水熱法を利用したアルミニウム板上への 複合 TiO_2 -ベーマイト皮膜の作製

藤野 隆由*・下門 正貴*・野口 駿雄*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 52, No. 10 (2002), pp. 442-447

Formation of the TiO_2 -boehmite composite film on aluminum plates by the hydrothermal method

Takayoshi FUJINO*, Masataka SHIMOKADO* and Hayao NOGUCHI*

In recent years, investigations of techniques for fabricating films having various functions have been actively conducted, and investigation taking in the powder which has function inside film attracts attention. In this study, we investigate the functionalization of aluminum plates. We attempted to fix titanium oxide (anatase-type) powder in crystalline boehmite film by the hydrothermal method. By the hydrothermal treatment for 30 minutes at 200°C , a $10\ \mu\text{m}$ thick TiO_2 -boehmite composite film was formed on an aluminum plate. The composite film had superior adhesivity, hardness, and anticorrosive and photocatalytic activities. In particular, the TiO_2 -boehmite composite film showed higher photocatalytic activity than other crystalline boehmite films and SOL-GEL thin films. Furthermore the addition of aluminum nitrate increased the crystalline boehmite film thickness by three fold. Anatase-type TiO_2 and $\text{AlO}(\text{OH})$ in the composite film were identified by XRD, and the surface of the film was observed to have globular [macroinstruction] and fibrous structures [microcosm] by SEM. In conclusion, the hydrothermal method was useful for improving the function of the aluminum plate: as well as for increasing film thickness and photocatalytic activity by the addition of aluminum nitrate.

(Received January 28, 2002)

Keywords: aluminum, boehmite film, composite film, anatase type, photocatalyst, hydrothermal method

1. 緒 言

近年、建材等の材料となる基盤上に SOL-GEL 法や溶射法、気相凝縮法等の方法により薄膜を形成することで基盤本来の機能である安定性、硬さなどの機械的特性を向上させたり、本来保持していない磁性や光触媒活性、強誘電性等の機能性を付加させたりする研究が盛んに行われている^{1)~7)}。中でも光触媒活性を有する基盤は、殺菌・防菌作用があり、汚れ分解作用や悪臭分解作用などがあることでも知られており、その用途も多様で様々な分野での利用が期待されている^{8)~11)}。しかし、より高い光触媒活性を示す物質は薄膜としてではなく粉体として得られることがほとんどであり^{12)~15)}、これをさらに広い分野で利用するためには、これらの機能性を有する粉体を成膜化あるいは固定化する必要がある。本研究では、基盤としてアルミニウム板を用い、水熱加圧法を利用して光触媒材料として知られているアナターゼ型酸化チタン (AMT-100) の成膜化を試みた。

アルミニウムは軽量かつ安価な材料として知られており、その用途も様々である。また、アルミニウムは耐腐食性において難があるとされており、陽極酸化法や無電解法、水熱処理法により皮膜を形成し、耐食性を向上させている。本報で

は、水熱加圧処理法を用いることで、アルミニウム板上に厚い結晶性ベーマイト皮膜を形成させることができたので、この皮膜作製時にアナターゼ型酸化チタン粉体を分散させ、ベーマイト皮膜とは異なる機能を付加することを試みた。また、本実験では、得られた皮膜について、走査型電子顕微鏡や X 線回折装置等を用いて構造の解析を行い、その光触媒活性の評価を行い比較検討した。さらに、今回、対象としたアナターゼ型酸化チタンの光触媒能は、粉体自身の触媒能以外に粉体の比表面積と皮膜厚さの因子にも大きく左右されるので、厚膜化を目的として、アルミニウム板上への結晶性ベーマイト皮膜の作製において増膜作用が認められた添加剤の効果についても検討した。

2. 実験方法

2.1 結晶性ベーマイト皮膜作製法

試験片には純アルミニウム板 (A1085材, $25 \times 50 \times 0.4\ \text{mm}$) を用い、これを 50°C 一定に保った市販のノニオン系界面活性剤に 5 分間浸漬させ、水洗乾燥し、これを前処理とした。前処理後の試験片およびイオン交換水 50 ml をガラス内筒に入れ、これを簡易小型オートクレーブ (ポータブルリアクター TVS-1 型, 耐圧硝子工業製) に仕込み (Fig. 1), バンド

* 近畿大学理工学部応用化学科 (〒577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)。Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University (3-4-1 Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577-8502). E-mail: taka-f@apch.kindai.ac.jp

Fig. 1 Image of the portable reactor.

ヒータ（耐圧硝子工業㈱製）にて加熱加圧処理を施した。その後、室温（25℃）にて放冷し、常温まで冷却した後、取出した試験片をろ紙にて水分除去し、真空乾燥を行った。また、取出した試験片の皮膜厚さを渦電流式膜厚計（EL-30, ㈱サンコウ電子研究所製）にて測定し、硬さおよび耐食性をビッカース硬さ試験（JIS Z 2244）およびアルカリ滴下試験（JIS H 8681）により測定した。さらに、皮膜の組織、構造を走査型電子顕微鏡（S800, ㈱日立製作所製）を用いて観察し、皮膜成分をX線回折装置（RINT2000, 理学電気㈱製）を用いて同定した。走査型電子顕微鏡観察の前処理として皮膜表面に0.02 μm 程度のPt-Pd蒸着を行った。皮膜の薄膜X線回折条件は、管球CuK α 線、電圧50 V、電流120 mA、入射角1°とした。

2.2 複合TiO₂-ペーマイト皮膜作製法

複合ペーマイト皮膜は、前処理後のアルミニウム試験片とイオン交換水50 mlに、アナターゼ型酸化チタン（AMT-100）および回転子を共にガラス内筒に入れ、これを小型オートクレーブに仕込んだ。その際、小型オートクレーブをマグネットスターラ上に固定し、水熱加圧水中のアナターゼ型酸化チタン粉体を冷却が完了するまで十分に分散させた。加熱加圧、冷却および取出した試験片の後処理は、結晶性ペーマイト皮膜の作製時と同様の操作で行った。

得られた皮膜の硬さおよび耐食性をビッカース硬さ試験およびアルカリ滴下試験により測定し、テープ引き剥がし試験（JIS Z 1522）により密着性についても試験を行った。さらに皮膜の組織、構造を走査型電子顕微鏡にて観察し、薄膜X線回折により皮膜成分の解析を行った。

皮膜の光触媒活性は、マラカイトグリーンの分解速度を測定することにより簡易的に評価した。また、比較対象として前処理後の純アルミニウム板、結晶性ペーマイト皮膜およびSOL-GEL法（Table 1）により作製した酸化チタン薄膜についても光触媒活性評価を行った。マラカイトグリーン分解速度の測定法は、10×10 mmに切断した試験片を初期濃度2.5 ppmのマラカイトグリーン水溶液に1時間浸漬吸着させ、水銀灯を用いて紫外光を照射し、時間ごとのマラカイトグリーンの濃度変化を波長618 nmの吸光度を測定することにより算出した。詳細な試験条件についてはTable 2に示した。

また、皮膜作製後にガラス内筒に残留した粉体についても走査型電子顕微鏡観察および粉末X線回折を行うことで、

Table 1 Composition of SOL-GEL solution

Solvent	Methanol (mol/l)
EDTA	0.13
di-n-buthylamin	0.14
H ₂ O ₂	1.30
Titanium tetraisopropoxide	0.13

Table 2 Working condition on the decomposition rate of marachitegreen

Volume of malachitegreen	40 ml
Diameter of shale	ϕ 70 mm
Source of light	Mercury-vapor lamp AC 130 V, 400 W
Distance from light to test piece	0.7 m

組織、構造および組成を決定した。さらに、透過型電子顕微鏡（JEM-3010, 日本電子㈱製）を用いて、粉体の内部構造の観察も行った。

2.3 増膜剤添加法

増膜剤の添加量は、結晶性ペーマイト皮膜および複合TiO₂-ペーマイト皮膜の作製時に、イオン交換水50 mlに対して0.5 gを溶解させ、皮膜を作製した。用いた増膜剤は、結晶性ペーマイト皮膜の作製には硝酸アルミニウム、しょう酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムとし、複合TiO₂-ペーマイト皮膜の作製には硝酸アルミニウムのみとした。

これら得られた皮膜の厚さを渦電流式膜厚計にて測定し、組織、構造および皮膜成分を走査型電子顕微鏡観察および薄膜X線回折を行うことで決定した。さらに、硝酸アルミニウムを添加して作製した皮膜については、複合TiO₂-ペーマイト皮膜と同様の操作にて光触媒活性の評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 結晶性ペーマイト皮膜

Fig. 2に示したように得られた皮膜の厚さは、処理温度170℃までは1 μm 以下と非常に薄かったが、180℃から200℃の温度領域においては処理温度が高くなるにつれて皮膜厚さも増大する傾向が認められた。一方、処理時間については、処理温度に達してから時間の経過に伴い皮膜厚さが増大する傾向が認められたが、いずれの温度においても処理時間30分以降では皮膜厚さの増大は認められなかった。よって以後の実験での処理温度を200℃、処理時間を30分と決定し、皮膜厚さを10 μm 一定とした。

水熱加圧処理後の試験片表面には透明の皮膜が生成していた。この皮膜の薄膜X線回折結果および走査型電子顕微鏡写真をFig. 3に示した。X線回折の結果から、皮膜の主成分は結晶性のペーマイトであることがわかった。結晶性ペーマイトは酸およびアルカリに不溶であり、アルカリ滴下試験の結果からも30分経過後も皮膜の腐食溶解がまったく見られず、非常に優れた耐食性を有していることも確認できた。また、皮膜のビッカース硬さも約400 HV（膜厚；10 μm ）と

非常に硬質であることがわかった。次に、皮膜表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果、結晶性ペーマイト皮膜は、非常に表面積の大きい薄片状構造を有していることがわかった。この構造から結晶性ペーマイト皮膜は、高い吸着能を有することが考慮されるため、種々の化合物や粉体を成膜化する基板として有用であると考えられた。

3.2 複合 TiO_2 -ペーマイト皮膜

水熱加圧水中にアナターゼ型酸化チタン粉末を分散させて作製した皮膜は白色の半透明で、皮膜厚さは約 $10\ \mu\text{m}$ であった。また、アルカリ滴下試験およびビッカース硬さ試験の結果、酸化チタン粉体の添加により耐食性および硬さをほぼ低下させることなく、結晶性ペーマイト皮膜の物理的・化学的性質を維持できていることが確認できた。さらに、テープ引き剥がし試験の結果、皮膜および粉体の剥離もまったく認めら

れず、密着性も良好であることが確認できた。

この皮膜の薄膜 X 線回折結果および走査型電子顕微鏡写真を Fig. 4 に示した。X 線回折結果として、皮膜の主成分である結晶性ペーマイトのほかにアナターゼ型酸化チタンの存在を示すピークが確認できた。

次に、皮膜表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果、皮膜表面には、薄片状構造を有した粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ 程度の球状の粒子が多数存在していることが確認できた。また、その粒子の下には、酸化チタン粉体を分散させない場合と同様の薄片状構造を有した結晶性ペーマイト皮膜が存在していることも確認できた。皮膜作製後にガラス内筒内に残留した粉体を走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡により観察した結果 (Fig. 5)、残留物は皮膜表面に存在していたものと同様の薄片状構造を有した球状の粒子であることが確認できた。また、この粒子の粒径も $1.5\ \mu\text{m}$ 程度であり、皮膜表面に存在した粒子と同一のものであると推測できた。この粒子の内部構造を透過型電子顕微鏡を用いて観察した結果、この粒子内には、結晶性ペーマイトとは異なる粒子の存在が確認でき、粉末 X 線回折を行った結果 (Fig. 6)、薄片状の結晶性ペーマイト粒子内には、アナターゼ型酸化チタン粒子が含まれていることが確認できた。

これらの結果から本法で作製した複合 TiO_2 -ペーマイト皮膜は、Fig. 7 に示した過程で生成すると考えられる。結晶性ペーマイト皮膜はアルミニウム板表面のみに選択的に析出す

Fig. 2 The influence of hydrothermal treatment temperature and time on film thickness.

Fig. 3 X-ray diffraction pattern and scanning electron micrograph of the boehmite film.

Fig. 5 Scanning electron micrograph and transmission electron micrograph of residue in glass tube after hydrothermal treatment.

Fig. 4 X-ray diffraction pattern and scanning electron micrographs of the TiO_2 -boehmite composite film.

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of residue in glass tube after hydrothermal treatment.

Fig. 7 Formation mechanism of the TiO₂-boehmite composite film.

るわけではなく、TiO₂ 粉体分散溶液中でアルミニウム板に付着したTiO₂ 粉体を覆うように析出したため、密着性にも優れていると考えられる。

次に、本法におけるアルミニウム上への触媒活性発現の比較を目的として、アナターゼ型酸化チタンを含む複合ペーマイト皮膜の光触媒活性を評価するためマラカイトグリーンを分解速度を測定した結果をFig. 8に示した。得られた複合ペーマイト皮膜は、アルミニウム板、結晶性ペーマイト皮膜およびSOL-GEL法によりアルミニウム板上に酸化チタン薄膜(膜厚; 0.1 μm 以下)を形成したものと比べ、非常に優れた光触媒活性を有していることがわかった。これは、純アルミニウム板上に酸化チタン膜を施した導電材料上では、負電荷が対象試料に及ぼすアルミニウム板上を電荷が移動してしまい、酸化サイトおよび還元サイトは、それぞれアルミニウム板上で失活してしまうものと考えられる。そのためゾルゲル皮膜は石英ガラスなどの絶縁体上に作製されているが、0.1 μm 以上の厚い皮膜の作製は困難で、それ以上の膜厚では密着性が悪く、容易に剥離する。したがって、本法によって、結晶性ペーマイト皮膜中に高い光触媒活性を発現させるのに十分な量のアナターゼ型酸化チタンを含有させ、SOL-GEL法により作製した酸化チタン薄膜よりも、皮膜厚さおよび比表面積ともに向上したことによって、高活性化したものと考えられる。

3.3 増膜剤添加効果

結晶性ペーマイト皮膜の作製において水熱加圧水中に硝酸アルミニウム、しゅう酸アルミニウム、硫酸アルミニウムを

Fig. 8 Photocatalytic activity of the TiO₂-boehmite composite film.

Fig. 9 Scanning electron micrographs of the films by the addition of aluminum sulfate and aluminum oxalate.

Table 3 Effect of various salts for the film thickness

Salts	Film thickness (μm)
Non-addition	10
Aluminum sulfate	50
Aluminum oxalate	50
Aluminum nitrate	30

それぞれ添加して皮膜を作製した結果、3～5 倍の増膜効果が認められた (Table 3)。しかし、しゅう酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムを添加して作製した皮膜は、皮膜表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、Fig. 9 のように、薄片状構造とは異なる結晶構造を有しており、薄膜 X 線回折の結果からも皮膜の主成分が結晶性ペーマイトとは異なることがわかった。これらの要因から、しゅう酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムの添加により作製した皮膜は、硬さおよび耐食性が著しく低下していたため結晶性ペーマイト皮膜の作製には適さないことがわかった。ところが、硝酸アルミニウムを添加して作製した皮膜は約 3 倍の増膜効果が得られ、

しかも皮膜構造および皮膜主成分とも無添加の場合と変わらず、高い硬さ（ビッカース硬さ；約400 HV）および10%-硫酸および10%-水酸化ナトリウムに不溶であったため、増膜添加剤として最も優れていることがわかった。このような増膜効果の得られた要因の一つとしては、硝酸アルミニウムを添加することにより、硝酸イオンが皮膜形成において酸化反応を促進し、結晶性ペーマイト皮膜が生成する冷却時にペーマイトの析出に必要なアルミニウム酸イオンおよび活性酸素を供給すると考えられる。

このように結晶性ペーマイト皮膜の作製において、諸特性の低下を伴わない増膜効果の得られた硝酸アルミニウムを添加して、アナターゼ型酸化チタンを含む複合ペーマイト皮膜を作製した結果、硝酸アルミニウム無添加の場合と同様、白色の半透明皮膜が得られ、皮膜厚さにおいては結晶性ペーマイト皮膜の作製時と同様に約3倍の増膜効果が得られた。得られた皮膜の薄膜X線回折を行った結果（Fig. 10）、皮膜の主成分である結晶性ペーマイトとともにアナターゼ型酸化チタンの存在が確認できた。また、この皮膜表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果をFig. 11に示した。ただし、この写真は、硝酸アルミニウムの添加効果をより視覚的に観察しやすいように、硝酸アルミニウムの添加量を0.2 gと常法の半分以下にして作製した皮膜を観察したもので、実際には硝酸アルミニウムの添加量を0.5 gとすることで写真中Aの部分のような均一な表面の皮膜を得ることができる。皮膜表面には硝酸アルミニウムを添加せずに作製した複合ペーマイト皮膜上（Fig. 4）にも見られた薄片状構造を有する球状

Fig. 10 X-ray diffraction pattern of the TiO_2 -boehmite composite film by the addition of aluminum nitrate.

Fig. 11 Scanning electron micrographs of the TiO_2 -boehmite composite film by the addition of aluminum nitrate.

の粒子が、より多数確認できた。また、ICP 発光分光分析により、皮膜中のチタン濃度を測定した結果、硝酸アルミニウム無添加の場合に比べ、約3倍量にチタン濃度（ $16.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \rightarrow 56.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）が増加していることがわかった。したがって、皮膜はFig. 12に示したような過程で生成すると推測でき、このように複合ペーマイト皮膜は硝酸アルミニウムを添加しない場合に生成する図中Bの状態を経て、さらに皮膜上に付着したアナターゼ型 TiO_2 粉末を覆うようにペーマイトが析出することで増膜効果とともに皮膜中に含有される TiO_2 量も増大したと考えられる。

次に、硝酸アルミニウムを添加して作製した皮膜の光触媒活性の評価を、前述の操作と同様にマラカイトグリーンの分解速度を測定した結果（Fig. 13）、硝酸アルミニウムを添加して作製した複合 TiO_2 -ペーマイト皮膜は、無添加の場合に比べ、より一層光触媒活性が向上することがわかった。これは、増膜剤の添加により皮膜厚さおよび皮膜中の TiO_2 量が増大したためと考えられる。

4. 結 言

水熱加圧処理法により、水とアルミニウム板のみの反応で生成する結晶性ペーマイト皮膜の諸物性および構造、生成過程を機能性試験およびX線回折、走査型電子顕微鏡観察に

Fig. 12 Formation mechanism of the TiO_2 -boehmite composite film by the addition of aluminum nitrate.

Fig. 13 Photocatalytic activity of the TiO_2 -boehmite composite film by the addition of aluminum nitrate.

よって調査し、さらに、この皮膜上にアナターゼ型酸化チタン粉体を固定化し、その光触媒活性についても調べた。また、結晶性ペーマイト皮膜の作製において増膜効果の認められた硝酸アルミニウムの添加効果についても調べ、次の結論を得た。

(1) アルミニウム板を200°C, 30分間、純水中で水熱加圧処理することで、約10 μm の薄片状構造を有する結晶性ペーマイト皮膜が得られた。また、この厚い皮膜は密着性、硬さ、耐食性において非常に優れており、アルミニウムの表面処理としても優れた皮膜であった。

(2) 独特の生成過程を持つ結晶性ペーマイト皮膜は、微細な酸化物粉体を成膜、固定化する基盤として有用であり、水熱加圧水中に TiO_2 粉体を分散させることで、皮膜中あるいは皮膜上に容易に固定化することができた。

(3) 光触媒能を有するアナターゼ型 TiO_2 粉体を用いることで、光触媒活性を失活しない複合 TiO_2 -ペーマイト皮膜を得ることができた。

(4) 増膜剤として硝酸アルミニウムを添加することで、硬さ、耐食性などの特性を低下させることなく、結晶性ペーマイト皮膜を約3倍に厚膜化することができ、これは複合 TiO_2 -ペーマイト皮膜の作製時にも同様の増膜効果を示し、顕著な光触媒活性の向上も認められた。

これらの結果は、本法が水熱加圧中において、今後様々な機能性を有する粉体を成膜化あるいは固定化する方法として

有用であることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) 縄舟秀美, 石川俊輔, 水本省三, 清田 優: 表面技術, **52** (2001), 354.
- 2) S. Bandyopadhyay, G. K. Paul and S. K. Sen: Advanced Drug Delivery Reviews, **17** (2002), 37.
- 3) L. Weng and S. N. B. Hodgson: J. Non-Crystalline Solids, **297** (2002), 18.
- 4) H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn: J. the European Ceramic Society, **21** (2001), 687.
- 5) K. Kusakabe, K. Ichiki and S. Morooka: J. Membrane Science, **95** (1994), 171.
- 6) 佐藤光史: 現代化学, **8** (1999), 24.
- 7) 吉本哲夫: 表面技術, **50** (1999), 242.
- 8) 安保正一, 森実敏倫, 乾 智行, 加藤薫一, 野村英司, 埴田博史: 最新光触媒技術, エヌティーエス, (2000), 11.
- 9) 山口靖英: 表面技術, **50** (1999), 256.
- 10) 竹内浩士: 表面技術, **50** (1999), 260.
- 11) 石崎有義: 表面技術, **50** (1999), 251.
- 12) Z. S. Wang, C. H. Huang, Y. Y. Huang and B. W. Zhang: Solar Energy Materials and Solar Cells, **71** (2002), 261.
- 13) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama and H. Arakawa: Solar Energy Materials and Solar Cells, **70** (2001), 151.
- 14) R. N. Viswanath and A. Chandra: J. Physics and Chemistry of Solids, **62** (2001), 1991.
- 15) R. Fretwell and P. Douglas: J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **143** (2001), 229.