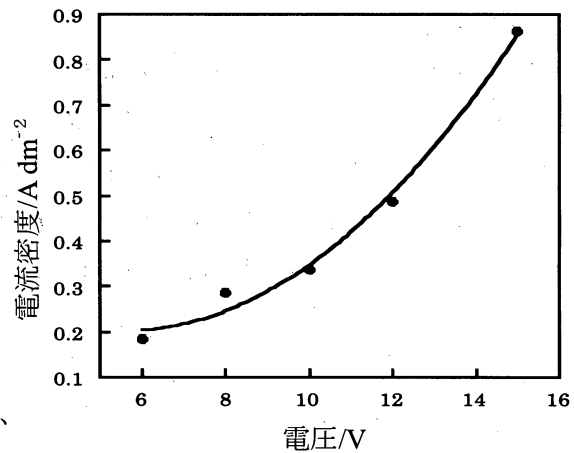


Fig.3 二次電解時の電流電圧曲線

ときに最も良い結果が得られると結論付けられた。しかしながら、バリア層を突破するために必要な電圧は、アノード酸化皮膜の浴条件や電解条件に大きく左右されるので、最適な電圧はアノード酸化皮膜の種類によって変化すると考えられる。また、電解浴の使用回数を重ねても pH にほとんど変化がなく、浴寿命にも問題はないと考えられる。

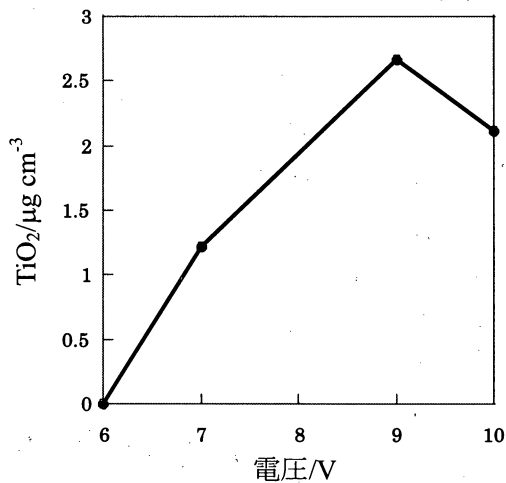


Fig.4 電解時の電圧と酸化チタン量の関係

電圧を 9 V に固定し、電解時間を変化させて酸化チタン電析量を測定した。その結果、5 分のとき最も酸化チタン量が多く、5 分を超えると減少した。

TiO₂/Al₂O₃ を剥離・粉砕し、TG-DTA を用いて測定した。比較対象として非晶質の酸化チタンとアノード酸化皮膜を用い、それぞれの DTA ピークを A、B、C、D、E で表した。非晶質酸化チタンは、電解浴を

電圧を変化させた際の酸化チタン電析量を測定した。電解時間を 5 分として電圧を 6~15 V に変化させたとき、9 V までは電圧に比例して酸化チタン量が増加する傾向が見られた。しかし 10 V を超えると酸化チタン量が減少することがわかった。これは、皮膜の剥離や、電解により熱が発生し、酸化チタンが溶解したことが考えられる。

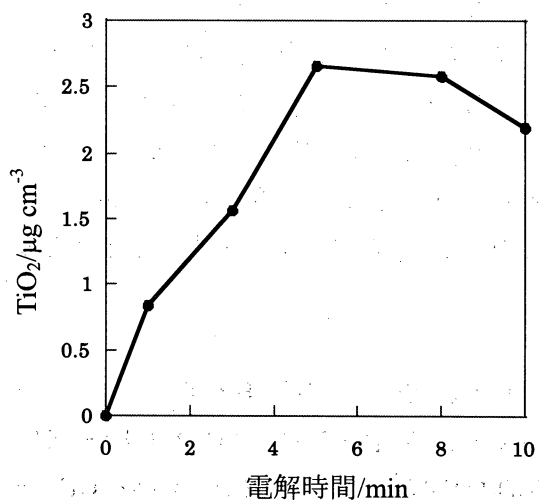


Fig.5 電解時間と酸化チタン量の関係

アンモニア水で加水分解して合成した。その結果、ピーク A はすべての試料について約 380 K で確認された。これは、皮膜や酸化チタン表面の吸着水であると考えられる。しかし、ピーク B と C は、アノード酸化皮膜には確認できず、非晶質酸化チタンと $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ にも確認された。まず、約 580 K に現れたピーク B は、吸熱反応であったため、水と水が脱離したと考えられる。次に、約 600 K に現れたピーク C は、発熱を示すピークであった。したがって、これは非晶質からアナターゼ型に結晶転移した際のものであると考えられる。ピーク D および E は、アノード酸化皮膜と $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のみに確認されたことから、アノード酸化皮膜にかかわる反応であると予想される。ピーク D は、非常にブロードな吸熱反応であり、極めてゆっくりと反応していることがわかる。一般に Al アノード酸化皮膜は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるとされているが、加熱処理をすることによって性質が変化し、 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ となる。よって、このピークは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化する過程における途中経過、すなわち $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化した際のものであると考えられる。約 1300 K で現れたピーク E は、アノード酸化皮膜中に含まれる水分がほぼ完全に脱離し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化したと考えられる。

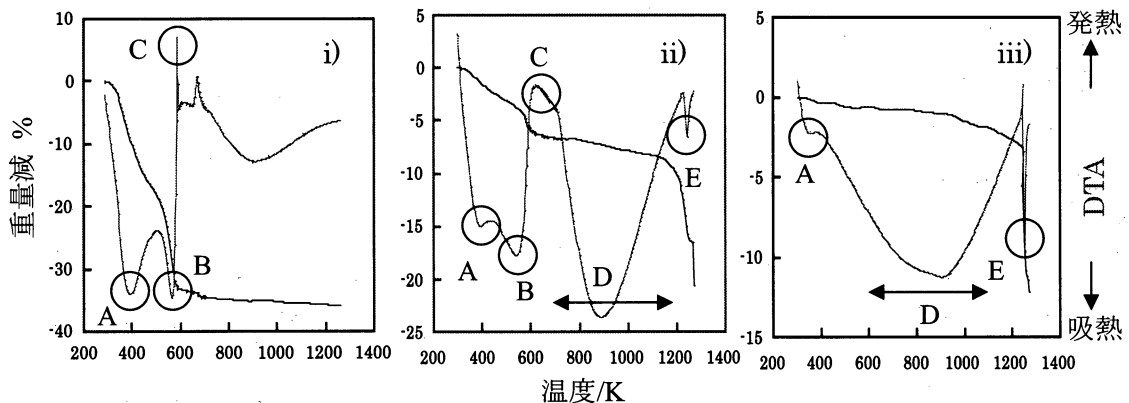
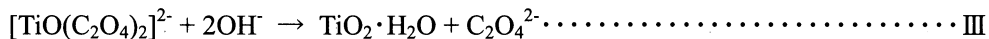
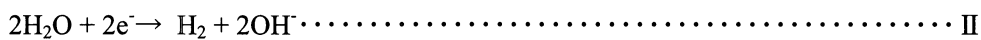
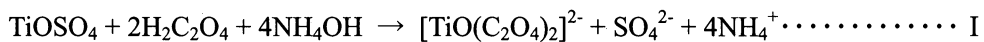


Fig.6 TG/DTA 曲線 i)酸化チタン(TiO_2) ii) $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iii)アノード酸化皮膜(Al_2O_3)

電析した酸化チタンの XRD パターンを示す。その結果、電析した生成物は非晶質であったが、加熱処理するとアナターゼ型酸化チタンのピークが現れた。

電析直後の生成物の存在状態を確認するため、XPS 測定を行った。Ti 2p スペクトルにおいて、485.5 eV と 464.2 eV のピークのみが確認された。これは酸化チタンを示すピークであり、比較として測定した酸化チタンとも一致した。O 1s スペクトルでは、酸化チタンを示す 529.9 eV のピークのほかに、アノード酸化皮膜を示すと思われる 531.8 eV のピークも現れた。

酸化チタンの電析は、従来の電解着色とは異なり加水分解によって起こると予想される。伝導度滴定とキャラクターゼーションの結果に基づいて、導き出した酸化チタン電析のメカニズムは次の通りである。



まず、式 I に示されるのは 3.1 で説明した通りであり、電解溶液についての式である。次に、A.C.8 V 以上の電圧を印加したとき、水の電気分解が起こる（式 II）。生成した OH⁻により界面の pH が 6 以上に上昇し、[TiO(C₂O₄)₂]²⁻の加水分解によって酸化チタンが生成すると考えられる（式 III）。

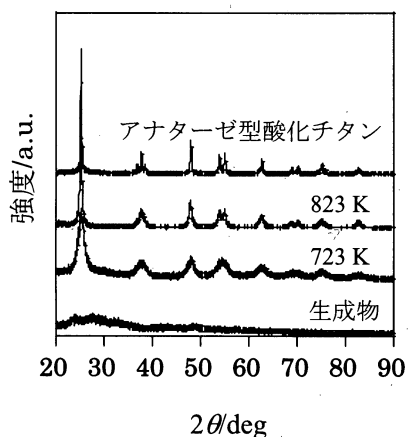


Fig.7 得られた生成物の X 線回折パターン

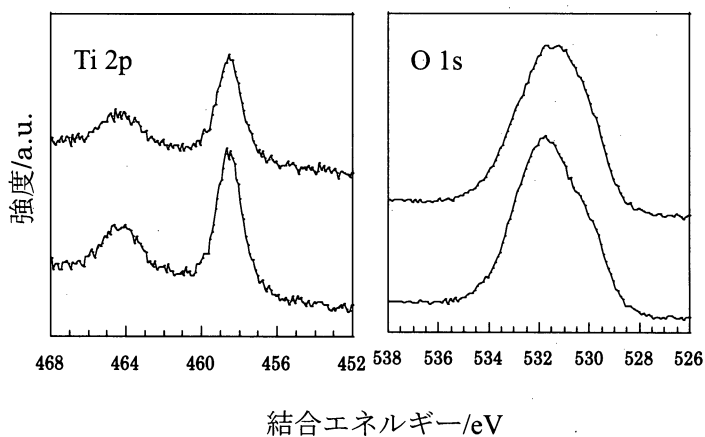


Fig.8 得られた生成物の X 線光電子スペクトル

723K で加熱処理をした TiO₂/Al₂O₃ の紫外・可視吸収スペクトルを測定した。比較対象として、酸化チタンが電析していないアノード酸化皮膜と粉末の酸化チタン（ルチル型およびアナターゼ型）も同時に測定した。TiO₂/Al₂O₃ の吸収スペクトルは、およそ 340 nm から確認され、アノード酸化皮膜に比べて明らかにレッドシフトしていることがわかった。これは、酸化チタンの電析によるものと推測される。しかし、アナターゼ型やルチル型の酸化チタンに比べるとブルーシフトしている。これは、孔径 10 nm 程度の細孔中で酸化チタンを合成することによって粒子の成長を抑制し、量子サイズ効果を発現したためと考えられる。

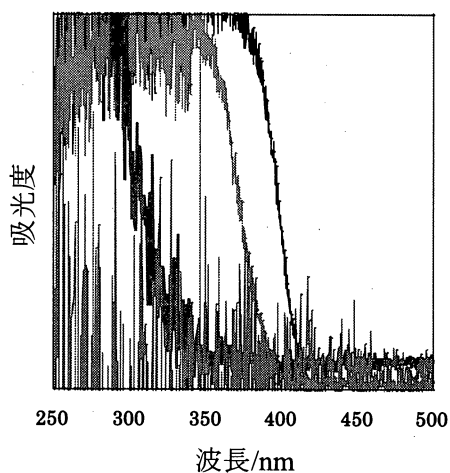


Fig.9 紫外・可視吸収スペクトル曲線
 — : 酸化チタン (アナターゼ型)
 - - : 酸化チタン (ルチル型)
 . . : TiO₂/Al₂O₃ - · - : アノード酸化皮膜

TiO₂/Al₂O₃ の光触媒活性は、メチレンブルー濃度の経時変化によって評価した。比較対象

として、アノード酸化皮膜上にゾルゲル法で固定化した酸化チタン膜を用い、メチレンブルーの初期濃度は 10 ppm とした。その結果、明らかなメチレンブルー濃度の減少が確認でき、8 V 以上で作製した皮膜の光触媒活性は、リファレンスを大きく上回る結果となった。これは、アノード酸化皮膜の細孔中で酸化チタンが合成されることにより、孔が塞がってしまうゾルゲル法に比べて表面積が有効に活用されたためと考えられる。また、量子サイズ効果などもその原因として考えられる。最も活性が高かったのは 9 V で電解したときで、約 90 分で完全にメチレンブルーが青色から無色に変化した。なお、6 V で電解した皮膜のメチレンブルー分解能はブランクとほぼ同じで、ほとんど活性が見られなかった。各皮膜のメチレンブルー分解速度を $k = \ln(C/C_0) \cdot t^{-1}$ の式で表し、比較すると、9 V で作製した $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、ゾルゲル法による酸化チタン膜に比べて約 12 倍の活性であった。このことから、本手法で作製した $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は非常に高い光触媒活性を有していると考えられる。

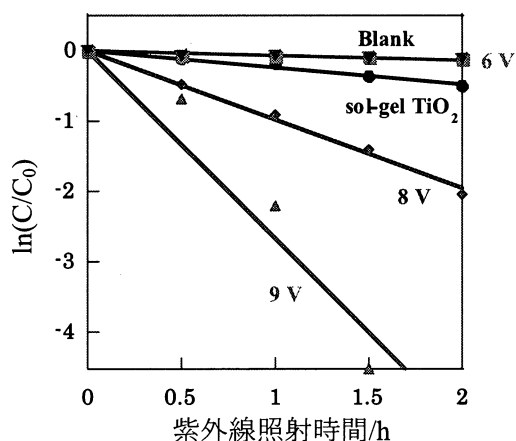


Fig.10 メチレンブルー濃度の経時変化

【酸化チタン固定化技術のまとめ】

以上の結果から、以下 3 項目についてまとめた。

- ①アルミニウムアノード酸化皮膜を基板として、硫酸チタニルとしゅう酸の混合溶液中で電解することにより、酸化チタン微粒子を密着性良く固定化することに成功した。
- ②この電解浴は、使用回数を重ねても pH にほとんど変化がなく、加水分解による酸化チタンの沈降が起こらないことから、浴寿命も非常に長いと考えられる。
- ③最後に、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜は高い光触媒能を有していることがわかった。特に 9 V で電解して得られた皮膜は、90 分で 10 ppm のメチレンブルーを完全に分解した。アノード酸化皮膜上にゾルゲル法で固定化した酸化チタン膜に比べると、約 12 倍の光触媒活性であった。

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、フィルターや建材等に利用することで用途の拡大を試みる。本手法では、基板に酸化チタンを密着性良く固定化させることが可能である。また、異種金属との共析などにより、さらなる活性の向上を試みる。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。