HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属焼結体内部に作製したマイクロチャンネル内壁の陽極酸化に関する研究［全文の要約］
Author(s)	石田, 真士
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11437号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55625
Type	doctoral thesis
File Information	Masashi_Ishida_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

金属焼結体内部に作製したマイクロチャンネル内壁の陽極酸化に関する研究
(Study on Anodic Oxidation of Inner Wall of Microchannel Produced in Sintered Metal Body)

石田真士

現在、地球温暖化や化石燃料の可採埋蔵量の減少をはじめとする様々な環境問題や資源問題が深刻になりつつある。これらの解決へ向けて様々な分野で重要な役割を果たすと考えられているのが触媒技術である。触媒反応の高効率化のためには、反応物と触媒が接触する表面積を確保し精密な温度制御を行うことが必要であり、このような観点から、金属系のマイクロリアクターが注目されている。マイクロリアクターとは、マイクロチャンネルと呼ばれる微細な流路を持つ反応器であり、比表面積の大きなマイクロチャンネルを反応場として利用するため、触媒反応の効率を高くすることができる。とりわけ、熱伝導性、耐熱衝撃性、機械的性質に優れる金属系のマイクロリアクターは触媒反応に好適であると考えられる。本研究では金属系マイクロリアクターの製造法として、犠牲コア法と称する粉末冶金的なマイクロチャンネル形成プロセスに着目した。このプロセスでは、犠牲コアの形状により三次元的に自由な形状のマイクロチャンネルを容易に、かつ安価に作製することが可能である。さらに、本プロセスにおいては、マイクロチャンネル形成の際に、基体金属と犠牲コア金属の合金層がマイクロチャンネルの周囲に形成する。この合金層をライニング層(Lining layer) と呼ぶ。ライニング層自体の組織制御、あるいは簡易な後処理によりライニング層に種々の機能を付与することができれば、様々な応用が可能になる。我々はこの技術概念を「機能性マイクロチャンネルライニング」と称している。このようにして触媒担体をライニング層表面に形成させることができれば、様々な反応に対応させることができる。触媒担体には耐熱性、耐食性、触媒を変質させない性質が求められるが、このような性質を持つ物質としてアルミナやチタニア等の金属酸化物が実用されている。本研究では、金属表面に表面積の大きな多孔質の金属酸化物を形成させる手法の一つとして陽極酸化に着目した。陽極酸化とは電気化学的手法により金属表面に酸化被膜を形成させる手法である。特に、アルミニウムやチタン等の金属は適切な条件下で陽極酸化を行うと、ナノポーラス構造を有する酸化皮膜を形成させることが可能である。この手法により、マイクロチャンネルの内壁にナノポーラス構造を持つ陽極酸化皮膜を形成させることができるなら、これを触媒担体として利用することにより、反応効率を飛躍的に向上させることが可能となると期待できる。

以上の観点から、本研究では基体金属にアルミニウムまたはチタンを用いてマイクロチャンネルを作製し、その内壁を陽極酸化することで触媒担体に適したナノ構造を有する酸化皮膜の形成を目指した。

Al-Zn 系マイクロチャンネルについて、まず、犠牲コア法によって作製した平板状の Al-Zn 系ライニング層に対し陽極酸化を行うことにより、ライニング層表面にナノポーラス酸化

被膜を形成させるためのプロセス条件を探索した。その結果、ライニング層表面へのナノポーラス構造形成には電解液をリン酸溶液とし、印加電圧 150V、酸化時間 7.2ks 以上とするのが適切であるとの結論を得た。このプロセス条件を標準条件として、犠牲コア法により形成した Al-Zn 系マイクロチャンネル内壁を陽極酸化し、ナノポーラス酸化皮膜を形成させることを試みた。マイクロチャンネル内の電解液を強制的に流動させることにより、副反応で生成される気泡によるマイクロチャンネルの閉塞現象を防ぐことができた。その結果、マイクロチャンネル内壁にナノポーラス組織が形成し、さらにそれを覆うように繊維状の組織が形成した。

Ti-Al 系マイクロチャンネルについても同様の手順で実験を行った。電解液として硫酸-0.15mass% フッ酸混合溶液を用い、電圧 20V、酸化時間 3.6ks の陽極酸化により、平板状の Ti-Al 系ライニング層表面に平均直径約 60nm のナノポーラス構造がライニング層全域にわたって一様に形成できた。この条件を用い Ti-Al 系マイクロチャンネル内壁の陽極酸化を検討した。陽極酸化時間が短い（3.6ks）場合、マイクロチャンネル中央部にはナノポアが形成しなかった。電解液中のイオンの拡散速度を考慮して、陽極酸化時間を十分長くする（7.2ks 以上）ことでチャンネル全域に一様にナノポアを形成させることができた。さらに、チャンネル内部の電解液を流動させることで、短時間の酸化でもチャンネル内壁全域にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。さらに、より長尺で屈曲したマイクロチャンネルを対象として、チャンネル内部に流動を起こす手法を適用した結果、マイクロチャンネル内壁全域にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。

以上の結果をまとめると、アルミニウム基、チタン基のいずれの金属系の場合においてもナノ構造を有する酸化皮膜の形成に成功し、触媒担体に適した高い比表面積を有する優れたマイクロリアクターの製造の可能性が示唆された。