水熱法によるアルミニウム上への酸化触媒能を有する MnO_2 -ベーマイト複合皮膜の作製

藤野 隆由*・山口 真一**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 2 (2006), pp. 117-120

Formation of MnO_2 -boehmite composite film with oxidation catalytic activity on aluminum by hydrothermal method

Takayoshi FUJINO* and Shinichi YAMAGUCHI**

Aluminum has excellent workability and surface finishing, but it corrodes easily and has low hardness. In this study, a high corrosion resistance oxide film was prepared first by hydrothermal treatment on aluminum in the primary treatment. Subsequently, nano MnO_2 particles were immobilized on minute high corrosion resistance oxide film by hydrothermal treatment. Specifically aluminum was maintained for 30 minutes under 483 K (2.0 MPa) conditions in a 0.04 mol/l aluminum nitrate aqueous solution by hydrothermal treatment. Then, MnO_2 was immobilized by hydrothermal treatment for 30 minutes under 453-483 K (1.0-2.0 MPa) conditions in a potassium permanganate aqueous solution on the boehmite film. A thick boehmite film (20 μm) was prepared by adding aluminum nitrate formed globules in the primary treatment, and it possessed wide surface area. Nano MnO_2 particles (30 nm) were immobilized onto the boehmite film in a potassium permanganate aqueous solution by hydrothermal treatment in the secondary treatment. In this manner a MnO_2 -boehmite composite film with wide surface area and high oxidation activity was prepared successfully and for the first time.

(Received August 10, 2005 Accepted September 22, 2005)

Keywords: hydrothermal method, oxidation catalyst, manganese dioxide, boehmite, aluminum

1. 緒 言

アルミニウムは加工性および表面処理性に優れているが、軟質でアルミニウム中に異金属を含有させて種々の特徴を引き出しているため、局部的に電位差を生じるため、耐食性に劣る。そこで、硬度や耐食性を向上させるため、陽極酸化法^{1),2)}や化成処理法³⁾⁻⁷⁾、めっき処理法⁸⁾など、様々な表面処理に関する研究が数多く行われている。しかし、これらの方法により作製した皮膜は非晶質を主成分とすることが多く、酸・アルカリ性浴中や高温高圧下などの過酷な条件下では、高い耐食性を期待することができないが、水熱加圧処理を施すことで高硬度・高耐食性のベーマイト皮膜が生成されると報告されている⁹⁾。この方法により作製したベーマイト皮膜は花卉状の粒子が球状の形態で皮膜を形成しており、高い比表面積を有することから、本研究では二酸化マンガンを固定化させることにより、酸化触媒能を有する機能性皮膜の作製を検討した。酸化触媒能を有する二酸化マンガンは過酸化水素を著しく分解し、一定量の酸素を供給する働きがある。また、一般的にダイオキシンの脱塩素反応¹⁰⁾、一酸化炭素、塩素ガス、亜硫酸ガス、オゾンガス、その他の悪臭ガスなどの除去に使用されてきた。しかし、粉体であるため取扱いが困

難といった問題がある。成膜方法としては、一次処理で増膜効果のある硝酸アルミニウムを添加し、厚膜のベーマイト皮膜の作製を試みた。二次処理として過マンガン酸カリウムを添加し、水熱加圧処理を施し、一次処理皮膜上に二酸化マンガンを固定化することにより、機能性皮膜の作製を試みた。また、皮膜の組成、形状を解析するために薄膜 X 線回折装置、走査型電子顕微鏡などの種々の分析装置を用いて、ベーマイトおよび二酸化マンガンの分析を行った。

2. 実験方法

2.1 水熱加圧処理法による一次処理皮膜の作製

試験片には、純アルミニウム板 (1085 材 純度 99.85% 50×20×0.4 mm) を用い、前処理として、市販されている界面活性剤 (ノニオン系界面活性剤) を用い、浴温度 323 K、浸漬時間 5 分で脱脂処理を施した。

0.04 M 硝酸アルミニウムを添加した水 50 ml を、前処理後の試験片とともにガラス内筒に入れ、小型オートクレープに仕込んだ。バンドヒータを用いて加熱し、水熱温度を 483 K (2.0 MPa) に設定し、処理温度に達してからの保持時間を 30 分間一定とした。得られた試験片は、超音波洗浄を行った。また、皮膜の膜厚は、渦電流式膜厚計を用いて測定した。

* 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 & Technology, Kinki University (3-4-1 Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577-8502).

** 近畿大学理工学部応用化学科大学院生 (東大阪市)。Graduate Student, Kinki University (Higashiosaka-shi, Osaka).

2.2 触媒能を有する機能性皮膜作製

水熱加圧処理に用いる水 50ml に 0.01~0.1M 過マンガン酸カリウムを溶解させ、水熱加圧処理を施した試験片、および回転子とともにガラス内筒に入れ、小型オートクレーブに仕込み、水熱加圧処理を施した。水熱温度を 453~483K (1.0~2.0MPa) に設定し、処理温度に達してからの保持時間を 30 分一定とした。得られた試験片は、超音波洗浄を行った。

2.3 皮膜の評価

2.3.1 皮膜の表面観察および断面観察

皮膜の組織および構造の観察を行うために、皮膜の表面に厚さ 0.02 μm 程度の Pt-Pd 蒸着を行い、加速電圧を 15kV に設定し、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面および断面の観察を行った。

2.3.2 皮膜の構造解析

皮膜構造の解析を行うため、X 線回折装置に薄膜アタッチメントを装着し、皮膜の薄膜 X 線回折 (XRD) を行い、CuK α 線、40kV-80mA の測定条件下で構造解析を試みた。

MnO₂ ベーマイト皮膜のマンガンの存在形態を確認するために、X 線光電子表面分析装置 (ESCA) を用いて 8kV, 30mA の条件下で分析を行った。

2.3.3 二酸化マンガン含有量測定法

MnO₂ ベーマイト皮膜中の二酸化マンガンの含有量を測定することを目的とし、20×20mm に切断した試験片を濃塩酸に溶解し、ICP 発光分析装置にて、Mn 標準溶液を用いて作成した検量線から、単位面積当たりの MnO₂ 含有量を算出した。

2.3.4 触媒能評価

作製した皮膜の触媒能について過酸化水素水の分解反応による評価を行った。

<試験条件>

試験片：20×20mm, H₂O₂ 初期濃度：0.05M, 全容：200ml, 試験温度：297K

3. 実験結果および考察

3.1 水熱加圧処理皮膜

3.1.1 X 線回折結果

純アルミニウム板を水熱加圧処理することにより、白色の皮膜が得られた。作製した皮膜の XRD 結果を Fig. 1 に示した。この結果より、ベーマイトを主成分とする皮膜であることがわかった。また、その他の強度の低いピークは、水酸化アルミニウムとアルミニウム金属の特有のピークであった。

3.1.2 硝酸アルミニウムによる増膜効果

硝酸アルミニウムを添加して作製したベーマイト皮膜の膜厚変化を Fig. 2 に示した。添加量を増やしていくとともに膜厚も増大していく傾向が確認でき、厚さも均一な皮膜が得られた。これは、硝酸アルミニウムを添加することで水溶液中の硝酸根がアルミニウムを溶解させ、アルミニウムイオンが増加するためにベーマイト皮膜の膜厚が増加したものと考えられる。しかし、添加量を 0.04M 以上加えると膜厚が減少していく傾向がみられた。また、添加量が 0.05M 以上を超えると膜厚に不均一性が確認された。これはオートクレーブ内で硝酸イオンによって液性が酸性 (pH=3.8→pH=2.3) となりアルミニウム (Al³⁺) の溶出が著しくなることにより皮膜の生成が抑制されたためと考えられる。

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of prepared film by hydrothermal treatment.

Fig. 2 Relationships between film thickness and the amount of addition of aluminum nitrate by hydrothermal treatment.

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of prepared film.

3.2 触媒能を有する機能性皮膜の作製

3.2.1 MnO₂ ベーマイト皮膜の評価

水熱加圧処理によりベーマイト皮膜を作製したアルミニウム板を過マンガン酸カリウム水溶液で水熱加圧処理を施した皮膜の薄膜 X 線回折装置により構造解析を行った結果を Fig. 3 に示した。また、X 線光電子表面分析装置により状態分析を行った結果を Fig. 4 に示した。薄膜 X 線回折装置の結果より一部マンガナイト (MnO(OH)) が生成しているこ

Fig. 4 XP spectra of MnO_2 electron binding energy of the functional boehmite films.

Fig. 5 Relationships between amount of the addition of manganese oxides and containing quantity of Mn in MnO_2 -boehmite film.

とが確認できた。X線光電子表面分析装置により、二酸化マンガンが生成していることが確認できた。この結果より結晶質のマンガナイト、非晶質の二酸化マンガンを含む複合酸化 MnO_2 -ペーマイト皮膜であると考えられる。このマンガナイトが水素結合を形成し、二酸化マンガンとペーマイトのバインダとなり高い密着性が得られたものと考えられる。

3.2.2 MnO_2 -ペーマイト皮膜のマンガ含有量測定

二次処理においてペーマイト皮膜上に固定化させたマンガ含有量を測定した。Fig. 5 に添加した過マンガン酸カリウムの濃度変化によるマンガンの固定化量を示した。過マンガン酸カリウムの滴下量に比例してマンガンの含有量も増加していくことが確認できた。Fig. 6 に二次処理の温度変化（気圧変化）によるマンガンの含有量を測定した。温度を上げて作製するに伴い、マンガンの含有量も増加していることが確認できた。この結果より、処理温度を上げて作製するに伴い加水分解反応が促進されるとともに、基盤のアルミニウムの溶解が促進され、アルミニウムが溶解されることにより、過マンガン酸カリウムの還元が進行し、還元され固定化される二酸化マンガンの量が増加したのと考えられる。

3.2.3 MnO_2 -ペーマイト皮膜の表面観察および断面観察結果

MnO_2 -ペーマイト皮膜の表面観察を行った結果を Fig. 7 に示した。花卉状のペーマイト皮膜上にナノオーダの二酸化マ

Fig. 6 Relationships between amount of steam pressure and containing quantity of Mn in MnO_2 -boehmite film.

Fig. 7 Scanning electron micrographs of surface of the functional boehmite films.

Fig. 8 Scanning electron micrographs of cross-section of the functional boehmite films.

ンガン微粒子が固定化していることが確認できた。さらに、断面写真を Fig. 8 に示した。球状のペーマイト皮膜上に二酸化マンガンが固定化していることが確認できた。密着性が高く、比表面積が大きい機能性ペーマイト皮膜が得られたものと考えられる。

3.3 酸化触媒能の評価

得られた皮膜（ここで使用した皮膜は KMnO_4 を 0.02 mol 添加して作製した MnO_2 -ペーマイト皮膜である）の MnO_2 -ペー

Fig. 9 Relationships between concentration of H_2O_2 and dipping time of MnO_2 -boehmite film. $\blacktriangle$: MnO_2 by $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ $\bullet$: The prepared film $\blacksquare$: The prepared film (mesh).

Fig. 10 Forming process of the chemical conversion coatings.

マイト皮膜の過酸化水素分解触媒能を Fig. 9 に示した。二酸化マンガンが触媒となり、著しい酸素の発生が確認できた。初速度は 0.008 mol/h 、平均分解速度は 0.004 mol/h 、半減期は 367 分と算出された。硝酸マンガンのみにより作製した皮膜¹¹⁾に比べ、高い触媒活性が確認できた。これは水熱加圧処理により作製した皮膜はナノオーダの微粒子の生成が確認でき、表面積が大きいことにより高い触媒活性が得られたものと考えられる。また、基盤の形状をメッシュ状にすると更に高い触媒活性が得られた。これは基盤のメッシュを基質が通過することにより、効率よく分解反応が起こったためと考えられる。また、基板であるアルミニウムは加工性に優れているためにハニカム構造など様々な形状にすることで触媒活性の向上が期待できる。

3.4 機能性皮膜の成膜プロセス

作製した皮膜の成膜プロセスを Fig. 10 に示した。水熱加圧処理では、アルミニウムと水とのみの反応であり、加熱することでアルミニウムが溶解し、水熱温度を下げることでベーマイトとして析出してくるものと考えられる。

二次処理においての反応は過マンガン酸カリウムと水との反応で過マンガン酸カリウムが還元され、二酸化マンガンと

Table 1 Testing conditions of the catalytic activity by decomposition of H_2O_2

Testing plate (mm^2)	20×20
Concentration of H_2O_2 (mol/L)	0.05
Volume (ml)	200
Bath temperature (ml)	297

マンガナイトとして析出してくるものと考えられる。反応前の pH は 5.3 であり反応後の pH は 7.6 となることから以下の反応式となると考えられる。

また、処理温度を上げるに伴い、固定化されるマンガンの量も増加することからアルミニウムが溶解することにより、過マンガン酸カリウムが還元され、二酸化マンガンとして析出してくるものと考えられる。

4. 結 言

一次処理として水熱加圧処理により硝酸アルミニウムを添加することで、厚膜のベーマイト皮膜を作製することができた。二次処理で過マンガン酸カリウムを添加し水熱加圧処理を施すことで MnO_2 -ベーマイト皮膜を作製することができた。以上のことから下記のような結論を得た。

(1) 硝酸アルミニウムを添加することで花弁状の粒子が球状の形態をとり、非常に比表面積の大きい厚膜のベーマイト皮膜が作製できた。

(2) 過マンガン酸カリウムを添加し、一次処理を施したアルミニウム板とともに水熱加圧処理を施すことによりナノオーダの複合 MnO_2 -ベーマイト皮膜が得られ高い酸化触媒能を有する皮膜の作製に成功した。

(3) 水熱加圧処理により作製した皮膜はナノオーダの微粒子が確認でき、硝酸マンガンのみにより作製した皮膜に比べ、高い触媒活性が確認できた。

(4) 基盤をメッシュ状にすることによりさらに触媒能の向上が確認できた。

参 考 文 献

- 1) 藤野隆由, 奥村克太郎, 野口駿雄: 軽金属, **47** (1997), 500-505.
- 2) Y. Fukuda and T. Fukushima: Bull. Chem. Soc. Jpn., **53** (1985), 202-205.
- 3) H. J. Wittrock: Metal Finishing, December, (1973), 50-54.
- 4) 内山利光, 安部 隆: 軽金属, **32** (1982), 202-210.
- 5) 藤野隆由, 宮本昌樹, 野口駿雄: 軽金属, **50** (2000), 486-490.
- 6) 藤野隆由, 余頃正明, 野口駿雄: 軽金属, **47** (1997), 533-538.
- 7) 野口駿雄, 下村教史, 吉村長蔵: 表面技術, **48** (1997), 76-81.
- 8) M. Obradovic, J. Stevanovic and A. Despic: Journal of Electroanalytical Chemistry, 491 (2000), 188-196.
- 9) 藤野隆由, 下門正貴, 野口駿雄: 軽金属, **52** (2002), 442-447.
- 10) 山田亮一: 環境触媒ハンドブック, (2001), 105.
- 11) 特開 2003-311126