

学 位 論 文 題 名

Formation of porous anodic oxide films on valve metals in phosphate-glycerol electrolytes at elevated temperatures

(高温リン酸塩含有グリセリン溶液中におけるバルブ金属多孔質
アノード酸化皮膜の生成に関する研究)

学位論文内容の要旨

金属のアノード酸化は、アルミニウムやマグネシウムなどの軽金属の表面処理法としてこれまで広く工業的に利用されてきた。一方で、2000 年以降ナノテクノロジーを用いた各種最先端デバイスの重要性が認識されると、規則配列したナノポーラス酸化膜を自己組織化により形成できるアノード酸化法は様々なナノ材料やナノデバイスを創出する先端技術の一つとしても認識されるようになり、現在世界中で活発な研究が展開されている。従来、自己規則化ナノポーラス酸化膜の形成はアルミナ皮膜に限定されていたが、1999 年に希薄フッ化水素酸中においてナノポーラスチタニア膜の形成が報告されて以降、フッ化物系の電解液を用いたナノポーラスおよびナノチューブ状のポーラス皮膜の形成が様々な金属上で実現されている。このようなナノ構造酸化膜は機能性膜として様々な応用が期待されているが、フッ化物系電解液で生成するアノード酸化膜はフッ化物イオンを多く含み、密着性に劣るなど課題がある。一方で、最近見出された高温リン酸塩含有グリセリン電解液は、電解液成分をほとんど含まないアノード酸化皮膜を形成できることが報告され、そのポアサイズは 10 nm 程度と小さく、フッ化物系電解液とは異なる特性を持ったナノポーラス酸化膜が形成でき、注目されている。しかしながら、この電解液を用いたアノード酸化皮膜に関する研究はまだ少なく、その生成挙動、生成機構およびナノ構造の形態制御法について明らかにすることは、金属表面の機能化や新しい機能性ナノ材料の創製という点で重要である。本研究では、高温リン酸塩含有グリセリン電解液中で生成するアノード酸化皮膜の機能性膜としての潜在性を明らかにすることを目的として、ニオブ、アルミニウムおよびマグネシウムをアノード酸化し、アノード酸化皮膜の生成挙動と生成機構について調べるとともに、その形態制御と表面機能について検討を行った。

本論文は、第 1 章から第 8 章までで構成されており、以下に各章の概要を記す。

第 1 章では、金属のアノード酸化およびアノード酸化皮膜に関するこれまでの研究動向を概説するとともに、高温リン酸塩グリセリン電解液を用いたアノード酸化で得られる酸化膜の特徴と可能性について述べ、本論文の目的および構成について記した。

第 2 章では、高温リン酸塩含有グリセリン電解液を用いてニオブをアノード酸化したときにマイクロコーン状の表面形態をしたポーラス酸化膜が形成することを述べ、その形成機構とその皮膜形態を検討した結果について記載した。ニオブのアノード酸化初期にはアモルファス構造のナノポーラスアノード酸化皮膜が生成し、その後ポーラス層下部のバリエー層で結晶性酸化物が核発生する。その結晶性酸化物が円錐状に成長するとともに、初期に生成したアモルファス酸化物が電解液中で

優先的に化学溶解することでマイクロコーン状表面形態を持ったポーラス酸化膜が得られるという生成モデルを提案した。また、マイクロコーン表面は枝分かれしたナノファイバ状の形態をしているが、皮膜内部では、一般的なアノード酸化皮膜特有のシリンダー状ナノポアが多数素地方向へ成長していることを透過電子顕微鏡観察から示した。

第3章および第4章において、マイクロコーン状ニオブアノード酸化皮膜の生成に及ぼす電解液温度、電解液中の水分量およびアノード酸化電圧の影響について検討を行った。マイクロコーンの形態は、電解液温度を 428 K から 453 K の温度範囲で変えても変化しないことを明らかにするとともに、初期に生成するアモルファス酸化物の化学溶解速度は電解液温度を上昇させることにより大きくなり、453 K では、45 min という比較的短いアノード酸化時間でマイクロコーン表面を得ることができることを示した。一方、電解液中の水分量とアノード酸化電圧はマイクロコーンの形態に大きく影響し、水分量が多いほどマイクロコーンのサイズが小さくなり、コーンの先端角が小さくなった。アノード酸化電圧を 10 V から 15 V まで上昇させたときは、先端角を変えることなく、コーンサイズが小さくなることを明らかにした。結晶性酸化物の核発生とその膜厚方向および膜厚と垂直方向への結晶性酸化物の成長速度の関係から形態の水分量およびアノード酸化電圧依存性について検討を行った。

第5章では、マイクロコーン状ニオブアノード酸化皮膜の表面濡れ性について検討を行った。表面の濡れ性を制御するには、表面の化学組成のみならず表面形態の制御が重要であり、階層的な表面粗さを持った表面が超撥水および超撥油表面の実現に有効とされている。本章では、コーン状の階層構造を持ったアノード酸化皮膜は超親水性・超親油性を示すが、フッ素化アルキルリン酸塩で表面をコーティングすると、水に対する動的接触角が 175° と極めて高く、前進接触角と後退接触角の差が 2° と小さくなることを明らかにし、このマイクロコーン表面が水を弾く表面として適した形態であることを示した。また、接触角はコーンサイズが多いほど、および先端角が小さいほど大きくなることを明らかにし、Cassie-Baxter model にしたがってこの傾向を説明した。

第6章では、高温リン酸塩含有グリセリン電解液中におけるアルミニウムのアノード酸化皮膜の生成挙動を調べた。酸性水溶液中において、電解液によって電場誘起粘性流動または電場加速溶解によってポーラス皮膜成長が起こることが報告されている。今研究で用いた高温電解液中でもポア底部のバリアー層酸化物のポア底部からポア壁方向への電場誘起粘性流動が起きていることを示唆する実験結果を得るとともに、電解液中の水分量が皮膜生成速度へ及ぼす影響を明らかにした。

第7章では、マグネシウムのアノード酸化を行った。マグネシウムおよびそのアノード酸化皮膜はこの電解液中で高い反応性を示し、 KMgPO_4 を生成することを明らかにした。アノード酸化皮膜自身もリン酸塩を多く含み、アルミニウムやニオブなどとは、皮膜生成挙動は大きく異なることがわかった。

第8章では、本論文の総括を行った。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 教 授 安 住 和 久
副 査 准教授 伏 見 公 志

学 位 論 文 題 名

Formation of porous anodic oxide films on valve metals in phosphate-glycerol electrolytes at elevated temperatures

(高温リン酸塩含有グリセリン溶液中におけるバルブ金属多孔質
アノード酸化皮膜の生成に関する研究)

金属のアノード酸化は、アルミニウムやマグネシウムなどの軽金属の表面処理法としてこれまで広く工業的に利用されてきた。一方で、2000 年以降ナノテクノロジーを用いた各種最先端デバイスの重要性が認識されると、規則配列したナノポーラス酸化膜を自己組織化により形成できるアノード酸化法は様々なナノ材料やナノデバイスを創出する先端技術の一つとしても認識されるようになり、現在世界中で活発な研究が展開されている。従来、自己規則化ナノポーラス酸化膜の形成はアルミナ皮膜に限定されていたが、1999 年に希薄フッ化水素酸中においてナノポーラスチタニア膜の形成が報告されて以降、フッ化物系の電解液を用いたナノポーラスおよびナノチューブ状のポーラス皮膜の形成が様々な金属上で実現されている。このようなナノ構造酸化膜は機能性膜として様々な応用が期待されているが、フッ化物系電解液で生成するアノード酸化膜はフッ化物イオンを多く含み、密着性に劣るなど課題がある。一方で、最近見出された高温リン酸塩含有グリセリン電解液は、電解液成分をほとんど含まないアノード酸化皮膜を形成できることが報告され、そのポアサイズは 10 nm 程度と小さく、フッ化物系電解液とは異なる特性を持ったナノポーラス酸化膜が形成でき、注目されている。しかしながら、この電解液を用いたアノード酸化皮膜に関する研究はまだ少なく、その生成挙動、生成機構およびナノ構造の形態制御法について明らかにすることは、金属表面の機能化や新しい機能性ナノ材料の創製という点で重要である。本研究では、高温リン酸塩含有グリセリン電解液中で生成するアノード酸化皮膜の機能性膜としての潜在性を明らかにすることを目的として、ニオブ、アルミニウムおよびマグネシウムをアノード酸化し、アノード酸化皮膜の生成挙動と生成機構について調べるとともに、その形態制御と表面機能について検討を行った。

本論文は、第 1 章から第 8 章までで構成されており、以下に各章の概要を記す。

第 1 章では、金属のアノード酸化およびアノード酸化皮膜に関するこれまでの研究動向を概説するとともに、高温リン酸塩グリセリン電解液を用いたアノード酸化で得られる酸化膜の特徴と可能性について述べ、本論文の目的および構成について記した。

第 2 章では、高温リン酸塩含有グリセリン電解液を用いてニオブをアノード酸化したときにマイクロコーン状の表面形態をしたポーラス酸化膜が形成することを述べ、その形成機構とその皮膜形態を検討した結果について記載した。ニオブのアノード酸化初期にはアモルファス構造のナノポーラスアノード酸化皮膜が生成し、その後ポーラス層下部のバリアー層で結晶性酸化物が核発生する。

その結晶性酸化物が円錐状に成長するとともに、初期に生成したアモルファス酸化物が電解液中で優先的に化学溶解することでマイクロコーン状表面形態を持ったポーラス酸化膜が得られるという生成モデルを提案した。また、マイクロコーン表面は枝分かれしたナノファイバ状の形態をしているが、皮膜内部では、一般的なアノード酸化皮膜特有のシリンダー状ナノポアが多数素地方向へ成長していることを透過電子顕微鏡観察から示した。

第3章および第4章において、マイクロコーン状ニオブアノード酸化皮膜の生成に及ぼす電解液温度、電解液中の水分量およびアノード酸化電圧の影響について検討を行った。マイクロコーンの形態は、電解液温度を 428 K から 453 K の温度範囲で変えても変化しないことを明らかにするとともに、初期に生成するアモルファス酸化物の化学溶解速度は電解液温度を上昇させることにより大きくなり、453 K では、45 min という比較的短いアノード酸化時間でマイクロコーン表面を得ることができることを示した。一方、電解液中の水分量とアノード酸化電圧はマイクロコーンの形態に大きく影響し、水分量が多いほどマイクロコーンのサイズが小さくなり、コーンの先端角が小さくなった。アノード酸化電圧を 10 V から 15 V まで上昇させたときは、先端角を変えることなく、コーンサイズが小さくなることを明らかにした。結晶性酸化物の核発生とその膜厚方向および膜厚と垂直方向への結晶性酸化物の成長速度の関係から形態の水分量およびアノード酸化電圧依存性について検討を行った。

第5章では、マイクロコーン状ニオブアノード酸化皮膜の表面濡れ性について検討を行った。表面の濡れ性を制御するには、表面の化学組成のみならず表面形態の制御が重要であり、階層的な表面粗さを持った表面が超撥水および超撥油表面の実現に有効とされている。本章では、コーン状の階層構造を持ったアノード酸化皮膜は超親水性・超親油性を示すが、フッ素化アルキルリン酸塩で表面をコーティングすると、水に対する動的接触角が 175° と極めて高く、前進接触角と後退接触角の差が 2° 程度と小さくなることを明らかにし、このマイクロコーン表面が水を弾く表面として適した形態であることを示した。また、接触角はコーンサイズが大きいほど、および先端角が小さいほど大きくなることを明らかにし、Cassie-Baxter model にしたがってこの傾向を説明した。

第6章では、高温リン酸塩含有グリセリン電解液中におけるアルミニウムのアノード酸化皮膜の生成挙動を調べた。酸性水溶液中において、電解液によって電場誘起粘性流動または電場加速溶解によってポーラス皮膜成長が起こることが報告されている。今研究で用いた高温電解液中でもポア底部のバリエー層酸化物のポア底部からポア壁方向への電場誘起粘性流動が起きていることを示唆する実験結果を得るとともに、電解液中の水分量が皮膜生成速度へ及ぼす影響を明らかにした。

第7章では、マグネシウムのアノード酸化を行った。マグネシウムおよびそのアノード酸化皮膜はこの電解液中で高い反応性を示し、 KMgPO_4 を生成することを明らかにした。アノード酸化皮膜自身もリン酸塩を多く含み、アルミニウムやニオブなどとは、皮膜生成挙動は大きく異なることがわかった。

第8章では、本論文の総括を行った。

これを要するに、著者は新奇な電解液である高温リン酸塩含有グリセリン溶液を用いてナノ・マイクロ構造を制御したアノード酸化膜の形成に成功するとともに、その皮膜成長に関する重要な知見を得るに至った。これらの成果は金属の表面処理および電気化学ナノテクノロジー分野の進展に大いに寄与するものである。よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。