アルミニウムアノード酸化皮膜を基板とした光触媒膜の高活性化

藤野 隆由*・服部 貴則**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 4 (2006), pp. 197-202

Activation of photocatalytic coatings applied on aluminum oxidation film

Takayoshi FUJINO* and Takanori HATTORI**

Aluminum was anodized in a H_2SO_4 solution, and then platinum and tin were electrodeposited into nano-pores of anodic oxidation film in H_2PtCl_6 and SnSO_4 solutions. Titanium (IV) oxide (TiO_2) thin film was immobilized on electrolytically colored anodic oxide coating of aluminum. The photocatalytic activity of prepared films was analyzed for photolysis of the malachite green. In the results, the photocatalytic activity of Pt loaded TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) film was highest in all films, and the relation between the amount of metallic colloid and photocatalytic activity was confirmed. Photocatalytic activity improved with electrodeposition increases, and activity was highest when the amount of platinum was about $3.1 \mu\text{gcm}^{-2}$. But photocatalytic activity began to decline when the amount of platinum exceeded $3.1 \mu\text{gcm}^{-2}$ because the platinum had a recombination center and decreasing surface area by electrodeposition. The photocatalytic activity of Sn loaded TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) film didn't reach the $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ film, indicating photocatalytic activity of about 1.8 times compared with $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ film. SnO_2 manifested photocatalysis as well as TiO_2 , confirming that sintered tin was SnO_2 in the results of ESCA. Therefore, anodic oxidation film and electrolytically colored anodic oxide coating were effective substrates of photocatalyst films.

(Received July 25, 2005 Accepted November 18, 2005)

Keywords: photocatalyst, anodic oxidation, aluminum, platinum

1. 緒 言

アルミニウム材は軽量で加工性がよく、しかもリサイクルが容易なため様々な分野で活用されているが、硬度が低く、両性金属であるため酸にもアルカリにも溶解し、耐食性、耐薬品性等に問題がある。しかし、表面処理性は高く、アノード酸化やめっき、化成処理などの表面処理を施し、硬度や耐食性を向上させることで耐久性を要する部位に用いることができる。近年、表面処理分野において高硬度、高耐食性以外の機能が求められるようになり、本来皮膜が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る研究が盛んに行われている^{1)~6)}。中でも光触媒は、殺菌や防汚、有害物質の分解等の作用があることで知られており、その用途は多様でエネルギー源も光のみであることから環境にも優しく、精力的に研究が行われている^{7)~10)}。代表的な光触媒としては、酸化チタン (TiO_2)、酸化すず (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO) などが挙げられるが、特に、酸化チタンは光触媒活性、化学的安定性、無害性や比較的可視光に近い光で励起するなどといった様々な特徴から広く研究対象とされており、また報告例も多い。光触媒活性は表面積や結晶性、不純物など様々なファクタに左右されるため、板上に固定化する際には、基板の影響も大きく受ける。アノード酸化によって作製された皮膜の表面には非常に微細な孔が存在するため非常に大きな表面積を有しており、光触媒膜の基板としたとき、

処理を施していない基板に比べてより高い活性を示す。さらに種々の金属塩溶液中で電解することにより細孔中に金属を電析させることができるため、これを基板とすることで金属担持と同様の効果を得られると考えられる。光触媒に金属が担持されると、光を照射したときに励起した電子が担持金属に集中することで電子-正孔対の電荷分離が効率的に起こり、酸化・還元反応が表面において起こりやすくなるだけでなく電子-正孔の再結合を抑制することができる。また、電子を吸着酸素またはプロトンに供与しやすくなることにより、還元反応が高効率化するために光触媒活性が向上すると考えられる。したがって本研究では、より活性の高い光触媒膜基板の作製を目的とした。アルミニウム板を硫酸浴によってアノード酸化を行い、作製したアノード酸化皮膜を金属塩溶液の中で電解し、細孔内部に無機質コロイドを電析させ、基板を作製した。その後、SOL-GEL法により酸化チタン膜の固定化を行い光触媒活性について評価検討を行った。

2. 実験方法

2.1 アノード酸化皮膜の作製

母材には純アルミニウム板 (99.85%) を使用した。前処理としてメタノール脱脂および10%水酸化ナトリウム水溶液でエッチングを行った後、硝酸にてスマット除去を行い、アノード酸化皮膜を作製した。アノード酸化処理浴には1.5M硫酸溶液を使用し、浴温度10°C一定、電流密度1A/dm²、電

* 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, Osaka 577-8502).

** 近畿大学大学院生 (東大阪市)。Graduate Student, Kinki University (Higashiosaka, Osaka).

Table 1 Electrolytic conditions of electrodepositing into H_2SO_4 films

Bath conditions	$10^{-3}\text{M H}_2\text{PtCl}_6$	$5 \times 10^{-3}\text{M SnSO}_4$ $10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$ Benzenesulfuonic acid $10^{-2}\text{M H}_3\text{BO}_3$
Voltage	AC 30 V	AC 15 V
Electrolytic time	10~60 s	
Bath temperature	283 K	
Counter eld.	Platinum plate	

Table 2 Composition of SOL-GEL solution

Methanol (solvent)	50 ml
EDTA	0.13 M
Di-n-buthylamine	0.14 M
H_2O_2	1.30 M
Titanium tetraisopropoxide	0.13 M

解時間 4~60 分の条件下で対極を白金板として直流定電流電解を行った^{11),12)}。また、作製したアノード酸化皮膜は渦電流式皮膜厚さ測定器 (EDY-1000 (株)サンコウ電子研究所製) を用いて皮膜厚さを測定した。

2.2 電解着色皮膜の作製

作製したアノード酸化皮膜への電解着色は、白金および白金を対極として行った。白金の二次電解には、 10^{-3}M 塩化白金酸浴を用い、すずの二次電解には、 $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 硫酸すずを主成分とする混合浴を使用し、**Table 1** の条件下で交流定電圧電解を行った。

2.3 酸化チタン膜の固定化

酸化チタン膜は、SOL-GEL 法¹³⁾ により固定化した。SOL-GEL 溶液は、**Table 2** に示した試薬を混合し、 65°C の湯浴中で 5 分間加熱した後、室温で放冷を行って作製した。この溶液に、作製した白金およびすずによる電解着色皮膜を、それぞれ 1 分間浸漬および乾燥させた後、電気炉 (FM-25 型 理化学(株)製) を用いて、 550°C で 10 分間焼成し、酸化チタン膜を固定化した (以後 Pt/TiO₂ 膜、Sn/TiO₂ 膜と表記)。また、作製した三層皮膜のイメージ図を **Fig. 1** に示す。

2.4 X 線光電子分析

アルミニウム二次電解皮膜およびチタンの存在状態を調べるために、X 線光電子分析装置 (ESCA-850 (株)島津製作所製) によって解析した。

2.5 酸化チタン膜の X 線回折法

450°C にて加熱処理後の酸化チタンの結晶型および電析した金属の組成を調べるために、X 線回折装置 (RINT2500 理化学(株)製) によって解析した。

2.6 ICP 発光分析法

アノード酸化皮膜上に固定化された酸化チタン量および電析した白金とすずの量を調べるために、ICP 発光分析装置

Fig. 1 Image of the cross section of prepared three layer film.**Table 3** Working conditions on decomposition of malachite green

Test piece size	7.5×7.5 mm
Source of light	Mercury-vapor lamp (0.3 mWcm ⁻²)
Distance from source of light to test piece	70 cm
Volume of malachite green	3 cm ³
Adsorption time	60 min
UV illumination time	120 min
Wavelength	618 nm

(ICPS-7500 (株)島津製作所製) により定量を行った。

2.7 表面粗さ測定

酸化チタン膜を固定化した二次電解皮膜の表面粗さを、表面形状測定器 (DEKTA3 日本真空技術(株)製) により測定した。縦横 5 回測定し、その近似値 3 点の平均値を表面粗さとした。

2.8 光触媒活性評価法

二次電解により電析した白金およびすずの光触媒活性に対する影響を検討するために、マラカイトグリーン (以下 MG と表記) の分解による簡易評価を行った。作製した皮膜 (7.5 mm×7.5 mm) を初期濃度 1 ppm の MG 水溶液 3 cm³ に浸漬させ、暗所にて 60 分間吸着後、紫外線照射装置 (H-400A/B 入江製作所(株)製) を用いて、**Table 3** に示した光源条件下で 120 分間紫外光を上方より照射し、MG の最大吸収波長である 618 nm における吸光度を分光光度計 (UV-200S (株)島津製作所製) により測定した。一般的に、光触媒能簡易評価法としてメチレンブルーの分解による吸光度法がよく用いられているが、メチレンブルーの光分解に対する安定性と測定感度の両面で問題がある。すなわち MG のモル吸光係数 ($\epsilon=154,809$) はメチレンブルー ($\epsilon=30,586$) に比べて約 5 倍の値を示すことより、高感度の分析が可能である。したがって本法では MG 法を起用した。

Fig. 2 XPS of the SOL-GEL TiO_2 on anodized films.

Fig. 3 XPS of metallic colloids into anodized films.

2.9 透過型電子顕微鏡による断面観察

電析した金属の孔中における状態を観察するために、透過型電子顕微鏡 (JEM-3010 日本電子データム(株)製) により断面観察を行った。試験片には純アルミニウム線 (99.99%) を前項 2.1 および 2.2 と同様の操作を行い、酸化チタンを固定化したものを用いた。作製した試験片をエポキシ樹脂中に埋込み、ミクロトーム (REICHERT ULTRACUTS ライカ(株)製) により厚さ 20nm に切断し、加速電圧 300kV の条件下で観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 X線光電子分析結果

3.1.1 チタンおよび酸素の X 線光電子分析結果

アノード酸化皮膜上に固定化した酸化チタン膜の X 線光電子分析結果を Fig. 2 に示す。Ti 2p スペクトルにおいては、459eV 付近に酸化チタンと思われるピークが現れ、XRD の結果と合せて TiO_2 として存在していることが示唆される。また、O 1s スペクトルでは、530.5eV に、 TiO_2 を示すピークが認められた。また、533.5eV 付近に大きいピークが現れたことも確認できたが、これは AlOOH を示すピークであり、基板であるアノード酸化皮膜に由来するものと考えられる。

3.1.2 電析した金属の X 線光電子分析結果

電析した白金およびすずの X 線光電子分析結果を Fig. 3 に示す。その結果、白金においては、加熱前、加熱後ともに金属の白金と一致していることが確認できた。すずについては、加熱後において Sn^0 (約 484.5eV) 以外に新たなピーク (約 486.5eV) が出現したことから、皮膜中には金属状態のす

Fig. 4 XRD patterns of the sol-gel TiO_2 after sintering at 723K.

ずと 4 価あるいは 2 価のすず化合物が混在していると考えられる。

3.2 X線回折結果

3.2.1 酸化チタン膜の X 線回折結果

作製した酸化チタン薄膜の結晶型を調べるために X 線回折を行った結果を Fig. 4 に示す。その結果、SOL-GEL 法により作製した酸化チタン膜は、アナターゼ型とルチル型が混在していることが確認できた。

3.2.2 電析した白金およびすずの X 線回折結果

アノード酸化皮膜の細孔中に電析した白金およびすずの加

Fig. 5 XRD patterns of metallic colloids into anodized films.

Fig. 6 Relationships between film thickness of anodizing films and photocatalytic activity.

熱前後におけるX線回折結果をFig. 5に示す。その結果、電析した直後の白金およびすずはともに金属のピークを示していることから金属の状態であることが確認できた。また、450℃で加熱した後も金属の状態を保っていたが、すずに関しては、ESCAによる分析結果から、非晶質のすず化合物と金属のすずが共存していると考えられる。

3.3 光触媒活性評価による一次皮膜の膜厚の決定

アノード酸化皮膜の膜厚の光触媒活性に対する影響を検討した結果をFig. 6に示す。測定はアノード酸化皮膜の膜厚0~12μmの試験片を用いて行い、紫外光照射開始から60分後までのMG吸光度を測定した。その結果、膜厚が4μmまでは光触媒活性は向上し、膜厚が4μmのときに最も高い活性を示した。しかし、それ以上の膜厚になると活性は低下する傾向が見られた。これは、基板の比表面積、固定化された酸化チタン量およびアノード酸化皮膜中の不純物である硫酸根に起因すると考えられる。皮膜中の硫酸根は、膜厚の増大とともに増加し、酸化チタンに対して触媒毒として作用することが考慮されるため光触媒活性が低下したと考えられる。すなわち、膜厚5μm以上で活性が低下した理由としては、皮膜中の硫酸アニオン含有量に依存することが考えられる。したがって、これ以降の実験には、膜厚が4μmのアノード酸化皮膜を基板として用いた。

3.4 ICP 発光分析結果

二次電解時間の変化による白金およびすずの電析量と酸化チタン量を調べるために、ICP発光分析法により定量を行った結果をFig. 7に示す。アノード酸化皮膜の膜厚は4μmとした。その結果、金属コロイドの電析量は、電解時間とともに増加する傾向が見られた。ところが、酸化チタン量は電析量に影響されることなくほぼ一定であり、約45μgcm⁻²であった。したがって、電解時間による電析量の増加に伴い、担持量が増加していると予想される。

3.5 表面粗さとMG吸着量の関係

白金の電析量が異なるPt/TiO₂膜の表面粗さ測定結果およびMG吸着試験結果をFig. 8に示す。その結果、表面粗さの値は、白金の二次電解時間の増加とともに低下していることが確認できた。この原因としては、二次電解浴中で電解研磨されて皮膜が溶解し、表面が平滑化したためと考えられる。これはすずについても同様の傾向が認められた。また、電解時間が10秒の時点で表面粗さが大きく低下していることも確認できた。MG吸着能は、測定条件として初期濃度を2.5ppm、皮膜面積を15×15mm²とした。その結果、表面粗さとほぼ同じ傾向で吸着能が低下しており、電解時間が10秒の時点で大きく低下していることがわかった。したがって、表面粗さと吸着能には密接な相関関係があるものと考えられる。

3.6 光触媒活性評価結果

3.6.1 MG吸光度の経時変化

MG吸光度の経時変化をFig. 9に示す。その結果、各皮膜において吸光度変化に明らかな差が生じており、Pt/TiO₂膜が最も光触媒活性を示すことがわかった。これは、白金がすずに比べて電子を吸着酸素に供与しやすいためと考えられる。

3.6.2 白金の電析量と光触媒活性の相関関係

金属コロイドの電析量が光触媒活性に与える影響を検討するために、光触媒活性を評価した結果をFig. 10に示す。その結果、Pt/TiO₂膜については、電析量が増加するに従って光触媒活性の著しい向上が確認され、約3.1μgcm⁻²で最も高い活性を示した。このときのアノード酸化皮膜の色は、白金の析出によってごく薄い黄色であったが、それ以上になると光触媒活性は低下しはじめ、約4.5μgcm⁻²のとき、白金の析出量の増加によって黒色となり、二次電解を行っていないものほとんど変わらなかった。これは、電析量の増加に伴って白金が凝集しやすくなり、電子-正孔の再結合中心になるた

Fig. 7 Relationships between electrolytic time and the amount of metallic colloids.

Fig. 8 Plots of adsorption and surface roughness of Pt/ TiO_2 films on anodized film.

Fig. 9 Time course of absorbance of malachite green in TiO_2 on anodized film.

めと考えられる。また、電解研磨による比表面積の低下も原因の一つとして考えられる。反応物質の吸着量は分解量に影響を与えられ、二次電解を施すことにより表面積および MG 吸着量が減少していたことは前述した通りである。しかし実際には光触媒活性は向上していることから光触媒活性は金属コロイドに大きく左右されたものと考えられる。

また、 Sn/TiO_2 については、白金と同様に電析量が増加するに従って光触媒活性の向上が認められ、約 $9 \mu\text{gcm}^{-2}$ で最も高い活性を示した。 Sn/TiO_2 膜においては、 Pt/TiO_2 膜に比

Fig. 10 Relationships between the amount of metallic colloid and photocatalytic activity.

べ低活性であったが、電析量が過剰になってもそれほど活性は低下せず、安定な値を示した。これは、加熱されて酸化したすずが紫外光によって酸化チタンとともに励起し、酸化すず側でも MG の分解反応が起こるためと考えられる。しかし、酸化すずは非晶質であったため結晶の欠陥から電子-正孔対の再結合を起こしやすいことから、 Pt/TiO_2 膜に比べて低活性であったことも考慮される。また、光触媒活性がわずかに低下したのは、金属の状態が残ったすずが再結合中心になるた

Fig. 11 Transmission electron micrographs of TiO_2 on H_2SO_4 anodized films.

めと考えられる。

3.7 TEM 観察結果

透過型電子顕微鏡により断面観察を行った結果を Fig. 11 に示す。硫酸皮膜の孔径は約 20 nm 程度で、電析金属の酸化チタン膜への担持は加熱による表面への拡散で起こると考えられるが、電析量が多すぎる場合は金属が孔全体へ広がり、電子-正孔の再結合を起こしやすい状態になると考えられる。さらに、界面の観察結果から、金属コロイドの粒径は約 20 nm であることがわかった。加熱により分散する金属の粒径もそれに準ずると考えられる。したがって酸化チタン膜中に存在する金属コロイドは極めて細かい微粒子であり、これが顕著に活性を向上させた最も大きな要因であると考えられる。また、823 K で焼成を行ったとき、皮膜に著しいクラックの発生が見られたが、723 K のときはほとんど確認されなかったことから、硫酸皮膜を基板とするときは、焼成温度は 723 K が最も適していると考えられる。

4. 結 言

硫酸皮膜を基板とした酸化チタン膜の光触媒活性を評価した結果、以下のことが結論づけられた。

(1) 光触媒膜の基板として、電解着色皮膜を用いると電析した金属コロイドが助触媒として働くため、光触媒活性が向上した。

(2) 硫酸皮膜を用いた白金の二次電解皮膜では、電析した

白金が微粒子でしかも均一に分散して存在することにより、光触媒活性の著しい向上が認められた。

(3) Pt/ TiO_2 膜において、金属コロイドの電析量と光触媒活性の関係を探索した結果、白金自体が再結合中心となり、光触媒活性の著しい低下が起こる原因も明らかとなった。

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), 354-356.
- 2) S. Bandyopadhyay and G. K. Sen: Advanced Drug Delivery Reviews, **17** (2002), 37-51.
- 3) L. Weng and S. N. B. Hodgson: J. Non-Crystalline Solids, 297 (2002), 18-25.
- 4) H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn: J. the European Ceramic Society, **21** (2001), 687-693.
- 5) K. Kusakabe, K. Ichiki and S. Morooka: J. Membrane Science, **95** (1994), 171-177.
- 6) 吉本哲夫: 表面技術, **50** (1999), 242-246.
- 7) 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), 11-12.
- 8) 山口靖英: 表面技術, **50** (1999), 256-259.
- 9) 竹内浩士: 表面技術, **50** (1999), 260-264.
- 10) 石崎有義: 表面技術, **50** (1999), 251-255.
- 11) 藤野隆由, 奈良拓也: 近畿アルミニウム表面処理研究会会誌, **216** (2002), 1-4.
- 12) 藤野隆由, 水本 一, 野口駿雄: 軽金属, **48** (1998), 390-394.
- 13) M. Sato, H. Hara, T. Zishide and Y. Sawada: Journal of Materials Chemistry, **6** (1996), 1767-1770.