

千葉工業大学
博士学位論文

マイクロアーク酸化膜の
生成と光触媒への応用

平成 22 年 3 月

川上 圭輔

アブストラクト

一般に用いられている酸化チタン型光触媒は微粉末状態である．そこで、粉体ではない新しい形状の光触媒、すなわち板状（二次元的）や繊維状（一次的）ならば応用範囲を拡大できると考えた．板状の光触媒の作製方法として、マイクロアーク酸化(MAO: Micro-arc oxidation)法を用い、チタンおよびアルミニウム基板の表面に直接酸化膜を生成させ、その光触媒効果を評価した．繊維状の光触媒としては、繊維状チタン酸カリウムおよびその誘導体の繊維形状に着目し、同様に光触媒効果を評価した．また、MAOにおいて処理溶液中に金属粉を分散させた状態で電解を行う PD-MAO(Powder dispersed-MAO)の皮膜におよぼす影響や、アルミニウムの MAO において処理溶液に炭酸ナトリウムを用いたときにみられる特徴的な酸化皮膜を調べることで、これまで明らかにされていない MAO の膜生成機構について検討を行った結果、以下のような知見が得られた．

Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 のようなリン酸塩を含む電解液で MAO 処理して作製した酸化チタン皮膜はアナターゼ型であった．作製した酸化皮膜をメチレンブルー溶液と接触させ、UV ランプを照射すると、光分解効果だけでなく、吸着効果も同時に発生した．そして、MAO 膜の孔形態が光触媒能に影響することが判明した．その時の電解液には K_3PO_4 , Na_3PO_4 水溶液が適する．処理溶液に K_3PO_4 を選択し、その濃度および処理時間を変化させた場合、表面状態と光触媒能に影響した．高活性な光触媒能を得るための MAO の最も適当な条件は $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の Na_3PO_4 溶液において 30 分以上処理することであった．

MAO 法によって作製した酸化アルミニウム膜に可視光（波長 525 nm）に応答する光触媒性能があることを見出した．電流値が 0.35 A,

NaOH-Na₂SiO₃混合溶液の混合比が 1:1 および 1:0.5 のとき最も高い光触媒性能を示した. 非晶質 Na₂O-SiO₂ 化合物が酸化皮膜の表面に共存していること, および酸化皮膜表面の酸素欠陥が MAO で作製した酸化アルミニウム膜に光触媒効果が観察される原因であることがわかった.

繊維状チタン酸カリウムの誘導体の一つである繊維状水和二酸化チタンを焼成して得られる繊維状アナターゼ型二酸化チタンには光触媒効果が認められ, 焼成温度は約 600℃が最適であった. その光触媒能力は基準となる市販二酸化チタン ST01 のおよそ 60%に相当する性能であった. 繊維状チタン酸カリウムの中で八チタン酸カリウムに市販二酸化チタン ST01 を 8% 超える光触媒効果があることがわかった. 繊維状八チタン酸カリウムには光色素分解能以外に光色素吸着能があるとの新規な知見を得た. この光色素吸着能が市販二酸化チタン ST01 を超える初期見掛け光触媒能を示す理由である. 繊維状八チタン酸カリウムの光色素分解能は繊維表面で, 光色素吸着能はトンネル構造に起因することがわかった. 繊維状八チタン酸カリウムを薄い硫酸溶液で洗浄すると通常の色素吸着能を半分に抑制してしまうが, 光色素分解能を向上させ, 全体として光触媒能を 20%向上させることができた.

Powder dispersed-MAO (PD-MAO) は NaOH+Na₂SiO₃ 混合溶液(モル比 1:1)中に Al 粉末および Al₂O₃ 粉末を分散させた状態で MAO を行う方法である. Al 粉末を添加しない場合の酸化膜の膜厚は 11.4 μm であるが, Al 粉末を 0.1 g 添加すると膜厚は 14.8 μm になった. Al 粉末を添加することで成膜速度は約 30%向上した. 添加した Al 粉末の内, 直径 10 μm ほどの粒子が基板に取り込まれて酸化膜を厚くした. その際, Al 粉末は酸化物に変化した. PD-MAO と MAO の反応過程は基本的に同じである. MAO を可能とする電流値は 0.075 A 以上であるが, Al 粉末を添加することで MAO

可能電流値を下げることもできた． γ - Al_2O_3 添加においては，添加量が 0.1 g の場合は膜の成長を促すが，添加量を増やすと MAO 反応を阻害した．また，Al の MAO において，電解液に Na_2CO_3 を用いた場合，初期膜として非晶質の $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成した．この初期膜の上に放電熱によって Boehmite が生成し，さらに金属コロイドの影響で黒色を呈することが判明した．このような反応は Na_2CO_3 特有のものであり，電解液に $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$ の混合溶液を用いた場合は γ - Al_2O_3 が生成する．このように，電解液によって生成する物質が異なるので，MAO において電解液の選択は非常に重要であることがわかった．

MAO における反応場は放電による反応場，高電圧陽極酸化反応場，電解反応場の三重の反応場で構成されていることが判明した．このとき，MAO 特有の高電圧を保っている反応場は基板から 6 mm の距離，放電による反応場は基板から 2.1 mm の距離であった．また，Al 粉末の添加量を増やすと皮膜生成に用いられるエネルギーを小さくすることができた．

マイクロアーク酸化膜の生成と光触媒への応用

論文目次

第1章 序論	1
引用文献	
第2章 理論	
2・1 バルブ金属	4
2・2 アルミニウムにおける陽極酸化	7
2・3 マイクロアーク酸化	14
2・4 光触媒	16
引用文献	
第3章 実験方法	
3・1 MAO法により作製した酸化膜を用いた板状光触媒に関する実験方法	22
3・2 チタン酸カリウムを用いた繊維状光触媒に関する実験方法	27
3・3 金属微粉末添加 MAO 法に関する実験方法	29
第4章 MAO 法により作製した酸化チタン膜の板状光触媒効果	
4・1 緒言	31
4・2 処理溶液種と光触媒効果の関係	32
4・3 処理溶液濃度と光触媒効果の関係	39
4・4 処理時間と光触媒効果の関係	42
4・5 酸化膜表面の孔形状の違いによる光触媒効果の比較	45
4・6 陽極酸化法と MAO 法で生成した酸化チタン膜の光触媒効果の比較	47
4・7 まとめ	52
引用文献	
第5章 MAO 法により作製した酸化アルミニウム膜の板状光触媒効果	
5・1 緒言	55
5・2 NaOH-Na ₂ SiO ₃ 混合溶液を処理溶液とした酸化アルミニウム膜の光触媒効果	56
5・3 Na ₂ CO ₃ 溶液を処理溶液とした酸化アルミニウム膜の特性	61
5・4 処理溶液の混合比と光触媒効果の関係	72
5・5 酸およびアルカリ後処理と光触媒効果の関係	76

5・6	酸化膜の表面酸素量と光触媒効果の関係	81
5・7	まとめ	84
	引用文献	
第6章	チタン酸カリウムを用いた繊維状光触媒効果との比較	
6・1	緒言	86
6・2	水和二酸化チタンおよびその誘導体の光触媒効果	86
6・3	チタン酸カリウムの光触媒効果	89
6・4	八チタン酸カリウムにおける特徴的な色素吸着効果	93
6・5	八チタン酸カリウムの酸処理による光触媒効果の比較	96
6・6	まとめ	97
	引用文献	
第7章	金属微粉末添加による MAO 法を用いた酸化アルミニウム膜の 作製法の開発	
7・1	緒言	99
7・2	MAO法と Al 微粉末添加MAO法によって作製した酸化膜の比較	100
7・3	MAO 法と γ - Al_2O_3 微粉末添加 MAO 法によって作製した酸化膜の比較	114
7・4	まとめ	120
	引用文献	
第8章	MAO 法の反応場および膜生成機構の解明	
8・1	緒言	122
8・2	Al 微粉末添加MAO法を用いた反応場の解明	122
8・3	MAO 法の膜生成機構の解明	129
8・4	まとめ	131
第9章	総括	132
	研究実績	
	謝辞	

第 1 章

序論

二酸化チタンに代表される光触媒の原点は「本多・藤嶋効果」¹⁻¹⁾の発見にある。そのときの研究目的は光による水の直接的分解による水素の生成であった。しかし、その効率の低さから実用化しなかった。その後、光による親水性の発現が発見され¹⁻²⁾、その強い酸化力が注目され有機物の酸化分解が可能であることから環境浄化機能として関心が高まった。防汚、殺菌、抗菌、脱臭などが環境浄化機能として特に注目され、その実用化研究が盛んにおこなわれている^{1-3)~1-5)}。

現在、実用的に光触媒として利用されているのは、アナターゼ型二酸化チタンの微粉末である¹⁻⁶⁾。光触媒効果は原理的に光が照射されている固体表面でのみ発現することから、粉体粒子表面が気体や液体に直接的に接触できている必要がある。したがって、微粉末の場合どのように粉体粒子を保持するかが大きな実用上の技術的問題となる。すなわち、一つの利用法として粉体粒子を基材表面にできるだけ粒子表面を露出させながら、かつ強固に基材に保持させる必要がある。この矛盾した条件を満たす技術が不可欠となり、その技術が実用的光触媒の性能と効率および寿命などを支配すると考えられる。そこで、粉体（零次元的）ではない新しい形状の光触媒、すなわち板状（二次元的）や繊維状（一次元的）の光触媒が実現できればこれらの問題を解決でき、応用範囲を拡大できると考えた。

板状の光触媒は一般的な形態として基材面に微粉状の光触媒を塗布し、膜状化して使用することが多い。このとき、有機物バインダーを用いると、長期の使用で光触媒がバインダーを分解劣化させてしまう問題がある。そこで、バルブ金属基板上に電気化学的に酸化皮膜を直接成膜することができるマイクロアーク酸化(micro-arc oxidation, 以下 MAO と略記する)法^{1-7)~1-9)}に着目した。バルブ金属であるチタンを陽極とし、特定の電解溶液中で定電流を印加して陽極酸化を行う。このとき二つの陽極酸化段階に区分

される．すなわち絶縁破壊電圧以下で酸化皮膜を作製するのが一般的な陽極酸化である．ここで，高電圧を印加すると陽極酸化皮膜が局部的に絶縁破壊を不連続に起こし，極材表面に火花放電が発生する．これをマイクロアーク酸化と区別する．マイクロアークを発生させ，金属表面に結晶性酸化皮膜を生成させるのが MAO 法である．この方法は，局部的かつ不連続な反応ではあるが放電により高エネルギー反応場が得られるため，焼結体では得られないナノ結晶粒子の無バインダー集合体膜などを作製できる．このことから，MAO 法は新しい形状の光触媒を作製する方法として適していると考え，MAO 法で作製した二酸化チタン膜の光触媒性能を検討した．また，繊維状の光触媒として，長年研究してきた繊維状チタン酸カリウムおよびその誘導体^{1-10)~1-13)}の繊維形状に着目した．繊維形状の光触媒ならば微粉末で問題となる基材への保持方法を改善でき，かつ保持方法を拡大することが可能と考えた．さらに，基材に保持させずに分散させて利用する場合，固／液，固／気分離が容易となり，効率の向上が期待できると考えた．これらのチタン光触媒の他に，同じバルブ金属であるアルミニウムの MAO 処理膜の光触媒としての機能を検討したところ，可視光による光触媒能があることを発見し，その性能を評価検討した．

ここで，一般的陽極酸化反応においては酸化膜の成長機構について多くの報告^{1-14)~1-15)}があるが，MAO 反応についてはほとんどなく，陽極酸化の欠陥反応である絶縁破壊の機構に関する報告¹⁻¹⁶⁾にとどまっている．そこで，MAO 処理において処理溶液中に金属粉を分散させた状態で電解を行う PD-MAO(Powder dispersed-MAO)の開発を行い皮膜におよぼす影響や，アルミニウムの MAO において処理溶液に炭酸ナトリウムを用いたときにみられる特徴的な酸化皮膜を調べることで，これまで明らかにされていない MAO 反応場や膜生成機構について考察した．

引用文献

- 1-1) A.Fujishima, K.Honda, *Nature*, **288**, 37-38 (1972).
- 1-2) R.Wang, K.Hashimoto, A.Fujishima, M.Chikumi, E.Kojima, A.Kitamura, M.Shimohigoshi, T.Watanabe, *Nature*, **388**, 431-432 (1997).
- 1-3) R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki, Y.Tagu, *Science*, **293**, 269-271 (2001).
- 1-4) 原亭和, 堂免一成, 機能材料, **22**, 25-30 (2002).
- 1-5) Z.Zou, J.Ye, K.Sayama, H.Arakawa, *Nature*, **414**, 625-627 (2001).
- 1-6) H.Uetsuka, A. Fujishima, *J.Soc.Inorg.Mater.Japan*, **11**, 347-353 (2004).
- 1-7) N.Takahashi, H.Funasaka, T.Shimizu, *J.Ceram.Soc.Japan*, **113**, 616-619 (2005).
- 1-8) N.Takahashi, H.Funasaka, Y.Yonemoto, T.Shimizu, *J.Ceram.Soc.Japan*, **113**, 743-748 (2005).
- 1-9) N.Takahashi, T.Kubota, N.Kanamura, T.Shimizu, *J.Ceram.Soc.Japan*, **113**, 799-803 (2005).
- 1-10) 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯業協会誌, **86**, 339-344 (1978).
- 1-11) 藤木良規, 泉富士夫, 窯業協会誌, **85**, 155-162 (1977).
- 1-12) 藤木良規, 太田進啓, 窯業協会誌, **88**, 111-116 (1980).
- 1-13) 伊藤雅彦, ヨウ素, **7**, 65-66 (2004).
- 1-14) K.Shimizu, K.Kobayashi, *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **46**, 402-409 (1995).
- 1-15) H.Habazaki, K.Shimizu, P.Skeldon, G.E.Thompson, G.C.Wood, *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **49**, 854-859 (1998).
- 1-16) H.Shimada, M.Sakairi, H.Takahashi, *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **53**, 134-141 (2002).

第 2 章

理論

2・1 バルブ金属

バルブ金属とは、弁金属やバルブメタルとも言われているものであり、優れた耐食性を示す。アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモンなどがいわゆるバルブ金属として知られているが、これらのうちで電解コンデンサ用としては、アルミニウムとタンタルとが現在実用的に用いられている。

これらの金属は、酸素供給源(空気中の O_2 や H_2O の O など)があると、金属自体が酸化されて表面にその金属の酸化物の皮膜をつくる。酸化物は絶縁体や半導体のものがあるが、絶縁体でもイオン伝導性を持っているので、酸化皮膜内に生成した電位勾配に応じたイオン電流を流すことができる。このため、その電気勾配に応じた電流が酸化皮膜生成のための電流として流れる。しかし、酸化皮膜が生成すれば、酸化皮膜の厚さが厚くなっていくので、皮膜内の電位勾配は小さくなり、イオン電流は小さくなる。このイオン電流と皮膜内の電位勾配の関係は指数関数の関係にあり、皮膜生成電流 i は電位勾配 ΔE の指数($\exp \Delta E$)に比例するので、皮膜の成長により ΔE が小さくなると指数関数的に電流値が小さくなり、我々が生活している時間程度の長さの時間オーダーでは無視できるほど皮膜成長電流が小さくなる。バルブ金属がある環境においた場合、このような酸化皮膜ができていて、見かけ上安定している状態にある。

チタン酸カリウム繊維は、1958年に Du Pont 社によって開発された。この繊維は、 $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n=1\sim 8$) の一般式で示される人工鉱物繊維である。この中で、 n が 2~4 の組成範囲のものは層状構造を示し、それがこれより大きくなるとトンネル構造に移行する。これらの構造の物質はいずれも繊維状で合成されるが、その構造の相違により化学的、物理的性質が大きく

異なる。

層状構造を有するチタン酸カリウム繊維は二チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$) と四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) であるが、化学的に活性でカリウムイオンがイオン交換性に富むため、それを利用して種々の誘導体を合成することができる。特にチタニア ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 繊維はイオン吸着剤として優れた特性を示し、工場廃液処理剤、高レベル放射性廃液処理剤、触媒および担体、各種フィルターなどに利用されることが期待されている。

また、トンネル構造を有するチタン酸カリウム繊維は初生相として合成することができるが、層状構造を有するチタン酸カリウム繊維でもある四チタン酸カリウム繊維からもその誘導体の一種として合成することができる。このトンネル構造を有するチタン酸カリウム繊維は断熱性、耐化学性に優れ、断熱材、耐熱材、断熱塗料をはじめ熱可塑性合成樹脂、プラスチック発砲体、セメント成型品などの強化材、さらには摩擦材や耐熱吸音材などに広い用途が期待されている。

$\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 系化合物の中で、本研究では八チタン酸カリウム繊維を用いた。その八チタン酸カリウムでは、 780°C で高温安定相である六チタン酸カリウムとアナターゼ相二酸化チタンに再結晶化する。六チタン酸カリウムは八チタン酸カリウムに良く似た一次元トンネル構造を有しているが、断面は TiO_6 八面体 3 個と 1 個を 2 辺としており一回り小さい。物理的性質を表 2-1 に示す。

チタン酸カリウム繊維の合成法としてはフラックス法、水熱法、KDC 法、熔融法および焼成法が知られている。チタン酸カリウム繊維の合成において目的とする化合物を得るためには、出発原料の酸化アルカリ成分と酸化チタンの混合比、反応温度および反応系の塩基度が重要であり、 n の決定さらには繊維長をも決定する要素である。また、八チタン酸カリウムの結晶構造を

図 2-1 に示した.

Table 2-1 Physical properties of fibrous octa potassium titanate²⁻¹⁾

	fibrous octa potassium titanate
化学組成	$K_2O \cdot 8TiO_2$
色相, 形状	白色針状結晶
真比重	3.3~3.4
含水率/%	0.7 以下
モース硬度	4
pH (水中分散)	8~9
融点/℃	1300~1350
引張強度/Pa	7
引張弾性率/Gpa	2800
電気抵抗/ Ωcm	3.3×10^{15}

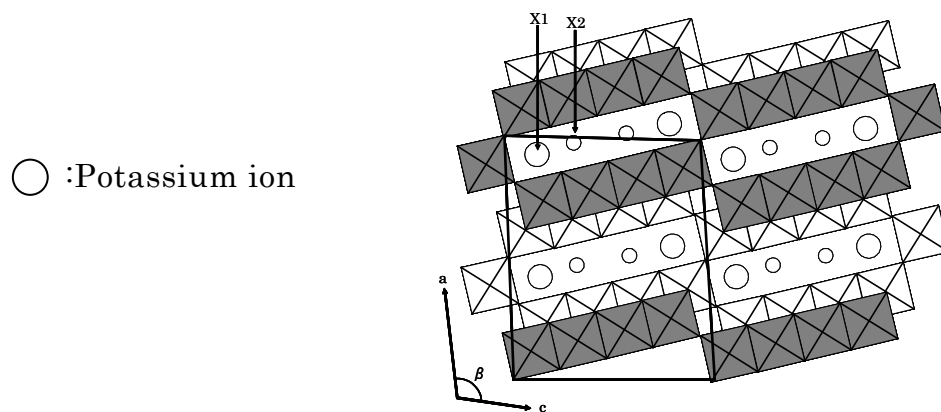


Fig.2-1 Crystal structure of octa potassium titanate²⁻²⁾

2・2 アルミニウムにおける陽極酸化

2・2・1 アルミニウム陽極酸化の概要

化学反応または電気化学反応によって金属表面を酸化物その他の化合物に変化させ、あるいは不溶性の反応生成物を析出させて、金属表面に非金属化合物の皮膜を作って防食、耐磨耗、塗装下地その他に利用する方法を化成処理という。したがって金属自身の腐食反応、またはそれに伴う副反応、あるいは両者が保護皮膜のできる原因になっていることにこの処理法の特徴がある。生じた皮膜が不溶性で、安定で、緻密で、防着性がよく、耐摩耗性であるほど保護効果大きい。皮膜化合物としては酸化物、リン酸塩、クロム酸塩、シュウ酸塩などがあり、地金の種類によっていろいろの処理法がある。そしてその代表的なものとしてアルミニウムの陽極酸化がある。金属の電解精製や電気めっきの陽極ではイオンとして溶けることを利用するが、いわゆる陽極酸化の場合には陽極的に生ずる酸化皮膜を利用するのであって、不動態皮膜、絶縁性皮膜、防食皮膜などとして実用される。

陽極酸化はアルミニウムの他、チタン、タンタル、タングステンなどアノード電解によって表面に緻密な酸化皮膜が成長するいわゆるバルブ金属に対して行われる。皮膜は緻密で素地の密着性が高く、優れた耐食性と装飾性を持つため、家庭器物に加えてサッシや建材などの処理法として広く普及した。皮膜には厚い多孔質皮膜の他に無孔性バリアー皮膜があるが、後者はその電気絶縁性により電解コンデンサなどの誘電体として利用される。近年はアルミニウムの加工性の良さと陽極酸化皮膜の優れた特質が注目され、さまざまな分野で機能性薄膜として利用されている。

2・2・2 アルミニウム陽極酸化の原理

陽極酸化皮膜は、水の電気分解と同じ原理を利用したものである。水

(H_2O)を電気分解すると、陽極(+)からは酸素(O), 陰極(-)からは水素(H)が発生する. この陽極をアルミ材に変え、電気分解をすると同じように陽極(+)から酸素(O), 陰極(-)から水素(H)が発生する. この陽極から発生する酸素とアルミニウムが化学反応を起こして、酸化アルミニウムの膜をつくる. これが陽極酸化皮膜処理の原理である.

金属表面に陽極酸化皮膜が成長するには、成長中の酸化皮膜の中をイオンが移動しなければならない. つまり酸化皮膜はイオン導電性である必要がある. 酸化皮膜の中で電子またはホールが移動するような機構があると、電流が流れても酸化皮膜は成長せず、皮膜は単なる抵抗膜としてのみ働く. そこで、金属表面に酸化皮膜が成長するためには、電子導電性はゼロまたはほとんどゼロで、イオン導電が優先的に起こる必要がある.

また、皮膜中に酸化物イオン以外のアニオンが混入する場合、アニオンは原則として皮膜中を泳動しないので、カチオン(Al^{3+})とアニオン(O^{2-})の移動をする割合、すなわち輸率に従って溶液中にアニオンが皮膜中に混入する層と、まったく混入しない層との二重構造をとることが示される.

陽極酸化できる金属は、酸化の初期に電氣的には絶縁性のバリヤー皮膜を形成するような酸化物である. すなわち酸化物の電子導電性が非常に低く、高い電場のものでわずかなイオン導電性を示すような酸化物を形成する場合に限り、酸化皮膜は成長する. 陽極酸化皮膜には、構造的にみてバリヤー皮膜とポーラス皮膜とがある. バリヤー皮膜とは、酸化物皮膜が緻密で孔がなく、電流は高い電場のもとの絶縁性の酸化物皮膜中を流れて厚く成長する. どのような条件でもバリヤー型の皮膜が生成するかということについては、Kubashevsky の容積分率という概念がある. 下地の金属が酸化物に変化する場合、すなわち容積分率 $\phi < 1$ の場合には、原理的に緻密な酸化物層は得られず、多孔質な酸化物層になってしまう. 一方、容積分率 $\phi > 1$ の場合に

は、生成した酸化物層は隙間なく下地金属を覆うので、バリアー皮膜が生成する条件が成立する．表 2-2 に Kubashevsky の容積分率 ϕ の値を示した．アルカリ金属，アルカリ土類金属はベリリウムを除いては容積分率が 1 より小さいものが多いので，バリアー皮膜をつくることはできない．ポーラス皮膜は、最初にできたバリアー皮膜が高い電場の働きと電解液の溶解作用を受けて局部的に孔を形成し，多孔質となったものである．したがって，このタイプの皮膜はバリアー型の部分とポーラス型の部分の二重構造をとるので，複合皮膜とも呼ばれている．

Table 2-2 Capacity fraction of Kubashevsky²⁻³⁾

酸化物の容積 / 金属の容積 = 容積分率(ϕ)	
Na ₂ O	0.55
MgO	0.81
BeO	1.68
Al ₂ O ₃	1.49
TiO ₂	1.20
ZrO ₂	1.56
Nb ₂ O ₅	2.68
Ta ₂ O ₅	2.50
Cr ₂ O ₃	2.07
Cu ₂ O	1.64
CuO	1.72

2・2・3 アルミニウム陽極酸化の反応機構

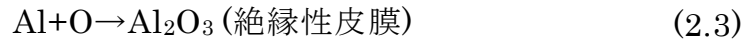
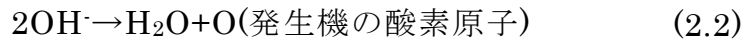
25 °C, 1~3 %シュウ酸水溶液中で Al を陽極にして, 浴電圧 80 V で電解すると, 次の反応によって Al 表面に不透明, 多孔質の酸化皮膜を生ずる.

(I) Al の溶解: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$,



(コロイド状沈殿で絶縁性はない)

(II) 陰イオンの放電と Al_2O_3 の生成:



(II) の反応によって生じた Al_2O_3 が (I) のコロイド状沈殿物と置換して密着する. この絶縁性の被膜は二層から成り, 表面の多孔質の可視皮膜層とその下, すなわち Al/可視有孔皮膜界面に, 不可視の絶縁性第二層が存在するものと考えられる. この層を活性層(barrier layer)という. 活性層の存在することは皮膜中の水の透過率が皮膜中に存在する微視孔の大きさ, 密度から算出した値よりはるかに小さいことから推察される. また陽極酸化の際の電圧, 電流の変化からも理解される. すなわち電流一定で電解すると, 電圧ははじめて急増して絶縁性活性層の生成を示すが, 続いて皮膜の破壊に基づく電圧降下が起こる. この破壊孔ができると, (II) の OH^- の放電が起こり, 発生機の酸素原子を生ずる. この酸素原子は孔を通過して Al 格子面へ移動して Al と結び付き絶縁性 Al_2O_3 活性層を新生する. このために電圧はしだいに一定値に近づく. このように活性層は γ - Al_2O_3 から成り, 厚さは 0.1 μ 程度の緻密な絶縁性被膜で孔ではない(電界 10^7 V/cm). しかし Al_2O_3 生成の際の歪や高電圧によって, 格子欠陥から絶縁破壊孔を生ずる.

2・2・4 アルミニウム陽極酸化の構造

活性層の外表面は電解液の電解作用を受けて崩壊して微視孔を生ずる．これが多孔質である．すなわち，酸化皮膜は Al 素地内面に向かって活性層を生じつつ，その生長速度が小さくなりはじめて，一方では有孔層が形成されていく(厚さ数 10~数 100 μ)．多孔層の孔底は電解液の侵入する最先端であって，新しい活性層はこの孔底で生成されるが，孔の側面は侵されず多孔性酸化被膜が生長する．この様子を模型的に図 2-2 に示す．この多孔層の孔は電流方向に一致しており，Al 表面に垂直である．陽極酸化に用いた電解液が酸性またはアルカリ性で皮膜を適度に溶解するとき，図 2-3 に示すような Keller モデルとして知られる中心に孔を持つ規則的な 6 角柱ハニカム構造の多孔質皮膜が成長する．

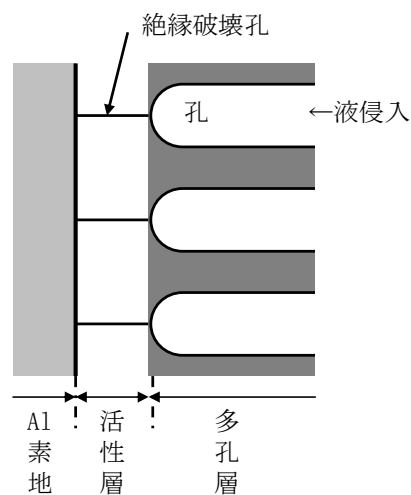


Fig.2-2 Typical cross-sectional illustrations of anodic oxide film²⁻⁴⁾

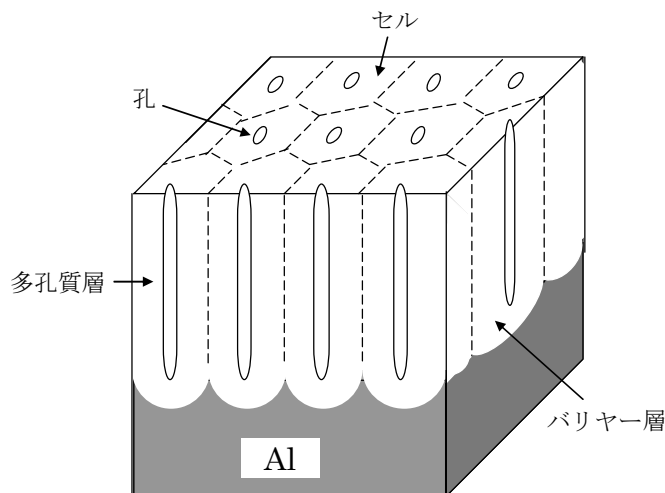


Fig.2-3 Typical cross-sectional illustrations of anodic oxide film
(Keller model)²⁻⁴⁾

この場合、まずバリアー皮膜が局部的に溶解されて微小孔とセルが発生する。孔底での溶解(電場によって加速された溶解)が常に進行することによってバリアー層は多孔質層に変化し、連続的に厚く皮膜が成長できる。2つのタイプの違いはこのように電解液が溶解性を持つか否かによって決まる。多孔質皮膜のバリアー層は定常的な電流が流れ続けるために高電磁場にあり、厚さは約 1 nm/V で、バリアー型皮膜に比べて薄い。孔径やセル径も電圧とほぼ比例関係にあるから、数 nm から数百 nm の範囲で制御できる。厚さは皮膜溶解を抑制すればミリ単位まで成長する。多孔質層はバリアー層の解け残りが押し上げられてできたものであるから、電解の初期に生成したバリアー層の部分が皮膜の最外表面に存在する。多孔質皮膜は素地との界面で成長する。

陽極酸化によって生成する皮膜は、電解質アニオンと少量の水を含む非晶質のアルミナで、加熱や電子線照射によって結晶化し、最終的に α -アルミナになる。結晶性のアルミナが生成するのは高電圧下での電解で火花放電を伴う場合や、バリアー型皮膜の生成においてあらかじめアルミニウムを加熱あるいは熱水処理した場合である。

また図 2-4 に示すように、電流を阻止して浴電圧の大部分を負担している目に見えない薄い皮膜(活性層)が出来ると従って、電解液に侵されて多数の孔があき、孔には電解液が参入してアルミニウム面には絶えず活性層が新生される。それと共に、外側の多孔性の層は次第に厚くなって目に見えるようになるのである。電流はいつも抵抗の一番少ないところを通るので、孔は電流の通る方向と一致してアルミニウム面に垂直になり、皮膜は繊維構造を持っている。

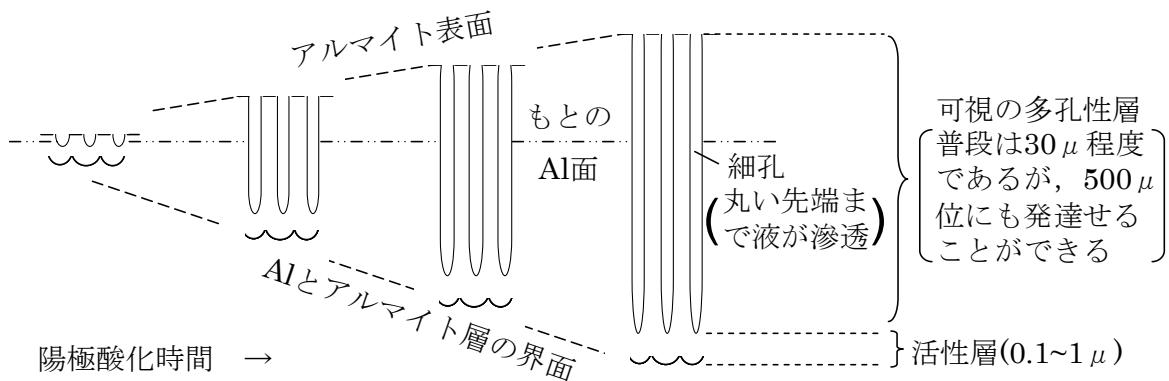


Fig.2-4 Structure and growth process of anodic oxide film in aluminum⁽²⁻⁴⁾

2・2・5 陽極酸化における絶縁破壊

高電磁場下における皮膜中の電導は、イオン電導が主体なので、Faradayの法則に従い、電解電流に比例して酸化物層の厚さは厚くなると同時に、皮膜の両端にかかる電圧は非常に高くなる。この電圧がある値以上になると酸化皮膜は、高い電圧を支えきれなくなって絶縁破壊を起こす。この絶縁破壊が起こった時点で、酸化物の成長は止まり皮膜成長の限界となる。

絶縁破壊電圧は固液界面の性質に帰せられる。すなわち、下地金属の純度、結晶構造、熱処理などの金属側の要因によるものと、電解液中のアニオン、カチオン種およびそれらの濃度による影響(吸着も含む)との両方の要因で決まるといわれている。また電解液の温度も影響する。

2・3 マイクロアーク酸化

バルブ金属の表面処理方法の一つである陽極酸化による金属の処理では、金属酸化膜の連続的破壊現象であるマイクロアーク発生までを陽極酸化過程とし、平滑な酸化皮膜が得られることから、表面処理法として実用化されている。一方、マイクロアーク発生以降の過程を利用する表面処理法は金属表面がマイクロアークの放電熱等で凹凸になり、表面処理法としては好ましくない現象と考えられ、ほとんど利用されていなかった。しかし近年、マイクロアーク発生以降の現象を積極的に用い、金属表面に結晶性の高い酸化皮膜を生成する表面改質技術が注目されている。

原理は最大陽極酸化電圧以上の電圧を印加することにより、陽極酸化皮膜はマイクロアークの放電による電氣的エネルギーによりイオン化する。この金属イオンがマイクロアーク発生時の局部加熱により熱融着し、陽極酸化皮膜とは異なる金属酸化物が生成する。チタン陽極酸化電解液の種類や、電解条件によって皮膜の形成に変化はあるが、アナターゼ型、あるいはアナター

ゼ型とルチル型の混在した酸化チタン(TiO_2)が主成分である。また皮膜の成長過程において無定形型皮膜とアナターゼおよびルチルの微結晶の生成が平行して起こるため、皮膜はこれらの混合物から成り立っている。

チタンの陽極酸化処理には通常リン酸、硫酸、あるいはこれらの混合浴が電解液として用いられる。酸化皮膜中では Ti^{4+} と O^{2-} の双方が電場により移動することで酸化層の成長が進行するが、 Ti^{4+} の輸率として 0.35～0.39 の値が報告されている。形成される酸化物は陽極酸化条件によりアモルファス型、アナターゼ型、ルチル型、およびこれらの混合相からなる。

低圧条件下、陽極酸化を行った場合、電圧に対応した厚さの陽極酸化層が Ti 表面に形成される。陽極酸化電圧をさらに上げていくと、電極界面で火花放電が生じ、表面にはクレーター状の孔が多数形成され、多孔性の酸化層が形成され、多孔性の酸化層が形成される。この場合、酸化層は数～十数 μm 程度まで成長する。

チタンの陽極酸化により形成される酸化層は高い屈折率を有し、酸化層を形成したチタン表面は鮮やかな干渉光を呈する。酸化層の厚みは、陽極酸化電圧に比例することから、電圧を制御して陽極酸化を行うことにより所望の干渉色を得ることができる。このような陽極酸化に伴う干渉色の発現は、チタン表面の修飾法として広く用いられている。このほか、チタンの陽極酸化処理は、生態不活性な金属であるチタンの親和性を向上させる目的や、金属チタンに光触媒機能を付与する目的などに用いられている。

チタン金属をリン酸水溶液中でマイクロアーク酸化処理をすると、マイクロアーク酸化による放電を伴った絶縁破壊による孔のある数 μm ～十数 μm の厚い酸化皮膜が生成される。色はマット調の灰色で、耐摩耗性に優れ、機械部品に用いた場合、焼きつき効果が高い。

2・4 光触媒

2・4・1 光触媒の発見

光触媒の定義は必ずしも定まっていはいない。自身が光を受けて触媒作用を果たすものばかりではなく、他に光を受ける化合物があって、それと組み合わせで触媒となるものもある。そもそも触媒とは「自身は反応の前後で変化しないが、反応を促進するもの」である。「通常の触媒」は熱力学的に可能な反応系にのみ有効であるが、「光触媒」は熱力学的に可能な反応系の触媒となることはもちろん、熱力学的には不可能な反応も光の助けを借りて可能にするところが特徴である。このことから、光触媒は、通常の触媒の定義だけではおさまらなくなる。よって、光触媒を完全に定義づけることはできないが、おおよそ「自身は反応の前後で変化しないが、光を吸収することで反応を促進するもの」といえる。

酸化チタンは古くから塗料などの顔料として使われていたが、酸化チタンを含む塗料は光が当たるうちに劣化し、白い粉を吹くようになる。チョーキングと呼ばれるこの現象が光触媒反応によるものであることは、1950年代には知られており、これを抑える方法の探求をはじめ、酸化チタンなどの光触媒についての研究は当時から行われていた。1967年に東京大学の藤嶋昭氏が重要な発見をした。酸化チタンに光を当てると、酸素と水素を発生するという現象を見つけ、光の力で水を分解できることがわかった。そして1972年、後に「本多・藤嶋効果」と呼ばれるこの発見が酸化チタンおよびその光触媒としての特質は、それまで以上に多くの研究者の注目を集めるようになり、光触媒の研究はこれを契機に盛り上がり、今日研究が進んでいる。

2・4・2 光触媒の原理

酸化チタン型光触媒はバンドギャップ幅に相当するだけの光エネルギー

を外部から受け取ると、光エネルギーを吸収した電子が基底状態よりもエネルギーが高くなって価電子帯にいらなくなる。よって電子が伝導帯に励起し、価電子帯にはプラスの電荷を持った正孔が生じる。それから、次に大気中の酸素分子が酸化チタンの表面に吸着され、励起した電子や正孔がこの酸素と反応する。酸化チタン型光触媒の特長は、光による強い酸化力と超親水性である。光触媒の機能のうち、汚れの分解、消臭・脱臭、抗菌・殺菌、有害物質の除去はおもに光酸化力により、ガラス・鏡の曇り防止や防汚は、光による超親水性現象によるものである。酸化力とは酸化反応における反応性のことで、酸化力が強いとは、①酸化されにくい物質をよりはやく酸化できる、あるいは②同じ物質を酸化するとき、より低温で酸化できる、ことをいう。酸素による酸化反応は、酸素が光触媒によって活性化され、反応性の高い活性酸素になることによって起こる。酸化力の強さは、この活性酸素の種類によって決まる。また、光触媒反応をするには分解する目的物質が表面に付着していなければならない。そのため、分解だけでなく吸着性という面も重要となる。

2・4・3 バンドギャップ理論

原子が集合して固体結晶をつくると、個々の原子の電子軌道は無数の分子軌道となりバンドを形成する。電子で満たされているバンドのうち、最もエネルギーの高い(原子軌道の原子核から見て最も外側にある)バンドを価電子帯といい、その上にあるバンドを伝導帯という。このときの価電子帯と伝導帯の間の禁制帯のエネルギー差をバンドギャップという。

金属が電流を良く通すのは固体のエネルギーバンド(帯)の伝導帯に電子が半分ほど詰まっていて、この中で電子が自由に動けるからである。これに対して、半導体では伝導帯に普段電子はなく、高温になると価電子帯の電子

が伝導帯に移動して電流が通るようになる．絶縁体はバンドギャップが大きいため電流が流れない．つまり，バンドギャップが大きいものは絶縁体で，小さいものが半導体である．半導体と絶縁体では，結合性の価電子帯に電子が占有されていて伝導帯は空となっている．価電子は結合に関与するため原子のまわりに局在化している．また，不純物を少量加えるとバンド構造が変わる．価電子帯と伝導帯のエネルギーレベルは半導体によって大きく変化する．代表的な半導体のエネルギー電位を図 2-5 に示す．

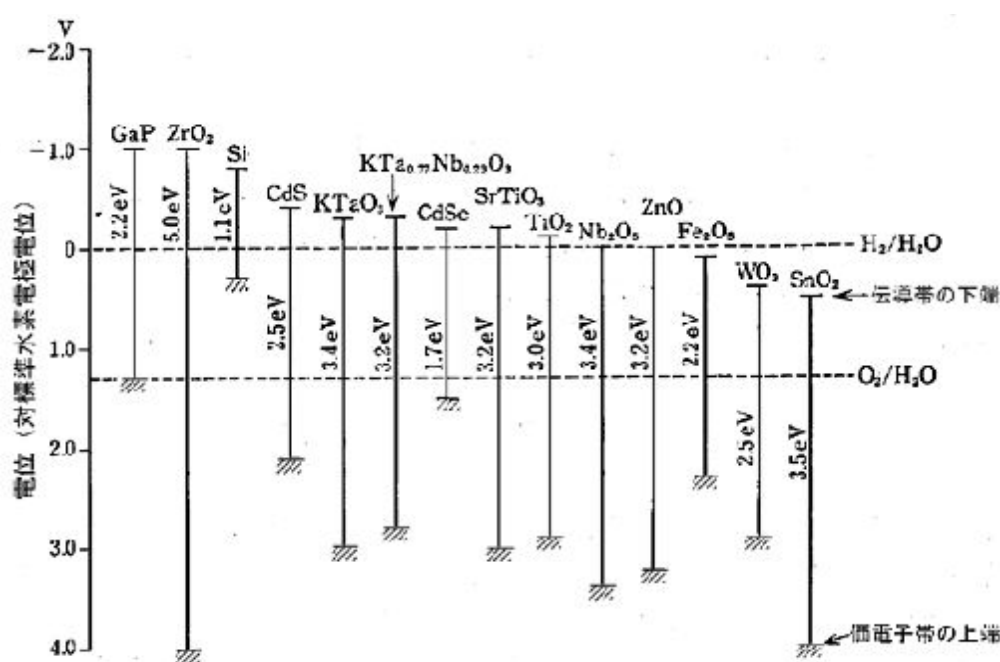


Fig.2-5 Energy potential of typical semiconductor⁽²⁻⁵⁾

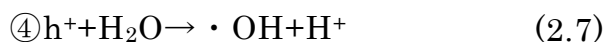
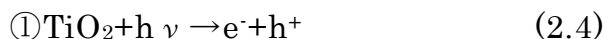
よって光触媒反応はこのバンドギャップに相当する波長の光を照射することが必要となる．光のエネルギーは波長によって決まる．光のエネルギーは波長が短いほど高くなる．この関係は次の式で表される．

$$\begin{aligned}
 &\text{光のエネルギー(eV, 電子ボルト)} \\
 &= (\text{プランクの定数}) \times (\text{光の速度}) \div \text{波長(nm)} \\
 &= 1240 \div \text{波長(nm)}
 \end{aligned}$$

人間の目が見ることができる可視光は，波長が約 $0.4\sim0.8\ \mu\text{m}$ ($1\ \mu\text{m}=1.000\text{ nm}$)であるから，可視光のエネルギーは約 1.6 eV から 3.1 eV となる． 400 nm より短い波長の光を紫外線と言ひ，光触媒のほとんどは紫外線領域で働く．

2・4・4 光触媒の反応機構

酸化チタンに光が当たって起こる光固体表面反応や，光固体界面反応である光触媒の反応機構は，必ずしも明確になっていないことが多いが一般には，表面での酸化還元反応により，種々の活性酸素が以下の①～⑤のように生成し，それらが反応中間体(化学反応の中間に生ずる不安定な分子種)として作用し，表面に吸着した種々の分子を酸化，または還元すると考えられている．



光触媒が外部からバンドギャップ以上のエネルギーを受け取ると価電子帯にある電子は，伝導帯まで励起し，その結果励起された電子数に等しい正孔が価電子帯に残される．すなわち光触媒が光を吸収して，電子(e^-)と正孔(h^+)が光触媒内部に生成する(①)．この電子および正孔のうち，表面近くに拡散してきたものが，反応に関与する．電子は表面吸着酸素と反応して，スーパーオキシドアニオン($\cdot\text{O}_2^-$)が生成する(②)．スーパーオキシドアニオンは，水が存在するとき，プロトン(H^+)と結合したペルオキシラジカル($\text{HO}_2\cdot$)と平衡にある(③)．このスーパーオキシドアニオンが酸化反応の中間体に付いて，過酸化物を生成したり，過

酸化水素(H_2O_2)を経て、水になる。一方、正孔は吸着水と反応して、ヒドロキシラジカルを生じる(④)か、表面の原子に捕捉された状態、すなわち表面捕捉正孔(htrap+)となる(⑤)。このヒドロキシラジカルが有機化合物と反応する。酸素がある場合には、この過程で有機化合物の中間体のラジカルと酸素分子とがラジカル連鎖反応を起こし、酸素が消費されることもある。やがて有機化合物は分解され、最終的には二酸化酸素と水になる。条件によっては、有機化合物が直接正孔と反応して、酸化分解されることもある。

このように、活性酸素の中でもスーパーオキシドアニオンやヒドロキシラジカルが強力な分解力を持っており、この分解エネルギーが有機物の分子の結合エネルギーをしのぐため、付着した有機物は炭素・酸素結合や炭素・水素結合を切断され、水と二酸化炭素などに分解する

ただし、光で電子が励起されてもエネルギーが変わっただけであり、空間的位置は動いていないためそのままでは電子と正孔はマイナスとプラスの電荷なので再結合し元の状態に戻ってしまう。光触媒反応が起こるためには、電子と正孔の寿命が長い必要がある。光触媒で代表的に使用されている酸化チタンはこの寿命が長い物質である。

2・4・5 可視光応答型光触媒

太陽光には紫外線より可視光の方が多く含まれるため、紫外線しか利用できない点を改善することが取り組まれている。可視光は紫外線より波長の長い光であるため 1 つ 1 つの光子が持つエネルギーの量は、紫外線のそれに比べて小さい。そのため、可視光は酸化チタンの電子を励起させるとバンドギャップを超えるだけのエネルギーを電子に与えることができず、光触媒反応を起こせない。したがって、この幅が酸化チタンより小さい物質を見つけるか、酸化チタンなど既存の半導体光触媒のバンドギャップを小さくできれ

ば可視光も利用可能な光触媒になるが、実現は難しいとされている。

酸化チタンよりもバンドギャップの小さい物質としてはセレン化カドミウムや硫化カドミウムといった半導体が挙げられ、可視光で電子の励起が起こる。しかし、セレン化カドミウムや硫化カドミウムは、水中で光を当てると水の分解が起こる以前に自己溶解してしまう。正孔によって水が酸化されるのではなく、自身が酸化され金属イオンが溶け出してしまう欠点がある。

もう一方の手段である酸化チタンに手を加える方法では、いくつかの試みがあり、研究も進んでいる。酸化チタンの結晶にチタン以外の金属イオンを少量混ぜ入れる方法(ドーピング)がある。混入した金属の電子エネルギー準位が禁制帯の中に作られる。可視光によって励起した電子は、当然ながら伝導帯には届かないが、ドーピングにより生じたエネルギー準位(不純物準位)を超えた場合には、この準位に入ることが可能になる。不純物準位に入った電子は光触媒反応に関与できるため、可視光で働く酸化チタンができる。

ただし、不純物準位に励起した電子は、伝導他に励起した電子と比べて還元力は弱く、光触媒反応に寄与する率も低い。また不純物準位は紫外線による光触媒反応の量子収率を低下させる原因にもなるため、金属をドーブした酸化チタンは光触媒としての活性が高くない。

また、酸化チタン以外にオキシナイトライド(窒化物を酸化した窒化酸化物)の光触媒活性に関する研究も注目を集めている。オキシナイトライドは、基本原理は窒素ドーピングと同じと考えられるが、可視光によって光触媒反応を起こすことができる。可視光応答型光触媒としては、これも実用化の可能性があり、期待されている。

引用文献

- 2-1) T.Sasaki, Y.Fujiki, J.Solid State Chem., **83**, 45 (1989).
- 2-2) T.Sasaki, M.Watanabe, Y.Fujiki, Y.Kitami, J.Solid State Chem., **92**, 537 (1991).
- 2-3) 馬場宣良, 電解法による酸化皮膜, 槇書店 (1996).
- 2-4) 陽極酸化, 金属表面技術協会, 朝倉書店 (1971).
- 2-5) 佐藤しんり, 光触媒, ナツメ社 (2004).

第 3 章

実験方法

3・1 MAO 法により作製した酸化膜を用いた板状光触媒に関する実験 方法

3・1・1 チタンの MAO

3・1・1・1 チタン板および試薬

使用した金属チタン板は純度 99.5%, 厚さ 0.4 mm の市販の圧延板で 50 mm×100 mm に切り出し, 試料片とした.

電解液用試薬は $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で, それぞれ関東化学社製の特級試薬を用いた. メチレンブルーは ACROS ORGANICS 社製のもので, それ以外の試薬はキシダ化学社製の特級試薬を用いた.

3・1・1・2 チタン板の MAO 処理

チタン板に前処理としてアセトン脱脂を行った. その後, 片側を直径 40 mm 開口したポリプロピレン製絶縁フィルム二枚の間に挟み込み, 熱圧着してマスキングしたものを陽極として用いた. 陰極には 110 mm×60 mm, 厚さ 15 mm の高密度カーボン板を用いた. 反応容器には 1 dm³ のビーカーを用い, 電極間距離は 40 mm とした. 電解液である各リン酸塩水溶液の濃度は主に 0.025 mol·dm⁻³ で, その 0.5 dm³ を用いた. MAO 処理は直流定電流法で行った. 0.3 A (電流密度 238.7 A·m⁻²) 一定の条件下で, 処理時間は特に断らない限り 30 分とした. 図 3-1 に MAO 処理の模式図を示す.

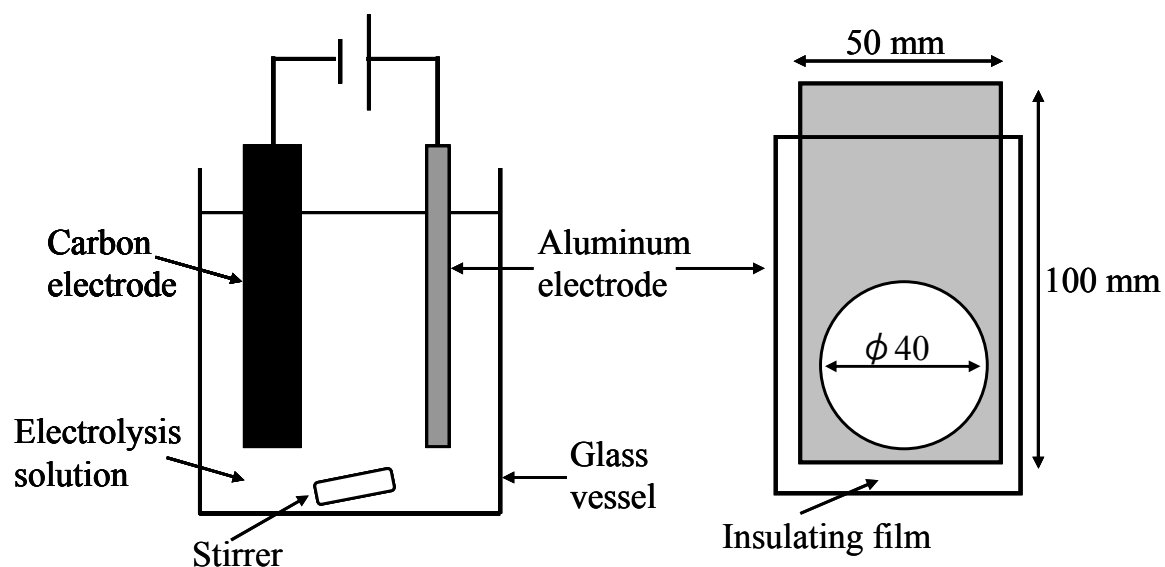


Fig. 3-1 Schematic illustration of MAO processing

3・1・1・3 酸化皮膜の評価

得られた試料片は十分に純水で洗浄後，乾燥させ評価試料とした．表面状態の観察は，試料片を切り出して金蒸着後，走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子社製，JSM-6300）および電界放射形走査電子顕微鏡（FE-SEM；日立社製，S-4700）を用いた．酸化皮膜の孔径は SEM で得られた画像から，日本ポラデジタル社製デジタル画像計測ソフト **micro analyzer** で測定した．生成物の確認は，X 線回折装置(XRD；理学電機社製，RINT-1500)を用いて，CuK α 線，管球加速電圧 40 kV，電流 200 mA の条件下で行った．膜厚の

測定は、渦電流式膜厚計（ケット科学社製，LH-200J）を用いて行い，任意の 10 か所を測定し，その平均値とした．皮膜表面における酸素の光電子スペクトルの測定は，X 線光電子分光装置（XPS；日本電子社製，JPS-90SX）を用いて，加速電圧 12 kV，エミッション電流 25 mA の条件下で行った．メチレンブルー水溶液の濃度の測定には分光光度計（日立社製，U-3500）を用いた．メチレンブルーの最大吸収波長である 664 nm における吸光度とメチレンブルー水溶液の濃度との検量線を作成し，試験溶液の吸光度を測定することで実濃度を算出した．吸光度の測定は波長域 500～700 nm，スリット幅 2 mm，セル長 10 mm の条件下で行った．

3・1・1・4 光触媒性能の評価

形成された酸化膜部(直径 40 mm)に合わせて，高さ 30 mm，内径 40 mm のアクリル製の筒をシリコーン樹脂で基板と接着させた．この筒の中に $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー水溶液 0.02 dm^3 を入れ，蒸発防止のためのカバーをかぶせた．暗箱の天井部に紫外線ランプ（東芝社製 15 W，波長 352 nm）を筒の上部から 100 mm の位置に設置し，暗幕をかぶせ二重に遮光した．筒の位置での紫外線ランプの照度は 68 lx 一定とした．

暗箱中で 24 時間メチレンブルーの吸着操作を行った後，新たに $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー水溶液に入れ替え，紫外線ランプを点灯した．容器内のメチレンブルー水溶液を注射器にて 1 時間毎に 0.001 dm^3 採取し，分光光度計で吸光度を測定し，定量した．

3・1・2 アルミニウムの MAO

3・1・2・1 アルミニウム板と試薬

使用したアルミニウム金属板は純度 99.58%で、厚さ 0.3 mm の圧延アルミニウム板である．この板を 50 mm×100 mm に切り出し、試験片とした．

試薬は Na_2SiO_3 は関東化学社製試薬、メチレンブルーは ACROS ORGANICS 社製、それ以外の試薬はキシダ化学社製試薬を用いた．

3・1・2・2 アルミニウム板の MAO 処理

前処理、マスキング処理および実験装置は 3・1・1・2 と同様である． $0.025 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の NaOH 水溶液に所定のモル比になるように Na_2SiO_3 を添加した電解溶液 0.5 dm^3 を用いた．電解溶液中に電極を設置後、電源装置を操作して所定の電流値で一定になるように設定した．また上限電圧を 650 V に設定し、30 分間 MAO 処理をおこなった．

3・1・2・3 酸化皮膜の評価

酸化皮膜の評価は 3・1・1・3 と同様の機器、測定条件で行った．

3・1・2・4 光触媒性能の評価

MAO で作製した酸化膜部(直径 40 mm)に合わせ、高さ 30 mm、内直径 40 mm のアクリル製の筒をシリコーン樹脂で基板と接着し、光触媒効果用評価容器とした．筒の中に $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー水溶液 0.02 dm^3 を入れ、蒸発防止のためカバーをかぶせた．暗箱の天井部に緑色 LED (SANDER 社製、順電圧 3.5 V、順電流 20 mA、波長 525 nm) を光触媒効果評価容器上部から 100 mm となるよう設置し、暗幕をかぶせ二重に遮光した．試料容器の位置での緑色 LED の照度は約 830 lx であった．

暗箱中で 24 h メチレンブルーの吸着操作を行った後、緑色 LED を照射した。所定時間照射後、容器内のメチレンブルー水溶液を注射器で少量採取し、分光光度計で濃度変化を手早く測定した。採取時間は 24 時間毎とし、72 時間まで測定した。

3・1・3 処理溶液に炭酸ナトリウムを用いたアルミニウムの MAO

3・1・3・1 Al 板と試薬

使用した金属 Al 板は純度 99.58%, 厚さ 0.3 mm の市販の圧延板である。それを 100 mm×50 mm に切り出し、試料片とした。

電解液用の Na_2CO_3 はキシダ化学社製の特級試薬を用いた。

3・1・3・2 Al 板の MAO 処理

前処理、マスキング処理および実験装置は 3・1・1・2 と同様である。電解液は $0.025 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の Na_2CO_3 水溶液 0.5 dm^3 を用いた。MAO 処理は直流定電流法で行った。印加電流 0.35 A (電流密度 $278.5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) 一定の条件下で、所定時間 MAO 処理した。処理時間は 30 分とした。

3・1・3・3 酸化皮膜の評価

得られた試料片の表面観察、生成物の確認、膜厚の測定は 3・1・1・3 と同様の機器、測定条件で行った。熱重量測定は示差熱熱重量同時測定装置 (TG-DTA ; ブルカー・エイエックスエス社製, 2020SA - CK19) を用いて、空気雰囲気下、昇温速度 $10 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件下で行った。

3・2 チタン酸カリウムを用いた繊維状光触媒に関する実験方法

3・2・1 試料および試薬

用いた繊維状チタン酸カリウムの誘導体は、水和四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を濃塩酸でリーチング処理することにより繊維形状を維持したまま、ほぼ完全にカリウムを溶出して得られる水和二酸化チタン ($\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: T2H と略記) を出発原料とした。ここで、水和四チタン酸カリウムは KDC 法により合成した四チタン酸カリウムをイオン交換水に浸すことによって得たものである。

繊維状チタン酸カリウムは全て JFE ミネラル社製である。八チタン酸カリウムは 2 種類のものを用いた。一つは標準的なものでプラスチックの強化などを目的としたもので、平均繊維長 $20 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 20 のものであり、K8T と表記する。もう一つは摩擦材などの目的に利用される繊維長がきわめて短い超短繊維、平均繊維長 $1 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 1.4 のものであり、K8T-s と表記する。六チタン酸カリウムは繊維形状は八チタン酸カリウムとほぼ同じであり、K6T と表記する。なお、実験に用いた K8T-s 以外のチタン酸カリウムおよび誘導体の繊維形状は基本製造工程が共通であることからほぼ同一であり、形状からくる光触媒性能への影響はないものと判断した。光触媒効果を評価する基準として石原産業社製光触媒用アナターゼ型二酸化チタン粉末 ST01 (平均粒径 7 nm) を用いた。メチレンブルーは ACROS ORGANICS 社製であり、それ以外の試薬はキシダ化学社製の特級試薬を用いた。

3・2・2 光触媒性能の評価

暗室に振とう機(タイテック社製)を設置し、さらに振とう機に暗箱をかぶせ二重に遮光した。暗箱の天井には紫外線ランプ(東芝社製 15 W, 波長 352

nm) を試料容器上部 70 mm になるよう設置した．試料容器に照射される紫外線ランプの照度は 68 lx であった．試料容器は 20 ml アクリル製バイアルびんを用いた．このびんに試料粉体を 0.1 g 秤り取り，さらに濃度 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調整したメチレンブルー溶液 20 ml を加えてキャップをした後，よく振って振とう機に寝かせて固定した．振とう機の振とう速度は 215 min^{-1} であった．振とうしながら所定時間紫外線を照射した．

所定時間照射した試料溶液を振とう機より取り外し，試料容器ごと遠心分離機（国産遠心器社製）にかけ，固／液分離をおこない，その上澄み液を数 ml 採取し，分光光度計（日立社製 U-3500）を用いて，メチレンブルーの最大吸収波長 664 nm 付近の吸光度(Abs)を測定し，検量線よりメチレンブルー濃度を算出した．さらに，色素の吸着が問題と考えられる実験では，光触媒性能を評価するためのメチレンブルー溶液の 2 倍の濃度に相当する $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー溶液を用い，暗室で 2 時間以上遮光状態で振とう処理し，十分色素を吸着させた後手早く $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー溶液に入れ替え，紫外線照射処理をおこなった．

3・2・3 粉体試料の評価

粉体試料の物質同定は X 線回折装置(XRD；理学電機社製，RINT-1500)を用いて，測定条件 CuK α 線，管球加速電圧 40 kV，電流 200 mA でおこなった．また，粉体試料の形状は走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子社製，SEM-6300）を用いて加速電圧 5 kV で表面観察した．

3・3 金属微粉末添加 MAO 法に関する実験方法

3・3・1 Al 板および試薬

使用した金属 Al 板は純度 99.58%，厚さ 0.3 mm の市販の圧延板である．

それを 20 mm×50 mm に切り出し、試料片とした。

電解液用の NaOH と Na₂SiO₃ はキシダ化学社製の特級試薬を用いた。球状アトマイズ Al 粉末は純度 99.7%，平均粒径 25.5 μm で、ミナルコ社製のものを用いた。高純度 γ-Al₂O₃ 粉末は平均 1 次粒子径 0.007 μm の大明化学工業社製、タイミクロン TM-300 を用いた。

3・3・2 Al 板の MAO 処理

陽極の Al 板に前処理としてアセトン脱脂を行った。その後、片側を 20 mm×20 mm の正方形に開口したポリプロピレン製絶縁フィルム二枚の間に挟みこみ、熱圧着してマスキングした。陰極には 110 mm×60 mm、厚さ 15 mm の高密度カーボンを用いた。反応容器には 1 dm³ のビーカーを用いた。両電極は縦置きとし、電極間距離を 40 mm に保ち、スターラーを用いてビーカー底部で電解液をかく拌しながら MAO 処理した。電解液は 0.025 mol·dm⁻³ の NaOH 水溶液にモル比が 1:1 になるように Na₂SiO₃ を溶解させ、その 0.5 dm³ を用いた。MAO 処理は直流定電流法で行った。印加電流 0.05, 0.075, 0.10 A（電流密度 125, 187.5, 250 A·m⁻²）一定の条件下で、処理時間は 30 分間とした。電解液中に添加する Al 粉末の量は印加電流 0.05, 0.075 A の場合は 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7 g とし、0.10 A の場合は 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 g とした。電解液中に Al₂O₃ 粉末を添加する実験では印加電流は 0.10 A 一定とし、粉末の量は 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 g とした。

3・3・3 酸化皮膜の評価

得られた試料片の表面観察、生成物の確認、膜厚の測定は 3・1・1・3 と同様の機器、測定条件で行った。

第 4 章

MAO 法により作製した酸化 チタン膜の板状光触媒効果

4・1 緒言

光触媒反応は無機化合物による光分解反応であり，本多・藤嶋らにより TiO_2 電極と光を用いた水の分解反応が発見されたことが起点となる⁴⁻¹⁾．2001 年 Asahi らによる TiO_2 の光触媒反応に関する報告以降，光触媒は安全性の高い物質を使用して光を照射するだけで自然には分解されにくい有機有害化学物質を無害化することができる環境浄化材料として脚光を浴びている^{4-2)~4-4)}．

その中で，実用化している光触媒は紫外線で作用する微粉状の TiO_2 である．光触媒の安定した性能を発揮させるため，基材面に塗布などにより，膜状化して使用することが多い．このとき，有機物バインダーを用いると，長期の使用で光触媒がバインダーを分解劣化させてしまう問題がある．そこで，Ti 基板上に TiO_2 を直接成膜できるマイクロアーク酸化(micro-arc oxidation, 以下 MAO と略記する)法^{4-5)~4-7)}に着目した．MAO 法は，特定の処理溶液中でバルブ金属に高電圧を印加して火花放電を発生させる方法である．この方法は，局部的かつ不連続な反応ではあるが放電により高エネルギー反応場が得られるため，焼結体では得られないナノ結晶粒子の無バインダー集合体膜を作製できる．

著者らはすでに，Ti の MAO 法による成膜処理にはリン酸塩電解液が安定した処理溶液であることを見出している⁴⁻⁸⁾．また，Ito らは H_2SO_4 , H_2O_2 水溶液中で作製した Ti-MAO 膜の光触媒性能評価を報告している⁴⁻⁹⁾．

そこで，本章では各種リン酸塩水溶液で MAO 処理した形態の異なる TiO_2 結晶皮膜を光触媒として評価することを目的とした．また，皮膜の形態の差異や特徴を調べることにより，陽極酸化膜と MAO によって生成した酸化膜との関係を検討した．

4・2 処理溶液種と光触媒効果の関係

リン酸塩の陽イオン種およびリン酸基の異なる 5 種類の電解液(Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4) について MAO 処理を行い, その皮膜の状態と光触媒能の関係を調べた.

電解初期は電圧が急激に上昇した. この間は放電が認められなかったことから初期無放電領域として MAO 領域と区別した. この領域は電解液の種類にかかわらず数分以内に終了し, その後は放電が観察できる MAO 領域となり, 電圧は小さく振動しつつもほぼ一定値を示した. いずれの電解液でもこの電圧値は 450~480 V であった. MAO 処理前の電解液の液温は約 20°C で, 30 分処理した後の液温は約 40°C に上昇した. 図 4-1 に MAO 処理中の放電の様子を示す (ただし, 図中の試料片の開口部は直径 16 mm である). 図のように, 放電は不連続な場所で発生し, 青白い色であった. このことから, 放電の起こっている周辺の温度を直接測定することはできないが, 瞬間的に 1000°C 以上に達していると推測できる.

得られた皮膜の XRD パターンを調べた結果, いずれの電解液から得られた皮膜も全てアナターゼ型 TiO_2 であった. よって, 電解液の陽イオンの種類や数による生成物の違いはなかった. 膜厚は Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 の順に 4.5, 4.2, 1.8, 4.9, 2.1 μm であり, いずれの皮膜も 5 μm 以下の薄膜であった.

XRD では差異が認められなかったが, SEM による表面観察では, それぞれ異なった特徴ある形態を示した. また, 孔には平滑な膜内に窪むようにできている「陥没型」と膜内から突出してできている「噴出型」の 2 種が存在することがわかった. SEM より, 孔の周囲に沿って白色の輪が観察されるものがあり, 白色の部分は周囲より高いことを表している.

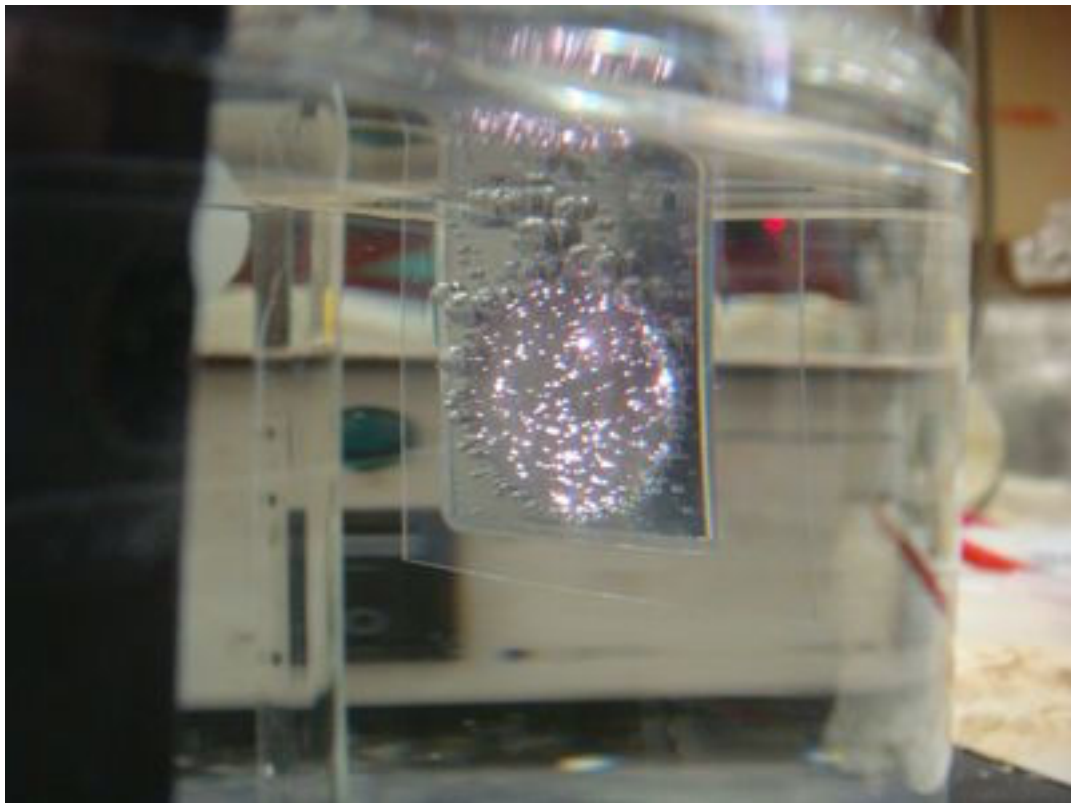


Fig.4-1 Photograph image of appearance with electrical discharge under electrolysis

よって、このような孔は噴出型として陥没型と区別した．作製した酸化膜表面の SEM 写真と陥没型，噴出型の孔の予想断面模式図を図 4-2 に示す． $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 水溶液で作製した場合のみ噴出型の孔であり，その他の電解液では全て陥没型の孔であった．

各皮膜の約 $30 \times 40 \mu\text{m}$ エリアでの孔の数と，孔の膜表面に占めるおよその面積割合を調べた結果を表 4-1 に示す．孔径の分布は不連続であり，大きい孔と小さい孔の 2 つの群に分類できると判断した．よって，孔径が $0.8 \mu\text{m}$ 以上を「大」とし，それ未満を「小」と分類した．異なる陽イオン種を含む電解液で生成した膜の孔を比較すると， K_3PO_4 ， Na_3PO_4 ， $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ の順に膜表面に占める孔の割合が低下した．すなわち， K^+ イオンでは大きい孔と小さい孔の両者が多数共存している． Na^+ イオンでは K^+ イオンと比べ孔の数が大小ともに少ない． NH_4^+ イオンでは大きい孔が少なく，小さい孔が多い特徴をもつ．

Na_3PO_4 ， Na_2HPO_4 ， NaH_2PO_4 のリン酸基の異なる 3 種のリン酸ナトリウム系電解液の生成膜を比較すると， Na_3PO_4 と Na_2HPO_4 は大小孔の数が同程度だったが，後者には孔径が $7 \mu\text{m}$ を超える異状に大きな孔が存在した． NaH_2PO_4 では大きい孔は少なく，非常に多数の小さい孔が確認できた．

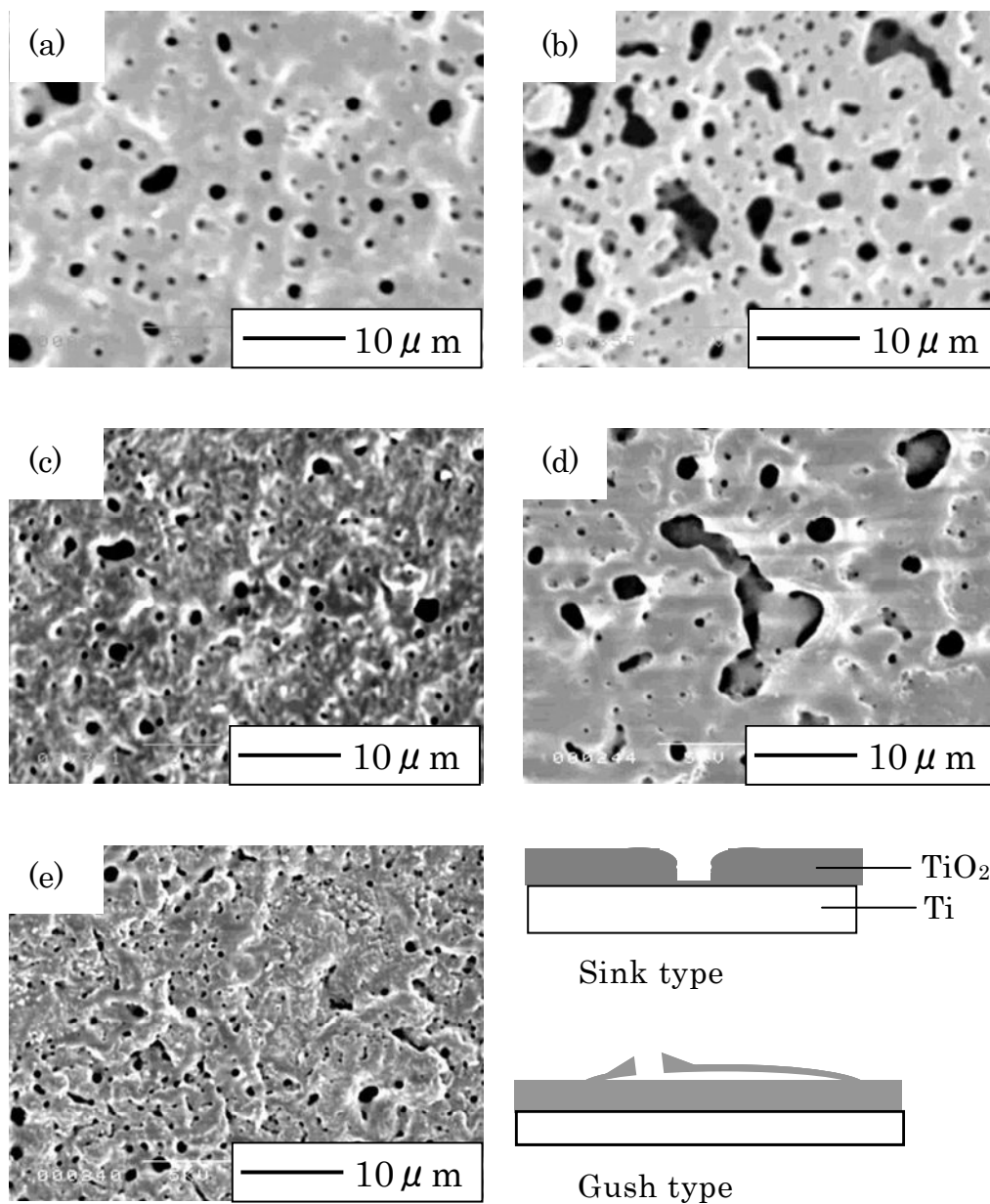


Fig.4-2 SEM images of titanium surfaces after MAO and typical cross-sectional illustrations of sink type hole and gush type hole. Electrolysis solution. (a) : Na_3PO_4 , (b) : K_3PO_4 , (c) : $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, (d) : Na_2HPO_4 , (e) : NaH_2PO_4

Table 4-1 Number of pores and porosity of titanium surfaces after
MAO for 30 min in 0.025 mol · dm⁻³ each electrolyte
solutions.

Electrolyte solution	Number of pores	Porosity / %
Na ₃ PO ₄	large : 26, small : 73	4.2
K ₃ PO ₄	large : 39, small : 96	8.6
(NH ₄) ₃ PO ₄	large : 16, small : 105	2.2
Na ₂ HPO ₄	large : 25, small : 60	5.9
NaH ₂ PO ₄	large : 11, small : 192	1.8

図 4-3 に光触媒能を調べた結果を示す. 各皮膜における照射 5 時間後のメチレンブルーの実濃度が異なることから, 電解液の種類により生成した膜の光触媒能に差異があることがわかった. また, (NH₄)₃PO₄ 電解液以外では, メチレンブルー濃度変化が照射 1 時間を境に屈曲し, 2 段階に減少していることがわかった. すなわち, 1 段階目は照射 1 時間までで大きな濃度減少が認められる部分, 2 段階目はそれ以降の緩やかな減少部分である. これは, 紫外線照射前に 24 時間暗室で十分メチレンブルー水溶液による吸着処理をしていること, また紫外線照射後に皮膜が着色することから, 5 章で述べる八チタン酸カリウム光触媒で紫外線を照射することで暗室での吸着量よりもさらに吸着量が増加する光色素吸着が起こっていると考えられる⁴⁻¹⁰⁾. しかし, (NH₄)₃PO₄ 電解液ではこの現象は認められない. 他の電解液と比べてメチレンブルーの濃度減少が小さいため屈曲点がみられない可能性が考えられる. この結果と図 4-2 の SEM 写真で判断すると, (NH₄)₃PO₄ のみ噴出型の孔であることから, 噴出型の孔を有する皮膜はメチレンブルーの光色素吸着がおこりにくいと考えられる. したがって, 孔が噴出型か陥没型であるかによってメチレンブルーに対する作用が異なると考えられる. 以上のこ

とから、孔の形態の違いが光触媒能に影響することを見出した。

図 4-3 の各皮膜のメチレンブルー濃度減少の傾きを分解速度 ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) として表 4-2 に表した。照射 0 時間から 1 時間まで分解速度と、1 時間から 5 時間までの平均の分解速度の部分に分けて算出した。前者を 1 段階目、後者を 2 段階目とすると、1 段階目は光色素吸着能と光分解能を合わせた効果であり、2 段階目は光分解能のみを表していると考えられる。また、1 段階目と 2 段階目の差は光色素吸着能の大きさを表していると考えられる。

1 段階目の分解速度と表 4-1 の結果を比較すると大きい孔の数が多い皮膜の順とほぼ一致した。したがって、光色素吸着現象は陥没型孔の内部表面にメチレンブルーが取り込まれる現象であると考えることができる。2 段階目の平均分解速度は 1 段階目と比べて一桁値が小さくその差も小さい。このことから、光分解能は孔の形態にあまり影響されないことがわかった。しかし、その中でも値の大きかった Na_3PO_4 と K_3PO_4 の皮膜表面を観察すると他の皮膜表面に比べ平滑である。よって、受光量の多い平滑面で光分解がおこりやすいと考えられる。

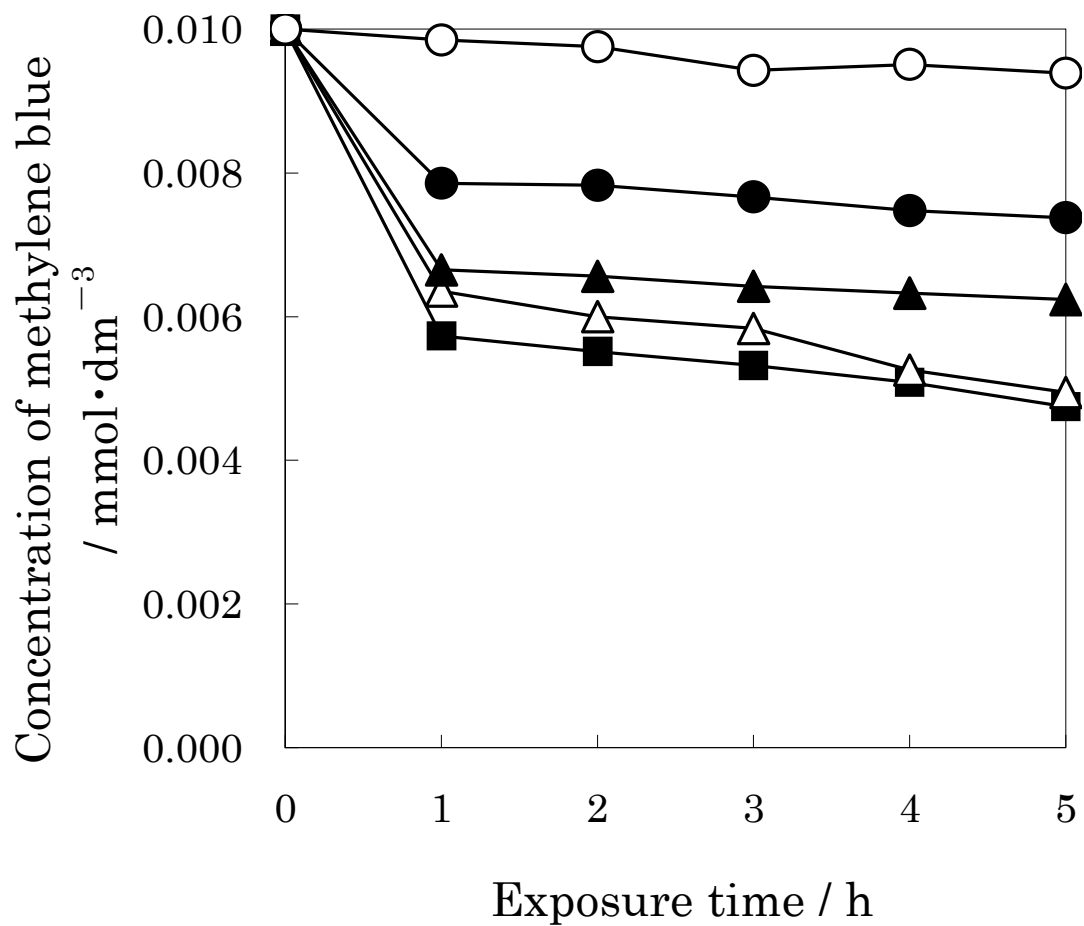


Fig.4-3 Time variation in concentration of methylene blue solution, in which titanium surface was immersed and UV light was exposed.

Electrolysis solution. \triangle : Na_3PO_4 , \blacksquare : K_3PO_4 ,
 \circ : $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, \blacktriangle : Na_2HPO_4 , \bullet : NaH_2PO_4

Table 4-2 Resolution rate of titanium surfaces after MAO for
30 min in 0.025 mol · dm⁻³ each electrolyte solutions.

Electrolyte solution	Resolution rate / × 10 ⁻³ mmol · dm ⁻³ · h ⁻¹	
	First stage	Second stage (Average)
Na ₃ PO ₄	3.64	0.35
K ₃ PO ₄	4.25	0.25
(NH ₄) ₃ PO ₄	0.15	0.12
Na ₂ HPO ₄	3.33	0.10
NaH ₂ PO ₄	2.15	0.12

4・3 処理溶液濃度と光触媒効果の関係

MAO を行う際に用いる電解液の違いによって皮膜の光触媒能に差が生じた．そこで，電解液の濃度に着目し，その違いによりどのような影響があるのかを調べた．

電解液には 4・2 で効果の大きかった K₃PO₄ 水溶液を選択した．濃度は 0.01, 0.025, 0.03 mol · dm⁻³ の 3 種類とした．各濃度の K₃PO₄ で作製した酸化膜表面の SEM 写真を図 4-4 に示す．0.01, 0.025 mol · dm⁻³ では陥没型，0.03 mol · dm⁻³ では噴出型の孔であった．また，濃度が高いものほど MAO 開始時間が遅く，皮膜の平滑性が劣った．

図 4-5 に光触媒能を調べた結果を示す．4・2 での結果と同様に噴出型の孔をもつ濃度 0.03 mol · dm⁻³ 電解液の皮膜では光色素吸着能は小さいことが確認できた．SEM 写真による孔径分布の評価では，濃度 0.01 mol · dm⁻³ と 0.025 mol · dm⁻³ 電解液の皮膜はそれぞれ孔の占める割合が 8.3%と 8.6%と同程度であった．しかし，濃度 0.01 mol · dm⁻³ の電解液の皮膜の方が光色

素吸着能が低かった．これは， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の電解液濃度で MAO を行う場合，孔が連結して生成し，その結果孔内部の表面積が減少するためと考えられる．

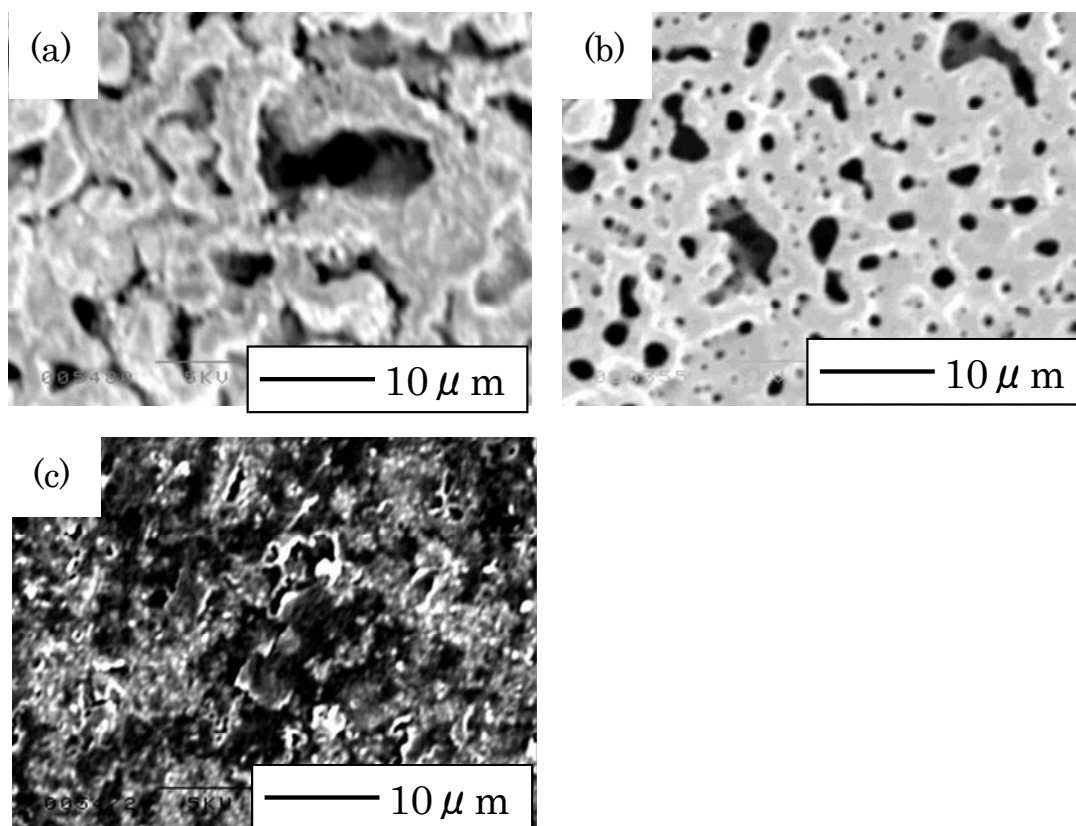


Fig.4-4 SEM images of titanium surfaces after MAO for 30 min. Concentration of K_3PO_4 solution.
(a) : 0.01 , (b) : 0.025 , (c) : $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

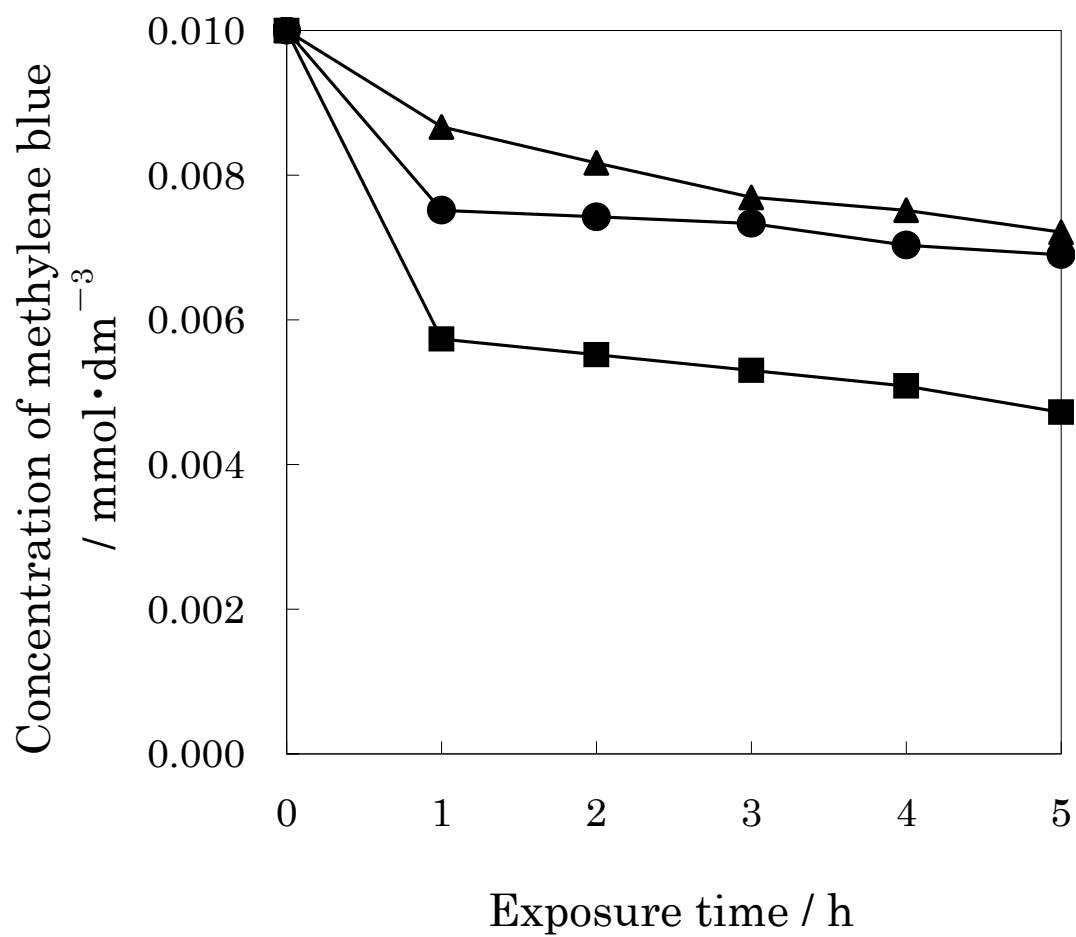


Fig.4-5 Time variation in concentration of methylene blue solution, in which titanium surface was immersed and UV light was exposed.

Concentration of K₃PO₄ solution. ● : 0.01, ■ : 0.025, ▲ : 0.03 mol·dm⁻³

4・4 処理時間と光触媒効果の関係

光触媒能は MAO を行う際に用いる電解液の種類と濃度に影響されることが判明した。そこで、次に MAO 処理時間に着目し、その違いによりどのような影響があるのかを調べた。

電解液には Na_3PO_4 水溶液を選択した。MAO 処理時間は 1, 5, 10, 15, 30, 60 分とした。各処理時間による酸化膜の SEM 写真を図 4-6 に示す。MAO 処理時間の短い 10 分までの孔は噴出型で、膜に凹凸があり、大きな孔は観察されない。しかし、15 分以上になると孔は陥没型となり、大きな孔の生成が認められるようになる。さらに皮膜表面が平滑になった。

図 4-7 にこれらの膜の光触媒能を示す。濃度減少曲線の傾向が大きく分けて 3 つのグループに分けられる。MAO 処理時間 1 分の第 1 グループでは屈曲点は認められず、光色素吸着能は小さい。このことは孔が噴出型であることとも一致する。5～15 分の第 2 グループは屈曲点がみられる 2 段階反応であるが、1 段階目の分解速度はあまり大きくない。これは孔のなかに噴出型も観察できることから、噴出型と陥没型が混在していると考えられる。そして 30～60 分の第 3 グループでは 1 段階目の分解速度が大きくなり、光色素吸着能が大きくなったことを示している。これは皮膜の孔が噴出型から陥没型に変化したためであり、膜厚や表面積は光色素吸着能に影響しないことが考えられる。また、MAO 処理時間 1～60 分までのそれぞれの皮膜の XRD パターンでは、1 分ではアナターゼ型 TiO_2 のピークは確認できなかった。5～60 分にかけて MAO 処理時間が長くなるほどアナターゼ型 TiO_2 のピークが高くなった。図 4-7 の 2 段階目の傾き、すなわち光触媒能の大きさを比較するとほぼ同じであることから、生成したアナターゼ型 TiO_2 の量および結晶性は光触媒能に影響しないことがわかった。

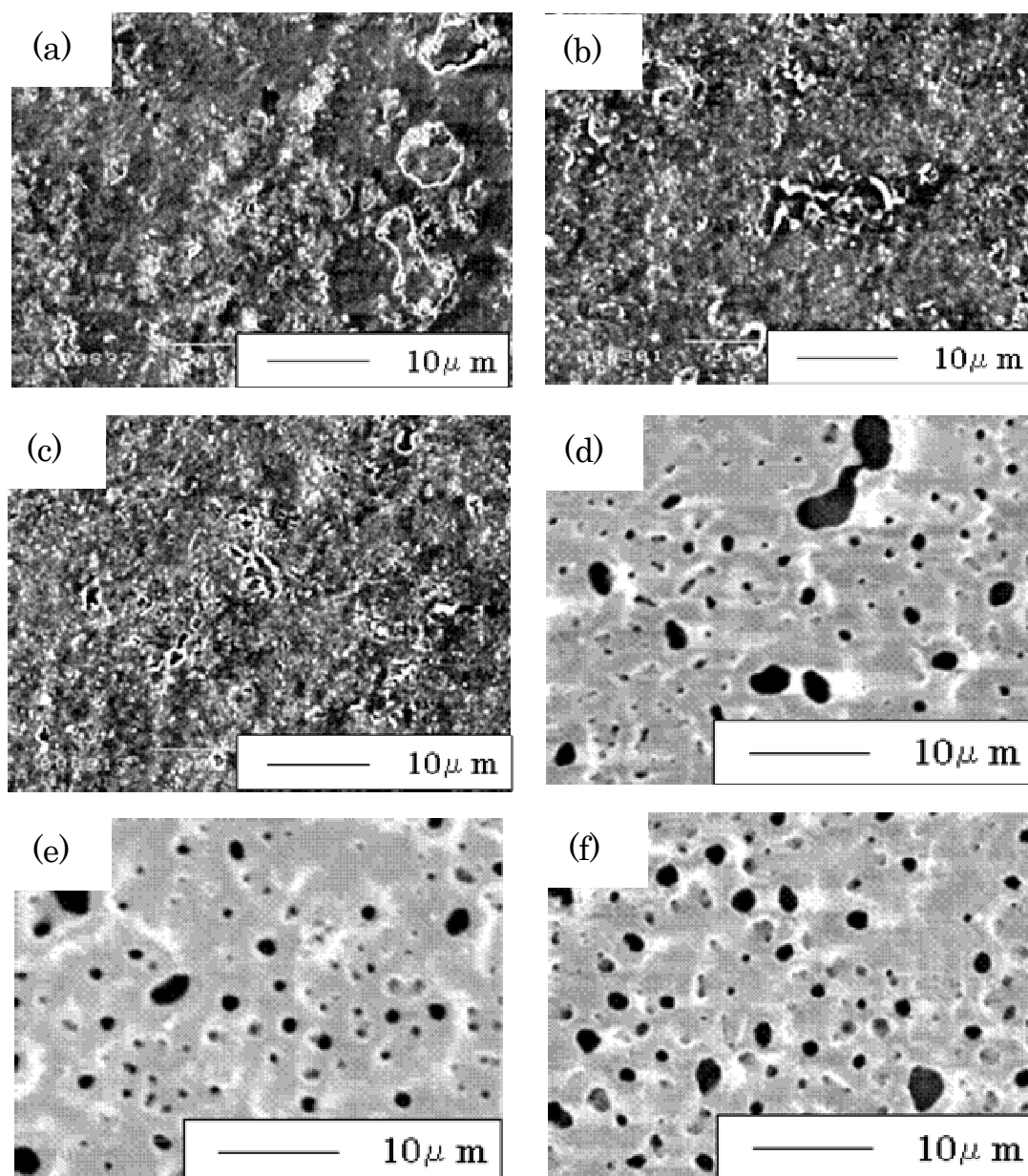


Fig.4-6 SEM images of titanium surfaces after MAO
in $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution.

Treatment time : (a) ; 1, (b) ; 5, (c) ; 10, (d) ; 15,
(e) ; 30, (f) ; 60 min

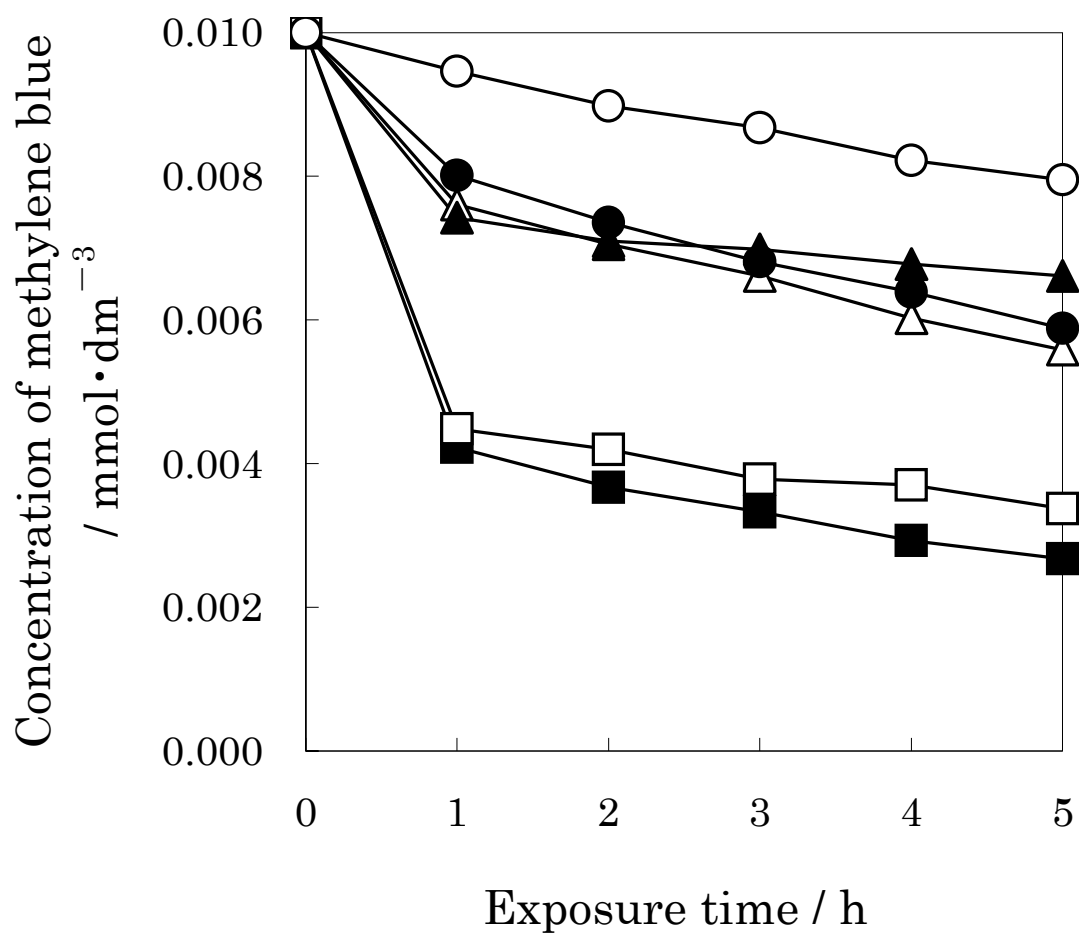


Fig.4-7 Time variation in concentration of methylene blue solution, in which titanium surface was immersed and UV light was exposed.

Treatment time : ○ ; 1, ● ; 5, △ ; 10, ▲ ; 15, □ ; 30, ■ ; 60 min

4・5 酸化膜表面の孔形状の違いによる光触媒効果の比較

MAO 処理時間による光触媒能の違いを調べるために、XPS を用いて皮膜表面の酸素の光電子スペクトルをアルゴンエッチングにより深さ方向に測定した。ここで、酸素の光電子スペクトル中で 1s の電子に対応する結合エネルギー 532 eV 付近のピークに着目した。結合エネルギー 525 eV から 545 eV の中で最も光電子量カウントが低い場所から X 軸に対し平行線を引き、バックグラウンドとした。バックグラウンドから O_{1s} のピークまでの高さを測り、その光電子量カウント(E)の高低を Ti 表面の酸素量の目安として評価した。MAO 電解液には Na₃PO₄ 水溶液を選択し、処理時間 5, 15, 30 分で MAO を行い、皮膜試料を作製した。それぞれの皮膜に 0, 1, 5, 15, 30 分アルゴンエッチングした XPS スペクトルの結果を図 4-8 に示す。なお、処理時間 15 分についてはエッチング時間の長い 1, 3 時間の XPS スペクトルも示している。エッチング時間 3 時間ではチタン基板に近い位置であるためピークが急激に低くなっていることがわかる。表面のコンタミネーションを取り除いたアルゴンエッチング時間 1 分から 30 分までの光電子量カウントの平均値を算出した結果、MAO 処理時間 5 分では 7547 E、処理時間 15 分では 7336 E、処理時間 30 分では 6695 E であり、処理時間が長くなるほど表面の酸素量が減少していることがわかった。処理時間 5 分では噴出型の孔を有する皮膜であり、処理時間 30 分では陥没型の孔を有する皮膜であることから、噴出型の孔をもつ皮膜は酸素量が多く、陥没型の孔をもつ皮膜は酸素量が少ないと考えられる。MAO 処理時間を長くすると、皮膜の表面状態が変化するだけでなく、酸素量が減少する傾向が認められる。したがって、皮膜表面の酸素量も光触媒能に影響を与えられとされる。

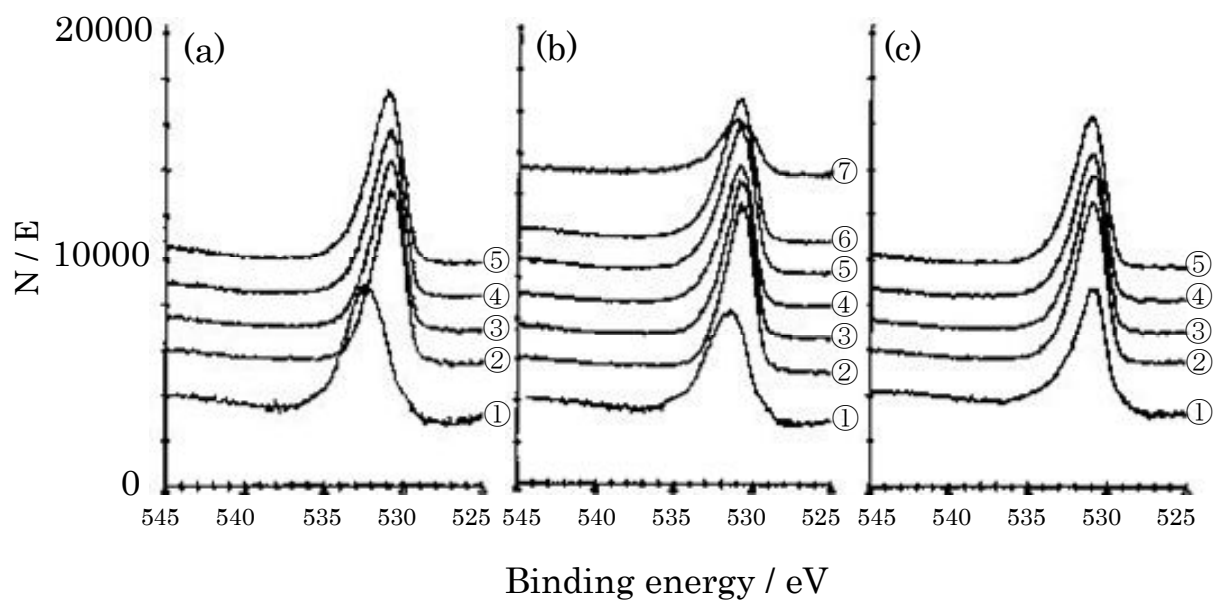


Fig.4-8 XPS spectra of titanium surfaces after MAO in
0.025 mol·dm⁻³ Na₃PO₄ solution.

Treatment time : (a) ; 5, (b) ; 15, (c) ; 30 min

Etching time : ① ; 0, ② ; 1, ③ ; 5, ④ ; 15, ⑤ ; 30,

⑥ ; 60, ⑦ ; 180 min

4・6 陽極酸化法と MAO 法で生成した酸化チタン膜の光触媒効果の比較

設定電圧を変化させることにより，初期無放電皮膜から MAO 領域で生成した酸化膜に至る段階的な皮膜を作製し，光触媒能にどのような影響をおよぼすかを調べた．電解液は Na_3PO_4 水溶液を用いた．設定電圧は 100, 150, 250, 300, 350, 400, 650 V とした．ここで，設定電圧 650 V では設定電圧値に到達する前に約 450 V で安定な MAO 領域となった．

それぞれの酸化膜を目視で観察すると，設定電圧 300 V までは処理時に火花放電が観察できず，皮膜の干渉色が確認できたことから，初期無放電皮膜は陽極酸化膜であると判断した．350 V 以上の皮膜は処理時に火花放電が観察でき，皮膜の色は灰色であったことより，MAO 領域での皮膜と判断した．これらの皮膜の光触媒能を評価した．96 時間紫外線照射後のメチレンブルー濃度の変化結果を図 4-9 に示す．250 V までは光分解能が上がり最大値（メチレンブルー濃度は極小値を示す）となった後 350 V にかけて低下（メチレンブルー濃度は増大）し，350 V で最も光触媒能は低くなった．そして再び光触媒能が上がっていくという曲線になった．この曲線は 3 つの領域に分けられると考えた．100 V から 250 V までは陽極酸化膜，350 V から 450 V までは MAO 領域で生成した酸化膜，そして 250 V から 350 V までは両者が混在する遷移領域での膜であると判断した．次に，各設定電圧における試料の表面酸素量を XPS を用いて測定した．さらに図 4-9 を MB 分解率に換算し，比較した結果を図 4-10 に示す．ただし，設定電圧 350 V については反応が非常に不安定であり酸素量および MB 分解率の信頼性が劣るものと判断し，プロットから除外した．図 4-10 より，設定電圧を変化させることで，試料の表面酸素量と MB 分解率は同じような挙動をとった．これは，陽極酸化領域，遷移領域，MAO 領域と変化していく中で，酸素量が大きく変化することから表面状態が明らかに違っていると考えられる．よって，光

色素吸着効果が発現する理由の一つとして、この表面状態の違いの影響が考えられる。光触媒効果が高い、すなわち光色素吸着能が高い試料では図のように表面酸素量も高くなっており、通常よりもバランスが崩れた状態になっている。よって、光色素吸着はこの酸素バランスが崩れた部分で起こると考えられる。光が照射されることでこの部分がアクティベートされ、活性点が生成することで吸着能が上がると考えられる。ここで、特に酸素バランスが崩れている箇所は激しい火花放電によって MAO 反応が進行した場所、すなわち放電孔（陥没型）であると予想されることから、光色素吸着は陥没型孔の内壁で起こると考えられる。また、孔の部分は平滑な部分に比べて表面積が大きいこと、孔という形状から吸着が保持しやすいことも、光色素吸着が起こる箇所が主に孔の内壁であることの理由となると考えられる。

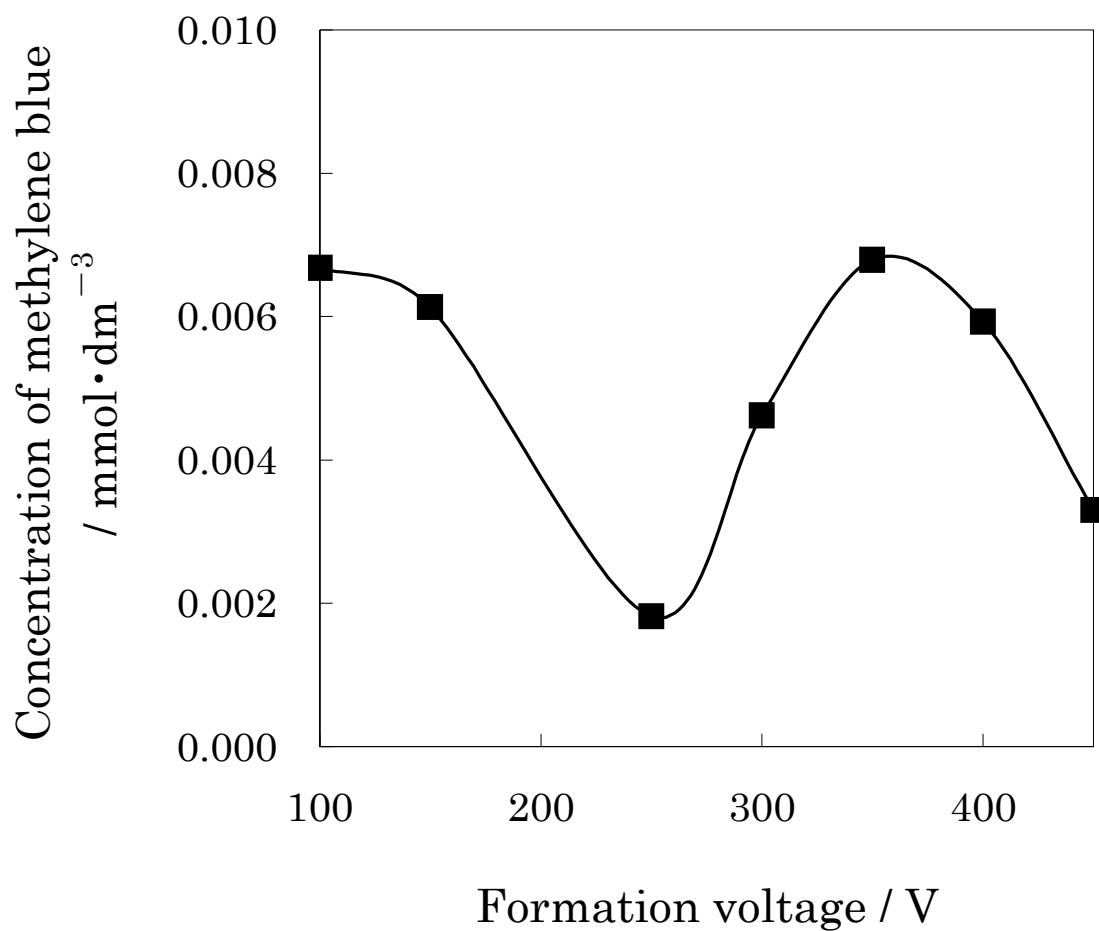


Fig.4-9 Relation between formation voltage and concentration of methylene blue solution, in which titanium surface was immersed and UV light was exposed for 96 h. The titanium surface was prepared by MAO at the voltage for 30 min in $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution.

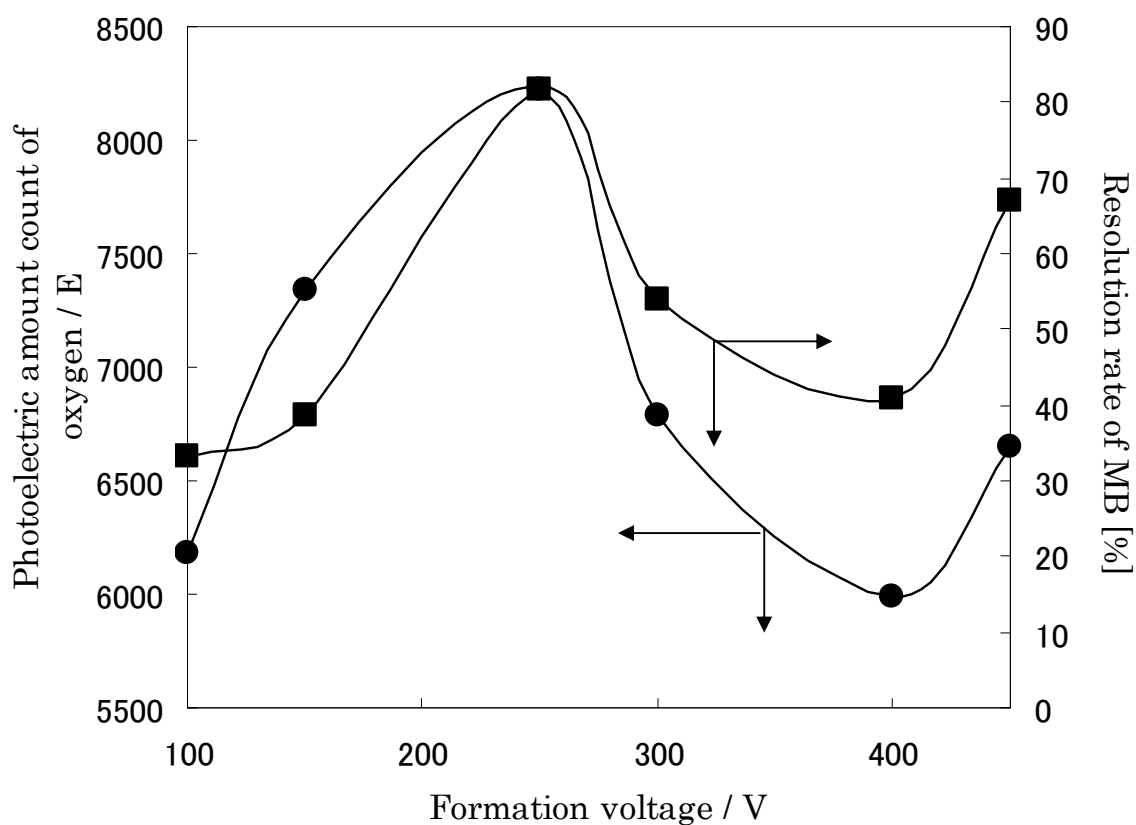


Fig.4-10 Relation between formation voltage, resolution rate of methylene blue solution and photoelectric amount count of oxygen, in which titanium surface was immersed and UV light was exposed for 96 h. The titanium surface was prepared by MAO at the voltage for 30 min in $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution.

図 4-11 に MAO で作製した TiO_2 皮膜の FE-SEM 写真を示す. MAO 領域で生成した酸化膜では直径約 40 nm の粒子がち密に集合し, 直径約 1 μm の二次粒子となっていることがわかる. 一方, 陽極酸化膜は薄く, 平滑である. この皮膜は初期無放電領域での膜と同一と考えられ, その後火花放電により破壊されてち密で, 膜厚約 5 μm の凹凸の大きい膜になると考えられる. さらに MAO 反応が局部反応であることを考えあわせると, 陽極酸化膜が存在する状態で MAO 反応が開始することより, 陽極酸化膜と MAO 領域で生成した酸化膜が混在している遷移領域が存在することが理解できる. これらの領域を光触媒能から評価すると, 非結晶質である陽極酸化膜と結晶性が高い MAO 領域で生成した酸化膜とでは反射率などの光に対する性質が異なるため, 一概に比較できないが, 陽極酸化膜も MAO 領域で生成した酸化膜も完成度の高い膜, すなわち前者ではできるだけ厚く均一な膜, 後者では孔 (陥没型) が大きく平滑な膜が最も光触媒能が高いと考えられる. さらに, 前述したようにそれぞれの膜の光に対する性質が等しいとすれば, 光触媒能は陽極酸化膜のほうが優れていると考えられる.

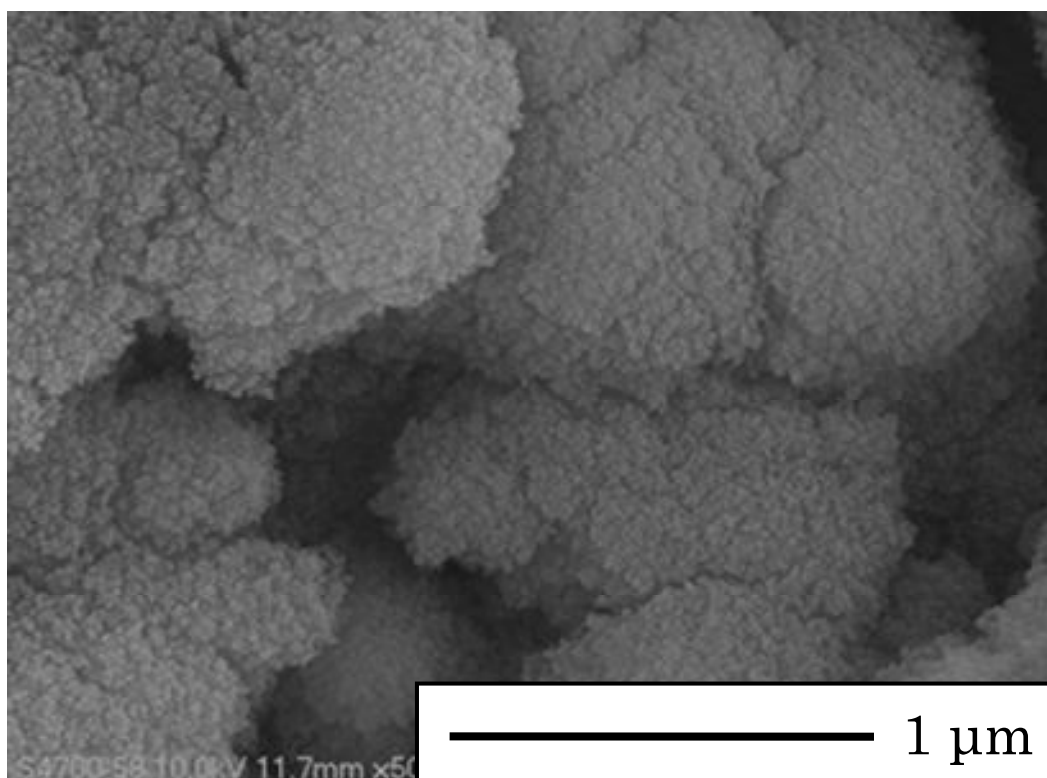


Fig.4-11 FE-SEM image of titanium surfaces after MAO for 30 min in $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution.

4・7 まとめ

基板となる Ti に直接 TiO_2 を生成させる MAO 法により面状の無バインダー光触媒を考案し，その光触媒能を調べた．また，光触媒能を用いて陽極酸化膜と MAO 領域で生成した酸化膜の違いを調べた結果以下のことが明らかになった．

- 1) MAO 法により金属 Ti 表面に作製した TiO_2 皮膜は直径約 40 nm の微細な粒子の緻密な集合組織で，アナターゼ型 TiO_2 の単一相であった．電解液の種類，処理時間などの条件により皮膜の形態が異なったが，いずれも光触媒能が認められた．
- 2) MAO 法で作製した TiO_2 皮膜には処理条件により，噴出型と陥没型の

孔が生成した．陥没型の孔には光色素吸着能が認められたが，噴出型はその効果は小さいことが見出された．

- 3) 噴出型，陥没型の違いおよび孔径による MAO 膜の孔形態が光触媒能に影響するという新規な知見が得られた．
- 4) 陥没型孔を有する TiO_2 皮膜では紫外線によるメチレンブルーの分解が 2 段階反応となり，照射初期の 1 段階目では光分解反応と光色素吸着反応が同時に起こり，中期以降では光分解反応のみであった．
- 5) MAO 法で作製した TiO_2 皮膜の光分解反応は表面の酸素量が低い皮膜ほど分解効率が高いことがわかった．
- 6) MAO 前段階の陽極酸化領域で生成された薄く，非結晶質の TiO_2 皮膜にも光分解反応が認められた．
- 7) 光分解能から皮膜生成の過程を考えると，まず火花放電をともしない陽極酸化反応による皮膜生成がおこる（初期無放電膜）．次にこの皮膜が火花放電により破壊され，結晶性が高い皮膜が生成，成長する．また，両膜が混在する遷移領域が存在することがわかった．

引用文献

- 4-1) A.Fujishima, K.Honda, *Nature*, **288**, 37-38 (1972).
- 4-2) R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki, Y.Taga, *Science*, **293**, 269-271 (2001).
- 4-3) Z.Zou, J.Ye, K.Sayama, H.Arakawa, *Nature*, **414**, 625-627 (2001).
- 4-4) 原亭和, 堂免一成, 機能材料, **22**, 25-30 (2002).
- 4-5) N.Takahashi, H.Funasaka, T.Shimizu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 616-619 (2005).
- 4-6) N.Takahashi, H.Funasaka, Y.Yonemoto, T.Shimizu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 743-748 (2005).
- 4-7) N.Takahashi, T.Kubota, N.Kanamura, T.Shimizu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 799-803 (2005).
- 4-8) N.Takahashi, S.Yoneda, T.Shimizu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 277-281 (2006).
- 4-9) S.Ito, *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **52**, 88-89 (2001).
- 4-10) K.Kawakami, T.Shimizu, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **16**, 83-88 (2009).

第 5 章

MAO 法により作製した酸化

アルミニウム膜の板状光触媒効果

5・1 緒言

二酸化チタンに光触媒効果が発揮される原理としては、二酸化チタンにバンドギャップ以上のエネルギーすなわち紫外線を照射することで価電子帯の電子が励起して電子と正孔の2つのキャリアができ、正孔が酸化力の高いヒドロキシラジカルを生成して有機物を分解する⁵⁻¹⁾と説明される（バンドギャップ理論）。ここで、蛍光灯や太陽光のスペクトルのほとんどは可視光によって構成されている。しかし、一般的に使用されている二酸化チタン型光触媒はバンドギャップが広いために紫外光でしか反応せず、屋内での効果は制限される。そこで、光触媒の利用範囲の拡大のためには可視光応答型の光触媒の開発が必要となる。可視光応答型光触媒には、バンドギャップが可視光を吸収できるほど小さいこと、かつ光触媒自身が安定という条件を満たす必要がある。しかし、この条件を満たす実用的な光触媒の開発は困難とされていたが、近年可視光応答型光触媒の新しい研究成果が報告されている。 LaTiO_2N , Ta_3N_5 , TaON , $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ などが可視光応答性について 600 nm 付近まで十分な吸収を見出している報告⁵⁻²⁾⁵⁻³⁾がある。

4章ではチタン基板表面に MAO 処理を行った二酸化チタン膜に光触媒活性があることを述べた。そこで、MAO 処理をおこなうバルブ金属を選択することで可視光応答型の光触媒を作製できればその応用範囲を広げることができると考えた。本章では、アルミニウム基板に各種条件下で MAO 処理により酸化アルミニウム膜を作製し、メチレンブルー溶液と接触させ緑色 LED を照射してその濃度変化を求めることにより光触媒としての評価を行った。

5・2 NaOH–Na₂SiO₃ 混合溶液を処理溶液とした酸化アルミニウム膜の 光触媒効果

NaOH 水溶液を用いたアルミニウムの MAO の場合，Na₂SiO₃ を添加すると安定的に酸化膜を作製できることはすでに報告している⁵⁻⁴⁾．そこで，MAO 処理溶液として NaOH–Na₂SiO₃ 混合溶液を用い，電流値を変化させて光触媒効果を調べた．

電解溶液はモル比が 1:1 になるように調製した NaOH–Na₂SiO₃ 混合溶液を用いた．直流定電源装置で電流値を 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 A 一定とし，MAO 処理をおこなった．

各電流値で得られた酸化膜の XRD パターンを測定した結果，全ての電流値において γ -Al₂O₃ 単一相であることがわかった．また，酸化膜は薄膜であるため全ての電流値において Al 基板のピークも同時に確認できた．電流値を高くするほど Al 基板のピークが低くなり， γ -Al₂O₃ のピークが高くなっていったことから，電流値を高くすると厚く，結晶性の高い膜へ成長すると考えられる．膜厚測定でも 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 A の順に 9.6, 10.4, 12.1, 12.6, 13.0 μm となり，電流値を高くすると厚い膜へと成長することが確認できた．図 5-1 に各電流値における酸化膜表面の SEM 像を示す．

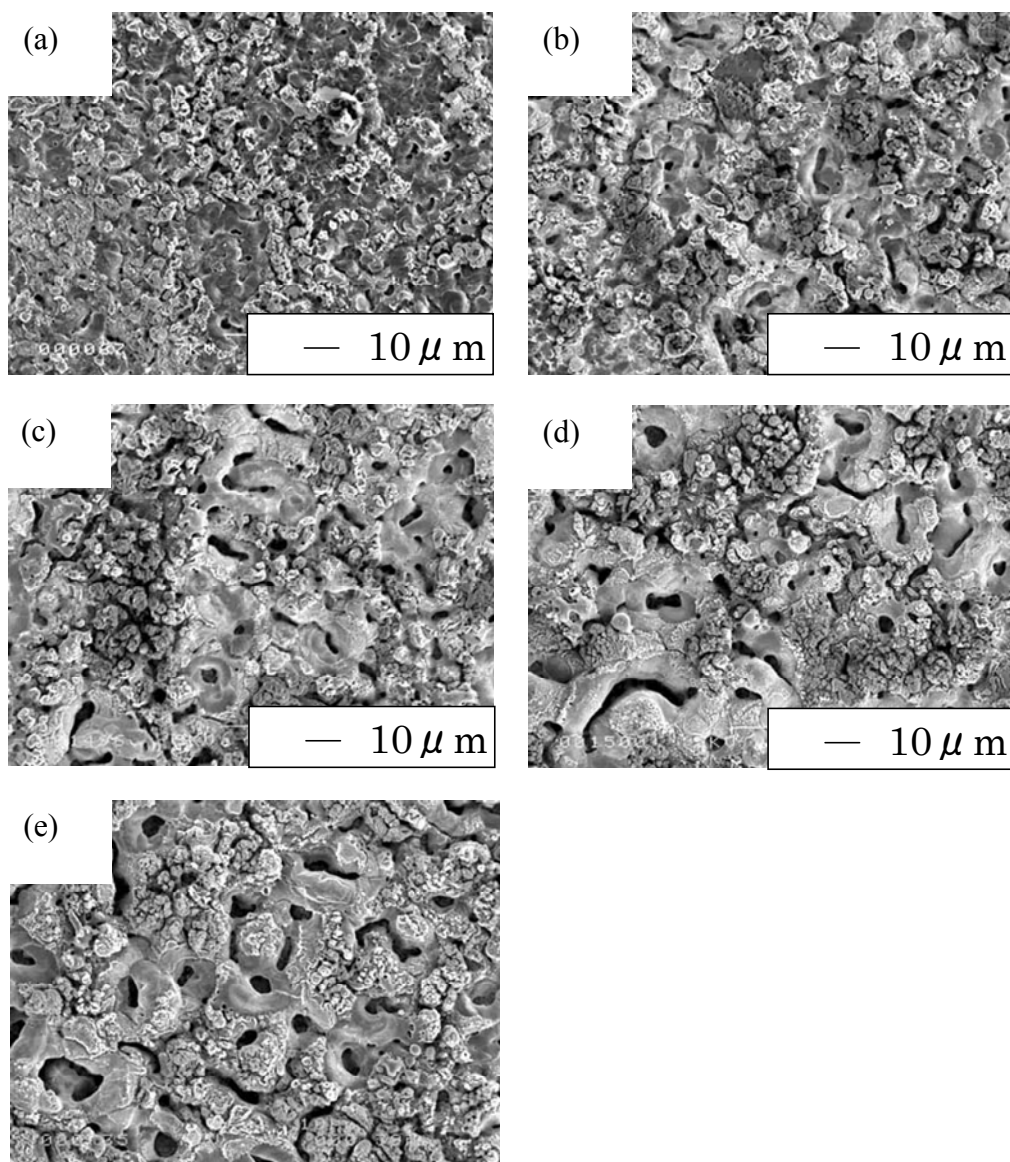


Fig. 5-1 SEM images of aluminum surfaces after MAO for 30 min
in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio 1:1) solutions.
Impressed current. (a):0.15, (b):0.20, (c):0.25, (d):0.30, (e):0.35 A

図 5-1 より、全ての電流値で凹凸のある多孔質な膜がみられた。この時、焼結体の粒子に相当する凸部は微細な結晶粒子の緻密な集合体二次粒子であることが MAO 膜の特徴である。電流値を高くすることで Al_2O_3 の粒子が緻密に集合し、この二次粒子が成長して膜が厚くなると考えられる。

図 5-2 に電流値 0.30 A で作製した酸化皮膜の FE-SEM 像を示す。図 5-2 より、直径約 0.3 μm の一次粒子が集合して膜を形成していることがわかった。

図 5-3 に各電流値におけるメチレンブルー分解率を示す。図 5-3 より、全ての電流値においてメチレンブルーの分解が確認でき、電流値が高くなるほど分解率も高くなった。0.15 A 処理は直線的に分解しているのに対し、それ以外の電流値では 2 段階で分解していることがわかる。大きく分解率の上がる 1 段目は 0.20, 0.25 A 処理では 48 h まで、0.30, 0.35 A 処理では 24 h までとなっており、それ以降の 2 段目では傾きが小さくなっている。これは 4 章で述べたように TiO_2 膜に光を照射することによって孔内壁にメチレンブルーが取り込まれて吸着量が増加する光吸着の作用だと考えられる⁵⁻⁵⁾。凹凸が小さく孔もほとんど確認できない 0.15 A 処理ではメチレンブルーの光吸着能はほとんどなく、光分解のみの作用で直線的に分解したと考えられる。SEM 像より、高い電流値になると孔の数が多くなり、また大きくなる。よって、メチレンブルーが孔内壁に光吸着するために 1 段目として急激な濃度減少がおこり、吸着が完了すると 2 段目として本来の光分解のみの濃度減少になると考えられる。ここで、孔の数と大きさによって吸着容量と吸着完了までの時間に差が生じると考えられる。孔の小さい 0.20, 0.25 A 処理では吸着容量が孔の大きなものに比べ小さく、吸着完了までの時間も長い。一方、孔の大きい 0.30, 0.35 A 処理では吸着容量が大きく、吸着完了までの時間も短いことがわかる。

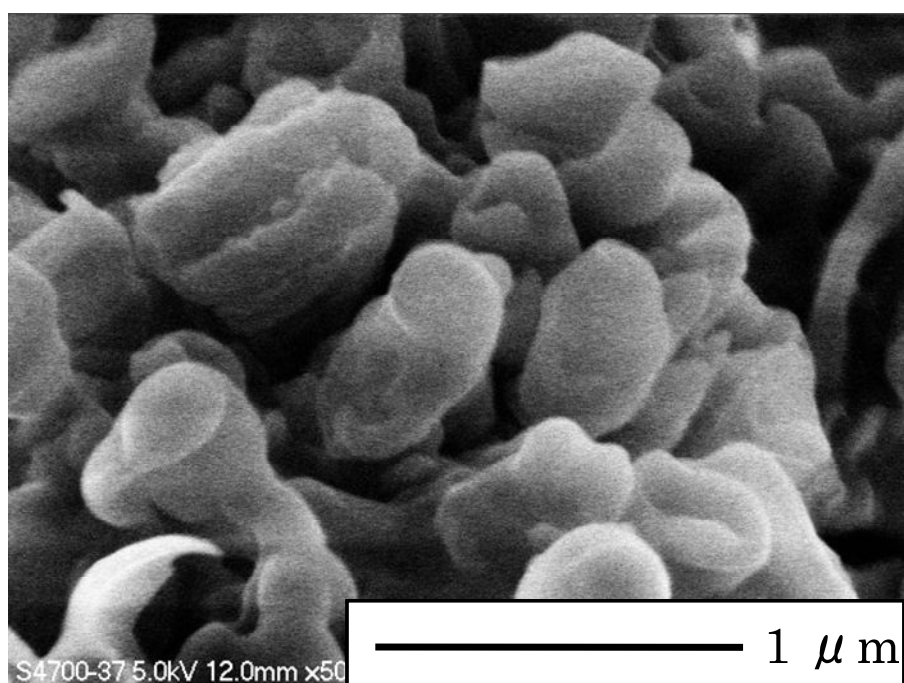


Fig.5-2 FE-SEM image of aluminum surfaces after MAO
for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio 1:1) solutions.

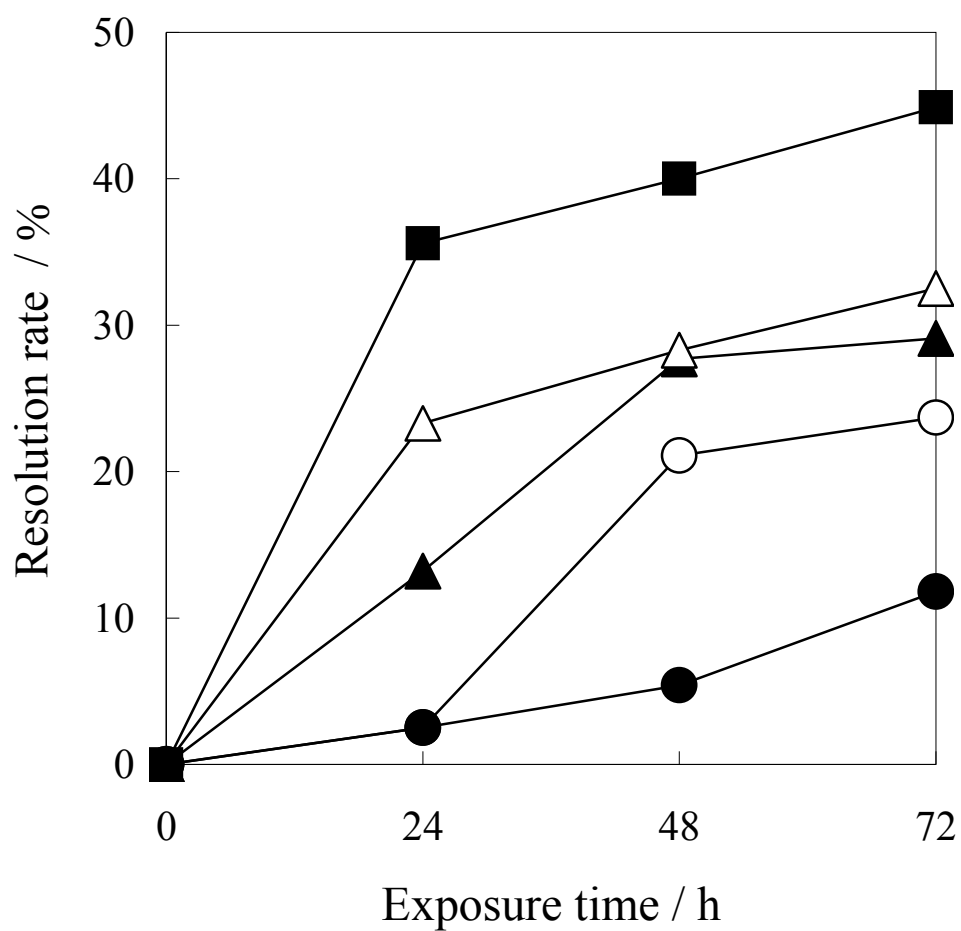


Fig. 5-3 Time variation in resolution rate of methylene blue solution,
in which the aluminum surface was immersed and a green
LED light was exposed.
Impressed current. ●:0.15, ○:0.20, ▲:0.25, △:0.30, ■:0.35 A

この光吸着による 2 段階反応については 4 章で述べたチタン MAO 膜の光触媒効果の結果と一致する。以上のことから、電流値を高くすると孔が大きくなり、その内壁でメチレンブルーの吸着量が上がるため見かけの分解率が高くなることがわかった。

各電流値における試料の EPMA による元素分析から、 γ - Al_2O_3 の成分である Al, O の他に Si と Na の存在が膜表面に確認できた。XRD パターンからは Si および Na 化合物のピークは確認できなかったことから非晶質の $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物が生成したと考えられる。電流値の変化では Al, O, Na の分布に差はみられなかったが、電流値が低い、すなわち光触媒効果の低い条件では Si 成分が低くなった。酸化アルミニウムの光触媒効果の原理は二酸化チタン型光触媒のようにバンドギャップ理論では簡単に説明できない。EPMA から γ - Al_2O_3 の成分のほかに Na, Si が確認できたことから、非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物が酸化アルミニウムと共存して光触媒能に影響していることが考えられる。

5・3 Na_2CO_3 溶液を処理溶液とした酸化アルミニウム膜の特性

Al における MAO の場合、電解液に Na_2SiO_3 と NaOH の混合溶液を用いると安定的に Al_2O_3 膜を生成できることが明らかになっている。そこで、MAO に用いる電解液の違いが酸化膜にどのように影響するかを調べた。本実験では陽イオンに同じ Na を含む Na_2CO_3 を選択した。各処理時間における酸化膜の写真を図 5-4 に示す。処理時間 5 分では灰色の皮膜が確認され、処理時間が長くなると灰色の皮膜の上に黒みがかった皮膜が確認された。以下、便宜的に前者を白色膜、後者を黒色膜と表記する。黒色膜は処理時間 15 分では皮膜の上部にのみ生成し、30, 60 分ではほぼ皮膜の上半分を占めることがわかった。水の電気分解によって陽極に発生した酸素が電解液の上

部に溜まり、酸素が豊富な試料上部で活発に火花放電がみられたことから、黒色膜の生成には酸素が関係していると考えられる。

次に各処理時間における酸化膜の膜厚を白色膜の部分と黒色膜の部分でそれぞれ測定し、その結果を図 5-5 に示す。白色膜の膜厚は、処理時間を長くしても変化はみられなかった。一方黒色膜は白色膜よりも厚く、処理時間を長くすることで成長し、処理時間 60 分では白色膜の約 10 倍の厚さになった。MAO 反応の初期では白色膜が生成され、反応途中から生成する黒色膜に対し MAO 反応が活発に進行するために、白色膜は成長せず、黒色膜は大きく成長すると考えられる。各処理時間における白色膜と黒色膜表面の SEM 像を図 5-6、図 5-7 に示す。白色膜は平滑な表面であるが、処理時間が長くなると表面がやや粗くなった。これは、膜厚は成長しないが白色膜でもわずかながら MAO 反応が進行していることが考えられる。一方黒色膜は凹凸のある表面で膜の一部に大きな孔も観察された。また、処理時間を変化させても大きな変化はみられなかった。

XRD による物質相の同定では、白色膜は処理時間によらず Al のピークのみ確認された。白色膜は薄膜であるため、これは Al 基板のピークであると考えられる。また、 Al_2O_3 のピークは確認されなかったため、白色膜は非晶質の Al_2O_3 膜であると考えられる。黒色膜においては Al のピークの他に不明ピークが確認された。白色膜と同様に Al_2O_3 のピークは確認できなかった。ここで、黒色膜は白色膜に比べて膜が厚く、Al のピークは Al 基板のものではないことが考えられる。よって、黒色膜自体に Al の成分が含まれると予想される。以上のことから、白色膜と黒色膜ではそれぞれ違った反応が進行していることがわかった。

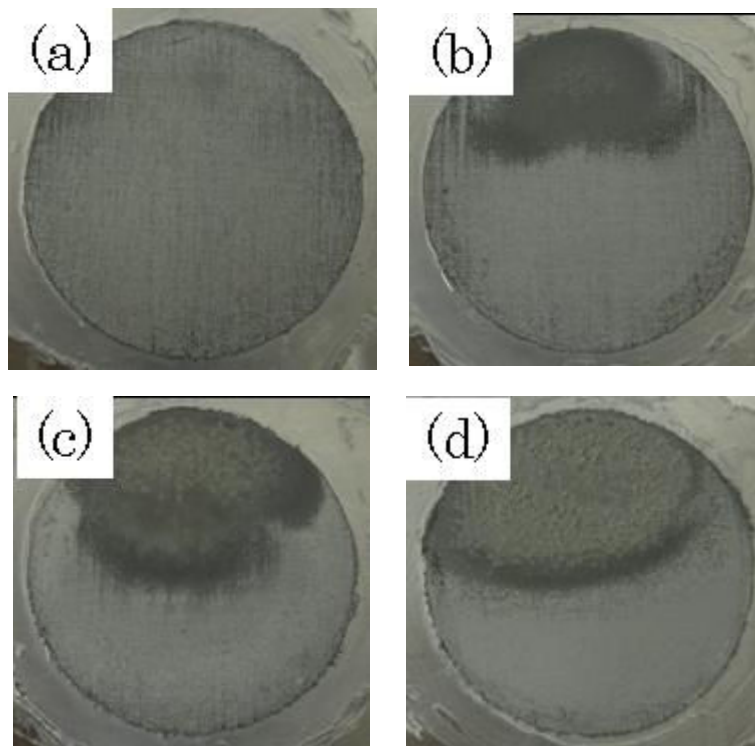


Fig.5-4 Photograph images of aluminum surfaces after MAO.

The aluminum surface was modified by MAO for 30 min
in Na_2CO_3 solution (0.5 dm^3). Impressed current: 0.35 A
Energizing time, (a):5, (b):15, (c):30, (d):60 min

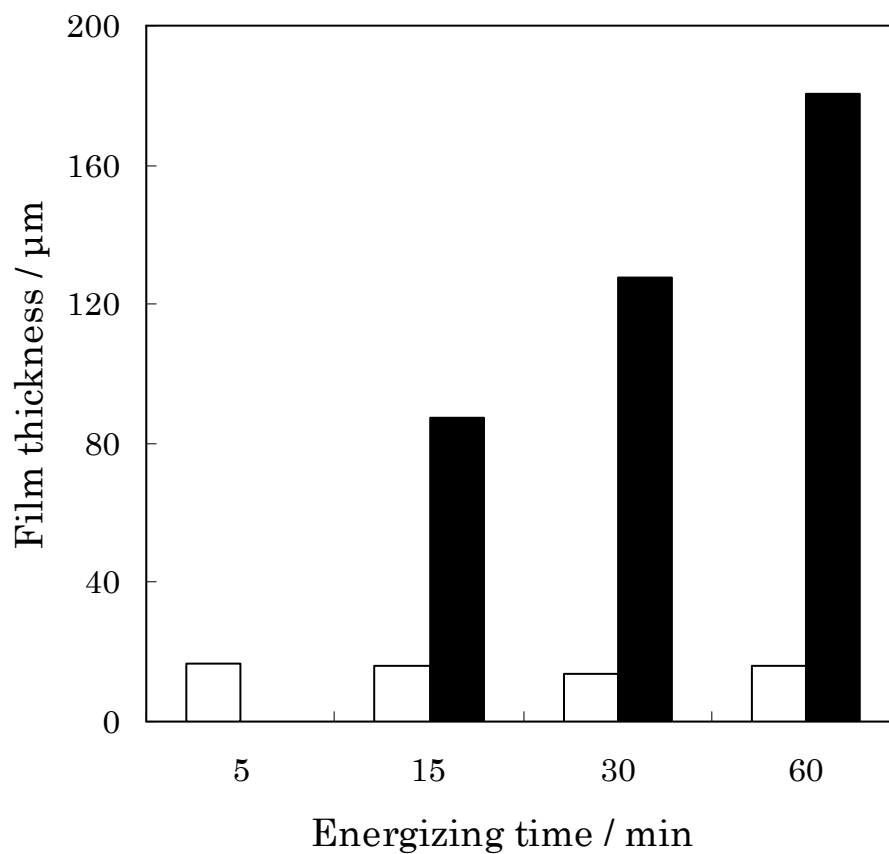


Fig.5-5 Relation between energizing time and film thickness. The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in Na_2CO_3 solution (0.5 dm^3).

Measured part, \square :white color film, \blacksquare :black color film

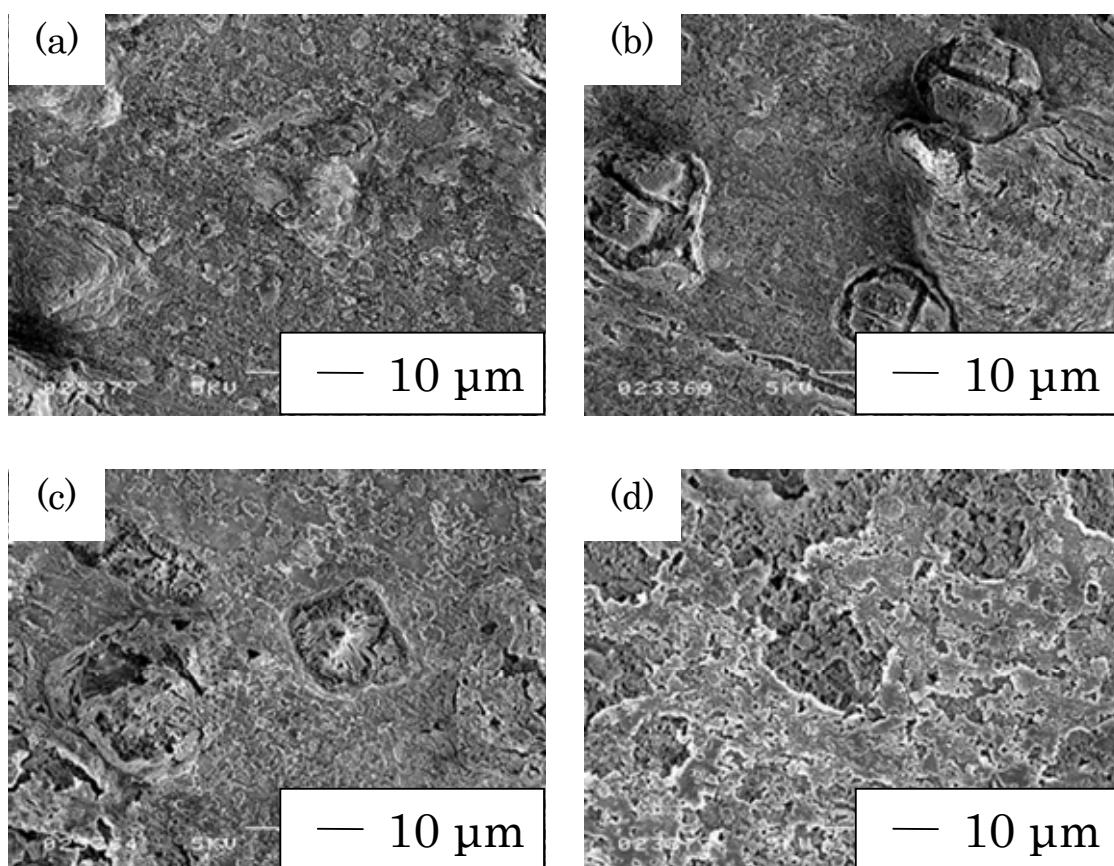


Fig.5-6 SEM images of aluminum surfaces (part of white color film) after MAO. The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in Na_2CO_3 solution (0.5 dm^3). Impressed current: 0.35 A
Energizing time, (a):5, (b):15, (c):30, (d):60 min

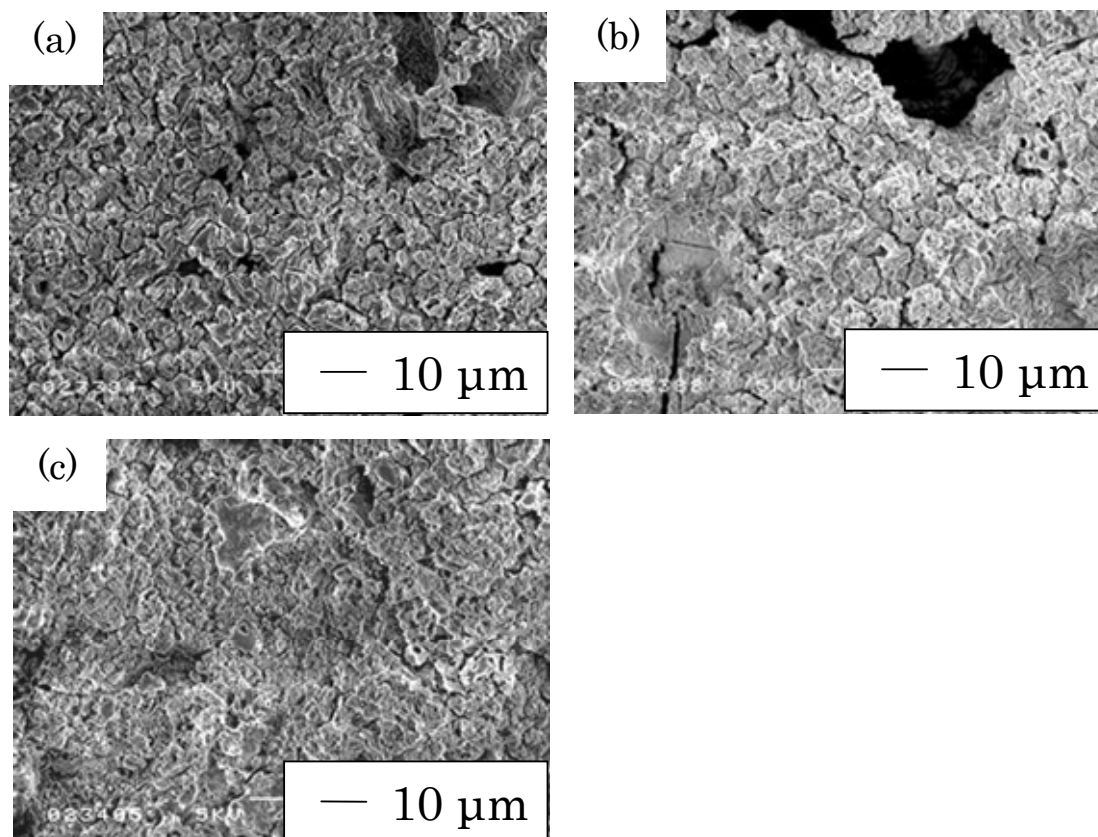


Fig.5-7 SEM images of aluminum surfaces (part of black color film) after MAO. The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in Na_2CO_3 solution (0.5 dm^3). Impressed current: 0.35 A
Energizing time, (a):15, (b):30, (c):60 min

電解液に Na_2CO_3 を用いた Al の MAO において、白色膜上に生成した黒色膜には Al 成分の他に何らかの物質が含まれていることがわかった。そこで、熱重量分析を行い、この不明物質の解明を目的とした。

MAO 処理を 30 分行った試料について、電気炉中で 500°C 、30 分焼成した。目視による観察では、皮膜の色の変化は観察されなかった。また、焼成前に確認された 14° 、 28° 、 48° 付近の不明ピークは、焼成後には見られず Al のみのピークが確認された。焼成によって物質が変化したことから、不明物質は水酸化物あるいは水和物であることが考えられる。また、焼成後に Al のピーク強度が高くなっているのは焼成によって酸化膜が収縮し、Al 基板が現れたためと考えられる。

次に、黒色膜を Al 基板から剥がし、粉末状にして熱重量分析を行った結果を図 5-8 に示す。図 5-8 より、昇温していくと重量が減少した。これは、熱により黒色膜内部の水分が蒸発したためと考えられ、黒色膜は水酸化物あるいは水和物であるということが熱重量分析からも推定できる。昇温途中 100°C で 10 分間保持した場合、その間は重量の変化が見られないことから、黒色膜に含まれる

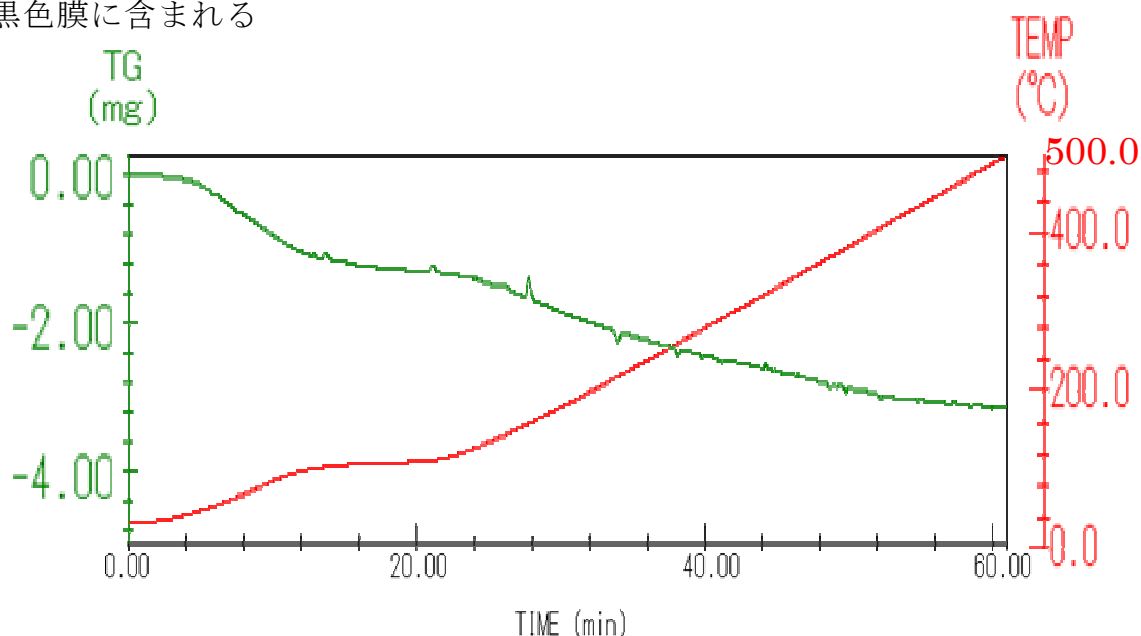


Fig.5-8 TG-DTA graph of aluminum oxide powder (part of black color film).

水分は蒸発しやすい皮膜上の吸着水ではなく、皮膜中の結晶水であると考えられる。

以上のことから、黒色膜における不明ピークと一致するアルミニウム水酸化物の ICDD カードを検索した結果、 $\text{AlO}(\text{OH})$ の ICDD カードと一致した。

図 5-9 にこれらの XRD パターンを示す。 $\text{AlO}(\text{OH})$ は Boehmite と呼ばれる一水和アルミニウム酸化物であり、約 80°C 以上の温度で陽極酸化皮膜を水和封孔処理したときに生成する物質である。MAO 反応における放電により、放電が起こった周りの電解液の温度は一瞬ではあるが 80°C 以上になっていることが予想でき、Boehmite が生成したことの説明ができる。また、Al 基板から剥がした黒色粉末に Al のピークが確認できることから、黒色膜は皮膜内部に金属 Al を含んでいるということがわかる。さらに、金属コロイドは特有の黒色を有しているので、皮膜が黒色であるのは、このコロイド状の金属 Al を含んでいるためと考えられる。黒色粉末を電気炉で 1000°C 以上で焼成した結果、色が白く変化した。これは、コロイド状の金属 Al が、高温焼成によって酸化され、酸化アルミニウムに変化したためと考えられる。

MAO において処理溶液に Na_2CO_3 溶液を用いたときのそれぞれの膜生成機構を、処理時間ごとの断面分析から考察した。各処理時間における白色膜および黒色膜の断面の SEM 像を図 5-10 および図 5-11 に示す。図 5-10 より、白色膜は薄膜であるため基板と酸化膜の界面の特定が困難であるが、処理時間 5 分において写真下部の Al 基板と上部の樹脂の間に白色膜と考えられる薄い膜が基板に密着して生成していることが確認できる。

一方、図 5-11 の黒色膜の SEM 像では白色膜よりも厚い膜が観察され、膜の内部に空洞がみられた。Boehmite は熱によって生成し、また MAO の放電は不連続であることから黒色膜の生成も不連続となり内部に空洞ができると考えられる。

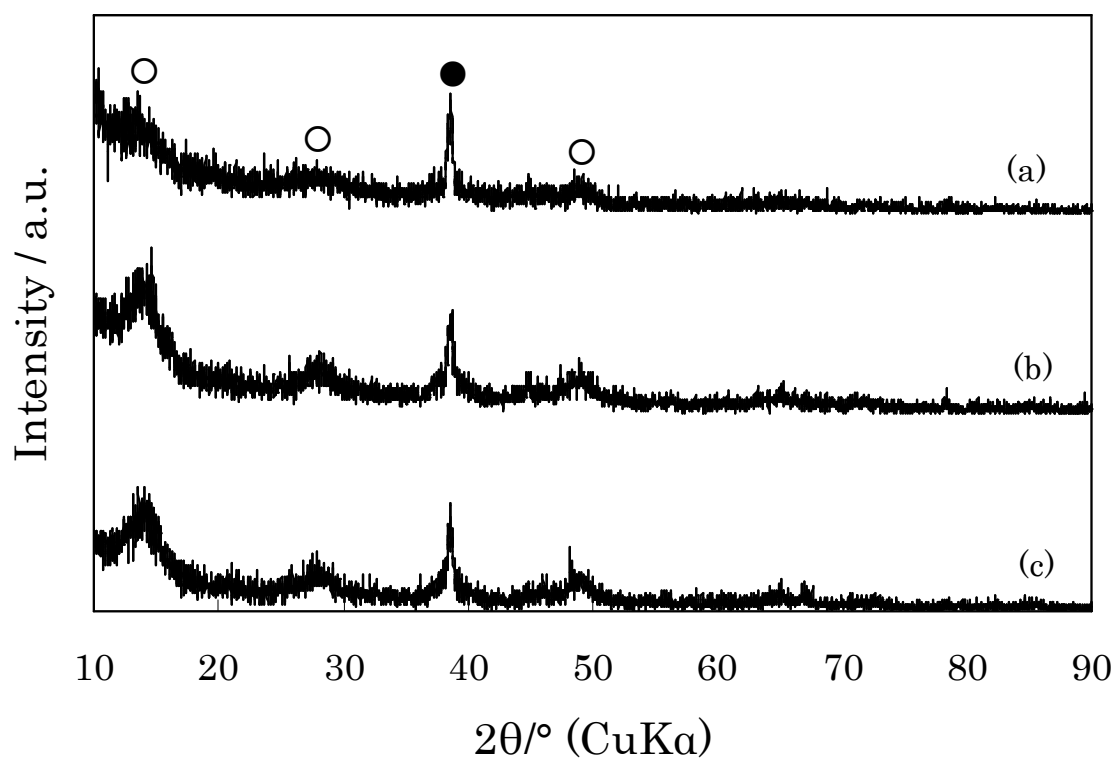


Fig.5-9 X-Ray diffraction patterns of aluminum surfaces (part of black color film) after MAO. The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in Na_2CO_3 solution (0.5 dm^3).

Impressed current: 0.35 A

Energizing time, (a): 15, (b): 30, (c): 60 min

●: Al, ○: AlO(OH)

以上のことから白色膜および黒色膜の生成機構を考察すると、まず(5.1)式のように MAO の初期膜として陽極では、薄い非晶質の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膜と同時に不定組成である $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ が生成する。



白色膜に相当する $\text{Al}(\text{OH})_3$ は MAO 放電時の熱水溶液中で(5.2)式のように一分子脱水し $\text{AlO}(\text{OH})$ となることで Boehmite が生成する。

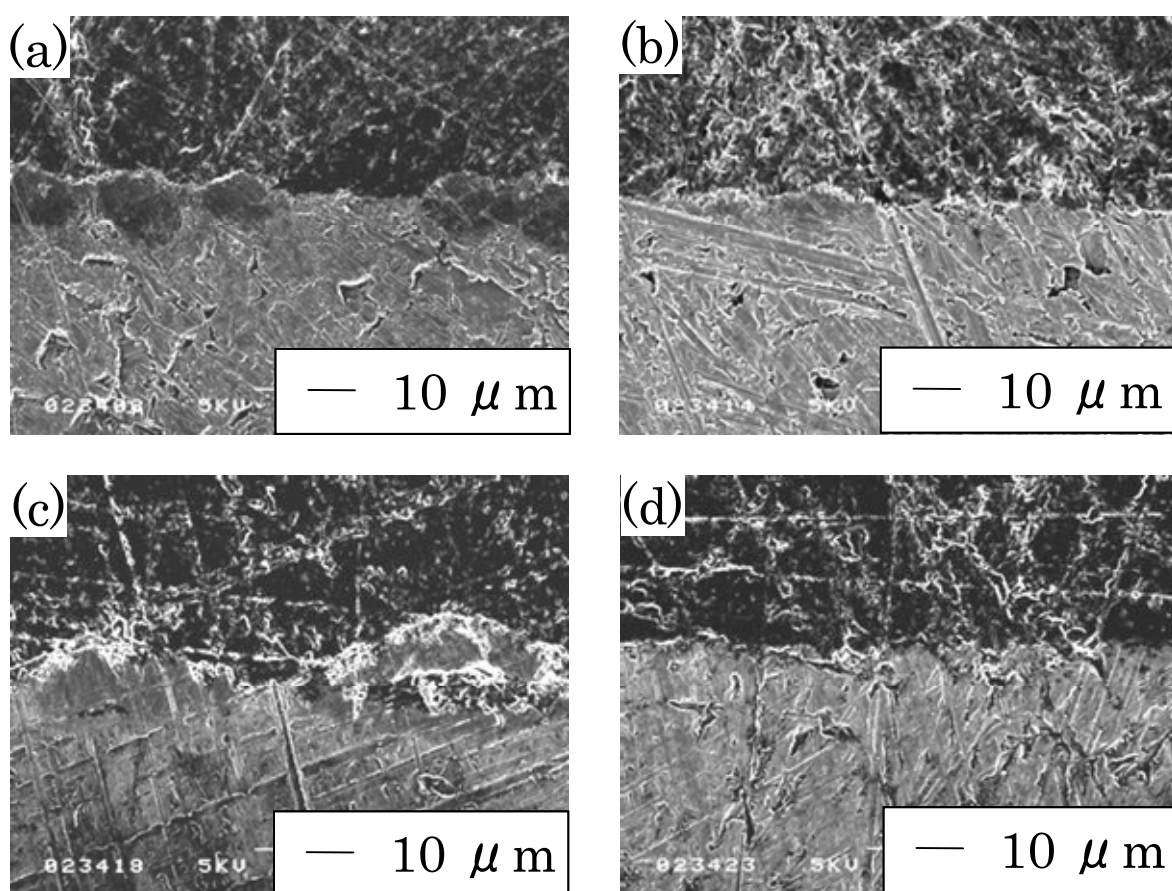


Fig.5-10 SEM images of substrate-oxide film cross section

(part of white color film) after MAO. The aluminum

surface was modified by MAO for 30 min in Na_2CO_3 solution (0.5 dm^3).

Impressed current: 0.35 A

Energizing time, (a):5, (b):15, (c):30, (d):60 min

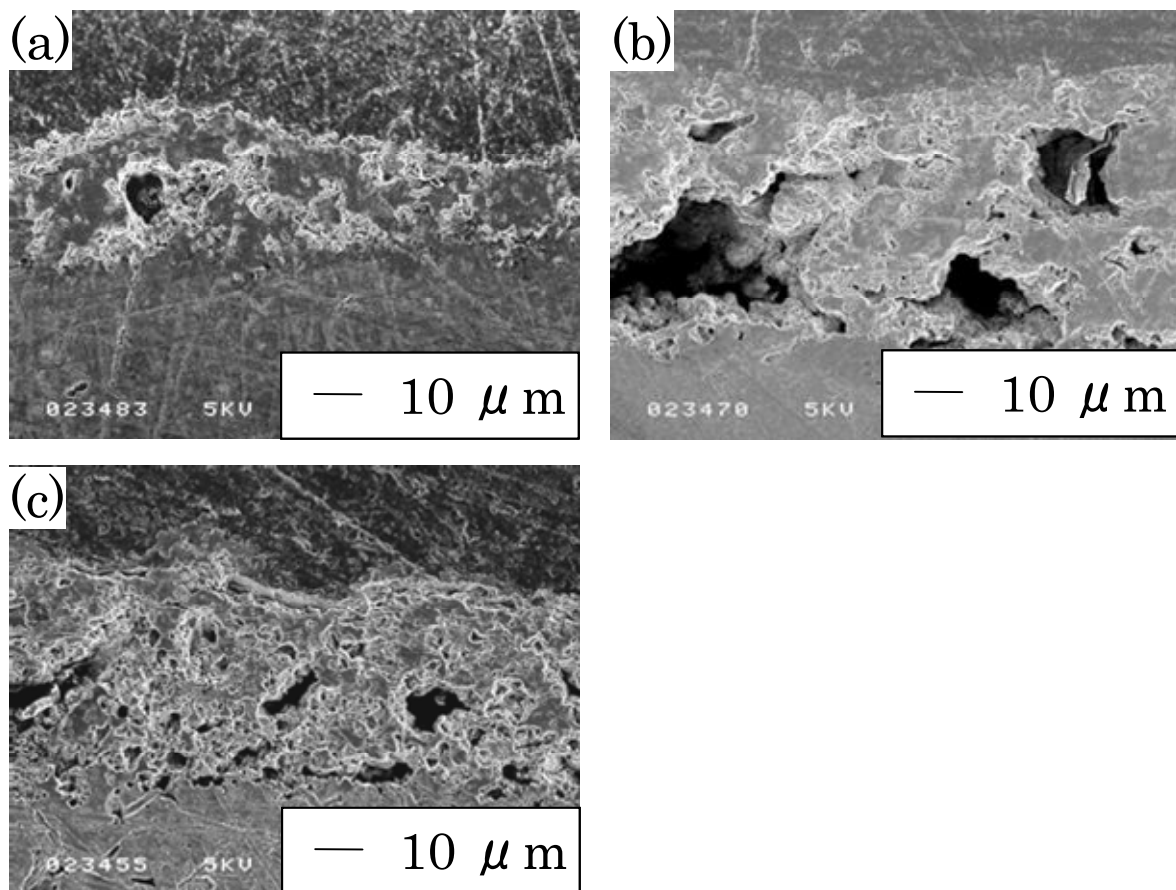
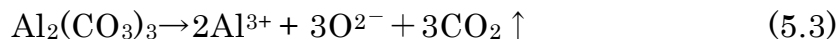


Fig.5-11 SEM images of substrate-oxide film cross section
 (part of black color film) after MAO. The aluminum surface was
 modified by MAO for 30 min in Na_2CO_3 solution (0.5 dm^3).
 Impressed current: 0.35 A
 Energizing time, (a):15, (b):30, (c):60 min



同時に不定組成である $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ はそれぞれイオンと CO_2 に熱分解する．



このとき生成したアルミニウムイオンが黒色膜特有の色を呈する原因であると考えられる．また，酸素が発生するため黒色膜が生成した部分ではさらに MAO 反応が活発に起こり，厚い膜へ成長したと考えられる．

Al の MAO において，電解液に Na_2CO_3 を用いた場合，初期膜として非晶質の Al(OH)_3 が生成する．この初期膜の上に放電熱によって Boehmite が生成し，さらに金属コロイドの影響で黒色を呈することが判明した．このような反応は Na_2CO_3 特有のものであり，電解液に $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ の混合溶液を用いた場合は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成する．このように，電解液によって生成する物質が異なるので，MAO において電解液の選択は非常に重要であることがわかる．

5・4 処理溶液の混合比と光触媒効果の関係

酸化膜表面に存在する非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物が光触媒効果に影響することがわかった．そこで， $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 混合溶液中の Na_2SiO_3 の量を変えることにより酸化膜表面に生成する SiO_2 の量を変化させ，光触媒効果への影響を調べた．電解水溶液は NaOH と Na_2SiO_3 のモル比が 1:0.125, 1:0.25, 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3 となるように調製した $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 混合溶液を用いた．直流定電源装置で電流値を 0.35 A 一定とし，MAO 処理をおこなった．

各モル比で得られた酸化膜の XRD パターンを測定した結果，全てのモル比において $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単一相であることがわかった．また，酸化膜は薄膜であるため全てのモル比において Al 基板のピークも同時に確認できた． γ -

Al_2O_3 のピークはモル比 1:1, 1:0.5 の時最も高くなり, これより SiO_2 量を多くしても少なくしても $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークは低くなり, 結晶性が低くなった. Al 基板のピークは SiO_2 量が多い試料ほど低くなったことから SiO_2 量を増やすことで厚い膜が生成すると考えられ, 膜厚測定でも 1:0.125, 1:0.25, 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3 の順に 6.9, 6.9, 10.3, 14.9, 16.3, 18.9 μm となり, SiO_2 量を増やすことで厚い膜へと成長することが確認できた. 図 5-12 に各モル比における酸化膜表面の SEM 像を示す. 図 5-12 より, モル比 1:1 では凹凸が大きく, また孔も確認できた. モル比 1:1 よりも SiO_2 量を増やすと凹凸がさらに大きくなり, 孔同士が連結して連続孔となることがわかった. また, SiO_2 量を減らしていくと表面は平滑になり, 連続孔が確認できた. また, EPMA による元素分析では添加する Na_2SiO_3 を増やすと Si の分布面積が増加し, Na 成分も増加した. Al の分布面積はモル比 1:1, 1:0.5 のときに他の試料よりも狭くなった. 図 5-13 に SiO_2 量を変化させた酸化膜のメチレンブルー分解率を示す. 図 5-13 より, モル比 1:1 のみが 2 段反応であり, その他のモル比はほぼ直線的に分解する 1 段反応であった. これは, 図 5-12 より, モル比 1:1 のみ単独孔がある膜であったため, 孔内壁にメチレンブルーが光吸着して大きく濃度減少する 2 段反応になったと考えられる. その他の膜は連続孔であり, 単独孔と比べ内壁の表面積が小さいために, 光吸着がほとんどおこらないと考えられる. しかし光分解のみの領域で考えると, モル比 1:1 の光分解能は低く, モル比 1:0.5 で高い光分解能を示している. EPMA による元素分析よりモル比 1:0.5 の試料では他のモル比よりも Al の分布面積が低かった. これは Al 基板の上に非晶質 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系化合物が均一に覆っている状態であることが考えられる.

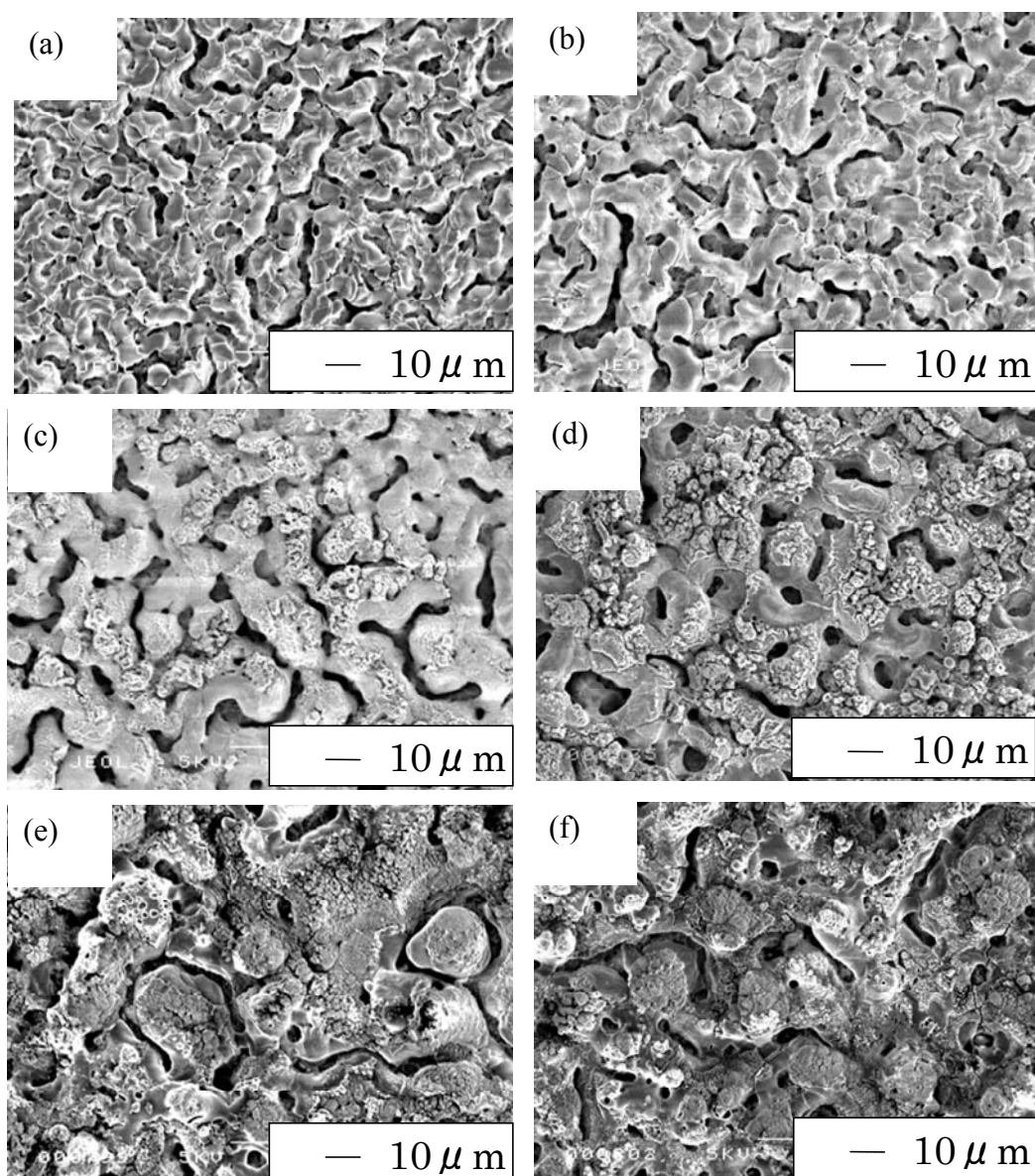


Fig. 5-12 SEM images of aluminum surfaces after MAO.

Molar ratio of NaOH+Na₂SiO₃ solutions.

(a):1:0.125, (b):1:0.25, (c):1:0.5, (d):1:1, (e):1:2, (f):1:3

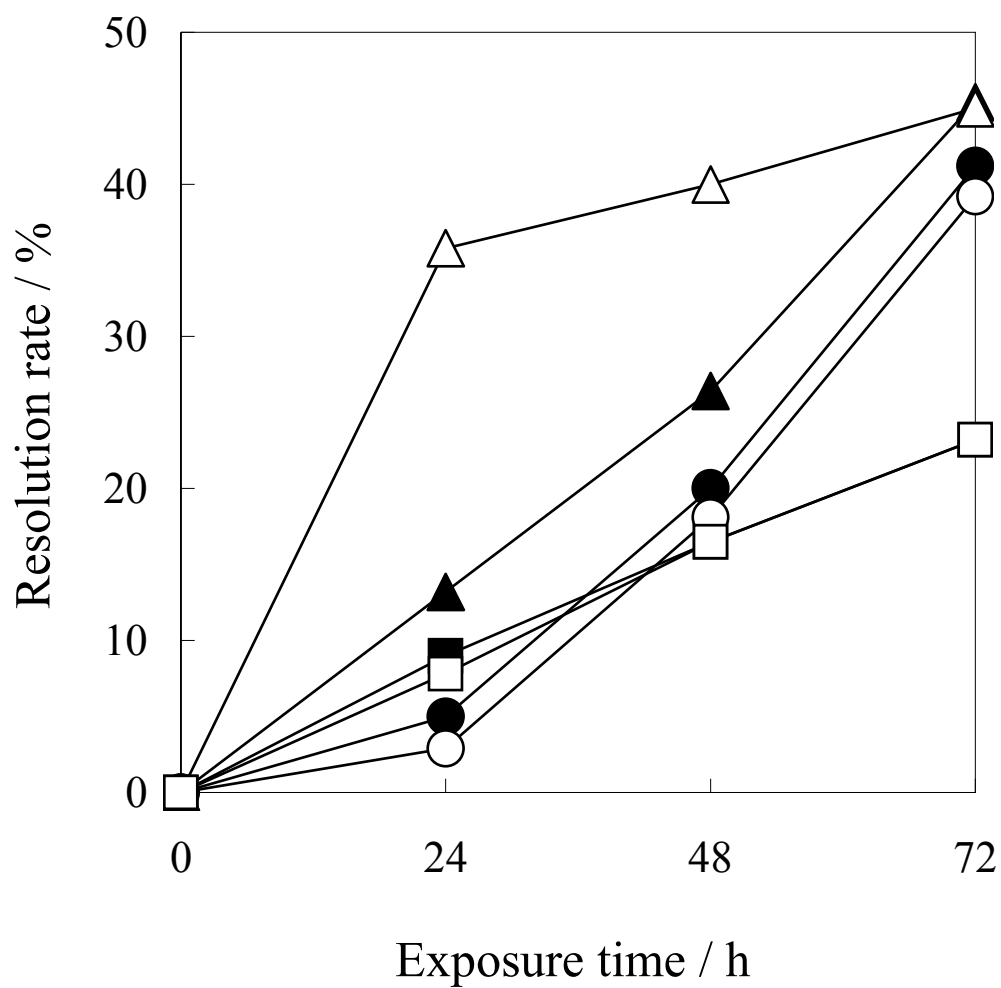


Fig. 5-13 Time variation in resolution rate of methylene blue solution.

Molar ratio of NaOH+Na₂SiO₃ solutions.

●:1:0.125, ○:1:0.25, ▲:1:0.5, △:1:1, ■:1:2, □:1:3

この非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物が光分解に大きく影響し、モル比 1:0.5 で大きな光分解能を示したと考えられる。モル比 1:1 も Al の分布面積が低かったが、膜に単独孔が存在すると、光吸着の方が優先され図 5-13 のような 2 段反応になると考えられる。以上のことから、短時間で光触媒能を評価する場合は単独孔の存在する膜を作製すればよく、モル比 1:1 が適している。長時間で評価する場合は光分解能が高いモル比 1:0.5 が適していることがわかった。

5・5 酸およびアルカリ後処理と光触媒効果の関係

非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物の役割を知るために、MAO で作製した酸化膜に後処理をおこなうことで非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物の光触媒効果への影響を調べた。電解水溶液は NaOH と Na_2SiO_3 のモル比が 1:1 となるように調製した $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 混合溶液を用いた。直流定電源装置で電流値を 0.35 A 一定とし、MAO 処理をおこなった。後処理としては次の 3 種類をおこなった。(1)非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物の Na_2O 成分が SiO_2 成分への吸着によるものであれば、純水中での洗浄処理により Na_2O 成分を低減できると考え、試料を純水中で 12 min 間超音波洗浄処理した（以下純水処理と表示）。(2) 非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物中の Na_2O 成分を酸により積極的にリーチングすることにより除去することを考え、試料を $17 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の酢酸溶液中で 3 min 間超音波洗浄処理した（以下酸処理と表示）。(3) 非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 化合物中の SiO_2 成分自体を Na_2O 成分とともに溶出除去することを考え、試料を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の NaOH 溶液中に超音波をかけることなく、1 h 浸漬処理した（以下アルカリ処理と表示）。

各条件で得られた酸化膜の XRD パターンを測定した結果、純水処理と酸処理では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単一相であることがわかった。また、後処理をおこなう

前の膜と比べても大きなピーク強度の変化はみられなかった。しかし、アルカリ処理の試料では、Al 基板のピークしか確認できなかった。このことより、 γ - Al_2O_3 膜まで溶解除去してしまったと考えられる。さらに、Al 基板のピークは純水処理と比べると高くなっていたことから NaOH 溶液に浸漬した際に γ - Al_2O_3 膜が溶解除去され、酸化膜が薄くなったためと考えられる。膜厚を測定した結果でも、純水処理、酸処理、アルカリ処理の順に 12.9, 14.4, 11.9 μm となり、アルカリ処理は他の試料よりも膜厚がやや薄かった。

図 5-14 に各後処理による酸化膜の SEM 像を示す。図 5-14 より、純水処理および酸処理では表面にほとんど変化はみられなかった。しかし、アルカリ処理では平滑な表面になり、孔も確認できなくなった。EPMA による元素分析の結果より、純水処理においては処理前の酸化膜とほとんど変化がなく、XRD パターン、SEM 観察においても変化がみられないことから、純水処理では酸化膜および非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物に影響をおよぼさないことがわかった。アルカリ処理では純水処理よりも Na 成分が増加し、酸処理では Na 成分は確認できなかった。一方 Si 成分はアルカリ処理すると大きく減少することがわかった。また、アルカリ処理のときに Al 成分が多くなっていることがわかった。これは XRD パターンから Al 基板のピークが高くなっていたことからいえる。

図 5-15 に各処理による酸化膜のメチレンブルー分解率を示す。図 5-15 より、純水処理に比べ、酸処理・アルカリ処理では光触媒効果は大きく減少することがわかった。また、図 5-16 に EPMA による元素分析カラーマップを示す。アルカリ処理では Na 成分は増加するが、Si 成分は減少した。酸処理では Si 成分は純水処理と同程度だが Na 成分は減少した。

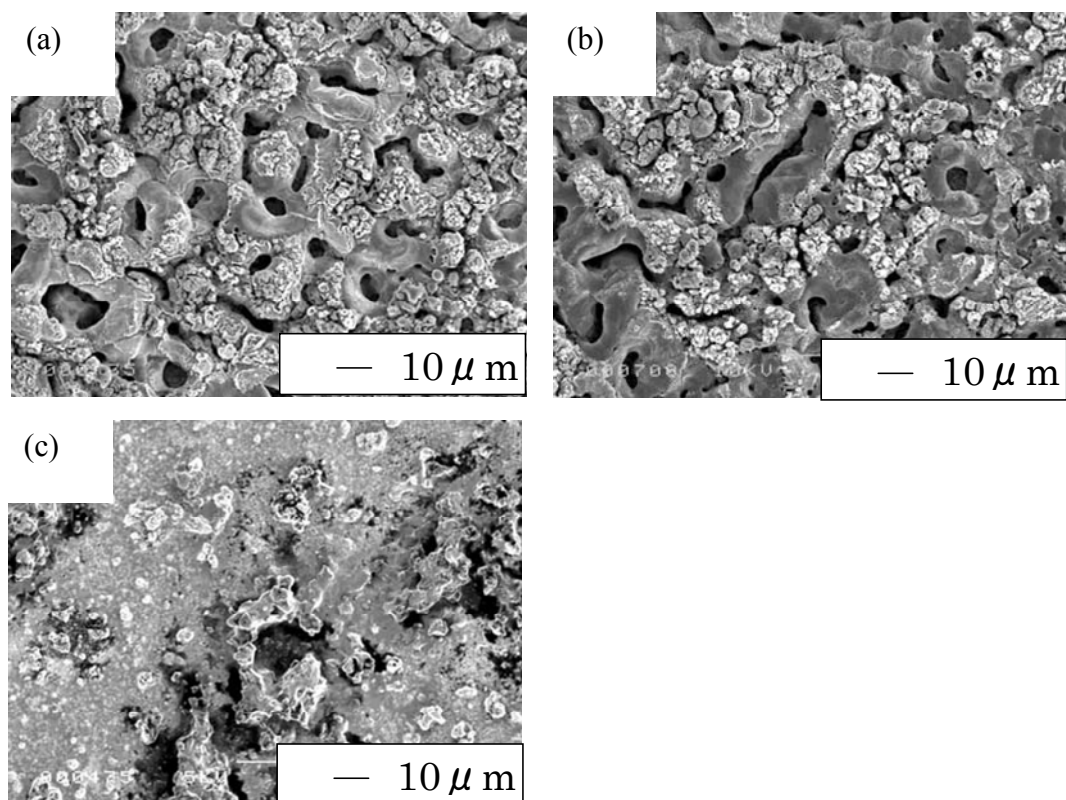


Fig. 5-14 SEM images of aluminum surfaces after MAO.

Post-treatment. (a):purified water treatment,

(b):acid treatment, (c):alkali treatment

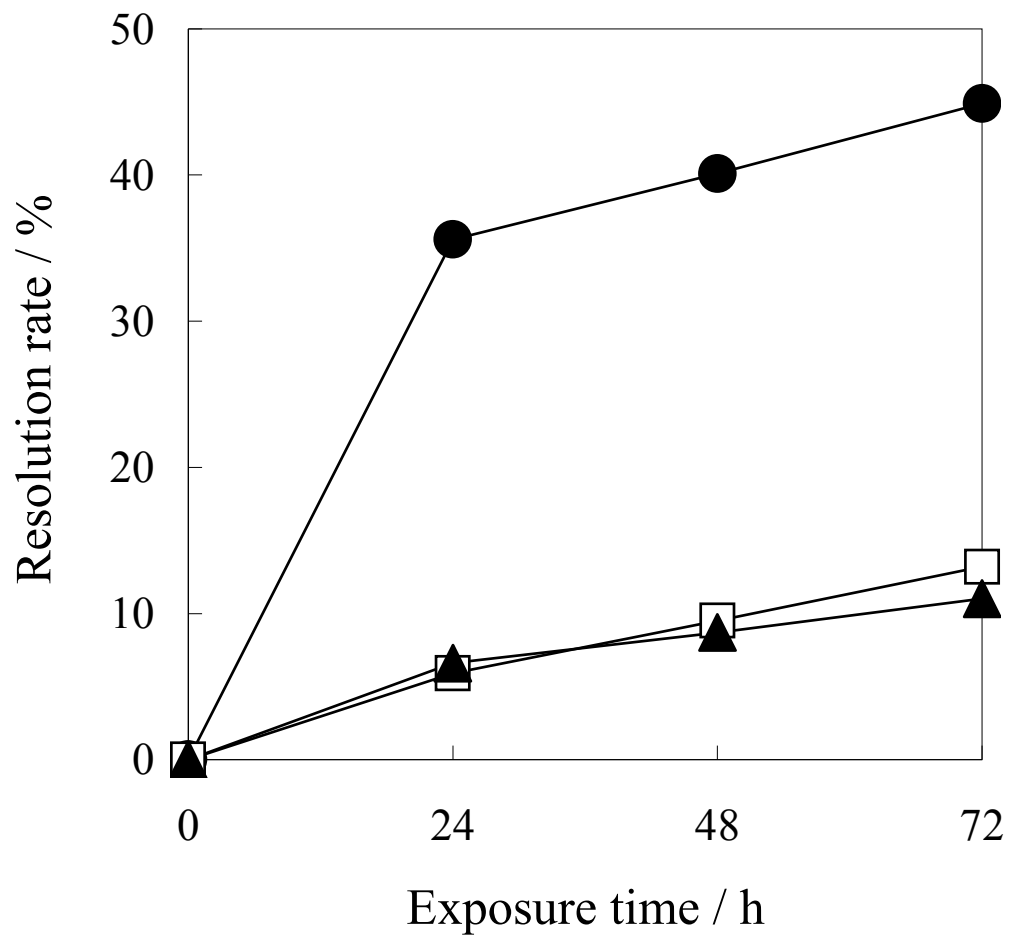


Fig. 5-15 Time variation in resolution rate of methylene blue solution.

Post-treatment. ●:purified water treatment, ▲:acid treatment,
□:alkali treatment.

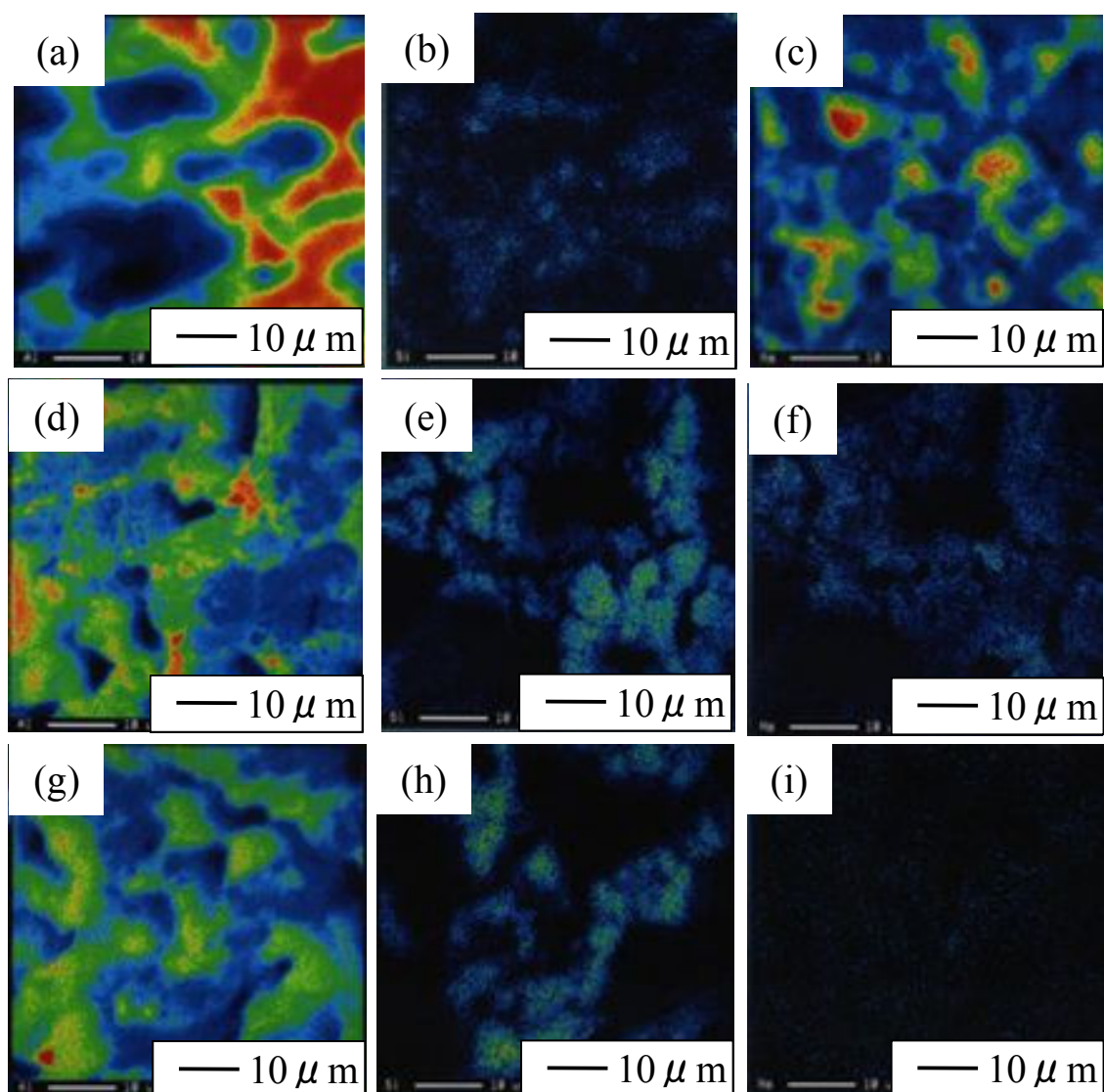


Fig. 5-16 EPMA color-mapping images of aluminum surfaces after post-treatment.

Alkali treatment. (a):Al, (b):Si, (c):Na constituent

Purified water treatment. (d):Al, (e):Si, (f):Na constituent

Acid treatment. (g):Al, (h):Si, (i):Na constituent

Si 成分, Na 成分どちらを除去しても光触媒効果は低下したことから, 高い光触媒効果を保つには非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 化合物として存在することが必要であることが考えられる.

5・6 酸化膜の表面酸素量と光触媒効果の関係

5・5 より, 非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物を除去してもメチレンブルーの分解が認められることから MAO で作製した Al_2O_3 膜自体に光触媒能があり, 非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物が助触媒して作用し, 共存することで高い光触媒能を発揮すると考えられる. そこで, その光触媒反応メカニズムについて考察した. XPS には物質表面の元素を特定することができ, さらに結果にはある程度の定量性があることから, 膜表面の酸素量をアルゴンエッチングにより深さ方向に分析した. 酸素の光電子スペクトル中で 1s の電子に対応する結合エネルギー 532 eV 付近のピークに着目した. 結合エネルギー 525 eV から 545 eV の中で最も光電子量カウントが低い場所から X 軸に対し平行線を引き, バックグラウンドとした. バックグラウンドから O_{1s} のピークまでの高さを測り, その光電子量カウント(E)を酸素量とした. 図 5-17 に焼結体である市販基板の α -アルミナを基準と考え, MAO によって作製した Al_2O_3 の表面酸素量を比較した. この α -アルミナプレートの表面酸素量を酸化アルミニウムの表面酸素量の基準とした. それぞれ 1, 5, 15 min アルゴンエッチングした後の表面酸素量の平均を計算した結果, 市販基板のアルミナプレートでは 11762 E, MAO- Al_2O_3 では 11479 E となり, MAO 膜では 2.4 %の酸素量が小さいことが認められた. これは酸素欠乏がおこったものと考えられる. α -アルミナプレートに可視光を照射しても光触媒反応は認められないが, MAO をおこなうことで表面酸素量が基準となる α -アルミナプレートよりも欠乏する. この表面の酸素欠乏が可視光で光触媒能がみ

られる原因だと考えられる。したがって、酸化アルミニウムの可視光における光触媒能については現段階では緒言で述べたバンドギャップ理論では一概には説明することはできない。しかし、この酸素欠陥が観察されたことから、MAO で作製した酸化アルミニウム膜では表面酸素量のバランスが崩れた状態になっており、この状態では表面が活性化されて弱い力ではあるが酸化力をもっていると考えられる。この酸化力によって、メチレンブルー中の C-H 結合の電子を奪い分解すると考えられる。

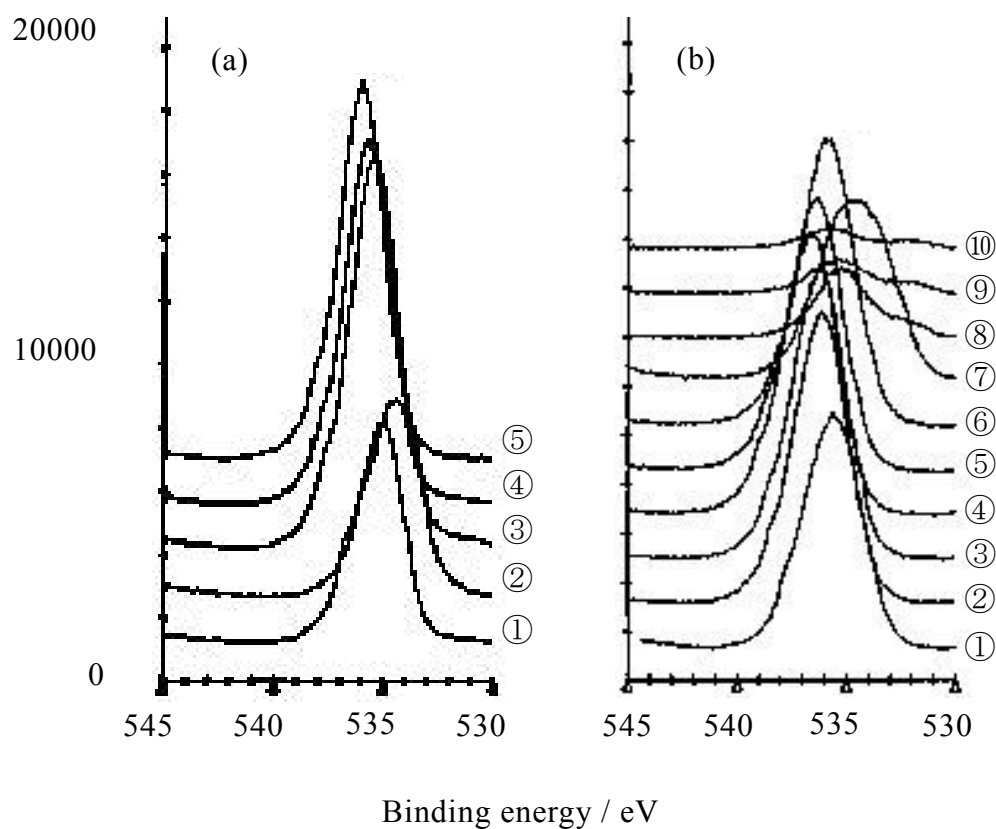


Fig. 5-17 XPS spectra of aluminum surfaces after MAO.

(a): commercially available Al_2O_3 Plate, (b): MAO- Al_2O_3

Etching time. ①:0, ②:0.5, ③:1, ④:5, ⑤:15, ⑥:30, ⑦:60, ⑧:90, ⑨:120, ⑩:180 min

5・7 まとめ

現在一般に用いられている酸化チタン型光触媒は紫外光のみにしか感応せず、可視光での使用は困難である。そこで、適応範囲の拡大のため可視光応答型光触媒の開発を検討した。基板となるアルミニウムに直接酸化アルミニウムを生成させる MAO 法を用いて板状の光触媒を作製し、可視光を照射して光触媒効果を調べた結果、以下のことが明らかになった。

- 1) MAO 法によって作製した酸化アルミニウム膜は γ - Al_2O_3 単一相であった。ただし、処理溶液に Na_2CO_3 を用いると Boehmite が生成する。MAO 処理時の電流値を高くすることで、結晶性が高く厚い膜へと成長した。MAO 法で作製した酸化アルミニウム膜に光触媒効果が確認でき、電流値 0.35 A で最も高い光触媒効果を示した。非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物が酸化アルミニウムと共存して助触媒として光触媒能に影響していることがわかった。
- 2) MAO 処理時に用いる $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 混合溶液の混合比を変化させて光触媒効果への影響を調べた結果、基本となるモル比 1:1 から Na_2SiO_3 量を増やした場合でも減らした場合でも光触媒効果は低下することがわかった。短時間で光触媒効果を評価する場合は単独孔が存在し、光吸着量の高いモル比 1:1 が、長時間で評価する場合は光分解能が高いモル比 1:0.5 が適する。
- 3) MAO 法で作製した酸化アルミニウム膜に後処理として純水処理、酸処理、アルカリ処理をおこない、光触媒効果への影響を調べた結果、酸処理、アルカリ処理ともに純水処理と比べ光触媒効果が大幅に減少した。EPMA による元素分析により酸処理をおこなうと Na 成分が減少し、アルカリ処理をおこなうと Si 成分が減少した。高い光触媒効果を保つには非晶質 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 化合物として共存することが必要であることがわかった。

- 4) XPS による酸素量測定により, MAO 法によって作製した酸化アルミニウム膜の表面酸素量は市販焼結基板のアルミナと比べ 2.4%の酸素欠乏が認められた.

引用文献

- 5-1) H.Uetsuka, A.Fujishima, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **11**, 347-353 (2004).
5-2) 佐藤真理, 季刊化学総説 No.23, p.106, 学会出版センター (1994).
5-3) A.Kasahara, K.Nukumizu, T.Takata, J.N.Kondo, M.Hara, H.Kobayashi, K.Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 791-797 (2003).
5-4) N.Takahashi, S.Yoneda, T.Shimizu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 277-281 (2006).
5-5) K.Kawakami, T.Shimizu, *J.Soc.Inorg.Mater.Japan*, **16**, 232-238 (2009).

第 6 章

チタン酸カリウムを用いた 繊維状光触媒効果との比較

6・1 緒言

第 4 章および第 5 章では板状（二次元的）な光触媒について述べたが、繊維状（一次元的）な光触媒として、長年研究してきた繊維状チタン酸カリウムおよびその誘導体^{6-1)~6-4)}の繊維形状に着目して、評価をおこなった。もし繊維形状の光触媒が実現できれば、微粉末で問題となる基材への保持を容易にし、かつ保持方法を拡大することが可能と考えた。さらに、固／液、固／気分離が容易となり、効率向上が期待できると考えた。一方、チタン酸カリウムを含むチタン酸アルカリの光触媒としての評価はいまだ報告されていない。

本章では繊維状チタン酸アルカリの中から工業的に生産されていて、入手しやすい繊維状チタン酸カリウムおよびその誘導体を選び光触媒としての評価をおこなった。

6・2 水和二酸化チタンおよびその誘導体の光触媒効果

繊維状チタン酸カリウムの誘導体である繊維状水和二酸化チタン（T2H）は加熱することにより脱水し、繊維形状を維持したまま二酸化チタンに変化することが知られている⁶⁻⁵⁾。そこで繊維状二酸化チタンを合成し、光触媒としての評価をおこなった。このとき、比較の基準として市販光触媒の ST01 を用いた。さらに、誘導体である繊維状水和二酸化チタンの評価も同時におこなった。

繊維状水和二酸化チタンを電気炉にて、400, 600, 700, 800, 1000, 1150℃の各温度で 1 時間加熱処理した。各試料の XRD による物質相の同定をおこなった結果、400～800℃ではアナターゼ型二酸化チタンが確認された。800℃からルチル型二酸化チタンのピークが確認された。すなわち、400～700℃ではアナターゼ型繊維状二酸化チタン。800℃ではアナターゼ型とル

チル型二酸化チタンの共存状態であった．さらに，1000℃以上ではルチル型繊維状二酸化チタンであった．

これらの試料の光触媒としての評価をおこなった結果を表 6-1 にまとめた．紫外線照射時間 6 時間の結果であり，分解効率(Re%)は原液メチレンブルー濃度を C_o ，紫外線照射後のメチレンブルー濃度を C_v として下式から算出した．

$$Re\% = (C_o - C_v) / C_o \times 100 \quad (6.1)$$

したがって，この数値が大きいほど光触媒としての性能が高いことになる．

表 6-1 より誘導体である繊維状水和二酸化チタン(T2H)には光触媒機能がほとんどないことがわかる．アナターゼ型二酸化チタンである 400～800℃加熱物が 50%以上の分解効率を示し，光触媒機能があることを示した．特に，600℃加熱物(T2H-A と表示)は 62.6%で最も性能が高かった．この性能は基準となる ST01 のおよそ 90%に相当する性能であった．また，800℃以上でルチル型が確認でき，1000℃以上でルチル型のみとなることにあわせて分解効率が低下することより，ルチル型になると光触媒機能が低下すると考えられる．1150℃で加熱した結晶性が最も良いルチル型のものをルチル型繊維の代表として次の実験に用いた (T2H-R と表示)．

Table 6-1 Resolution efficiency in each baking temperature of T2H(Irradiation time : 6 h).

Sample	T2H							ST01
Baking temp / °C	—	400	600	700	800	1000	1150	—
(Sample name)	(T2H)		(T2H-A)				(T2H-R)	(ST01)
Resolution efficiency / %	10.2	59.3	62.6	55.6	50.9	13.7	8.0	71.9

図 6-1 に上記 T2H, T2H-A, T2H-R, ST01 の 4 試料の色素分解過程をまとめた. これから繊維状水和二酸化チタン(T2H)と繊維状ルチル(T2H-R)には光触媒機能がほとんどないことが再確認できた. 繊維状アナターゼ(T2H-A)は ST01 と同様の分解曲線を示したが, 両者には約 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度差がありほぼ平行である. したがって, 繊維状アナターゼには光触媒効果があるが, 基準となる ST01 よりその性能が約 9%劣ることがわかった. T2H を 600°C で焼成することにより光触媒効果が高いとされるアナターゼ型に変化すること, また, 焼成による脱水で繊維形状を保ったまま表面積が上がると考えられ, 繊維状ながら市販の微粉末状光触媒に近い性能が得られた.

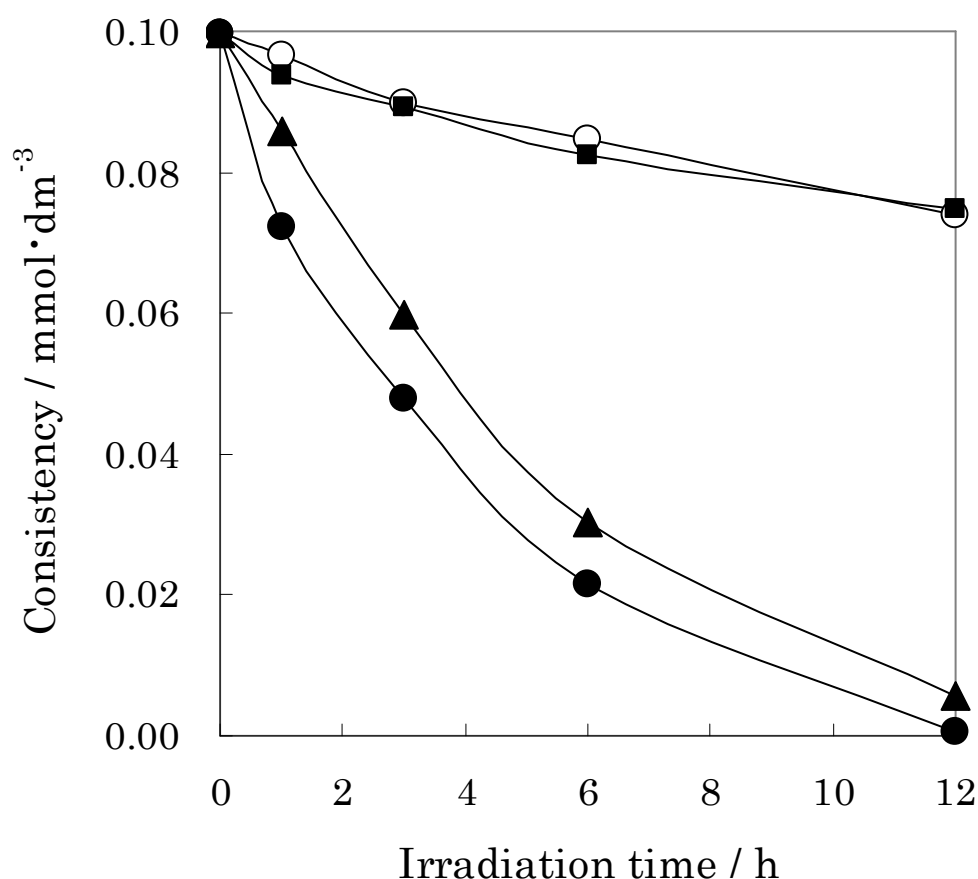


Fig.6-1 Resolution process of methylene blue solution.

○:T2H-R, ■:T2H, ▲:T2H-A, ●:ST01

6・3 チタン酸カリウムの光触媒効果

市販され複合材料などに利用されて実用性が高い繊維状チタン酸カリウムの光触媒としての評価をおこなった。用いた試料はチタン酸カリウムの代表でもっとも安定で複合材料用として主に用いられている六チタン酸カリウム($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$: K6T と表記)と六チタン酸カリウムより合成温度が低い、ほぼ同様な目的で使用されている八チタン酸カリウム($\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{TiO}_2$: K8T と表記)である。両者とも酸化チタンのトンネル構造を繊維長方向に有するが、後者のトンネルのほうが前者より大きい。図 6-2 に $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー溶液を用い、暗室で 2 時間以上遮光状態で振とう処理し、十分色素を吸着させた後、 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー溶液に手早く入れ替え、紫外線照射処理をおこなった結果を示す。六チタン酸カリウムはほとんど光触媒効果が認められないが、八チタン酸カリウムは基準である ST01 を超える光触媒効果が認められた。八チタン酸カリウムの特徴は 4 時間までの初期段階の濃度減少が大きく、それ以後との二段階反応であることがわかった。また、基準である ST01 は時間とともに濃度が減少する一段階反応であった。そこで、曲線より単位時間あたりの濃度減少を求め、それを分解速度係数($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)とし、比較した。

基準の ST01 では $4.4 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ であり、八チタン酸カリウムでは一段階目が $2.3 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ であり、二段階目が $3.1 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。ST01 の分解速度係数と八チタン酸カリウムの二段目の分解速度係数はほぼ一致するが、一段目は 5 倍以上大きく一致しないことがわかった。そこで、八チタン酸カリウムの一段目では光分解反応以外の反応が同時におこっていると考えた。そして、八チタン酸カリウムのトンネル構造が関係すると考え、吸着反応ではないかと推定した。

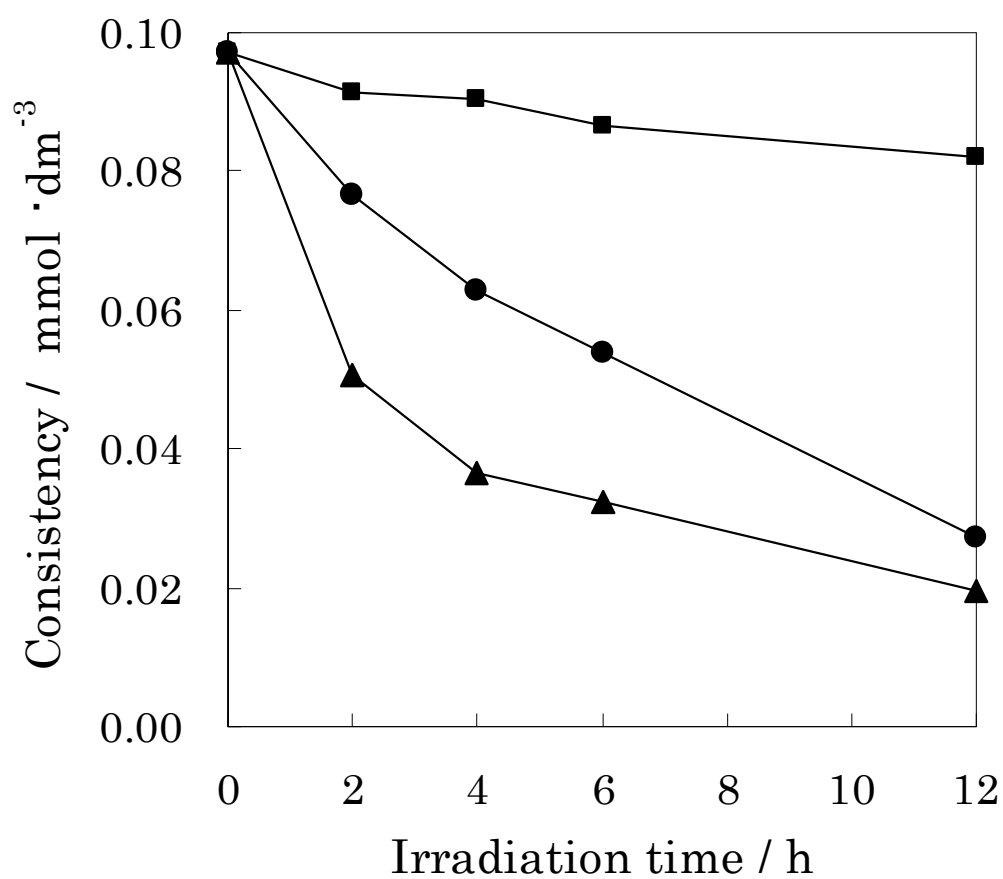


Fig.6-2 Resolution process of methylene blue in hexa potassium titanate and octa potassium titanate.

■:K6T, ●:ST01, ▲:K8T

そこで、基準である ST01, 六チタン酸カリウム(K6T), 八チタン酸カリウム(K8T), 超短繊維八チタン酸カリウム(K8T-s), 混合八チタン酸カリウム (K8T と K8T-s の 7 対 3 重量混合物 : 7/3-K8T と表記, SEM 写真図 6-3) の 5 種の試料の暗室での色素吸着量を調べた結果を図 6-4 にまとめた. また, そのときの平衡吸着率を表 6-2 に示した. 図 6-3 は K8T 繊維の表面に K8T-s がほぼ均一に付着し, 全体として K8T と同じ繊維長でその表面積が大きくなっている状態を示している. また, K8T-s はその極めて短い繊維長から固／液のろ過が困難であるが図 6-3 のように長繊維と混合することでろ過が容易になる利点がある.

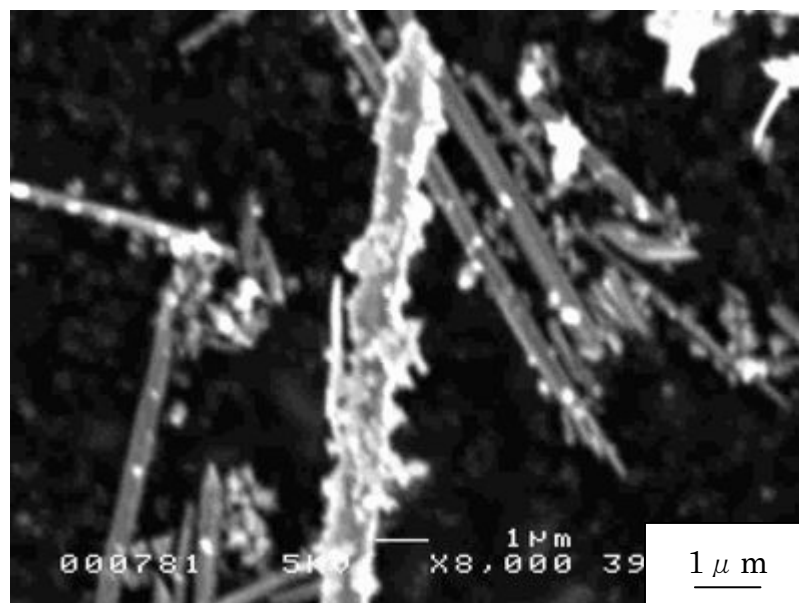


Fig.6-3 SEM photograph of mixed fibrous octa potassium titanate.

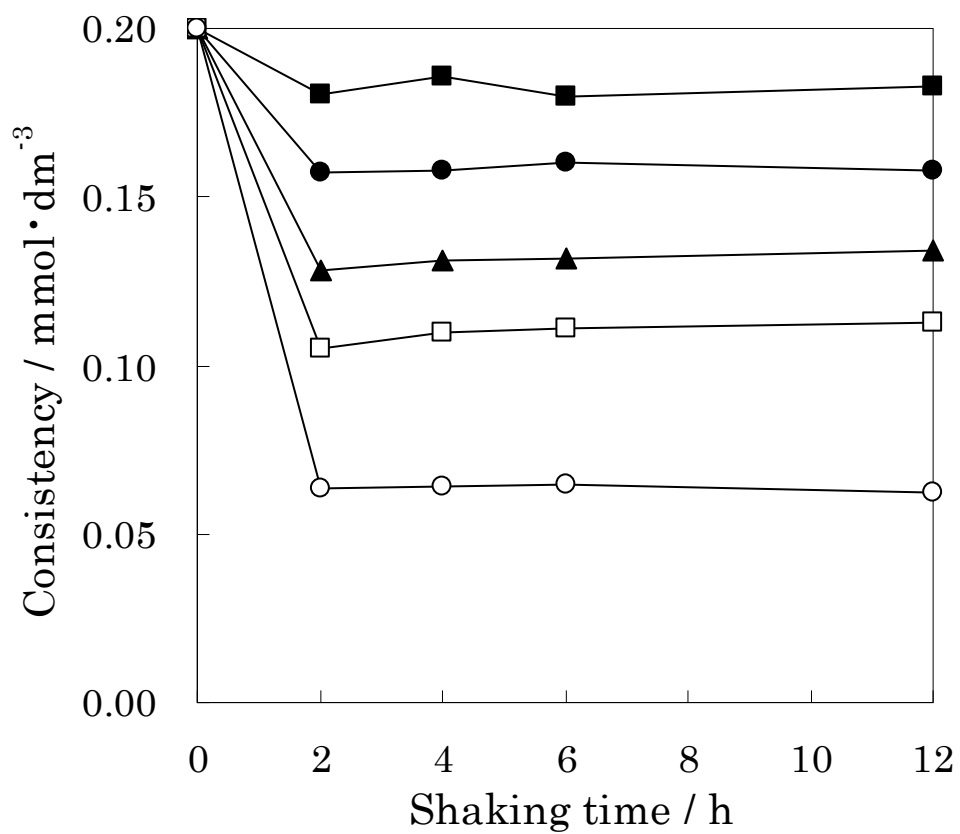


Fig.6-4 Adsorption process of methylene blue in darkroom.

■:K6T, ●:ST01, ▲:K8T, □:7/3-K8T, ○:K8T-s

Table 6-2 Equilibrium adsorption rate of each fibrous potassium titanate.

Sample	ST01	K6T	K8T	K8T-s	7/3-K8T
Equilibrium adsorption rate / %	21.0	8.7	33.0	68.8	43.5

いずれの試料も 2 時間以内に吸着が終了することがわかった。2 時間までの曲線の傾きより、単位時間あたりの濃度減少を求め、それを色素吸着速度係数 ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) とし、比較した。六チタン酸カリウムは色素吸着速度係数 $9.8 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 平衡吸着率 8.7% と小さく、基準の ST01 も色素吸着速度係数 $2.2 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 平衡吸着率 21.0% と小さいことからほとんど色素吸着能はないことがわかった。しかし、八チタン酸カリウムは、色素吸着速度係数 $3.6 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 平衡吸着率 33.0% とかなりの吸着能が認められた。また、同じ八チタン酸カリウムでも超短繊維の吸着能は色素吸着速度係数 $6.8 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 平衡吸着率 68.8% と原液の色素の 2/3 程度を吸着してしまうことがわかった。これらのことより、繊維の径がほぼ同一と考えれば、吸着が繊維端部量に影響されていると推定できる。このことは、混合系 (7/3-K8T) の平衡吸着率が両者の重量配合比による計算値と一致することからも妥当と考えられる。さらに、これらの試料は紫外線照射前に十分色素を吸着して、吸着平衡に達している試料にもかかわらず、次の実験で示すように紫外線照射により、さらに色素が吸着することがわかった。すなわち、八チタン酸カリウムには光による色素を吸着する機能が存在することになる。この現象はいままで報告されている光触媒にはない新しい機能である。

6・4 八チタン酸カリウムにおける特徴的な色素吸着効果

八チタン酸カリウムには、紫外線照射初期に色素の分解と吸着の両反応が同時に起こっているとの新規な事実を確認した。この吸着反応を光色素吸着反応 (photo dye adsorption : PDA) と呼ぶことにした。

八チタン酸カリウムの光色素吸着を知るために、以下の実験をおこなった。暗室内で 2, 3, 4 時間それぞれ振とうしながら紫外線を照射した後、紫外

線照射をやめて紫外線を遮光したまま振とうのみを続けて上澄み溶液の色素濃度を測定した結果を図 6-5 に示した。すなわち、吸着した色素の脱着を調べた。図からわかるように 2 時間と 3 時間照射では照射をやめると色素の脱着がおこることがわかる。光触媒効果と合わせると光色素吸着したメチレンブルーは脱着しつつも分解し、脱着した分だけ再び光色素吸着が起こるというサイクルであると考えられる。これによって紫外光照射初期において大幅な濃度減少がみられる。しかし 4 時間照射ではほとんど脱着が認められなくなる。この紫外線照射の遮断による色素の脱着は光色素吸着点がほぼ完全に色素で埋まると安定化し、遮光しても脱着が起こりにくくなるためと考えられる。4 時間照射が光色素吸着の限界を示していると考えられる。すなわち八チタン酸カリウムの光色素吸着許容量は $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ と考えられ、図 6-4 に示した光のない状態での吸着容量 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ とほぼ同じ色素吸着容量である。このことから、八チタン酸カリウムは紫外線照射により、2 倍の吸着容量を作り出せることになり、光触媒としての見かけの性能が基準の ST01 を上回ると考えられる。また、図 5-2 の八チタン酸カリウムの二段目の反応が 4 時間以降とみなされることとも良い一致をみる。

また、基準の ST01 で同様な実験をおこなったが、八チタン酸カリウムのような脱着現象は認められなかった。

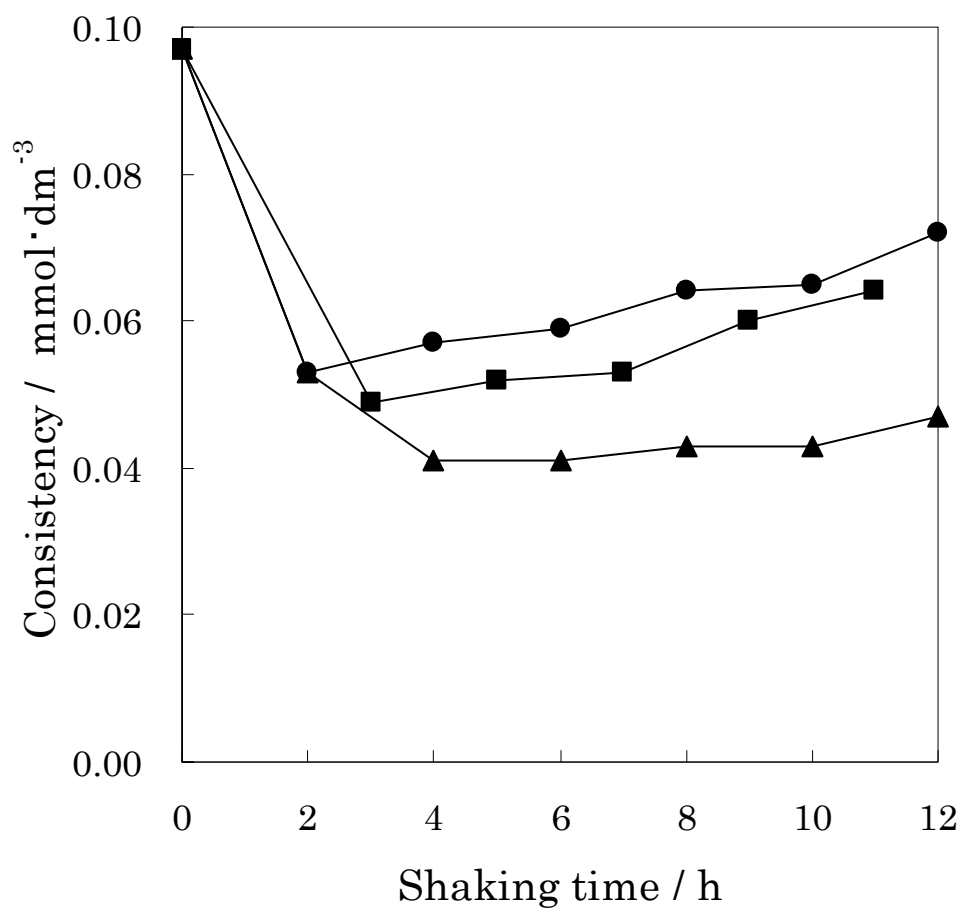


Fig.6-5 Methylene blue consistency when shading after ultraviolet light was irradiated.

●:Irradiation for 2 h, ■:3 h, ▲:4 h

6・5 八チタン酸カリウムの酸処理による光触媒効果の比較

八チタン酸カリウムを用いて光触媒性能を評価する際、八チタン酸カリウムの合成過程で加熱操作をおこなうことによるカリウム成分の繊維表面への偏析が予想されることから余剰カリウムを除去する前処理をおこなうことで光触媒性能にどのような影響をおよぼすかを調べた。前処理として、洗浄処理を選択した。使用する八チタン酸カリウムを純水および 0.01, 0.1, 1.0 mol・dm⁻³ の薄い硫酸溶液で洗浄した。八チタン酸カリウム 10 g を 1000 ml ビーカーに入れ、それぞれ 1000 ml の純水および硫酸溶液中でスターラーで攪拌しながら 20 分洗浄処理した後ろ別し、純水で十分洗浄後 80℃ で乾燥し使用した。

紫外線を照射せずに暗室で 2 時間振とうして、0.2 mmol・dm⁻³ メチレンブルー溶液の濃度を測定した結果を表 6-3 に示す。すなわち、色素の吸着能力を調べた。表 6-3 より、純水よりも硫酸溶液で洗浄すると低濃度の硫酸溶液処理でもメチレンブルー吸着量が半減することがわかった。これは繊維状八チタン酸カリウムの端部にメチレンブルーが吸着すると考えると、端部のトンネル構造中のカリウムイオンが一部溶出し、水素イオンと交換することにより、トンネルが閉塞されるためと説明できる。

一方、暗室で紫外線を 12 時間照射・振とうして 0.1 mmol・dm⁻³ のメチレンブルー溶液濃度を測定した結果を同様に表 6-3 に示す。すなわち、色素の分解能を調べた。硫酸溶液で洗浄すると低濃度の硫酸溶液でもメチレンブルー分解量が純水で洗浄したものに比べ 20% 程度増加し、しかも分解量が安定することがわかった。このことは、合成時に付着した繊維状八チタン酸カリウムの繊維表面の余剰のカリウムイオンなどが洗浄除去されたため活性化したと考えられる。

以上のことから、八チタン酸カリウムを硫酸で洗浄前処理すると純水で処

理したものより吸着能は低下するが、紫外光照射による分解能が増大することがわかった。したがって、光触媒として八チタン酸カリウムを使う場合には有効な前処理手段だということがわかった。

Table 6-3 Effect on amount of adsorption and amount of resolution by washing preprocessing.

Washing solution	Purified water	Sulfuric acid / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
		0.010	0.10	1.0
Amount of adsorption / $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.110	0.059	0.055	0.063
Amount of resolution / $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.049	0.063	0.062	0.061

6・6 まとめ

光触媒の利用方法を考えるとき、光触媒反応を阻害しないで光触媒を保持固定することは重要な問題となる。そこで、保持固定が粉体のものより容易で、さらに保持固定技術が多様化できる繊維状光触媒の開発と検索を試みた。その結果、以下のような知見をえることができた。

- 1) 繊維状チタン酸カリウムの誘導体の一つである繊維状水和二酸化チタンを焼成して得られる繊維状アナターゼ型二酸化チタンには光触媒効果があることがわかった。焼成温度は約 600°C が最適であった。その光触媒能力は基準となる市販二酸化チタン ST01 のおよそ 90% に相当する性能であった。
- 2) 繊維状チタン酸カリウムの中で八チタン酸カリウムに市販二酸化チタン ST01 を 8 % 超える光触媒効果があることがわかった。
- 3) 繊維状八チタン酸カリウムには光色素分解能以外に光色素吸着能があるとの新規な事実を確認した。この光色素吸着能が市販二酸化チタン

ST01 を超える初期見掛け光触媒能を示す原因であることがわかった.

- 4) 繊維状八チタン酸カリウムの光色素分解能は繊維表面で, 光色素吸着能はトンネル構造に起因することがわかった.
- 5) 繊維状八チタン酸カリウムを薄い硫酸溶液で洗浄すると通常の色素吸着能を半分に抑制してしまうが, 光色素分解能を向上させ, 全体として光触媒能を 20%向上させることができる.

引用文献

- 6-1) 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯業協会誌, **86**, 339-344 (1978).
- 6-2) 藤木良規, 泉富士夫, 窯業協会誌, **85**, 155-162 (1977).
- 6-3) 藤木良規, 太田進啓, 窯業協会誌, **88**, 111-116 (1980).
- 6-4) 伊藤雅彦, ヨウ素, **7**, 65-66 (2004).
- 6-5) 清水紀夫, 柳田博明, 堀正芳, 橋本甲四郎, 西川泰男, 窯業協会誌, **87**, 565-571 (1979).

第 7 章

金属微粉末添加による MAO 法を用いた酸化アルミニウム膜の作製法の開発

7・1 緒言

Al は鉄や銅をはじめとする他の実用金属に比べて軽く，延性，展性に優れた実用軽金属の一つである．また，バリヤー層と呼ばれる独自の薄い酸化膜を形成することにより，内部を保護することで耐食性を発現している．そのため，軽量化が重要な航空機の構造体に欠かせない材料として発展し，自動車，鉄道車両，船舶，飛行機，ロケットなどの運輸，航空宇宙分野の主体的材料として用いられている．さらに，電機，電子材料，住宅など一般金属材料として鉄に対峙できる地位を得ている．しかし，バリヤー層により表面が平滑で化学的に不活性にできる反面，本質的な硬さや耐摩耗性など機械的特性に乏しい問題が残る．そこで，Al 表面に結晶性の高い酸化膜を生成することができれば，Al の持つ機械的欠点を改善できると考えられる．

第4章において MAO による TiO_2 膜を解析した結果，均一な陽極酸化反応と不均一な MAO 反応の間には過渡状態，つまり陽極酸化膜が破壊されて MAO 膜が生成し始めるまでの遷移領域が存在することを述べた．さらに，第6章では MAO による Al_2O_3 膜に可視光における光触媒効果があることを見出した．陽極酸化反応では，酸化膜の成長機構について多くの報告 7-1)~7-3) があるが，MAO 反応についてはほとんどなく，陽極酸化の欠陥反応である絶縁破壊の機構に関する報告 7-4)にとどまっている．そこで，本章では電解液に導電体である Al 微粉末を分散させた状態で MAO 反応を行う Powder dispersed-MAO(以下 PD-MAO と記す)を開発し，酸化膜への影響を調べ，MAO 膜の生成機構解明への手がかりとすべく検討した．

7・2 MAO 法と Al 微粉末添加 MAO 法によって作製した酸化膜の比較

MAO に用いる電解液には、安定した MAO 処理が行えることがわかっている^{7・5)}NaOH+Na₂SiO₃ のモル比 1:1 混合溶液を選択した。この電解液中に Al 粉末を添加させた場合の影響を調べるため、Al 粉末無添加の場合と添加量 1.0 g の場合を比較した。図 7-1 に印加電流 0.10 A における Al 粉末無添加(0 g)および添加量 1.0 g の MAO 処理時間と電圧の関係について調べた結果を示す。両者とも電解初期は電圧が急激に上昇したが、この間は放電が認められなかった。この無放電領域はおよそ 5 分以内で終了し、放電が観察できる MAO 領域となった。その後、電圧は小さく振動しつつも緩やかに上昇した。Al 粉末を添加することで MAO 処理時間 30 分における電圧は無添加のものよりも高くなり、振幅も大きくなった。

ここで、MAO 法は直流定電流法であることから電圧の変化は Al 基板にかかる抵抗の変化と考えることができる。電圧が小さく振動する現象について、上昇は放電による膜の局部的破壊、下降はその補修であり、破壊と補修の繰り返しによって酸化膜が成長すると考えられる。Al 粉末を添加することで、粉末が酸化膜内に取り込まれて膜の成長が促進されて厚くなり、放電による酸化膜破壊時の抵抗が高くなるため電圧が上昇する。その結果、電圧の振幅が大きくなったと考えられる。さらに、電圧変化の傾きより、Al 粉末を添加することで膜の成長速度が大きくなったと考えられる。Al 粉末無添加時に液温が 25℃から 30 分後に約 45℃に上昇したのに対し、Al 粉末を添加すると 25℃から約 55℃に上昇したことからも、添加による反応の活性化が確認できた。

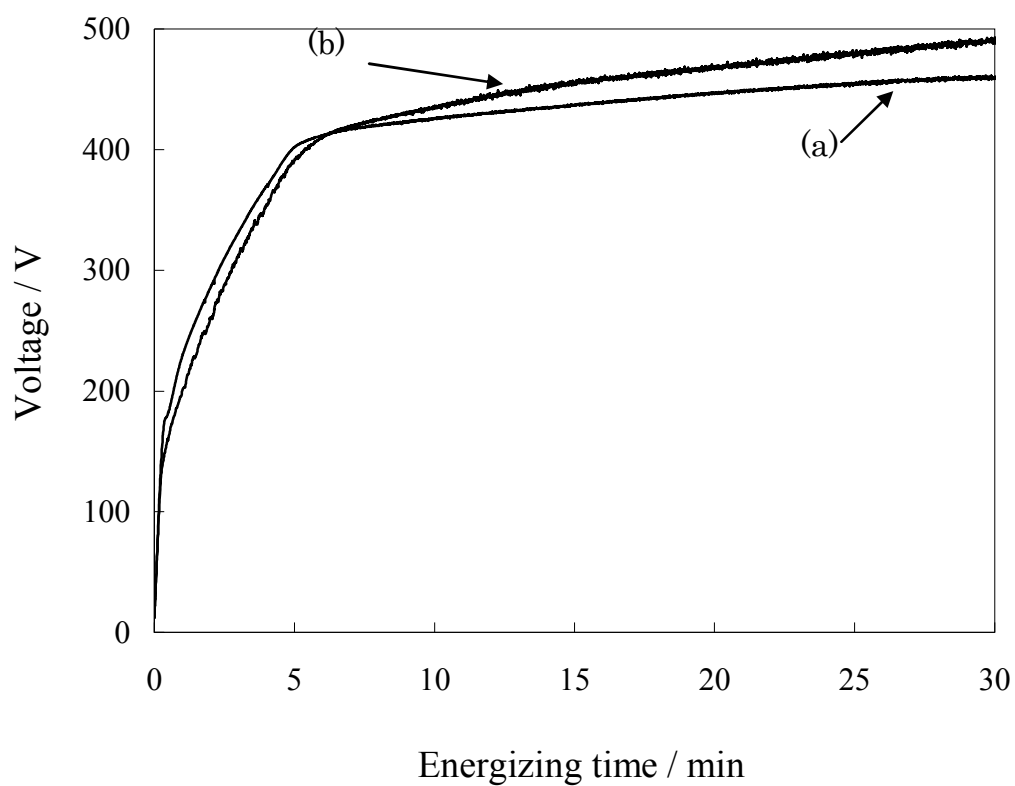


Fig.7-1 Relation between energizing time and voltage value. The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³). Impressed current:0.1 A
Amount of Al powder, (a):0 g, (b):1.0 g

MAO によって得られた 30 分後の酸化膜の膜厚を比較した結果、無添加では $11.4 \mu\text{m}$ 、添加量 1.0 g では $14.8 \mu\text{m}$ であり、Al 粉末を添加することで膜厚が厚くなった。ここで、単位時間あたりの膜成長を成膜速度として算出すると、無添加では $0.38 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 、添加量 1.0 g では $0.49 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ となり、Al 粉末を添加することで成膜速度が約 30% 向上し、膜成長が促進されることがわかった。また、Al 粉末添加量を増やすほど膜厚は厚くなった。添加量が 0.50 g 以上で膜厚の向上がよくみられたが、 1.0 g に近づくと上昇値は小さくなった。よって、Al 粉末を過剰に添加しても膜厚の向上には限界があり、 $0.50\sim 1.0 \text{ g}$ の添加量が適していると考えられる。

作製した試料表面の SEM 写真を図 7-2 に示す。両者は明らかに異なり無添加時の膜表面は小さな凹凸であるのに対し、Al 粉末を添加すると直径 $10 \mu\text{m}$ ほどの粒子状物質が張り付いて凹凸を形成していることが確認できる。

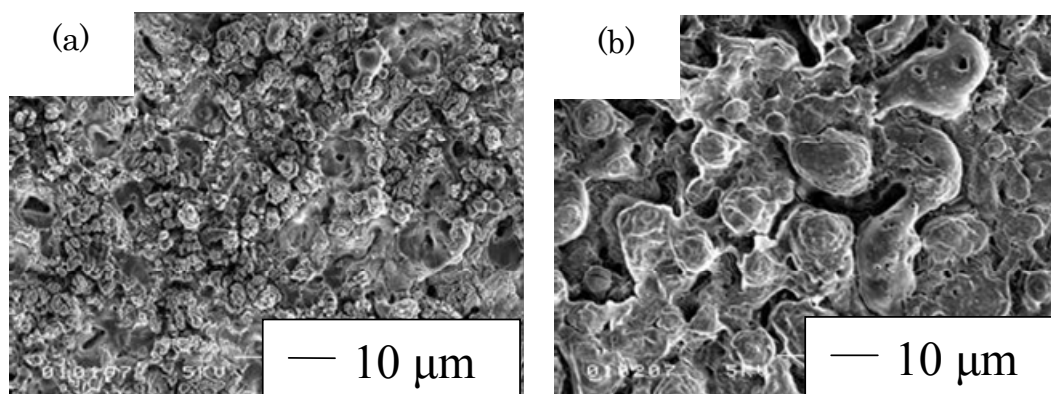


Fig.7-2 SEM images of aluminum surfaces after MAO. The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm^3). Impressed current:0.1 A
Amount of Al powder, (a):0 g, (b):1.0 g

この粒子状物質は基板に取り込まれた Al 粉末によるものであり、成膜速度が促進される原因と考えられる。ここで、Al 粉末の平均粒径が $25.5\ \mu\text{m}$ であることから、添加した Al 粉末の内、粒径が $10\ \mu\text{m}$ ほどの粒子が酸化膜に取り込まれると考えられる。

各酸化膜表面の XRD パターンを図 7-3 に示す。無添加によって作製した酸化膜は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単一相であった。また、薄膜であるため基板である Al のピークも同時に確認できた。Al 粉末を添加した試料でも同様に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単一相であるが、基板の Al のピークが低くなっていることから酸化膜が厚くなっていることがわかる。ここで、Al 粉末を添加しても Al のピークが高くなっていないことから基板に取り込まれた Al 粉末の大部分は酸化物に変化したと考えられる。よって、図 7-2 における SEM 写真の粒子状物質は取り込まれた Al 粉末が酸化したものであると考えられる。さらに、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークが無添加の場合でも添加の場合でもピークの高さに大きな差は認められなかった。よって、Al 粉末添加による影響は成膜速度のみで、結晶性等には影響しないことが考えられる。また、粒子状物質は非晶質酸化物の可能性が高い。

次に、Al 粉末の添加量を $0.50\ \text{g}$ 一定とし、印加電流を変化させることで MAO 反応にどのような影響をおよぼすかを調べた。図 7-4 に印加電流と MAO 時間 30 分後の電圧の関係を示す。Al 粉末を添加することで MAO 処理 30 分後における電圧値は上昇した。ここで、印加電流 $0.05\ \text{A}$ のとき、Al 粉末無添加では放電がおこらず、MAO を行うことができなかった。そのときの酸化膜は干渉色が観察できる陽極酸化膜であった。Al 粉末を添加することで放電が観察できた。よって、Al 粉末は導電体であることから実質的な電極間距離を縮めて MAO を起こしやすくする効果があると考えられる。

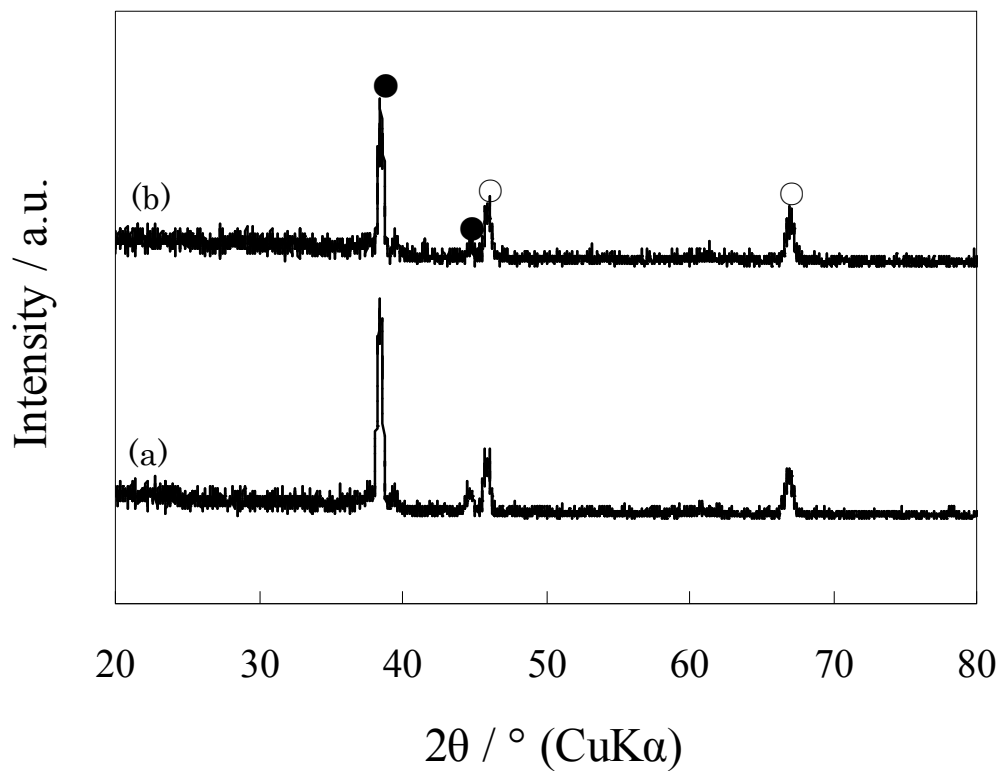


Fig.7-3 X-Ray diffraction patterns of aluminum surfaces after MAO.

The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³).

Impressed current:0.1 A

Amount of Al powder, (a):0 g, (b):1.0 g

●:Al, ○:γ-Al₂O₃

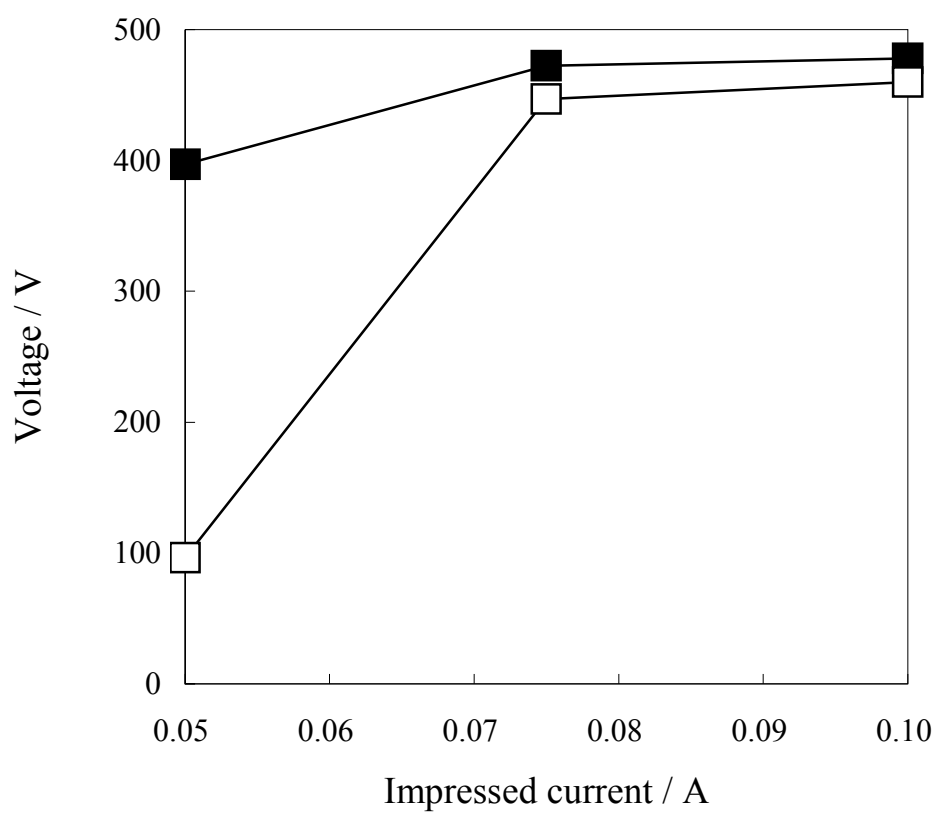


Fig.7-4 Relation between impressed current and voltage value.

The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³).

Amount of Al powder, □:0 g, ■:0.50 g

しかし、MAO 時間 30 分では電圧は安定しなかった。これは膜が成長し、安定な MAO を行うのに十分な電流密度が得られなくなったためと考えられ、安定した MAO を行うには 0.075 A 以上の電流が必要であることがわかった。図 7-5 に印加電流と膜厚の関係を示す。無添加の場合でも Al 粉末添加の場合でも印加電流を高くすると膜厚は厚くなったが、Al 粉末添加の方がより厚くなった。

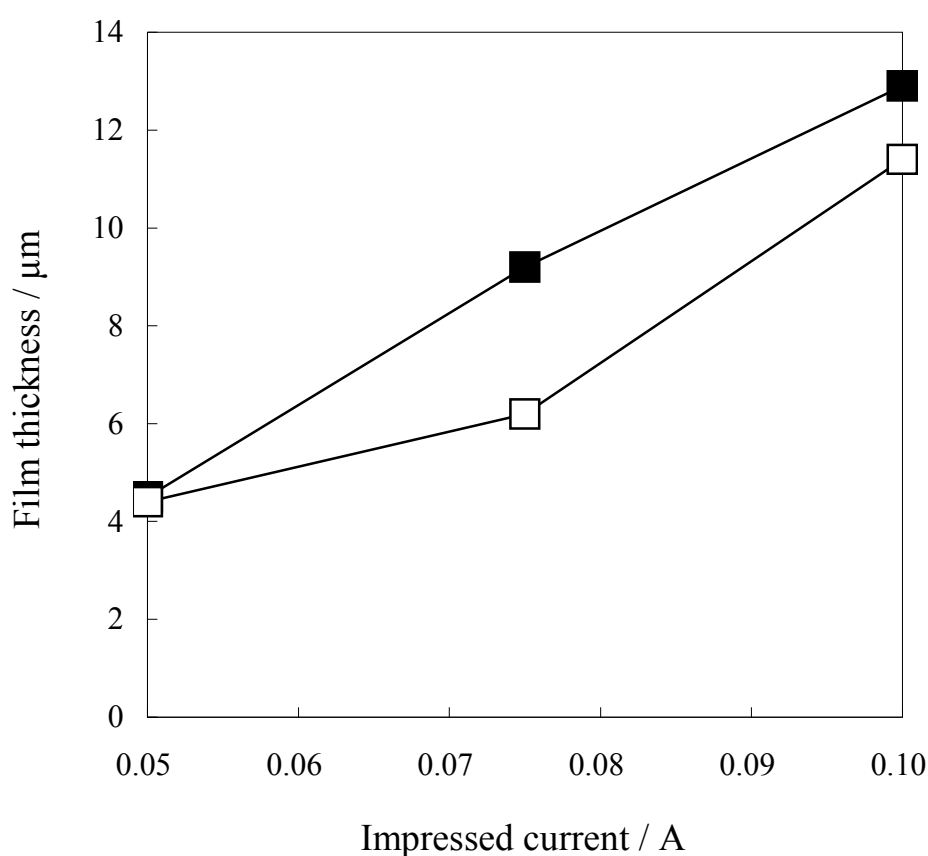


Fig.7-5 Relation between impressed current and film thickness.

The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³).

Amount of Al powder, □:0 g, ■:0.50 g

印加電流を高くすることで MAO 処理時の火花放電を伴う絶縁破壊が活発化し、その結果膜が成長したと考えられる。しかし、印加電流 0.05 A では Al 粉末添加による影響はほとんど確認できなかった。電流値が MAO 条件に不十分であるため反応が不安定となり、放電は起こすものの、膜の成長にまで至らなかったと考えられる。

Al 粉末添加における酸化膜表面の SEM 写真を図 7-6 に示す。印加電流 0.05 A では平滑な膜面に粒径の小さな Al 粉末が付着しているように観察でき、Al 粉末は膜内に十分にに取り込まれていないことがわかった。印加電流 0.075, 0.10 A では、Al 粉末が膜内に取り込まれてできた大きな凹凸のある表面になり、粒子状物質も確認された。

各印加電流値における XRD パターンを調べた結果、印加電流 0.05 A では基板の Al のピークのみで酸化物のピークは確認できなかった。これは MAO が不安定であることから、非結晶の Al_2O_3 膜が生成したためと考えられる。印加電流 0.075, 0.10 A では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の単一相であった。印加電流値および Al 粉末添加の有無の違いによって $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピーク強度に差異は認められなかった。

さらに、Al 粉末添加量を 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7 g と変化させて成膜速度への影響を調べた。Al 粉末の添加量と膜厚の関係を図 7-7 に示す。全ての印加電流において Al 粉末の添加量を増やすと膜厚が厚くなり、成膜速度が上がった。特に、印加電流 0.075 A で Al 粉末添加による成膜速度への影響が大きくあらわれた。したがって印加電流および Al 粉末の粒径を調整することで、より効率的に Al 粉末を酸化膜に取り込ませ、成膜速度を促進させることができると考えられる。

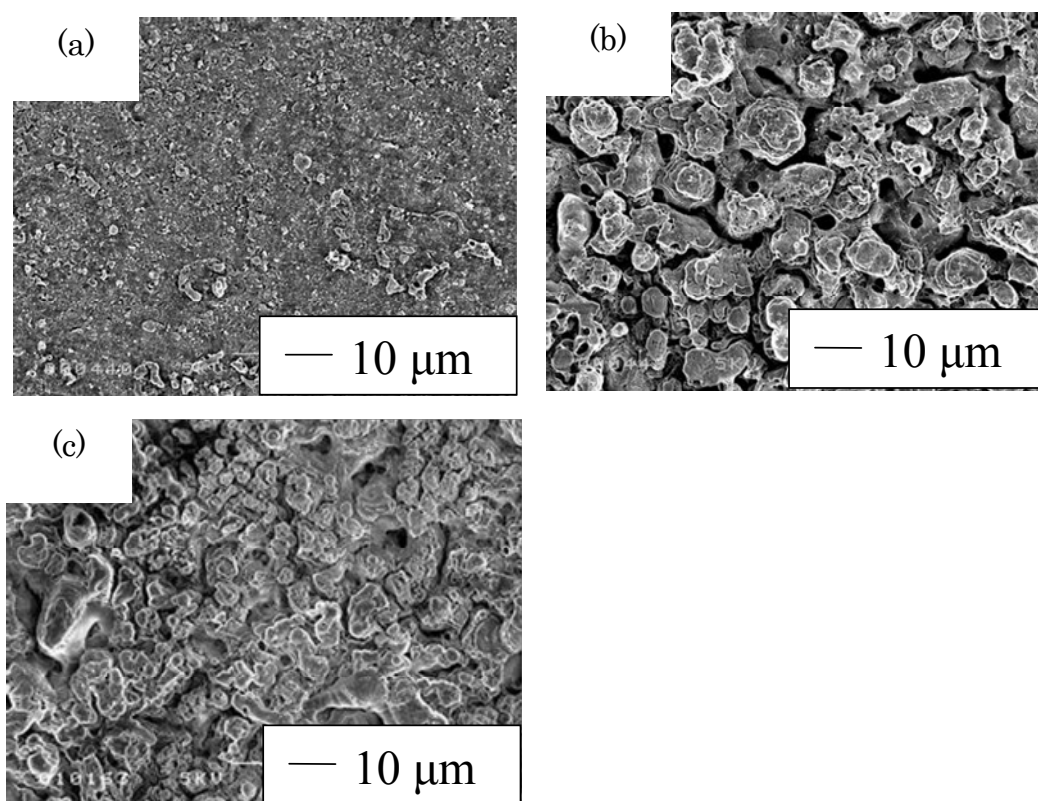


Fig.7-6 SEM images of aluminum surfaces after MAO that 0.50 g of Al powder added to electrolysis solution. The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³). Impressed current, (a):0.05 A, (b):0.075 A, (c):0.10 A

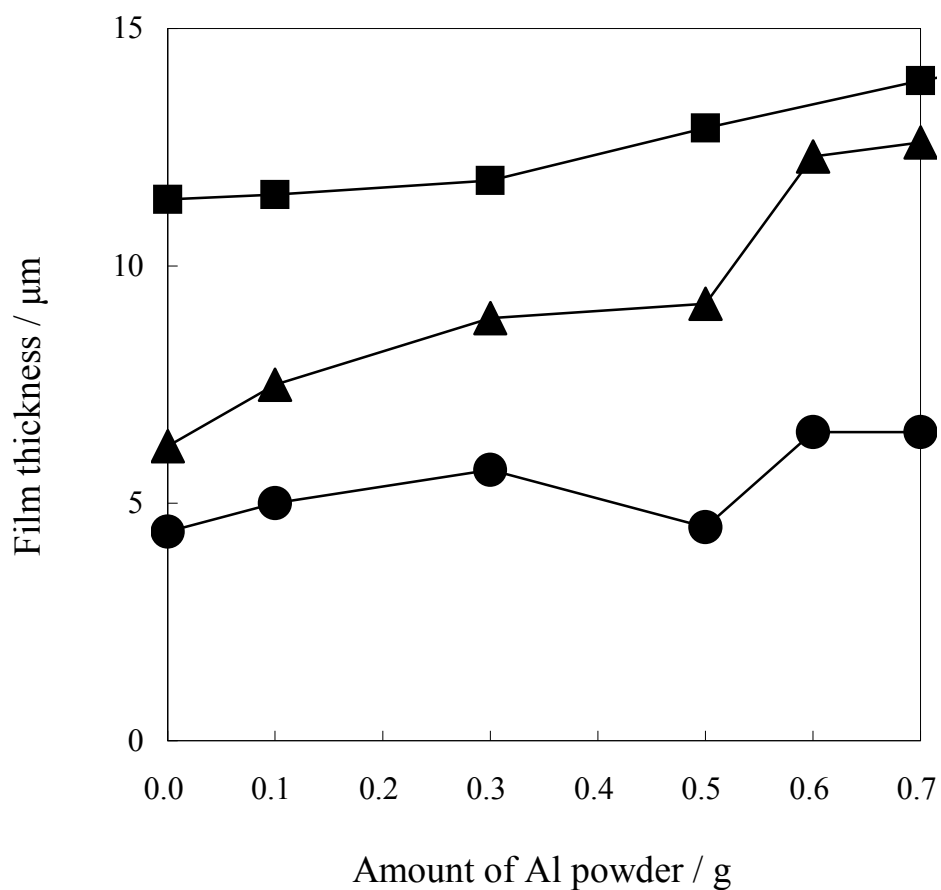


Fig.7-7 Relation between amount of Al powder added to electrolysis solution and film thickness. The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³).

Impressed current, ●:0.05 A, ▲:0.075 A, ■:0.10 A

Al 粉末添加 MAO 処理前後の電解液の温度変化を測定し、MAO 処理前後の熱エネルギーの変化を図 7-8 に示す。ここで、溶液の電気分解や Al_2O_3 の生成、溶融による温度上昇は極めて小さいものであり、溶液の温度上昇は全て電源装置から加えられた電気エネルギーからのものとした。Al 粉末を添加することで MAO 処理前後のエネルギー変化は大きくなった。また、添加量 0.5 g 以降では大きなエネルギー変化はみられなかった。

Al 粉末の添加量を増やすと、MAO 時間 30 分における電圧が上がることを述べた。そこで、この電圧値を用い反応系に加えられた電気エネルギーを(7.1)式より概算値として求め、各添加量における Al 粉末添加量と加えられた電気エネルギーとの関係を図 7-9 に示した。

加えられた電気エネルギー(J)

$$= \text{MAO 時間 30 分における電圧値(V)} \times 0.1 \text{ A} \times 1800 \text{ s} \quad (7.1)$$

Al 粉末添加量にほぼ比例して加えられた電気エネルギーも多くなった。加えられたエネルギーから電解液の温度上昇に使われたエネルギーを差し引いた結果、すなわち酸化皮膜生成および Al 粉末取り込みに用いられたエネルギーを図 7-10 に示す。図より、Al 粉末添加量を増やすと皮膜生成に用いられるエネルギーは小さくなり、添加量 0.5 g 以降ではほぼ変化はみられなかった。膜厚は添加量が増えるほど厚くなるが、これは導電体である Al 粉末が周囲に多数存在することで、電気が効率的に伝わり酸化膜の成長が促されたと考えられる。

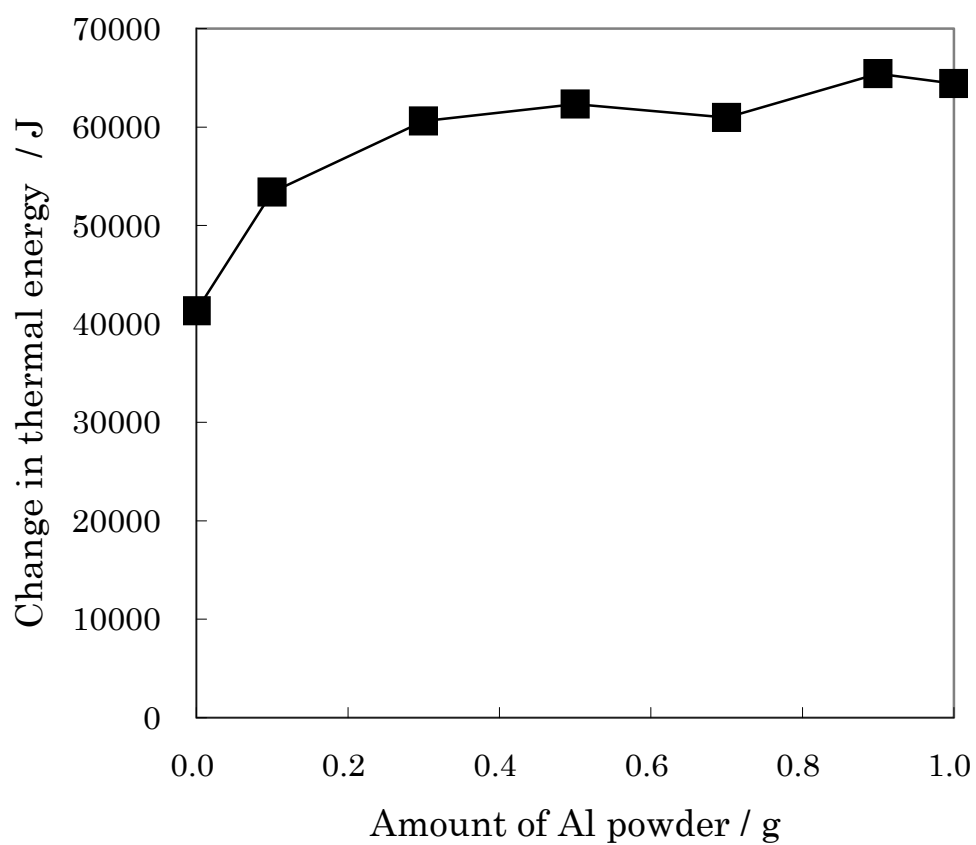


Fig.7-8 Relation between amount of Al powder added to electrolysis solution and change in thermal energy before and after MAO treatment.

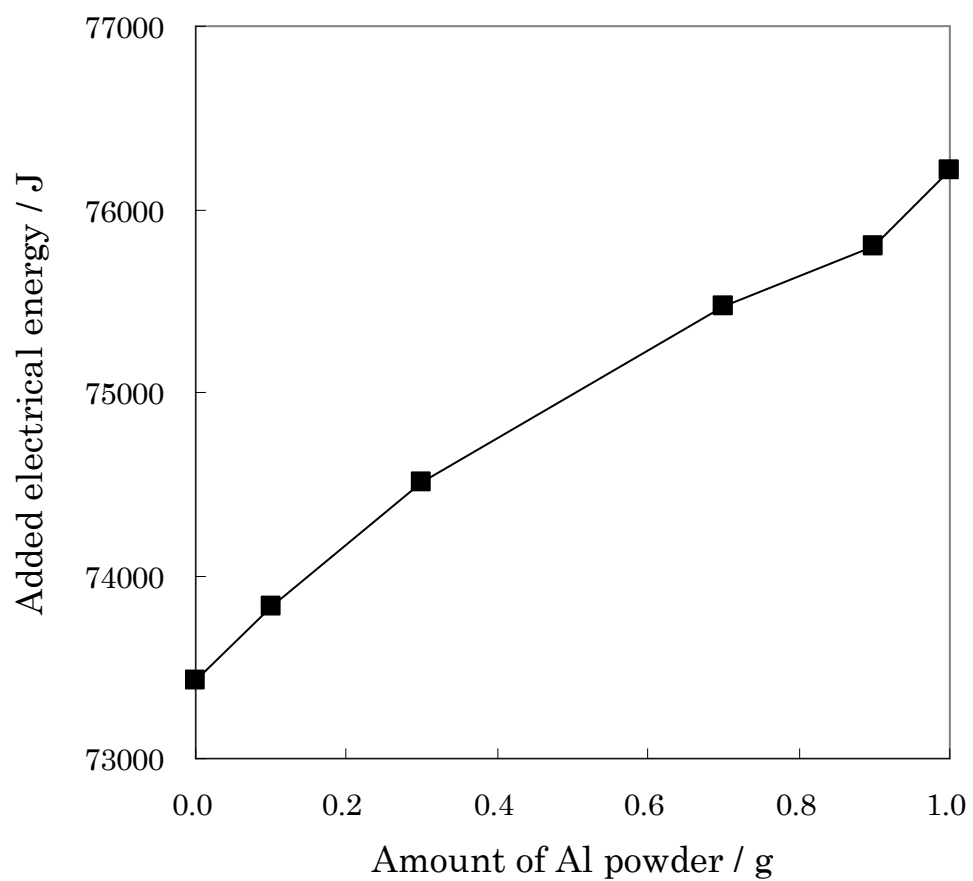


Fig.7-9 Relation between amount of Al powder added to electrolysis solution and added electrical energy.

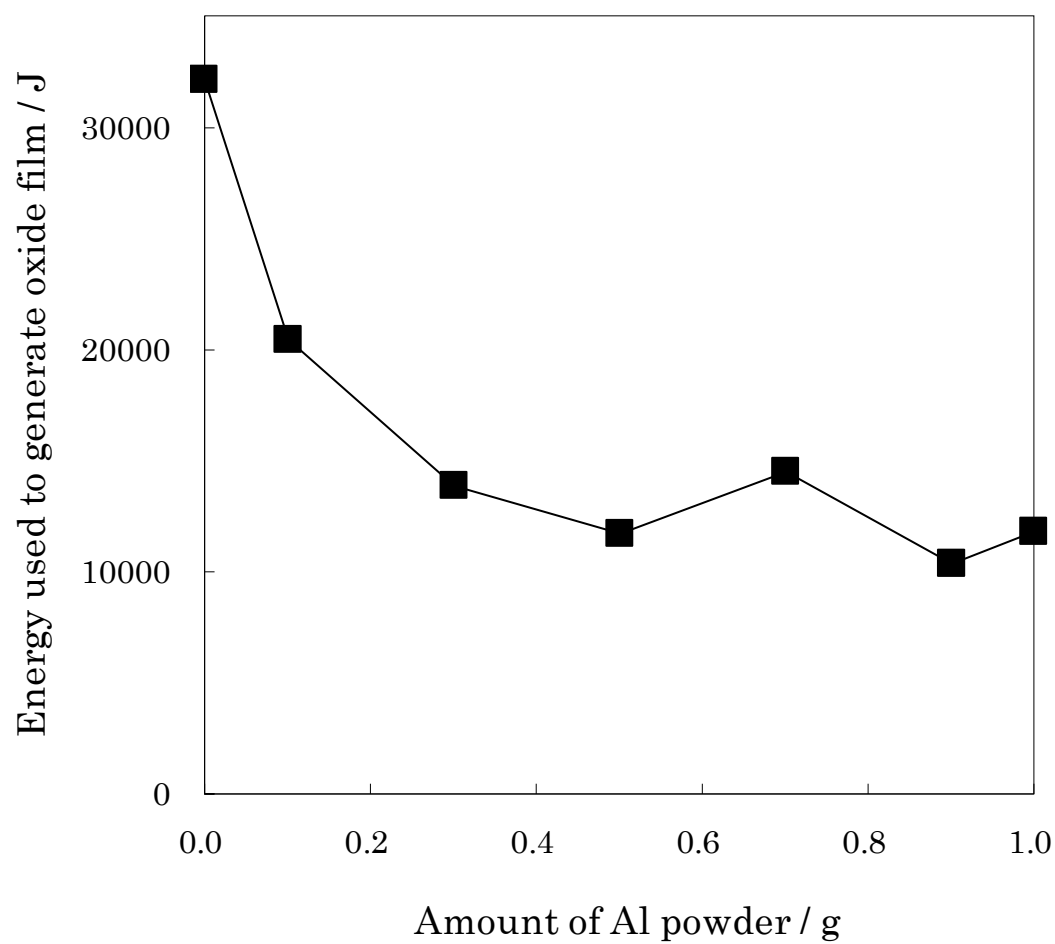


Fig.7-10 Relation between amount of Al powder added to electrolysis solution and energy used to generate oxide film.

7・3 MAO 法と γ - Al_2O_3 微粉末添加 MAO 法によって作製した

酸化膜の比較

MAO を行う際、電解液中に Al 粉末を添加することで基板に Al 粉末が取り込まれ、ただちに酸化されて成膜速度を促進することがわかった。そこで、電解液中に酸化膜と同じ γ - Al_2O_3 微粉末をあらかじめ添加すると MAO 反応にどのような影響をおよぼすかを調べた。図 7-11 に γ - Al_2O_3 粉末無添加および添加量 0.1, 1.0 g の時の MAO 処理時間と電圧の関係を示す。添加量 0.1 g では無添加の場合と比べ、MAO 領域に達するまでの時間が短くなった。一方、 γ - Al_2O_3 粉末の添加量を 0.3 g 以上に増やすと放電が起こるまでの時間が長くなり、電圧の変化が不安定になった。また、添加量 1.0 g では処理時間 30 分における電圧は無添加とほぼ同じであった。このように、 γ - Al_2O_3 添加では添加量により MAO に対する影響が異なることがわかった。

図 7-12 に γ - Al_2O_3 粉末添加量と得られた酸化膜の膜厚との関係を示す。添加量 0.1 g の場合にのみ膜が大きく成長するのに対し添加量を 0.3 g 以上増やしても無添加の場合と同程度の膜厚であった。これは γ - Al_2O_3 粉末の添加量が少ない 0.1 g の場合のみ γ - Al_2O_3 粉末が結晶性膜の核として作用するためと推定される。このことは、膜厚の結果と一致する。また、添加量が多いと電圧曲線が不安定になり膜の成長も確認されないのは、 γ - Al_2O_3 が絶縁体のため電気の流れるパスが実質的に長くなって MAO 反応を抑制するためと考えられる。

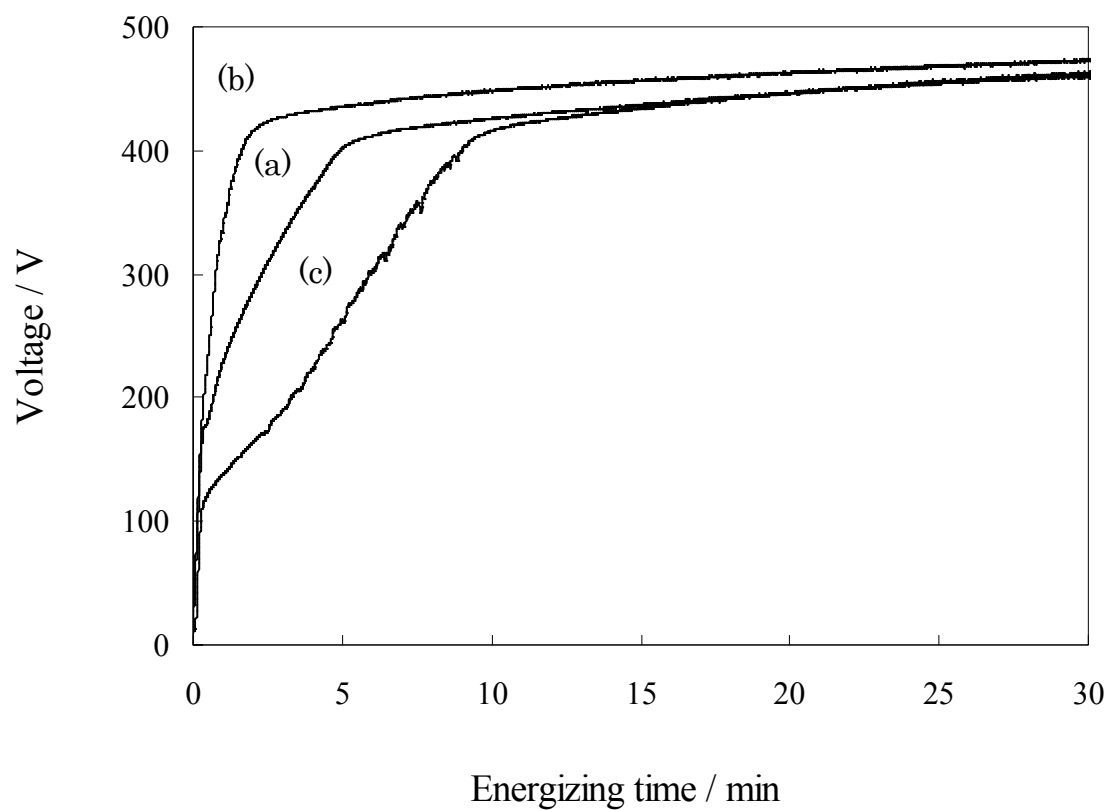


Fig.7-11 Relation between energizing time and voltage value.

The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³).

Impressed current:0.1 A

Amount of Al₂O₃ powder, (a):0 g, (b):0.1 g, (c):1.0 g

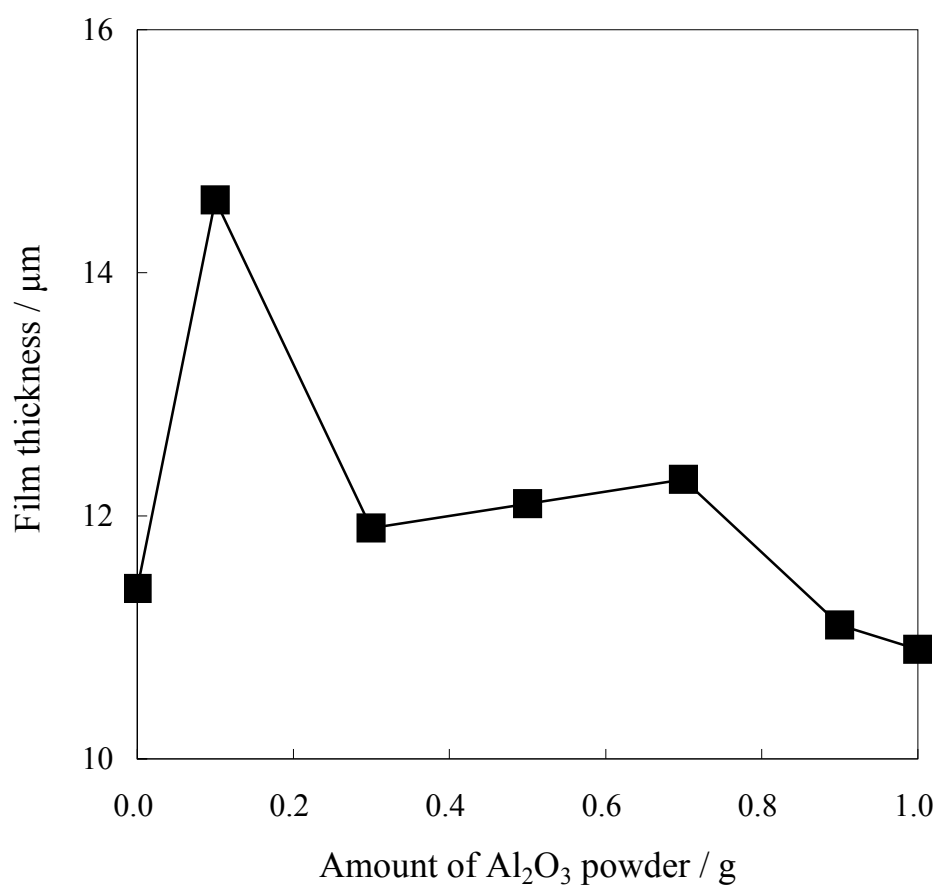


Fig.7-12 Relation between amount of Al_2O_3 powder added to electrolysis solution and film thickness.
The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm^3).
Impressed current:0.1 A

各添加量から得られた酸化膜の XRD パターンを図 7-13 に示す. Al 粉末添加時と同様に γ - Al_2O_3 単一相であり, γ - Al_2O_3 の結晶性の変化は確認できなかった. 作製した膜表面の SEM 写真を図 7-14 に示す. 膜成長への影響が大きかった添加量 0.1 g において, 無添加の場合と大きな差異は確認できなかったが, 0.5 g 以上の添加では集合粒子塊が独特な凹凸を形成することがわかる. これは γ - Al_2O_3 の添加による影響であり, 電解液に電気が流れやすい状態である通常の MAO および Al 粉末添加による MAO と, 電気が流れにくい状態である γ - Al_2O_3 粉末添加による MAO では生成される酸化膜の形状が異なってくると考えられる. また, Al 添加のように粒子状物質が観察されないことから, 絶縁体で微粒子の γ - Al_2O_3 は膜生成に直接的には影響しないことが考えられる.

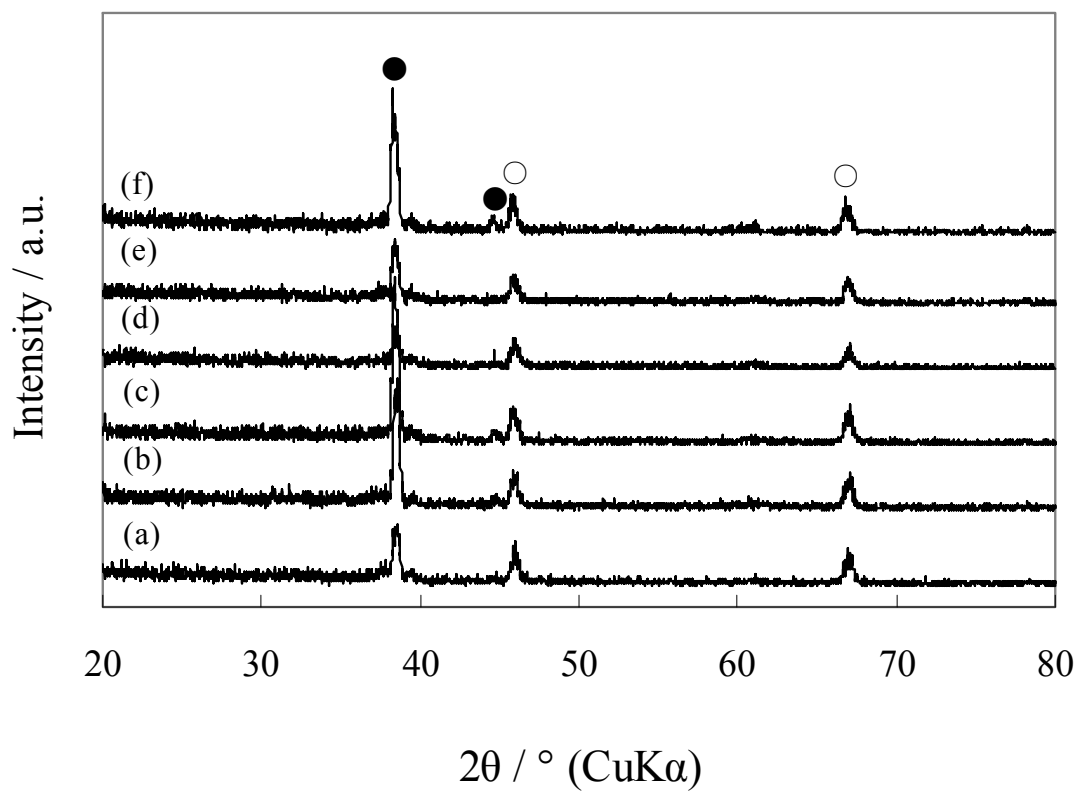


Fig.7-13 X-Ray diffraction patterns of aluminum surfaces after MAO.

The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³).

Impressed current:0.1 A

Amount of Al₂O₃ powder, (a):0.1 g, (b):0.3 g, (c):0.5 g, (d):0.7 g, (e):0.9 g, (f):1.0 g

●:Al, ○:γ-Al₂O₃

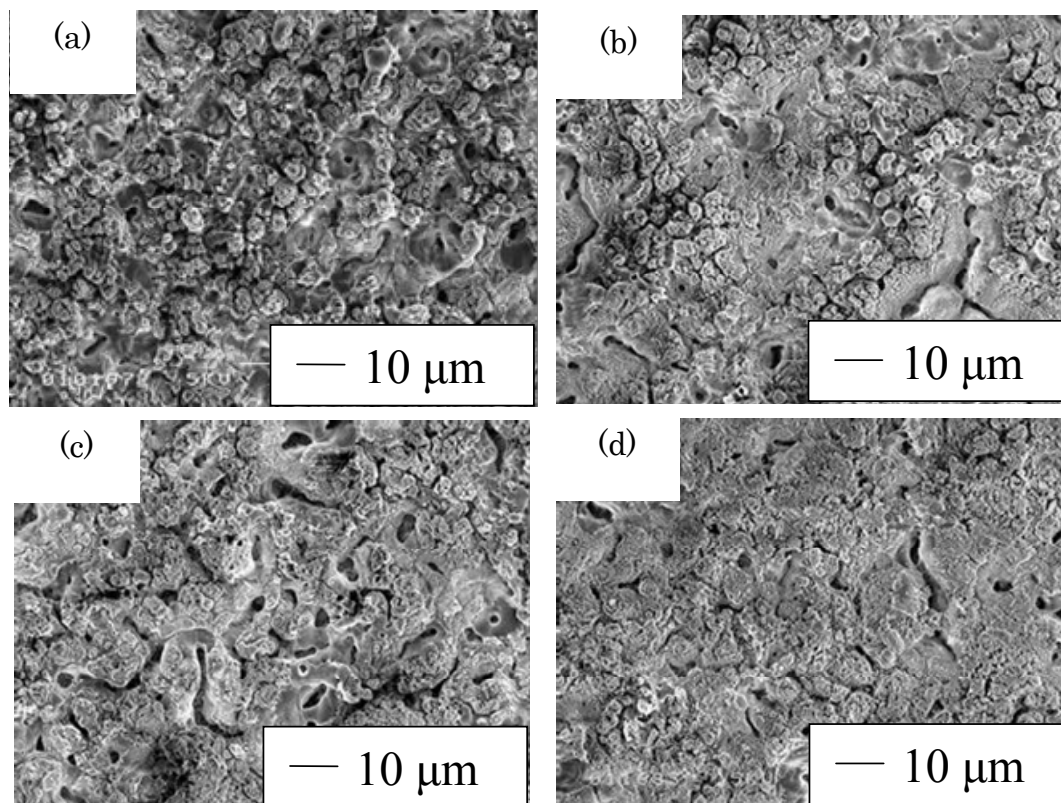


Fig.7-14 SEM images of aluminum surfaces after MAO.

The aluminum surface was modified by MAO for 30 min in NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio;1:1) solution (0.5 dm³).

Impressed current:0.1 A

Amount of Al₂O₃ powder. (a):0 g, (b):0.1 g, (c):0.5 g, (d):1.0 g

7・4 まとめ

電解液に微粉末を分散させた状態で MAO 反応を行う PD-MAO 法を考案し、成膜速度を促進してより厚い酸化膜の生成を試みた。電解液中に Al 粉末および γ - Al_2O_3 粉末が存在する状態で Al 基板に MAO 処理を行った結果、以下のことが明らかになった。

- 1) PD-MAO と MAO の反応過程は基本的に同じである。短い無放電過程を経て放電過程になる。MAO を可能とする電流値は 0.075 A (電流密度 $187.5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$)以上である。
- 2) 電解液中に導電体である Al 粉末を添加すると MAO 可能な電流値を低くすることができる。
- 3) Al 粉末は MAO 過程で膜に取り込まれ、ただちに酸化されることにより、膜の生成を促進する効果がある。また、成膜反応を停止させない。
- 4) 添加した Al 粉末の内、直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子が基板に取り込まれる。MAO 電流値と Al 粉末の大きさには最適条件がある。
- 5) 電解液中に絶縁体である γ - Al_2O_3 を添加すると、添加量が少ないときは成膜の核として作用し、膜の成長を促進する。添加量が増すと促進効果は失われ、 γ - Al_2O_3 が絶縁体であることにより、電気の流れるパスが実質的に長くなる電路増加効果が増して MAO 反応を抑制する。

引用文献

- 7-1) K.Okubo, S.Suyama, Y.Sakura, *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **40**, 1366-1371 (1989).
- 7-2) K.Shimizu, K.Kobayashi, *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **46**, 402-409 (1995).
- 7-3) H.Habazaki, K.Shimizu, P.Skeldon, G.E.Thompson, G.C.Wood,
J.Surf.Finish.Soc.Jpn., **49**, 854-859 (1998).
- 7-4) H.Shimada, M.Sakairi, H.Takahashi, *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **53**,
134-141 (2002).
- 7-5) N.Takahashi, H.Funasaka, T.Shimizu, *J.Ceram.Soc.Japan*, **113**,
429-434 (2005).

第 8 章

MAO 法の反応場および

膜生成機構の解明

8・1 緒言

前章までで，MAO を用いた光触媒の検討や，MAO の成膜機構に関する実験を行った．本章では 7 章で述べた PD-MAO を利用して，これまで検討されていなかった MAO 反応場と成膜機構の解明と考察を試みた．

8・2 Al 微粉末添加 MAO 法を用いた反応場の解明

7 章では PD-MAO 法により添加した金属微粉末が基板内に取り込まれ，成膜速度を促進させること述べた．この事実をふまえて MAO 反応場を解明できないかと考えた．すなわち火花放電場の様子を知らうと考えた．ここで，PD-MAO 処理前後における Al 基板の重量変化を図 8-1 に示す．この結果は Al 基板上に生成した Al_2O_3 酸化皮膜の重量と考えられる．また XRD より 7 章で述べたように結晶質か非晶質かは別として，取り込まれた Al 粉末は全て酸化すると考えられる．添加量 0 g の場合の重量変化は基板自身が酸化した結果であり，Al 粉末を添加すると基板自身の酸化と基板に取り込まれた Al 粉末の酸化重量の合計と考えられる．Al 粉末の添加量が増すと基板に取り込まれる量が増加することがわかった．また，添加量 0.7 g 以上で膜の重量が飽和することがわかった．ここで，Al 粉末の平均粒径(ϕ 25.5 μm)と密度(2.71 g/cm^3)から Al 粉末 1 個あたりの酸化重量を求めた結果を表 8-1 に，電解液中に添加した Al 粉末の個数を表 8-2 に示す．また，図 8-1 の結果から基板に取り込まれた Al 粉末の個数を算出した結果を表 8-3 に示す．

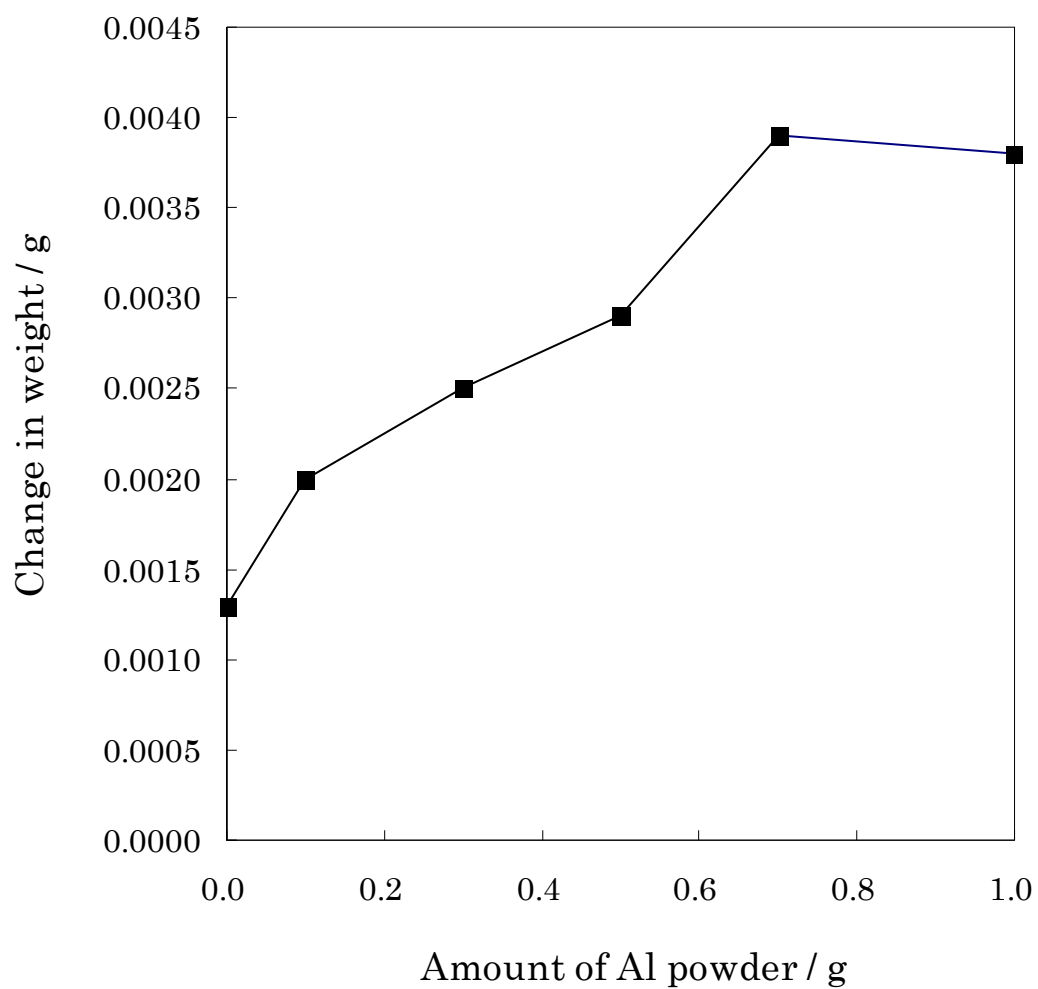


Fig.8-1 Relation between amount of Al powder added to electrolysis solution and change in weight before and after MAO treatment.

Table 8-1 Weight per one of Al powders

Average particle size / μm	25.5
Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.71
Average volume / μm^3	8681.99
Weight / g	2.35×10^{-8}

Table 8-2 Number of Al powders contained in $0.025\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

NaOH+Na₂SiO₃ (molar ratio 1:1) solution.

Amount of Al powder / g	Number of Al powders contained in electrolysis solution 0.5 dm^3	Number of Al powders contained in electrolysis solution 0.001 dm^3
0.1	4249894	8499
0.3	12749682	25497
0.5	21249470	42495
0.7	29749258	59493
0.9	38249046	76491
1.0	42498938	84998

Table 8-3 Weight and number of Al powders taken into substrate after MAO treatment.

Amount of Al powder / g	Weight of Al powder taken into substrate / g	Number of Al powders taken into substrate
0.1	0.0007	15730
0.3	0.0012	26966
0.5	0.0016	35955
0.7	0.0026	58427
0.9	0.0018	40449
1.0	0.0025	56180

以上の結果から，反応場が酸化膜部を底面とした直方体で，その直方体中に含まれる Al 粉末が全て酸化膜に取り込まれると仮定すると，MAO における基板からの平均反応距離を概算することができる．添加量 0.1 g を例に挙げると，表 8-2 より電解液 $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ 中に含まれる Al 粉末の個数は 8499 個である．また，表 8-3 より基板に取り込まれた Al 粉末の個数は 15730 個であるから，電解液に対する粉末の分散が一樣であると考ええると相当する電解液量 $x \text{ (dm}^3\text{)}$ は(8.1)式から求められる．

$$8499 / 1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 15730 / x \text{ (dm}^3\text{)} \quad (8.1)$$

$$x = 1.85 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1.85 \text{ cm}^3$$

ここで，電極の面積は 400 mm^2 であるから平均反応距離は(8.2)式のように求めることができる．

$$1.85 \text{ cm}^3 / 400 \text{ mm}^2 = 4.63 \text{ mm} \quad (8.2)$$

各添加量における平均反応距離を図 8-2 に示す．図より，Al 粉末添加量を増やすと平均反応距離は小さくなり，0.5 g 以上ではほぼ一定となった．添加量を増やすことで，電解液中の Al 粉末は均一な懸濁状態になったと考えられる．この状態では電場による粒子の移動はほとんどなく，放電による反応場で粒子が基板に取り込まれると考えられる．放電による反応距離が Al 粉末の添加によらず一定であると考ええると，その距離は 2.1 mm であることがわかった．ここで，添加量が少ない場合，平均反応距離は大きくなった．

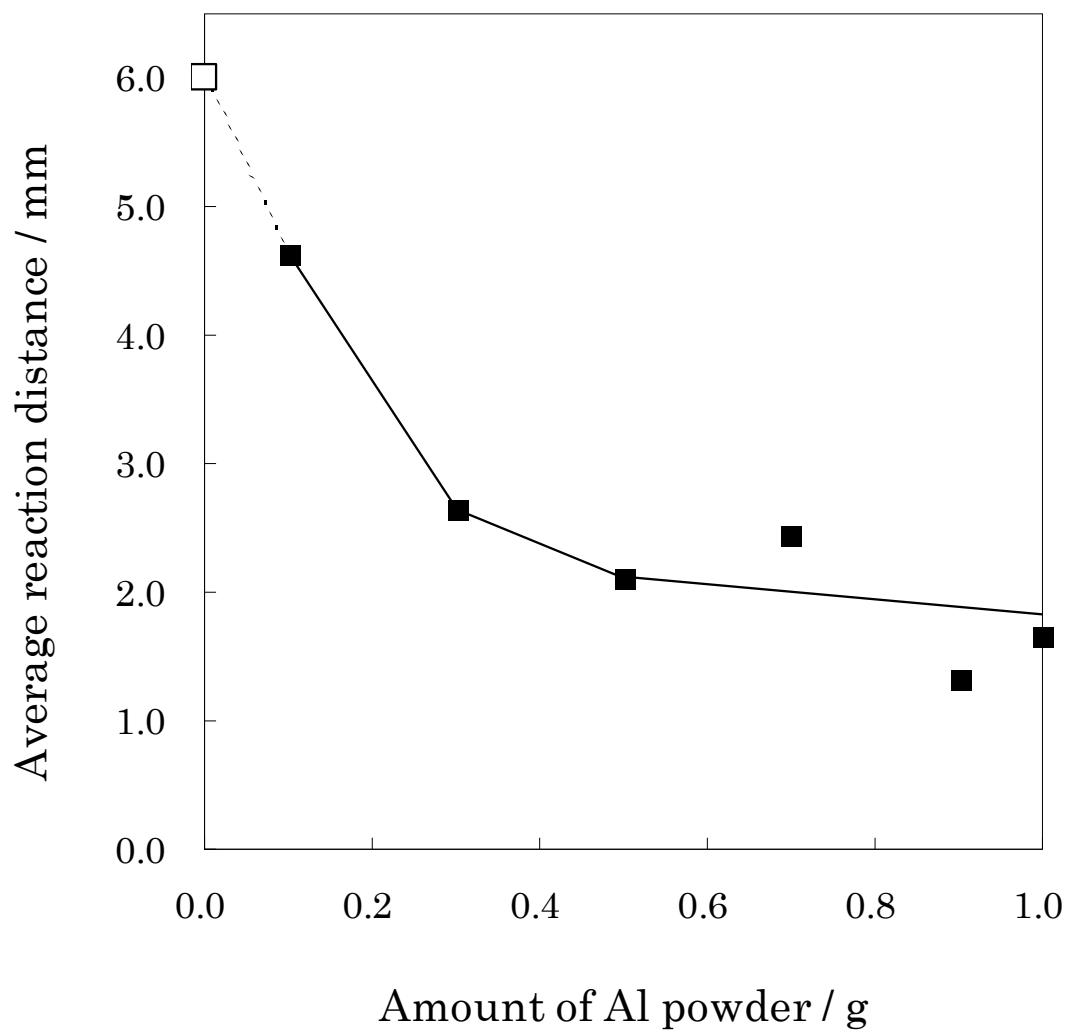


Fig.8-2 Relation between amount of Al powder added to electrolysis solution and average reaction distance.

これは、放電による反応場の距離は変わらないが、添加量が少ないことから電場による粒子の移動が起こり、その粒子が基板に取り込まれたと考えられる。Al 粉末を添加しない通常の MAO における電場による反応距離は図 8-2 より約 6 mm であると予想される。表 8-3 より、添加量 0.3 g から 0.7 g にかけて添加量が 2.3 倍になると取り込まれる粒子の数は 2.2 倍となる。また、添加量 0.5 g から 0.7 g にかけて添加量が 1.4 倍になると取り込まれる粒子の数は 1.6 倍になり、いずれも添加量と取り込まれる粒子の数はほぼ比例している。しかし、添加量 0.1 g から 0.7 g にかけて添加量が 7 倍に対し、取り込まれる粒子の数は 3.7 倍であり、比例関係から離れている。したがって、添加量が小さい状態では添加量が多い状態、すなわち放電による反応場以外に粒子が取り込まれる場が存在することを確認することができる。

したがって、MAO 反応場は図 8-3 のような構造であると仮定した。第一の反応場は陽極電極近傍の火花放電による高温の反応場で、Al 粉末粒子の濃度が高い電解液により、飽和状態として確認できた。第二の反応場は分散固体粒子に影響を与える MAO を特徴づける高電圧陽極酸化反応場で、Al 粉末粒子の濃度が低い電解液から推定できた。そして第三の反応場は一般的な陽極酸化と同じく固体粒子に影響をおよぼさない電解反応場であり、基礎となる残りの反応場と考えた。すなわち、MAO 反応場は第三の反応場に第二の反応場が重なり、さらに第一の反応場が重なる特徴的な三重構造であると考えた。陽極酸化の場合、電場は一様であると考えられるが、MAO の場合は絶縁性の高い酸化膜が生成する。よって電場に偏りが生じ火花放電が発生するのに十分な高電圧の場が形成される。よって、MAO は陽極から 6 mm 以内の世界であり、さらに陽極近傍 2 mm の距離に火花放電による高温の反応場が存在する。このように PD-MAO の反応を解析することにより、これまで検討されていなかった MAO 反応場を考察することができた。

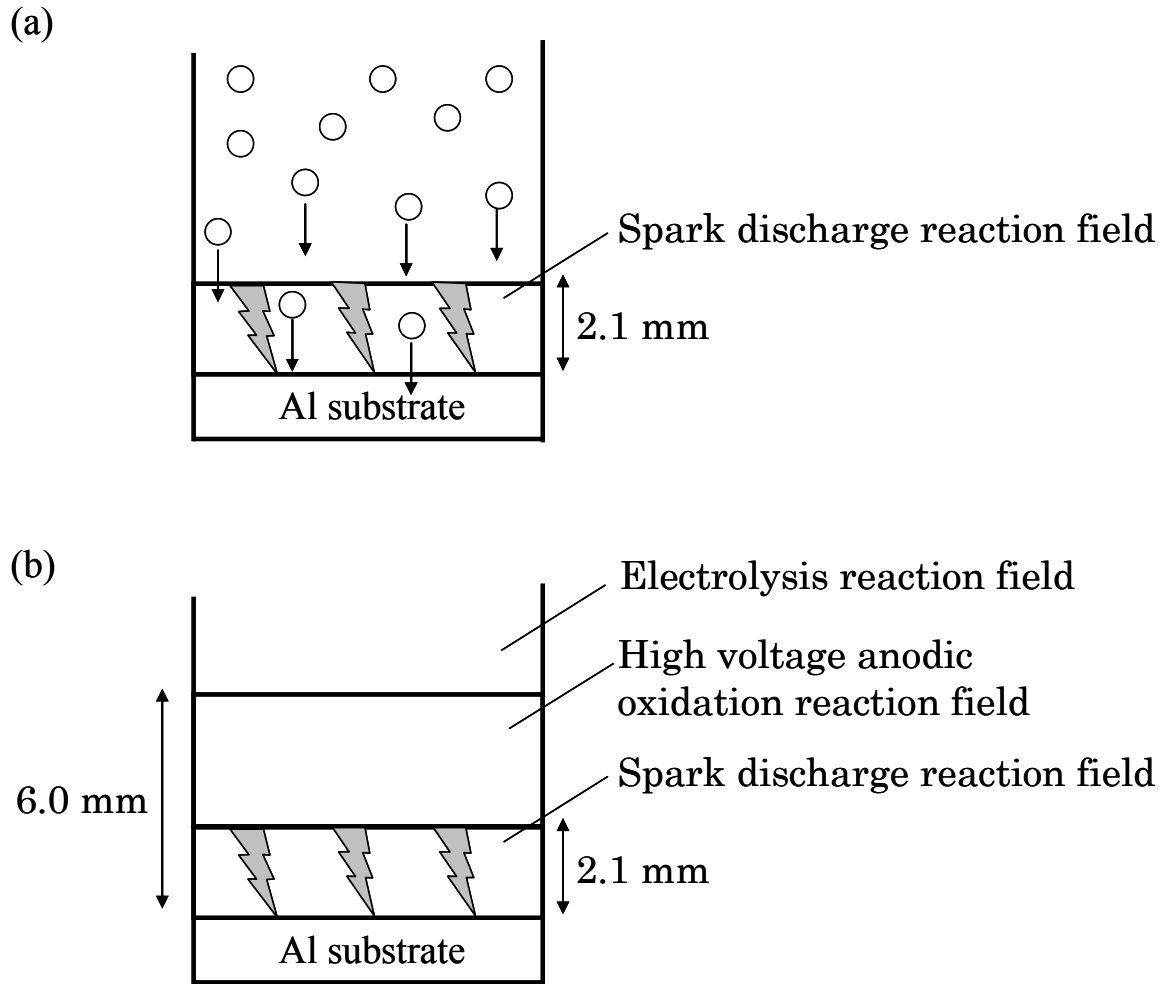


Fig.8-3 Cross-sectional model illustrations of MAO reaction field.

(a): PD-MAO model

(b): MAO reaction field model

8・3 MAO 法の膜生成機構の解明

陽極酸化および MAO を行うに際し、適切な電解液を用いる必要がある。電解液によって放電の有無、酸化膜の成長の有無が決まり、アルミニウムの MAO を例に挙げれば結晶性の酸化膜ではなく Boehmite が生成するような電解液 (Na_2CO_3) もある。この電解液がおよぼす範囲は 8・2 で述べたようにアルミニウムの場合基板から 6 mm 程度の距離であると考えられる。ただし、平均反応距離の計算方法を考慮すると目安の数値である。電解を行う際の電流値・電圧値は、陽極酸化の場合は 100 V 程度の定電圧で処理することが多い。一方、MAO はより高い電圧を印加する必要があるため、試料基板の大きさにもよるが 0.1~0.3 A 程度の定電流で処理する。電解初期において電圧は時間に比例して上がっていく。この間は陽極酸化膜が生成する。さらに電解を続けると、高電圧に耐えられなくなった酸化皮膜は絶縁破壊を起こす。このときの電圧の変化は細かく上下しつつ緩やかに上がっていく。上昇は放電による膜の局部的破壊、下降はその補修であり、基板と酸化皮膜との界面で皮膜の成長が起こる。この破壊と補修の繰り返しによって酸化膜はさらに成長する。MAO における絶縁破壊のモデルを図 8-4 に示す。放電開始時から薄い非晶質の陽極酸化膜は破壊されていく。このとき、陽極酸化膜の破壊から結晶性の酸化皮膜が生成するまでの中間に遷移状態が存在する。この遷移状態は MAO を行うに十分な電圧値でない場合、また MAO 処理時間が短い場合（10 分以下）に観察される。遷移状態では凹凸のある表面であり、噴出型の孔である。これは基板からガス（酸素）が薄い陽極酸化膜を破って吹き出したものと推測される。陽極酸化膜および MAO 膜では皮膜が成長するにつれて表面酸素量は増えていく。

MAOにおける膜の生成機構

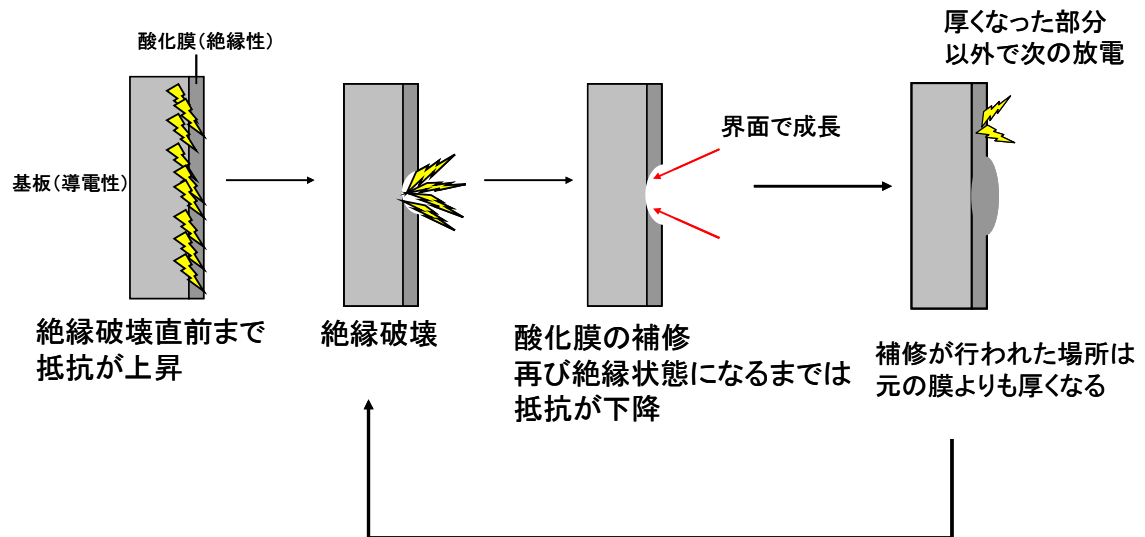


Fig.8-4 Cross-sectional model illustrations of dielectric breakdown in MAO

しかし、遷移状態では表面酸素量は急激に減少する。これは噴出型の孔が生成することから酸素ガスが噴出し、失われることが原因と考えられる。この表面酸素量は光触媒性能にも大きく影響する。MAO 反応が進むと放電熱の高温（瞬間的に 1000℃以上）によって非晶質だった酸化皮膜は結晶性の高い酸化膜に変化する。その表面は焼結によって平滑な表面となる。孔は陥没型の放電孔が観察されるようになる。ただし、電解液によって MAO 反応が進んでも噴出型の孔のままであることもあるので、目的の表面状態になるような電解液を選択する必要がある。

8・4 まとめ

- 1) MAO は通常の陽極酸化と同じ電解反応場の陽極近傍に狭い範囲の高電圧陽極酸化反応場と、さらにそれよりも狭い火花放電反応場が重なっている特徴的な三重構造の反応場を形成している.
- 2) 高電圧陽極酸化反応場は陽極より 6 mm 程度の範囲で、固体粒子を電極表面に取り込むことのできる反応場である.
- 3) 火花放電反応場は、火花放電による不連続で、高温、急冷の反応場であり、高電圧陽極酸化反応場の陽極側に 2 mm 程度の範囲の反応場として存在する.
- 4) Al 粉末粒子(ϕ 25.5 μ m)分散濃度が 1.0 g \cdot dm $^{-3}$ 以上になると、Al 粉末粒子の電極への取り込みエネルギーは急激に低下し、一定化する.

第 9 章

総括

本研究では一般的に使用されている微粉末状（零次元的）光触媒に変わる新しい形状として MAO を用いた板状（二次元的），繊維状チタン酸カリウムを用いた繊維状（一次元的）の光触媒を考案し，その光触媒性能を検討した．また，これまで陽極酸化の欠陥反応として認識されていたマイクロアーキについて，ほとんど研究されていないその成膜機構について考察を行った結果，以下のことが明らかになった．

Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 のようなリン酸塩を含む電解液で MAO 処理して作製した酸化チタン皮膜はアナターゼ型であった．作製した酸化皮膜をメチレンブルー溶液と接触させ，UV ランプを照射すると，光分解効果だけでなく，吸着効果も同時に発生した．そして，MAO 膜の孔形態が光触媒能に影響することがわかった． $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の Na_3PO_4 溶液において 30 分以上 MAO 処理すると最も高活性な光触媒能が得られた．

MAO 法によって作製した酸化アルミニウム皮膜に可視光（波長 525 nm）に応答する光触媒性能があることを見出した．電流値が 0.35 A， $\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 混合溶液の混合比が 1:1 および 1:0.5 のとき最も高い光触媒性能を示した．非晶質 $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 化合物が酸化皮膜の表面に共存していること，および酸化皮膜表面の酸素欠陥が MAO で作製した酸化アルミニウム膜に光触媒効果が観察される原因であることを明らかにした．

繊維状チタン酸カリウムの誘導体の一つである繊維状水和二酸化チタンを焼成して得られる繊維状アナターゼ型二酸化チタンには光触媒効果が認められた．焼成温度は 600°C が最適であった．その光触媒能は基準となる市販の微粉末状二酸化チタン ST01 のおよそ 60% に相当する性能であった．繊維状チタン酸カリウムの中で光色素吸着能を持つ八チタン酸カリウムに市販二酸化チタン ST01 を 8% 超える光触媒効果がみられた．繊維状八チタ

ン酸カリウムの光色素分解能は繊維表面で、光色素吸着能はトンネル構造に起因することを明らかにした。繊維状八チタン酸カリウムを薄い硫酸溶液で洗浄すると通常の色素吸着能を半分に抑制してしまうが、光色素分解能を向上させ、全体として光触媒能は 20% 向上した。

PD-MAO 法では、Al 粉末を電解液中に添加することで成膜速度は約 30% 向上した。添加した Al 粉末の内、直径 10 μm ほどの粒子が基板に取り込まれて酸化膜を厚くすることがわかった。その際、Al 粉末は酸化物に変化した。また、Al の MAO において電解液に Na_2CO_3 を用いた場合、初期膜として非晶質の $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成した。この初期膜の上に放電熱によって **Boehmite** が生成し、さらに金属コロイドの影響で黒色を呈することが判明した。このような反応は Na_2CO_3 特有のものであり、電解液によって生成する物質が異なるので、MAO において電解液の選択は非常に重要であると確認された。

MAO 膜の生成機構は、放電による膜の局部的破壊と補修により基板と酸化皮膜との界面で皮膜の成長が起こる。この破壊と補修の繰り返しによって酸化膜が成長する。放電開始時から薄い非晶質の陽極酸化膜は破壊され、このとき、陽極酸化膜の破壊から結晶性の酸化皮膜(MAO 膜)が生成するまでの中間に遷移状態が存在することを確認した。陽極酸化膜、遷移状態、MAO 酸化膜における表面の酸素量は大きく異なり、表面状態だけではなく光触媒性能にも影響することを明らかにした。

MAO における反応場は放電による反応場、高電圧陽極酸化反応場、電解反応場の三重の反応場で構成されていることが判明した。このとき、MAO 特有の高電圧を保っている反応場は基板から 6 mm の距離、放電による反応場は基板から 2.1 mm の距離であった。また、Al 粉末の添加量を増やすと皮膜生成に用いられるエネルギーを小さくすることができた。

研究業績

【論文】

- 1) 川上圭輔, 清水紀夫, 繊維状チタン酸カリウムの光触媒性能の評価,
Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan **16**, 83-88 (2009).
- 2) 川上圭輔, 清水紀夫, マイクロアーク酸化したチタン表面の光触媒性能,
Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan **16**, 232-238 (2009).
- 3) 川上圭輔, 小倉美香, 清水紀夫, Photocatalyst performance in visible light of aluminum surface prepared by micro-arc oxidation method, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* **16**, 299-306 (2009).

【学会発表】

- 1) 川上圭輔, 清水紀夫, 尾上薫, 銀担持チタン酸カリウムによる低濃度ヨウ素溶液からのヨウ素の回収, 分離技術会年会 2007 講演要旨集, SFb-3 (2007).

謝辞

本研究を行うにあたり、6年以上もの御指導、御鞭撻を賜りました千葉工業大学大学院工学専攻 清水紀夫教授、五十嵐香教授に心から御礼申し上げます。また、研究内容について多くの有益な御助言を頂いた本学 尾上薫教授、橋本和明教授、柴田充弘教授、滝口泰之教授に深く感謝いたします。研究内容だけではなく、研究者としての心構えを深く御指導賜りました本学 戸田善朝教授に深く感謝いたします。

本研究を進めていく上で、御指導、御助言、御協力を頂いた㈱合同資源産業 伊藤雅彦氏、機器分析を行う上で御指導、御助言、御協力を頂いた本学 附属研究所材料解析センター 長田龍介氏に深く感謝いたします。

共に研究を行い、御協力を頂いた横沢俊一氏、鈴木稔氏、小野雅広氏、青木淳一氏、小倉美香氏、越川加奈子氏、田尻宏氏、岳琪氏、劉福氏、セラミックス科学研究室の後輩諸氏、資源・エネルギー・環境化学研究室の皆様、業者の皆様、その他多くの方々に深く感謝いたします。

最後に、大学での勉学・生活に対し常に援助をして頂き、支えてくださった両親に心から感謝申し上げます、謝辞とさせていただきます。

平成 22 年 3 月

川上 圭輔