



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ピロリン酸アノード酸化による超親水・超撥水アルミニウム表面の創製 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	中島, 大希
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13639号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74085
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Daiki_Nakajima_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 中島 大希

学 位 論 文 題 名

ピロリン酸アノード酸化による超親水・超撥水アルミニウム表面の創製

(Fabrication of Superhydrophilic and Superhydrophobic Aluminum Surfaces via Pyrophosphoric Acid Anodizing)

アルミニウムを適切な電解質水溶液に浸漬してアノード酸化すると、アルミニウム表面に酸化皮膜が生成する。アノード酸化によって生成する酸化物のナノ形状は、a) バリヤー型アノード酸化皮膜および b) ポーラス型アノード酸化皮膜の二種類に大別される。アノード酸化皮膜のナノ形状は、アノード酸化に用いる電解質化学種に強く依存するため、新規な電解質化学種を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、従来とは異なるナノ形状をもつ酸化物の生成が期待できる。アノード酸化電圧や電解質温度、酸化時間などのアノード酸化条件によってナノ形状を種々制御できれば、表面構造に基づく新しい機能性が発現し、アルミニウム材料の応用範囲を大きく拡大することが期待できる。本研究においては、アルミニウムをピロリン酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) に浸漬してアノード酸化することにより、アルミニウム表面上に無数のアルミナナノファイバーを形成することを試みた。また、ナノファイバー形成アルミニウム表面が発現する濡れ性を巧みに制御することにより、高速超親水および滑落性制御型超撥水アルミニウム材料の創製を試みた。

本論文は7つの章から構成されている。

第1章は序論であり、アルミニウムのアノード酸化によって生成する酸化物の成長挙動やナノ形状について詳細を述べた。また、固体表面の微細構造と濡れ性との関係について概説し、本研究の目的を述べた。

第2章においては、従来のアノード酸化技術では報告されていない新規な電解質化学種であるピロリン酸を用いたアノード酸化により、アルミニウム表面に生成するファイバー状酸化物の成長挙動および生成メカニズムを詳細に検討した。ピロリン酸アノード酸化においては、初期のバリヤー型酸化物およびポーラス型酸化物の形成を経て、ナノファイバー状の酸化物が無数に生成することを見いだした。生成したナノファイバーの直径はシングルナノメートルスケールと極めて細く、生成したナノファイバーは典型的なアノード酸化によって得られる酸化物と同様、非晶質であった。酸化物中に含まれる電解質アニオンの分布を STEM により分析すると、酸化物底部に生成する六角形ハニカム構造の頂点部分のみ電解質アニオンが取り込まれていないことがわかった。このようなアニオンを含まない純アルミナ領域がピロリン酸アノード酸化中において溶け残り、ファイバー状の酸化物として残存したものと予想された。アルミナナノファイバーの長さや生成密度は、アノード酸化時間およびアノード酸化電圧によって制御できることを明らかにした。

第3章においては、ピロリン酸アノード酸化により生成する酸化物の形状や規則性を制御するために、二段階アノード酸化を試みた。直径 100 nm 程度の六角形ナノディンプル構造が規則配列し

たアルミニウム試料をピロリン酸中に浸漬して定電圧アノード酸化を行うと、ディンプル構造の各頂点部からナノファイバーの成長が誘起され、規則配列したアルミナナノファイバーが生成することを見出した。ディンプル構造の直径を 600 nm 程度に増大すると、ナノディンプル構造の辺に沿って酸化物が成長し、極めて薄い酸化物壁をもつハニカム状酸化物が生成した。このような酸化物のナノ形態の変化は、ディンプル構造の凸部に電流集中が生じ、酸化物の優先成長が生じたためと推測された。

第 4 章においては、ナノファイバー形成表面が発現する高速の超親水性について検討した。ピロリン酸アノード酸化により作製したナノファイバー形成アルミニウム表面に水を滴下すると、水がすみやかに濡れ広がり、アルミニウム表面は水接触角 10° 以下の超親水性を発現した。このような超親水性は、アルミナナノファイバーが成長してピラミッド状のバンドル構造が形成されたさいに最も高くなった。アノード酸化条件の最適化により、着滴 33 ms 後に水接触角 10° 以下となる高速の超親水性が発現するアルミニウム表面の作製に成功した。ナノファイバー形成表面の超親水性は大気中に長期間保持しても維持され、速乾性および滑雪性が高いことを明らかにした。

第 5 章においては、ナノファイバー形成表面に長鎖アルキルホスホン酸 SAM を修飾することにより、アルミニウム表面の超撥水化を試みた。平滑な電解研磨表面に SAM を修飾すると、水接触角 115° 程度の低い撥水性を示した。一方、ナノファイバー形成表面に SAM を修飾すると、水接触角 150° 以上の超撥水性が容易に発現した。アノード酸化時間の増大によってピラミッド状のバンドル構造がアルミニウム表面に生成すると、水接触角は 160° 程度に大きくなった。このような高い超撥水性は、バンドル構造の先端部で水滴が支えられることにより、固液の接触面積が減少したため生じたものと予想された。ナノファイバーを形成した超撥水アルミニウム表面は、電解研磨表面と遜色のない高い反射率を示した。

第 6 章においては、ピロリン酸アノード酸化および SAM 修飾によって作製した超撥水アルミニウム表面の滑落性を動的接触角測定により評価した。ピロリン酸アノード酸化によって生成するバリエー型酸化物、ポーラス型酸化物およびアルミナナノファイバーの形状は、超撥水表面の滑落性に大きな影響をおよぼすことを明らかにした。前進接触角と後退接触角の差である接触角ヒステリシスは、a) ポーラス構造がアルミニウム表面に生成すると増大し、b) ナノファイバーおよびバンドル構造が生成すると減少し、c) 自重によるファイバーの横倒れ構造の形成やナノファイバーの化学溶解が生じると再び増大することがわかった。このような接触角ヒステリシスの変化に対応して、アルミニウム表面は吸着性、滑落性、吸着性の超撥水表面へとそれぞれ変化した。ナノファイバー配列の規則性を向上させると、滑落性はさらに高くなった。アルミニウムに選択的なアノード酸化を施すことにより、吸着性および滑落性が混在したアルミニウム表面を作製することが可能になった。

第 7 章においては、本論文を総括した。