



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13639
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77055
Type	doctoral thesis
File Information	Daiki_Nakajima.pdf



学位論文

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

北海道大学大学院工学院材料科学専攻

中島 大希

目次

第1章 序論

1.1 アルミニウムのアノード酸化	1
1.1.1 アルミニウムのアノード酸化と酸化物の成長挙動	1
1.1.2 ポーラス皮膜の成長機構	2
1.1.3 アノード酸化皮膜への電解質アニオンの取り込み	3
1.1.4 高規則ポーラス皮膜の形成	4
1.1.5 新規なアノード酸化	5
1.2 固体表面の濡れ現象	5
1.2.1 平滑表面の濡れ現象	5
1.2.2 凹凸表面の濡れ現象	6
1.2.3 自己組織化単分子膜修飾による濡れ性制御	7
1.3 超親水性と超撥水性	8
1.3.1 超親水性表面	8
1.3.2 超撥水性表面	9
1.4 アノード酸化によるアルミニウム表面の濡れ性制御	10
1.5 本論文の目的と概要	11
参考文献	12

第2章 ピロリン酸アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製

2.1 緒言	22
2.2 実験方法	23
2.3 結果と考察	24
2.3.1 アルミニウムのピロリン酸アノード酸化	24
2.3.2 アノード酸化時間が酸化物のナノ形状におよぼす影響	26
2.3.3 アノード酸化電圧がアルミナナノファイバーの生成密度におよぼす影響	29
2.3.4 ピロリン酸温度がナノファイバーの形状におよぼす影響	29
2.3.5 アルミナナノファイバーの成長メカニズム	32
2.4 結論	34
参考文献	35

第3章 アルミニウムディンプルアレイを用いたナノ構造の制御

3.1 緒言	51
3.2 実験方法	52
3.3 結果と考察	53
3.3.1 高規則アルミナナノファイバーアレイの作製	53
3.3.2 高規則アルミナナノファイバーアレイの高密度化	54
3.3.3 より大きなディンプルアレイを用いたハニカムナノ構造の作製	55
3.4 結論	57
参考文献	58

第4章 アルミナナノファイバー形成表面の超親水性

4.1 緒言	70
4.2 実験方法	70
4.3 結果と考察	71
4.3.1 種々の電解質を用いてアルミニウムをアノード酸化した表面の親水性	71
4.3.2 アルミナナノファイバーの形状が超親水性におよぼす影響	73
4.3.3 着滴後ミリ秒スケールにおける超親水性評価	75
4.3.4 アルミナナノファイバー形成アルミニウム表面が発現する速乾性と滑雪性	80
4.4 結論	81
参考文献	81

第5章 自己組織化単分子膜の修飾によるナノファイバー形成表面の超撥水性発現

5.1 緒言	100
5.2 実験方法	100
5.3 結果と考察	102
5.3.1 SAM 修飾による電解研磨アルミニウム表面の撥水化	102
5.3.2 アルミナナノファイバー形成表面の超撥水性におよぼす SAM 修飾条件の影響	104
5.3.3 ナノファイバー形成表面の超撥水性におよぼすアノード酸化電圧およびアノード酸化時間の影響	105
5.3.4 アルミナナノファイバー形成表面の超撥水性発現メカニズム	107
5.3.5 アルミナナノファイバー形成超撥水アルミニウム表面の高反射率特性	108
5.4 結論	109
参考文献	110

第 6 章	アノード酸化条件の最適化による滑落性制御型超撥水アルミニウムの作製	
6.1	緒言	126
6.2	実験方法	127
6.3	結果と考察	128
6.3.1	シュウ酸アノード酸化試料の動的水接触角測定	128
6.3.2	ピロリン酸アノード酸化試料の動的水接触角測定	129
6.3.3	動的水接触角におよぼすピロリン酸アノード酸化電圧の影響	131
6.3.4	接触角ヒステリシスと滑落性	133
6.3.5	選択的アノード酸化法による吸着性・滑落性混在型アルミニウム表面の作製	135
6.4	結論	136
	参考文献	136
第 7 章	総括	148
	研究業績目録	151

第 1 章

序論

1.1 アルミニウムのアノード酸化

1.1.1 アルミニウムのアノード酸化と酸化物の成長挙動

電極をアノードに分極し，電気化学的に酸化することにより電極表面に酸化物を形成する手法をアノード酸化と呼ぶ[1]．アルミニウムおよびその合金を適切な電解質水溶液中に浸漬してアノード酸化を行うと，アルミニウム表面がすみやかに酸化され，以下の電気化学反応によって酸化皮膜が生成する．



アノード酸化により生成する酸化皮膜は，アルミニウム表面に自発的に生成する厚さ数 nm 程度の自然酸化皮膜と比較して非常に厚いため，アルミニウムの耐久性が著しく向上する[2]．アノード酸化によって生成する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．アルミニウムをホウ酸塩，リン酸塩などの中性水溶液中に浸漬してアノード酸化を行うと，アルミニウム表面に薄くて緻密なアノード酸化皮膜が生成する[3–5]．このような酸化皮膜をバリアー型アノード酸化皮膜（バリアー皮膜）と呼び，アルミニウム電解コンデンサなどの工業製品に利用されている．

一方，硫酸，シュウ酸，リン酸といった酸性水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化すると，ポーラス型アノード酸化皮膜（ポーラス皮膜）が生成する[6–11]．図 1-1a–d は酸性水溶液を用いてアノード酸化を行ったさいに生成する酸化物の成長挙動を模式的に示している．アノード酸化初期段階においては，中性水溶液を用いた場合と同様，アルミニウム表面に薄くて緻密なバリアー皮膜が生成する（図 1-1a）．酸化アルミニウムは両性酸化物であるため，電解質水溶液／酸化物界面において化学溶解が生じているが，酸化物の生成速度が速いため，バリアー皮膜はアノード酸化時間とともに厚くなる．バリアー皮膜がある程度厚くなると，酸性水溶液の化学溶解作用によって酸化皮膜中に微細な細孔が生成する（図 1-1b）．生成した細孔の一部がアノード酸化に用いた電解質化学種とア

ノード酸化電圧に対応した大きさを持つ細孔へと優先的に成長する (図 1-1c). 成長した細孔底部の酸化物層において, 酸化物の生成と溶解が釣り合うことにより, 細孔が素地金属側へと成長し, アルミニウム表面に厚いポーラス皮膜が生成する (図 1-1d).

図 1-1e,f は理想的なナノ形状を持つポーラス皮膜の三次元的な模式図およびその縦断面図を示している. ポーラス皮膜は図中の点線で示したような六角形の「セル」と呼ばれる単位酸化物がハニカム配列した最密構造を持つ (図 1-1e). セルの中心部には素地金属に垂直な細孔が存在し, 細孔の底部は薄い酸化物層によって素地金属と隔てられている. 表面側の細孔を内包した厚い酸化物層をポーラス層, 素地金属側の薄い酸化皮膜をバリヤー層と呼び, ポーラス皮膜はポーラス層とバリヤー層の二層からなる (図 1-1f). ポーラス皮膜はアルミニウム表面上に厚い酸化皮膜を形成できるため, アルミニウムの耐食性向上を目的として古くから研究されている[12,13].

1.1.2 ポーラス皮膜の成長機構

図 1-2 はポーラス皮膜の成長過程における化学反応を模式的に示している. 図中 A, B, C, D の化学反応式により示した反応が, 細孔底部に存在するバリヤー層の溶液/酸化物界面および酸化物/素地金属界面において生じる. 溶液/酸化物界面において, 以下の 1.2 式 (図中 A) に示した水の分解反応が生じることにより, 酸化物イオン O^{2-} が生成する.



ここで, $[O^{2-}]$ は固体中における酸化物イオンを表す. 酸化物イオンはバリヤー層に加わった高い電場の影響により素地金属側へ移動する. 酸化物/素地金属界面に到達した酸化物イオンは, アルミニウムと反応して以下の 1.3 式 (図中 B) に示した反応式により, 酸化アルミニウムを生成する.



一方, 酸化物/素地金属界面において, 以下の 1.4 式 (図中 C) の反応により Al^{3+} イオンが生成する.



ここで、 $[\text{Al}^{3+}]$ イオンは固体中におけるアルミニウムイオンを表す．生成した $[\text{Al}^{3+}]$ イオンは電場の影響を受け、 $[\text{O}^{2-}]$ とは逆向きに酸化物中を移動する．溶液／酸化物界面においては、高い電場の影響を受けて酸化物が激しく溶解しているため（電場加速溶解）[14]、 $[\text{Al}^{3+}]$ イオンは溶液／酸化物界面において酸化物を生成せず、1.5 式（図中 D）に従ってアルミニウムイオンとして電解質水溶液中に移行する．



1.3 式に示した酸化物／素地金属界面における酸化物の生成と、溶液／酸化物界面における酸化物の溶解が釣り合うため、バリアー層は厚さを一定に保ったまま素地金属側へと成長する．その結果、適切な酸性水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化により、無数の細孔を有するポーラス層と底部のバリアー層の二層構造を持つポーラス皮膜がアルミニウム表面上に生成する．

1.1.3 アノード酸化皮膜への電解質アニオンの取り込み

アノード酸化中は、厚さ数 10～数 100 nm 程度のバリアー層に数 10～数 100 V の電圧が印加される．バリアー層にかかる電場は、電圧およびバリアー層厚さの逆数の積で表されるため、 10^9 V/m オーダーの極めて高い値となる．この高い電場により、電解質水溶液中にイオンとして存在する電解質アニオンがバリアー層に取り込まれる[14,15]．このようなアノード電場による酸化物中へのアニオン取り込みの程度は、アノード酸化に用いた電解質化学種に強く依存する[14,16]．例えば、硫酸を用いたアノード酸化によってアルミニウム表面に生成するポーラス皮膜中には、酸化物のほぼ全域にわたって硫酸アニオンが取り込まれる．一方、他の電解質水溶液を用いて作製したポーラス皮膜中には、細孔周辺の一部にしか電解質アニオンが取り込まれない．例えば、リン酸を用いたアノード酸化により作製したポーラス皮膜においては、皮膜厚さの 75%程度の位置までアニオンが取り込まれることが報告されている[14]．また、クロム酸を用いたアノード酸化によって生成するポーラス皮膜には、アニオンはほとんど酸化物に取り込まれないことが知られている．アノード酸化皮膜の酸に対する化学溶解速度は、酸化物中のアニオンの混入量に依存しており、アニオン混入のないアルミナ層

は混入層と比較して化学溶解速度が遅くなる[17,18]. すなわち、用いる電解質化学種によって特性の異なる酸化皮膜がアルミニウム表面に形成される. このような化学溶解速度の差を利用した様々なナノ構造体の試作が報告されており、例えば、Yanagishita らは貫通孔を有するポーラスアルミナメンブレンの作製に成功している[19].

1.1.4 高規則ポーラス皮膜の形成

適切な電解質・電圧・温度条件下においてアルミニウムを長時間定電圧アノード酸化すると、酸化物の成長とともに細孔が自発的に再配列し、酸化物セルがハニカム構造に最密配列する. これは、ポーラス皮膜の自己規則化と呼ばれる[11,20,21]. 単純な定電圧アノード酸化によってポーラス皮膜の自己規則化を誘起すると、細孔が徐々に規則配列し、酸化物／素地金属界面においては周期的に配列した構造を形成できる. しかし、最表面においてはアノード酸化初期に生成したデッドポアや枝分かれ構造が残存しており、表面から底部まで細孔が規則配列した構造を得ることはできない. Masuda らは、自己規則化成長を誘起したポーラス皮膜をアルミニウム表面に生成し（図 1-3a 左）、酸化物のみを選択的に化学溶解することによってポーラス皮膜の成長界面に対応したディンプルアレイをアルミニウム表面に露出したのち（図 1-3b 左）、再度同じ条件で定電圧アノード酸化を行うことにより、表面から底部まで細孔が規則配列した構造を持つポーラス皮膜を作製することに成功した（図 1-3c）[8]. このような、ポーラス皮膜の形成（一段階目のアノード酸化）、酸化物の化学溶解、ポーラス皮膜の再形成（二段階目のアノード酸化）から構成されるプロセスを二段階アノード酸化（two-step anodizing）と呼び、この手法により作製された表面から底部まで細孔が規則配列した構造を持つポーラス皮膜を高規則ポーラス皮膜と呼ぶ. 二段階アノード酸化においては、アルミニウム表面に形成した周期的な凹凸形状によってポーラス皮膜の細孔生成が誘起され、高規則ポーラス皮膜が生成する. すなわち、周期的な凹凸構造をアルミニウム表面に形成できるのであれば、手法はアノード酸化に限らない. レーザリソグラフィなどの微細加工法を用いて周期的な凹凸構造を持つ型を作製し、アルミニウム表面に押しつけると、アルミニ

ウム表面に型の形状を反映した凹凸構造が生成する．このような凹凸構造を形成したアルミニウム試料をアノード酸化することによっても，高規則ポーラス皮膜を生成できることが報告されており（図 1-3 右）[22]，この手法をインプリント法と呼ぶ．近年，ナノ構造材料の研究が活発化しており，アルミニウムのアノード酸化皮膜，特に高規則ポーラス皮膜は，アノード酸化電圧によってナノ構造のサイズを容易に制御できるため，ナノファブ리케이션分野への応用が検討されている[23–26]．例えば，Lee らは電圧を周期的に変化させるパルスアノード酸化を用いて，細孔直径を周期的に変化させた高規則ポーラス皮膜を形成したのち，細孔内に電気めっきを用いて Au を充填し，ポーラス皮膜のみを化学溶解することにより，周期的な凹凸構造を持つ Au ナノワイヤーの作製に成功している[27]．

1.1.5 新規なアノード酸化

従来のアノード酸化研究においては，中性水溶液を用いたバリエーション皮膜と，酸性水溶液を用いたポーラス皮膜の二種類の酸化物について，それらのナノ構造や機能性発現に焦点をおいた研究が遂行されてきた．一方，アノード酸化により生成する酸化物のナノ形状は，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たアルミニウムのアノード酸化を検討することにより新しいナノ形状を持つ酸化物を形成できれば，アノード酸化の応用範囲が大きく広がるものと予想される．1.2 節では，表面構造を制御することによって期待される機能性発現の例として，表面に凹凸構造を導入した固体表面の濡れ現象について述べる．

1.2 固体表面の濡れ現象

1.2.1 平滑表面の濡れ現象

平滑な固体表面に液体を滴下すると，通常は半球状の水滴が形成される．このような形状は，表面張力と界面張力の釣り合いによって定まる．図 1-4 は固体表面に液滴が静止している状態における力の釣り合いを模式的に示している．液

滴の形状は、図中黄色い矢印で示した固気液三相領域に加わる力のうち、横成分の力の釣り合いによって定まる。液滴形状に影響する力は、液体の表面張力 γ_L 、固体の表面張力 γ_S 、固液の界面張力 γ_{SL} であり、その釣り合いの式は以下の Young の式で表される[28,29].

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (1.6)$$

ここで、 θ は液滴端点において水表面の接線と固体表面がなす角度であり、一般的に水を含む側の角度を接触角という。表面張力や界面張力は物質およびその組み合わせによって定まる固有の物理量であるため、平滑表面での濡れは固体表面と液体の組み合わせに依存する。

1.2.2 凹凸表面の濡れ現象

1.6 式は理想的な平滑表面における濡れ現象を理論的に示したものであるが、実在する固体表面には必ずと言って良いほど微細な凹凸構造が存在し、濡れ現象はそれらの影響を受ける。このような微細な凹凸構造を考慮した濡れ現象の理論が、Wenzel および Cassie の理論である。

固体表面が微細な凹凸構造を有しており、液体と固体表面が完全に接触している場合、Wenzel の理論が取り扱われる。Wenzel の理論は、表面および界面自由エネルギーが表面積の増大に応じて見かけの面積よりも大きくなるという考えに基づく[30,31]。これは、固液間の界面自由エネルギーが固液の接触面積に比例し、接触する面積が増えればその分だけ大きくなることに対応する。実表面積が見かけの表面積の R 倍となるような、微細な凹凸構造を持つ表面における接触角を Young の式および Wenzel の理論に基づいて記述すると、

$$R\gamma_S = R\gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta_R \quad (1.7)$$

となり、さらに 1.6 式を代入して変形すると

$$\cos\theta_R = R\cos\theta \quad (1.8)$$

となる。ここで θ は Young の式で示される平滑表面における接触角、 θ_R は凹凸表面上で測定される接触角を示している。ラフネスファクター R は常に 1 より大きな正の値を示すため、 θ の値が 90° 未満の時に θ_R はより小さくなり、 θ の値が 90° より大きな時に θ_R はより大きくなる。すなわち、濡れる表面はより濡れ

やすく、液体を弾く表面はより弾く、といったように、表面粗さの増大は元の濡れ性を強調する方向に働く。

一方、撥水表面の凹凸構造の溝が深くなり、空気が固液界面に取り残されて液体と固体表面が完全に接触していない場合には、Cassie の理論によって接触角を取り扱う[30,32]。この理論では、図 1-5 に示したように、表面は二種類の物質が微細なモザイク状に配列した表面と見なす。物質 1 および物質 2 のそれぞれにおいて、単独かつ平滑な表面における接触角を θ_1 , θ_2 とし、それぞれの物質が表面の全体に対して占める割合（面積分率）を f_1 , f_2 とすると、それらがモザイク状に微細配列した表面の接触角 θ_c は、

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (1.9)$$

と表すことができる。ここで、面積分率の和すなわち $f_1 + f_2$ は常に 1 である。空気が固液界面に取り残されて液体と固体表面が完全に接触していない場合を考えると、物質 2 は空気であり、空気と水の接触角が 180° と仮定すると、1.9 式は以下のように書き表せる。

$$\cos\theta_c = f_1(1 + \cos\theta) - 1 \quad (1.10)$$

この式を、提唱者の名前を取って Cassie-Baxter の式と呼ぶ。Cassie-Baxter の式から、固体の面積分率 f_1 が極めて小さい時、すなわち、液体が先細った柱の先端部によって支えられ、固体とほとんど接触していないような時に、 $\cos\theta_c$ が -1 に限りなく近づくため、接触角 θ_c が 180° に近づく。

一般的に水に対する接触角が 10° を下回るとき、その表面を超親水性表面と呼び、 150° を上回るときを超撥水性表面と呼ぶ。超親水・超撥水性のような極端な濡れ性を持つ表面上の液体の特異的な振る舞いについては、1.3 節で述べる。

1.2.3 自己組織化単分子膜修飾による濡れ性制御

固体表面の濡れ性は、最表面に存在する官能基の種類に強く依存する。例えば自然酸化皮膜に覆われた清浄なアルミニウム表面は、表面に存在する水酸基 ($-\text{OH}$) が水の吸着サイトとして働くため、親水性を示す[33]。この試料を大気中に保管すると、表面汚染によってメチル基およびメチレン基を持つ炭化水素が表面に吸着する[34]。メチレン基およびメチル基は水との親和性が低い官能基であ

るため[35], このような表面の水接触角は増大する. すなわち, 人為的に最表面に露出する官能基を規定できれば, 固体表面の濡れ性を制御できる.

特定の物質に対して親和性を有する有機分子の溶液に基板を浸漬すると, 有機分子が基板表面に吸着する[36]. このさい, 分子間に働くファンデルワールス力により分子が自己組織化的に配列し, 試料表面において単分子層からなる膜を形成することがある. この膜を自己組織化単分子膜 (SAM, self-assembled monolayer) と呼ぶ. 密に配列した SAM を固体表面に形成すると, SAM 分子の末端官能基のみが最表面に露出する状態となるため, 用いる SAM 分子により固体表面の濡れ性を制御できる. 図 1-6 は酸化アルミニウム表面を主鎖の長さが異なるアルキルホスホン酸分子によって修飾したさい, 酸化物表面に形成される SAM を模式的に示したものである. 酸化アルミニウム表面とアルキルホスホン酸分子は, 以下の 1.11 式に示した酸・塩基反応によって結合する[37].



アルミニウム表面に結合したアルキルホスホン酸分子は, 疎水性を示す末端官能基であるメチル基 ($-\text{CH}_3$) を最表面側に向けて配列する. ホスホン酸分子の主鎖の長さが短いと, 配向性の低い SAM が酸化物表面に形成し, 最表面の一部にメチレン基が露出するほか, 酸化物表面の一部に未反応の水酸基が残存する (図 1-6 左). 一方, 主鎖の長さが長くなると, 分子間に働くファンデルワールス力が大きくなり, 配向性の高い緻密な SAM が酸化物表面に生成する (図 1-6 右)[38]. すなわち, 固体表面に形成される SAM の配向性・緻密性は, SAM 形成に用いる分子の化学種に強く依存する. メチレン基はメチル基よりも撥水性が低いいため[39], メチレン基が露出した表面の撥水性は低下する. 疎水性の末端官能基が最表面に露出した SAM が酸化アルミニウム表面に生成すると, 酸化物表面の濡れ性は親水性から撥水性に変化する. すなわち, 自己組織化単分子膜修飾によって固体表面の濡れ性を制御できる.

1.3 超親水性と超撥水性

1.3.1 超親水性表面

厳密な学術的定義はないものの, 水接触角が 10° を下回り, 0° に近づくような

極端に小さい水接触角を持つ表面を超親水性表面と呼ぶ。理想的な超親水性表面においては、水は凝集すること無く無限に濡れ広がる拡張濡れを生じ、基板表面に均一に張り付いた薄い水膜を形成する。このような超親水性表面上においては化学的・物理的性質が大きく変化するため、表面の親水性に着目した研究が多数報告されている[40,41]。超親水材料として代表的なものに光触媒作用を誘起する酸化チタンがある。図 1-7 は酸化チタン光触媒をアルミニウム板の右半分に塗布したのち、紫外光を照射し、霧吹きを用いて水を噴霧したさいの外観写真を示している。酸化チタンは、紫外光照射によって光励起を生じ、超親水作用を発現する[42]。そのため、超親水作用を発現していない図 1-7 左半分は水が水滴を形成しているのに対し、超親水作用を発現した右半分では水が薄く濡れ広がり、基板に均一に張り付いた水膜を形成している。光触媒として最も広く用いられている酸化チタンは、紫外線照射下でのみ光触媒能が発現するため、夜間や屋内環境下では高い親水性が生じない。外部エネルギーである光エネルギーの継続的な投入なく超親水性を発現し続けるような表面が構築できれば、超親水表面の応用範囲をさらに拡大するものと期待される。

1.3.2 超撥水性表面

水接触角が 150° 以上を示す表面は超撥水表面と呼ばれる。超撥水現象は自然界でも見受けられる現象であり、代表的な超撥水性を示す植物表面として蓮の葉と薔薇の花びらがある[43,44]。両者はともに水接触角が 150° を超えるような超撥水性を示す表面だが、蓮の葉上では水滴がよく転がり、薔薇の花びら上では水滴が表面に強く吸着する。このような吸着特性の差は、植物表面上の微細な表面構造に依存する。液体が先細った柱の先端部によって支えられ、固体とほとんど接触していないような Cassie-Baxter 状態に近い表面では水が良く転がり、凹凸構造内に水が侵入した Wenzel 状態に近い表面では水が表面に強く吸着される。それぞれ前者は滑落性 (Slippery) の超撥水表面と呼ばれ、後者は吸着性 (Sticky) の超撥水表面と呼ばれる。滑落性の超撥水表面上では表面を水が転がり落ちるときに表面の汚れを巻き込むため、セルフクリーニング作用を示す[45,46]。一方、吸着性の超撥水表面上では、水滴を基板上で固定することができるため、微小液

滴の輸送技術などへの応用が研究されている[47–49]。超撥水性を発現するのみならず、その表面上における水の滑落性を自在に制御できれば、超撥水表面の応用範囲は格段に広がるものと期待される。

1.4 アノード酸化によるアルミニウム表面の濡れ性制御

アノード酸化によってアルミニウム表面に種々の表面構造を導入し、濡れ性を制御する試みは既にいくつかの研究グループにより報告されている。例えば Ye らは、アルミニウムを 298 K の 0.3 M リン酸水溶液中に浸漬し、 50 A/m^2 の定電流アノード酸化を 120 min 以上行くと、アルミニウム表面に超親水性が発現することを報告している[50]。このプロセスにおいては、アノード酸化初期に生成したポーラス皮膜が長時間の酸浸漬により化学溶解し、酸化物セル壁面に無数の貫通孔が形成される。その後、生成した貫通孔がさらなる化学溶解により拡がり、ポーラス皮膜が鳥の巣状の構造に変化する。このような表面構造は、比表面積が大きくなることに加えて水の三次元的な毛管現象を誘起するため、アルミニウム表面が超親水性を示したものと Ye らは考察している。また、Peng らは、アルミニウムを室温の 0.3 M シュウ酸水溶液中に浸漬し、 1600 A/m^2 の定電流アノード酸化を 10 min 以上行ったのち、表面をステアリン酸分子により修飾すると、アルミニウム表面に超撥水性が発現することを報告している[51]。このプロセスにおいては、高電流密度アノード酸化によるポーラス皮膜の成長と、ジュール熱を利用した化学溶解作用の促進を同時に行うことにより、ファイバー状の酸化物が絡み合ったピラミッド状のバンドル構造をポーラス皮膜上に作製し、超撥水性発現の表面構造として利用している。このファイバー状酸化物が形成されたアルミニウム表面は、ステアリン酸分子により修飾される前は超親水性を示すことから、無数のアルミナナノファイバーをアルミニウム表面に生成できれば、表面修飾の有無によって超親水性から超撥水性まで幅広く表面の濡れ性を制御できるものと予想される。このようなファイバー状の酸化物形成は、アルミニウム表面にポーラス皮膜を形成させたのち、酸によって適度に酸化物の化学エッチングを行うことによって生成することが知られている[52–54]。しかし、これまで述べたプロセスはアノード酸化時間が長く、ジュール熱発生のため

に莫大な電流を要し、プロセスが複数工程に渡るなど、種々の問題点がある。さらに、いずれのプロセスにおいても生成するファイバー状酸化物のナノ形態を精緻に制御できていない。アルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形態を精密に制御できれば、濡れ性制御を始めとした幅広い応用展開が期待できる。

1.5 本論文の目的と概要

本論文においては、これまでアノード酸化が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 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pyrophosphoric acid) を用いてアルミニウムをアノード酸化したさいの酸化物の成長挙動を詳細に検討するとともに、その表面構造に基づいて発現する超親水性・超撥水性について検討した。

第 1 章においては、アルミニウムのアノード酸化による酸化皮膜の生成および固体表面の濡れ性について述べ、新規なアノード酸化に基づく超親水性・超撥水性アルミニウム表面の創製に関する概要を述べた。

第 2 章においては、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。

第 3 章においては、ピロリン酸アノード酸化に二段階アノード酸化法を融合することにより、生成する酸化物のナノ形状を精密に制御することを試みた。

第 4 章においては、アルミニウムのピロリン酸アノード酸化によって作製したナノファイバー形成表面が発現する超親水性について、接触角計を用いて詳細に評価するとともに、表面ナノ構造が超親水性におよぼす影響について検討した。

第 5 章においては、アルミニウムのピロリン酸アノード酸化により生成したアルミナナノファイバー表面を、自己組織化単分子膜 (SAM) を用いて修飾し、アルミニウム表面の超撥水化を試みた。

第 6 章においては、第 5 章において作製した超撥水表面上の前進接触角・後退接触角を測定することにより、アルミナナノファイバーの形態が滑落性におよぼす影響を検討するとともに、滑落性・吸着性に優れた超撥水アルミニウム表面の作製を試みた。

第7章においては、本論文を総括した。

参考文献

- [1] 菊地竜也, 岩井愛, 中島大希, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, *表面技術*, **69** (2018) 554.
- [2] 山口裕, *軽金属*, **59** (2009) 204.
- [3] K. Shimizu, G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 2297.
- [4] Y. Li, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 866.
- [5] G. C. Wood, P. Skeldon, G. E. Thompson, K. Shimizu, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 74.
- [6] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L127.
- [7] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele, *ACS Nano*, **2** (2008) 302.
- [8] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268** (1995) 1466.
- [9] G. D. Sulka and W. J. Stępniewski, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3683.
- [10] J. Martin, C. V. Manzano, M. M. González, *Microporous Mesoporous Mater.*, **151** (2012) 311.
- [11] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L1340.
- [12] 鯨井恒太郎, 植木栄, 日本特許 (1923) 61920.
- [13] G. D. Bengough and J. M. Stuart, UK patent (1923) 223994.
- [14] 表面技術便覧, 初版, 一般社団法人表面技術協会, 日刊工業新聞社
- [15] S. Ono, N. Masuko, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 503.
- [16] G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, G. C. Wood, *Phil. Mag. B*, **55** (1987) 651.
- [17] H. Han, S.-J. Park, J. S. Jang, H. Ryu, K. J. Kim, S. Baik, W. Lee, *ACS Appl. Mater. Interface*, **5** (2013) 3441.
- [18] 小野幸子, 増子昇, *軽金属*, **43** (1993) 447.
- [19] T. Yanagishita, H. Masuda, *Electrochim. Acta*, **184** (2015) 80.
- [20] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.*, **2** (2002) 676.
- [21] G. D. Sulka, W. J. Stępniewski, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3683.
- [22] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.*, **5** (2006) 741.
- [23] H. Asoh, S. Ono, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 103102.
- [24] H. Oshima, H. Kikuchi, H. Nakao, K. Itoh, T. Kamiyama, T. Morioka, K. Matsumoto, T.

- Umada, H. Tamura, K. Nishino, H. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 022508.
- [25] T. Ohgai, X. Hoffer, L. Gravier and J. -Ph. Ansermet, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 1007.
- [26] T. Yanagishita, K. Yasui, T. Kondo, Y. Kawamoto, K. Nishio, H. Masuda, *Chem. Lett.*, **36** (2007) 530.
- [27] W. Lee, J.-C. Kim, *Nanotechnol.*, **21** (2010) 485304.
- [28] T. Young, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **95** (1805) 65.
- [29] 超親水と超撥水-その仕組みと応用-, 初版, 辻井薫, 米田出版
- [30] 固体表面の濡れ性制御, 第1版, 中島章, 内田老鶴圃
- [31] R. N. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53** (1949) 1466.
- [32] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) 546.
- [33] 竹内雅人, G. Martra, S. Coluccia, 安保正一, *表面化学*, **30** (2009) 148.
- [34] D. Yamamoto, K. Arie, K. Kuroda, R. Ichino, M. Okido, A. Seki, *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, **4** (2013) 45.
- [35] M. Norek, A. Krasinski, *Surf. Coat. Tech.*, **276** (2015) 464.
- [36] A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1533.
- [37] E. Hoque, J. A. DeRose, P. Hoffmann, B. Bhushan, H. J. Mathieu, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 3956.
- [38] D. M. Spori, N. V. Venkataraman, S. G. Tosatti, F. Durmaz, N. D. Spencer, S. Zürcher, *Langmuir*, **23** (2007) 8053.
- [39] E.F.Hare, E.G.Shafrin, W.A.Zisman, *J. Phys. Chem.*, **58** (1954) 236.
- [40] J. Drelich, E. Chibowski, D.D. Meng, K. Terpilowski, *Soft Matter*, **7** (2011) 9804.
- [41] 広前義孝, 倉田正裕, 小林美智男, 斉藤正次, *表面技術*, **41** (1990) 1187.
- [42] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobio. C*, **1** (2000) 1.
- [43] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 1857.
- [44] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, *Langmuir*, **24** (2008) 4114.
- [45] J. Lomga, P. Varshney, D. Nanda, M. Satapathy, S.S. Mohapatra, A. Kumar, *J. Alloys Compd.*, **702** (2017) 161.
- [46] W.T. Cao, Y.J. Liu, M.G. Ma, J.F. Zhu, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **529** (2017) 18.
- [47] A. Winkleman, G. Gotesman, A. Yoffe, R. Naaman, *Nano Lett.*, **8** (2008) 1241.
- [48] D. Ebert, B. Bhushan, *J. Colloid Interface Sci.*, **384** (2012) 182.
- [49] X. Hong, X. Gao, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 1478.
- [50] J. Ye, Q. Yin, Y. Zhou, *Thin Solid Films*, **517** (2009) 6012.
- [51] S. Peng, D. Tian, X. Yang, W. Deng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 4831.

- [52] N.-Q. Zhao, X.-X. Jiang, C.-S. Shi, J.-J. Li, Z.-G. Zhao, X.-W. Du, *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 3878.
- [53] Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, W. K. Kwok, G. A. Willing, J. M. Hiller, R. E. Cook, D. J. Miller, G. W. Crabtree, *Nano Lett.*, **2** (2002) 1293.
- [54] L. A. Meier, A. E. Alvarez, D. R. Salinas, M. C. del Barrio, *Mater. Lett.*, **85** (2012) 146.

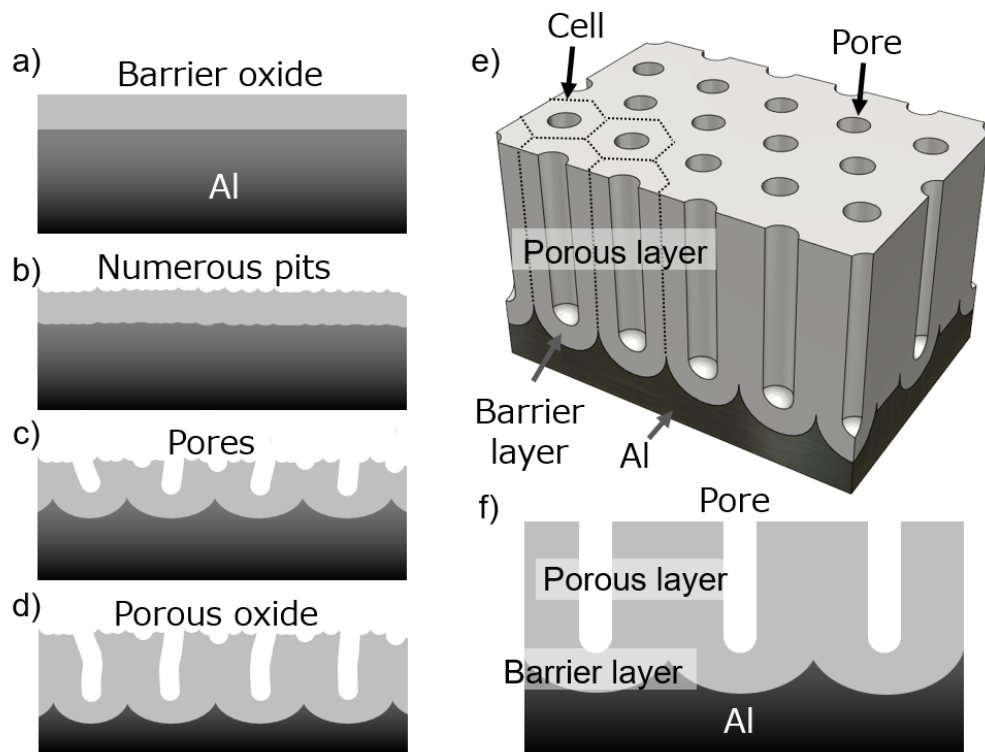


Fig. 1-1 a-d) Schematic illustrations of the growth behavior of the porous anodic oxide. e,f) Schematic illustrations of the ideally arranged porous anodic oxide and the corresponding cross-sectional view.

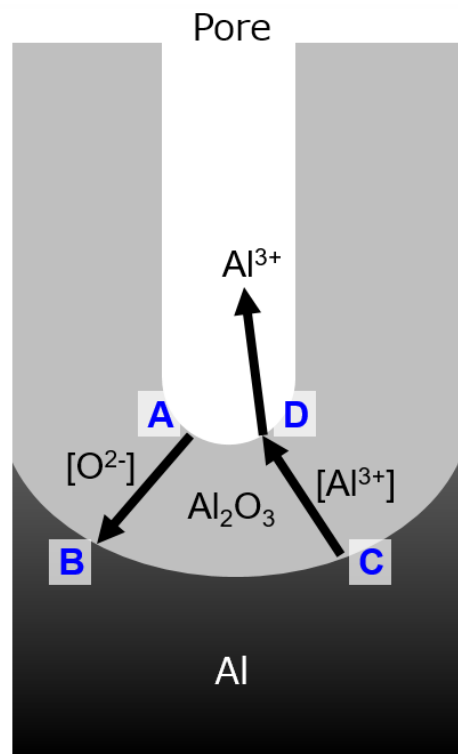
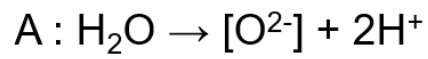
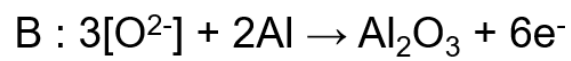
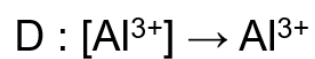


Fig. 1-2 A schematic illustration of the growth mechanism of the anodic porous oxide during anodizing.

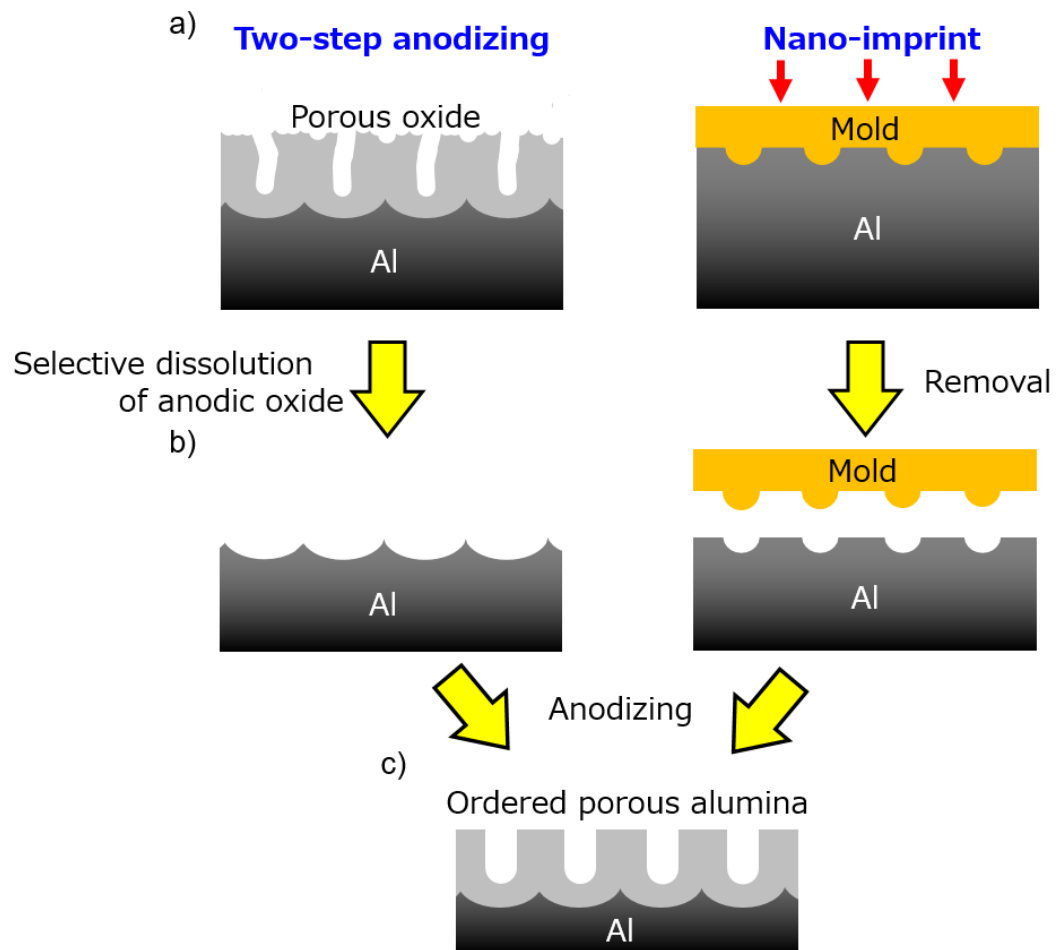


Fig. 1-3 Fabrication of highly ordered porous alumina by two-step anodizing (left) and nanoimprint (right) techniques.

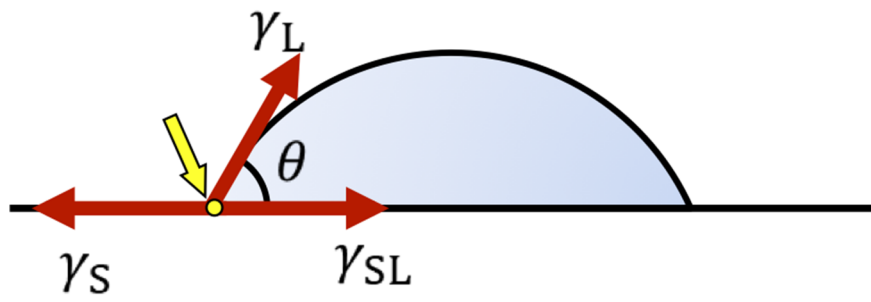


Fig. 1-4 Forces acting on a droplet.

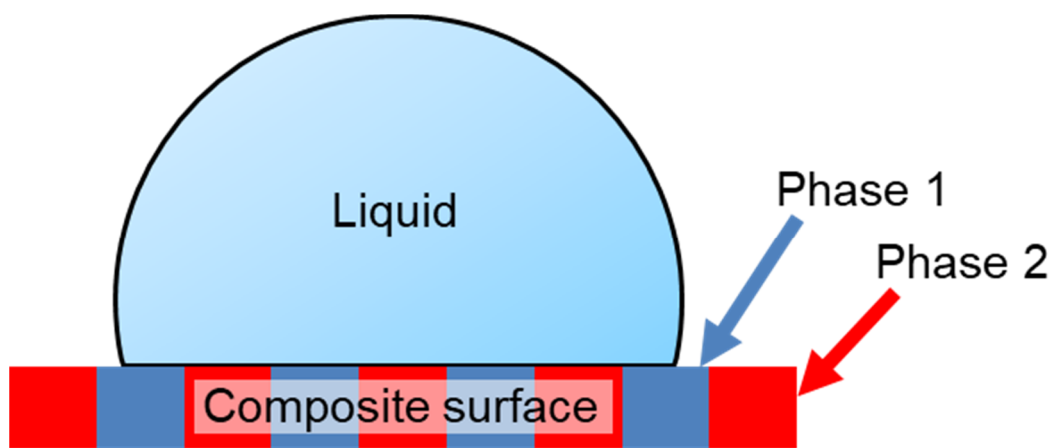


Fig. 1-5 A schematic illustration of the Cassie's theory.

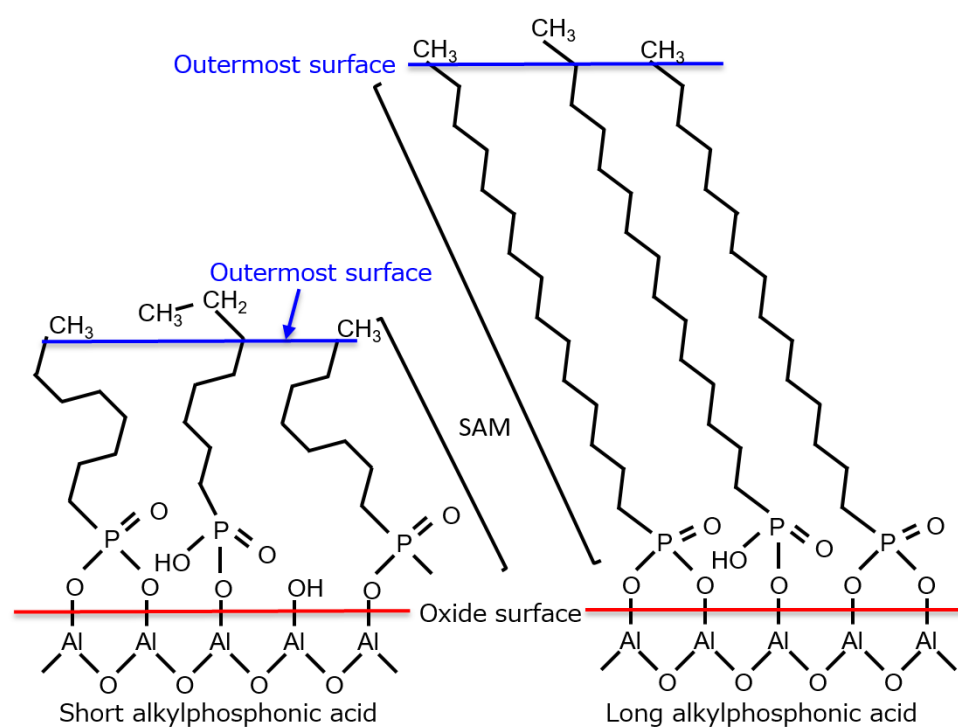


Fig. 1-6 Schematic illustrations of short (left) and long (right) alkylphosphonic acid monolayers on the aluminum substrate.

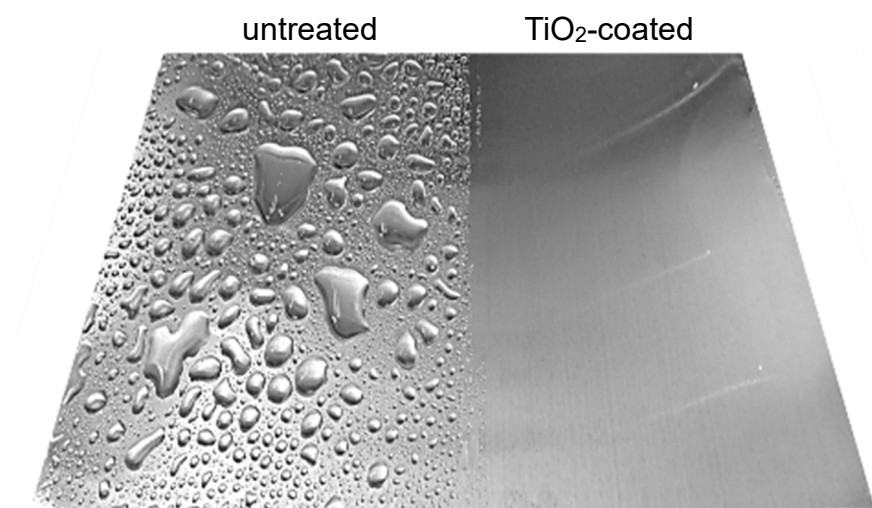


Fig. 1-7 A surface appearance of an aluminum plate with untreated (left) and TiO₂-coated (right) regions after ultraviolet-ray irradiation.

第 2 章

ピロリン酸アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製

2.1 緒言

アルミニウムのアノード酸化はナノ構造構築技術や、電子デバイス、防食分野など、さまざまな研究や工業分野へ幅広く応用されている。従来、アノード酸化によってアルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形状は、i) バリヤー型アノード酸化皮膜およびii) ポーラス型アノード酸化皮膜の二種類に大別される[1-6]。アノード酸化により生成する酸化皮膜のナノ形状は、これらの酸化物形態に限定されているため、これらとは異なるナノ構造をアノード酸化によって作製することができれば、アノード酸化の応用範囲をさらに拡大できるものと期待される。アルミニウムのアノード酸化によって表面に生成する酸化物のナノ形状は、アノード酸化に用いた電解質化学種およびアノード酸化条件に強く依存する。従来アノード酸化が報告されていない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、新規なナノ形状を有する酸化物の生成が期待される。本研究で用いたピロリン酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) はオルトリン酸 (H_3PO_4) 二分子から水一分子を除いた分子構造を持つ酸であり、酸解離第一段の酸解離定数は $K_1=0.14$ の非常に強い酸であることが知られている[7]。ポーラス皮膜のようにアノード酸化により生成した酸化物を定常的に成長させるためには、酸化物の生成と同時に溶解も生じる必要があるため、強い酸であるピロリン酸はアルミニウムのアノード酸化に適しているものと予想される。

電圧・電解質温度・アノード酸化時間といったアノード酸化条件はアルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形状に強く影響をおよぼす。例えば、典型的なポーラス皮膜の生成においては、単位酸化物セルの大きさは電圧に、酸化物の成長速度は電圧と電解質温度に、酸化物の生成・成長量はアノード酸化時間にそれぞれ強く依存する。

本章においては、これまでアルミニウムのアノード酸化が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生成する酸化物の成長挙動を詳細に検討するとともに、シングルナノメーターサイズのア

ルミナナノファイバーの作製を試みた。

2.2 実験方法

試料として純度 4N の高純度アルミニウム箔およびアルミニウム板 (20 mm×20 mm, 枝付, 厚さ 25 μm : Goodfellow, 110 μm : 昭和電工および 400 μm : 日本軽金属) を用いた。アルミニウム試料をエタノール (99.5 wt%, 関東化学) 中で 10 min 超音波洗浄したのち, 枝の下部にシリコーン樹脂 (KE45W, 信越化学) を塗布して反応面積を 8 cm^2 に規定した。試料を 13.6 M 酢酸/2.56 M 過塩素酸混合溶液 (280 K) 中に浸漬し, 28 V の電解研磨を 1 min 行った。対極として純度 4N のアルミニウム板を用い, 電解研磨中は溶液をマグネチックスターラーによりゆるやかに攪拌した。電解研磨ののち, 試料を蒸留水により洗浄し, 乾燥させた。

電解研磨試料を濃ピロリン酸 (100 mL, 74.0–78.0 wt%, 関東化学, $T=268\text{--}313\text{ K}$) 中に浸漬し, PC 制御したワイドレンジ直流電源 (PWR-400H/400M, 菊水電子) を用いて, 電流密度 $i = 5\text{--}50\text{ Am}^{-2}$ の定電流アノード酸化を 60 min まで行った。また, 電圧 $V = 10\text{--}95\text{ V}$ の定電圧アノード酸化を 504 h まで行った。アノード酸化においては, ガラス製の電気化学セル (内径 55 mm, 高さ 150 mm) を用い, 対極として白金板 (99.95 wt%, 厚さ 100 μm , フルヤ金属) をアルミニウム試料に対して平行に設置した。電極間距離は 20 mm とした。アノード酸化中はマグネチックスターラーを用いて電解質を 60 rpm で攪拌した。電解質温度は恒温槽 (UCT-1000, AS ONE) を用いて一定に保持し, アノード酸化時の電流は, デジタルマルチメーター (DMM 4040, Tektronix) を用いて記録した。アノード酸化ののち, 試料を蒸留水により洗浄し, デシケータ内で乾燥させた。

アノード酸化試料のナノ構造は走査型電子顕微鏡 (SEM, JIB-4600F/HKD および JSM-6500F, 日本電子), 透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-2010F, 日本電子) および走査型透過電子顕微鏡 (STEM, Titan Cubed G2 60-300, FEI) を用いて観察した。SEM 観察においては, 白金もしくは炭素の導電層をスパッタコーティング法および真空蒸着法 (Pt: MSP-1S, 真空デバイス, C: JEE-400, 日本電子) により形成した。TEM 観察においては, アノード酸化によって生成した酸化物を機械的に剥離して銅製の TEM グリッド上 (日新 EM) に保持し, 観察を行っ

た．また，試料をエポキシ樹脂（EPON812, TAAB Laboratories Equipment）に埋め込み，ウルトラミクロトーム（PT-X POWER TOME, Boeckler）とダイヤモンドナイフ（NACC 10390SU, Micro Star Technologies）を用いて薄片化することにより縦断面の観察を行った．加えて，試料をエポキシ樹脂によりモリブデン製の単孔グリッドに貼り付けたのち，精密イオン研磨装置（PIPS, Gatan）を用いて，アルゴンイオンにより薄膜化したものを観察した．アノード酸化により生成した酸化物の元素マッピング像はエネルギーフィルタ透過型電子顕微鏡法（EFTEM）および STEM に付属したエネルギー分散型 X 線分析装置（STEM-EDS）により得た．また，酸化物のスポット定量分析は電子エネルギー損失分光法（EELS）を用いて行った．

2.3 結果と考察

2.3.1 アルミニウムのピロリン酸アノード酸化

図 2-1a は 293 K の濃ピロリン酸を用いてアルミニウムを定電流アノード酸化したさいの電圧－時間曲線を示している．電流密度 10 Am^{-2} においては，電圧は初期に直線的に増大したのち，およそ 60 V の定常値を示している．一方，アノード酸化時間が 8 min を超えると，電圧は再びアノード酸化時間とともに増大し，電圧が 100 V 程度になると，大きく振動することがわかる．電流密度が高くなると，初期の電圧増大の傾きが大きくなり，80 V 近傍に到達すると電圧は大きく振動した．図 2-1b はこのような振動領域に到達したアルミニウムの表面 SEM 写真を示しており，アルミニウム表面は素地金属の活性溶解によって生成した不均一な白い腐食生成物によって覆われていた．このような活性溶解を避けるために，以降は定電圧アノード酸化を行った．

図 2-1c は 75 V の定電圧アノード酸化を 24 h 行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している．アルミニウム表面は $1 \mu\text{m}$ 以上の長さを有する無数のナノファイバーによって覆われており，ナノファイバー同士が絡み合ったバンドル構造を形成している様子が観察された．このような，あたかも髪の毛のような表面形状を有する酸化物は，従来報告されている典型的なアノード酸化皮膜のナノ形態であるバリエー型およびポーラス型アノード酸化皮膜とは形状が大

大きく異なる[5,6]. 図 2-1d は図 2-1c の破断面をより高倍率で観察したさいの SEM 写真を示している. 生成した酸化物は a) 薄いバリアー層, b) ハニカム状の酸化物, c) ナノファイバーの 3 層から構成されていることがわかる. ハニカム状酸化物と薄いバリアー層のナノ構造は典型的なポーラス皮膜のナノ構造と類似している. 一方, ハニカム状酸化物は極めて薄い六角形状の酸化物から構成されており, ポーラス構造というよりも薄い酸化物のネットワーク構造とも言うべき形状を持っている. ハニカム状酸化物の上部にあるナノファイバーを詳細に観察すると, 図中黄色い矢印により示したように, 六角形ハニカム構造の各頂点からナノファイバーが生成していることがわかる. このようなナノファイバーの成長挙動を検討するために, 様々な条件下で生成した酸化物のナノ形状を SEM および TEM を用いて詳細に観察した.

図 2-2a は 75 V のピロリン酸アノード酸化を 10 min 行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真およびその破断面の高倍率像を示している. 10 min のアノード酸化によって薄いバリアー層およびハニカム状酸化物が生成しており, ハニカム状酸化物の各頂点からは, 直径 10 nm 程度のアルミナナノファイバーが生成している様子が観察された. 図 2-2b はアノード酸化時間を 30 min に増大した試料の表面 SEM 写真およびその破断面の高倍率像を示している. アノード酸化時間の増大とともにナノファイバーは長く成長している. 成長したナノファイバーは自重によって折れ曲がり, 試料表面の一部に横たわるような形状を示している. ハニカム状酸化物と薄いバリアー層からなる底部の構造は, アノード酸化時間が増大しても変化が見受けられなかった. これらの SEM による観察から, アノード酸化時間の増大とともにナノファイバーは成長するものの, 底部のバリアー層およびハニカム構造は変化しないことがわかった.

図 2-2c は 75 V のピロリン酸アノード酸化を 120 min 行ったアルミニウムの表面 SEM 写真および TEM 写真を示している. アノード酸化時間の増大とともにアルミナナノファイバーはさらに成長し, マイクロメートルスケールの長さを持つアルミナナノファイバーがハニカム構造上部に形成された. これらのナノファイバーを機械的に剥離し, TEM により観察すると, ナノファイバーの直径は 6.9–9.1 nm であった. また, アルミナナノファイバーの電子線回折像は同心円状のハローパターンを示しており, 生成したアルミナナノファイバーは非晶

質であった．図 2-2d はバリヤー層およびハニカム状酸化物からなる底部の構造と，上部に生成したアルミナナノファイバーそれぞれの EELS スペクトルを示している．図 2-2d 左に示した底部の酸化物には，電解質アニオン由来のリンが含まれていることが明らかである．一方，生成したアルミナナノファイバーには電解質由来のリンが含まれていないことがわかった．ピロリン酸アノード酸化によってアルミニウム表面に生成するアルミナナノファイバーの詳細な成長挙動を検討するために，電圧・アノード酸化時間・電解質温度を種々変化させてアルミニウムのピロリン酸アノード酸化を行った．

2.3.2 アノード酸化時間が酸化物のナノ形状におよぼす影響

図 2-3 はアルミニウムを 293 K のピロリン酸中に浸漬し，10–90 V の定電圧アノード酸化を行ったさいの電流–時間曲線を示している．10 V の定電圧アノード酸化により，電流密度は電圧の印加直後に急激に上昇および減少したのちに 6 Am^{-2} 程度の値を示した．その後，電流密度は 5–10 min にかけて若干の起伏を伴いながら徐々に減少した．アノード酸化初期に測定される電流密度は電圧とともに増大した．電流密度のピーク位置は，電圧の増大とともに短時間側へシフトした．アノード酸化時間が長くなると，電流密度は電圧によらずおよそ $2\text{--}3 \text{ Am}^{-2}$ 程度の値を示した．このような電流–時間曲線や，電圧の増減に伴うピーク位置の移動は，ポーラス皮膜が形成されるさいに見受けられる典型的な挙動と類似している[1]．90 V の定電圧アノード酸化を行うと，電流密度は 2500 Am^{-2} 以上の値に急上昇し，アルミニウム素地金属の活性溶解が生じたため，均一なアノード酸化皮膜の生成は困難であった．ピロリン酸温度が 273–313 K の範囲においては，95 V 以上の電圧を印加すると，アルミニウム素地金属の活性溶解が生じた．すなわち，濃ピロリン酸を用いたアルミニウムの定電圧アノード酸化において，高電圧の印加はアノード酸化皮膜の形成に適していないことがわかった．種々のアノード酸化条件下における表面ナノ構造の変化を，SEM を用いて詳細に観察した結果を次に示す．

図 2-4 は電解研磨したアルミニウム試料および 50 V, 293 K のピロリン酸アノード酸化を 30 min まで行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している．

図 2-4a に示した電解研磨表面上においては、およそ 90 nm 間隔の周期的な縞状模様が観察された。この縞状模様はアルミニウムの電解研磨によって生成する典型的な構造である[8]。アルミニウムを過塩素酸／酢酸混合溶液により電解研磨すると、微量の塩化物イオンを含む厚さ数 nm の極めて薄い自然酸化皮膜が生成する[9]。図 2-4b は 30 s のアノード酸化を行った試料の表面 SEM 写真およびその破断面の高倍率像を示しており、電解研磨試料表面と類似した縞状模様が観察された。この試料の破断面を観察すると、厚さ数 10 nm の薄いバリアー型アノード酸化皮膜がアルミニウム表面上に生成していることがわかった。

アノード酸化時間が 2 min になると（図 2-4c）、縞状構造が唐草模様状に変化している。これは生成したバリアー型酸化皮膜表面に細孔が生成し始めた形状に対応している。さらなるアノード酸化を行うと、図 2-4d に示したように薄い酸化物によって構成されたハニカム状酸化物がアルミニウム表面上に生成した。このハニカム状酸化物の破断面を高倍率で観察すると、ハニカム状酸化物は底部の薄いバリアー層と上部のハニカム層の二層構造であった。このような構造は典型的なポーラス皮膜のナノ構造と類似している。しかし、他の酸性水溶液を用いてアノード酸化したさいに生成するポーラス皮膜のナノ細孔と比較して、ハニカム状酸化物の細孔は極めて大きい[6]。従って、アノード酸化により生成した酸化物の化学溶解が活発に生じていることが予想される。

アノード酸化時間が 10 min になると（図 2-4e）、ポーラス型アノード酸化皮膜とは明確に異なるファイバー状の酸化物がアルミニウム表面上に生成し始めている様子が観察された。生成したハニカム状酸化物のセル壁面が電解質中に化学溶解するのに対して、ハニカム構造の各頂点部に生成した酸化物は化学溶解せず、溶け残った酸化物がナノファイバー状の酸化物を生成している。また、図 2-4d および 2-4e の破断面 SEM 像を比較すると明らかなように、底部のバリアー層の厚さはアノード酸化時間が増大しても変化しない。図 2-4f は 12 min のピロリン酸アノード酸化を行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真および破断面の高倍率像を示しており、アルミナナノファイバーの長さは数 100 nm に成長した。成長したアルミナナノファイバーは自重によって折れ曲がり、周囲のナノファイバー同士が絡み合ったバンドル構造を形成した。このような無数のナノファイバーが絡み合うバンドル構造は、アノード酸化試料の洗浄に用いた蒸留水

が蒸発するさいの表面張力，およびナノファイバー同士のファンデルワールス力による物理吸着によって生成する[10,11]．アノード酸化時間が 30 min になると（図 2-4g），アルミナナノファイバーはさらに成長し，バンドル構造が大きくなった．SEM による観察結果からアルミナナノファイバーの生成密度を算出すると，1 m²あたり 1.6×10¹⁴本であった．

図 2-5 は 50 V，293 K のピロリン酸アノード酸化を長時間行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している．60 min のアノード酸化を行った試料では（図 2-5a），ピロリン酸アノード酸化により生成した長いアルミナナノファイバーが，アルミニウム表面に大きなバンドル構造を形成している様子が観察された．一方，図 2-5b に示した 360 min のピロリン酸アノード酸化を施したアルミニウム表面では，アルミナナノファイバーは化学溶解によって細くなり，一部のナノファイバーはハニカム構造の各頂点から消失した．図 2-3 で示したように，電流密度はアノード酸化時間とともにゆるやかに減少している．酸化物の成長速度は時間とともに減少しているのに対し，生成した酸化物は常にピロリン酸中に化学溶解し続けているため，アルミナナノファイバーが細くなるものと推測される．このことから，アノード酸化時間を制御することにより，生成するアルミナナノファイバーの直径を制御できるものと予想される．ピロリン酸アノード酸化によりアルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形態は，ピロリン酸濃度に強く依存しており，50 vol%の水により希釈したピロリン酸を用いてアルミニウムをアノード酸化したさいには，ポーラス型アノード酸化皮膜が生成し，短時間のアノード酸化ではアルミナナノファイバーは観察されなかった．

図 2-3 に示したように，アノード酸化電圧の増大とともに電流密度のピークは短時間側へシフトした．アルミニウムの定電圧アノード酸化においては，電流密度のピークは細孔の形成と成長に対応しており，電圧の増大とともに細孔の形成が短時間で誘起される．ピロリン酸アノード酸化初期における酸化物の成長挙動は，典型的なポーラス皮膜の成長挙動と同様であるため，アノード酸化電圧の増大とともに電流密度のピークが短時間側で測定されたものと考えられる．以上より，アルミニウムを濃ピロリン酸中に浸漬して定電圧アノード酸化を行うことにより，バリアー型アノード酸化皮膜およびハニカム状酸化物の形成を経たのちに，アルミナナノファイバーが生成することを明らかとした．

2.3.3 アノード酸化電圧がアルミナナノファイバーの生成密度におよぼす影響

図 2-6 は 293 K のピロリン酸を用いて $V=10\text{--}75\text{ V}$ の定電圧アノード酸化を 60 min 行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している。75 V のアノード酸化を行うと (図 2-6a), 50 V の場合と同様にアルミナナノファイバーが底部のハニカム構造の各頂点部から生成している様子が観察された。アルミナナノファイバーの生成密度は 1 m^2 あたり 1.1×10^{14} 本であり, 50 V で生成したナノファイバーよりも低い値を示した。アノード酸化電圧を 25 V へ低下すると (図 2-6b), 酸化物底部のハニカム構造の平均直径は減少した。ハニカム構造の平均直径が減少することにより, ハニカム構造の各頂点部から生成するアルミナナノファイバーの生成密度は増大し, 25 V の定電圧アノード酸化における生成密度は, 1 m^2 あたり 2.7×10^{14} 本であった。これらの実験結果から, アルミナナノファイバーの生成密度は, ピロリン酸アノード酸化のアノード酸化電圧により容易に制御できることがわかった。10 V の電圧印加では (図 2-6c), 生成するハニカム構造の各頂点間の距離が極めて近いため, 不規則な形状を持つアルミナナノファイバーがアルミニウム表面に無数に生成した。

ナノファイバーは底部のハニカム構造の各頂点から成長するため, ナノファイバーの生成密度は, 底部のハニカム構造の形状に依存する。一般的に定電圧アノード酸化によって生成するポーラス型アノード酸化皮膜のセル直径は, 印可電圧に比例することが知られている。ピロリン酸を用いた定電圧アノード酸化においても図 2-6 に示したように, 同様の関係が成り立っており, ハニカム状酸化物の各頂点から生成するアルミナナノファイバーの生成密度は電圧の低下とともに増大した。

2.3.4 ピロリン酸温度がナノファイバーの形状におよぼす影響

アノード酸化により生成した酸化物の化学溶解速度は, 電解質温度に強く影響を受けるものと予想される。図 2-7 はピロリン酸温度を 273–313 K とし, 50 V の定電圧アノード酸化を 60 min 行ったさいの電流–時間曲線を示している。電解質温度が低い 273 K のアノード酸化においては, 電流値はアノード酸化初期に急激に増大したのちに減少し, 0.5 A m^{-2} の低い値を示している。初期の過渡期

を経たのちの定常領域における電流密度は、電解質温度の増大とともに大きくなる。同じ電圧を印加したアルミニウムのピロリン酸アノード酸化でも定常領域における電流密度が異なるため、酸化物の成長速度や生成形態が電解質の温度によって異なることが予想される。電解質温度の増大とともに電流密度のピーク位置が短時間側へとシフトしている。このような電解質温度の増大によるピーク位置の移動は、高い温度でアノード酸化を行った時ほど酸化物の成長と溶解が活発に生じるためである。

図 2-8 は図 2-7 に示した各温度で 50 V のピロリン酸アノード酸化を 60 min 行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している。273 K のピロリン酸アノード酸化を施したアルミニウム表面においては（図 2-8a），図 2-4c,d に見られたような縞状／ハニカム状構造が観察された。電解質温度 273 K の条件ではピロリン酸アノード酸化によって生じた電流密度が極めて小さかったため、酸化物は成長せず、アルミナナノファイバーは観察されなかった。電解質温度を 283 K とすると（図 2-8b），アルミニウム表面にはアルミナナノファイバーが生成し、それらが絡み合ったバンドル構造が観察された。生成したナノファイバーの底部には明瞭なハニカム構造が観察された。アルミナナノファイバーの長さは、293 K、60 min の条件で作製したナノファイバーと比較して短かった。これは、図 2-7 に示した電流密度から明らかなように、酸化物の成長速度が 293 K の場合と比較して遅いためである。電解質温度を 303 K へ増大すると（図 2-8c），長さおよび直径が不均一なアルミナナノファイバーがアルミニウム表面に生成している。このような構造は図 2-6b に示した長時間のアノード酸化によってアルミニウム表面に生成した酸化物のナノ構造と類似しており、高い温度でアノード酸化を行ったことによって、酸化物の化学溶解が促進されたためと推測される。さらに電解質温度を増大させて 313 K とすると、図 2-8d に示したように酸化物は電解質中に溶解し、生成した酸化物形状は極めて不規則であった。高温のピロリン酸アノード酸化は、生成した酸化物の活発な化学溶解を引き起こすため、長いアルミナナノファイバーの形成手法としては不適切であることがわかった。

図 2-8a に示したとおり、273 K の低温電解質を用いて 60 min のアノード酸化を行ってもアルミナナノファイバーは生成しなかったが、観察された縞状／ハニカム状構造は、図 2-4d に示した 293 K、4 min のアノード酸化によって得られ

た酸化物のナノ構造に極めて類似していた。従って、アノード酸化時間を増大することにより酸化物をさらに成長させれば、低温のピロリン酸を用いたアノード酸化においてもアルミナナノファイバーが生成するものと予想される。図 2-9 は 273 K のピロリン酸中にアルミニウム試料を浸漬し、50 V の定電圧アノード酸化を 72 h 行ったさいの電流-時間曲線を示している。電流密度は若干の振動を伴いつつ、およそ 0.4 A m^{-2} の定常的な値を示した。電流密度が定常的な値を示していることから、酸化物の定常的な成長が期待される。図 2-10 は、273 K のピロリン酸を用いた 50 V の定電圧アノード酸化を a) 6 h, b) 24 h, c) 72 h, d) 504 h 施したアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している。アノード酸化時間が 1 h から 6 h に増大すると (図 2-10a), アルミニウム表面に無数のアルミナナノファイバーが生成した。アノード酸化時間を 24 h および 72 h に増大すると (図 2-10b, c), アルミナナノファイバーの長さはアノード酸化時間の増大とともに長くなり、数 μm オーダーの長さを有するアルミナナノファイバー同士が絡み合ったバンドル構造が生成した。SEM を用いた高倍率観察によりナノファイバーを詳細に観察すると、生成したアルミナナノファイバーは直径およそ 11 nm であった。しかし、SEM 観察のためにスパッタ法により作製した薄い白金導電層が酸化物表面に形成されているため、実際のアルミナナノファイバー直径は 11 nm より小さいものと予想される。図 2-10d はアノード酸化時間をさらに増大し、504 h としたアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示しており、アルミニウム表面は生成したアルミナナノファイバーによって完全に覆われている様子が観察された。このときの生成したアルミナナノファイバーの長さは少なくとも 5 μm 以上であった。低温電解質を用いて酸化物の化学溶解を抑制しながら長時間のアノード酸化を行うことにより、高アスペクト比アルミナナノファイバー形成表面が作製できた。このような高アスペクト比アルミナナノファイバーは莫大な比表面積を有しているため、触媒担体や濡れ性制御への応用が期待できる。

図 2-8d に示したように、313 K の高温電解質を用いたアノード酸化を 60 min 行くと、生成した酸化物が化学溶解するためアルミナナノファイバーを作製することは困難であった。しかし、アノード酸化時間を短時間とすることにより生成した酸化物が化学溶解する前に引き上げることができれば、アルミニウム表面にアルミナナノファイバーが形成できるものと予想される。図 2-11 は 313 K

のピロリン酸を用いて、50 V の定電圧アノード酸化を 10 min 行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している。アルミナナノファイバーの長さや直径は酸化物の化学溶解によって不均一であるものの、アルミニウム表面にはアルミナナノファイバーが生成した。このように、高温電解質を用いた短時間のアノード酸化では、不規則な形状を有したアルミナナノファイバーが高速生成することがわかった。

これまでの研究結果をまとめると、ピロリン酸アノード酸化によってアルミニウム表面上に生成するアルミナナノファイバーは、バリヤー型酸化物、ハニカム状酸化物の形成を経たのちにファイバー状酸化物に成長する。生成するアルミナナノファイバーのナノ構造はアノード酸化電圧・温度・時間といったアノード酸化条件によって制御できる。すなわち、“アルミナナノファイバーによって被覆されたアルミニウム表面”という新規な構造を有する表面を、アルミニウムのピロリン酸アノード酸化により作製できることを明らかにした。

2.3.5 アルミナナノファイバーの成長メカニズム

図 2-12 上部左はアノード酸化試料をエポキシ樹脂に埋め込み、ウルトラミクロトームを用いて薄片化した縦断面試料の TEM 像、上部右は EFTEM 法により作製したアルミニウム、酸素、リンの元素マッピング像、下部は EELS スペクトルを示している。TEM 観察の試料として図 2-4g に示した 293 K、50 V の定電圧ピロリン酸アノード酸化を 30 min 行ったものを用いた。TEM 像および電子線回折像から、試料の底部は結晶性のアルミニウム素地であり、上部の酸化物は非晶質であることがわかった。TEM 像および電子線回折像より、およそ 12–16 nm 程度の幅を有する非晶質のアルミナナノファイバーが底部のハニカム状酸化物の上部に生成していることがわかる。図中の黄色い矢印で示した、生成したアルミナナノファイバーのアルミニウム、酸素およびリンの元素マッピング像を比較すると、生成したアルミナナノファイバーはリンを含まない純粋なアルミニウムの酸化物であることがわかる。一方、底部のハニカム状酸化物は、電解質由来のリンを含んでいることがわかった。図の下部に示した EELS スペクトルも底部のハニカム構造においては電解質由来のリンのピークが検出されるのに対し、

生成したアルミナナノファイバーはリンのピークが検出されなかった。

図 2-13a-d は走査型透過電子顕微鏡による広角環状散乱暗視野像 (HAADF 像) および STEM-EDS により測定したアルミニウム、酸素、リンの元素マッピング像を示している。TEM 観察においては、293 K、50 V の定電圧ピロリン酸アノード酸化を 10 min 行ったアルミニウムを、PIPS により薄膜化した試料を用いた。HAADF 像より、酸化物底部のハニカム構造が明瞭に観察され、各頂点からアルミナナノファイバーが生成している様子が観察される。図 2-13d に示したリンの元素マッピング像より、底部のハニカム状酸化物は電解質アニオンの取り込みによって、リンを含んでいることがわかる。しかし、黄色い矢印で示したハニカム構造の各頂点部においては、図 2-13b,c に示したアルミニウムおよび酸素の分布とは対照的にリンがほとんど含まれていない。アノード酸化皮膜への電解質アニオンの取り込みは、アノード酸化に用いた電解質化学種の種類や濃度、アノード酸化電圧に依存する[12,13]。アノード酸化に同じ電解質を用いた場合、電解質アニオンの取り込み量および侵入深さは電解質濃度およびアノード酸化電圧とともに増大するが、ハニカム構造の各頂点部は、細孔中心部から最も遠いため、特異的にアニオンが取り込まれなかったものと考えられる。濃ピロリン酸アノード酸化によって生成した酸化物中には、非常に高濃度のピロリン酸アニオンが含まれ、ピロリン酸アニオンを含むアルミナはアニオンを含まないアルミナに比べて著しく化学溶解速度が速いものと予想される。このように、電解質アニオンの有無により化学溶解速度に大きな差が生じるため、ハニカム構造の各頂点部に生成した純粋なアルミナが溶け残るものと考えられる。ピロリン酸アノード酸化により生成したアルミナナノファイバー底部には、厚さ数 100 nm 程度の薄いハニカム状酸化物層が生成する。一方、高濃度のリン酸を用いてアルミニウムをアノード酸化すると、数 μm 程度の厚さを有するポーラス層の上にファイバー状の酸化物が生成することが報告されている[14]。これらのピロリン酸およびリン酸を用いて作製したアノード酸化皮膜は酸化物のナノ形状が異なるため、アノード酸化によって酸化物中に取り込まれた電解質アニオンの分布もまた異なるものと予想される。従って、酸化物中への電解質アニオンの取り込みは、電解質濃度およびアノード酸化電圧に加えて、電解質アニオンの分子構造にも強く影響を受けるものと考えられる。

図 2-14 は、これまでの研究結果から予想されるアルミナナノファイバーの成長挙動の模式図を示している。アルミニウムをピロリン酸中に浸漬し定電圧アノード酸化することにより、アノード酸化初期にアルミニウム表面上には薄くて緻密なバリアー型アノード酸化物が生成する。その後、生成したバリアー型酸化物の一部が化学溶解することにより、酸化物表面に細孔が生成する。このような酸化物中への細孔の形成はポーラス皮膜の成長挙動と類似しているが、ピロリン酸アノード酸化においては酸化物セル壁面の化学溶解がすみやかに進行するため、薄い酸化物壁がネットワーク状に連なったハニカム状酸化物が生成する。ピロリン酸アノード酸化により生成したハニカム状酸化物は非晶質であり、電解質アニオンが取り込まれる。しかし、図 2-14 のハニカム状酸化物の模式図に示したように、ハニカム状酸化物に取り込まれた電解質アニオンは不均一に分布しており、ハニカム構造の各頂点部に生成した酸化物は電解質アニオンを含まない。さらなるアノード酸化により酸化物が素地金属側へ生成・成長するとともに、酸化物セル壁面の化学溶解が進行する。ハニカム構造各頂点部のアニオンを含まないアルミナは、酸化物セル壁面に生成したアニオンを含むアルミナと比較して化学溶解速度が遅いため[12,15]、生成した酸化物の一部が溶け残ることで、アルミナナノファイバーがアルミニウム表面に生成する。低温のピロリン酸アノード酸化では、生成した酸化物の化学溶解が抑制されるため、高いアスペクト比を有するアルミナナノファイバーを作製できる。一方、高温条件で長時間のアノード酸化を行うと、生成した酸化物が徐々に化学溶解するため、アルミナナノファイバーは細くなる。

2.4 結論

本章においては、ピロリン酸を用いたアルミニウムの定電流および定電圧アノード酸化によってアルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形状と生成メカニズムについて検討し、以下の知見を得た。

1. アルミニウムのピロリン酸アノード酸化によってバリアー型酸化物およびハニカム状酸化物の形成を経て、アルミニウム表面上にシングルナノメータ

ーサイズのアルミナナノファイバーが 1 m^2 あたり 10^{14} 本のオーダーで生成する。

2. 生成するアルミナナノファイバーの長さおよび生成密度は、アノード酸化時間およびアノード酸化電圧により制御できる。
3. 電解質温度を 273 K に低下し、アルミナナノファイバーの化学溶解を抑制しながら長時間のピロリン酸アノード酸化を行うことにより、アスペクト比 500 以上の長いアルミナナノファイバーがアルミニウム表面に生成する。
4. アルミナナノファイバーは電解質アニオンを含まない純粋な非晶質のアルミナからなる。純粋なアルミナは電解質アニオンを含むアルミナと比較して化学溶解速度が遅いため、ファイバー状に溶け残り、アルミナナノファイバーが生成するものと予想される。

参考文献

- [1] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Gode, *Nature*, **272** (1978) 433.
- [2] G. E. Thompson, G. C. Wood, *Nature*, **290** (1981) 230.
- [3] R. C. Furneaux, W. C. Rigby, A. P. Davidson, *Nature*, **337** (1989) 147.
- [4] J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **317** (1970) 511.
- [5] G. E. Thompson, *Thin Solid Films*, **297** (1997) 192.
- [6] W. Lee, S. J. Park, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 7487.
- [7] 化学事典, 第2版, 吉村壽次編, 森北出版, p1025
- [8] V.V. Konovalov, G. Zangari, R.M. Metzger, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 1949.
- [9] 高橋英明, 永山政一, *金属表面技術*, **36** (1985) 96.
- [10] J.-G. Fan, Y.-P. Zhao, *Nanotechnology*, **19** (2008) 155707.
- [11] J. J. Hill, K. Haller, B. Gelfand, K. J. Ziegler, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 1992.
- [12] T. Yanagishita, H. Masuda, *Electrochim. Acta*, **184** (2015) 80.
- [13] S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki, *Applied Surface Science*, **403** (2017) 652.
- [14] M. Altomare, O. Pfoch, A. Tighineanu, R. Kirchgeorg, K. Lee, E. Selli, P. Schmuki, *J. Am.*

Chem. Soc., **137** (2015) 5646.

[15] H. Han, S.-J. Park, J. S. Jang, H. Ryu, K. J. Kim, S. Baik, W. Lee, *ACS Appl. Mater. Interface*, **5** (2013) 3441.

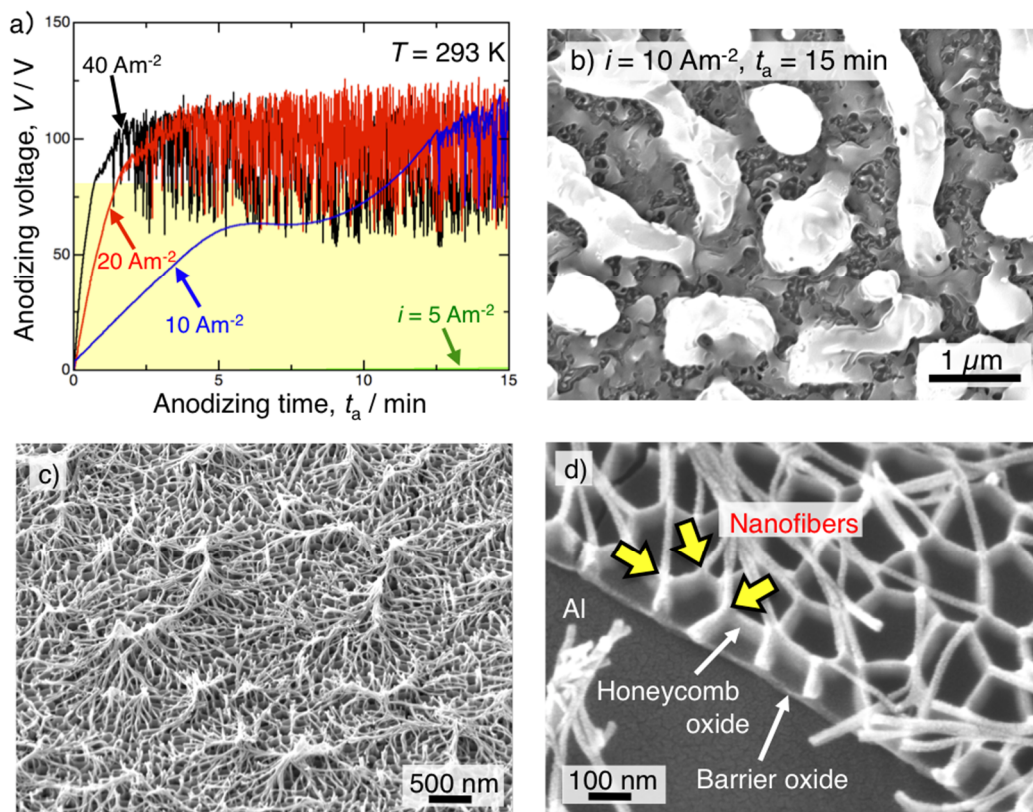


Fig. 2-1 a) Changes in anodizing voltage over time in a concentrated pyrophosphoric acid solution (293 K) at constant current densities of 5–40 A m^{-2} for 15 min. b) An SEM image of the surface of an aluminum specimen after constant current anodizing at $i = 10 \text{ A m}^{-2}$ in pyrophosphoric acid solution (293 K) for 15 min. c) Low- and d) high-magnification SEM images of the surface of a specimen anodized at 75 V for 24 h.

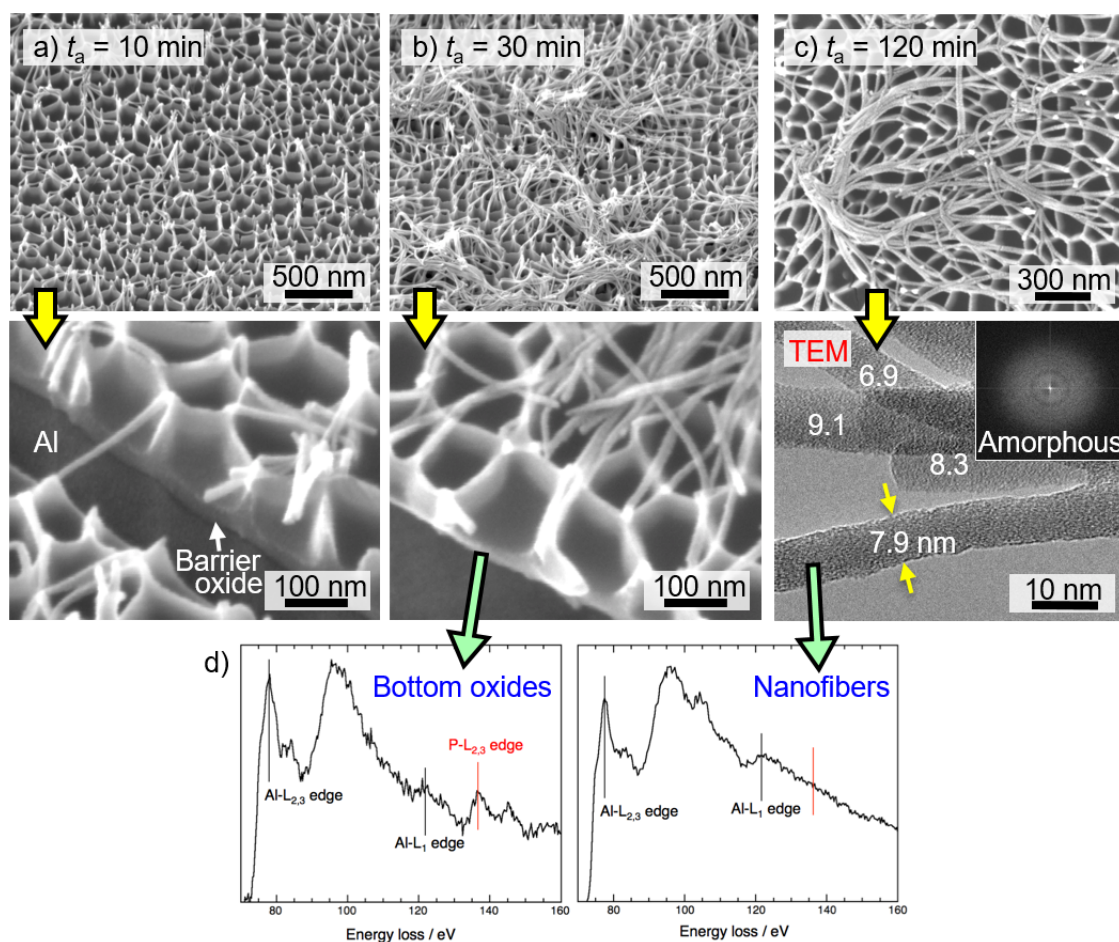


Fig. 2-2 a), b), and c) SEM images of an aluminum specimen anodized in pyrophosphoric acid solution (293 K) at a constant voltage of 75 V for 10 min, 30 min, and 120 min. The bottom rows of a) and b) show high-magnification SEM images, and c) shows a high-resolution TEM image and its diffraction pattern. d) EELS spectra of nanofibers and barrier/honeycomb oxide layers.

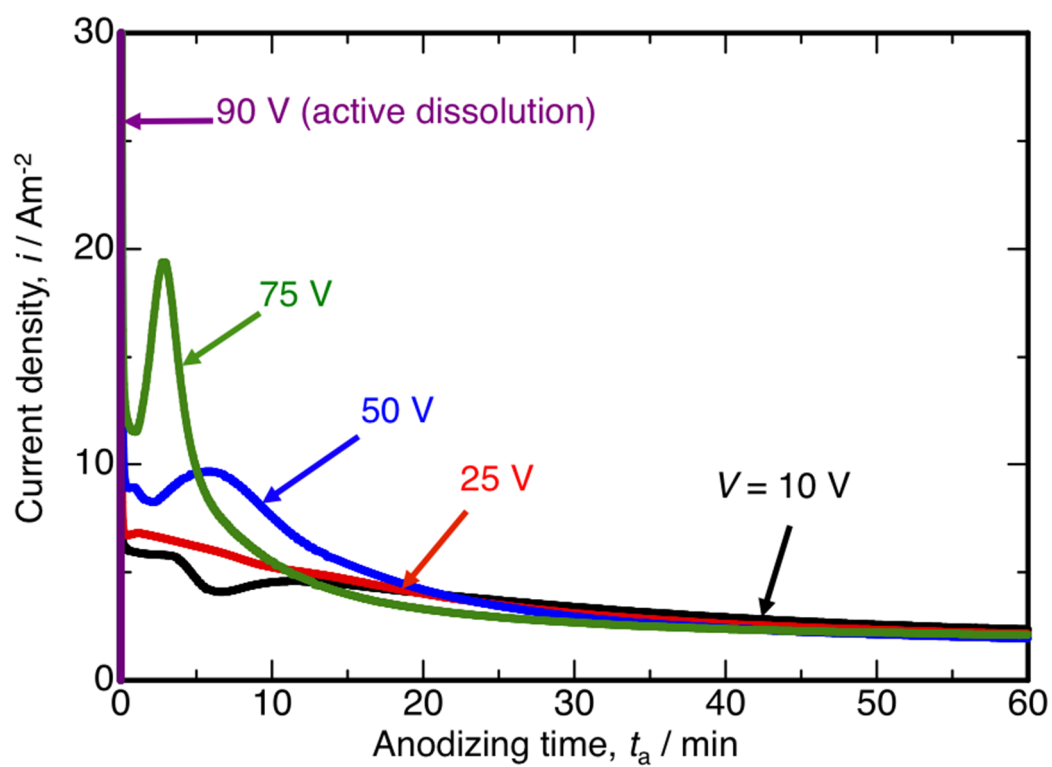


Fig. 2-3 Changes in the current density, i , as a function of anodizing time, t_a , during anodizing in concentrated pyrophosphoric acid at 293 K and constant voltages ranging from 10 to 90 V.

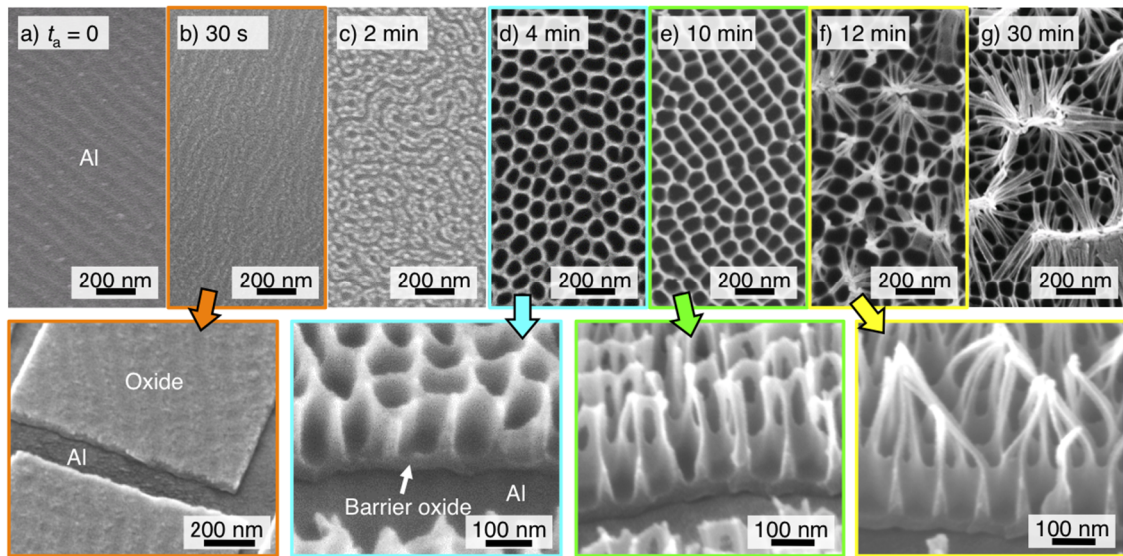


Fig. 2-4 SEM images of the aluminum specimens anodized in pyrophosphoric acid at 293 K and a constant voltage of 50 V for a) 0 through g) 30 min. The bottom rows show high magnification SEM images of the fracture surface for 30 s, 4 min, 10 min, and 12 min.

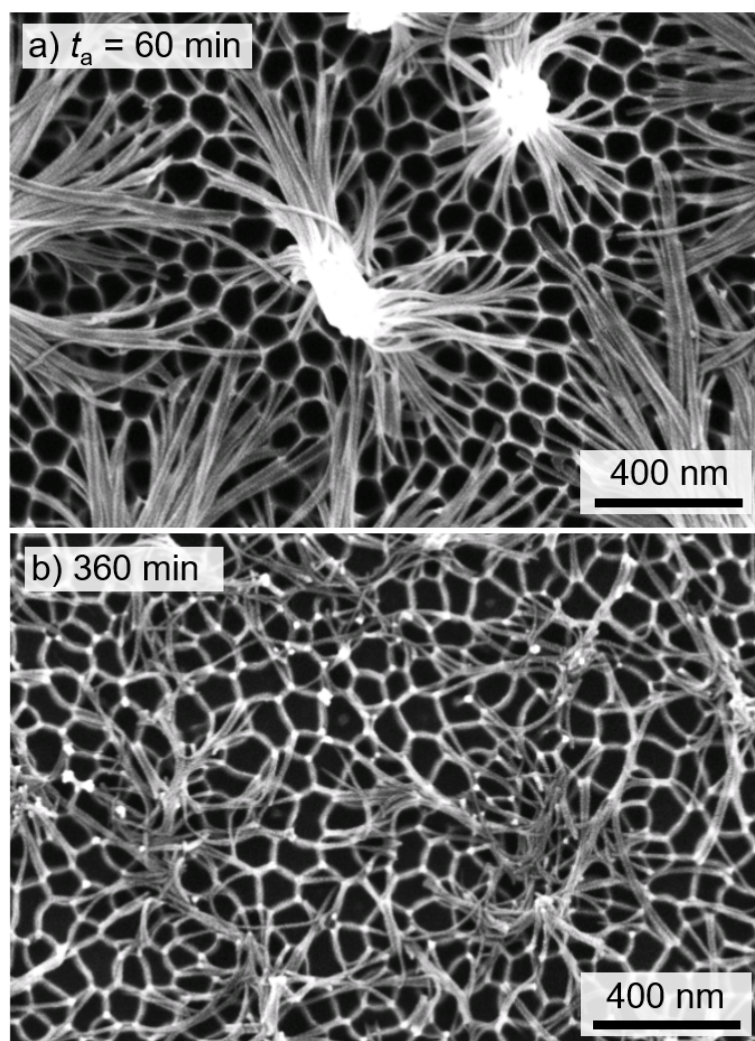


Fig. 2-5 SEM images of the aluminum specimens anodized in pyrophosphoric acid at 293 K and a constant voltage of 50 V for a) 60 min and b) 360 min.

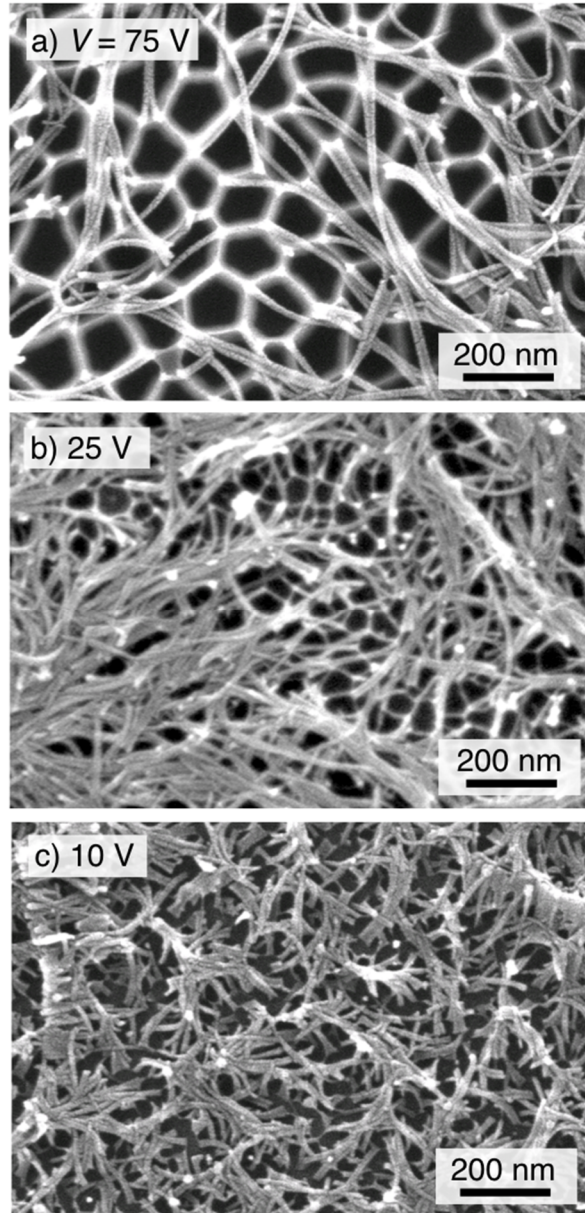


Fig. 2-6 SEM images of the aluminum specimens anodized in pyrophosphoric acid at 293 K and different constant voltages of a) 75 V, b) 25 V, and c) 10 V for 60 min.

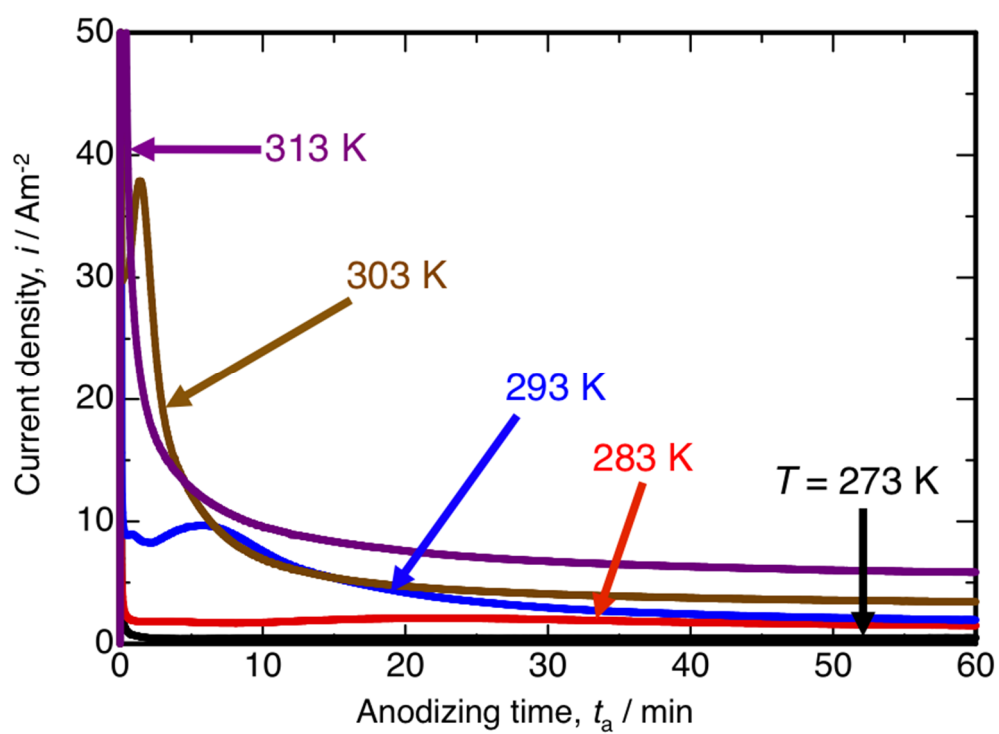


Fig. 2-7 Changes in the current density, i , as a function of anodizing time, t_a , during anodizing in pyrophosphoric acid at 273–313 K and a constant voltage of 50 V.

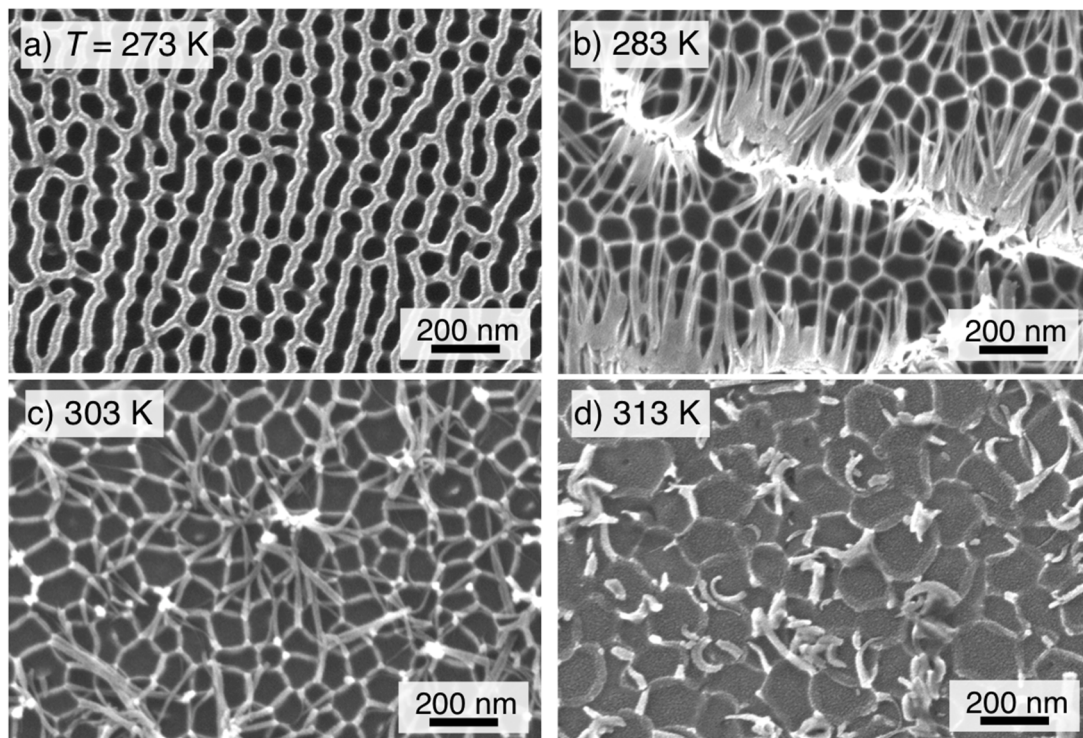


Fig. 2-8 SEM images of the aluminum specimens anodized in pyrophosphoric acid at a) 273 K, b) 283 K, c) 303 K, and d) 313 K and a constant voltage of 50 V for 60 min.

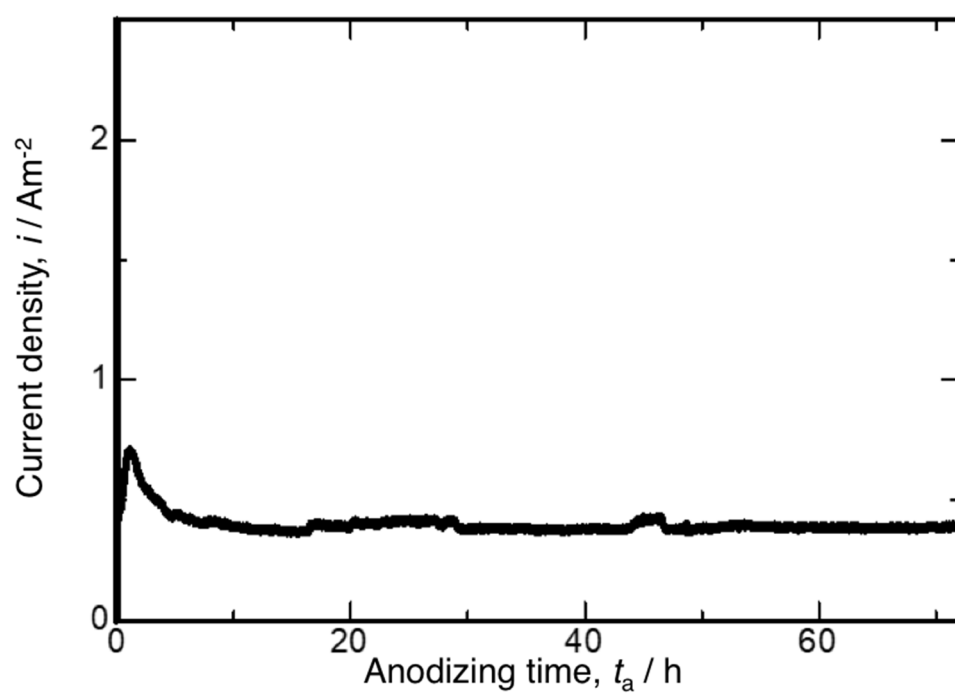


Fig. 2-9 Change in the current density, i , as a function of anodizing time, t_a , during anodizing in pyrophosphoric acid at 273 K and 50 V for long-term of 72 h.

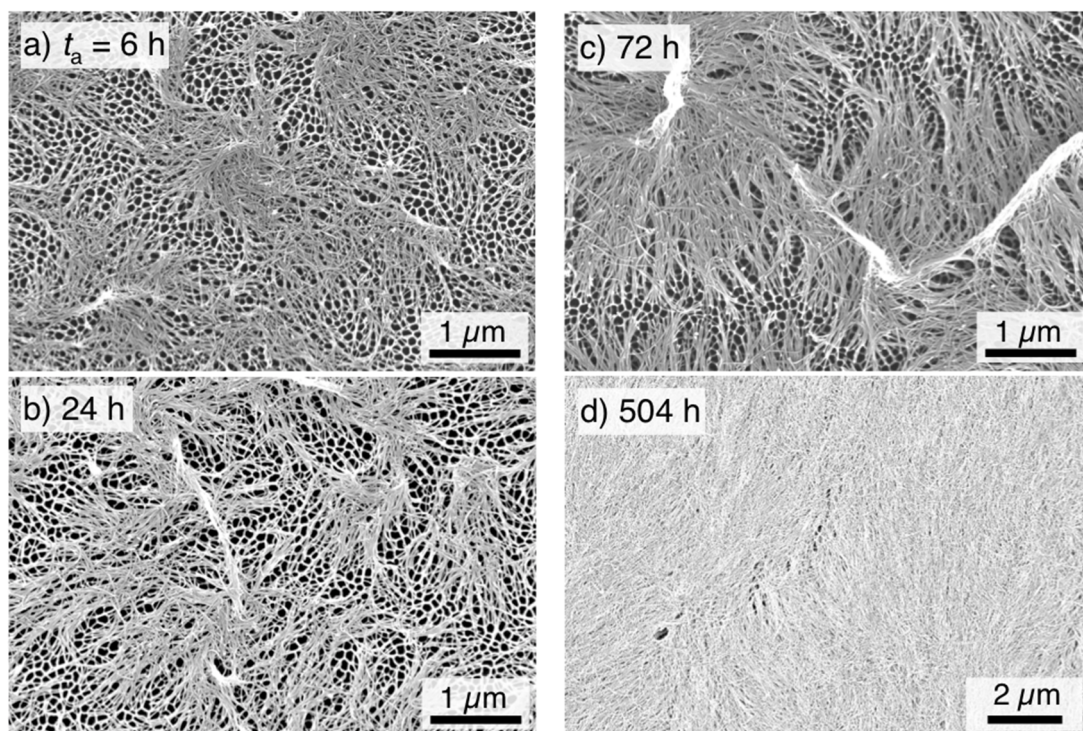


Fig. 2-10 SEM images of the anodic alumina nanofibers formed via long-term pyrophosphoric acid anodizing at 273 K and a constant voltage of 50 V for a) 6 h, b) 24 h, c) 72 h and d) 504 h.

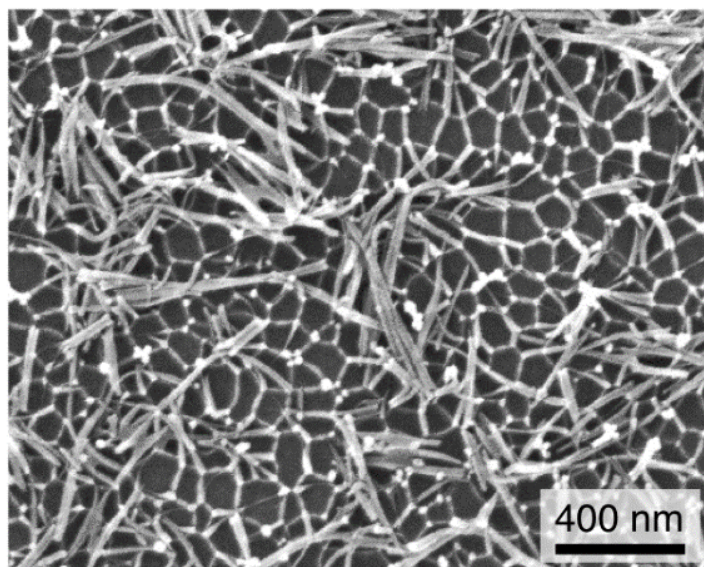


Fig. 2-11 An SEM image of the anodic alumina nanofibers formed via short-term pyrophosphoric acid anodizing at 313 K and a constant voltage of 50 V for 10 min.

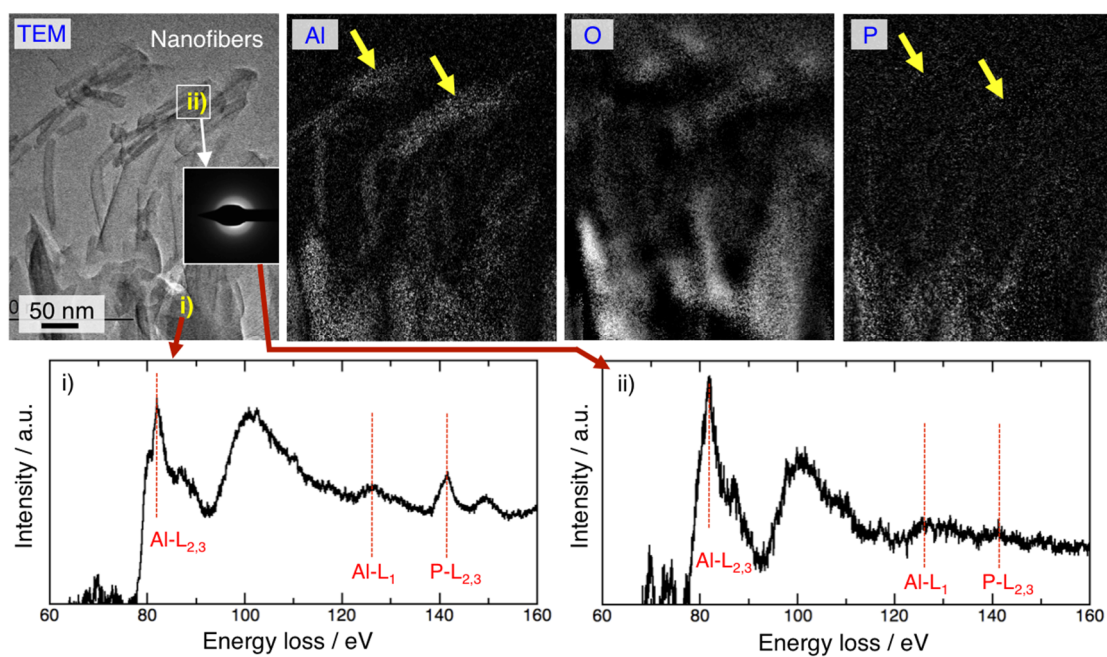


Fig. 2-12 TEM image, diffraction pattern, corresponding EFTEM elemental distribution mapping images, and EELS spectra of the aluminum specimen anodized in pyrophosphoric acid at 293 K and a constant voltage of 50 V for 30 min.

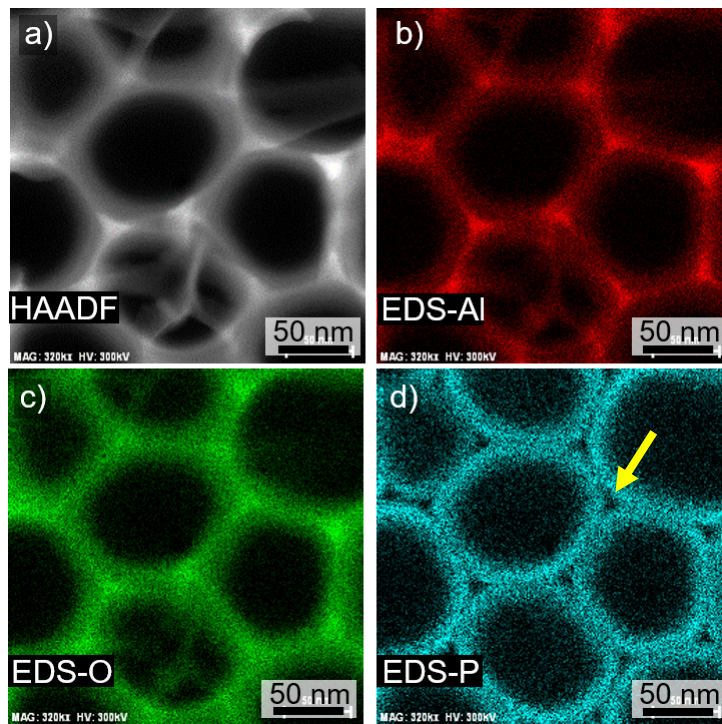


Fig. 2-13 a)-d) HAADF-STEM and elemental distribution mapping images of aluminum, oxygen and phosphorus in the anodic oxide formed via pyrophosphoric acid anodizing.

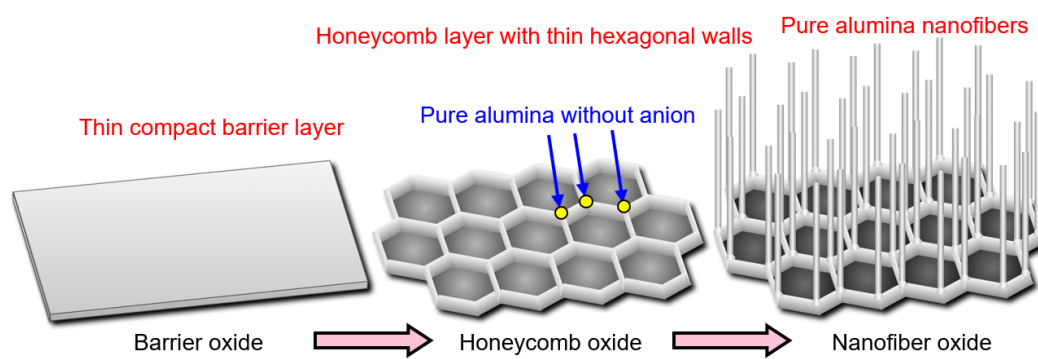


Fig. 2-14 Schematic models of anodic barrier oxide, anodic honeycomb oxide, and anodic nanofiber oxide.

第3章

アルミニウムディンプルアレイを用いたナノ構造の制御

3.1 緒言

アルミニウムのアノード酸化においては、局所的な電流集中による「焼け」が生じないような最大の電圧を印加し、高い電流密度でアノード酸化することにより、高い規則性を持ったポーラス皮膜が生成することが知られている[1-6]. アノード酸化によってアルミニウム表面に生成するポーラス皮膜のセルの間隔は、アノード酸化条件を適切なものとするにより、数 10 から数 100 nm のサイズに制御できる[7-9]. しかし、アルミニウムのピロリン酸アノード酸化において 100 V を超える高電圧を印加すると、前述のようにアルミニウム素地金属が活性溶解するため、均一なアノード酸化皮膜の形成は困難であった. 従って、高電圧の印加のみによって規則配列したアルミナナノファイバーを作製することは困難である. アルミニウムのピロリン酸アノード酸化により生成する酸化物の規則性を制御できれば、表面構造に基づく機能性の発現が期待できる.

従来の研究においては、アルミニウム表面上にあらかじめ適切な凹凸構造を形成したのちアノード酸化を施すことにより、細孔の生成が凹部から誘起され、規則的な構造を持つ酸化物がアルミニウム表面に形成できることが報告されている[4,10,11]. アルミニウム表面への凹凸構造形成は、ポーラス皮膜の形成と酸化物の選択的化学溶解により実現できる. ポーラス皮膜の成長界面は、酸化物底部のバリアー層形状を反映した半球状であり、酸化物のみを選択的に化学溶解することによってアルミニウム表面上にポーラス皮膜の成長界面に沿ったディンプル形状が生成する. このように作製したディンプルアレイ形成アルミニウムを用いて、再度アノード酸化を行うことを二段階アノード酸化と呼ぶ.

本章においては、ポーラス皮膜の形成（一段階目のアノード酸化）／酸化皮膜の選択的化学溶解／ピロリン酸アノード酸化（二段階目のアノード酸化）から構成される二段階アノード酸化[5,12,13]を用い、アルミニウムのピロリン酸アノード酸化により生成する酸化物形状の制御を試みた.

3.2 実験方法

図 3-1 は二段階アノード酸化プロセスの模式図を示している．高純度アルミニウム箔およびアルミニウム板 (99.99wt%, 110–400 μm , 昭和アルミニウムおよび日本軽金属) をエタノール中で 10 min 超音波洗浄したのち, 13.6 M 酢酸/2.56 M 過塩素酸混合溶液 (280 K) 中に浸漬し, 28 V の電解研磨を 1 min 行った (図 3-1a)．対極として純度 4N のアルミニウム板を用い, 電解研磨中は溶液をマグネチックスターラーによりゆるやかに攪拌した．電解研磨ののち, 試料を蒸留水により洗浄し, 乾燥させた．

電解研磨試料を定電圧アノード酸化することにより, 図 3-1b に示したようなポーラス皮膜をアルミニウム表面上に形成した．アノード酸化条件はそれぞれ a) 0.5 M 硫酸 (283 K), 25 V, 360 min, b) 0.3 M シュウ酸 (293 K), 50 V, 60 min, c) 0.1 M リン酸 (283–293 K), 100–150 V, 60 min, d) 0.2 M エチドロン酸 (283 K), 240 V, 120 min とした．いずれのアノード酸化においても, 電解質水溶液をマグネチックスターラーにより攪拌しながら定電圧アノード酸化を行った．

アノード酸化ののち, 試料を 353 K の 0.20 M クロム酸/0.51 M リン酸混合水溶液中に浸漬してポーラス皮膜のみを選択的に化学溶解することにより, 図 3-1c に示したようにアルミニウム表面上にディンプルアレイを形成した[14]．電解研磨試料およびディンプルアレイ形成試料を 293 K の濃ピロリン酸 (74.0–78.0%, 関東化学) 中に浸漬し, 25–75 V の定電圧アノード酸化を行った (図 3-1d)．アノード酸化においては対極として白金板 (99.95 wt%, 厚さ 100 μm , フルヤ金属) を用い, アノードに対して平行に設置した

アノード酸化試料およびディンプルアレイ形成試料のナノ構造観察は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F および JIB-4600F/HKD, 日本電子) および原子間力顕微鏡 (AFM, Nanocute, SII Nano Technology) を用いた．SEM 観察においては白金の導電層をスパッタコーティング法 (MSP-1S, 真空デバイス) により形成した．

3.3 結果と考察

3.3.1 高規則アルミナナノファイバーアレイの作製

図 3-2 はアルミニウム試料を 293 K のピロリン酸中に浸漬し、75 V の定電圧アノード酸化を 315 s 行った試料の表面 SEM 写真を示している。アルミニウム表面に薄い酸化物壁がネットワーク状に連なったハニカム構造が生成し、ハニカム構造の各頂点部からアルミナナノファイバーが生成している様子が観察される。しかし、アルミナナノファイバー配列の規則性は極めて低い。95 V 以下の電圧、すなわち素地金属の活性溶解が生じない範囲でピロリン酸温度や電圧などのアノード酸化条件を変えて定電圧アノード酸化を種々行ったが、いずれの条件においても生成するアルミナナノファイバーの配列は不規則であった。そこで、図 3-1 に模式的に示したような二段階アノード酸化を用いて、アルミナナノファイバーの配列制御を試みた。

図 3-3a はアルミニウム試料を 0.3 M のシュウ酸水溶液中に浸漬し、50 V の定電圧アノード酸化を 60 min 行ったのち、生成した酸化皮膜のみをクロム酸／リン酸混合水溶液によって選択的に化学溶解したアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している。図 3-3a 左に示したように、直径およそ 130 nm のナノディンプルアレイが、ポーラス皮膜の自己規則化によって規則配列している様子が観察される。ディンプルアレイが生成したアルミニウム表面は図 3-3a 右の黄色い矢印により示したように、六角形ディンプル構造の各頂点が最も高いナノ構造を持つ。

図 3-3b は 50 V のシュウ酸アノード酸化により作製したナノディンプル形成アルミニウムを 293 K のピロリン酸中に浸漬し、定電圧アノード酸化を行ったさいの電流－時間曲線を示している。二段階目のピロリン酸アノード酸化における電圧は、一段階目のシュウ酸アノード酸化と同じ 50 V とした。電流密度は初期の 10 s 間において急激に上昇および減少したのちに、ゆるやかに減少している。図 3-4a は 50 V の定電圧アノード酸化を 7 min 行ったディンプルアレイ形成試料の表面 SEM 写真を示している。ピロリン酸アノード酸化により生成するアルミナナノファイバーは、ナノディンプルアレイの各頂点から優先的に成長しており、およそ 75 nm の間隔で規則的に配列した。また、7 min のピロリン酸

アノード酸化により生成した規則配列アルミナナノファイバーの長さは、およそ 100 nm であり、アルミナナノファイバーの生成密度は 1 m^2 あたり 1.4×10^{14} 本であった。ナノファイバーの直径はおよそ 20 nm 程度であったが、SEM による観察を行うにあたり白金の導電層を試料表面上に形成しているため、実際のナノファイバーの直径はこの値よりも小さいことが予想される。高規則ポーラス皮膜を生成する二段階アノード酸化法では一般的に、ナノディンプルアレイ底部から優先的にナノ細孔が生成し、アルミニウム素地金属側へ酸化物が成長する。一方、二段階目のアノード酸化にピロリン酸を用いた高規則アルミナナノファイバーアレイの生成においては、アルミナナノファイバーはナノディンプルアレイの各頂点から優先的に成長しアルミニウム表面に生成する。

図 3-4b はアノード酸化時間を 9 min に増大したさいの試料の表面 SEM 写真を示している。アノード酸化時間の増大とともに、アルミナナノファイバーはおよそ数 100 nm の長さに成長し、数 100 本のナノファイバーが絡み合うバンドル構造を形成している様子が観察された。アルミナナノファイバーはアモルファスであり、一定の曲げを許容する。このバンドル構造は、ピロリン酸アノード酸化によってアルミニウム表面に生成したアルミナナノファイバーが、洗浄に用いた蒸留水の表面張力によって寄り集まり、絡み合ったため形成するものと推測される。そのため、規則的かつ独立して配列したナノファイバー構造を得るためには、二段階アノード酸化におけるピロリン酸アノード酸化時間を短時間とする必要があることがわかった。一方、図 3-4a の条件により作製した規則配列ナノファイバー形成試料を 273 K の 0.3 M シュウ酸水溶液中に浸漬し、再度 50 V の定電圧アノード酸化を 60 min 行くと、図 3-5 に示したような、高規則ポーラス皮膜層と規則的に配列したナノファイバー層の二層から成るナノ構造体が作製できる。

3.3.2 高規則アルミナナノファイバーアレイの高密度化

アルミニウムのシュウ酸アノード酸化により作製したディンプルアレイの平均直径はおよそ 130 nm であった。このディンプルの直径を小さくすることにより、高密度に規則配列したアルミナナノファイバーの生成が期待できる。アルミ

ニウムを 0.5 M の硫酸 (283 K) 中に浸漬し、25 V の定電圧アノード酸化を 360 min 行ったのち、酸化皮膜のみを選択的に化学溶解することにより、規則的に配列した直径およそ 64 nm のナノディンプルアレイをアルミニウム表面に形成した。この試料に 25 V のピロリン酸アノード酸化を 7 min 行ったさいの表面 SEM 写真を図 3-6a,b に示す。シュウ酸アノード酸化により作製したディンプルアレイを用いた場合と同様に、アルミナナノファイバーはナノディンプルアレイの各頂点部から優先的に成長し、37 nm 間隔で配列した高密度・高規則アルミナナノファイバーアレイが生成している様子が観察された。作製した規則配列アルミナナノファイバーは、図 3-6 右に示したように配列が乱れた欠陥部を持つ。これは、一段階目のアノード酸化により作製したアルミニウムディンプルアレイが欠陥部を有するためである。一段階目のアノード酸化において、ナノインプリント法[15]を用いた欠陥部のないポーラス皮膜の成長を誘起することにより、同様に欠陥部のない高規則アルミナナノファイバーアレイが生成すると考えられる。25 V のピロリン酸アノード酸化により得られた規則配列アルミナナノファイバーの生成密度は、50 V のピロリン酸アノード酸化により得られた試料よりも高く、1 m² あたり 5.6×10^{14} 本であった。二つの異なるアノード酸化プロセスを融合することによってアルミニウム表面上に高密度・高規則アルミナナノファイバーアレイを容易に作製できた。

近年、アノード酸化および化学エッチングプロセスを組み合わせたアルミナナノファイバーおよびアルミナナノワイヤーの作製法がいくつかの研究グループにより報告されている[16–18]。しかし、これらの手法では生成したファイバー状酸化物の生成密度、配列の規則性、長さを精密に制御することは困難であった。本研究で提案した規則配列アルミナナノファイバーの作製法は、生成する酸化物のナノ形態を一段階目と二段階目のアノード酸化条件により精密に制御できる。

3.3.3 より大きなディンプルアレイを用いたハニカムナノ構造の作製

硫酸およびシュウ酸水溶液を用いたアルミニウムの定電圧アノード酸化においてはアノード酸化電圧を 100 V 以上とすると、局所的に電流が集中する「焼

け」が生じ、均一なアノード酸化皮膜を作製することが困難である。一方、リン酸やエチドロン酸を用いたアルミニウムの定電圧アノード酸化は、100 V 以上の高電圧を印可しても焼けが生じず、より大きなディンプルアレイをアルミニウム表面上に形成できる。大きなディンプルアレイ形成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することにより、より大きなナノ構造体が作製できるものと予想される。

図 3-7 はアルミニウムを 0.2 M のエチドロン酸水溶液中に浸漬し、240 V の定電圧アノード酸化を 120 min 行ったのち、生成した酸化皮膜のみをクロム酸／リン酸混合水溶液によって選択的に化学溶解した試料の表面 SEM 写真およびその高倍率像を示している。アノード酸化電圧が高いためポーラス皮膜のセル構造が大きくなり、大きなディンプルアレイがアルミニウム表面に生成した。このエチドロン酸アノード酸化条件は、酸化物セルが最密構造に規則化する条件とは異なる。そのため、ディンプルアレイは不規則であり、最大のセル径は 703 nm、最小セル径は 371 nm、平均セル径は 599 nm であった。図 3-7 の高倍率像に示したように、エチドロン酸ディンプルアレイは、硫酸やシュウ酸アノード酸化で生成したディンプルアレイ同様、ハニカム構造の各頂点部分が最も高い凹凸構造であることがわかる。

図 3-8 は、エチドロン酸ディンプルアレイ形成試料をピロリン酸中に浸漬して 25 V の定電圧アノード酸化を 12 min まで行ったさいの表面 SEM 写真を示している。アノード酸化時間が 1 min においては（図 3-8a）、ディンプルアレイのハニカム構造境界部に沿った線状の酸化物が生成した。アノード酸化時間が 5 min になると（図 3-8b）、線状の酸化物が成長して薄い壁状となった。さらなるアノード酸化時間の増大とともに（図 3-8c）、壁状の酸化物が成長した。アノード酸化時間が 12 min になると（図 3-8d）、ディンプルの底部から無数のアルミナナノファイバーが生成し始めている様子が観察された。図 3-9 はアノード酸化時間を 120 min としたさいの表面 SEM 写真を示している。アノード酸化初期に生成した薄い壁状の酸化物がピロリン酸中に化学溶解し、アルミナナノファイバーが試料全面から生成し始めている様子が観察された。

エチドロン酸アノード酸化により作製した大きなディンプルアレイ形成アルミニウム試料をピロリン酸アノード酸化に用いると、アノード酸化初期、ディン

プル境界部にハニカム壁が優先的に成長し、アノード酸化後期ではディンプル底部においてアルミナナノファイバーが生成した。一方、硫酸やシュウ酸アノード酸化で作製した小さなディンプルアレイ形成アルミニウム試料を用いてピロリン酸アノード酸化を行ったさいには、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、アノード酸化初期から試料全面にアルミナナノファイバーが生成した。このような酸化物の成長挙動の差は、アルミニウムディンプルアレイの凹凸構造の深さが強く影響を与えているものと予想される。硫酸およびシュウ酸アノード酸化により作製したディンプルの深さを AFM により測定すると、それぞれおよそ 22 nm および 40 nm であった。一方、エチドロン酸アノード酸化により作製したディンプルの深さは、およそ 300 nm であった。凹凸構造が大きい場合には、ピロリン酸アノード酸化において試料の凸部へ電流が集中し、電気化学反応が促進される。ハニカム構造の各頂点部および境界部が電流集中によって優先的に反応するため、ディンプル形状に沿った薄い壁状の酸化物がアノード酸化初期に生成したものと予想される。生成した薄い壁状の酸化物は徐々にピロリン酸中に化学溶解するため、長時間のアノード酸化を行うと壁状の酸化物は消失する。

図 3-10 は 0.1 M のリン酸を用いて a) 100 V, 293 K および b) 150 V, 283 K の定電圧アノード酸化および酸化物の選択的化学溶解によりアルミニウムディンプルを生成したのち、293 K のピロリン酸中に浸漬して 25 V の定電圧アノード酸化を 8 min 行った試料の表面 SEM 写真を示している。一段階目のアノード酸化電圧の増大、すなわちアルミニウム表面に生成したディンプル直径の増大とともに、ピロリン酸アノード酸化によって生成する酸化物のハニカム径が大きくなる。すなわち、一段階目のアノード酸化条件により、生成するハニカム状酸化物の形状を制御できることがわかった。

3.4 結論

本章においては、二段階アノード酸化法にピロリン酸アノード酸化を融合することにより、アルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形状を制御することを試み、以下の知見を得た。

1. 電解研磨を施したアルミニウムをピロリン酸中に浸漬してアノード酸化すると、アルミナナノファイバーが不規則に配列する。
2. 硫酸およびシュウ酸を用いて高規則アルミニウムディンプルアレイを形成したのちピロリン酸アノード酸化を行うと、37 nm および 75 nm の間隔で規則配列したアルミナナノファイバーがそれぞれ生成する。
3. エチドロン酸アノード酸化により作製した直径 600 nm、深さ 300 nm 程度の大きなディンプルアレイ形成アルミニウム試料をピロリン酸アノード酸化すると、凸部への電流集中によりディンプル形状に沿ったハニカム状酸化物がアルミニウム表面に生成する。

参考文献

- [1] H. Masuda, F. Hasegawa, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L127.
- [2] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) B152.
- [3] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochim. Acta*, **51** (2005) 827.
- [4] O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki, *Sci. Rep.*, **3** (2013) 2748.
- [5] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **137** (2014) 728.
- [6] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **156** (2015) 235.
- [7] J. Martin, C. V. Manzano, O. C.-Calero, M. M.-Gonzalez, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (2013) 72.
- [8] C. V. Manzano, J. Martin, M. S. M.-Gonzalez, *Microporous Mesoporous Mat.*, **184** (2014) 177.
- [9] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 6023.
- [10] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19** (2001) 569.
- [11] Y. Zhao, M. Chen, Y. Zhang, T. Xu, W. Liu, *Mater. Lett.*, **59** (2005) 40.
- [12] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268** (1995) 1466.
- [13] Y. Li, Z. Y. Ling, S. S. Chen, J. C. Wang, *Nanotechnol.*, **19** (2008) 225604.
- [14] T. Kikuchi, T. Yamamoto, R. O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **284** (2013) 907.
- [15] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.*, **5** (2006) 741.

- [16] B. E. Alpysbayeva, Kh. A. Abdullin, J. K. Kalkozova, R. R. Nemkayeva, N. R. Guseinov, *Inorg. Mater.*, **51** (2015) 129.
- [17] A. Nazemi, A. Najafian, S. A. S. Sadjadi, *Superlattice. Microst.*, **81** (2015) 1.
- [18] S. Peng, D. Tian, X. Miao, X. Yang, W. Deng, *J. Colloid Interface Sci.*, **409** (2013) 18.

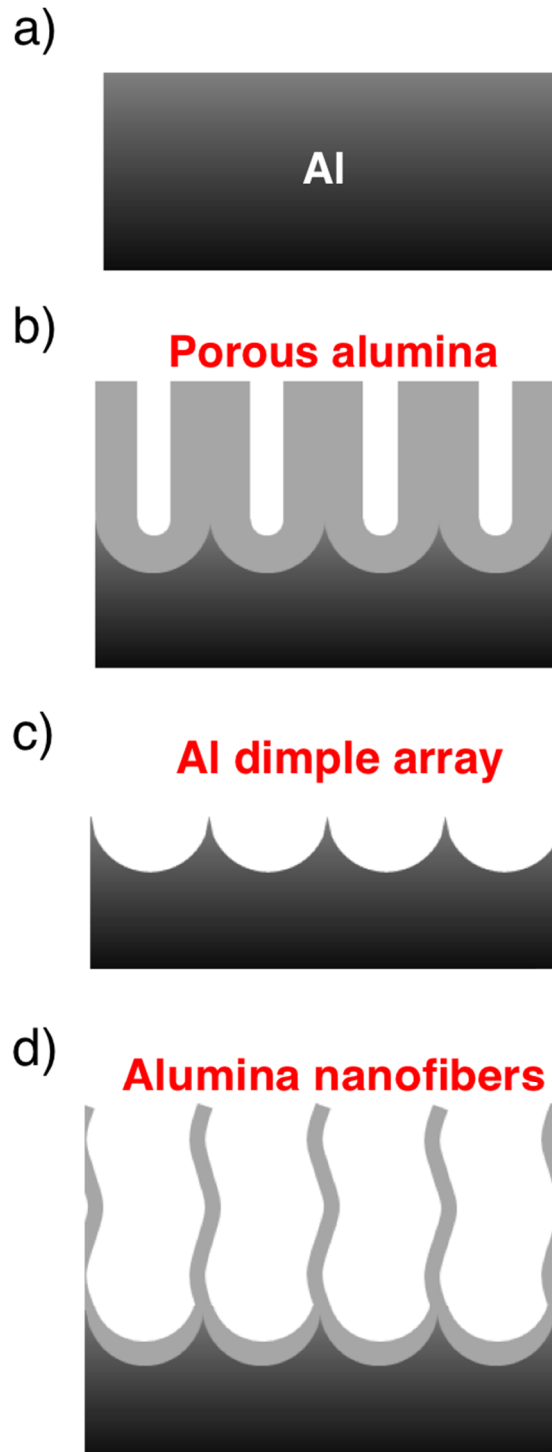


Fig. 3-1 a) Electropolishing of the aluminum surface; b) the anodic porous alumina formation via the first anodizing; c) the dimple array formation via the selective dissolution of the anodic oxide; and d) the anodic alumina nanofiber formation via the second anodizing.

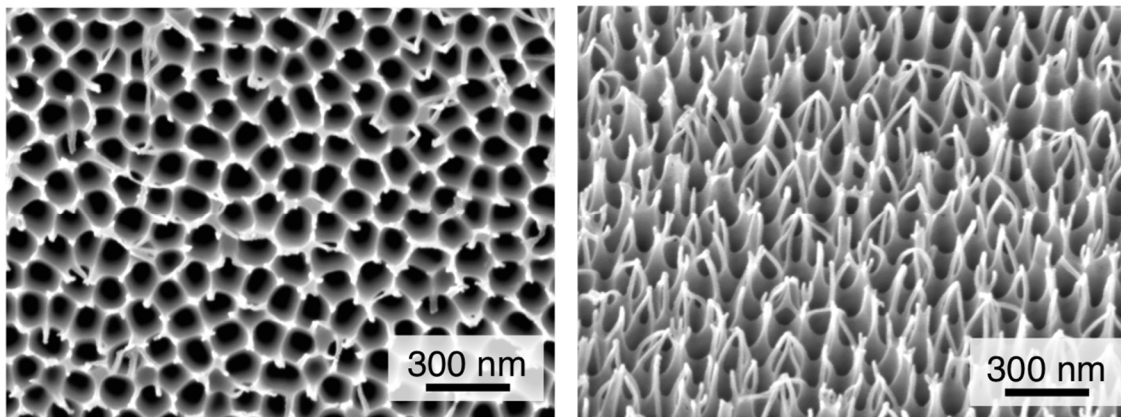


Fig. 3-2 SEM images of the surface of a specimen anodized in pyrophosphoric acid at 75 V for 315 s. Numerous disordered anodic alumina nanofibers were formed on the aluminum specimen

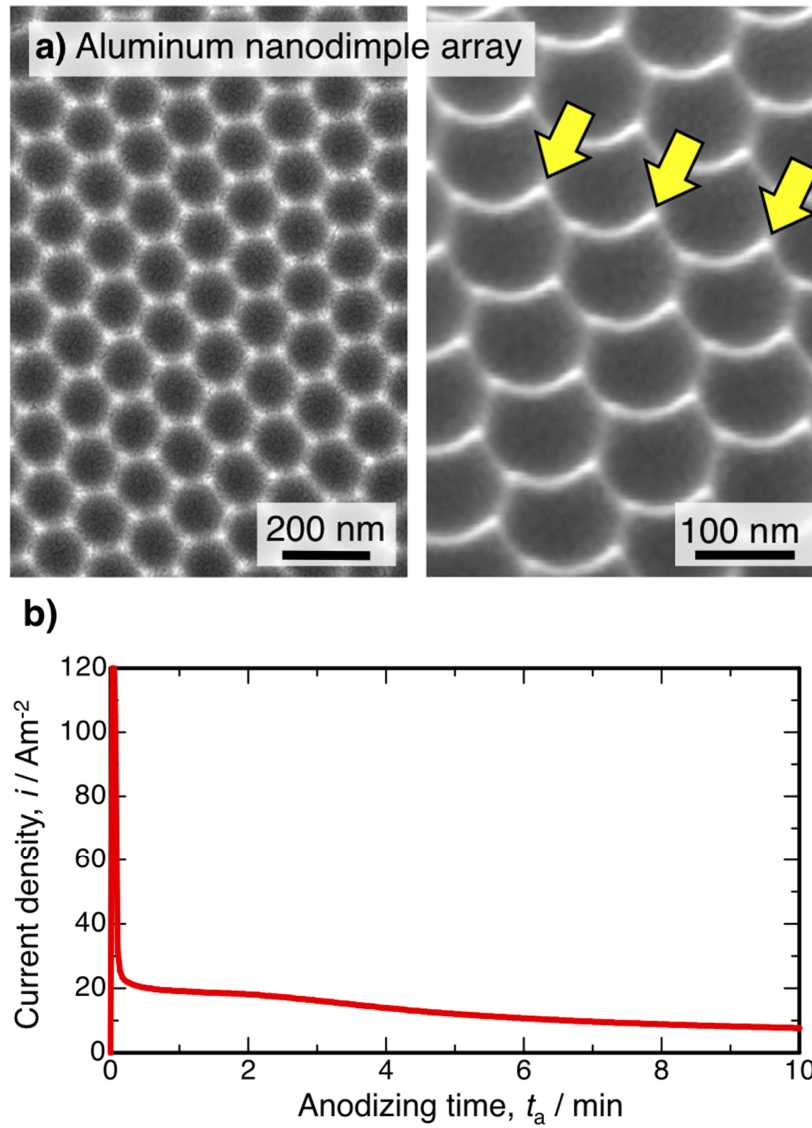


Fig. 3-3 a) A highly ordered aluminum dimple array fabricated by oxalic acid anodizing and subsequent selective oxide dissolution. b) Change in current density over time via pyrophosphoric acid anodizing at constant voltage of 50 V.

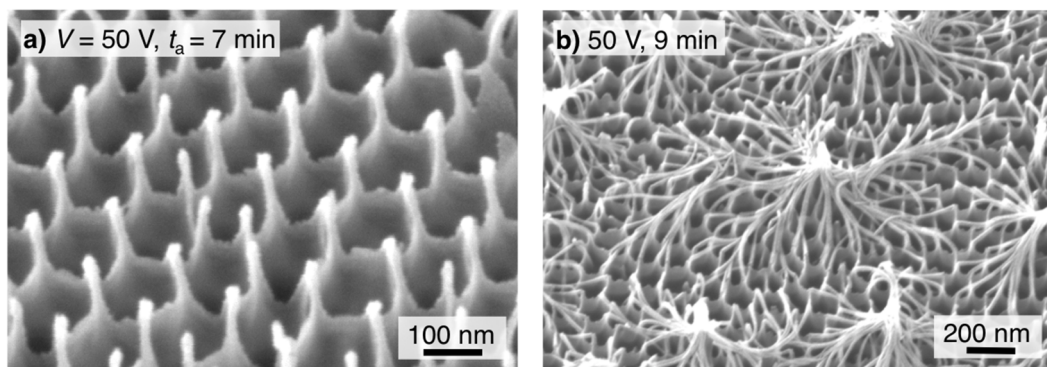


Fig. 3-4 a) Highly ordered anodic alumina nanofibers fabricated on the ordered dimple array via pyrophosphoric acid anodizing at 50 V for 7 min. b) Bundled nanostructures with longer nanofibers fabricated via further pyrophosphoric acid anodizing for 9 min.

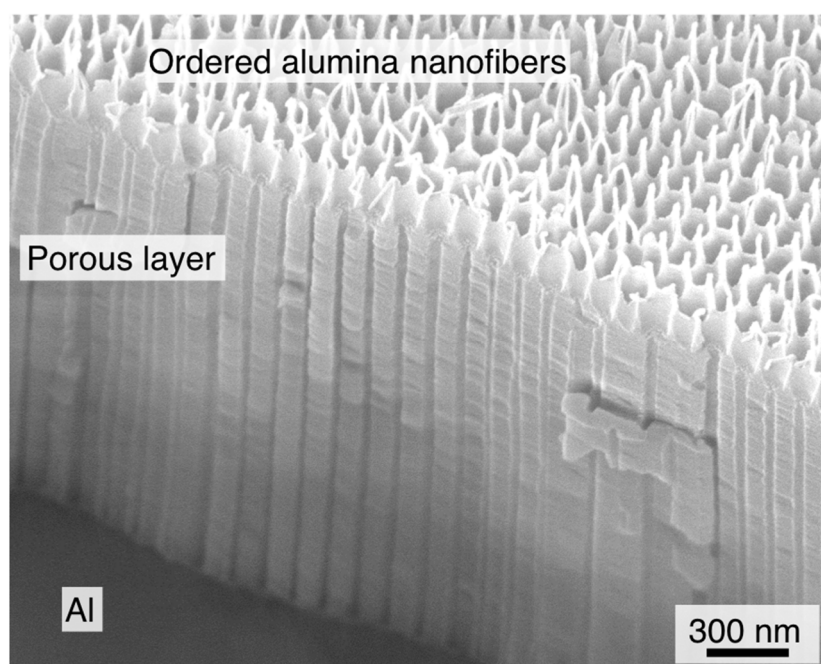


Fig. 3-5 An SEM image of the multi-layer structure formed by oxalic acid anodizing at 50 V and 273 K for 60 min.

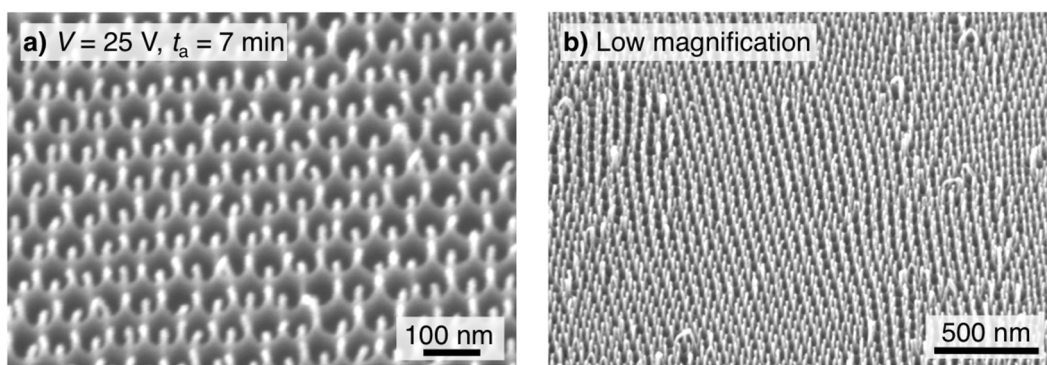


Fig. 3-6 a) High- and b) low-magnification of the highly ordered anodic alumina nanofibers fabricated via two distinct anodizing processes in sulfuric and pyrophosphoric acid at 25 V.

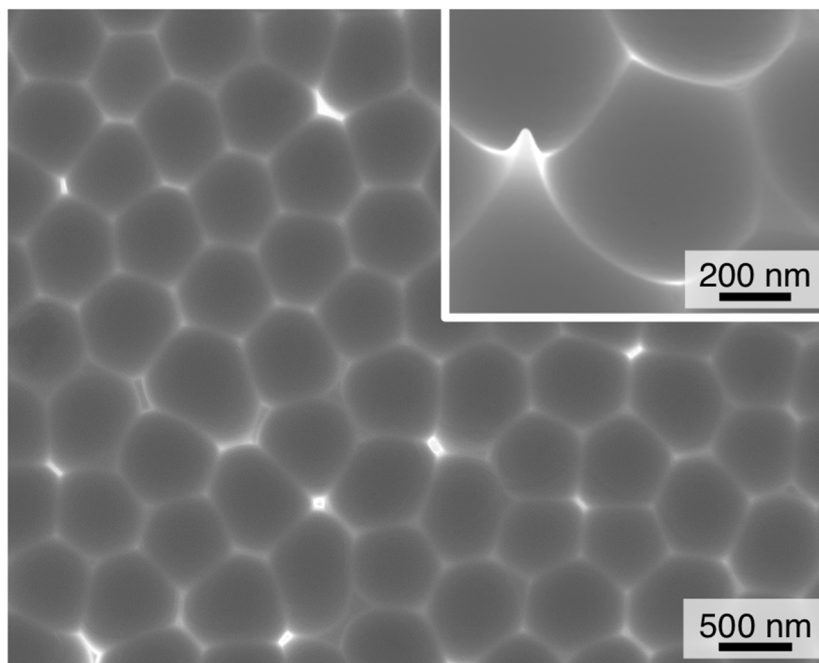


Fig. 3-7 SEM images of the dimple array formed on the aluminum substrate after etidronic acid anodizing at 283 K and 240 V for 120 min.

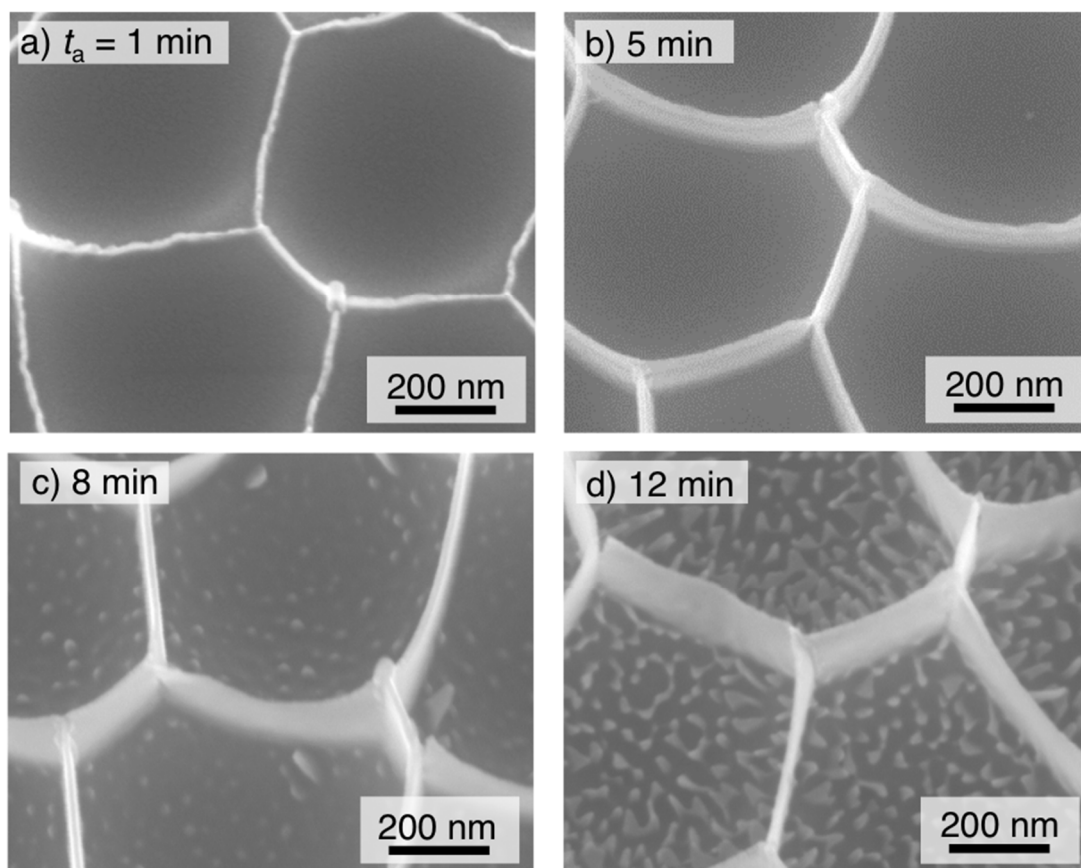


Fig. 3-8 Honeycomb alumina structures formed on the aluminum dimple array via pyrophosphoric acid anodizing at 25 V for a) 1 min through d) 12 min.

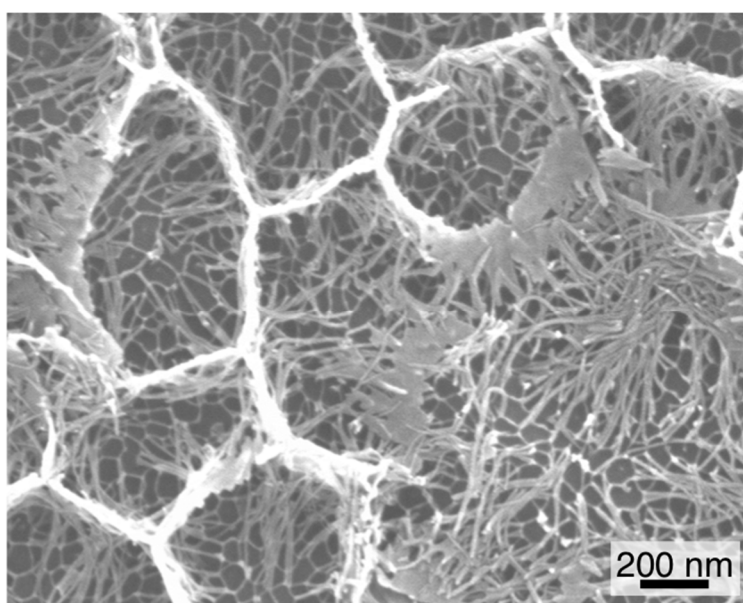


Fig. 3-9 An SEM image of the surface of the aluminum dimple array anodized by pyrophosphoric acid at 25 V for 120 min.

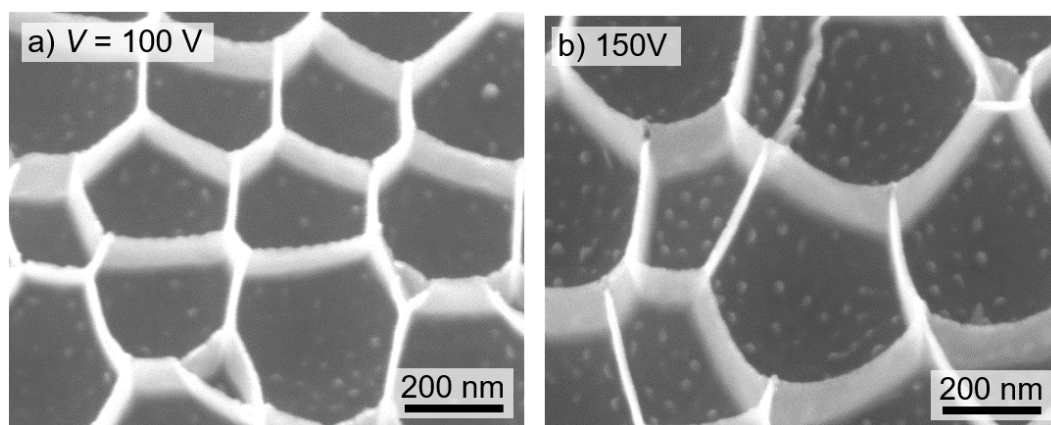


Fig. 3-10 Honeycomb alumina structures formed on the aluminum dimple array via pyrophosphoric acid anodizing at 25 V for 8 min. Aluminum dimple arrays were formed by phosphoric acid anodizing at a) 100 V and 293 K, and b) 150 V and 283 K.

第 4 章

アルミナナノファイバー形成表面の超親水性

4.1 緒言

アノード酸化によってアルミニウム表面に生成する酸化アルミニウムは、最表面に水酸基 (-OH) が多く存在しているため親水性を示す[1–4]。序論で述べたように、固体表面の濡れ性は表面構造に強く依存し、比表面積が大きく、表面粗さが大きいほど、物質そのものが持つ濡れ性が強調される。アルミニウム表面にアルミナナノファイバーが成長すると、無数のナノファイバーの生成によって比表面積が増大する。また、マイクロメートルスケールの高さを有するバンドル構造がアルミニウム表面に生成すると、表面粗さは大きく増大するものと予想される。酸化アルミニウムは親水性材料であるため、ナノファイバー形成表面は親水性がより強調され、非常に高い親水性を示すことが予想される。このような新規なナノ形態を有する酸化物によって従来よりも高い親水性をアルミニウム上に発現できれば、印刷に用いられる PS 版の印刷精度向上や熱交換器に用いられるプレートフィンの高効率化など様々な工業製品への応用が期待できる。また、表面ナノ構造に基づく機能性発現は、外部エネルギーの新規な投入無く超親水性を維持できるため、長寿命の超親水材料としての応用が期待できる。

本章においては、ピロリン酸を用いてアルミニウムのアノード酸化を行うことにより作製したナノファイバー形成表面の親水性を検討した。種々の電圧でアルミニウムのピロリン酸アノード酸化を行い、その成長挙動を電子顕微鏡観察により評価するとともに、それらの表面の親水性を接触角測定により評価し、親水性の発現メカニズムについて考察した。

4.2 実験方法

高純度アルミニウム板 (99.99wt%, 400 μm , 日本軽金属) を 20 mm×40 mm の大きさに切り出した。試料をエタノール中で 10 min 超音波洗浄したのち、13.6 M 酢酸／2.56 M 過塩素酸混合溶液 (280 K) 中に浸漬し、28 V の電解研磨を 1

min 行った．対極として純度 4N のアルミニウム板を用い，電解研磨中は溶液をマグネチックスターラーによりゆるやかに攪拌した．電解研磨ののち，試料を蒸留水により洗浄し，乾燥させた．

電解研磨試料を定電圧アノード酸化することにより，アノード酸化皮膜をアルミニウム表面に形成した．アノード酸化に用いた電解質水溶液の濃度とアノード酸化条件はそれぞれ，a) 0.5 M 硫酸 (283 K，関東化学)，25 V，60 min，b) 0.3 M シュウ酸 (293 K，関東化学)，50 V，60 min，c) 0.3 M リン酸 (273 K，関東化学)，160 V，60 min，d) 74wt%ピロリン酸 (283–293 K，関東化学)，25–80 V，60 min とした．アノード酸化は PC により制御したワイドレンジ直流電源 (PWR-400H/400M，菊水電子) を用いて行った．対極として白金板を用い，電解質水溶液をマグネチックスターラーにより攪拌しながらアノード酸化を行った．電解質の温度は恒温槽 (UCT-1000，AS-ONE) を用いて一定に保持した．アノード酸化ののち試料を蒸留水により洗浄し，デシケーター内で乾燥させた．

アノード酸化ののち，接触角計 (DM-501，協和界面科学) を用いて水接触角を測定した．水滴の体積は 0.5 μL および 4 μL に制御した．アノード酸化試料のナノ構造観察は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM，JSM-6500F/JIB-4600F，日本電子) および原子間力顕微鏡 (AFM，Nanocute，SII Nano Technology および Research Institute of Biomolecule Metrology Co.) を用いた．SEM 観察においては白金の導電層をスパッタリング法 (MSP-1S，真空デバイス) により形成した．

4.3 結果と考察

4.3.1 種々の電解質を用いてアルミニウムをアノード酸化した表面の親水性

電解研磨を施したアルミニウム試料を種々の電解質水溶液に浸漬して定電圧アノード酸化を行った．図 4-1a–c はアルミニウム試料を a) 硫酸，b) シュウ酸，c) リン酸水溶液中に浸漬し，定電圧アノード酸化を 60 min 行った試料の表面 SEM 写真を示している．アノード酸化における電圧はそれぞれ，a) 25 V，b) 50 V，c) 160 V とした．これらの試料表面にはナノスケールの細孔が無数に生成しており，アルミニウム表面上にポーラス皮膜が生成している様子が観察された．細孔直径は硫酸，シュウ酸，リン酸の順に大きく，これはアノード酸化電

圧の順に対応している．図 4-1d は 293 K の濃ピロリン酸を用いて，75 V の定電圧アノード酸化を 60 min 行った試料の表面 SEM 写真を示している．ピロリン酸アノード酸化においては，アルミニウム表面にポーラス皮膜とは明瞭に異なる形状を持つ酸化物が生成していることがわかる．酸化物底部には 35 nm 程度の厚みを持つハニカム状のネットワーク構造がアルミニウム全面に渡って生成している．また，図 4-1d の高倍率像よりハニカム状ネットワークの各頂点部から，アルミナナノファイバーが生成していることがわかる．これらのポーラス皮膜形成表面およびナノファイバー形成表面上における水接触角を接触角計により測定し，試料表面の濡れ性を評価した．

図 4-2 は電解研磨を施したアルミニウム試料および図 4-1 で示したそれぞれのアノード酸化試料表面上に 4 μ L の水滴を滴下した 1 s 後における水滴の外観写真を示している．図中，赤の破線がそれぞれの試料の表面を示しており，試料表面上における半球状の黒い影が滴下した水滴に対応する．図 4-2a に示したように，電解研磨試料表面における水接触角は 30.9°であり，弱い親水性を示した．電解研磨ののち，アルミニウム表面には極微量の塩化物イオンを含む厚さ数 nm の自然酸化皮膜が生成し[5]，この自然酸化皮膜は表面の一部に水酸基が配向しているため親水性を示す[2,3]．図 4-2b–d に示したように，硫酸，シュウ酸，リン酸を用いたアノード酸化試料表面における水接触角はそれぞれ 12.4°，11.3°，8.3°を示し，リン酸アノード酸化試料表面上においては接触角が 10°を下回る超親水性が発現した．ポーラス皮膜形成表面上における濡れ性は，酸化物のナノ細孔の大きさや生成密度，アノード酸化に用いた電解質イオンの表面吸着などが影響を与えているものと考えられる．一方，ピロリン酸アノード酸化によりナノファイバーを形成したアルミニウム表面上においては（図 4-2e），水接触角は着滴の 1 s 後に 3.5°を示した．ナノファイバー形成表面は 4 μ L の水滴が 1 s 以内に水接触角 5°を下回る高速の超親水性を発現しており，作製したアノード酸化試料の中で最も高い親水性を示した．

図 4-3 は図 4-2 に示した電解研磨試料およびアノード酸化試料表面上における，水接触角と着滴からの経過時間との関係を示している．電解研磨アルミニウム表面においては着滴の 0.1 s 後に水接触角が 30.5°を示し，以降はほとんど変化しなかった．硫酸，シュウ酸，リン酸を用いたアルミニウムのアノード酸化によ

り作製したポラス皮膜形成表面は、着滴の 0.1 s 後に 12.2–13.9°の低い水接触角を示した。着滴ののち、時間経過とともに接触角は減少するものの、その傾きは徐々にゆるやかとなり、測定の後期ではほとんど変化しない。リン酸アノード酸化試料表面は、硫酸やシュウ酸を用いた場合と比較して水接触角が小さく、着滴の 2 s 後には水接触角が 6.7°の超親水性を示した。一方、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表面は、着滴から 0.1 s 後に 10.5°の最も低い水接触角を示した。また、水が表面をすみやかに濡れ拡がり、着滴の 2 s 後に水接触角 2.2°の極めて低い値を示した。このようなナノファイバー形成表面上に発現する優れた超親水性は酸化アルミニウムそのものが示す親水性に加えて、アルミナナノファイバーの表面ナノ構造が大きくに寄与しているものと予想される。次項ではアルミニウムのピロリン酸アノード酸化により生成するアルミナナノファイバーのナノ形状が、アルミニウム表面に発現する親水性におよぼす影響について検討した。

4.3.2 アルミナナノファイバーの形状が超親水性におよぼす影響

図 4-4 は、アルミニウム試料を 293 K の濃ピロリン酸中に浸漬し、75 V の定電圧アノード酸化を 30 min まで行った試料の表面および破断面 SEM 写真を示している。30 s のアノード酸化を行うと（図 4-4a）、電解研磨表面と類似した縞状構造がアルミニウム表面に観察され、この試料の破断面を観察すると、図 4-4a 拡大図に示したようにアルミニウム表面には薄いバリヤー型酸化物が生成していた。アノード酸化時間が 4 min になると（図 4-4b）、酸化皮膜のナノ形状はハニカム状へ変化し、ハニカム構造の各頂点部には短いアルミナナノファイバーが生成し始めている様子が観察された。さらなるアノード酸化により（図 4-4c）、底部のハニカム構造の各頂点部から長いアルミナナノファイバーが生成している様子が観察された。成長したアルミナナノファイバーは、数 10 本のナノファイバーが絡み合うバンドル構造を形成した。

図 4-5 は、図 4-4 の条件でピロリン酸アノード酸化を 60 min まで行った試料表面における、水接触角と着滴からの経過時間との関係を示している。縞状構造が生成したアノード酸化時間 30 s の試料表面では、水滴はゆるやかに濡れ拡が

り、着滴から 0.1 s 後の水接触角は 10.4°, 2 s 後の水接触角は 5.6°を示した。ピロリン酸アノード酸化時間が 4 min になり、ハニカム構造および短いアルミナナノファイバーがアルミニウム表面に生成すると、着滴の 2 s 後に水接触角が 2.9°の超親水性を示した。ピロリン酸アノード酸化時間をさらに長くした 30 min および 60 min のアノード酸化試料表面においては、水接触角が 2.2°を示し、より高い親水性が発現した。これらの結果から、アノード酸化初期のナノ構造変化が親水性に強い影響を与えていることが明らかである。ピロリン酸アノード酸化によって発現する超親水性は、無数に生成した親水性のアルミナナノファイバーにより水の毛管現象が誘起され、水が濡れ広がることによって発現するものと予想される。

図 4-6a は電圧を 25 V に低下させてアノード酸化を 60 min まで行ったアルミニウム試料表面の SEM 写真を示している。低い電圧のアノード酸化においては酸化物のセル径が小さくなるため、75 V の場合と比較して小さなハニカム構造がアルミニウム表面に生成する。そのため、ハニカム構造の各頂点部から生成するアルミナナノファイバーの生成密度が、アノード酸化電圧 75 V の場合と比較して高くなる (25 V : $2.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, 75 V : $1.1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$)。図 4-6b は 25 V のピロリン酸アノード酸化試料表面における水接触角と着滴からの経過時間との関係を示している。図 4-5 で示した 75 V の定電圧アノード酸化を行ったさいと同様に、1) 着滴後の時間経過とともに水接触角が減少し、2) アノード酸化時間が長いものほど低い水接触角を示した。図 4-5 および図 4-6b を比較するとアルミナナノファイバーの生成密度によらず、ナノファイバー形成表面が示した超親水性はほとんど変わらなかった。低い電圧のアノード酸化は使用電力の低下に直結するため、工業的な応用のさいには低電圧アノード酸化が好ましいものと考えられる。

一般的な材料表面の超親水性は、大気中に含まれるハイドロカーボンをはじめとした汚染物質の吸着によって時間とともに低下する[6–9]。図 4-7 は a) 電解研磨試料、b) 0.3 M シュウ酸を用いて作製したポラス皮膜形成試料 (293 K, 50 V, 60 min) および c) ピロリン酸を用いて作製したナノファイバー形成試料 (293 K, 75 V, 60 min) 表面における親水性の経時変化を示している。経時変化を測定するに当たり、それぞれの試料を室温・乾燥空気で満たしたデシケータ中

に保管し、着滴から 1 s 後の接触角を測定した．図 4-7a の曲線は電解研磨試料表面上の水接触角を示しており，保管時間が 2 h の時は水接触角が 31.0° を示している．保管時間の増大とともにコンタミネーションによって水接触角は増大し，359 h 保管した試料表面の水接触角は 50.8° を示した．一方，図 4-7b,c の曲線から，ポーラス皮膜形成表面およびナノファイバー形成表面上における水接触角の増大はわずかであることがわかる．ピロリン酸アノード酸化によりナノファイバーを生成したアルミニウム表面は，水接触角 4.6° – 6.6° の超親水性を保管時間 359 h まで保持した．ピロリン酸アノード酸化によってアルミニウム表面にアルミナナノファイバーが生成すると，高い超親水性を安定的に発現し続けることがわかった．

4.3.3 着滴後ミリ秒スケールにおける超親水性評価

ナノファイバー形成アルミニウム表面においては高速の超親水性により水が素早く濡れ広がり，着滴の 2 s 後に水接触角は 2.2° を示した．一方，このような極めて低い水接触角領域においては，接触角を正しく評価することが困難となる．従って，表面ナノ形状と水接触角との関係をより正しく理解するためには，水滴が濡れ広がる前の着滴直後における水接触角を評価することが重要であると予想される．本項においては，着滴後ミリ秒スケールにおける水接触角の変化を評価し，表面ナノ形状が親水性におよぼす影響を詳細に検討した．

293 K のピロリン酸アノード酸化においては，アノード酸化初期に生成したバリエー型酸化物およびポーラス型（ハニカム状）酸化物のセル壁面がすみやかに溶解し，短時間のアノード酸化によってアルミナナノファイバーが生成する．ピロリン酸アノード酸化によりアルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形態が親水性におよぼす影響を詳細に検討するため，酸化物の成長速度が遅い 283 K のピロリン酸を用いてアルミニウムのアノード酸化を行った．図 4-8 はアルミニウムを 283 K のピロリン酸中に浸漬し，80 V の定電圧アノード酸化を 180 min まで行った試料の表面 SEM 写真を示している．アノード酸化時間 1 min ではバリエー型酸化物（図 4-8a），10 min では平均直径 52 nm の細孔を有するポーラス型酸化物が生成し（図 4-8b），アルミナナノファイバーは生成しない．アノード酸

化時間を 20 min に増大してもアルミナナノファイバーは生成しないが(図 4-8c), 酸化物セル壁面の化学溶解が進行し, 平均直径 87 nm の細孔を持つポーラス型酸化物が生成している. アノード酸化時間が 30 min になると(図 4-8d), 酸化物セル壁面の化学溶解がさらに進行し, アルミナナノファイバーが酸化物底部のハニカム構造の各頂点部から生成している様子が観察される. アノード酸化時間の増大とともに, 成長したナノファイバー同士が絡み合うバンドル構造が生成し(図 4-8e), バンドル構造が大きくなる. アノード酸化時間を 180 min とすると(図 4-8f), ナノファイバーは自重によって折れ曲がり, 横倒れ構造を形成する. 図 4-9 は 80 V のピロリン酸アノード酸化試料表面における着滴 a) 1 s 後, および b) 33 ms 後の水接触角を示している. 水接触角測定における水滴の体積は 0.5 μL とした. 着滴からの経過時間 $t_d = 1$ s のとき(図 4-9a), 水接触角はアノード酸化時間の増大とともに減少し, 30 min 以上のアノード酸化を行うと, 水接触角 5° 以下の超親水性を発現していることがわかる. この優れた超親水領域に着目すると, 水接触角はアノード酸化時間 60 min において極小値を示し, アノード酸化時間 90 min 以降はわずかに増大した. 着滴からの経過時間 $t_d = 33$ ms においては(図 4-9b), 水接触角はアノード酸化時間 60 min において極小値を示したのち増大する同様の傾向を示した. 最も水接触角が小さいアノード酸化時間 60 min のアルミニウム表面上では, 着滴 33 ms 後の水接触角が 9.2° であり, 水接触角が 10° を下回る超高速の超親水性が発現した.

超親水表面に着滴した水は時間とともに濡れ拡がって気液の界面積が増大するため, 親水性が高い表面ほどすみやかに水が蒸発する. 従って, 同じ体積の水滴が蒸発によって消失する時間を比較することで, 固体表面の親水性を評価できるものと考えられる. 図 4-10 は 80 V のピロリン酸アノード酸化を行った試料の表面上に 0.5 μL の水滴を滴下し, 水滴が試料表面から蒸発して消失するまでの時間を測定した結果を示している. この蒸発試験のさいには, 試料表面の温度をホットプレートによって 313 K に保持し, 水滴の蒸発を加速させた. ピロリン酸アノード酸化時間の増大, すなわち表面の親水性の向上とともに水滴の蒸発に要する時間が短くなるが, 図 4-9 において示した水接触角測定の結果と同様, アノード酸化時間 60 min において水滴の蒸発に要する時間が極小値を示しており, 最も高い親水性を発現していることがわかった.

上述のミリ秒スケールにおける親水性評価および同一体積の水滴蒸発時間を評価することにより、ピロリン酸アノード酸化時間が 60 min, すなわち、アルミナナノファイバーがバンドル構造を形成している表面上において、親水性が最も高くなることが明らかになった。このような表面形状が親水性におよぼす影響を、より詳細に検討した。バンドル構造を形成しているアルミナナノファイバーは、水中でどのように存在しているのだろうか。図 4-11 は 75 V のピロリン酸アノード酸化 (293 K, 15 min) を施したアルミニウム試料を蒸留水中に浸漬し、Video-AFM を用いてその場観察したさいの AFM 像を示している。ここで図 4-11a におけるカンチレバーの走査から 12 s 後にカンチレバーを再度走査して取得した AFM 像を図 4-11b に示している。この試料表面を SEM により観察すると、アルミナナノファイバーがバンドル構造を形成している様子が観察された。水中におけるその場 AFM 観察においてもアルミナナノファイバーは独立に存在せず、同様のバンドル構造が観察された。バンドル構造を構成するアルミナナノファイバーの一部が、AFM のカンチレバーの走査によってわずかに動くものの、バンドル構造は同一の形状を保ち続けた。すなわち、バンドル構造形成試料表面に水滴を滴下した場合にも、アルミナナノファイバーのバンドル構造はその形状を保持し、ほどけないものと予想される。水中においてもナノファイバーのバンドル構造が維持されるのは、ナノファイバー間にファンデルワールス力もしくは表面エネルギーに起因した互いに引きあう力が働いているためと考えられる[10]。

固体表面の親水性は表面粗さに大きく依存するため、酸化物のナノ形態の変化に伴う表面凹凸形状を AFM により評価した。図 4-12a-d は図 4-8 に示した、283 K, 80 V のピロリン酸アノード酸化試料表面の AFM 像を示している。バリエー型酸化物およびポーラス型酸化物がアルミニウム表面に生成した 1 min および 20 min のアノード酸化試料表面においては (図 4-12a,b), 試料表面に大きな凹凸構造が生成していないことがわかる。アノード酸化時間が 60 min になると (図 4-12c), アルミニウム表面にアルミナナノファイバーが生成し、それらが絡み合ったピラミッド状のバンドル構造を形成するため、最大高低差が 1 μm 程度の大きな凹凸構造が生成した。さらなるアノード酸化により (図 4-12d), ナノファイバーは自重によって折れ曲がり、試料表面に横たわるようなナノ形

態へ変化するため、最大高低差はおよそ 400 nm と小さくなる．図 4-13 は AFM 測定から得られた算術平均粗さとアノード酸化時間との関係を示している．アノード酸化初期，ポーラス型酸化物の生成によって表面粗さはゆるやかに増大する．アルミナナノファイバーがアルミニウム表面に生成し始めると ($t_a = 30$ min)，表面粗さはアノード酸化時間とともに急激に増大する．表面粗さはアノード酸化時間 60 min において極大値を示したのち，ナノファイバーの横倒れ構造の形成によって減少し， $R_a = 55$ nm 程度の定常値を示した．図 4-9 および図 4-10 において示したミリ秒スケールにおける親水性評価および水滴蒸発時間の評価より，ピロリン酸アノード酸化によってアルミニウム表面に発現する親水性は，アノード酸化時間 60 min のバンドル構造が形成している表面において最も高い．従って，同じくアノード酸化時間 60 min において極大値を持つ表面粗さは，親水性と密接に関係しているものと予想される．

一般に，平滑表面における接触角を θ ，凹凸表面における接触角を θ_w とすると，これらの接触角の間には，下に示した Wenzel の式の関係が成り立つことが報告されている[11,12]．

$$\cos \theta_w = R \times \cos \theta \quad (4.1)$$

ここで， R はラフネスファクターであり，比表面積に対応する．平滑な表面は $R = 1$ であり，表面粗さとともにラフネスファクターは増大する．酸化アルミニウムは親水性であるため，表面粗さの大きな酸化アルミニウムほど高い親水性を示すことが 4.1 式より導かれる．先に述べたとおり，最も高い親水性を示したアノード酸化時間 60 min の試料表面において，生成したアルミナナノファイバーがピラミッド状のバンドル構造を生成し，表面粗さは最も大きい．そのため，アノード酸化時間 60 min において最も高い親水性が発現したものと考えられる．一方，さらなるアノード酸化によってナノファイバーが横倒れ構造を形成すると，表面粗さが減少して親水性が若干低下したものと考えられる．

ピロリン酸アノード酸化においては，初期にバリエー型酸化物，ポーラス型酸化物およびナノファイバーへと表面のナノ構造が変化するが，このアノード酸化初期の過程においても，ユニークな水接触角の変化が測定された．図 4-14 は，図 4-8 に示した 283 K，80 V のアノード酸化において，アルミニウム表面にバンドル構造が生成するアノード酸化時間 60 min までの水接触角を測定した結果を

示している．着滴から 1 s 後の水接触角は（図 4-14a），アノード酸化時間の増大とともにゆるやかに減少している．一方，アノード酸化時間 10–20 min において，若干停滞しているようにも見受けられる．着滴 33 ms 後の水接触角に着目すると（図 4-14b），水接触角はアノード酸化時間が i) 5 min までは若干減少し，ii) 10 min から 20 min にかけて増大し，iii) 30 min になると再び減少する独特な変化を示した．このような水接触角の変化は，アルミニウム表面のナノ形状が強く影響を与えているものと予想される．

図 4-15 は，上述の特異な接触角変化の領域である，アノード酸化時間 10–30 min におけるナノ構造と，その表面に水滴を形成したさいの状態を模式的に示している．図 4-15a においては，ポーラス型酸化物が生成しており，アルミナ中に無数の細孔が存在する．アノード酸化時間の増大とともに細孔の化学溶解が進行して細孔直径が増大するが（図 4-15b），さらにアノード酸化を行うとナノファイバーが生成する（図 4-15c）．このさい，ナノファイバーは六角形ハニカム構造の頂点部分のみに存在し，ナノファイバー間には空気や水が移動可能な空間が存在する．これらの表面に水滴を滴下すると，ポーラス構造形成表面では細孔内部に取り残された空気が圧縮され，空気による反発力を生じる．一方，ナノファイバー形成表面上においては，空気がファイバー間を移動できるため，空気の反発力を受けることなく水が毛管現象によってすみやかに浸透するものと予想される．細孔の大きさが接触角におよぼす影響を考えると，細孔の直径が大きいものほど空気がより多く固液界面に取り残され，水と固体表面が接触する面積が小さくなることが予想される．空気と固体が共存する表面における接触角は，以下に記した Cassie-Baxter の式で表される[11,13]．

$$\cos \theta_c = f(1 + \cos \theta) - 1 \quad (4.2)$$

ここで，平滑表面における接触角を θ ，実測される接触角を θ_c ，水と固体表面が接触する面積分率を f によって示している．この式より，水と固体が接触する面積が小さいほど接触角が増大することが導かれるため，ポーラス型酸化物の細孔直径の増大とともに水接触角が増大したものと考えられる．生成した酸化物の親水性により水が時間とともに細孔底部まで浸透するため，固液界面に取り残された空気が細孔外部へ排出される．従って，着滴 1 s 後の水接触角測定においては細孔内に空気を取り残されていないため，着滴 33 ms 後において見受け

られたような水接触角の差が消失したものと予想される。

4.3.4 アルミナナノファイバー形成アルミニウム表面が発現する速乾性と滑雪性

これまでの実験結果より、ピロリン酸アノード酸化によって作製したナノファイバー形成アルミニウム表面は、高速の超親水性を安定的に発現することが明らかになった。本項においては、このような超親水性アルミニウム材料の速乾性と滑雪性について検討した。

図 4-16 は a) 電解研磨試料および b) ナノファイバー形成試料 (75 V, 293 K, 60 min) 上に滴下した水滴 (10 μL) の外観写真を示している。水滴の蒸発を加速させるため、これらの試料の温度をホットプレートによって 313 K に保持した。水滴の外観観察中の環境温度は 295 K であり、湿度は 19.1% であった。電解研磨試料上の水滴形状は、経過時間によらずほぼ一定であり、蒸発はほとんど生じていない。一方、ナノファイバー形成試料においては、水滴がすみやかに濡れ広がって蒸発が生じることにより、水滴の大きさは時間経過とともに減少し、およそ 3 min 経過すると完全に蒸発した。すなわち、アルミナナノファイバー形成アルミニウム表面は、速乾性を持つことがわかった。このような速乾性アルミニウム材料は、熱交換器のプレートフィンなどの工業製品への応用が期待できる。

図 4-17 はナノファイバー形成表面の滑雪性を評価した結果を示している。電解研磨試料および 75 V, 293 K のピロリン酸アノード酸化を 60 min 行った試料を 60°傾斜させた試料台に設置し、降雪環境下で静置した。滑雪試験当日の地表温度は -1.4°C、湿度は 85%、風速は 5.7 ms^{-1} であり、降雪量は 1 時間あたり 2 cm であった。図 4-17a 左は電解研磨試料の外観写真を示している。雪の塊と水滴がアルミニウム表面に付着し、表面に残存している様子が観察された。一方、ピロリン酸アノード酸化により作製した超親水アルミニウム表面上においては (図 4-17a 右)、雪や水滴が試料表面を滑り落ち、明瞭な鏡面が観察された。この試験環境では、着雪時に雪がわずかに溶け、薄い水膜を形成するものと予想される。水膜表面上に着雪した雪は水と共に試料表面を容易に滑り落ちるため、超親水表面は良好な滑雪性を示す。しかし、強い降雪が続くような環境下に長時間保持すると、超親水表面も雪によって完全に覆われた (図 4-17b)。継続的に雪を落と

し続けるような表面機能を持たせるためには、裏面から若干の加熱を行って雪を溶かし、水膜を再形成させる必要があると考えられる。

4.4 結論

本章においては、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の超親水性を評価することにより、以下の知見を得た。

1. ナノファイバー形成アルミニウム表面上においては、水がすみやかに濡れ広がり、水滴の着滴から 1 s 以内に水接触角が 5° を下回る高速の超親水性を発現する。ナノファイバー形成アルミニウム試料を空気中に 359 h 保持しても、超親水性は維持される。
2. 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を形成した表面に $0.5\ \mu\text{L}$ の水滴を滴下すると、着滴の 33 ms 後に水接触角が 10° を下回る超高速の超親水性が発現する。一方、さらなる長時間のアノード酸化を行うと、ナノファイバーは折れ曲がり、表面を被覆する形態となるため、親水性が低下する。
3. ナノファイバー形成超親水アルミニウム表面は、電解研磨表面と比較して高い速乾性と滑雪性を示す。

参考文献

- [1] 伊藤征司郎, 近畿アルミニウム表面処理研究会会誌, **97** (1982) 8.
- [2] V. Szczepanski, I. Vlassiuk, S. Smirnov, *J. Memb. Sci.*, **281** (2006) 587.
- [3] M. Norek, A. Krasiński, *Surf. Coat. Tech.*, **276** (2015) 464.
- [4] 竹内雅人, G. Martra, S. Coluccia, 安保正一, 表面化学, **30** (2009) 148.
- [5] 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **36** (1985) 96.
- [6] M. Zulfdesmi, A. Waki, K. Kuroda, M. Okido, *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, **4** (2013) 284.
- [7] D. Yamamoto, K. Arii, K. Kuroda, R. Ichino, M. Okido, A. Seki, *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, **4** (2013) 45.

- [8] K. Tsougeni, N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides, C. Cardinaud, *Langmuir*, **25** (2009) 11748.
- [9] D. Bodas, C. Khan-Malek, *Microelectron. Eng.*, **83** (2006) 1277.
- [10] J. J. Hill, K. Haller, B. Gelfand, K. J. Ziegler, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 1992.
- [11] C. Ran, G. Ding, W. Liu, Y. Deng, W. Hou, *Langmuir*, **24** (2008) 9952.
- [12] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28** (1936) 988.
- [13] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) 546.

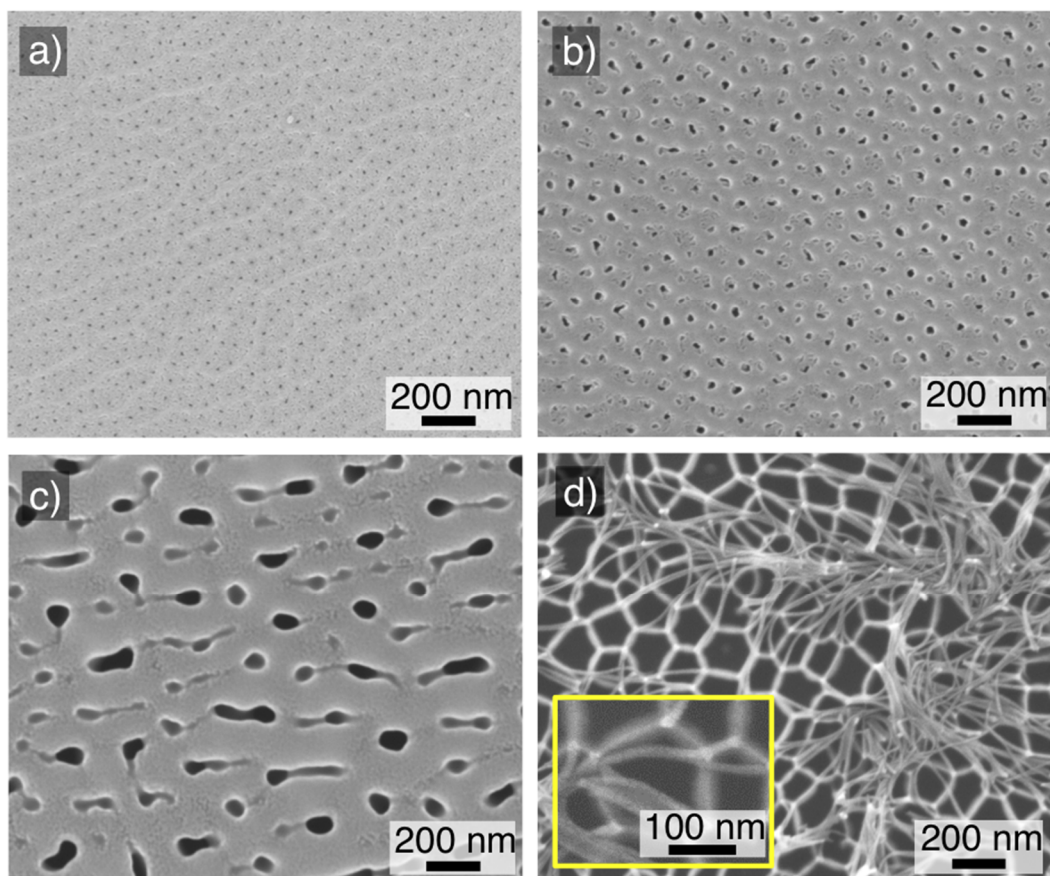


Fig. 4-1 SEM images of the surface of the specimens anodized in a) sulfuric acid, b) oxalic acid, c) phosphoric acid, and d) pyrophosphoric acid solutions. The insert figure shows a high magnification image.

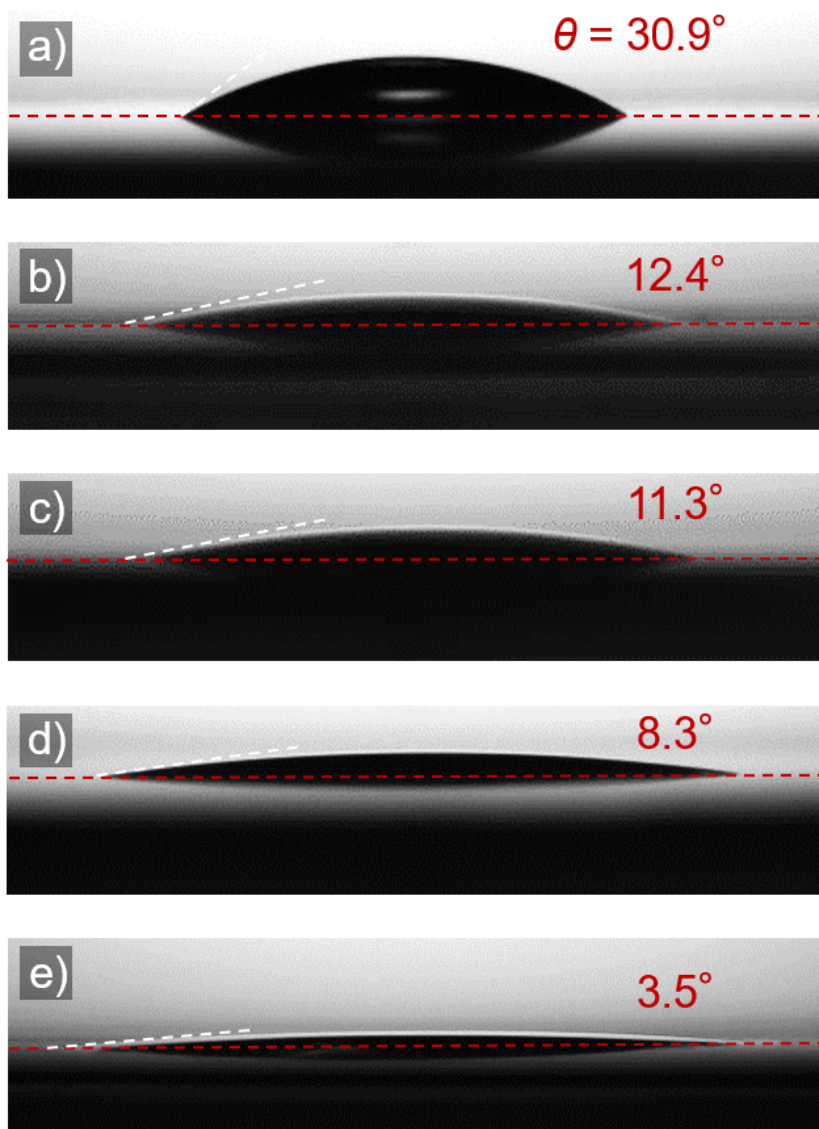


Fig. 4-2 Side views of the 4 μL water droplets on a) the electropolished aluminum surface; the porous alumina formed via b) sulfuric acid, c) oxalic acid, and d) phosphoric acid anodizing; and e) the nanofiber-covered aluminum surface formed via pyrophosphoric acid anodizing. The images were taken $t_d = 1$ s after the water drop was placed on the surface.

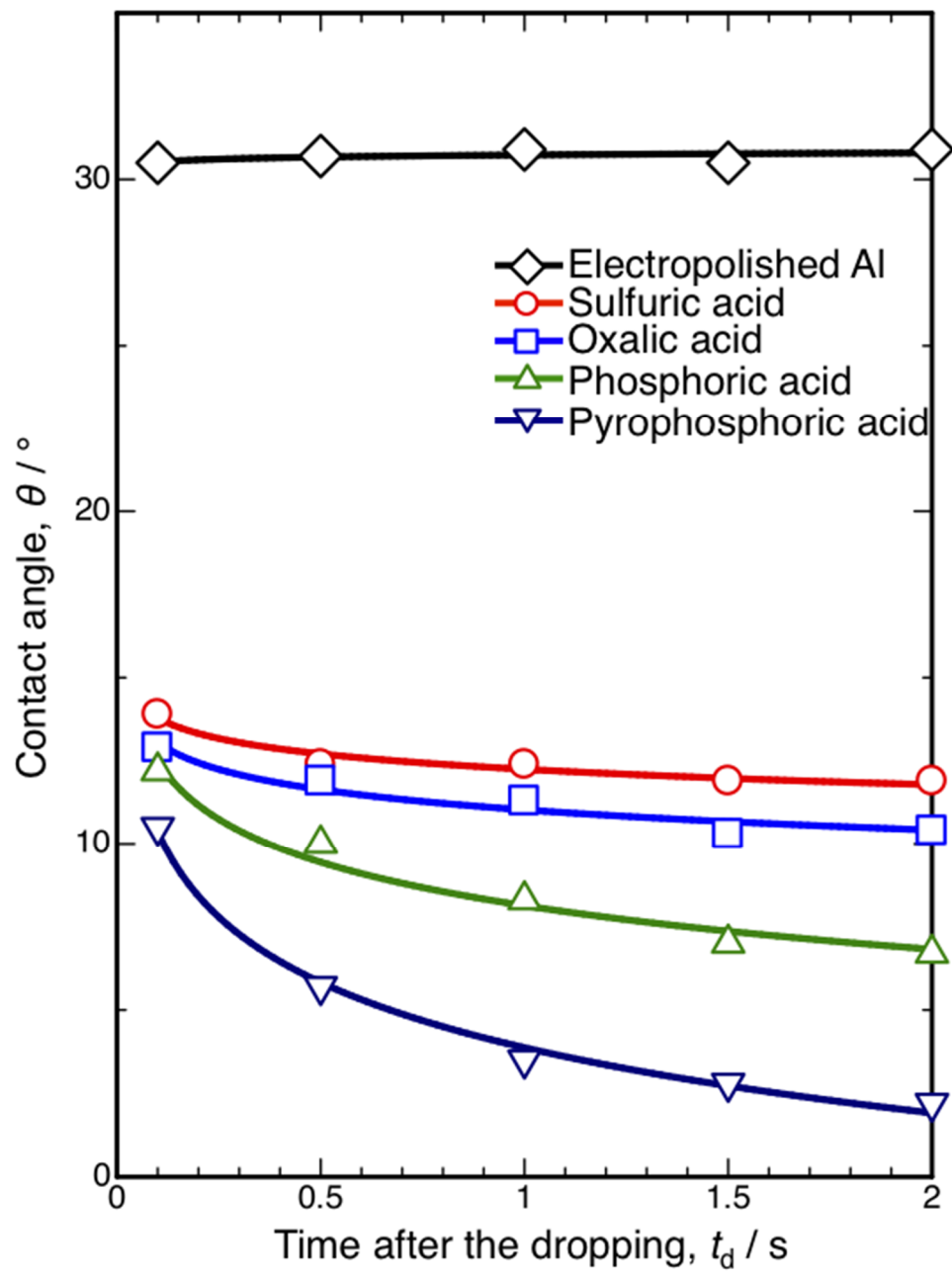


Fig. 4-3 Changes in the water contact angle, θ , as a function of the time, t_d , after the droplet was placed on the electropolished and anodized aluminum surfaces.

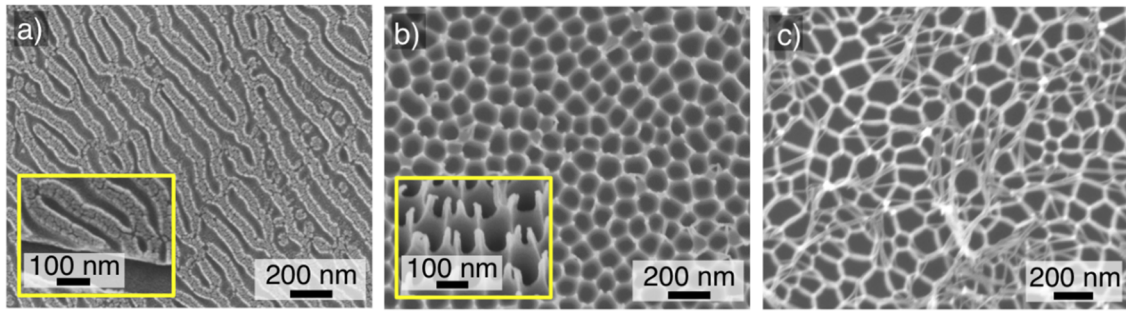


Fig. 4-4 a)–c) SEM images of the surface anodized in pyrophosphoric acid solution at 75 V and 293 K for a) $t_a = 30$ s, b) 4 min, and c) 30 min. The insert figures show the side views of each surface.

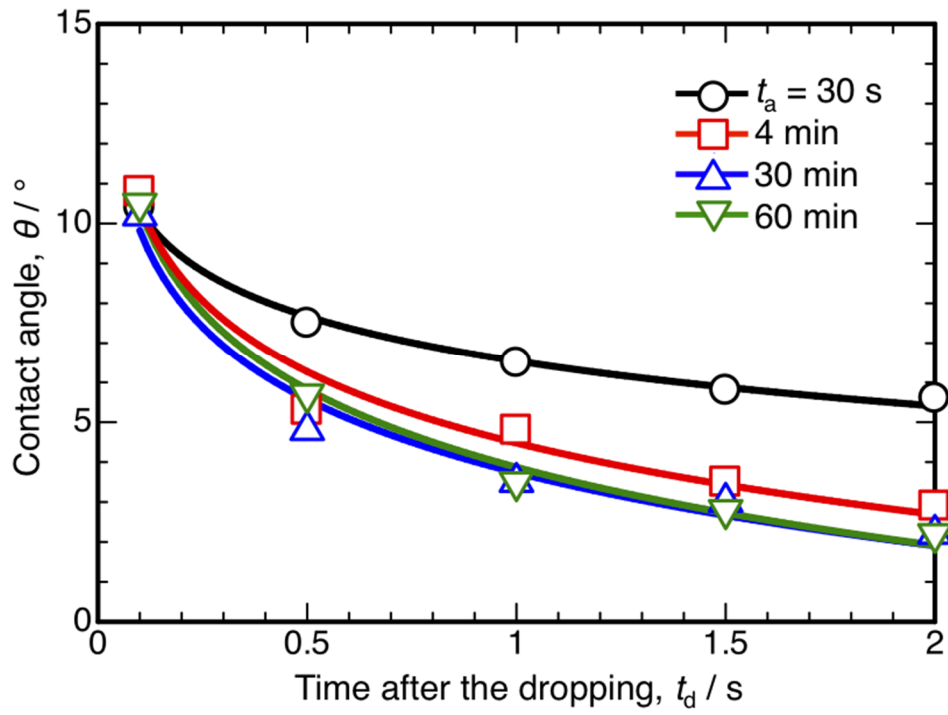


Fig. 4-5 Changes in the water contact angle, θ , with the time, t_d , after the droplet was placed on the nanostructured aluminum surfaces formed via pyrophosphoric acid anodizing at 75 V and 293 K for $t_a = 30$ s–60 min.

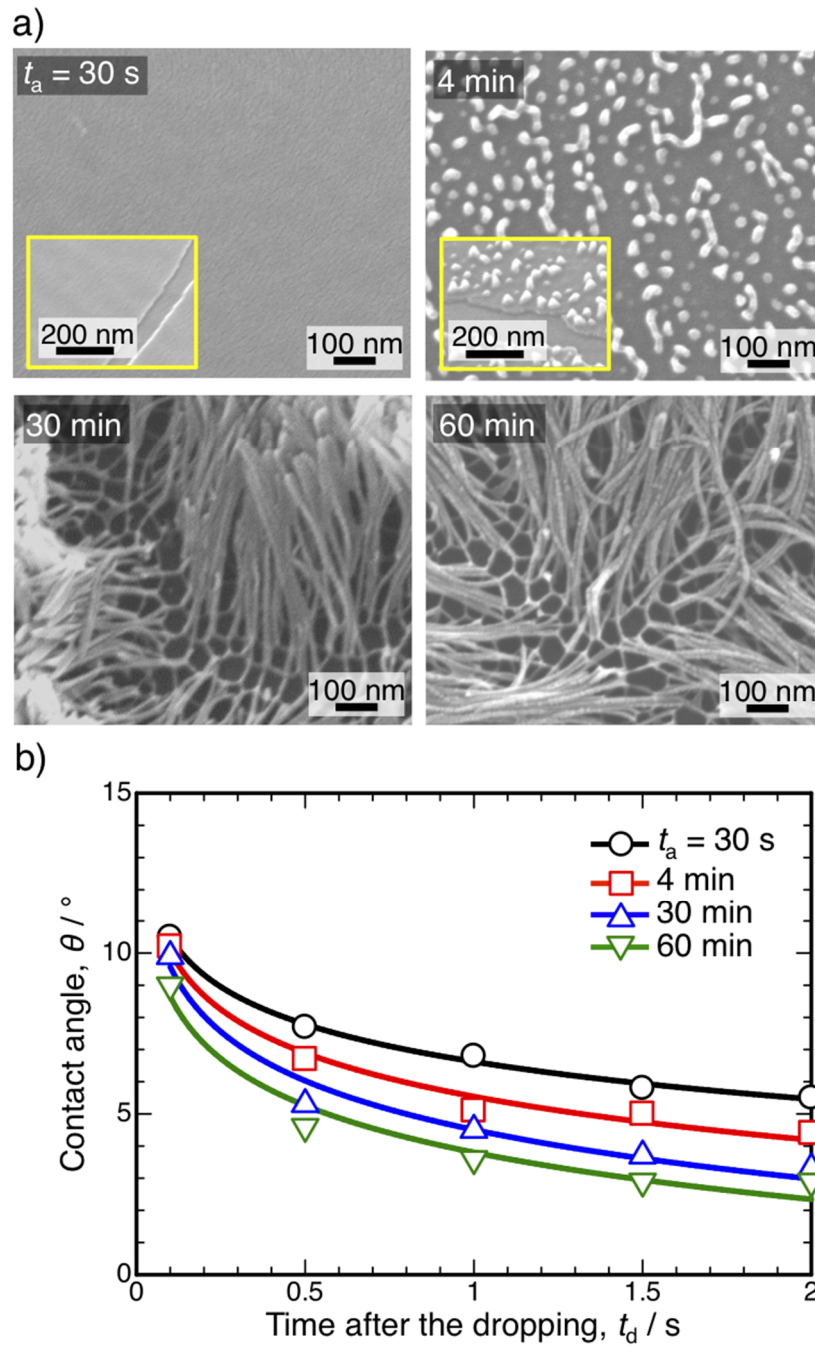


Fig. 4-6 a) SEM images of the surface anodized in pyrophosphoric acid solution at 25 V and 293 K for $t_a = 30$ s – 60 min. The insert figures show the side views of each surface. b) The change in the water contact angle, θ , with the time, t_d , after the droplet was placed on the nanostructured aluminum surfaces described in a).

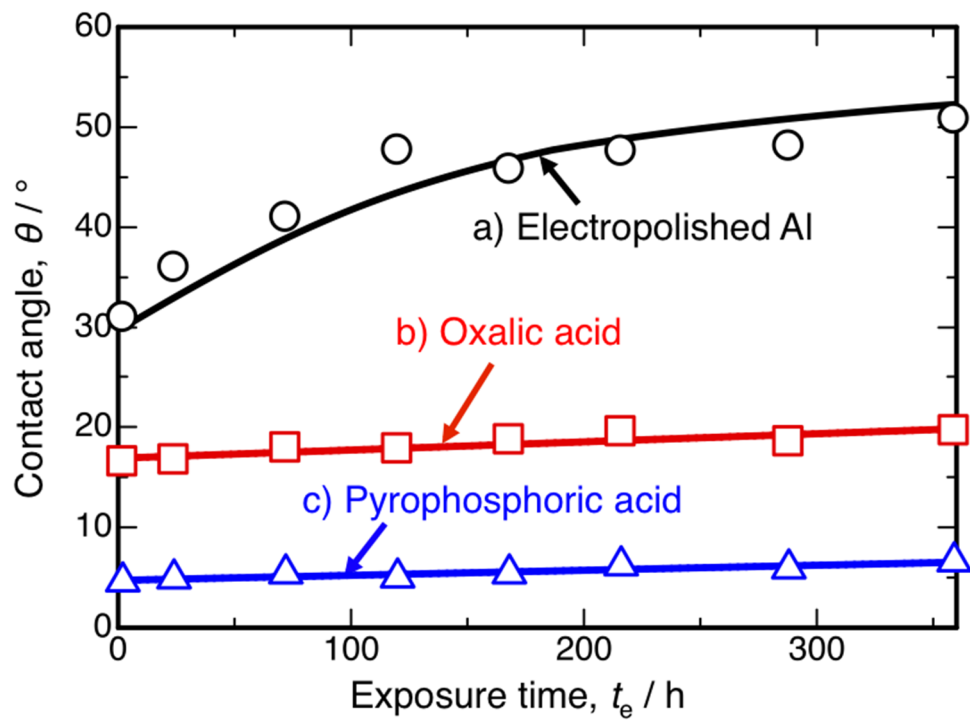


Fig. 4-7 Changes in the water contact angle, θ , with the exposure time, t_e , for a) the electropolished aluminum and the anodized aluminum formed via b) oxalic and c) pyrophosphoric acid anodizing.

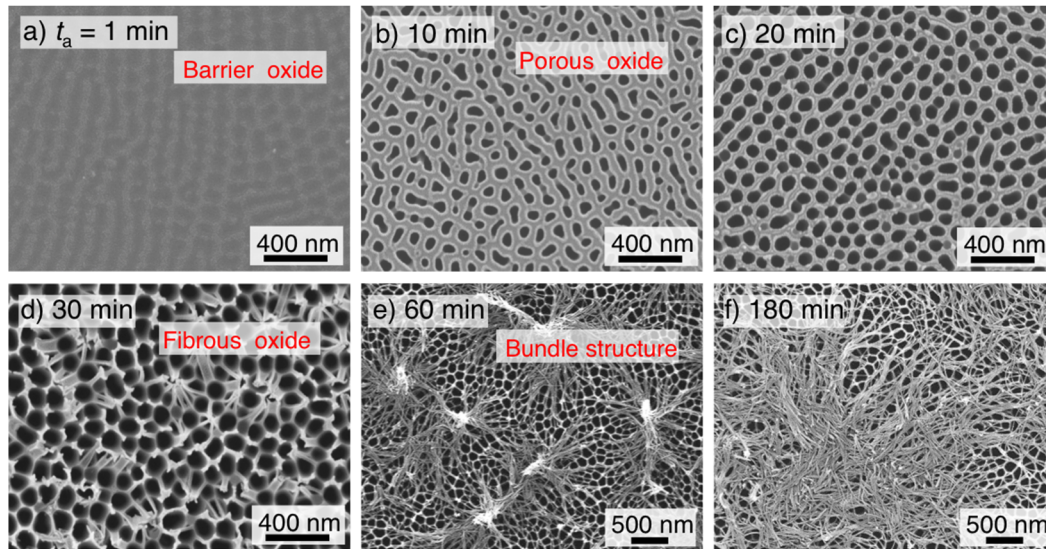


Fig. 4-8 SEM images of the aluminum specimens anodized in pyrophosphoric acid at 80 V and 283 K for a) $t_a = 1$ min through f) 180 min.

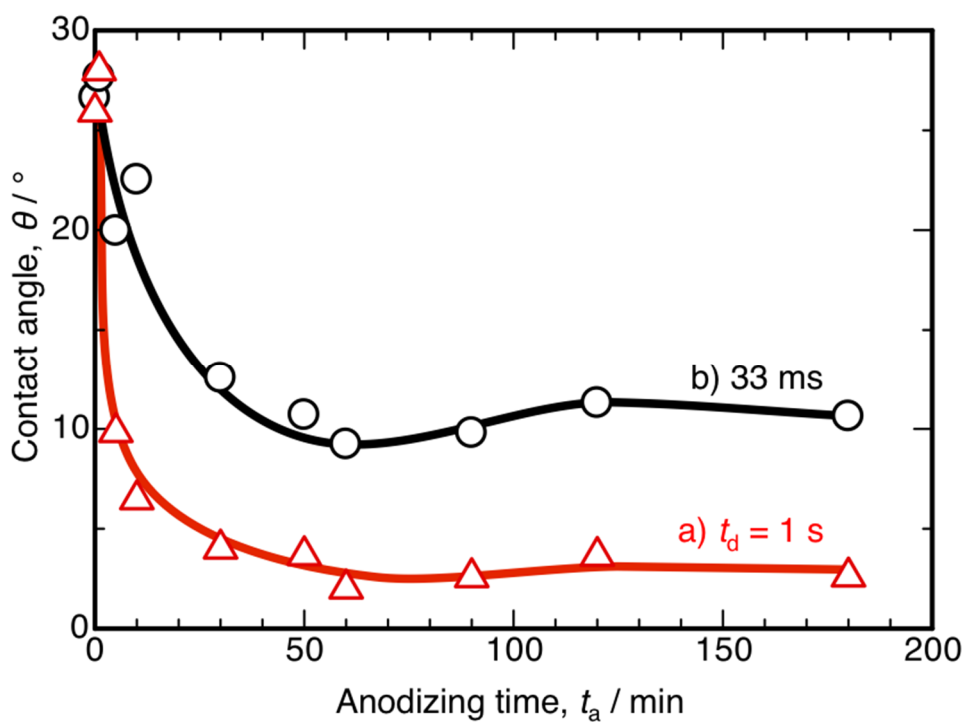


Fig. 4-9 Changes in the water contact angle, θ , on the anodized aluminum surface as a function of anodizing time, t_a . The electropolished specimens were anodized in a pyrophosphoric acid solution (283 K) at a voltage of 80 V for $t_a = 1$ –180 min. The contact angles were taken a) $t_d = 1$ s and b) 33 ms after the water drop was placed on the surface.

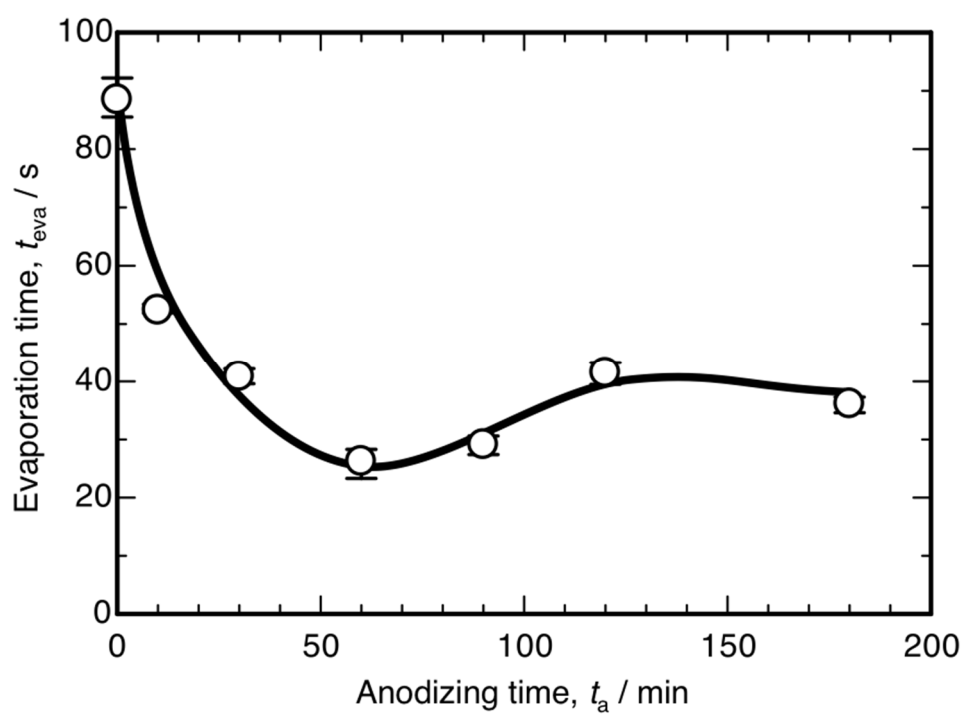
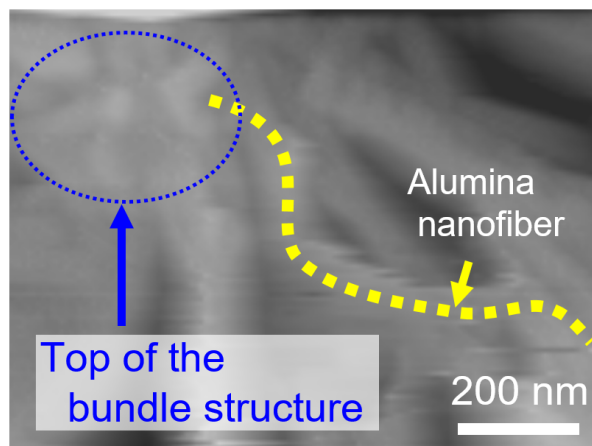


Fig. 4-10 Change in the evaporation time, t_{eva} , on the anodized aluminum surface as a function of anodizing time, t_a . The electropolished specimens were anodized in a pyrophosphoric acid solution (283 K) at a voltage of 80 V for $t_a = 10$ –180 min.

a) $t = 0$ s



b) $t = 12$ s

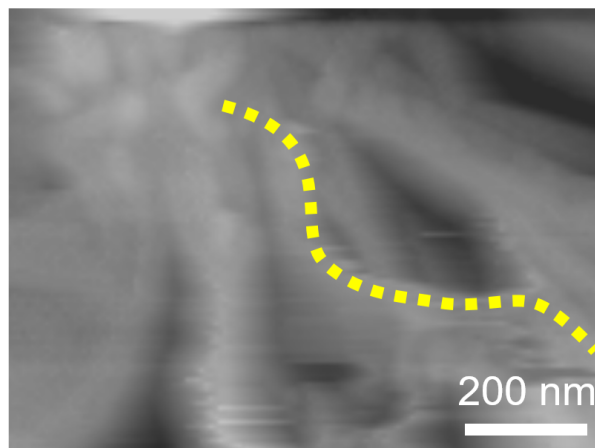


Fig. 4-11 Video-AFM images of the aluminum surface anodized in pyrophosphoric acid solution at 75 V and 293 K for 15 min. The specimen was immersed in distilled water during the observation.

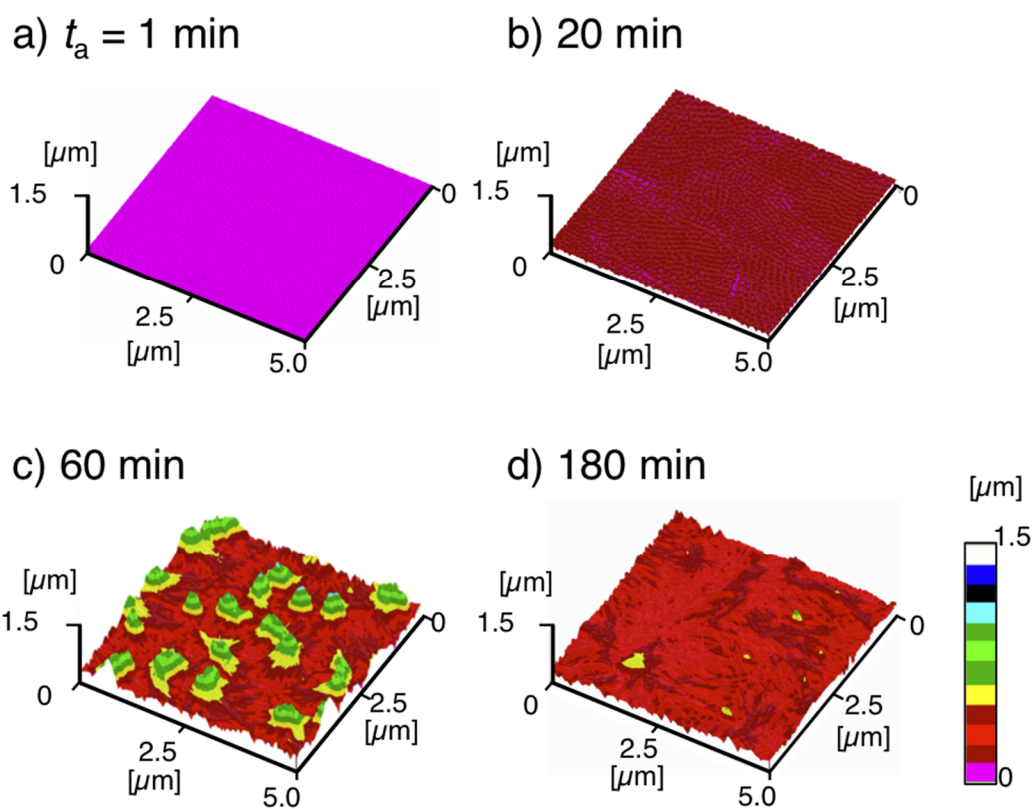


Fig. 4-12 a-d) AFM images of the aluminum surface anodized in pyrophosphoric acid at 80 V and 283 K for a) $t_a = 1$ min through d) 180 min.

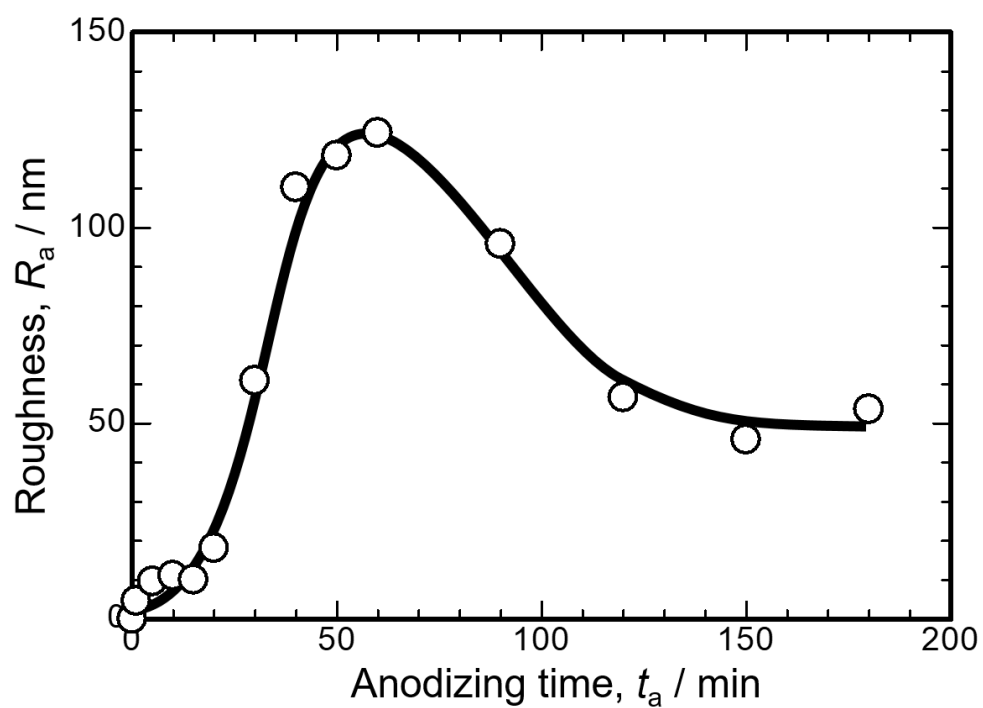


Fig. 4-13 Change in the surface roughness, R_a , of the anodized aluminum surface as a function of the anodizing time, t_a . The aluminum specimens were anodized in pyrophosphoric acid at 80 V and 283 K for $t_a = 1$ –180 min.

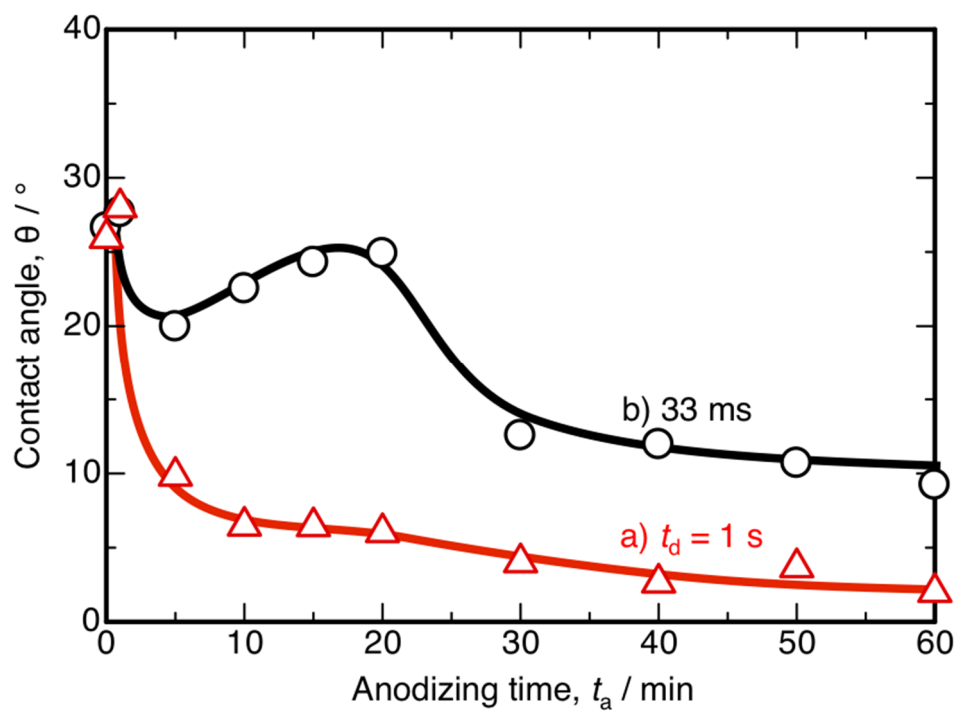


Fig. 4-14 Changes in the water contact angle, θ , on the anodized aluminum surface as a function of anodizing time, t_a . The electropolished specimens were anodized in a pyrophosphoric acid solution (283 K) at a voltage of 80 V for $t_a = 1$ –60 min. The contact angles were taken a) $t_d = 1$ s and b) 33 ms after the water drop was placed on the surface.

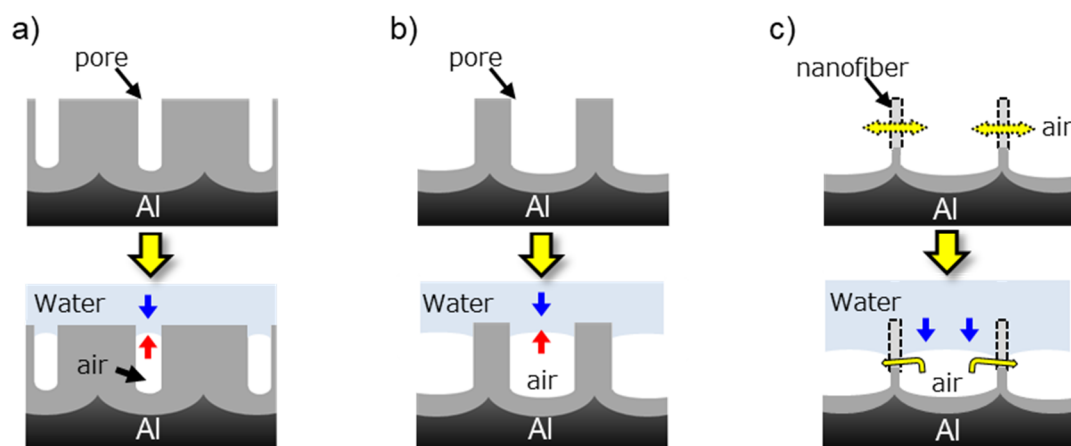


Fig. 4-15 Schematic illustrations of the growth behavior of the anodic oxide formed by pyrophosphoric acid anodizing and the corresponding solid-liquid interfaces.

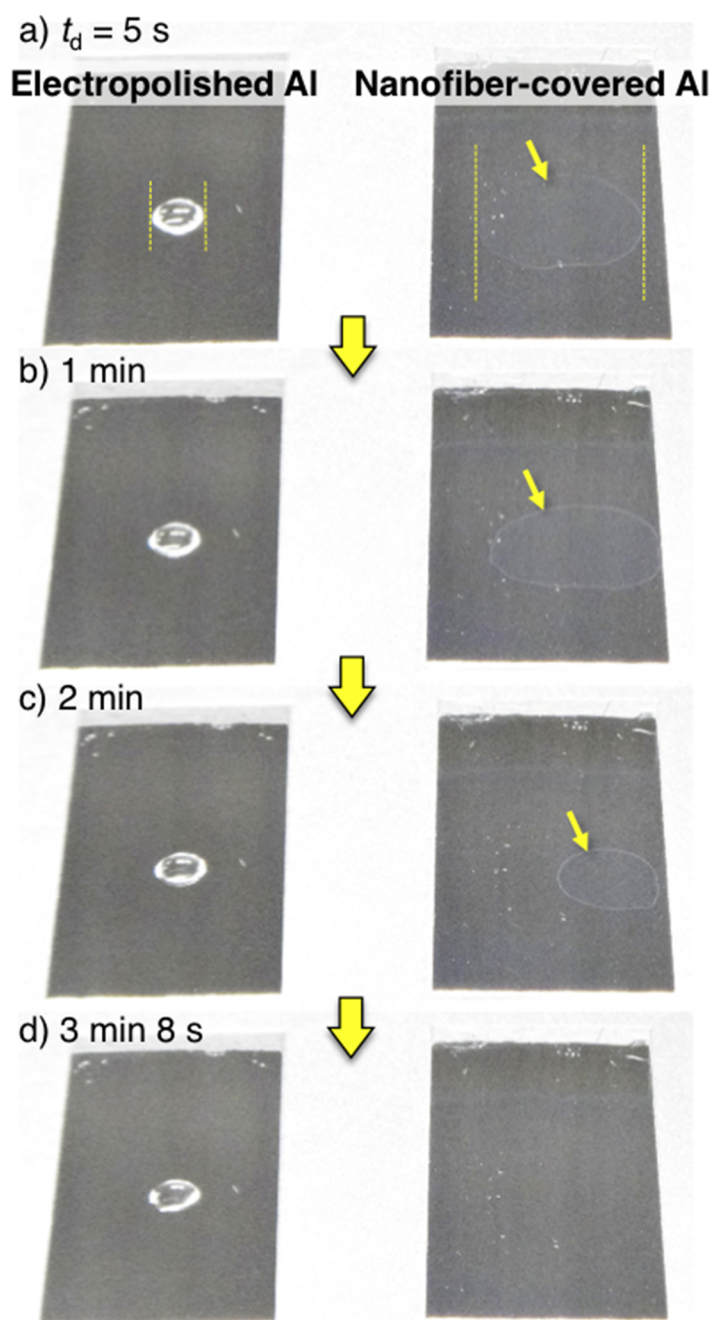
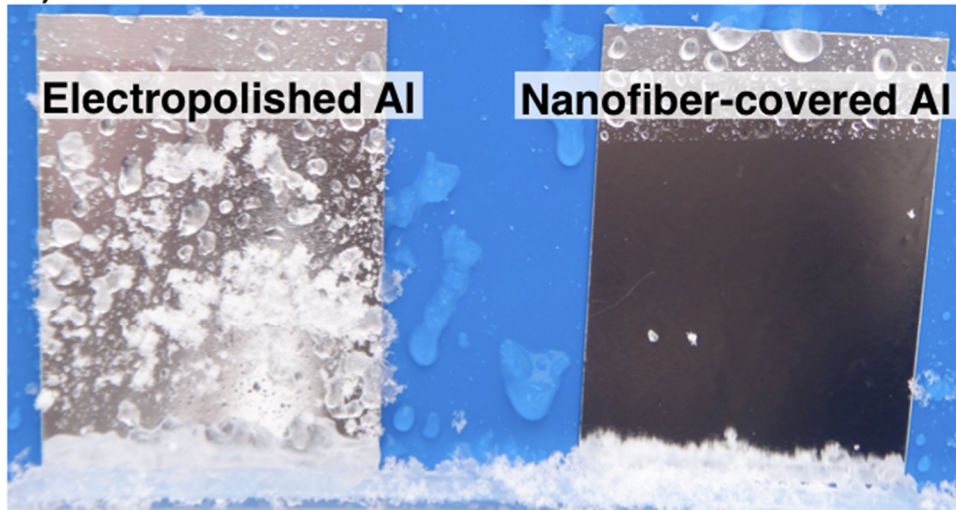


Fig. 4-16 Photographs of the 10 μ L water droplets on the electropolished and nanofiber-covered aluminum specimens for a) $t_d = 5$ s, b) 1 min, c) 2 min, and d) 3 min 8 s after the droplet was placed. Pyrophosphoric acid anodizing was carried out at 75 V and 293 K for $t_a = 1$ h.

a)



b)

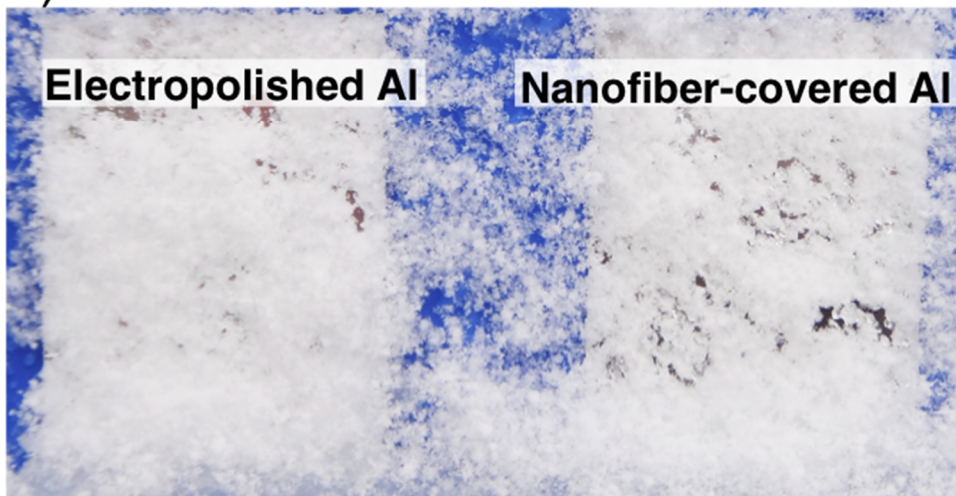


Fig. 4-17 Photographs of the surface of the electropolished (left) and nanofiber-covered aluminum (right) specimens in the snow. These specimens were placed on a rack and placed outside in the snow for a) short-time and b) long-time exposure. The conditions were -1.4°C for the ground temperature, 85% humidity, a wind speed of 5.7 m s^{-1} , and 2 cm h^{-1} for the snow accumulation.

第 5 章

自己組織化単分子膜の修飾による

ナノファイバー形成表面の超撥水性発現

5.1 緒言

材料表面の濡れ性制御は熱交換器やセルフクリーニング材料など、様々な工業製品に広く応用されている技術の一つであり[1–4]，これらの制御技術では，水接触角が 10° 以下の超親水性，および 150° 以上の超撥水性が重要視される．超撥水性表面はマイクロ／ナノスケールの微細構造を持つ表面上を，フッ素樹脂や疎水性の末端官能基を持つ単分子膜のような低表面エネルギー材料を用いて薄くコーティングすることによって作製できる．従来の研究においては，化学エッチング，コロイド粒子のコーティング，プラズマエッチングなどを用いて微細構造を構築し，超撥水性を発現する表面構造として利用する手法が提案されている[5–14]．しかし，これらの手法はプロセスが複雑，表面の微細構造によって光が散乱され，反射率が低減するなど，種々の問題点がある．

アルミニウムおよびその合金は，その優れた熱伝導性や反射効率から，熱エネルギー変換デバイスや反射材などに幅広く利用されている．このさい，アルミニウム表面の撥水性は，セルフクリーニング作用や水蒸発特性の観点から極めて重要である． 150° 以上の水接触角を持つアルミニウム材料を容易に形成することができれば，上述の特性の向上やさらなる応用範囲の拡大が期待できる．本章においては，アルミニウムのピロリン酸アノード酸化により生成したアルミナナノファイバー表面を自己組織化単分子膜 (SAM) により修飾し，アルミニウム表面の超撥水化を試みた．

5.2 実験方法

高純度アルミニウム板 (99.99wt%，400 μm ，日本軽金属) を 20 mm×40 mm の大きさに切り出したのち，エタノール中で 10 min 超音波洗浄し，13.6 M 酢酸／2.56 M 過塩素酸混合溶液 (280 K) 中で 28 V の電解研磨を 1 min 行った．電解研

磨中は、溶液をゆるやかに攪拌し、対極として純度 4N のアルミニウム板を用いた。電解研磨ののち、試料を蒸留水により洗浄し、乾燥させた。

電解研磨試料を濃ピロリン酸 (74.0 wt%, 関東化学, $T = 273\text{--}293\text{ K}$, 100 ml) 中に浸漬し, $V = 25\text{--}75\text{ V}$ の定電圧アノード酸化を 144 h まで行った。アノード酸化においては対極として白金板 (99.95wt%, フルヤ金属) を用い, 電解質をマグネチックスターラーによりゆるやかに攪拌した。電解質温度は恒温槽 (UCT-1000, AS-ONE) を用いて保持した。アノード酸化電圧は PC 制御したワイドレンジ直流電源装置 (PWR-400H/400M, 菊水電子) を用いて制御した。アノード酸化ののち試料を蒸留水により洗浄し, デシケータ内で乾燥させた。

電解研磨試料およびアノード酸化試料を 5 mM の直鎖アルキルホスホン酸／エタノール溶液 ($T_i = 293\text{--}313\text{ K}$, 30 mL) 中に 48 h まで浸漬し, 酸化物表面に SAM を修飾した。SAM 修飾においては主鎖の長さが異なる七種の直鎖アルキルホスホン酸: ヘキシルホスホン酸 (HPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, 主鎖の炭素数: $N_c = 6$), オクチルホスホン酸 (OPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $N_c = 8$), デシルホスホン酸 (DPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $N_c = 10$), ドデシルホスホン酸 (DDPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $N_c = 12$), テトラデシルホスホン酸 (TDPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $N_c = 14$), ヘキサデシルホスホン酸 (HDPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $N_c = 16$), オクタデシルホスホン酸 (ODPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $N_c = 18$) (97 wt%, PlasmaChem GmbH) を用いた。SAM 修飾においては, アルキルホスホン酸／エタノール溶液をネジ口瓶に入れ, 試料を浸漬してキャップを閉めたのち, 恒温器 (Heratherm IMC18, Thermo Fisher Scientific) を用いて一定の温度に保持した。SAM 修飾ののち, 試料をエタノールにより洗浄し, デシケータ内で乾燥させた。

アノード酸化試料のナノ構造観察は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F, 日本電子) を用いて行い, SEM 観察においては白金の導電層をスパッタリング法 (MSP-1S, 真空デバイス) により形成した。接触角計 (DM-501, 協和界面科学) を用いて水接触角を測定することにより試料表面の濡れ性を評価した。接触角測定においては, 着滴 1–2 s 後における水滴の外観を CCD カメラにより撮影し, 接触角を算出した。水滴の体積は 2–3 μL に制御した。

電解研磨試料および SAM 修飾したアノード酸化試料の反射率をマルチチャ

ンネル分光計(USB2000+, Ocean Optics)により測定した。反射率測定においては、試料を白色光源(HL-2000, Ocean Optics)の垂直位置にセットし、光ファイバーを通して白色光を照射することにより、可視光領域における反射率を測定した。

5.3 結果と考察

5.3.1 SAM 修飾による電解研磨アルミニウム表面の撥水化

図 5-1 は電解研磨試料を 293 K の TDPA/エタノール溶液に 24 h 浸漬したさい、SAM 形成前後における試料表面の接触角測定結果を示している。SAM 修飾前の電解研磨アルミニウム表面における水接触角は 30.3°であり (図 5-1a), 弱い親水性を示している。電解研磨アルミニウム試料表面には厚さ数 nm 程度の薄い自然酸化皮膜が表面に生成しており[15], 水酸基 (-OH) が最表面に露出しているため, このような親水性を示す[16,17]。試料表面を TDPA-SAM を用いて修飾すると (図 5-1b), 接触角は 114.1°へ大きく増大し, アルミニウム表面は親水性から撥水性へと変化した。

平滑表面における液滴の接触角 θ は, 以下の Young の式で与えられる[18,19]。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (5.1)$$

ここで, γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} はそれぞれ固-気, 固-液, 気-液の界面張力を示しており, 5.1 式は以下のように変形できる。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (5.2)$$

本研究においては, γ_{LV} は水の表面張力に相当し, 定数である。5.2 式から, γ_{SV} の低下, すなわち固体の表面エネルギーの減少によって接触角が増大することがわかる。アルミニウムをアルキルホスホン酸/エタノール溶液中に浸漬すると, メチル基 (-CH₃) を有するアルキルホスホン酸分子が, アルミニウム表面に自己組織化的に配列して単分子膜を生成する[20-24]。このさいに, アルキルホスホン酸分子はメチル基を最表面側に向けてアルミニウム表面に配列する。メチル基は疎水性を示す官能基であるため[16], SAM により修飾したアルミニウム表面は疎水性を示す。

SAM 分子の配列や生成した SAM の均一性は試料の浸漬時間と SAM 溶液の

温度に強く依存するため[25–27], SAM 修飾における最適な条件を探索した. 図 5-2 は電解研磨試料を 293–313 K の TDPA/エタノール溶液中に 48 h まで浸漬したさいの水接触角と浸漬時間との関係を示している. いずれの温度においても, 浸漬時間とともに水接触角は増大し, 48 h の浸漬において 113–115°の弱い撥水性を示した. また, TDPA/エタノール溶液温度の上昇とともに, 水接触角はわずかに増大した. 低温・短時間条件において作製した SAM は配向性に乏しく, 表面の一部にメチレン基 ($-\text{CH}_2-$) および未反応の水酸基が露出することが報告されている[25,28]. メチレン基の表面エネルギーはメチル基よりも大きいため[29], メチレン基が表面に露出すると, アルミニウム表面の水接触角は低下する. 一方, 高温・長時間条件において SAM を形成することにより, 最表面にメチル基が配向した規則性の高い SAM が生成するため, アルミニウム表面の撥水性が向上したものと考えられる.

SAM 分子の主鎖の長さが水接触角におよぼす影響を検討するために, 電解研磨試料を七種の異なる 5 mM アルキルホスホン酸/エタノール溶液中に 24 h 浸漬したのち水接触角を測定した (図 5-3). HPA-SAM ($N_c: 6$) 修飾により, 電解研磨アルミニウム表面の水接触角は 30.3°から 89.1°まで増大した. 水接触角はアルキルホスホン酸分子の主鎖の長さとともに増大し, TDPA-SAM ($N_c=14$) 修飾によって 113.0°の最大値を示した. Spori らは, 短い主鎖を持つアルキルホスホン酸分子は, 欠陥部を多数含む配向性の低い SAM を形成することを報告している[24]. 従って, HPA のような主鎖が短い分子を用いてアルミニウム表面に形成された SAM は, 配向性が低く, 比較的高い表面エネルギーを有するメチレン基が表面に露出しているものと予想される. SAM の密度および配向性は, 主鎖の長いアルキルホスホン酸分子を用い, 分子間に働くファンデルワールス力を大きくすることによって改善される. 一方, より主鎖の長い HDPA および ODPA を用いた SAM 修飾では, 水接触角はわずかに減少した. これまでの研究結果をまとめると, 長い主鎖を持つアルキルホスホン酸を用いた SAM 形成により, アルミニウム表面に撥水性を発現できることがわかった. しかし, いずれの条件においても水接触角は 90–113°程度であり, 150°を超える超撥水性の発現は困難であった.

5.3.2 アルミナナノファイバー形成表面の超撥水性におよぼす SAM 修飾条件の影響

アルミニウムを 293 K の濃ピロリン酸中に浸漬し、定電圧アノード酸化を行うことにより、表面にアルミナナノファイバーを形成させた。図 5-4 はそれぞれ $V = 10\text{--}75\text{ V}$ の定電圧アノード酸化を 30 min まで行った試料の表面 SEM 写真を示している。ピロリン酸アノード酸化により、アルミニウム表面にバリエー型酸化物の形成、ハニカム状酸化物の形成および酸化物の化学溶解を経て、底部のハニカム構造の各頂点部からアルミナナノファイバーが生成する。アルミナナノファイバーの生成密度は、ピロリン酸アノード酸化電圧の増大とともに減少した。また、アノード酸化電圧とともに電流密度が増大するため、酸化物は高速に成長した。比較的高い電圧である 50 V および 75 V のアノード酸化を施したアルミニウム表面においては（図 5-4c,d）、短時間のアノード酸化によりアルミナナノファイバーが生成しており、アノード酸化時間を長くすると、隣接した複数のナノファイバーが絡み合ったピラミッド状のバンドル構造を形成している。これらのバンドル構造は、試料の洗浄に用いた蒸留水が乾燥する過程において、水の表面張力およびナノファイバー間に働くファンデルワールス力によって形成されるものと予想される[30]。バンドル構造の生成密度は、アノード酸化電圧の増大とともに低下し、アノード酸化電圧が大きいほど大きなバンドル構造が生成した。一方、10 V と 25 V の定電圧アノード酸化を行うと（図 5-4a,b）、生成したアルミナナノファイバー同士が線状に連なったバンドル構造を生成した。これらのバンドル構造生成形態の差異は、アルミナナノファイバーの生成密度に起因しているものと予想される。アノード酸化電圧の低下とともにアルミナナノファイバー底部に形成されるハニカム構造のセル直径が小さくなるため、ナノファイバーは高密度に生成する。そのため、低い電圧で作製したアルミナナノファイバーはアノード酸化初期から絡み合い、線状に連なったバンドル構造を形成するものと予想される。

50 V のピロリン酸アノード酸化を 12 min 行った試料を、主鎖の長さが異なる四種の直鎖アルキルホスホン酸／エタノール溶液(313 K)中にそれぞれ浸漬し、酸化物表面に SAM を形成させた。図 5-5 は HPA, DPA, TDPA, ODPA／エタノール溶液中にナノファイバー形成試料を 48 h まで浸漬したさいの、浸漬時間と

水接触角との関係を示している．HPA-SAM 修飾により，アルミニウム表面は 135° – 145° 程度の撥水性を示しており，超親水性から撥水性に大きく変化することがわかる．SAM 分子の長さとともに水接触角は増大し，DPA-，TDPA-，ODPA-SAM をナノファイバー表面に修飾すると，水接触角が 150° を超える超撥水性が発現した．いずれの SAM 修飾においても，浸漬時間とともに水接触角が増大している．これは，試料をアルキルホスホン酸／エタノール溶液に長時間浸漬することにより SAM 構成分子の脱離と再配向が生じ，緻密で配向性の高い SAM が酸化物表面に形成されたためと考えられる．TDPA-SAM により修飾されたピラミッド状のバンドル構造形成試料表面が示す水接触角は 160° 程度であり，電解研磨表面に TDPA-SAM を修飾した場合の 110° から大きく増大した．ピロリン酸アノード酸化試料表面を SAM 修飾することにより発現する超撥水性は，アルミナナノファイバーが形作るナノ構造に強く影響を受けるものと予想されるため，次にアノード酸化条件と超撥水性との関係について検討した．

5.3.3 ナノファイバー形成表面の超撥水性におよぼすアノード酸化電圧およびアノード酸化時間の影響

図 5-6a は電解研磨試料を 293 K のピロリン酸中に浸漬し，10–75 V の定電圧アノード酸化を 30 min まで行ったのち，313 K の TDPA／エタノール溶液に 24 h 浸漬した試料表面の水接触角とアノード酸化時間との関係を示している．50 V の定電圧アノード酸化を 3 min 行った試料表面を TDPA-SAM により修飾すると，底部のハニカム構造に空気がトラップされることにより（図 5-4c），水接触角が 142.8° と大きく増大した．アノード酸化時間を 8 min 以上とすると水接触角が 150° を超える超撥水性を発現し，ほぼ定常値となった．長時間アノード酸化を行った試料表面においては，アルミナナノファイバーのバンドル構造が生成している（図 5-4c）．SAM 修飾したバンドル構造先端部に水が支えられ，固液の接触面積が小さくなることによって，このような超撥水性が発現したものと考えられる．

アノード酸化時間とともに水接触角が増大したのち，定常値を示すような水接触角－アノード酸化時間の変化は，アノード酸化電圧を 10–75 V に種々変更したさいにも同様に見受けられた．しかし，アノード酸化初期における接触角増

大の傾きおよび定常領域における水接触角の値は、図 5-6a に示したようにアノード酸化電圧の増大とともに大きくなった。

図 5-6b は種々の電圧を用いて 30 min のピロリン酸アノード酸化を行ったアルミニウム試料表面に、TDPA-SAM を修飾したさいの水接触角とアノード酸化電圧との関係を示している。ここでは、それぞれの試料を 313 K の 5 mM TDPA/エタノール溶液に 24 h 浸漬し、SAM を修飾した。水接触角はアノード酸化電圧とともに増大することが明らかである。アノード酸化電圧の増大によって、線状に連なったバンドル構造からピラミッド状のバンドル構造へとナノ構造が変化し、水滴とアルミナナノファイバーの接触面積が減少するものと予想される。また、高電圧ピロリン酸アノード酸化を行うと、アルミナナノファイバーの生成密度が低下してバンドル構造密度が低下し、バンドル構造間にトラップされる空気の量が多くなると考えられる。結果として、水接触角はアノード酸化電圧とともに増大する。

293 K のピロリン酸を用いて長時間のアノード酸化を行うと、アルミナナノファイバーの化学溶解によって不規則な酸化物がアルミニウム表面に生成する。図 5-7 はアルミニウムを 293 K のピロリン酸中に浸漬し、50 V の定電圧アノード酸化を a) 24 h, b) 48 h 行った試料の表面 SEM 写真を示している。24 h のアノード酸化試料表面ではアルミナナノファイバーが観察されるが (図 5-7a), アノード酸化時間を 48 h とすると (図 5-7b), アルミナナノファイバーは化学溶解し、無数の不規則な酸化物がアルミニウム表面に生成している。図 5-8 は 50 V の定電圧アノード酸化を 48 h まで行ったのち、TDPA-SAM 修飾 (313 K, 24 h) を行った試料表面の水接触角とアノード酸化時間との関係を示している。12 min のアノード酸化によって水接触角は 158°程度まで増大し、以降はアノード酸化時間 48 h までその値を保持した。48 h のアノード酸化試料表面では、アルミナナノファイバーが溶解して不規則な酸化物が生成するにも関わらず、超撥水性を発現した。このことから、不規則に生成した酸化物は、ナノファイバーによって形成されるピラミッド状のバンドル構造と同様、固液界面で空気をトラップする役割を果たしているものと予想される。

273 K の低温ピロリン酸を用い、生成したアルミナナノファイバーの化学溶解を抑制しながらアノード酸化を行うことにより、非常に高いアスペクト比を持

つアルミナナノファイバーを作製することができる．図 5-9 はアルミニウムを 273 K のピロリン酸中に浸漬して 50 V の定電圧アノード酸化を 144 h まで行ったのち，TDPA-SAM 修飾（313 K，24 h）を施した試料表面の水接触角とアノード酸化時間との関係を示している．図 5-8 に示した 293 K のピロリン酸アノード酸化と同様，アノード酸化時間とともに水接触角は増大し，4 h のアノード酸化によって 158.2°の超撥水性を示した．一方，アノード酸化時間をさらに増大すると，水接触角は徐々に減少し，アノード酸化時間が 24 h 以上において水接触角は 150°以下となり，超撥水性が消失した．このような水接触角の減少は，アルミニウム表面のナノ構造の変化に対応すると考えられる．273 K のピロリン酸アノード酸化においては，酸化物の成長速度が遅い．1 h までのアノード酸化においてはバリヤー型酸化物の形成を経てポーラス型酸化物が生成しており，ナノファイバーは生成していない（図 5-10a-c）．アノード酸化時間を 2-6 h とすると（図 5-10d-f），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し，SAM 修飾したアルミニウム表面は超撥水性を示す．低温のピロリン酸を用いたアノード酸化においてはアルミナナノファイバーの化学溶解が抑制されるため，アノード酸化時間の増大とともにアルミナナノファイバーは長くなる．長時間のアノード酸化により生成した高アスペクト比アルミナナノファイバーは自重によって折れ曲がり，アルミニウム表面は図 5-10g-j に示したような横倒れしたナノファイバーによって覆われる形態へと変化する．このようなナノファイバーの横倒れ構造の形成によって空気をトラップする空間が消失すると，固液の接触面積が増大するため，長時間アノード酸化によって水接触角が減少したものと予想される．

5.3.4 アルミナナノファイバー形成表面の超撥水性発現メカニズム

図 5-11 はアルミナナノファイバーの成長挙動と，SAM 修飾した表面における濡れ形態を模式的に示している．初期，ピロリン酸アノード酸化によって電解研磨表面に独立したアルミナナノファイバーが生成する．このアルミナナノファイバーが成長すると，ナノファイバーは隣接するバンドル同士が絡み合うピラミッド状のバンドル構造を形成する．長時間のアノード酸化によってナノファ

イバーは化学溶解し消失するが、低温条件下においてはナノファイバーが長く成長し、横倒れしたナノファイバーによって、アルミニウム表面が完全に覆われる。

アルキルホスホン酸 SAM によって修飾されたナノファイバー形成表面に水滴を滴下すると、低アスペクト比アルミナナノファイバー形成表面上においては、ナノファイバー間に空気がトラップされることによって撥水性を示す。さらなるアノード酸化によってピラミッド状のバンドル構造が形成されると、水滴はバンドル構造先端部で支えられて固液の接触面積がさらに減少するため、水接触角が 150° を超える超撥水性が発現したものと予想される。一方、長時間のアノード酸化によってナノファイバーがさらに成長し、自重によって横倒れすると、空気をトラップする空間が消失するため水接触角は減少したものと考えられる。

5.3.5 アルミナナノファイバー形成超撥水アルミニウム表面の高反射率特性

超撥水アルミニウム材料は、集光型太陽熱発電のような新規なエネルギー技術への応用が期待されている。超撥水アルミニウム表面は、水をよく弾き、汚れを流し落とすセルフクリーニング作用を発現するため、発電時に長時間清浄な表面を維持できると予想される。この集光型太陽熱発電においては、太陽光スペクトルの反射率が高い程発電効率が高くなるため、反射特性が極めて重要な因子となる。本項においては、ピロリン酸アノード酸化および SAM 修飾により作製した超撥水アルミニウム表面の反射率を検討した。

図 5-12 はアルミニウムを 293 K のピロリン酸中に浸漬し、50 V の定電圧アノード酸化を 12 min 行ったのち、313 K の TDPA/エタノール溶液に 24 h 浸漬することによって作製した超撥水アルミニウム表面の反射率を示している。ここで、反射率は電解研磨アルミニウム試料の反射光を基準とした (Reflectivity = 1)。また、比較として、先行研究[31]により報告された、シュウ酸アノード酸化法により作製した超撥水アルミニウム表面の反射率を測定した。ナノファイバー形成表面の反射率は、シュウ酸アノード酸化によって作製した超撥水表面よりも高い値を示し、ほとんどの可視光領域において反射率 99% 以上の極めて高い値

を示した．図 5-13 および図 5-14 に示した試料の外観写真から明らかなように，シュウ酸アノード酸化法により作製した超撥水表面はわずかな曇りがあるのに対し，ナノファイバー形成表面は，電解研磨表面と遜色のない鏡面を示した．すなわち，本研究において作製した高反射・超撥水アルミニウム材料は，集光型太陽熱発電における反射鏡など，光学デバイスへの応用が期待できる．

5.4 結論

本章においては，ピロリン酸アノード酸化およびアルキルホスホン酸 SAM 修飾によってアルミニウム表面の超撥水化を試み，以下の知見を得た．

1. アルキルホスホン酸 SAM を修飾した電解研磨アルミニウム表面は水接触角 110° 程度の撥水性を示し，SAM 構成分子の主鎖の長さおよび SAM 溶液温度の増大とともに水接触角は増大する．
2. ピロリン酸アノード酸化によりピラミッド状のバンドル構造形成したアルミニウム試料を SAM により修飾すると，アルミニウム表面は水接触角 150° 以上の超撥水性を発現する．
3. アノード酸化電圧，アノード酸化時間および SAM 構成分子の主鎖の長さの増大とともに水接触角は大きくなり，293 K，50 V，12 min のピロリン酸アノード酸化を施した試料に ODPA-SAM を修飾すると，水接触角が 160.1° の高い超撥水性が発現する．一方，低温・長時間のピロリン酸アノード酸化によりアルミナナノファイバーが長くなると，ナノファイバーの横倒れ構造が形成し，アノード酸化時間とともに水接触角は徐々に減少する．
4. ナノファイバーの化学溶解により生成する不規則な酸化物に TDPA-SAM を修飾すると，ピラミッド状のバンドル構造を形成した場合と同様，水接触角 155° 程度の超撥水性を発現する．

5. 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は、可視光領域のほぼ全域にわたって 99%以上の高い反射率を示す。

参考文献

- [1] J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng, K. Terpilowski, *Soft Matter*, **7** (2011) 9804.
[2] R. Blossey, *Nat. Mater.*, **2** (2003) 301.
[3] 広前義孝, 倉田正裕, 小林美智男, 斉藤正次, *表面技術*, **41** (1990) 1187.
[4] H. Qian, D. Xu, C. Du, D. Zhang, X. Li, L. Huang, L. Deng, Y. Tu, J. M. C. Mol, H. A. Terry, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 2355.
[5] J. Zhang, S. Seeger, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **50** (2011) 6652.
[6] M. A. Frank, A. R. Boccaccini, S. Virtanen, *Appl. Surf. Sci.*, **311** (2014) 753.
[7] X. Liu, J. He, *Langmuir*, **25** (2009) 11822.
[8] R. Liao, Z. Zuo, C. Guo, Y. Yuan, A. Zhuang, *Appl. Surf. Sci.*, **317** (2014) 701.
[9] Y. Huang, D. K. Sarkar, X. G. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **356** (2015) 1012.
[10] M. Lee, G. Kwak, K. Yong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3** (2011) 3350.
[11] C. Yang, X. M. Li, J. Gilron, D. F. Kong, Y. Yin, Y. Oren, C. Linder, T. He, *J. Membrane Sci.*, **456** (2014) 155.
[12] S. Nishimoto, A. Kubo, K. Nohara, X. Zhang, N. Taneichi, T. Okui, Z. Liu, K. Nakata, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, T. Komine, A. Fujishima, *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2009) 6221.
[13] M. Manca, A. Cannavale, L. De Marco, A. S. Arico, R. Cingolani, G. Gigli, *Langmuir*, **25** (2009) 6357.
[14] K. Tadanaga, J. Morinaga, A. Matsuda, T. Minami, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 590.
[15] 高橋英明, 永山政一, *金属表面技術*, **36** (1985) 96.
[16] M. Norek, A. Krasiński, *Surf. Coat. Technol.*, **276** (2015) 464.
[17] V. Szczepanski, I. Vlassiuk, S. Smirnov, *J. Membrane Sci.*, **281** (2006) 587.
[18] T. Young, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **95** (1805) 65.
[19] R. P. Yadav, T. Kumar, V. Baranwal, Vandana, M. Kumar, P. K. Priya, S. N. Pandey, A. K. Mittal, *J. Appl. Phys.*, **121** (2017) 055301.
[20] A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1533.
[21] T. Hauffman, O. Blajiev, J. Snauwaert, C. van Haesendonck, A. Hubin, H. A. Terry, *Langmuir*, **24** (2008) 13450.
[22] M. A. Frank, C. Meltzer, B. Braunschweig, W. Peukert, A. R. Boccaccini, S. Virtanen, *Appl.*

- Surf. Sci.*, **404** (2017) 326.
- [23] Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 4350.
- [24] D. M. Spori, N. V. Venkataraman, S. G. Tosatti, F. Durmaz, N. D. Spencer, S. Zürcher, *Langmuir*, **23** (2007) 8053.
- [25] M. Kawasaki, T. Sato, T. Tanaka, K. Takao, *Langmuir*, **16** (2000) 1719.
- [26] F. Bensebaa, R. Voicu, L. Huron, T. H. Ellis, E. Kruus, *Langmuir*, **13** (1997) 5335.
- [27] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 321
- [28] H. Schönherr, H. Ringsdorf, *Langmuir*, **12** (1996) 3891.
- [29] E.F.Hare, E.G.Shafrin, W.A.Zisman, *J. Phys. Chem.*, **58** (1954) 236.
- [30] J. J. Hill, K. Haller, B. Gelfand, K. J. Ziegler, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 1992.
- [31] S. Peng, D. Tian, X. Yang, W. Deng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 4831.

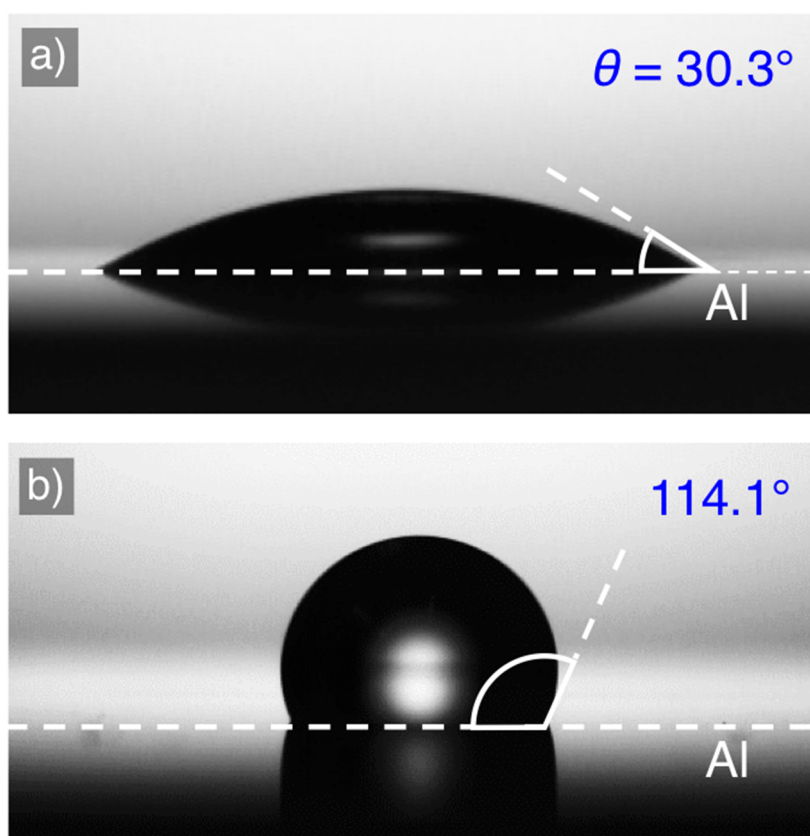


Fig. 5-1 Side views of the 2 μ L water droplets on the a) electropolished and b) TDPA-SAM-modified aluminum surfaces. For the SAM modification, the electropolished specimen was immersed in a 5 mM TDPA/ethanol solution at 293 K for 24 h. All images were taken 1 s after the water droplet was placed on the surface.

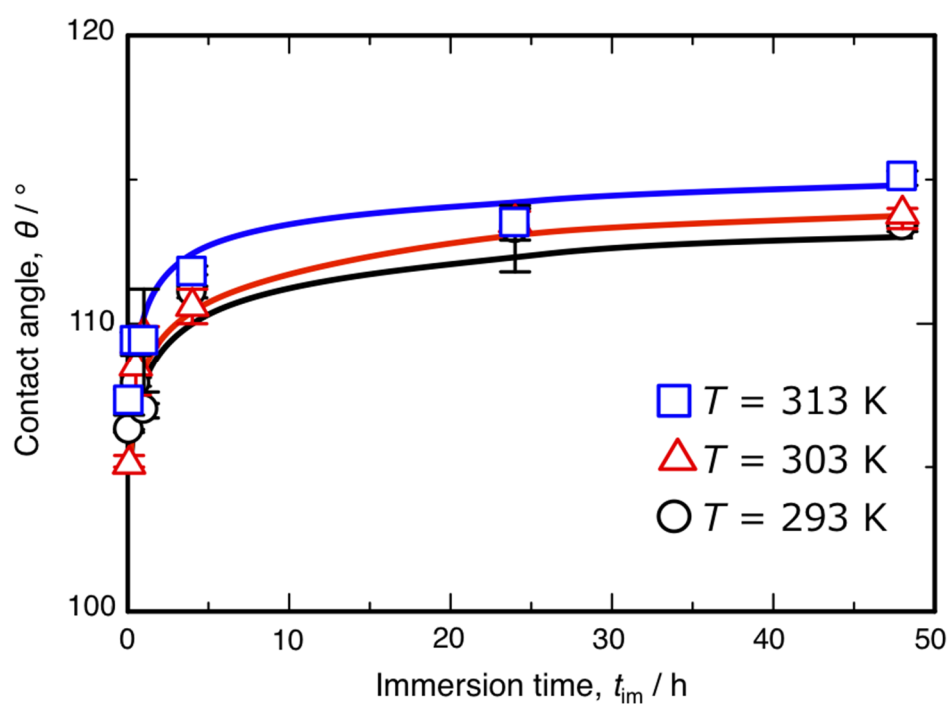


Fig. 5-2 Changes in the water contact angle, θ , on the electropolished aluminum surface as a function of immersion time, t_{im} , in a 5 mM TDPA/ethanol solution at 293–313 K.

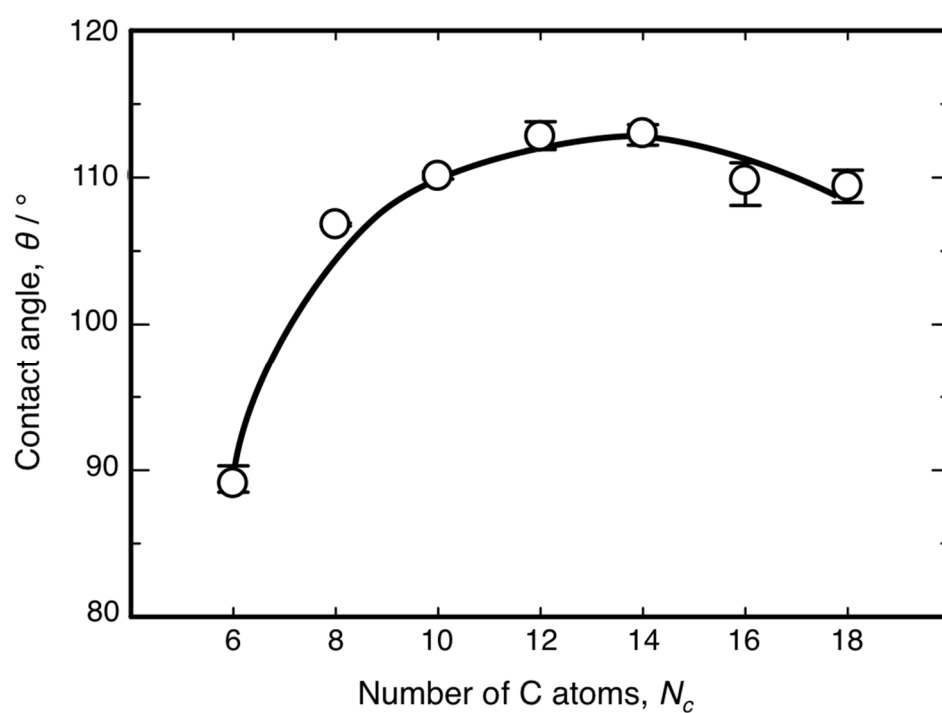


Fig. 5-3 Change in the water contact angle, θ , on the electropolished aluminum surface with the number of carbon atoms, N_c , in the n-alkylphosphonic acid SAM molecules. The electropolished specimens were immersed in seven different 5 mM alkylphosphonic acid/ethanol solutions at 313 K for 24 h.

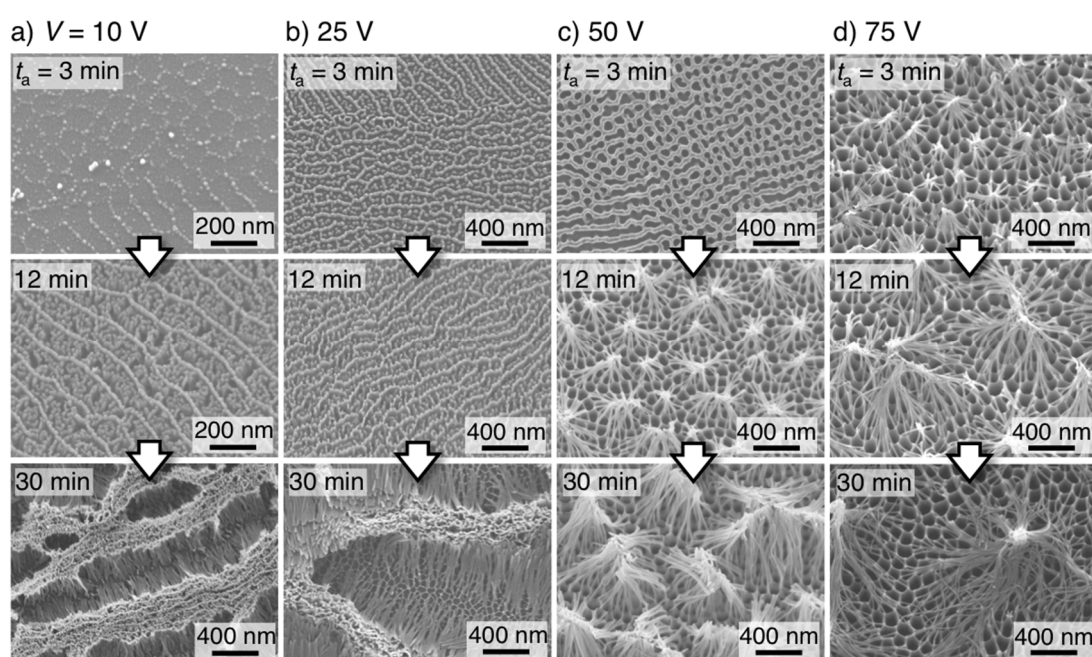


Fig. 5-4 SEM images of the aluminum specimens anodized in a pyrophosphoric acid solution (293 K) at voltages of a) 10 V, b) 25 V, c) 50 V, and d) 75 V for 3–30 min. The anodic alumina nanofibers are observed to have different nanomorphologies at each applied voltage.

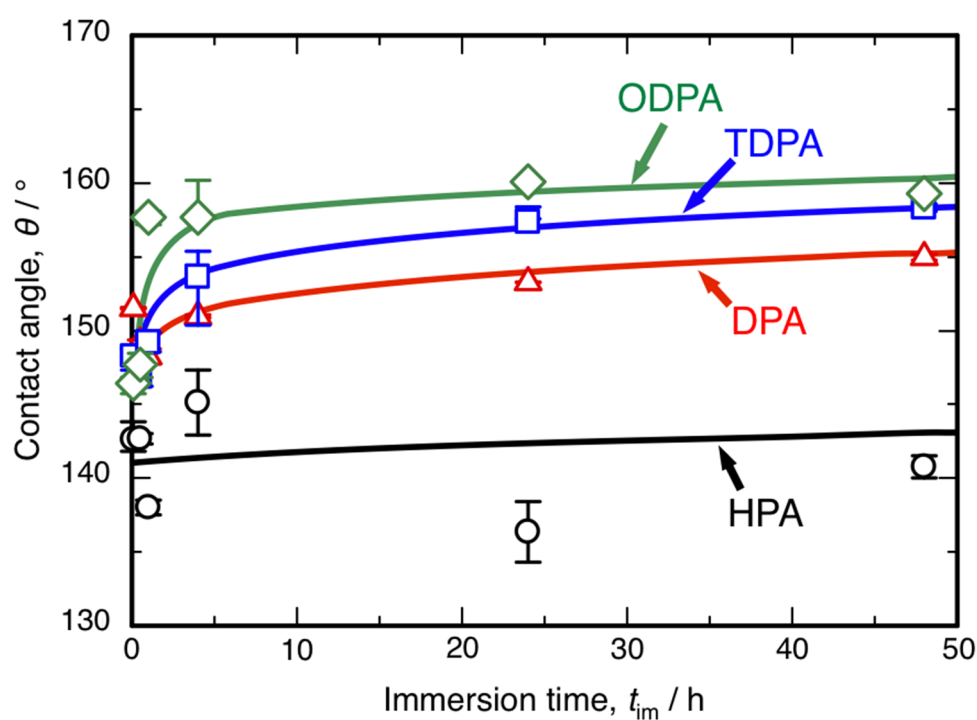


Fig. 5-5 Changes in the water contact angle, θ , on the anodized aluminum surface as a function of the immersion time, t_{im} , in various SAM solutions. The electropolished specimens were anodized at 50 V and 293 K for 12 min to form pyramidal alumina bundles and were then immersed in HPA (N_c : 6), DPA (N_c : 10), TDPA (N_c : 14), and ODPA (N_c : 18)/ethanol solutions at 313 K.

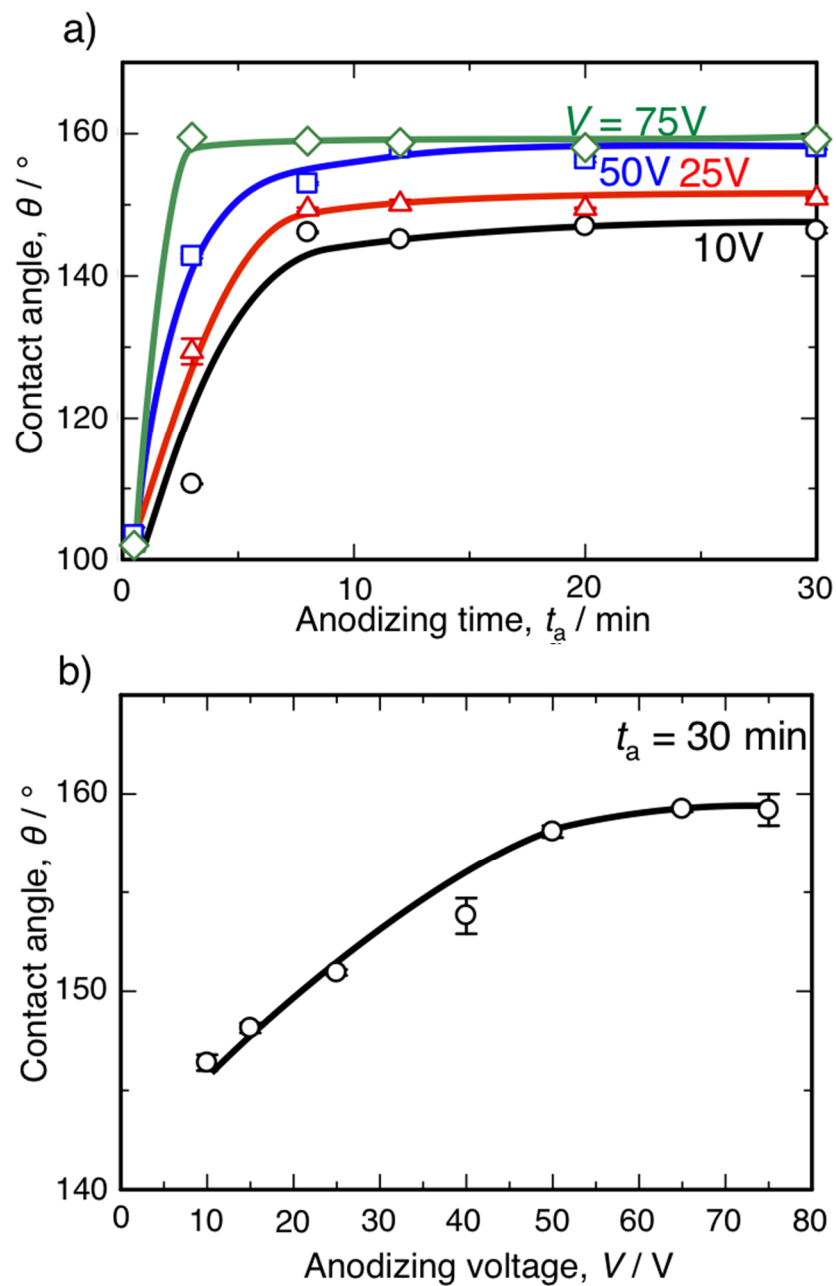


Fig. 5-6 a) Changes in the water contact angle, θ , on the anodized aluminum surface as a function of the anodizing time, t_a . The electropolished specimens were anodized in a pyrophosphoric acid solution (293 K) at voltages of 10, 25, 50, and 75 V and then were immersed in a TDPA/ethanol solution at 313 K for 24 h. b) Summarizing the water contact angles on the specimens anodized at various applied voltages for 30 min.

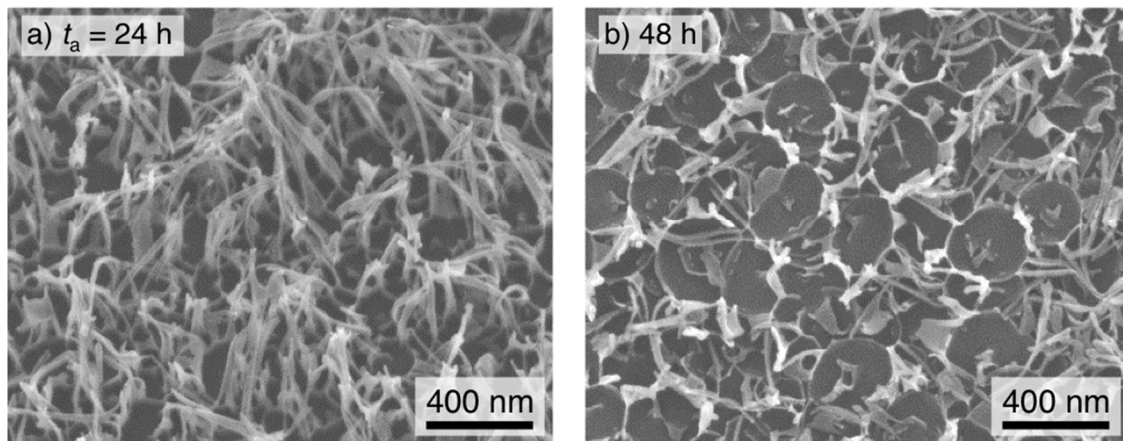


Fig. 5-7 SEM images of the surface of the aluminum specimens anodized in a pyrophosphoric acid solution (293 K) at 50 V for a) 24 h and b) 48 h.

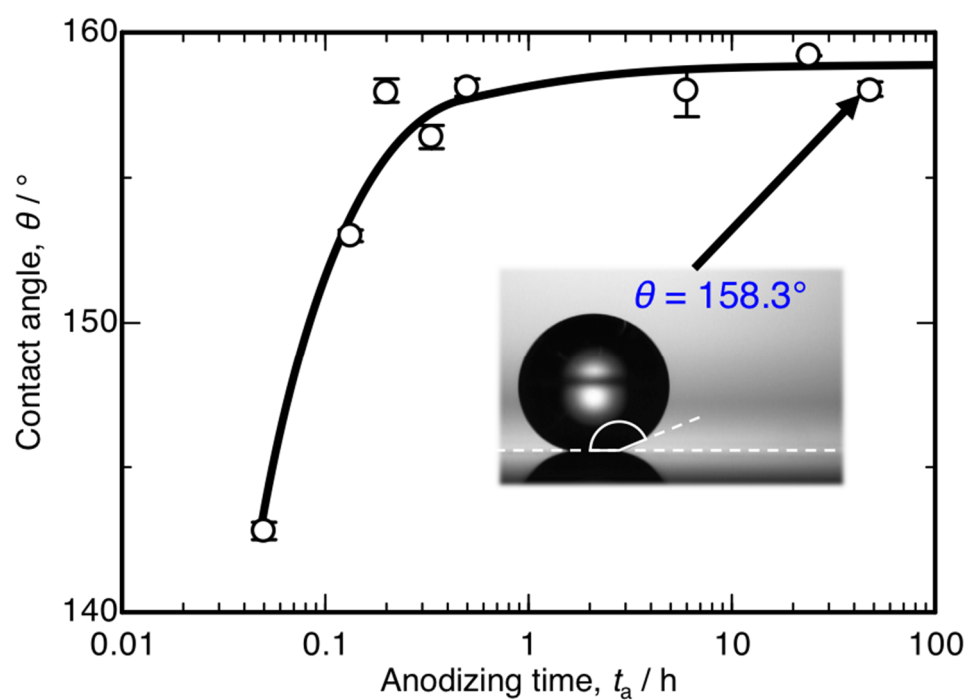


Fig. 5-8 Change in the water contact angle, θ , on the anodized aluminum surface as a function of the anodizing time, t_a . The electropolished specimens were anodized at 50 V and 293 K for long-term period of 48 h and then were immersed in a TDPA/ethanol solution at 313 K for 24 h.

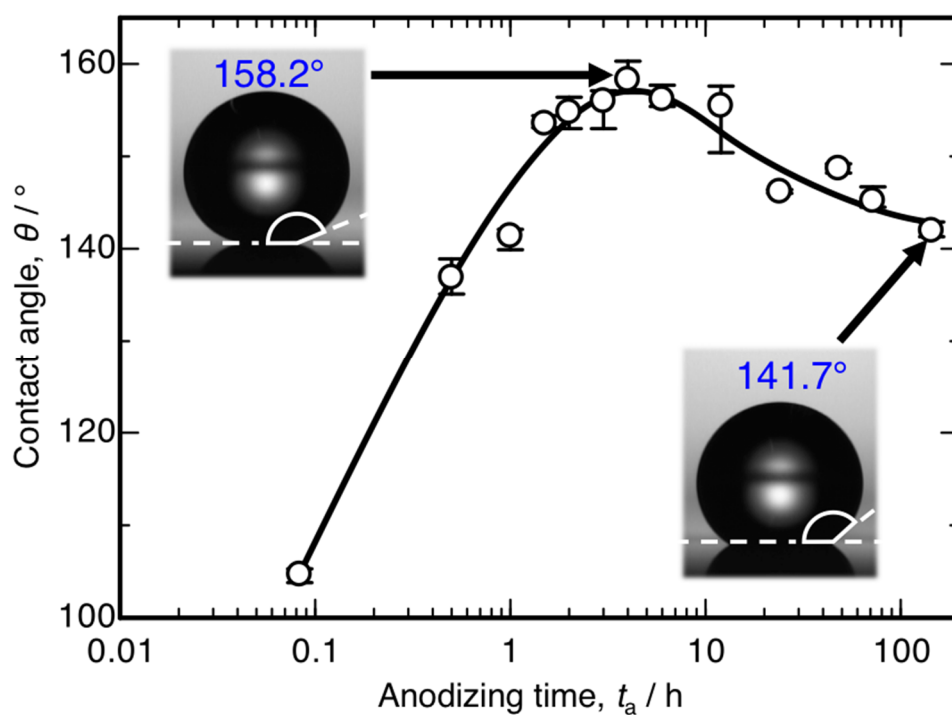


Fig. 5-9 Change in the water contact angle, θ , on the anodized aluminum surface as a function of the anodizing time, t_a . The electropolished specimens were anodized at 50 V and a low temperature of 273 K for 144 h and then were immersed in a TDPA/ethanol solution at 313 K for 24 h.

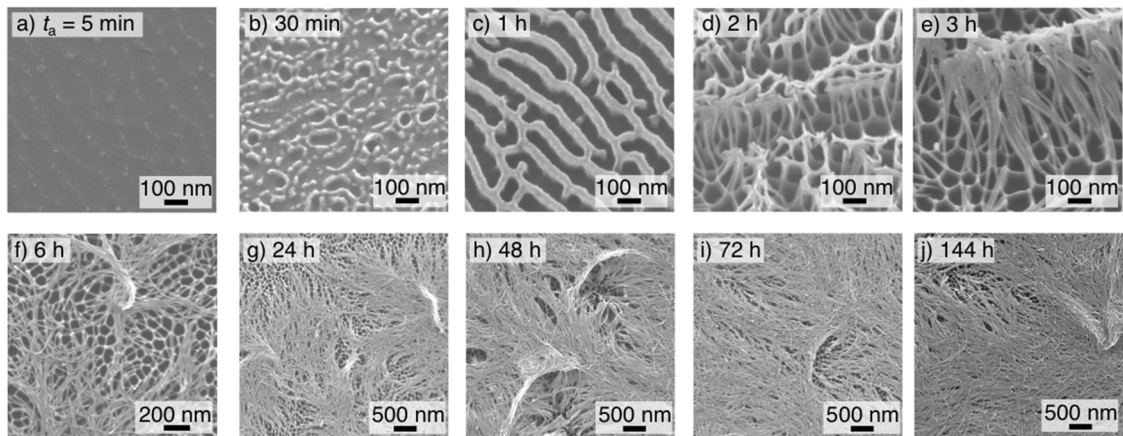


Fig. 5-10 SEM images of the aluminum specimens anodized in a pyrophosphoric acid solution (273 K) at 50 V for a) 5 min through j) 144 h.

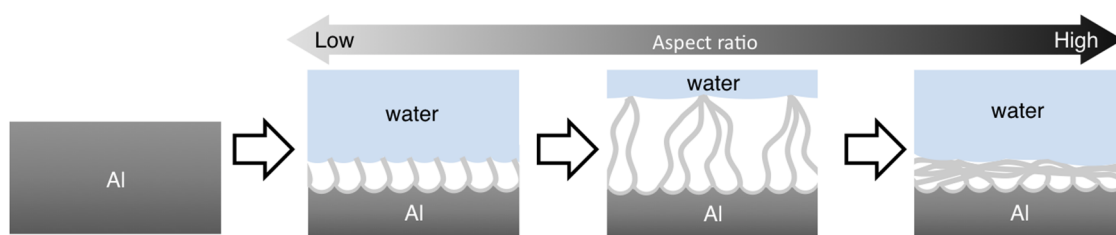


Fig. 5-11 Schematic models of the growth behavior of the anodic alumina nanofibers fabricated via pyrophosphoric acid anodizing and the corresponding wettability shift of their surface.

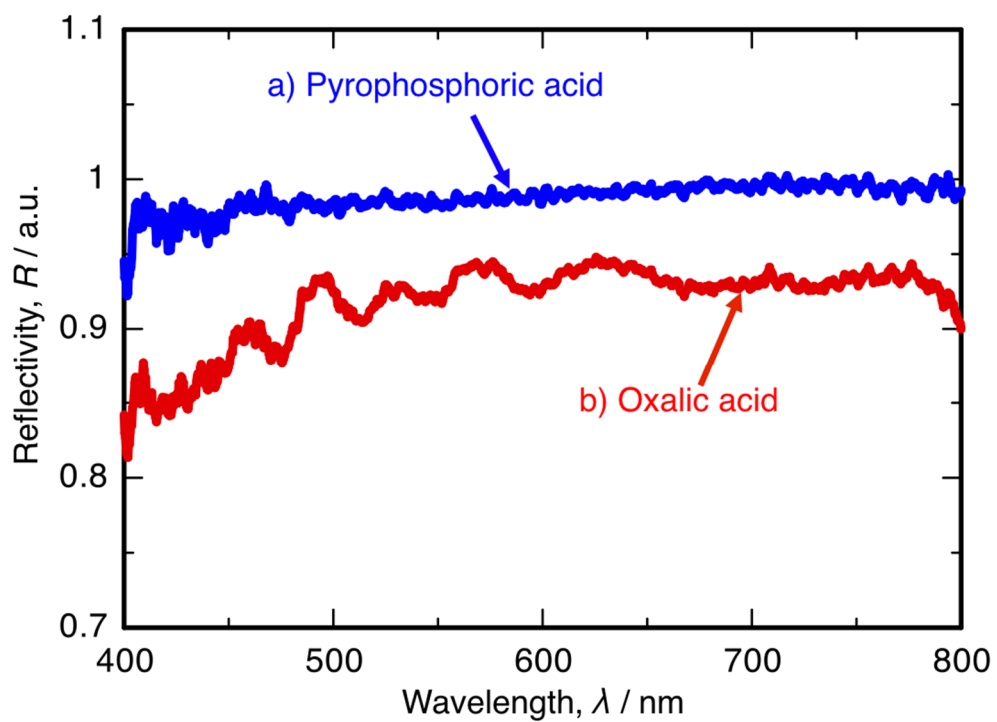


Fig. 5-12 Reflection spectra after TDPA-SAM modification of the aluminum specimens fabricated via anodizing in a) pyrophosphoric acid and b) oxalic acid solutions. These spectra were normalized by the reflection from an electropolished aluminum surface.

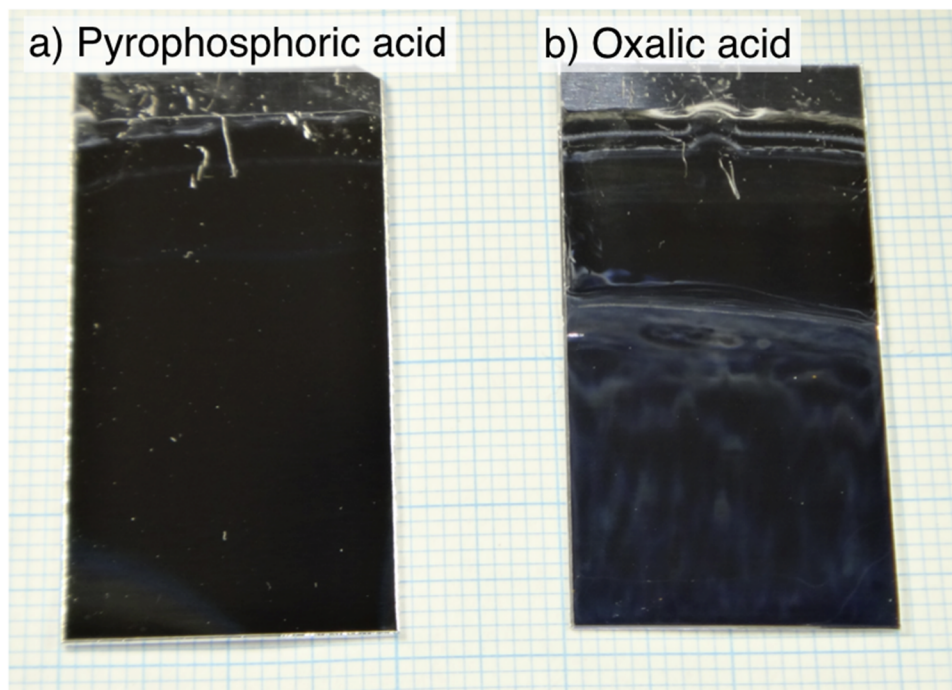


Fig. 5-13 Surface appearances after TDPA-SAM modification of aluminum specimens fabricated via anodizing in a) pyrophosphoric acid and b) oxalic acid solutions.

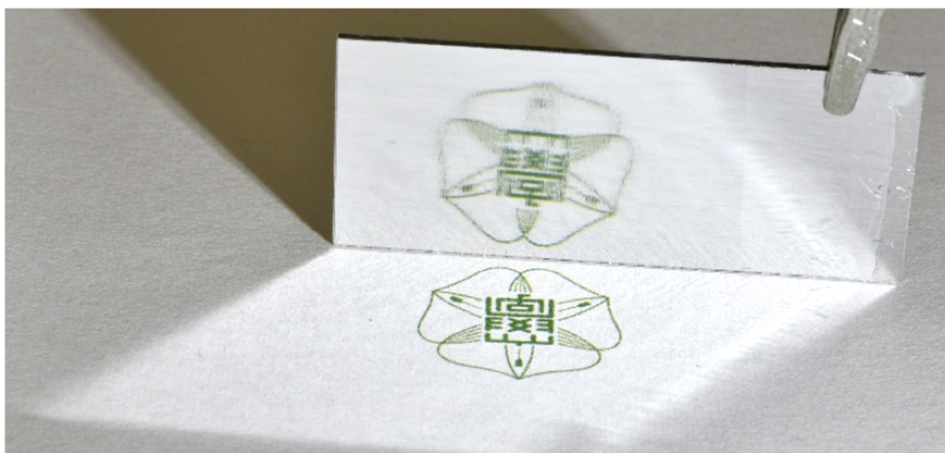


Fig. 5-14 Surface appearance of superhydrophobic aluminum specimen fabricated via anodizing in pyrophosphoric acid and TDPA-SAM modification.

第 6 章

アノード酸化条件の最適化による

滑落性制御型超撥水アルミニウムの作製

6.1 緒言

超撥水表面における水の滑落性は、表面に静置した水滴の水接触角が同じであつても、表面構造によって大きく異なる。例えば、蓮の葉は水接触角を測定すると超撥水性を示す代表的な植物であり、その表面は水滴が容易に滑り落ちる滑落性を示す[1,2]。一方、薔薇の花びらも水接触角を測定すると超撥水性を示す植物であるが、その表面は水滴が表面上を動かない吸着性を示す[3]。このような水滴の滑落性の差を静的な水接触角により表現することはできない。従つて、固体表面の滑落性を評価するためには、液滴の形状や位置を変化させた「動的な状態」における水接触角を測定する必要がある。動的な接触角測定においては、液滴端点が液滴の外側に移動するさいに示す接触角を前進接触角と呼び、液滴端点が液滴の内側に移動するさいに示す接触角を後退接触角と呼ぶ。これらの前進接触角および後退接触角を測定することにより、試料表面の滑落性を評価できる。滑落性・吸着性表面はその特異な表面特性から、セルフクリーニング材料[4,5]、熱交換器[6–8]、マイクロマニピュレータ[9]など様々な分野への応用が期待される。

アルミニウム表面の濡れ性は、熱交換特性の高低やセルフクリーニング作用発現の有無などを決める重要な特性である。表面の濡れ性だけではなく滑落性・吸着性を自在に制御したアルミニウム材料を容易に作製できれば、アルミニウムとその合金の応用範囲がさらに拡大するものと期待できる。本章においては、アルミニウムの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性表面の滑落性を、前進接触角および後退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り生成するアルミナナノファイバーのナノ形態が滑落性におよぼす影響を検討し、表面構造を制御することによって滑落性の異なるアルミニウム表面の作製を試みた。

6.2 実験方法

高純度アルミニウム板 (99.99wt%, 400 μm , 日本軽金属) を 20 mm $\times$ 40 mm の大きさに切り出したのち, エタノール中で 10 min 超音波洗浄した. 超音波洗浄ののち 13.6 M 酢酸/2.56 M 過塩素酸混合溶液 (280 K) 中で 28 V の電解研磨を 1 min 行った. 電解研磨中は, 溶液をマグネチックスターラーにより攪拌し, カソードとしてアルミニウム板を用いた. 電解研磨ののち, 試料を蒸留水により洗浄し, 乾燥させた.

電解研磨試料を濃ピロリン酸 (74.0 wt%, 関東化学, $T=293\text{ K}$, 100 ml) 中に浸漬し, 25–75 V の定電圧アノード酸化を 60 min まで行った. アノード酸化においては, ガラス製の電気化学セル (内径 55 mm, 高さ 150 mm) を用い, 対極として白金板 (99.95 wt%, 16 mm $\times$ 28 mm, 厚さ 100 μm , フルヤ金属) をアルミニウム試料に対して平行に設置した. 電極間距離は 20 mm とした. アノード酸化中はマグネチックスターラーにより電解質を攪拌し, 電解質温度は恒温槽 (UCT-1000, AS-ONE) を用いて一定に保持した. アノード酸化電圧は PC 制御したワイドレンジ直流電源装置 (PWR-400H/400M, 菊水電子) を用いて制御した. 比較のため, 0.3 M のシュウ酸 ($T=293\text{ K}$) を用いた 50 V の定電圧アノード酸化を 60 min まで行い, 典型的なポーラス皮膜をアルミニウム表面に生成した.

第 3 章において述べた二段階アノード酸化法を用いて, 高規則アルミナナノファイバーアレイを作製した. 電解研磨試料を 293 K の 0.3 M シュウ酸水溶液中に浸漬して 50 V の定電圧アノード酸化を 120 min 行うことにより自己規則化成長を誘起したポーラス皮膜をアルミニウム表面上に形成した. アノード酸化ののち, 試料を 0.20 M クロム酸/0.51 M リン酸混合水溶液 (353 K) 中に 20 min 浸漬し, 酸化物のみを選択的に化学溶解することにより, アルミニウム表面上に規則的なアルミニウムディンプルアレイを作製した. アルミニウムディンプルアレイ形成試料をピロリン酸 ($T=293\text{ K}$) 中に浸漬し, 50 V の定電圧アノード酸化を 60 min まで行い, 高規則アルミナナノファイバーアレイを作製した.

アノード酸化ののち, 試料を 0.5 mM の 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルホスホン酸 (FOPA, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, Sigma-Aldrich) /エ

タノール溶液 (313 K, 30 mL) 中に 24 h 浸漬し、酸化物表面に SAM を修飾した。SAM 修飾においては、0.5 mM FOPA/エタノール溶液をネジ口瓶に入れ、試料を浸漬してキャップを閉めたのち、恒温器 (Heratherm IMC18, Thermo Fisher Scientific) を用いて 313 K に保持した。SAM 修飾ののち、試料をエタノールを用いて洗浄し、デシケータ内で乾燥させた。

アノード酸化試料のナノ構造観察は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F, 日本電子) を用いた。SEM 観察においては白金導電層をスパッタリング法 (MSP-1S, 真空デバイス) により形成した。接触角計 (DM-501, 協和界面科学) を用いて前進接触角および後退接触角を測定することにより、試料表面の滑落性を評価した。接触角測定においては、試料表面に 2–4 μL の水滴を形成したのち、オートディスペンサを用いて 2 $\mu\text{L/s}$ の速度で水滴に水を注入・吸引する様子を、CCD カメラにより撮影した。前進接触角は水の注入過程において、固液の界面積が同じ時に最大の水滴体積を取ったさいの接触角とした。一方、後退接触角は水の吸引過程において、固液の界面積が同じ時に最小の水滴体積を取ったさいの接触角とした。また、水の吸引過程において、固気液の三重点が液滴内側に移動せず、固液の界面積が変わらなかったときは、後退接触角を 0° とした。水接触角測定においては、試料上の異なる 5 箇所において測定を行い、最大値・最小値を除いたものを平均してそれぞれの接触角の値とした。

試料を傾斜させることにより、水滴が試料表面を滑り落ちる様子を観察した。試料の傾斜は回転ステージおよびステージコントローラー (SKIDS-60YAW および Mark-102, シグマ光機) を用い、撮影にはデジタルマイクロスコープ (Hidemicon Pro2, テック) を用いた。20 μL の水滴を水平に保持した試料上に静置したのち、5°/s の速度で反時計回りに試料を傾けることにより水滴を滑落させた。

6.3 結果と考察

6.3.1 シュウ酸アノード酸化試料の動的な水接触角測定

図 6-1a はアルミニウムを 293 K の 0.3 M シュウ酸水溶液中に浸漬し、50 V の定電圧アノード酸化を 4 min および 60 min 行った試料の表面 SEM 写真を示して

いる．4 min のアノード酸化により直径 15–35 nm 程度の細孔を持つ典型的なポーラス皮膜がアルミニウム表面に生成している．ポーラス皮膜表面のナノ形態は，アノード酸化時間の増大とともに化学溶解によって細孔がわずかに大きくなるものの，60 min のアノード酸化を行ってもほとんど変化しないことがわかった．電解研磨試料およびシュウ酸アノード酸化試料を 0.5 mM FOPA／エタノール溶液中に浸漬し，FOPA-SAM を形成した表面の水接触角を接触角計により測定した．

図 6-1b は FOPA-SAM を修飾したシュウ酸アノード酸化試料表面における前進接触角 (θ_{adv}) および後退接触角 (θ_{rec}) とアノード酸化時間との関係を示している．試料を FOPA／エタノール溶液中に浸漬すると，FOPA 分子が自己組織化的に配列してトリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$) が最表面に露出するため[10–13]，電解研磨表面は前進接触角が 122.8° の弱い撥水性を示している．シュウ酸アノード酸化を行うと前進接触角がわずかに増大して 135° 程度を示したのち，アノード酸化時間の増大とともに徐々に減少した．しかし，前進接触角はいずれのアノード酸化時間においても撥水性を示した．電解研磨試料表面における後退接触角は 96.4° を示し，アノード酸化時間の増大とともに徐々に減少した．前進接触角と後退接触角の差 ($\theta_{adv} - \theta_{rec}$) は接触角ヒステリシスと呼ばれ，試料表面における水滴の滑りやすさを示す[14–16]．電解研磨試料上における接触角ヒステリシスは 26.4° であり，水滴が試料表面をゆるやかに滑る様子が観察された．シュウ酸アノード酸化を施すと，試料表面の接触角ヒステリシスはおおよそ 60° 程度まで増大し，ポーラス皮膜形成表面の滑落性は低下することがわかった．すなわち，シュウ酸アノード酸化試料表面においては，高い滑落性および吸着性は発現せず，アノード酸化時間によって表面の滑落性を制御することはできない．

6.3.2 ピロリン酸アノード酸化試料の動的な水接触角測定

図 6-2 はアルミニウムを 293 K のピロリン酸中に浸漬し，50 V の定電圧アノード酸化を 60 min まで行った試料の表面 SEM 写真およびその高倍率像を示している．1 min のピロリン酸アノード酸化により（図 6-2a），薄くて緻密なバリエー型酸化物がアルミニウム表面に生成した．アノード酸化時間が 4 min になる

と（図 6-2b），無数の細孔を有するポーラス型酸化物がアルミニウム表面に生成した．ピロリン酸を用いて作製したポーラス型酸化物の細孔直径は，シュウ酸を用いて作製したポーラス皮膜の細孔直径と比較して大きい．これは，ピロリン酸アノード酸化により生成した酸化物がすみやかに化学溶解しているためである．アノード酸化時間が 8 min になると（図 6-2c），細孔周囲に存在する酸化物セル壁面の化学溶解が進行し，多角形の薄い壁面を持つハニカム状酸化物がアルミニウム表面に生成した．試料を傾斜させて高倍率で観察すると，ハニカム構造の各頂点部からナノスケールのアルミナナノファイバーが生成し始めている様子が観察された．アノード酸化時間が 20 min になると（図 6-2d），数 10 本のアルミナナノファイバーが絡み合った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した．さらにアノード酸化時間を増大すると，長いアルミナナノファイバーが生成するためバンドル構造は大きくなり，数 100 本のアルミナナノファイバーが絡み合った大きなバンドル構造がアルミニウム表面に生成した（図 6-2e）．長時間のピロリン酸アノード酸化によってアルミナナノファイバーの化学溶解が生じるため，アノード酸化時間 60 min においては（図 6-2f），ナノファイバーが細くなる．ピロリン酸アノード酸化挙動をまとめると，バリエー型酸化物，ポーラス型酸化物，アルミナナノファイバーとナノ構造が変化し，さらなるアノード酸化によってナノファイバーが絡み合ったバンドル構造を生成する．また，過剰なアノード酸化によりナノファイバーは徐々に化学溶解する．これらのアノード酸化試料表面を FOPA-SAM により修飾し，前進接触角および後退接触角を測定した．

図 6-3 は FOPA-SAM により修飾したピロリン酸アノード酸化試料表面の前進接触角および後退接触角とアノード酸化時間との関係を示している．前進接触角はアノード酸化初期においてわずかに減少したのち，急激に増大して 150° 以上の値を示し，アノード酸化時間 60 min まで $162\text{--}170^{\circ}$ 程度の高い値を保持していた．すなわち，水接触角 150° 以上の超撥水性が，4 min 以上のピロリン酸アノード酸化により発現した．一方，後退接触角はアノード酸化時間とともに劇的な変化を示した．初期，後退接触角は急激に減少し，4 min のアノード酸化によって最も低い値を示した．その後，後退接触角は 120° 以上に急激に増大し，アノード酸化時間 20 min においておよそ 150° の最も高い値を示した．さらにアノ

ード酸化時間を増大すると、後退接触角は減少し、50 min 以上のピロリン酸アノード酸化を行うと再び 0°となった。これらの結果をまとめると、接触角ヒステリシス ($\theta_{adv} - \theta_{rec}$) はアノード酸化時間に強く依存し、i) 4 min および 50 min 以上のピロリン酸アノード酸化により得られる 152–162°の高接触角ヒステリシス領域と、ii) 8–30 min のピロリン酸アノード酸化により得られる 17–40°の低接触角ヒステリシス領域の二つの領域に分類できることがわかった。図 6-1b に示したシュウ酸アノード酸化により作製した表面の動的接触角測定の結果と比較すると、ピロリン酸アノード酸化におけるアノード酸化時間を適切に制御することにより、より滑落性が高い（低接触角ヒステリシス）、あるいはより吸着性が高い（高接触角ヒステリシス）超撥水アルミニウム表面を作製できることがわかる。このような超撥水表面の滑落性・吸着性は、ピロリン酸アノード酸化によりアルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形状に強く依存していることが予想される。アルミニウムのピロリン酸アノード酸化を種々の電圧条件において行い、接触角を測定することにより、ナノ形状が超撥水アルミニウム表面の滑落性におよぼす影響を検討した。

6.3.3 動的な水接触角におよぼすピロリン酸アノード酸化電圧の影響

図 6-4 は電圧を 25 V としてアノード酸化を 60 min まで行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している。低い電圧を印可したピロリン酸アノード酸化においては、ハニカム構造の各頂点部から生成するアルミナナノファイバーの生成密度が高くなる。従って、図 6-4a–d に示したように高密度に生成したアルミナナノファイバーが、アノード酸化時間の増大とともに成長している様子が観察された。アノード酸化時間を 40 min とすると、無数のアルミナナノファイバーが絡み合っ線状に連なったバンドル構造が生成した（図 6-4e）。さらなるアノード酸化によりナノファイバーの化学溶解が進行するため、細いアルミナナノファイバーが生成している様子が観察された（図 6-4f）。50 V のピロリン酸アノード酸化により生成したアルミナナノファイバーの成長挙動と比較すると、低電圧アノード酸化においては、i) 成長速度が遅く、ii) 高密度のアルミナナノファイバーが生成し、iii) 線状のバンドル構造を形成する。

図 6-5 は電圧を 75 V としてアノード酸化を 60 min まで行ったアルミニウム試料の表面 SEM 写真を示している。アノード酸化電圧とともに電流密度が増大するため、図 6-5a-c に示したように、ポーラス型酸化物、アルミナナノファイバー、ピラミッド状のバンドル構造はピロリン酸アノード酸化時間 1-8 min において高速に生成した。また、低い電圧によりアノード酸化を行った場合と比較してアルミナナノファイバーの生成密度は低くなる。長時間のピロリン酸アノード酸化を行うと、アルミナナノファイバーは長くなるため、大きなバンドル構造が生成した (図 6-5d,e)。60 min のピロリン酸アノード酸化を行うと、成長したアルミナナノファイバーの横倒れ構造が生成した (図 6-5f)。50 V のピロリン酸アノード酸化により生成したアルミナナノファイバーの成長挙動と比較すると、高電圧アノード酸化においては、i) 酸化物が高速に成長し、ii) アルミナナノファイバーの生成密度が低く、iii) 大きなバンドル構造を形成する。

図 6-6 は a) 25 V および b) 75 V の定電圧アノード酸化を 60 min まで行ったのちに、FOPA-SAM を修飾したアルミニウム試料表面上の前進接触角および後退接触角を示している。25 V のアノード酸化試料表面においては (図 6-6a)，前進接触角はピロリン酸アノード酸化初期から 150°を超える超撥水性を示し、アノード酸化時間 60 min まで高い値を維持した。前進接触角-アノード酸化時間曲線の形状は、超撥水性を示すまでの時間が異なるものの、50 V のピロリン酸アノード酸化を行った場合と同様の形状を示した。一方、後退接触角は 4 min のアノード酸化により 60°まで低下し、8 min のアノード酸化により 109°まで増大したのちに、30 min 以上のアノード酸化によって 0°に減少した。このような後退接触角-アノード酸化時間曲線の形状は 50 V の場合と類似していたが、25 V のピロリン酸アノード酸化においては、後退接触角の増減の振れ幅が小さかった。

アノード酸化電圧を 75 V とすると (図 6-6b)，前進接触角は 4 min のアノード酸化において 150°以上を示したのち、ピロリン酸アノード酸化時間によらず高い値を維持した。すなわち、高電圧アノード酸化により超撥水性がすみやかに発現した。一方、後退接触角はアノード酸化時間とともに劇的に変化する。1 min のアノード酸化により急激に 0°まで減少し、4 min のアノード酸化によって 150°以上へすみやかに増大したのち、アノード酸化時間 40 min までその値を維

持した．その後，さらなるアノード酸化時間の増大によって後退接触角は減少し， 0° を示した．このような後退接触角の時間変化は，50 V のピロリン酸アノード酸化によって観察されたものよりも急激であった．また，75 V のピロリン酸アノード酸化表面においては，最も高い接触角ヒステリシスが 163.2° ，最も低い接触角ヒステリシスが 3.8° であり，高い滑落性を有する超撥水性が発現した．

これまでの研究により得られた水接触角測定と表面ナノ形状の関係をまとめると，ピロリン酸アノード酸化によりアルミナナノファイバーが生成し，SAM修飾を施すとアルミニウム表面は前進接触角が 150° 以上の超撥水性を示す．この超撥水性はピロリン酸アノード酸化の進行に伴うバンドル構造の形成やナノファイバーの化学溶解が生じても維持される．一方，後退接触角は表面形状に対応して非常に複雑な変化を示しており，i) ポーラス構造がアルミニウム表面に生成すると低下し，ii) ナノファイバーおよびバンドル構造が生成すると増大し，iii) ナノファイバーの化学溶解および自重による横倒れ構造の形成が生じると再び減少するという変化を示した．そのため，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，アノード酸化時間とともに「増大－減少－増大」する．

6.3.4 接触角ヒステリシスと滑落性

接触角ヒステリシスは前進接触角と後退接触角の差で示され，固体表面上における液体の滑りやすさを示す指標として用いられる．図 6-7 は水滴が滑り落ちる様子をデジタルマイクロスコープにより撮影し，その静止画をそれぞれ対応する接触角ヒステリシス－アノード酸化時間曲線とともに示している．この滑落試験においては，50 V のアノード酸化試料表面上に $20\ \mu\text{L}$ の水滴を静置したのち（図 6-7a），反時計回りに試料を傾斜させた．試料の傾斜速度は $5^{\circ}/\text{s}$ とした．接触角ヒステリシスが 154.7° の高い値を示した 4 min のピロリン酸アノード酸化試料表面上においては，試料を 180° 回転させたのちも試料表面に水滴が強く吸着しており（図 6-7b），アルミニウム表面は高い吸着性を示した．ピロリン酸アノード酸化時間を 20 min に増大して接触角ヒステリシスが 17.3° に減少すると，水滴が試料の傾斜によって表面を容易に滑り落ちる様子が観察された（図 6-7c）．60 min のアノード酸化によって接触角ヒステリシスが再び増大すると（図

6-7d), 水滴は 180° の回転後も試料表面に強く吸着し, アルミニウム表面は再び高い吸着性を示した. 水滴の滑落試験の結果をまとめると, アルミニウム表面は短時間および長時間のピロリン酸アノード酸化によって水に対する高い吸着性を発現し, 中程度の時間アノード酸化を行うことによって高い滑落性を発現することがわかった.

図 6-8 は, ピロリン酸アノード酸化による表面ナノ形態の変化と水滴が滴下されたさいに予想される固液界面を模式的に示している. 水滴が固体表面と面接触している場合は, 点接触している場合と比較して水と固体表面間に働く吸着力が強くなることが知られている[17–19]. 短時間のピロリン酸アノード酸化により生成する細孔直径の大きいポーラス型酸化物上においては, 図 6-8a に模式的に示したように水と酸化物の接触面積が大きくなるため, 点接触の場合と比較して強い吸着力を示すものと考えられる. アノード酸化時間が長くなると, 図 6-8b のように独立したアルミナナノファイバーが生成し, それらが絡み合っ図 6-8c のような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. 水滴はこれらのナノ構造の先端部によって支えられ, 固液の接触形態が点接触となるため, 高い滑落性が発現するものと予想される (Cassie-Baxter 状態). 長時間のアノード酸化によりアルミナナノファイバーが化学溶解し始めると, 一部のバンドル構造の消失により間隔が広くなったバンドル構造間に水が含浸し, 固液界面における濡れ形態の一部が再び面接触となるため, 吸着性が再度発現するものと考えられる (図 6-8d). このような凹凸構造の一部に水が浸入し, 部分的な面接触状態を持つ固液の界面形態は含浸キャシー濡れ状態 (Cassie impregnating wetting state) と呼ばれており, 高い吸着性を示すことが報告されている[3,20].

単純なピロリン酸アノード酸化によって生成するアルミナナノファイバーの配列は不規則であり, 隣接する二本が繋がったナノファイバーや形状の不均一性など数多くの欠陥部を持つ. 欠陥部の少ないナノファイバーを形成させることにより, 固液の接触形態がより完全な点接触に近づけば, 高い滑落性・吸着性の発現が期待できる. 規則的に配列したアルミナナノファイバーを, 第 3 章において述べた二段階アノード酸化を用いることにより作製した. シュウ酸アノード酸化および酸化物の化学溶解により, アルミニウム表面上に規則的なディ

ンプルアレイを形成した。その後、同じ電圧でピロリン酸アノード酸化を行い、アルミニウムディンプルアレイの各頂点部分からアルミナナノファイバーの成長を誘起することにより、欠陥部の少ない規則配列アルミナナノファイバーを作製した。図 6-9 は 50 V の二段階アノード酸化により作製した規則配列ナノファイバー形成表面に FOPA-SAM を修飾し、前進接触角および後退接触角を測定した結果を示している。一段階のピロリン酸アノード酸化により作製した表面と比較して（図 6-3）、二段階のピロリン酸アノード酸化により作製した表面は前進接触角がわずかに大きく、接触角ヒステリシスが 8–50 min のアノード酸化領域において極めて小さい。30 min のピロリン酸アノード酸化試料表面においては、水滴は試料表面を 2°以下の傾斜によって容易に滑り落ちた。すなわち、二段階アノード酸化により非常に高い滑落性を持つ超撥水アルミニウム表面が作製できた。

6.3.5 選択的アノード酸化法による吸着性・滑落性混在型アルミニウム表面の作製

超撥水表面上において基板の一部の滑落性のみを制御できれば、基板の特定位置に水滴が集まるような吸着位置選択型材料が作製できる。このような材料は、微小液滴の輸送技術などへの応用が期待できる。本項においては、選択的アノード酸化を行うことにより吸着性と滑落性が混在したアルミニウム材料の作製を試みた。

選択的アノード酸化においては、電解研磨試料の一部を、導電性を持たないニトロセルロースによって被覆したのち、293 K のピロリン酸中に浸漬して 75 V 定電圧アノード酸化を 11 min 行うことにより、露出したアルミニウム表面のみを選択的にアノード酸化した。アノード酸化試料をアセトン中に浸漬してニトロセルロースを溶解したのち、試料を再度ピロリン酸中に浸漬し、一回目と同じ条件のアノード酸化を 1 min 行った。アノード酸化ののち試料を 313 K の FOPA／エタノール溶液に 24 h 浸漬することにより、「1 min アノード酸化された吸着性を示す領域」と「計 12 min アノード酸化された滑落性を示す領域」の二つの領域を同一アルミニウム表面上に形成した。図 6-10 は作製した試料表面上における水滴滑落挙動を示している。1 min および 12 min アノード酸化されたそれ

それぞれの領域に 20 μ L の水滴を静置し、手前方向へ試料を傾斜させた。1 min のアノード酸化領域においては、水滴が試料表面上に強く吸着するのに対し、計 12 min のアノード酸化領域においては、水滴が容易に滑落した。すなわち、吸着性・滑落性が共存するアルミニウム表面を、選択的アノード酸化法によって容易に作製できた。

6.4 結論

本章においては、ピロリン酸アノード酸化および SAM 修飾を施したアルミニウム表面の前進接触角および後退接触角を測定し、吸着性・滑落性を評価することにより、以下の知見を得た。

1. ピロリン酸アノード酸化によってアルミニウム表面にバリエー型酸化物、ポーラス型酸化物の形成を経てアルミナナノファイバーが生成する。FOPA-SAM 修飾後の接触角ヒステリシスは i) ポーラス構造がアルミニウム表面に生成すると増大し、ii) 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、iii) ナノファイバーの化学溶解および横倒れ構造の形成が生じると再び増大する。このような変化に対応して、アルミニウム表面は「吸着性－滑落性－吸着性」を示す。また、アノード酸化電圧が高いほど、アルミニウム表面の滑落性・吸着性は高くなる。
2. 二段階アノード酸化法により作製した欠陥部の少ないアルミナナノファイバーアレイを SAM 修飾すると、2°以下の傾斜で水滴が容易に滑り落ちるような、より滑落性の高い超撥水アルミニウム表面が作製できる。
3. アルミニウムに選択的アノード酸化を施すことにより、吸着性・滑落性混在型アルミニウム表面を作製できる。

参考文献

- [1] A. Otten, S. Herminghaus, *Langmuir*, **20** (2004) 2405.

- [2] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta*, **202** (1997) 1.
- [3] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, *Langmuir*, **24** (2008) 4114.
- [4] J. Lomga, P. Varshney, D. Nanda, M. Satapathy, S.S. Mohapatra, A. Kumar, *J. Alloy. Compd.*, **702** (2017) 161.
- [5] W.-T. Cao, Y.-J. Liu, M.-G. Ma, J.-F. Zhu, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **529** (2017) 18.
- [6] X. Yao, Y. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.*, **23** (2011) 719.
- [7] F. Wang, C. Liang, M. Yang, C. Fan, X. Zhang, *Appl. Therm. Eng.*, **75** (2015) 1126.
- [8] N. Rungraeng, Y.-C. Cho, S. H. Yoon, S. Jun, *J. Food Eng.*, **111** (2012) 218.
- [9] X. Hong, X. Gao, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 1478.
- [10] W. Ma, H. Wu, Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Chem. Commun.*, **48** (2012) 6824.
- [11] P. Vengatesh, M. A. Kulandainathan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 1516.
- [12] A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1533.
- [13] K. Nakayama, E. Tsuji, Y. Aoki, H. Habazaki, *RSC Adv.*, **4** (2014) 30927.
- [14] A. Marmur, C. D. Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli, J. W. Drelich, *Surf. Innov.*, **5** (2017) 3.
- [15] L. Gao, T. J. McCarthy, *Langmuir*, **22** (2006) 6234.
- [16] E. Chibowski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **103** (2003) 149.
- [17] Y. Lai, X. Gao, H. Zhuang, J. Huang, C. Lin, L. Jiang, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 3799.
- [18] D. Öner, T. J. McCarthy, *Langmuir*, **16** (2000) 7777.
- [19] W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Öner, J. Youngblood, T. J. McCarthy, *Langmuir*, **15** (1999) 3395.
- [20] D. Ebert, B. Bhushan, *J. Colloid Interface Sci.*, **384** (2012) 182.

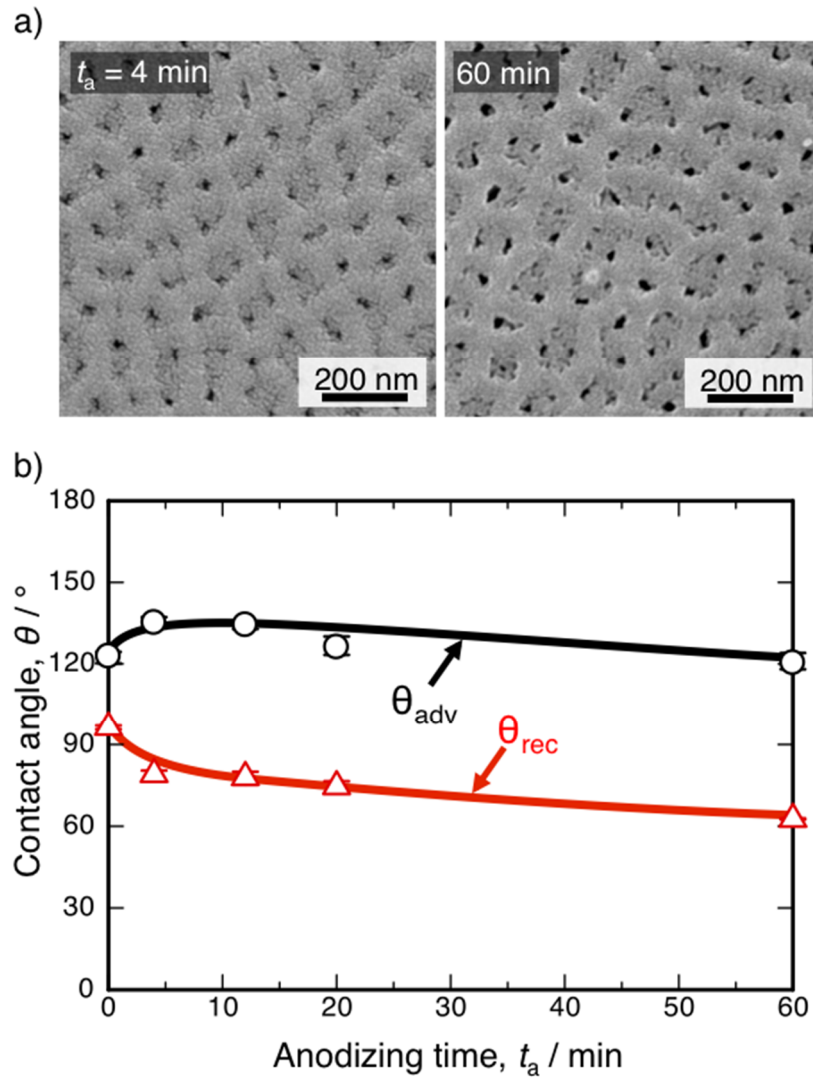


Fig. 6-1 a) SEM images of the surface of the specimen anodized in 0.3 M oxalic acid solution at 293 K and 50 V for 4 min and 60 min. b) Changes in the advancing contact angle, θ_{adv} , and receding contact angle, θ_{rec} , on the anodized specimen with anodizing time, t_a .

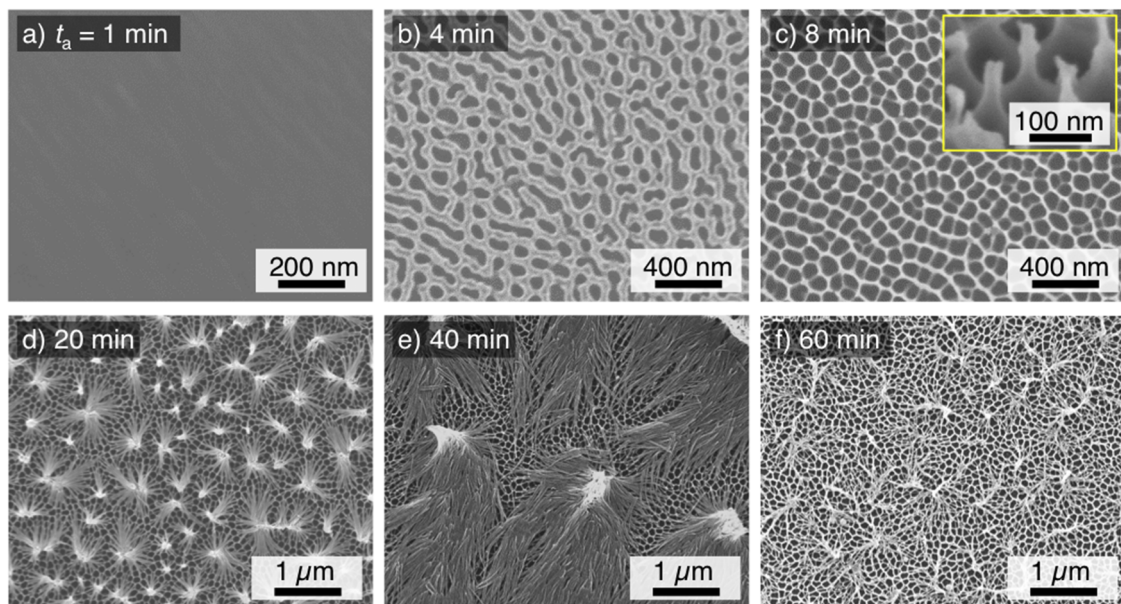


Fig. 6-2 SEM images of the surface of the specimen anodized in concentrated pyrophosphoric acid solution at 293 K and 50 V for a) 1 min through f) 60 min.

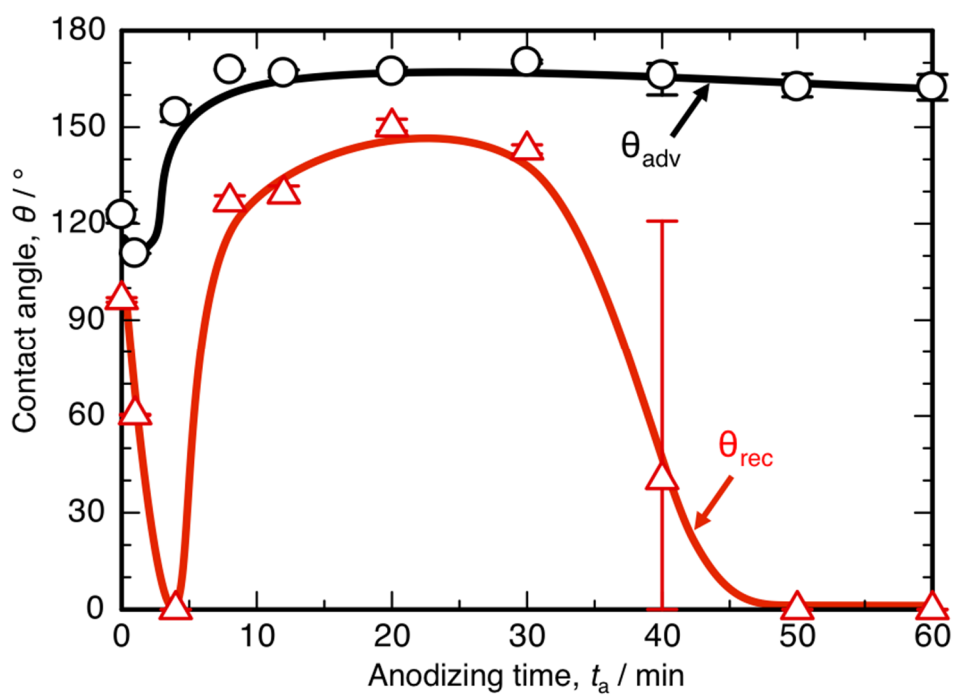


Fig. 6-3 Changes in the advancing contact angle, θ_{adv} , and receding contact angle, θ_{rec} , on the anodized specimen with anodizing time, t_a . The specimens were anodized in concentrated pyrophosphoric acid solution at 293 K and 50 V.

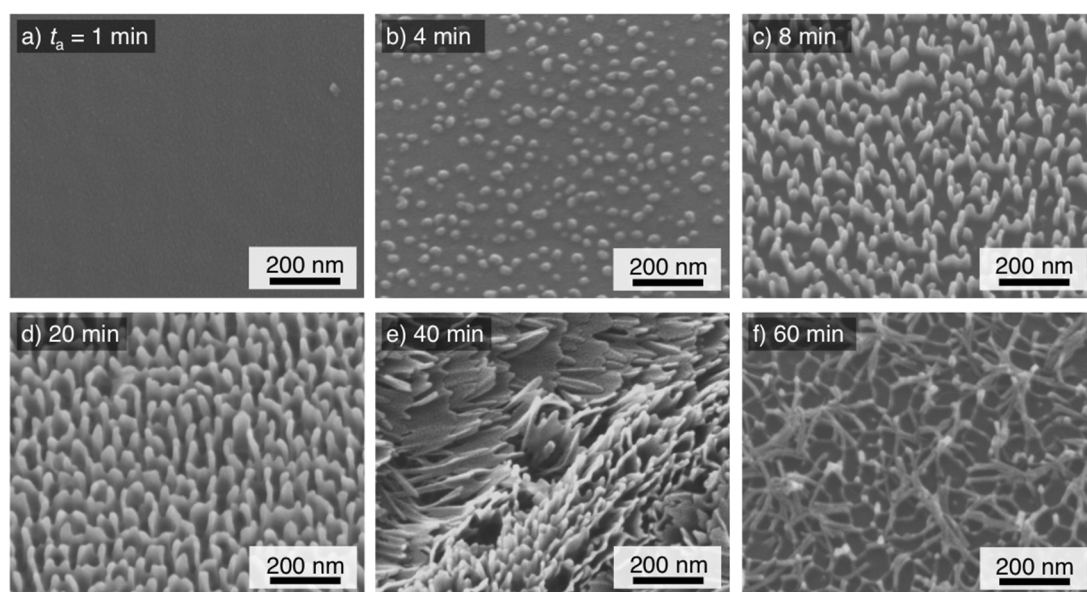


Fig. 6-4 SEM images of the surface of the specimen anodized in concentrated pyrophosphoric acid solution at 293 K and 25 V for a) 1 min through f) 60 min.

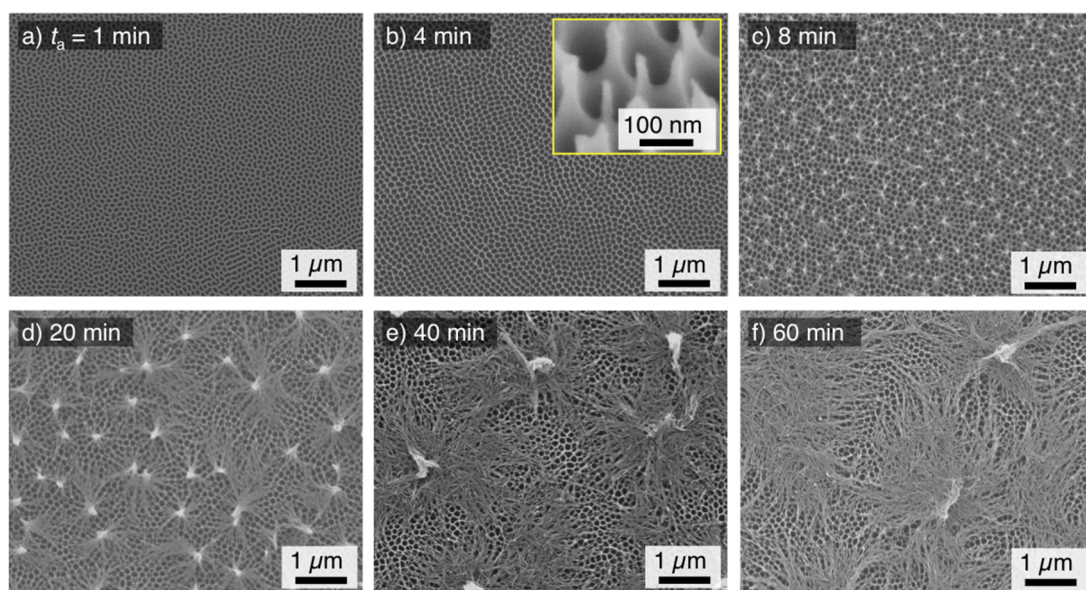


Fig. 6-5 SEM images of the surface of the specimen anodized in concentrated pyrophosphoric acid solution at 293 K and 75 V for a) 1 min through f) 60 min.

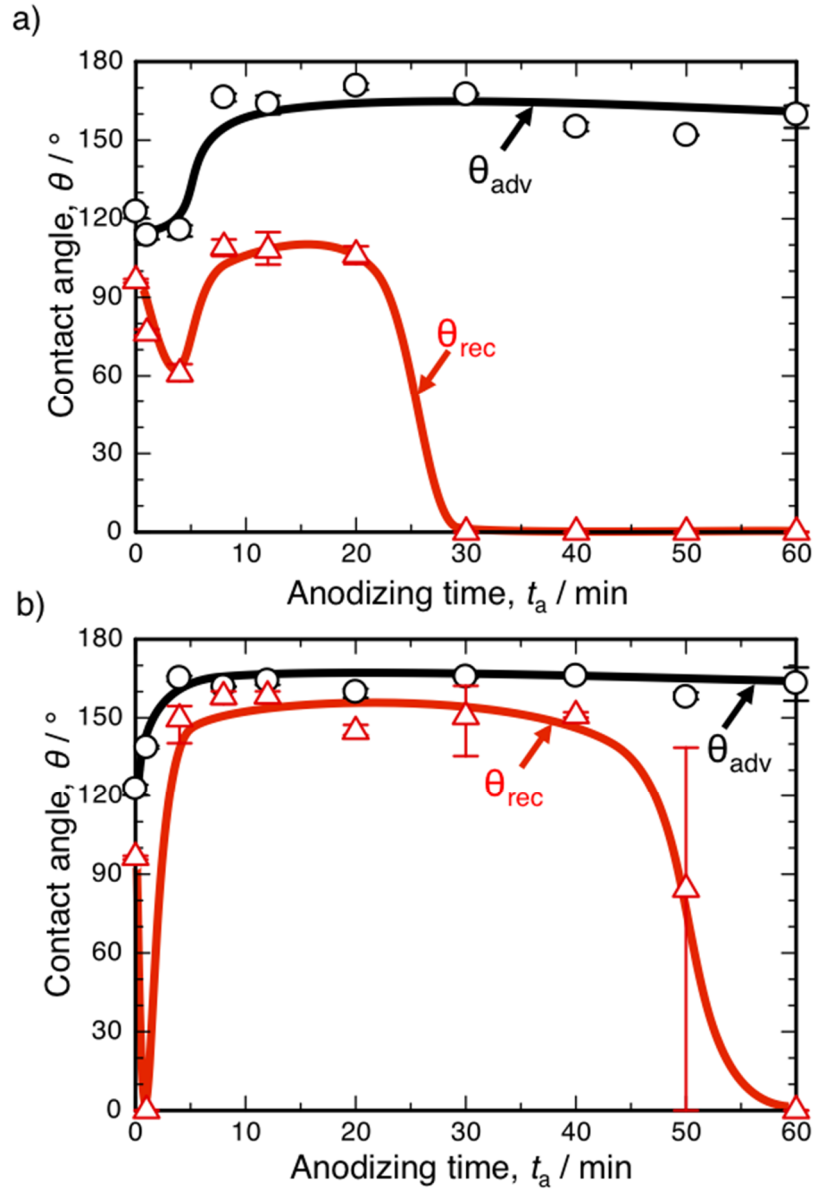


Fig. 6-6 Changes in the advancing contact angle, θ_{adv} , and receding contact angle, θ_{rec} , on the anodized specimen with anodizing time, t_a . The specimens were anodized in concentrated pyrophosphoric acid solution at 293 K and a) 25 V or b) 75 V.

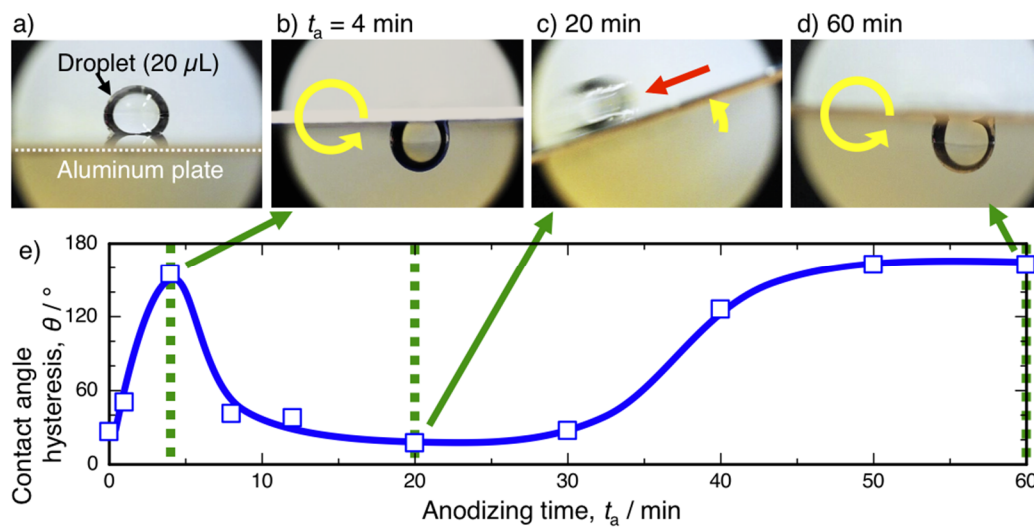


Fig. 6-7 a) Photographs of the 20 μL water droplet on the specimen anodized at 50 V. The specimens were rotated counterclockwise at 5°/s after the droplet was placed on the surface anodized for b) 4 min, c) 20 min, and d) 60 min. e) Change in the corresponding contact angle hysteresis with anodizing time.

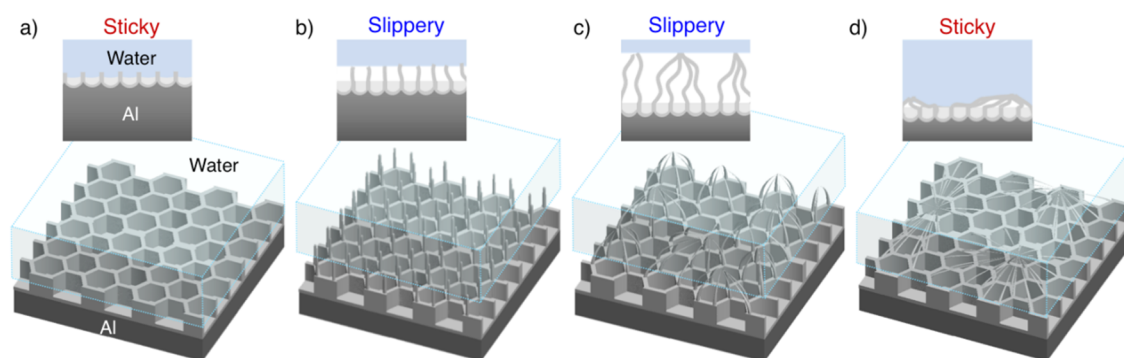


Fig. 6-8 Schematic illustration of the growth behavior of the anodic alumina nanofibers formed by pyrophosphoric acid anodizing and the corresponding adhesion interactions between the water droplet and the nanostructured aluminum surface.

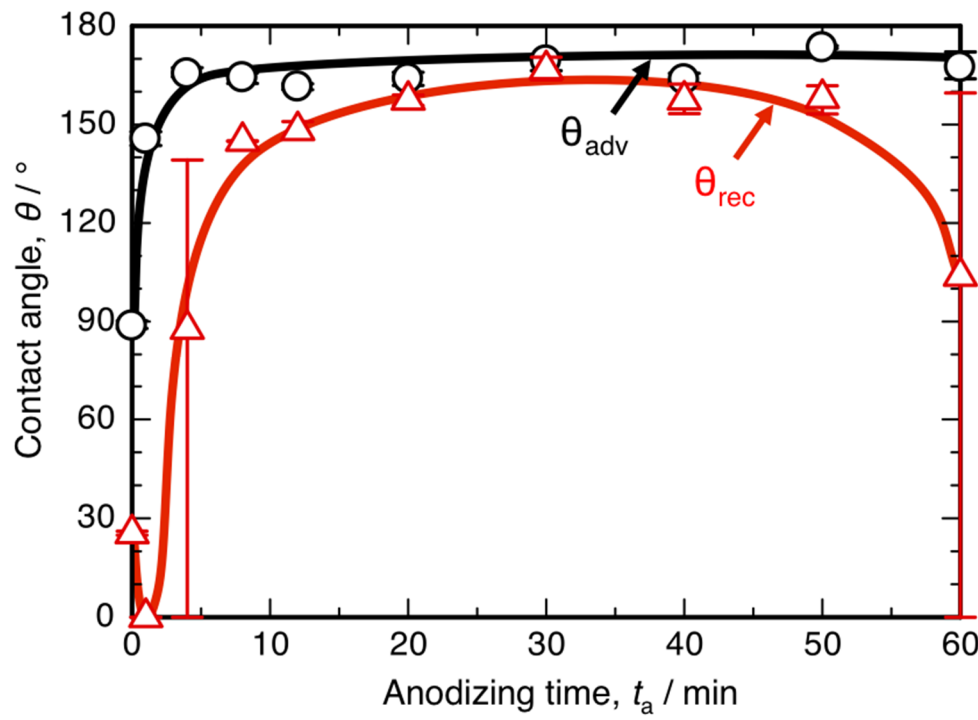


Fig. 6-9 Changes in the advancing contact angle, θ_{adv} , and receding contact angle, θ_{rec} , on the anodized specimen with anodizing time, t_a . The specimens were prepared by two distinct anodizing processes at 50 V using oxalic acid and pyrophosphoric acid for the formation of ordered alumina nanofibers.

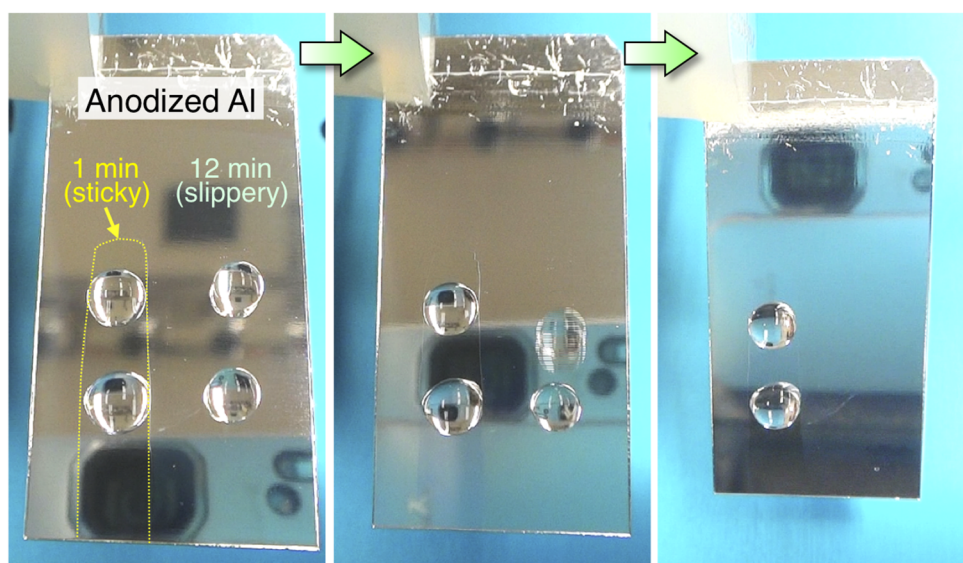


Fig. 6-10 Water-sliding behavior of the aluminum surface fabricated via the selective anodizing method at 293 K and 75 V for 1 min (sticky surface) and 12 min (slippery surface).

第 7 章

総括

アルミニウムを適切な電解質中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、i) バリヤー型アノード酸化皮膜およびii) ポーラス型アノード酸化皮膜の二種類に大別される。アルミニウム表面上に生成する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有する酸化物の生成が期待できる。アノード酸化条件によってナノ形状を種々制御できる新たな酸化物作製法が実現できれば、表面構造に基づく機能性を発現し、アルミニウム材料の応用範囲を拡大することが期待できる。

本研究においては、アルミニウムのピロリン酸アノード酸化により、アルミニウム表面上にアルミナナノファイバーを大量生成する新規な技術の開発に挑んだ。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、高速超親水アルミニウム表面や滑落性制御型超撥水アルミニウム表面の創製を試みた。

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に述べた。また、固体表面の微細構造と濡れ性との関係について記述し、本研究の目的を述べた。

第 2 章においては、新規な電解質化学種であるピロリン酸を用いたアルミニウムの定電流アノード酸化および定電圧アノード酸化により、アルミニウム表面に生成する酸化物のナノ形状および成長挙動を検討した。ピロリン酸アノード酸化により、バリヤー型酸化物、ポーラス型酸化物の形成を経て、アルミナナノファイバーが生成することを見出した。生成したアルミナナノファイバーは極めて細く、結晶構造は典型的なアルミニウムの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、酸化物底部の六角形ハニカム構造の頂点部分には電解質アニオンが取り込まれていないことがわかった。アルミナナノファイバー

は、酸化物中に取り込まれた電解質アニオンの分布によって酸化物の化学溶解速度に差が生じ、生成した酸化物の一部が溶け残ることによって生成するものと考えられた。生成するアルミナナノファイバーの長さ・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り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法をピロリン酸アノード酸化法に融合した。規則配列したアルミニウムディンプル形成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、六角形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、規則配列アルミナナノファイバーが生成することを見出した。より大きなアルミニウムディンプルアレイ形成試料を用いたピロリン酸アノード酸化においては、ディンプル形状に対応したハニカム状酸化物の生成が観察された。このような酸化物のナノ形態は、アルミニウムディンプルアレイが持つ凹凸構造によってアノード酸化時に電流集中が生じ、局所的な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おいては、水がすみやかに濡れ広がり、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絡み合ったピラミッド状のバンドル構造が生成したさいに最も高くなった。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、ナノファイバー形成アルミニウム表面は速乾性および滑雪性を示した。

第 5 章においては、ピロリン酸アノード酸化試料表面に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、水接触角は最大で 115° 程度の撥水性を示した。一方、ナノファイバー形成表面に SAM を修飾すると、水接触角が 150° を超える超撥水性が発現した。ピロリン酸アノード酸化によりアルミニウム表面にピラミッド状のバンドル構造が生成すると、アルミニウム表面の水接触角が 160° 程度まで大きく増大することがわかった。このようなナノファイバー形成表面の超撥水性は、生成したピラミッド状のバンドル構造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。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アルミニウム表面に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ナノ形状は、SAM 修飾によって発現する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、i) ポーラス構造がアルミニウム表面に生成すると増大し、ii) 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、iii) ナノファイバーの化学溶解および横倒れ構造の形成が生じると再び増大することがわかった。このような変化に対応して、アルミニウム表面は「吸着性－滑落性－吸着性」をそれぞれ発現した。二段階アノード酸化法を用いて規則配列ナノファイバーを形成することにより、滑落性はさらに向上した。アルミニウムに選択的アノード酸化を施すことにより、吸着性・滑落性が混在したアルミニウム表面を試作した。

第 7 章においては、本論文を総括した。

以上をまとめると、本論文はアルミニウムをピロリン酸中に浸漬してアノード酸化することにより、アルミナナノファイバーが大量生成することを明らかにするとともに、その表面構造を精緻に制御することにより、高速の超親水アルミニウム表面や、滑落性・吸着性の超撥水アルミニウム表面を創り出すことに成功した。本研究において開発した手法は、従来工業的に多用されているアノード酸化や溶液浸漬といった単純なプロセスからなるため、高速超親水や滑落性制御型超撥水アルミニウム材料を容易に作製する技術である。このような濡れ性を制御した新規なアルミニウム材料は、熱交換器のプレートフィンや微小液滴の輸送技術などへの応用展開が期待できる。

研究業績目録

【原著論文（博士論文関連）】

- [1] Tatsuya Kikuchi, Osamu Nishinaga, Daiki Nakajima, Jun Kawashima, Shungo Natsui, Norihito Sakaguchi, Ryosuke O. Suzuki, “Ultra-high density single nanometer-scale anodic alumina nanofibers fabricated by pyrophosphoric acid anodizing”, *Scientific Reports*, **4**, 7411, 2014.
- [2] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Highly ordered anodic alumina nanofibers fabricated via two distinct anodizing processes”, *ECS Electrochemistry Letters*, **4**, H14–H17, 2015.
- [3] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Norihito Sakaguchi, Ryosuke O. Suzuki, “Fabrication of a novel aluminum surface covered by numerous high-aspect-ratio anodic alumina nanofibers”, *Applied Surface Science*, **356**, 54–62, 2015.
- [4] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Superhydrophilicity of a nanofiber-covered aluminum surface fabricated via pyrophosphoric acid anodizing”, *Applied Surface Science*, **389**, 173–180, 2016.
- [5] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Mirror-finished superhydrophobic aluminum surfaces modified by anodic alumina nanofibers and self-assembled monolayers”, *Applied Surface Science*, **440**, 506–513, 2018.
- [6] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Advancing and receding contact angle investigations for highly sticky and slippery aluminum surfaces fabricated from nanostructured anodic oxide”, *RSC Advances*, **8**, 37315–37323, 2018.

【原著論文（その他）】

- [1] Tatsuya Kikuchi, Daiki Nakajima, Jun Kawashima, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Fabrication of anodic porous alumina via anodizing in cyclic oxocarbon acids”, *Applied Surface Science*, **313**, 276–285, 2014.
- [2] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Growth behavior of anodic oxide formed by aluminum anodizing in glutaric and its derivative acid electrolytes”, *Applied Surface Science*, **321**, 364–370, 2014.
- [3] Shungo Natsui, Ryota Nashimoto, Daiki Nakajima, Takehiko Kumagai, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, “Observation of interface deformation in sodium polytungstate solution–silicone oil system due to single rising bubble”, *ISIJ International*, **57**, 394–396, 2017.
- [4] Ryunosuke Kondo, Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki,

- “Superhydrophilic and superhydrophobic aluminum alloys fabricated via pyrophosphoric acid anodizing and fluorinated SAM modification”, *Journal of Alloys and Compounds*, **725**, 379–387, 2017.
- [5] Shungo Natsui, Ryota Nashimoto, Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, “Column and film lifetimes in bubble-induced two-liquid flow”, *Physical Review E*, **97**, 062802, 2018.
- [6] Shungo Natsui, Takuya Sudo, Takumi Kaneko, Kazui Tonya, Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, “Spontaneous colloidal metal network formation driven by molten salt electrolysis”, *Scientific Reports*, **8**, 13114, 2018.
- [7] Hiroki Ikeda, Mana Iwai, Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Norihito Sakaguchi, Ryosuke O. Suzuki, “Nanostructural characterization of ordered gold particle arrays fabricated via aluminum anodizing, sputter coating, and dewetting”, *Applied Surface Science*, **465**, 747–753, 2019.

【総説・解説論文】

- [1] 菊地竜也, 中島大希, 西長理, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜とナノファブリケーション」, *軽金属*, **64**, pp.476–482, 2014.
- [2] Tatsuya Kikuchi, Daiki Nakajima, Osamu Nishinaga, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Porous aluminum oxide formed by anodizing in various electrolyte species”, *Current Nanoscience*, **11**, 560–571, 2015.
- [3] 菊地竜也, 中島大希, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製と表面機能化」, *表面技術*, **66**, 527–532, 2016.
- [4] 菊地竜也, 中島大希, 池田大樹, 近藤竜之介, 河原魁, 國本海斗, 岩井愛, 鈴木雄介, 秋谷俊太, 竹永章正, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「表面ナノ構造に基づく新規機能性アルミニウム材料の開発」, *軽金属*, **68**, 211–218, 2018.
- [5] 菊地竜也, 岩井愛, 中島大希, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜」, *表面技術*, **69**, 554–561, 2018.

【著書】

- [1] サイエンス&テクノロジー株式会社（編集）, 「超親水・親油性表面の技術」, 第2章 第11節 アノード酸化アルミナナノファイバーによるアルミニウム表面の高速超親水化技術, サイエンス&テクノロジー株式会社, 2018.

【Meeting Abstract】

- [1] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O Suzuki, “Growth behavior of anodic alumina nanofibers fabricated by pyrophosphoric acid anodizing and their hydrophilicity”, *Meeting Abstracts*, The Electrochemical Society, 1188-1188, 2016.
- [2] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O Suzuki, “Fabrication of superhydrophobic aluminum surfaces by pyrophosphoric acid anodizing and SAM modification”, *Meeting Abstracts*, The Electrochemical Society, 2245-2245, 2017.
- [3] Tatsuya Kikuchi, Ryunosuke Kondo, Daiki Nakajima, Shungo Natsui, Ryosuke O Suzuki, “Superhydrophilic and superhydrophobic aluminum alloys fabricated by pyrophosphoric acid anodizing”, *Meeting Abstracts*, The Electrochemical Society, 728-728, 2017.
- [4] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O Suzuki, “Fabrication of sticky and slippery superhydrophobic aluminum surfaces via pyrophosphoric acid anodizing and SAM modification”, *Meeting Abstracts*, The Electrochemical Society, 620-620, 2018.

【招待講演】

- [1] 中島大希, 「表面ナノ構造に基づくアルミニウム表面の超親水化・超撥水化」, 2017 年度ベースメタル研究ステーションワークショップ, 東北大学, 2018 年 1 月
- [2] 菊地竜也, 中島大希, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化による高速超親水・滑落性制御型超撥水アルミニウム材料の創製」, 表面技術協会第 139 回講演大会, 19D-依頼講演(10), 神奈川大学, 2019 年 3 月

【学会発表（博士論文関連）】

- [1] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化におけるアルミナナノファイバーの成長挙動」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会, B21, 室蘭工業大学, 2015 年 1 月
- [2] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化におけるアルミナナノファイバーの成長機構と超親水性発現」, 表面技術協会第 131 回講演大会, P-38, 関東学院大学, 2015 年 3 月
- [3] 菊地竜也, 中島大希, 川嶋潤, 西長理, 夏井俊悟, 坂口紀史, 鈴木亮輔, 「アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製」, 表面技術協会第 131 回講演大会, 4E-03, 関東学院大学, 2015 年 3 月
- [4] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「高密度・高規則性アルミナナノファイバーアレイの作製」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション, 10, 室蘭工業大学, 2015 年 7 月
- [5] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「二段階アノード酸化による高規則性ア

- ルミナナノファイバーアレイの作製」, 表面技術協会第 132 回講演大会, 9C-04, 信州大学, 2015 年 9 月
- [6] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「高密度・高アスペクト比アルミナナノファイバーの作製」, 第 33 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 姫路コンファレンス, P08, ニューサンピア姫路ゆめさき, 2015 年 11 月
- [7] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「アノード酸化アルミナナノファイバーの高密度化・高アスペクト比化」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会, B2, 北海道大学, 2015 年 12 月
- [8] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化皮膜の超親水性」, 表面技術協会第 133 回講演大会, 22C-21, 早稲田大学, 2016 年 3 月
- [9] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ナノファイバー被覆アルミニウム表面の濡れ性制御」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション, 1, 北海道大学, 2016 年 7 月
- [10] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化によるアルミニウム表面の超親水化および超撥水化」, 表面技術協会第 134 回講演大会, 1C-24, 東北大学, 2016 年 9 月
- [11] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Growth behavior of anodic alumina nanofibers fabricated by pyrophosphoric acid anodizing and their hydrophilicity”, PRiME 2016 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science), C02-1188, Honolulu, USA, 2016.10
- [12] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化によるアルミニウム表面の超撥水化」, 第 33 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 熱海コンファレンス, P-10, 伊豆山研修センター, 2016 年 10 月
- [13] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製と超撥水化」, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, P008, 北海道大学, 2017 年 1 月
- [14] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「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」, 第 132 回軽金属学会春期大会, P02, 名古屋大学, 2017 年 5 月
- [15] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化によるハニカム状酸化物の形成とアルミニウムの撥油化」, 2017 年電気化学秋季大会, 1E19, 長崎大学, 2017 年 9 月
- [16] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Fabrication of superhydrophobic aluminum surfaces by pyrophosphoric acid anodizing and SAM modification”, 232nd ECS Meeting, Z02-2245, National Harbor, MD, USA, 2017.10

- [17] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化による超撥水アルミニウム表面の発現メカニズム」, 表面技術協会第 137 回講演大会, 12C-10, 芝浦工業大学, 2018 年 3 月
- [18] 中島大希, 菊地竜也, 吉岡大騎, 松島永佳, 上田幹人, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ナノファイバー形成アルミニウム表面の高速超親水化挙動」, 2018 年電気化学秋季大会, 2H03, 金沢大学, 2018 年 9 月
- [19] Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, "Fabrication of sticky and slippery superhydrophobic aluminum surfaces via pyrophosphoric acid anodizing and SAM modification", AiMES 2018 Meeting (ECS and SMEQ Joint International Meeting), C02-0620, Cancun, Quintana Roo, Mexico, 2018.10

【学会発表（その他）】

- [1] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「アノード酸化におよぼす電解質化学種の影響」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション, 13, 北海道大学, 2014 年 7 月
- [2] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ケトグルタル酸を用いたポーラスアルミナの作製」, 表面技術協会第 130 回講演大会, 22E-21, 京都大学, 2014 年 9 月
- [3] 菊地竜也, 中島大希, 川嶋潤, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「環状オキシカーボン酸を用いたポーラスアルミナの作製」, 表面技術協会第 130 回講演大会, 22E-20, 京都大学, 2014 年 9 月
- [4] 梨元涼太, 夏井俊悟, 中島大希, 熊谷剛彦, 菊地竜也, 鈴木亮輔, 「SPT 水溶液-SO 系における単一気泡通過時の二液相界面形状」, 日本鉄鋼協会第 172 回秋期講演大会, 19, 大阪大学, 2016 年 9 月
- [5] 近藤竜之介, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ナノファイバー形成アルミニウム合金の超親水化・超撥水化」, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会, 2C11, 北海道大学, 2017 年 1 月
- [6] 近藤竜之介, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化によるアルミニウム合金の超親水化・超撥水化」, 日本金属学会 2017 年春期大会, P62, 首都大学東京, 2017 年 3 月
- [7] 近藤竜之介, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ピロリン酸アノード酸化によるアルミニウム合金の撥油化」, 表面技術協会第 136 回講演大会, 15E-07, 金沢工業大学, 2017 年 9 月
- [8] 池田大樹, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「金属薄膜の流動を誘起した規則配列金属微粒子形成プロセスの開発」, 日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 大会, P33, 北海道大学, 2017 年 9 月

- [9] 近藤竜之介, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ナノファイバー形成アノード酸化法を用いた撥水性・撥油性アルミニウム合金の創製」, 日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 大会, P186, 北海道大学, 2017 年 9 月
- [10] 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ナノディンプルアレイを用いた周期配列金属微粒子の形成」, 表面技術協会第 136 回講演大会, 15E-09, 金沢工業大学, 2017 年 9 月
- [11] 池田大樹, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「アノード酸化ナノディンプルアレイ上への金属微粒子形成プロセス」, 2017 年電気化学秋季大会, 1E28, 長崎大学, 2017 年 9 月
- [12] Tatsuya Kikuchi, Ryunosuke Kondo, Daiki Nakajima, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, “Superhydrophilic and superhydrophobic aluminum alloys fabricated by pyrophosphoric acid anodizing”, 232nd ECS Meeting, C02-0728, National Harbor, USA, 2017.10
- [13] 近藤竜之介, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「ナノファイバー形成アルミニウム合金の超撥水性と動的接触角特性」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同冬季講演大会, A7, 札幌市教育文化会館, 2018 年 1 月
- [14] 池田大樹, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「金属薄膜の流動を誘起した金属粒子形成プロセスの開発ー拡散バリエーションを用いた均一・高規則粒子配列の作製ー」, 日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 大会, P40, 千葉工業大学, 2018 年 3 月
- [15] 岩井愛, 池田大樹, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「金属薄膜の流動によるさまざまな規則配列金属粒子の作製」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション, P5, 札幌市教育文化会館, 2018 年 7 月
- [16] 夏井俊悟, 梨元涼太, 中島大希, 菊地竜也, 鈴木亮輔, 「二液相界面における気泡惹起液柱・液膜の寿命」, 日本実験力学会 2018 年度年次講演会, A305, 山梨大学, 2018 年 8 月
- [17] 岩井愛, 池田大樹, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔「ハニカムナノディンプル構造を用いたさまざまな規則配列金属粒子の作製」, 日本金属学会 2018 年秋期 (第 163 回) 講演大会, P110, 東北大学, 2018 年 9 月
- [18] 池田大樹, 岩井愛, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔, 「バリア層形成アルミニウムディンプルアレイを用いた規則 Au 粒子配列の作製」, 2018 年電気化学秋季大会, 2H04, 金沢大学, 2018 年 9 月
- [19] 岩井愛, 池田大樹, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔「ハニカムアルミニウム基板上への金・銀・銅粒子最密配列形成法」, 第 35 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 浜名湖コンファレンス, P21, ホテルリステル浜名湖, 2018 年 10 月

【受賞】

- [1] 一般社団法人表面技術協会 学術奨励講演賞，2015 年 3 月
- [2] 公益社団法人日本金属学会北海道支部 奨励賞，2015 年 7 月
- [3] 一般社団法人表面技術協会 学生優秀講演賞，2016 年 3 月
- [4] 公益社団法人日本金属学会北海道支部 奨励賞，2016 年 7 月
- [5] 一般社団法人軽金属学会 優秀ポスター発表賞，2017 年 5 月

【研究費・補助金の採択】

- [1] 科学研究費補助金 特別研究員奨励費，210 万円，2017 年 4 月–2019 年 3 月
- [2] 軽金属奨学会 海外交流補助金，20 万円，2018 年 10 月

謝辞

本論文を執筆するにあたり、学部生の時分からおよそ6年間にわたり指導教員としてご指導頂きました北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 菊地竜也准教授に深く感謝申し上げます。菊地准教授には、研究や発表において重視すべきことなどを基礎から丁寧にご教授いただきました。本研究の成果の多くは、終始自由な発想の下研究を遂行できたからこそ生まれたものであり、斯様な恵まれた研究環境を与えていただけたことは望外の喜びであります。重ねてお礼申し上げます。

学位論文審査において、本論文に対して有益なご助言およびご指導頂きました北海道大学大学院工学研究院 応用化学部門 幅崎浩樹教授、北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 鈴木亮輔教授および北海道大学大学院工学研究院 附属エネルギーマテリアル融合領域研究センター 渡辺精一教授に厚くお礼申し上げます。

研究室におけるゼミ発表や普段のディスカッションを通じて貴重なご意見を頂戴いたしました北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 夏井俊悟助教（現東北大学 助教）に深謝申し上げます。特に固液の界面現象に関する議論は本研究を進めて行く上で、非常に有益なものとなりました。

本研究を遂行する上で欠かせない観察・分析装置を利用するさいに、技術指導やご助言を賜りました北海道大学大学院工学研究院 附属エネルギーマテリアル融合領域研究センター 坂口紀史准教授、北海道大学大学院工学研究院 ナノ・マイクロマテリアル分析研究室 宮崎宣幸技術専門職員ならびに遠藤敬史技術職員、および北海道大学大学院工学研究院 附属超高压電子顕微鏡室 太多亮技術職員に深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、表面技術協会を始めとした学会発表会場において、数多くの先生方や企業の方々から有益なご助言を賜りました。深くお礼申し上げます。また、当研究室に所属する多くの方々より多様な視点からご助言を頂きました。ご支援・ご協力いただきながらお名前をここに記すことができなかった多くの方々に深く感謝いたします。

最後に、本研究を遂行するための機会と環境を与えて下さった父敏之、母サナエ、そして姉ちあきに深く感謝いたします。