アルミニウム合金板上に形成させた TiO₂ 薄膜の
光触媒活性に対する陽極酸化皮膜の影響川畑 常眞*・林 洋彰**・松田 健二*・蓮覚寺聖一*
品川 昭弘***・川端 清****・池野 進*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 8 (2004), pp. 313-317

The effect of anodic oxide film on photo catalysis of TiO₂ thin film formed
on aluminum alloy sheetsTokimasa KAWABATA*, Hiroaki HAYASHI**, Kenji MATSUDA*, Seiichi RENGAKUJI*
Akihiro SHINAGAWA***, Kiyoshi KAWABATA**** and Susumu IKENO*

The photocatalytic activity of TiO₂ thin film formed on 5083 aluminum alloy (TiO₂/5083) sheets by using the advanced sol-gel method, and the effect of anodic oxide film between TiO₂ thin film and 5083 alloy sheets were investigated by evolution of photocatalytic activity, X-ray diffraction (XRD) technique, transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic activity of TiO₂/5083 sheet was low and MgO was detected by XRD and TEM. The photocatalytic activity of TiO₂/5083 sheet with anodic oxide was improved and was higher than that of TiO₂/5083 sheet without anodic oxide film. It was confirmed by XRD, SEM and high resolution TEM that MgO was not detected in the TiO₂ thin film with anodic oxide film between TiO₂ thin film and 5083 sheet. It has been considered that the sheet which has anodic oxide film between TiO₂ and 5083 sheet did not have MgO.

(Received August 25, 2003)

Keywords: photo catalysis, TiO₂, anodic oxide film, 5083 aluminum alloy

1. 緒 言

著者らは^{1),2)}, 高い光触媒活性を有する TiO₂ 薄膜を得る方法として, 従来のゾル-ゲル法を改良した新規な薄膜作製法を開発し, この方法をアドバンスト・ゾル-ゲル法と呼んでいる。この方法は, 疎水性溶媒と親水性溶媒をある比率で混ぜた溶媒中に金属アルコキシドを溶解し, 加水分解, 重縮合を制御したものを前駆体溶液として成膜し, 焼成する方法である。この方法でガラスおよびセラミックス基板に作製した TiO₂ 薄膜は良好な密着性を有し, 光触媒活性が従来の TiO₂ 薄膜や TiO₂ 粉末添加膜に比べて, 非常に優れていることを見出している³⁾。また, この方法において, 基板を 99.99% アルミニウム (以下純 Al と称す) としたものは, 特に高活性を示すこともわかっている⁴⁾。

しかし, 実用合金のうち, 5083 アルミニウム合金 (以下 5083 合金と称す。その他のアルミニウム合金に関しても, 同様とする) や 7075 合金を基板とした場合, 特に 5083 合金では高活性なものは得られなかった^{5)~7)}。この原因は, 主に,

薄膜中に合金成分の一部, 特に Mg が溶出するためと思われる。そこで, 本研究では, 活性の低かった 5083 合金を陽極酸化し, 中間層として陽極酸化皮膜を形成させ, この皮膜上にアドバンスト・ゾル-ゲル法を適用して TiO₂ を成膜し, このものの光触媒活性を調べた。

2. 実験方法

2.1 基板の調整および陽極酸化皮膜の形成条件

基板は市販の 5083 合金 (大きさ 1.5×30×40 mm, 組成は Table 1 参照) を, H₂SO₄ 浴中で陽極酸化したものとした。陽極酸化条件は, H₂SO₄ 濃度 15 vol%, 浴温度 293 K, 電流密度 5 A・m⁻² で対極はアルミニウムである。なお, 封孔処理

Table 1 Chemical composition of 5083 aluminum alloy (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
0.099	0.233	0.028	0.624	4.400	0.086	0.011	0.028	—	bal.

* 富山大学工学部物質生命システム工学科 (〒930-8555 富山県富山市五福 3190)。Department of System Engineering for Material and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University (3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555).

** 富山大学大学院理工学研究科 (富山市) [現在: 日本高周波鋼業(株) (富山市)]。Graduate School of Science and Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University (Toyama-shi, Toyama) [Present: NIPPON KOSHUHA STEEL CO., LTD. (Toyama-shi, Toyama)].

*** 日本カーリット(株) (渋川市)。Japan Carlit Co., Ltd. (Shibukawa-shi, Gunma).

**** 新日軽(株) (高岡市)。SHIN NIKKEI COMPANY, LTD (Takaoka-shi, Toyama).

Fig. 1 Change of absorbance in the TiO_2 thin film on 5083 aluminum alloy sheets formed anodic oxide film. The thickness of anodic oxide films are (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 11 and (e) $18\mu\text{m}$. Sintering conditions are 623 K (◆), 673 K (●), 723 K (▲) and 773 K (■) for 3.6 ks.

は行っていない。

2.2 酸化チタン前駆体溶液の調整

TiO_2 成膜のための前駆体溶液としては、チタン(IV) n-ブトキシド・モノマー 34ml をベンゼン 166ml に溶解させ、8時間の還流を行った後、加水分解を促進させるためにn-ブタノールに5%の水を溶解させた含水ブタノールを加え、再び8時間の還流を行った後、濃縮し、ベンゼンで希釈して、チタン濃度を $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に調整したものを用いた。

2.3 酸化チタン薄膜の形成

成膜は、この前駆体溶液中に基板を浸漬して、0.6ks 溶液中で保持した後、ディップコーティング法⁸⁾で行った。このときの引き上げ速度は $0.165\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ である。最後に、この成膜試料を大気中、温度を 623~773 K の範囲で変化させて焼成した。

2.4 光触媒活性の評価方法

作製した試料の光触媒活性評価は、作製試料を $1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ のメチレンブルー水溶液に 1.8ks 浸漬後、約 323 K で大気炉中にて乾燥あるいは焼成したものに対して、紫外線を照射して行った。使用した装置は、光触媒評価チェッカー PCC-1 である。このときの紫外線強度は約 1mW である。この評価方法は、「光触媒機能膜の活性度評価試験器の試作⁹⁾」および「防汚活性用光触媒チェッカーによる測定例¹⁰⁾」によるもので、紫外線照射による、メチレンブルーの分解を吸光度変化(以後 ΔABS と称する)で評価する方法である。

2.5 薄膜の観察および分析

得られた薄膜のキャラクタリゼーションは薄膜 X 線回折測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡

(TEM) 観察などにより行った。

3. 実験結果および考察

3.1 光触媒活性の評価

光触媒活性の評価結果を Fig. 1(a)~(e) に示す。(a) は 5083 合金基板に直接 TiO_2 薄膜を作製した試料の結果で (b)~(e) は TiO_2 薄膜と母材との間に陽極酸化皮膜を形成させた試料の結果である。陽極酸化皮膜の厚さは Fig. 1(b) では $1\mu\text{m}$, (c) では $5\mu\text{m}$, (d) では $11\mu\text{m}$ および (e) では $18\mu\text{m}$ である。なお、暗所ではいずれの試料においても、1.8ks 後、 ΔABS の変化は認められなかった。5083 合金基板上に直接 TiO_2 薄膜を塗布した試料では (Fig. 1(a)), 623 および 673 K のいずれの温度で焼成した試料においても、 ΔABS がほとんど変化しておらず、光触媒活性がほとんど認められない。陽極酸化皮膜を形成させた試料では (Fig. 1(b)~(e)), ΔABS が照射時間とともに明らかに減少しており、いずれの試料においても光触媒活性が発現しているのがわかる。また、 $1\mu\text{m}$ 厚さの陽極酸化皮膜を有する試料の結果では (Fig. 1(b)), 673 K で焼成した試料において、 ΔABS の変化が最も大きく、それより焼成温度が高くて低くても ΔABS の変化量が小さくなる傾向が見られる。この傾向は純 Al 基板に直接 TiO_2 薄膜を形成したときの結果と類似している⁴⁾。陽極酸化皮膜の厚さを $5\mu\text{m}$ とすると (Fig. 1(c)), 723 K で焼成した試料が最も ΔABS の低下が大きく、皮膜の厚さが $5\mu\text{m}$ よりも厚い $11\mu\text{m}$ (Fig. 1(d)) および $18\mu\text{m}$ (Fig. 1(e)) では、 $5\mu\text{m}$ のときよりも変化量が小さくなっている。このように、本実験の焼成条件下では、陽

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of TiO_2 thin films on 5083 aluminum alloy sheets sintered at (a) 623, (b) 673, (c) 723 and (d) 773 K for 3.6 ks.

極酸化皮膜の厚さが $11\ \mu\text{m}$ 以上になると光触媒活性が低下する傾向にあった。しかし、陽極酸化皮膜を形成させることにより 5083 合金基板上に形成した TiO_2 薄膜の光触媒活性が向上することがわかったので、陽極酸化皮膜の有無によってどのような変化が生じているのかを次に調べた。

3.2 陽極酸化皮膜を形成していない試料における金属酸化物薄膜の微細構造

Fig. 2 は 5083 合金基板上に直接 TiO_2 薄膜を形成させた試料の結晶性を薄膜 X 線回折装置によって調べた結果である。焼成温度を 623 K とした試料では (a) に見られるように、 $2\theta=25.3^\circ$ 付近に TiO_2 のアナターゼに相当するピーク (○印) が出現している。このピークは焼成温度が 673 K でも認められるが、ピーク強度は低下している (**Fig. 2(b)**)。さらに、723 K では、ピークはほとんど認められなくなり、773 K では消失している (**Fig. 2(c), (d)** 参照)。これに対して焼成温度が 673 K あたりから、 MgO に相当すると思われるピークが認められ始め、焼成温度の上昇とともに明瞭になっている。これは、5083 合金基板中の Mg が TiO_2 薄膜に拡散して、 MgO が生成したためと思われる。

Fig. 3 は、**Fig. 2(b)** の試料の断面 SEM 像と EDS による線分析の結果である。(a) の SEM 像における左側の暗く見える部分は 5083 合金基板であり、灰色の部分が TiO_2 薄膜と思われる部分である。(b) の EDS による線分析の結果から、(a) 中の破線内に相当する領域からは非常に高い Mg と O が検出されたのに比較して、Ti のピークは大変低かった。このことは、**Fig. 2(b)** の XRD 測定でアナターゼのピークが低かったことに一致する。**Fig. 2** と **Fig. 3** から合金成分の Mg が TiO_2 膜中に拡散し、 MgO の生成が示唆されたので、SEM 観察したものと同条件で作製した試料を 10% NaOH 水溶液中に浸して 5083 合金基板のみを溶解し、取出した TiO_2 薄膜を TEM 観察した結果を **Fig. 4** に示す。**Fig. 4(a)** に HRTEM 像を示すが、薄膜は約 10 nm 程度の非常に微細な結晶粒で構成され、その中に 0.243 nm 間隔の格子縞が見られる。この格子縞間隔の値は MgO の (111) 面間隔に一致した。**Fig. 4(b)** は制限視野回折図形であるが、 MgO として解析できる回折リングが観察された。図は省略したが、TEM 観察した薄膜から得た EDS プロファイルにおいては Ti はほとんど検出されなかった。

Fig. 3 EDS line analysis of interface between TiO_2 and 5083 aluminum alloy sheets sintered at 673 K for 3.6 ks: (a) SEM cross section image and (b) EDS line analysis.

Fig. 4 TEM image of thin film formed on 5083 aluminum alloy sheet sintered at 673 K for 3.6 ks: (a) HRTEM image and (b) electron diffraction pattern.

以上の結果から、合金基板中の Mg が焼成を行うことによって基板に塗布された膜に侵入して、膜中の酸素と反応することによって MgO が形成され、これが TiO_2 の光触媒活性を低下させる原因と考えられる。また、 MgO が形成することに付随して、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ のような低次の酸化チタンが形成し、膜中に存在していることも考えられるが¹¹⁾、今回の結果からはそれらに相当する明瞭な証拠は得られなかったため、存在するとしてもその影響は非常に低いと考えられた。この TEM 観察の結果は、**Fig. 2** の XRD 測定において、焼成温度が高くなると MgO のピークが強くなることから示唆される。

3.3 陽極酸化皮膜を形成した試料における金属酸化物薄膜の微細構造

Fig. 5 は 5083 合金基板と TiO_2 薄膜の間に $5\ \mu\text{m}$ 厚さの陽極酸化皮膜を介在させた試料の X 線測定の結果である。ここで特徴的なのは、いずれの焼成条件においても **Fig. 2(d)** で明瞭にみられた MgO のピークが一切みられないことである。

Fig. 5(a) では明瞭ではないが、焼成温度が 673 K 以上で

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of TiO_2 thin films on 5083 aluminum alloy sheets formed anodic oxide film (the thickness of $5\mu\text{m}$) sintered at (a) 623, (b) 673, (c) 723 and (d) 773 K for 3.6 ks.

Fig. 6 EDS analysis of interface between TiO_2 film and 5083 aluminum alloy sheet formed anodic oxide film (the thickness of $5\mu\text{m}$) sintered at 673 K for 3.6 ks: (a) SEM cross section image and (b) EDS line analysis.

は Fig. 5(b) から (d) に見られるごとく、明らかにアナターゼ構造の TiO_2 からのピークがみられ、そのピーク強度は焼成温度が高いほど強い傾向にある。このように、 TiO_2 のアナターゼに基づくピークが不明瞭に認められる温度領域から明瞭に認められる温度領域に至るまで光触媒活性が発現するという結果は、純アルミニウム基板に直接に TiO_2 薄膜を形成させたときの結果と類似している⁴⁾。

Fig. 6 は Fig. 5(b) の試料の断面の (a) SEM 像および (b) EDS による線分析の結果である。(b) からわかるように、陽極酸化皮膜表面部分に TiO_2 薄膜の存在が認められるが、その部分では Mg の濃度は非常に低くなっている。

Fig. 7 は Fig. 4 の試料と同様の操作によって TiO_2 薄膜のみを取出し、TEM 観察した結果である。(a) の TEM 明視野像からも Fig. 4(a) と同様に、10 nm 程度の微細な結晶粒が観察されている。写真中には TiO_2 のアナターゼ構造における (101) 面に相当する間隔の格子縞が観察されており、(b) の制限視野回折像でも、 TiO_2 のアナターゼ構造に相当する回折リングが観察された。したがって、陽極酸化皮膜を形成

Fig. 7 TEM image of thin film on 5083 aluminum alloy sheet formed anodic oxide film (the thickness $5\mu\text{m}$) sintered at 673 K for 3.6 ks: (a) HRTEM image and (b) electron diffraction pattern.

させることで TiO_2 膜中への Mg の拡散が抑制されることが考えられる。

3.4 形成した金属酸化物薄膜の生成エネルギーの検討

TiO_2 および MgO の生成エネルギー ΔG_T° を比較し、各金属の酸化されやすさを検討した。今回の焼成温度範囲 (623~773 K) において、Ti および Mg はそれぞれ次の酸化還元反応を起こすと考えられる¹²⁾。

ここで、(s) は固体、(g) は気体状態をそれぞれ示す。これらの反応から温度 $T[\text{K}]$ における標準生成自由エネルギー ΔG_T° は TiO_2 および MgO においてそれぞれ、

$$\text{TiO}_2 : \Delta G_T^\circ = -935100 + 173.8T \quad (3)$$

$$\text{MgO} : \Delta G_T^\circ = -1208000 - 24.6T \cdot \log T + 284T \quad (4)$$

で与えられる¹²⁾。これらの式から 623 と 773 K における ΔG_T° を算出すると、

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2 : \Delta G_{T=623\text{K}}^\circ &= -826823 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \Delta G_{T=773\text{K}}^\circ &= -800753 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{MgO} : \Delta G_{T=623\text{K}}^\circ &= -1073896 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \Delta G_{T=773\text{K}}^\circ &= -1043389 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

となる。いずれの温度においても TiO_2 と比較し MgO の方が ΔG° の負の絶対値が大きく、式 (1) よりも式 (2) の反応の起こる傾向が大きいのがわかる。すなわち、 TiO_2 よりも MgO の方が今回の焼成温度において、安定であることがわかる。

以上のことから、基板と TiO_2 薄膜との中間に陽極酸化皮膜を形成させることにより、基板中の Mg の TiO_2 薄膜中への侵入を防止することができ、これによって光触媒活性の低下を防止できるといえる。

ただし、Fig. 1(b)~(e) でわかるように、陽極酸化皮膜が厚い場合には ΔABS の減少割合が低下した原因については現段階では明確ではない。しかし、試料表面の SEM 観察において違いが見出された。**Fig. 8(a)** の陽極酸化皮膜が $1\mu\text{m}$ の厚さでは下地の 5083 合金表面の凹凸が観察されている。陽極酸化皮膜の厚みが 5, 11 および $18\mu\text{m}$ と増加するに従い、

Fig. 8 SEM images of TiO_2 thin film on 5083 aluminum alloy sheets formed anodic oxide film sintered at 673 K for 3.6 ks. The thickness of anodic oxide films are (a) 1, (b) 5, (c) 11 and (d) 18 μm .

(b), (c) および (d) に見られるように、次第に滑らかな表面となる傾向にあったが、11 および 18 μm になると (c) および (d) に示したようなクラックが試料全面にわたって観察された。このクラックは TiO_2 を塗布して焼成した後に確認されていることから、焼成時の加熱-冷却過程で TiO_2 、陽極酸化皮膜および 5083 合金の熱膨張率の違いによって生じたものと考えられ、このような試料表面の欠陥が TiO_2 膜の分布を不均一にしていることで、 ΔABS の減少割合が低下したのではないかと推察している。

4. 結 言

5083 合金基板に形成した TiO_2 の光触媒活性および陽極酸化皮膜の影響について調べた結果、以下のことがわかった。

(1) 5083 合金基板に直接 TiO_2 薄膜を形成した試料の光触媒活性は低かった。

(2) 5083 合金基板に陽極酸化皮膜を形成した試料の光触媒活性は、5083 合金基板に直接 TiO_2 薄膜を形成した試料と

比較し、明らかに向上した。

(3) X線回折、TEM 観察および SEM-EDS による元素分析の結果より 5083 合金板中のマグネシウムが TiO_2 薄膜に侵入して酸素と反応し、 MgO が形成され、光触媒活性が低下すると考えられた。これは MgO の標準生成自由エネルギーの値が TiO_2 のそれよりも低いことから裏付けられた。しかし、 TiO_2 薄膜を形成する前に 5083 合金基板表面に陽極酸化皮膜を形成させることによって、これを防止できることがわかった。

(4) 陽極酸化皮膜を形成した後に TiO_2 薄膜を作製した 5083 合金基板試料の光触媒活性は、陽極酸化皮膜の厚さおよび焼成条件に依存し、良好な光触媒活性を得るための適切な条件が存在した。

参 考 文 献

- 1) 蓮覚寺聖一, 袖澤真吾, 中村優子, 山田明文: 技術教育論文誌, **9** (2000), 29.
- 2) 蓮覚寺聖一, 中村優子, 川畑常真, 松田健二, 池野 進: 軽金属学会第 100 回春期大会講演概要 (2001), 81.
- 3) 蓮覚寺聖一, 中村優子: 軽金属, **52** (2002), 38.
- 4) S. Ikeno, T. Kawabata, H. Hayashi, K. Matsuda, S. Rengakuji, T. Suzuki, Y. Hatano and K. Tanaka: Materials Transactions, Vol. 43, No. 5 (2002), pp. 939.
- 5) 林 洋彰, 蓮覚寺聖一, 川畑常真, 松田健二, 田中克芳, 池野 進: 軽金属学会第 100 回春期大会講演概要 (2001), 83.
- 6) 川畑常真, 松田健二, 蓮覚寺聖一, 田中克芳, 林 洋彰, 池野 進: 軽金属学会第 100 回春期大会講演概要 (2001), 85.
- 7) 川畑常真, 林 洋彰, 松田健二, 蓮覚寺聖一, 品川昭弘, 田中克芳, 川端 清, 池野 進: 軽金属学会第 102 回春期大会講演概要 (2002), 167.
- 8) 橋本和仁, 藤嶋 昭: 酸化チタン光触媒のすべて, (株)シーエムシー (1999), 105.
- 9) 高崎洋一, 前園明一: 光機能材料研究会第 5 回光触媒シンポジウム予稿集 (1998), 148.
- 10) 高崎洋一, 石川淳一, 前園明一: 光機能材料研究会第 6 回光触媒シンポジウム予稿集 (1999), 170.
- 11) Tsukasa Torimoto, Robert J. Fox, and Marye Anne Fox: J. Electrochem. Soc., **143** (1996), 3712.
- 12) 金属物理化学, 日本金属学会 (1992), 64.