

# 多孔質材料担持酸化チタン光触媒に関する研究

松田 実\*  
中村 知彦\*\*

## [要旨]

コーティングによる光触媒薄膜の光触媒性能を高めるために、表面積の大きな材料表面への酸化チタン光触媒コーティングを試みた。アルミニウムの低温陽極酸化処理を行うことにより細孔径の多孔質アルマイトを得ることができた。これを基材に密着性が良いと考えられる酸化チタン光触媒コーティングを行い、その光触媒能についてメチレンブルー溶液を用いて検討したのでその内容を報告する。

## 1 緒言

酸化チタン光触媒材料は、材料表面における光照射（主に紫外光）により、環境汚染物質等を分解できる環境浄化材料として注目されている。

この反応は、汚染物質と光触媒材料との接触によりその効果を発揮するものであり、現在主流の板材への酸化チタン光触媒コーティングでは表面積を大きく取ることが出来ないため、汚染物質の処理濃度には限界があり、さらに高濃度の汚染物質に対応できる光触媒材料が開発できれば、その用途はもっと広がると考えられる。

また、酸化チタン光触媒材料の実用化においては、粉体での利用よりコーティングによる利用のほうが適用性は広いが、この場合密着性が問題となる。

そこで、本研究においては、アルミニウムを基材としてナノレベルの細孔を持つ材料を電気化学的な表面処理技術により作製し、その上に密着性の優れた酸化チタンコーティング薄膜形成の検討を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 多孔質材料の作製

純アルミニウムを基材としたナノレベルの細孔を持つ多孔質材料の作製は、硫酸濃度が15vol%の電解液を3°Cに冷却し、電流密度3A/dm<sup>2</sup>の定電流電解（陽極酸化処理）を所定の時間行い表面を多孔質状態にした酸化アルミニウム皮膜を作製した。その表面形状は、走査電子顕微鏡により調べた。

### 2.2 酸化チタンの成膜

基材表面を多孔質状態にした酸化アルミニウムなどの上への酸化チタン成膜は、高温で処理を行う高温液相析出（L P D）法<sup>1)</sup>により行った。成膜に用いた液は出来ら<sup>2)</sup>の浴を基本に、反応温度を30°Cから90°Cで処理した。

成膜は、液量50mlの処理液中にアルミ材料の面積が裏表両面で40cm<sup>2</sup>一定となるようにして、1時間反応させた。その後、この皮膜を400°Cで1時間加熱処理した。

### 2.3 メチレンブルー溶液による退色性評価

表面状態を種々調製したアルミニウム基材上に

\* 研究開発課 主任研究員

\*\* 研究開発課 主査

酸化チタンをコーティングした試料の光触媒特性評価は、シャーレに 5 mg/L のメチレンブルー溶液を 20mL 入れ、その中に試料を浸漬して紫外線を照射し、1 時間ごとにその濃度変化を紫外可視分光光度計により 664nm の吸収波長において調べた。

### 3. 1 アルミニウム陽極酸化条件と表面形態

アルミニウムの陽極酸化は、材料を陽極側で電解酸化処理して表面に酸化皮膜を形成させるが、この酸化処理条件により表面の色調が白色からグレーに変化することがある。この場合、グレーになるのは表面形態の変化に基づく光の吸収によるものと考えられることから、温度や電解時間を変化させてその状態について調べた。

電解時間を 60 分一定とし、浴温を 20°C 及び 0 °C で処理したアルミニウム陽極酸化皮膜（アルマイ

ト）の表面形態を調べた。その結果を写真 1、写真 2 に示す。

浴温 20°C での電解ではエッチング部分と非エッティング部分が明瞭に区別されて不均一な表面状態であったが、浴温 0 °C での電解では全面に孔のようなものが見られた。この状態を明瞭にするためにリン酸エッチングを行った後、さらに高倍で表面形態の観察を行った。（写真 3）

その結果、写真 2 で 300nm 程度のひとつの孔の中にさらに 30nm 程度の微細な孔が多数存在することがわかった。低温電解したアルマイト皮膜から数十ナノレベルの微細孔を持つ表面積の大きなポーラス表面状態が得られることがわかった。

次に、同じ浴温でも電解時間により皮膜の色調が濃くなることから電解時間による影響について調べた。

電解温度を 3 °C 一定とし、電解時間を 40 分から 80 分まで変化させ、その表面状態を調べた結果を

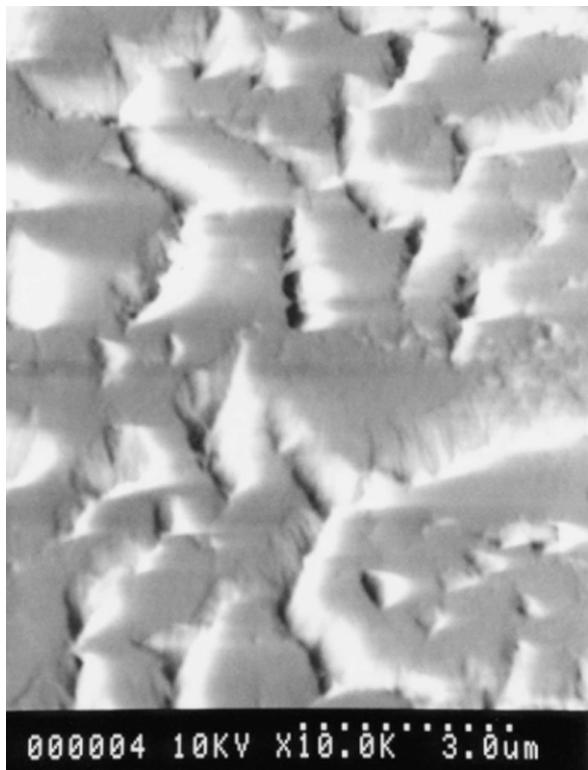


写真 1 アルマイト表面（浴温 20°C）

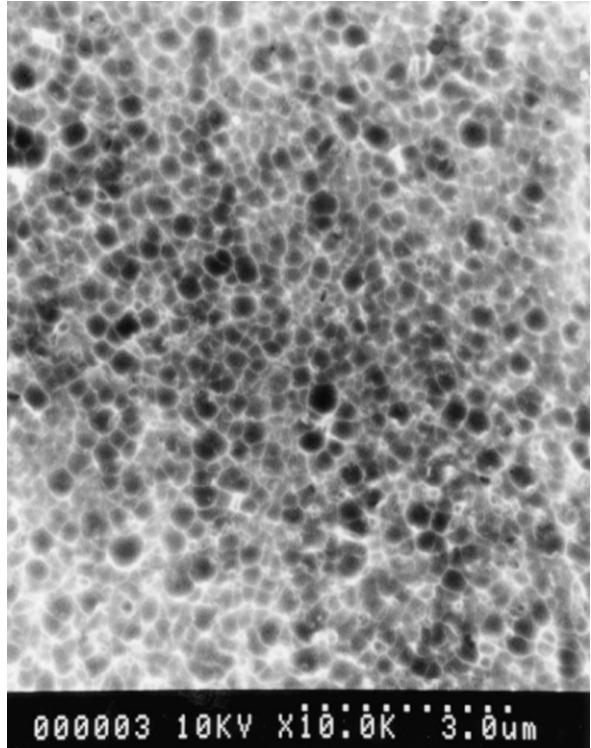


写真 2 アルマイト表面（浴温 0 °C）

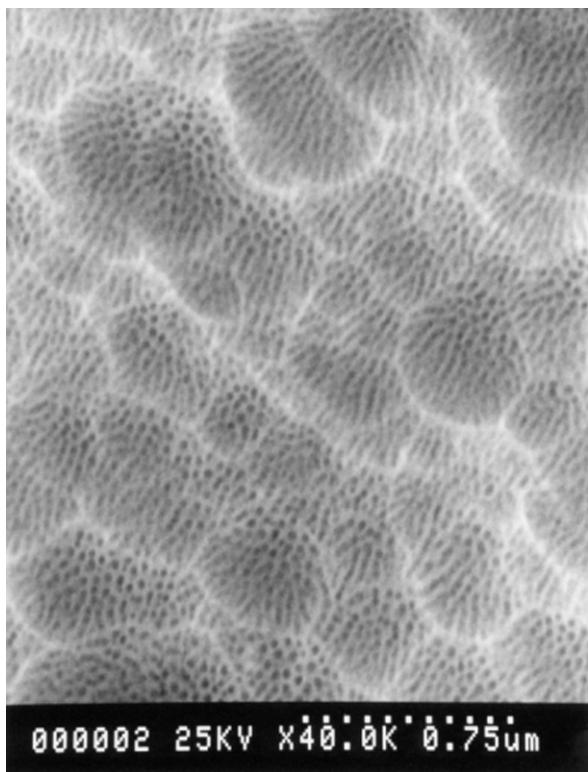


写真3 写真2の高倍観察結果

写真4から写真6に示す。電解時間の増加による孔径サイズの変化はあまり見られず、孔の深さが深くなるような印象を受けた。透過電子顕微鏡を用いたO'Sullivanら<sup>3)</sup>の研究では、電解液が皮膜溶解性を持つ場合、初期に成長したバリアー層は局部的に溶解され微細孔が多数形成され、その後

生成電圧にほぼ比例し Kellerモデル<sup>4)</sup>として知られる中央に孔を持つ六角柱シリンダーの集合体構造を形成し、これが完成して一定電圧に至るとしている。孔径は電解液の種類により異なるが、数nmから数100nm程度といわれ、写真3からこの細孔がそれに相当する。

これらの写真は、既に一定電圧に到達した後の状態と考えられ、酸化物／素地界面での皮膜成長と、酸化物／電解液界面（孔底）での溶解が同時進行し、連続的に皮膜厚さが厚くなっていると思われる。表面形態があまり変化しないのは、皮膜成長初期過程が同じで、一定電圧到達後内部方向への成長が進むためと考えられる。

今回電解液として硫酸溶液を用いたが、小野らは電解液の種類と孔径について調べ<sup>5)</sup>、孔径を大きくする場合リン酸溶液を用いると硫酸溶液の場合の約2倍の孔径を持つ構造体が得られるとしており、大きな孔径が有効な場合電解液の種類等の検討も行いたい。

### 3. 2 高温液相析出法による酸化チタン膜の作製

各種基材上への酸化チタンコーティングでは、

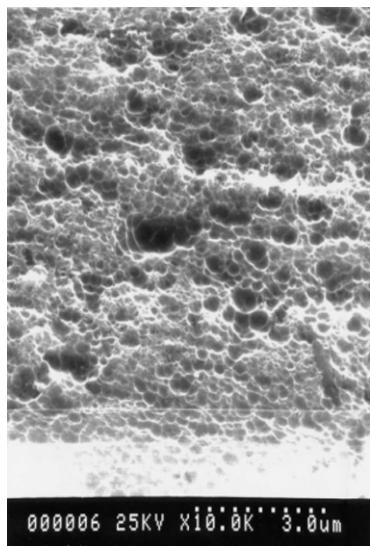


写真4 電解時間40分

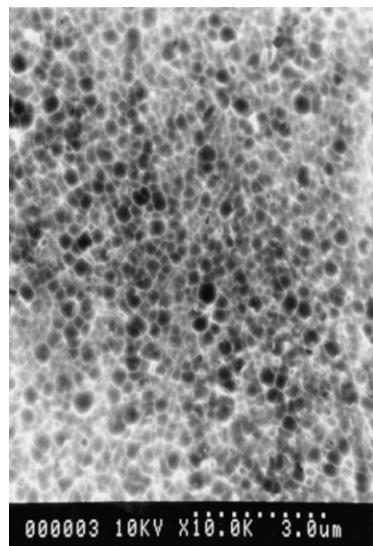


写真5 電解時間60分

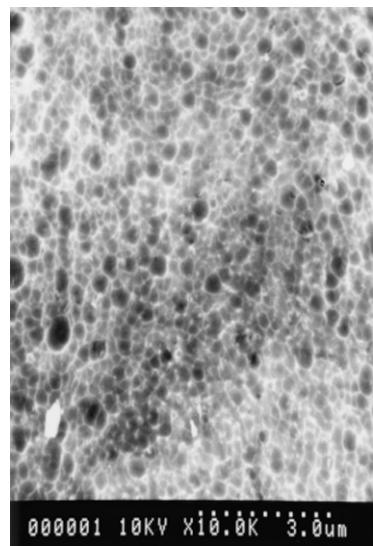


写真6 電解時間80分

ジル・ゲル法が多用される。この方法は一般に平坦な面には有効であるが複雑形状物には膜厚の不均一化が起こりやすいので、今回は複雑形状物への成膜にも有効と考えられる液相析出（L P D）法を用いて多孔質アルマイト上に酸化チタン皮膜を作製した。

この成膜方法は、表1に示す2種類の成分を基本とし、その反応機構としては表2のように考えられている。

表1 浴組成および成膜条件

$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	0.1mol/L
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.1~0.2mol/L
浴温	30~90°C
浴容量	50ml
基板	純アルミニウム
成膜面積	40cm <sup>2</sup>
攪拌	なし

表2 液相析出法による反応機構

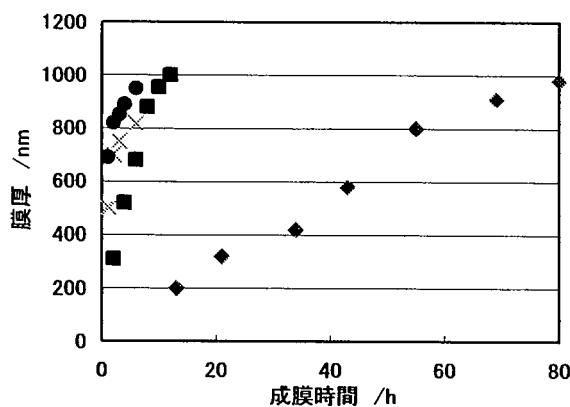
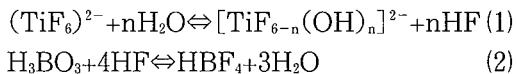


図1 各浴温度における膜厚経時変化（ガラス基板）

チタンフルオロ錯体の加水分解平衡反応(1)の右辺に生成するフッ素イオンがホウ酸共存下でより安定なホウフッ化物イオンを形成(2)するため、(1)

式の平衡反応が右方向へ移動が進み、酸化チタン前駆体等を生成するとされる。

今回この液相析出法において、通常常温で行われる反応温度を90°Cの高温で行ったところ、基材をガラスとした場合図1に示すように成膜速度が約10倍高速化するとともに、酸化チタン皮膜の剥離につながる成膜時に生じるクラックサイズが減少し、90°Cでの成膜ではほとんどヒビ状の隙間がわからない状態となることがわかった。反応温度を上昇させて得た皮膜のX線光電子分析装置による表面分析結果からも下地ガラス成分であるケイ素量は反応温度の上昇とともに減少することが確認されている<sup>6)</sup>。このことは皮膜強度等の点からも現状ではあまり進んでいない水系での光触媒反応に有効と考えられる。

また、酸化チタン皮膜の高倍観察の結果、粒径は数十nm程度であることがわかった。90°Cで60分の酸化チタン成膜では数百nmレベルの皮膜が形成され、今回検討を行ったアルミナの細孔径は30nm程度であったことから、酸化チタンはこの孔を埋めるように析出するため、密着性向上には適しているように考えられるが、この細孔を活用した表面積向上は困難であることがわかった。

また、写真4から写真6に示すように見かけ上表面形状はあまり変化しないが、陽極酸化（電解）時間を変化させて作製したアルマイト皮膜上に、L P D反応温度90°C、L P D反応時間60分の同一条件で酸化チタン皮膜を形成させたときの蛍光X線膜厚計から求めた酸化チタン膜厚について調べた結果を図3に示す。

アルミニウムの陽極酸化を行わない条件において最も酸化チタンの膜厚が厚くなったが、これはアルミニウムがホウ酸と同様にフッ化物と反応し、平衡反応を右にずらす働きを持つため反応が促進したためと考えられる。しかしその反応はアルミ

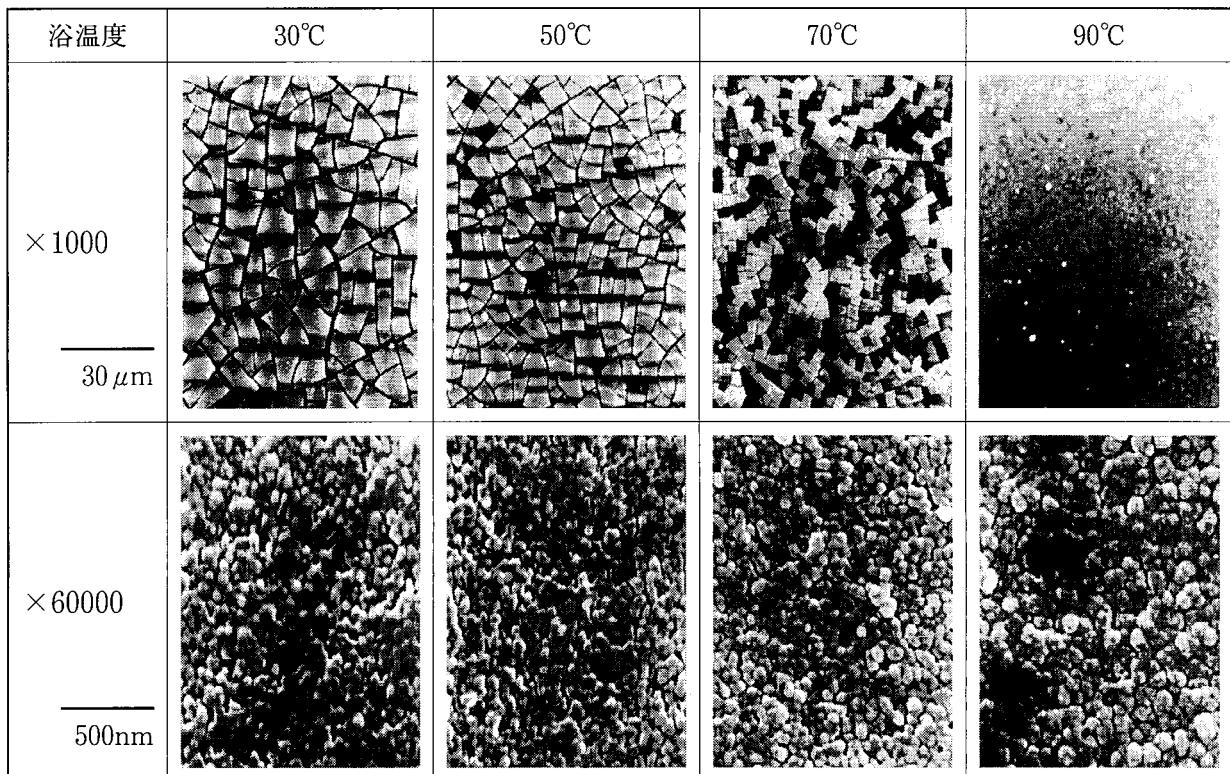


図2 酸化チタン膜（L P D法）の走査電子顕微鏡による表面形態観察（400°C 1時間熱処理）

ニウムの溶解と皮膜の形成が不均一に起こり、まだ模様となっていた。

しかし、陽極酸化を行った場合は、酸化チタンの皮膜形成は均一で、その電解時間の長さに比例する形でコーティングされた酸化チタン皮膜厚さも増大した。

これは、図4に示すように陽極酸化によりできた孔の内部から表面まで酸化チタンがコーティングされ、陽極酸化時間が長いほど深い孔ができ、その内部まで酸化チタンで満たされるため結果としてチタンのX線強度が大きくなつたと考えられる。

酸化チタンコーティング層の表面積を向上させるには、コーティング層膜厚を薄くし、陽極酸化層の凹凸形状に沿ってコーティングするか、陽極酸化層の凹凸形状をより大きなものにする方法が考えられる。しかし、コーティング層膜厚を薄くすると光触媒特性が落ちることはわれわれの以前

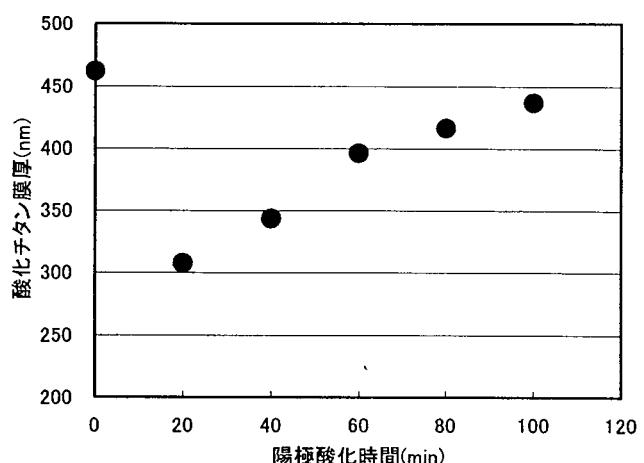


図3 陽極酸化時間と固定酸化チタン量

の研究において確認しており<sup>6)</sup>、これによる対応は難しい。したがって表面積の向上を図るために、基材および陽極酸化表面を数ミクロン以上の凹凸形状にする必要があることがわかった。

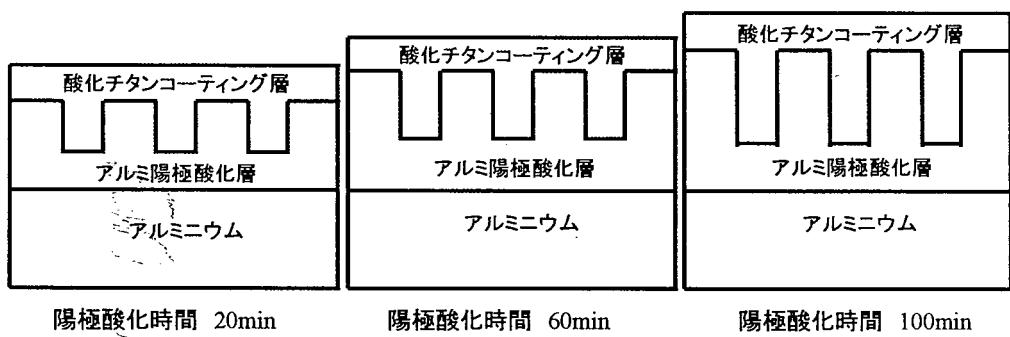


図4 アルミ陽極酸化層と酸化チタンコーティング層構造の概念図

### 3. 3 メチレンブルー溶液による退色性評価

酸化チタン光触媒の下地の陽極酸化条件を変化させたものについて、メチレンブルー溶液による耐色性から光触媒特性を評価した。その結果を図5に示す。図中の5本の線は、陽極酸化を行わないもの、陽極酸化を40分、60分、80分、100分行ったものを90°Cで60分高温液相析出法により酸化チタンをコーティング後400°Cで1時間熱処理した皮膜で5時間テストした結果である。

予備的な検討において、この条件での酸化チタンコーティングでは走査電子顕微鏡による表面形態の差異は認められず、表面積の増大による光触媒能力向上の効果は期待できなかった。

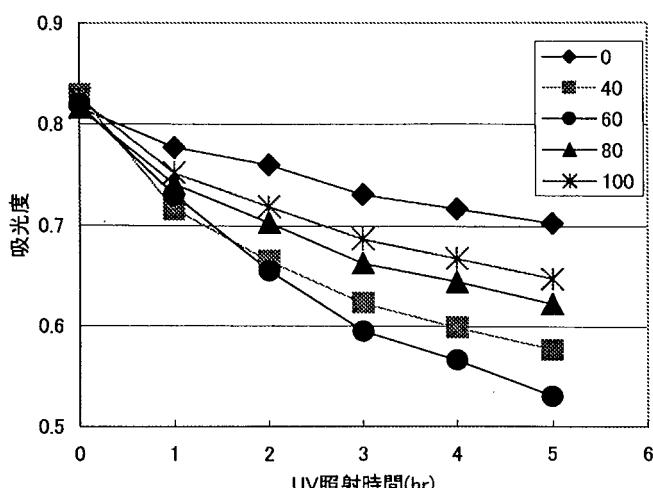


図5 アルミニウム陽極酸化時間とメチレンブルー退色性

しかし、下地の陽極酸化処理条件により、光触媒能力に差が生じた。図3の結果からは、陽極酸化未処理および陽極酸化100分の皮膜は、膜厚が厚く光触媒能力も高いと予想されたが、この二つは光触媒能力が低いことがわかった。

逆に、陽極酸化時間が60分の皮膜の光触媒能力が高く、次いで40分、80分、100分、0分の順となり、単純に見かけ上の酸化チタン膜厚だけに依存するのではないかことがわかった。

この理由については今後の課題したいが、陽極酸化時間の増大によるアルマイド層膜厚の増加は絶縁層の厚膜化につながり、光触媒反応時の電子移動がスムーズに行かず再結合サイトとなるのではないかと考えられる。また、膜厚の厚い陽極酸化未処理皮膜は皮膜の不均一性により能力が低下したのではないかと思われる。

### 4 まとめ

- ・アルミニウムの低温陽極酸化処理により孔径約30nmの微細な穴を持つ多孔質材料を作製した。
- ・高温液相析出法によりクラックが少なく、成膜速度の速い酸化チタンコーティングが可能となった。
- ・多孔質アルミニウム上にコーティングした酸化チタンのメチレンブルー退色試験による光触媒評

価では下地のアルミの陽極酸化時間（膜厚）と関係があり、今回の検討では60分電解した下地が最も良い結果となった。

### （文 献）

- 1) 中村知彦、松田実：表面技術協会第104回講演大会要旨集、26（2001）
- 2) S. Diki, Y. Aoi and A. Kajinami, Chem. Lett., 433 (1996)
- 3) J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, Proc. Roy. Soc. London, A317, 511 (1970)
- 4) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc. 100, 411 (1953)
- 5) 小野幸子、馬場宣良、増子昇、表面技術42、133（1991）
- 6) 松田実、中村知彦、北垣寛、藤本恭史、「酸化チタン光触媒を利用した新機能材料の開発」報告書、41（2000）