



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	新規な電解質を用いたアノード酸化によるポーラスアルミナのナノ構造制御
Author(s)	岩井, 愛
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15346号
Issue Date	2023-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15346
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91480
Type	doctoral thesis
File Information	Mana_Iwai.pdf



学位論文

新規な電解質を用いたアノード酸化による
ポーラスアルミナのナノ構造制御

北海道大学大学院工学院材料科学専攻

岩井 愛

目次

第1章 序論

1-1. アノード酸化皮膜のナノ構造に及ぼす電解質水溶液の影響	1
1-1-1. 酸性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化	1
1-1-2. 中性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化	3
1-1-3. 塩基性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化	4
1-2. ポーラスアルミナの成長挙動とナノ構造	5
1-2-1. ポーラスアルミナの成長モデル	5
1-2-2. 定電圧アノード酸化によるポーラスアルミナの自己規則化	6
1-3. 耐食性皮膜としてのポーラスアルミナ	7
1-4. 本論文の目的と概要	8

第2章 アノード酸化ごく初期におけるポーラスアルミナのナノ構造変化

2-1. 緒言	15
2-2. 実験方法	15
2-3. 実験結果および考察	17
2-3-1. エチドロン酸水溶液を用いたアルミニウムの定電流アノード酸化	17
2-3-2. ポーラスアルミナのナノ構造に及ぼすアノード酸化時間の影響	17
2-3-3. ポーラスアルミナ成長界面のナノ構造に及ぼす アノード酸化時間の影響	19
2-3-4. アノード酸化初期のポーラスアルミナの成長挙動	20
2-4. 結論	22

第3章 ポーラスアルミナのナノ構造に及ぼす定電流アノード酸化条件の影響

3-1. 緒言	33
3-2. 実験方法	33
3-3. 実験結果および考察	34
3-3-1. 定常電圧に及ぼすアノード酸化条件の影響	34
3-3-2. ポーラスアルミナのセル分布	36
3-3-3. 最大電圧と定常電圧の関係	38
3-4. 結論	38

第4章 ディンプル構造形成アルミニウムを用いた高速定電流アノード酸化

4-1. 緒言	49
4-2. 実験方法	50
4-3. 実験結果および考察	51
4-3-1. 電解研磨試料を用いた 1 段階アノード酸化	51
4-3-2. ディンプル形成試料を用いた 2 段階アノード酸化による焼けの抑制	51
4-4. 結論	55

第5章 塩基性メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化による特異なポーラスアルミナの作製

5-1. 緒言	66
5-2. 実験方法	66
5-3. 実験結果および考察	68
5-3-1. ポーラスアルミナのナノ構造に及ぼすアノード酸化条件の影響	68
5-3-2. 高いポロシティをもつポーラスアルミナの作製	72
5-3-3. 生成したポーラスアルミナの組成分析	74
5-4. 結論	74

第 6 章 塩基性四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化による高規則ポーラスアルミナの作製

6-1.緒言	89
6-2.実験方法	90
6-3.実験結果および考察	91
6-3-1.四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化における ポーラスアルミナの自己規則化	91
6-3-2.複雑な三次元形状をもつアルミニウム試料のアノード酸化	94
6-3-3.ポーラスアルミナの細孔のナノ構造	95
6-4.結論	96

第 7 章 塩基性電解質を用いた高耐食性ポーラスアルミナの作製	
7-1. 緒言	106
7-2. 実験方法	107
7-3. 実験結果および考察	108
7-3-1. 6 種類の電解質水溶液を用いたアノード酸化によって生成した ポーラスアルミナのナノ構造および化学組成	108
7-3-2. ポーラスアルミナの耐酸性および耐塩基性に及ぼす ナノ構造および化学組成の影響	110
7-4. 結論	113
第 8 章 総括	124
研究業績目録	128

第1章 序論

1-1. アノード酸化皮膜のナノ構造に及ぼす電解質水溶液の影響

1-1-1. 酸性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化

アルミニウムを硫酸、シュウ酸、リン酸などの酸性電解質水溶液に浸漬してアノード分極（アノード酸化）すると、アルミニウム表面に多孔質酸化皮膜（ポーラス型酸化皮膜、ポーラスアルミナ）が生成する。図 1-1a 上図は、アノード酸化によって生成するポーラスアルミナの典型的なナノ構造を模式的に示したものである。ポーラスアルミナは酸化皮膜下部のバリアー層と、酸化皮膜上部のポーラス層の2層からなる。バリアー層は半球状の構造をもつ薄くて緻密な酸化物であり、このバリアー層によってアルミニウム素地は外界から隔てられている。ポーラス層は酸化皮膜表面およびアルミニウム素地に対して垂直な細孔をもっており、この細孔を取り囲むシリンダー状の酸化物を「セル」とよぶ。セルを真上から見た際の理想的な形状は正六角形であり、正六角形セルの対角線のうち短辺の長さを「セルサイズ（Cell Size）」とよぶ。また、隣接する細孔と細孔との距離を「細孔間距離（Interpore distance）」とよび、細孔間距離はセルサイズと等しい。このようなポーラスアルミナのナノ構造は、1953 年、Keller、Hunter、Robinson によって発表され、「KHR モデル」として広く知られている [1]。

ポーラスアルミナの細孔間距離 (D_{int}) は、アノード酸化中に印加する電圧 (U_a) と直線関係をもつ。

$$D_{\text{int}} = k_1 U_a [\text{nm}] \quad (1-1)$$

ここで、 k_1 は比例定数であり、酸性電解質水溶液を用いてアノード酸化を行った際には、多くの場合 $k_1 = 2.5 \text{ nmV}^{-1}$ となることが報告されている [2]。

細孔底部に生成するバリアー層の厚さ (t_b) もまた、アノード酸化中に印加する電圧 (U_a) と直線関係をもつ。

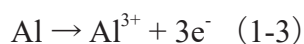
$$t_b = k_2 U_a [\text{nm}] \quad (1-2)$$

ここで、 k_2 は比例定数であり、アノダイジングレシオとよばれている。酸性電解質水溶液を用いてアノード酸化を行った際には、 $k_2 = 1.05\text{-}1.2 \text{ nmV}^{-1}$ 程度となることが実験的に確かめられている [3]。このように、アノード酸化中に印加する電圧を変化することにより、生成するポーラスアルミナのセルサイズ、細孔間距離およびバリアー層の厚さなどのナノ構造を容易に制御できる。

ポーラスアルミナ形成試料を高温のクロム酸/リン酸混合水溶液に浸漬すると、ア

ルミナがリン酸によって溶解されるとともに、アルミニウム表面にクロムを含む不動態皮膜が形成される。そのため、アルミニウム表面にポーラスアルミナ成長界面のディンプル状ナノ構造を保持したまま、ポーラスアルミナのみを選択的に化学溶解することができる [4]。図 1-1a 下図は、ポーラスアルミナを化学溶解することにより得られたアルミニウム表面を模式的に示したものであり、アルミニウムディンプル構造が六角形ハニカム配列した表面となる。アノード酸化によって形成されたポーラスアルミナの最表面には、アノード酸化最初期に生成した皮膜が存在することから、最表面のナノ構造を観察しても、アノード酸化終了時点におけるポーラスアルミナの細孔間距離やセルサイズの情報を得ることはできない。そのため、上述のようにポーラスアルミナ成長界面のディンプル構造をアルミニウム表面に露出し、その構造を観察することにより、アノード酸化終了時点におけるポーラスアルミナのセルや細孔の配列を評価することができる。

図 1-1b は、アルミニウムを酸性水溶液に浸漬してアノード酸化を行った際に生じる電気化学反応を模式的に示したものである。アノード酸化によって生成するバリエー層には高い電場がかかっており、アルミニウムイオンと酸化物イオンが逆方向に移動（イオン伝導）する。アルミニウム素地から生じたアルミニウムイオンは、ポーラスアルミナ / 水溶液界面へ移動するが、電場によって加速される溶解（電場加速溶解）のため、細孔底部において酸化物を形成することなく水溶液中に移行する [5]。



一方、水溶液中の水から生じた酸化物イオンは、酸化物表面からポーラスアルミナ成長界面へ移動し、アルミナを形成する。



上述の酸化物の生成と溶解に関する反応が釣り合いを取りながら生じることにより、ポーラスアルミナが形成される。

酸性電解質を用いたアノード酸化では、ポーラス層の孔底部において極めて高い電場が生じているため、水溶液中の電解質アニオンが酸化物中に取り込まれる（図 1-1b 中、灰色の領域） [6]。酸化物中にアニオンが取り込まれる深さは、アノード酸化に用いた電解質化学種によって大きく異なり、アニオンの取り込み領域が深い順に、硫酸 > シュウ酸 > リン酸 > クロム酸となる [7]。硫酸を用いたアノード酸化によって生成した酸化皮膜は、そのほとんどに電解質アニオンを含む一方、クロム酸を用いて作製した酸化皮膜は、ほぼ純粋なアルミナからなる。このように、アノード酸化に用いる

電解質化学種を変化させることにより、異なる化学組成をもつ酸化皮膜を形成できる。

アルミニウムのアノード酸化は、定電流および定電圧のいずれの方法を用いても行うことができる。定電流アノード酸化は、印加する電流によって反応量を制御できるため、生成するポーラスアルミナの膜厚を決定できる [8]。そのため、ほとんどの工業的な用途では定電流アノード酸化が用いられている。一方、定電流アノード酸化における電圧は逐次変化するため、ポーラスアルミナの細孔間距離をはじめとするナノ構造を精密に制御することは難しい。ナノ構造を制御したい場合には、式 1-1 および 1-2 から明らかなように、定電圧アノード酸化が有効である。しかしながら、定電圧アノード酸化においては、アノード酸化中に生じる電流が逐次変化するため、膜厚の制御は困難である。したがって、アノード酸化の際には、目的に応じて定電流法または定電圧法を使い分けることが重要である。

酸性電解質水溶液を用いた従来のアノード酸化では、硫酸、シュウ酸、リン酸およびクロム酸などわずか数種類の電解質の利用に限られている [9]。ポーラスアルミナのナノ構造は電解質化学種に依存するので、新しい酸性電解質を用いたアノード酸化は、ポーラスアルミナのナノ構造を制御するために極めて重要である。特に、焼けを生じることなく高い電圧を印加できる新規な電解質水溶液を用いてアノード酸化を行うと、従来よりも大きなナノ構造をもつポーラスアルミナが生成するため、ポーラスアルミナの成長挙動をより深く理解できると予想される。

1-1-2. 中性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化

アルミニウムを中性電解質水溶液に浸漬してアノード酸化すると、平滑かつ緻密な酸化皮膜（バリヤー型酸化皮膜）が生成する。図 1-1c 上図は、バリヤー型酸化皮膜を模式的に示したものである。中性水溶液を用いたアノード酸化においては、アルミニウムイオンがアルミニウム素地から酸化物外方へ、酸化物イオンが水溶液から酸化物内方へ移動することにより、アルミニウム表面とアルミニウム / 酸化物成長界面の 2 か所で酸化皮膜が生成する [10]。このような緻密なアノード酸化皮膜は、電解コンデンサの誘電体皮膜として工業的に利用されている [11]。

図 1-1c 下図は、バリヤー型酸化皮膜を形成したのち、酸化皮膜のみを溶解することによって得られたアルミニウム表面を模式的に示したものである。ポーラスアルミナを用いて得られたアルミニウム表面とは大きく異なり、その表面は極めて平滑である。Shimizu らは、あらかじめ凹凸構造を形成したアルミニウム試料を、五ホウ酸アンモニウム水溶液中に浸漬して定電流アノード酸化を行うことにより、種々の厚さのバリヤー

型酸化皮膜を形成した。その結果、アルミニウム表面の凸部では、凹部に比べてアルミニウムが優先的に消費され、バリアー型酸化皮膜成長界面の平滑化が進行することを明らかにした [12, 13]。このように、中性水溶液を用いたアノード酸化によるバリアー型酸化皮膜の形成は、アルミニウム表面の平滑化に応用できる。

1-1-3. 塩基性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化

アルミニウムを塩基性電解質水溶液に浸漬してアノード酸化すると、酸性水溶液を用いた場合と同様、ポーラスアルミナが生成することが報告されている [14]。しかし、アルミナは弱塩基性水溶液においても比較的速く溶解し、強塩基性水溶液では速やかに溶解する。そのため、塩基性水溶液を用いてアノード酸化皮膜を形成するメリットに乏しく、塩基性水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化に関する研究はあまり活発に行われてこなかった。

1973 年、John らは、塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化について検討している。アノード酸化条件の最適化によって厚さ 10 μm 以上の酸化皮膜が形成できたことを報告しているが、この酸化皮膜のナノ・マイクロ構造に関して詳細は述べられていない [15]。後年、Garcia-Vergara らは、アルミニウムを四ホウ酸ナトリウム水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、ポーラスアルミナが生成し、その生成過程においては酸化物の流動よりも電場加速溶解が優先的に生じていることを報告した [16]。また、Kikuchi らは、アルミニウムを幅広い濃度の四ホウ酸ナトリウム水溶液中に浸漬して定電流アノード酸化を行った際、濃度 0.1 M においては火花放電が生じて不均一な皮膜が生成するが、0.3 M 以上に濃度を増大すると均一なポーラスアルミナが生成することを明らかにした [17]。四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化によりポーラスアルミナが生成する際の電圧は最大 230 V 程度であり、かなり高い。

アルミニウムをケイ酸塩やリン酸塩などを添加した水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム水溶液、タングステン酸ナトリウム水溶液、四ホウ酸アンモニウム水溶液などの塩基性水溶液に浸漬して 200-300 V の高電圧アノード酸化を行うと、ポーラスアルミナとは異なるマイクロ・ナノ構造をもつ酸化皮膜が生成する [18-23]。この酸化皮膜は、アノード酸化中に火花放電を伴って成長することから、プラズマ電解酸化 (Plasma Electrolytic Oxidation、PEO) 皮膜とよばれている。PEO 皮膜は、プラズマの高温によってアルミナの一部が結晶化するため、硬くて耐摩耗性に富んだ酸化皮膜としての応用が期待できる。一方、PEO 皮膜はマイクロからサブミクロンスケールの無秩序

な細孔構造をもち、これらの形状や分布をアノード酸化条件によって高度に制御することは困難である。

上述のように、塩基性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化に関する研究報告はあるものの、ポーラスアルミナの形成に関する研究はごく少数であり、試行されたアノード酸化条件も非常に限られている。そのため、新しい塩基性電解質の探索やアノード酸化条件の詳細な検討により、従来とは異なるナノ構造をもつ酸化皮膜を形成できる可能性がある。

1-2. ポーラスアルミナの成長挙動とナノ構造

1-2-1. ポーラスアルミナの成長モデル

アルミニウムのアノード酸化によってなぜ「ポーラス型」の酸化皮膜が生成するのか、そのメカニズムを理解するための研究が活発に行われている。これまでの研究において、ポーラスアルミナの成長過程は、4つのステージに区分されると考えられている[24、25]。図 1-2 は、アルミニウムを定電流アノード酸化した際に生成するポーラスアルミナの成長モデルを模式的に示したものである。アルミニウム試料を酸性および塩基性電解質水溶液中に浸漬して定電流アノード酸化すると、アノード酸化電圧は初期に直線的に増大して最大電圧を示したのち、若干減少して定常電圧に至る。電圧の直線増大領域の前半では、アルミニウム表面に薄くて緻密なバリアー型酸化皮膜が生成する（ステージ 1）。直線増大領域の後半においては、バリアー型酸化皮膜の表面がわずかに溶解して無数の微細孔が発生することにより、ポーラス状の酸化物が生じる（ステージ 2）。電圧が極大値を示したのち低下する領域では、特定の微細孔の成長・粗大化とそれ以外の細孔の死滅による、ポーラスアルミナの明確なセル構造の生成が起こる（ステージ 3）。電圧が定常的な値になると、細孔底部におけるアルミナの生成と溶解が釣り合った、定常的なポーラスアルミナの成長となる（ステージ 4）。

ステージ 1 におけるバリアー型酸化皮膜の生成ののち、ステージ 2 における初期の微細孔発生について、O' Sullivan らは酸化皮膜の比較的薄い領域において電場加速溶解が生じることにより、微細孔が形成されると報告している[5]。ステージ 3 および 4 におけるポーラスアルミナのセル構造の形成と定常成長についても、電場によってアルミナが加速的に溶解する電場加速溶解モデル[26-30]や、トレーサーを用いた実験的な手法およびニュートン流体モデルを用いた計算科学的な手法によって説明されるフローモデル[31-33]など、様々な議論がなされている。

1-2-2. 定電圧アノード酸化によるポーラスアルミナの自己規則化

1990年代、硫酸、シュウ酸、リン酸といった酸性電解質水溶液にアルミニウムを浸漬し、それぞれの電解質に「固有の適切な条件」で定電圧アノード酸化を行うと、ポーラスアルミナの成長とともに細孔およびセル配列が規則化し、ハニカム状に配列することが見出された [34-36]。ここで、固有の適切な条件とは、「焼け」直下のアノード酸化電圧である場合が多い。一般的なアノード酸化においては、過剰に高い電圧および電流を印加してアノード酸化を行うと、電流の局所的な集中に伴う酸化皮膜の不均一成りが生じるとともに、クラックが多数生成する焼け現象が生じる [37, 38]。一方、焼けを生じるよりもやや低い電圧を印加して高電流アノード酸化を行うと、ポーラスアルミナのセル配列の自己規則化が生じる [3]。このような自己規則化は、細孔底部における酸化物イオンと電解質アニオンの取り込みによって高い応力が生じ、隣接するセル同士が押し合うことによって生じると考えられている [33]。

2000年代に入るとマロン酸 [39-41] や酒石酸 [41] を用いたアノード酸化によって、2010年代にはセレン酸 [42]、エチドロン酸 [43, 44] およびヒ酸 [45] を用いることによってポーラスアルミナのセル配列が自己規則化することが報告された。2020年代には、これまでセル配列の高規則化が困難であると考えられていた、クロム酸水溶液を用いたアノード酸化においても、水溶液温度をかなり高くすることによってセル配列を規則化できることが明らかになった [46]。このように、アノード酸化のための新規な電解質を開拓し、適切なアノード酸化条件を探索することにより、ポーラスアルミナのナノ構造を制御できる幅が年々広がっている。しかしながら、ポーラスアルミナのナノ構造のサイズ選択性には、未だに多くの空白領域がある。したがって、さらなる電解質の探索に基づく新しいポーラスアルミナ形成法の開発は、ポーラスアルミナをさまざまなナノテクノロジーに応用する観点から極めて重要である。

ポーラスアルミナの自己規則化においては、一般的にアノード酸化時間の増大とともにセル配列が徐々に規則化する。この際、自己規則化しているのは、ポーラスアルミナ成長界面付近のセルであり、アノード酸化初期に生成したポーラスアルミナ、すなわち最表面のセルの配列は乱れている。そのため、単純な自己規則化アノード酸化を用いて、ポーラスアルミナの上部から下部まで規則的な細孔配列をもつポーラスアルミナを形成することは困難である。Masudaらは、「2段階アノード酸化」の手法を用いることにより、酸化皮膜上部から下部まで細孔が規則配列したポーラスアルミナが形成できることを報告した [47]。図 1-3a は、2段階アノード酸化のプロセスを

模式的に示したものである。規則化条件下で1段階目のアノード酸化を行ったのち、酸化皮膜のみを選択的に溶解すると、アルミニウムディンプルが規則配列したアルミニウム表面を得ることができる。この試料を用いて、1段階目と同じ電圧の定電圧アノード酸化を行うと、アルミニウムディンプルの最底部から細孔の生成が誘起され、表面から下部に至るまで細孔が規則配列したポーラスアルミナを形成できる。

自己規則化により生成するポーラスアルミナは完全に理想的なセル配列をもたない。そのため、理想的なハニカム配列をもつ突起構造をアルミニウム表面に押し付けて細孔配列を形成したのち（ナノインプリント）、このアルミニウムを自己規則化アノード酸化することにより、理想的なハニカム配列をもつ高規則ポーラスアルミナを形成する手法が開発された [48, 49]。図 1-3b は、ナノインプリントによる高規則ポーラスアルミナの作製プロセスを模式的に示したものである。アルミニウムは比較的柔らかい金属であるため、上述のナノインプリントによる構造転写を容易に行うことができる。インプリント用モールドの突起構造を四角格子や三角格子状の配列とすることにより、同様の細孔配列をもつポーラスアルミナも形成することもできる [50-52]。

1-3. 耐食性皮膜としてのポーラスアルミナ

アルミニウム表面には自然酸化皮膜が必ず生成するため、アルミニウム素地の腐食が抑制されている [53]。しかしながら、自然酸化皮膜の厚さはシングルナノメートルオーダーであり、欠陥部も多く存在する。そのため、酸性・塩基性水溶液中や塩化物イオンを含む腐食性環境においては自然酸化皮膜が容易に溶解・破壊され、アルミニウム素地が露出して腐食する [54]。アルミニウムのアノード酸化によってアルミニウム表面にポーラスアルミナを形成すると、ポーラスアルミナ底部のバリヤー層によって外界とアルミニウム素地が隔てられる。このバリヤー層の厚さは、式 1-2 に示したとおりアノード酸化電圧に依存する。アノダイジングレシオの値は若干ばらつきがあるものの、電解質の種類や濃度、温度を等しくしてアノード酸化を行った際には、アノード酸化電圧が増大するほど、バリヤー層の厚さは増大する。腐食環境においては、バリヤー層が厚いほど良好な耐食性が期待できる。アノード酸化中に印加できる電圧の範囲は、用いる電解質化学種によって制限されているため、従来の酸性電解質を用いたアノード酸化によるバリヤー層の厚膜化には限界がある。したがって、新規な電解質化学種およびアノード酸化条件を探索することにより、厚いバリヤー層をもつ高耐食性ポーラスアルミナを形成できる可能性がある。

ポーラスアルミナ中には多数の細孔が存在するため、この細孔を水和反応によって封じて、より耐食性を高める封孔処理を行うことが、工業的なアルミニウムの利用においては一般的である [55-57]。しかし、封孔処理を行ったポーラスアルミナであったとしても、素地のアルミニウムを外界から守る最後の砦はバリアー層であるので、アルミニウムの耐食性にバリアー層が大きな影響を与えることに変わりはない。したがって、欠陥部の無い、緻密な、厚いバリアー層をもつポーラスアルミナ形成法を開発することは、アルミニウムの耐食性向上の観点から重要である。

1-4. 本論文の目的と概要

本論文においては、アルミニウムを新規な酸性・塩基性電解質水溶液であるエチドロン酸 ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$) 水溶液、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 水溶液および四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 水溶液に浸漬してさまざまな条件のアノード酸化を行うことを通して、生成する酸化皮膜のナノ構造や化学組成に及ぼす電解質化学種、水溶液濃度、温度、印加電流および電圧の影響を明らかにすることを試みた。また、これらのアノード酸化を新規なナノ構造体作製技術や耐食性不動態皮膜の形成法として応用することを試みた。

本章の第1章は序論であり、従来の電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化によって生成するポーラス型およびバリアー型酸化皮膜のナノ構造やこれまでに議論されてきたポーラスアルミナの成長メカニズム、問題点について概説するとともに、本研究の目的を述べた。

第2章においては、アルミニウムをエチドロン酸水溶液に浸漬して定電流アノード酸化することにより、大きなナノ構造をもつポーラスアルミナを作製し、アノード酸化ごく初期に生成するポーラスアルミナのナノ構造変化を詳細に観察し、その成長メカニズムを明らかにすることを試みた。

第3章においては、アルミニウムをエチドロン酸水溶液に浸漬して定電流アノードすることにより定常成長するポーラスアルミナのナノ構造を定量的に評価し、特にポーラスアルミナのナノ構造に及ぼすアノード酸化電圧の影響について議論した。

第4章においては、2段階アノード酸化の手法を用いて定電流アノード酸化をおこなうことにより、高い電流密度を印加しても焼けを生じずにアノード酸化できる高速定電流アノード酸化法の開発を試みた。

第5章においては、アルミニウムを塩基性のメタホウ酸ナトリウム水溶液に浸漬して

定電圧アノード酸化を行った際、生成するポーラスアルミナのナノ構造に及ぼすアノード酸化条件の影響を検討した。特に、従来の酸性水溶液を用いたアノード酸化により得られるポーラスアルミナとのナノ構造の違いに着目し、その構造を詳細に評価した。

第6章においては、アルミニウムを塩基性の四ホウ酸ナトリウム水溶液に浸漬して定電圧アノード酸化を行うことにより、高規則ポーラスアルミナの作製を試みた。特に、従来の酸性水溶液を用いて生成する高規則ポーラスアルミナとのナノ構造の違いに着目し、新しい規則化電圧や細孔間距離をもつポーラスアルミナを試作した。

第7章においては、典型的な5種類の酸性電解質および塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて作製ポーラスアルミナをリン酸および水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した際、ポーラスアルミナの化学的な溶解挙動を電気化学的および微細構造解析学的に明らかにし、酸性・塩基性水溶液において高い耐食性をもつポーラスアルミナの作製を試みた。

第8章は総括である。

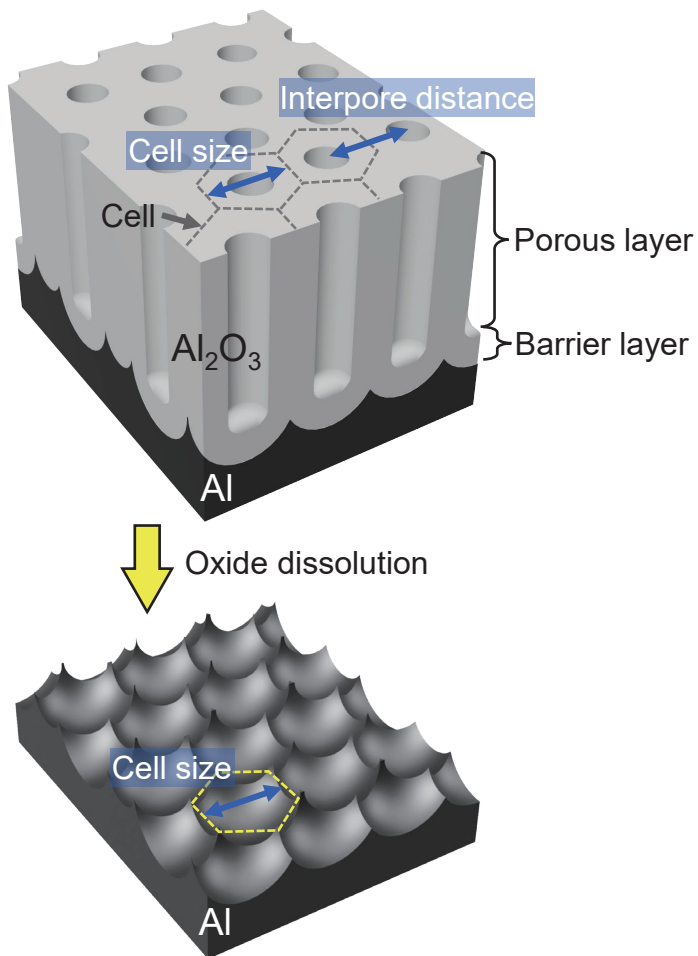
参考文献

- [1] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953)
- [2] T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Curr. Nanosci.*, **11**, 560 (2015)
- [3] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, A. Yasumori, *J. Electrochem. Soc.*, **153** B384 (2006)
- [4] K.R. Hebert, H. Wu, T. Gessmann, K. Lynn, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B92 (2001)
- [5] J.P. O'sullivan, G.C. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, **317**, 511 (1970)
- [6] S. Ono, N. Masuko, *Corros. Sci.*, **33**, 503 (1992)
- [7] G.E. Thompson, G.C. Wood, *Nature*, **290**, 230-232 (1981)
- [8] 表面技術協会編、表面技術便覧、日刊工業新聞社、p. 491 (1998)
- [9] C. Vargel, *Corrosion of Aluminum*, 2nd ed., Elsevier Science, pp.398-403 (2020)
- [10] 表面技術協会編、表面技術便覧、日刊工業新聞社、p. 496 (1998)
- [11] A. Tanaka, H. Takahashi, *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **69**, 542 (2018)
- [12] K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood, *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **42**, 645 (1991)
- [13] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 950 (1999)

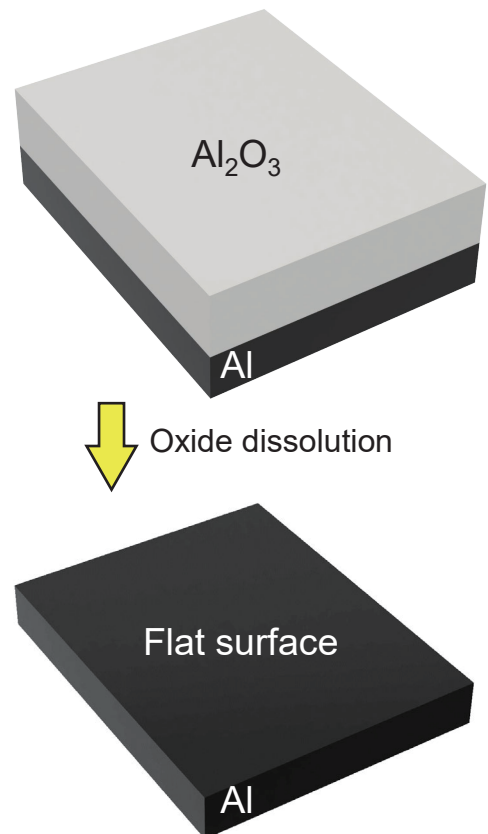
- [14] J.S.L. Leach, P. Neufeld, *Corros. Sci.*, **9**, 413 (1969)
- [15] S. John, V. Balasubramanian, B.A. Shenoi, *Surf. Technol.*, **26**, 207 (1985)
- [16] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *Thin Solid Films*, **515**, 5418 (2007)
- [17] T. Kikuchi, K. Kunimoto, H. Ikeda, D. Nakajima, R.O. Suzuki, S. Natsui, *J. Electroanal. Chem.*, **846**, 113152 (2019)
- [18] W. Gu, G. Lv, H. Chen, G. Chen, W. Feng, G. Zhang, S. Yang, *J. Mater. Process. Technol.*, **182**, 28 (2007)
- [19] S. Moon, Y. Jeong, *Corros. Sci.*, **51**, 1506 (2009)
- [20] A. Nominé, J. Martin, C. Noël, G. Henrion, T. Belmonte, I. V. Bardin, P. Lukeš, *Langmuir*, **32**, 1405(2016)
- [21] D. A. Becerik, A. Ayday, L. C. Kumruoğlu, S. C. Kurnaz, A. Özel, *J. Mater. Eng. Perform.*, **21**, 1426 (2012)
- [22] S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, M. Petkovic, B. Kasalica, Z. Nedic, L. Zekovic, *Corros. Sci.*, **52**, 3258 (2010)
- [23] T. Kikuchi, M. Sato, M. Iwai, D. Nakajima, J. Nunomura, Y. Oya S. Natsui, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 043505 (2022)
- [24] V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25**, 1258 (1992)
- [25] W Lee, S.-J. Park, *Chem. Rev.*, **114**, 7487(2014)
- [26] F.Li, L. Zhang, R.M. Metzger, *Chem. Mater.*, **10**, 2470 (1998)
- [27] G.E. Thompson, *Thin Solid Films*, **297**, 192 (1997)
- [28] G.C. Wood, J.P. O’Sullivan, *Electrochim. Acta*, **15**, 1869 (1970)
- [29] T.P. Hoar, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 614 (1963)
- [30] J. Oh, C.V. Thompson, *Electrochim. Acta*, **56**, 4044 (2011)
- [31] A. Baron-Wiecheć, M.G. Burke, T. Hashimoto, H. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, J.-J. Ganem, I.C. Vickridge, *Electrochim. Acta*, **113**, 302 (2013)
- [32] J.E. Houser, K.R. Hebert, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **205**, 2396 (2008)
- [33] J.E. Houser, K.R. Hebert, *Nature Mater*, **8**, 415 (2009)
- [34] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127(1997)
- [35] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995)
- [36] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998)
- [37] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, B21 (2004)
- [38] T. Aerts, I.D. Graeve, H. Terryn, *Electrochim. Acta*, **54**, 270, (2008)
- [39] W. Lee, K. Nielsch, U. Gösele, *Nanotechnology*, **18**, 475713(2007)

- [40] J. Ren, Y. Zuo, *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 193 (2012)
- [41] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochim. Acta*, **51**, 827 (2005)
- [42] O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Sci. Rep.*, **3**, 2748 (2013)
- [43] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, & R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **156**, 235 (2015)
- [44] A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **211**, 515 (2016)
- [45] S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **403**, 652 (2017)
- [46] T. Kikuchi, M. Yamashita, M. Iwai, R.O. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 093501(2021)
- [47] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995)
- [48] H. Asoh, K. Nishio, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 569 (2001)
- [49] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B152 (2001)
- [50] L. Wen, R. Xu, Y. Mi, Y. Lei, *Nature Nanotech.*, **12**, 244 (2017)
- [51] H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, K. Nishio, *Adv. Mater.*, **15**, 161 (2003)
- [52] J.T. Smith, Q. Hang, A.D. Franklin, D.B. Janes, T.D. Sands, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 043108 (2008)
- [53] M.S. Hunter, P. Fowle, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 482 (1956)
- [54] C. Vargel, *Corrosion of Aluminum*, 2nd ed., Elsevier Science, p.599 (2020)
- [55] J.D. Edwards, F. Keller, *Trans. Electrochem. Soc.*, **79**, 135 (1941)
- [56] S. Ono, K. Wada, T. Yoshino, K. Wada, N. Baba, *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **40**, 1039 (1989)
- [57] J.J Suay, E. Giménez, T. Rodríguez, K. Habbib, J.J Saura, *Corr. Sci.*, **45**, 611 (2003)

a) Porous type anodic oxide



c) Barrier type anodic oxide



b) Growth mechanism of porous type anodic oxide

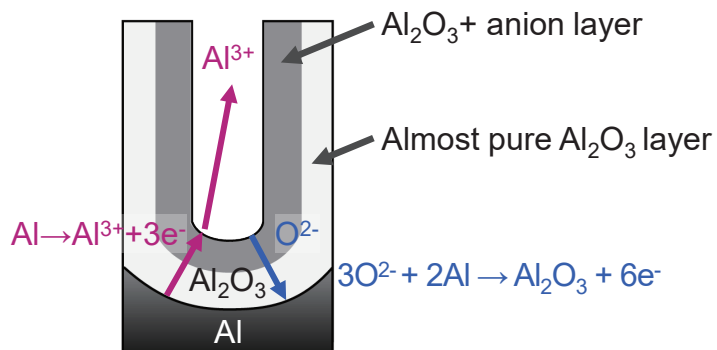


Figure 1-1. Schematic diagrams of a) porous type and c) barrier type anodic oxide films formed on aluminum. The growth mechanism of the porous oxide film is shown in b).

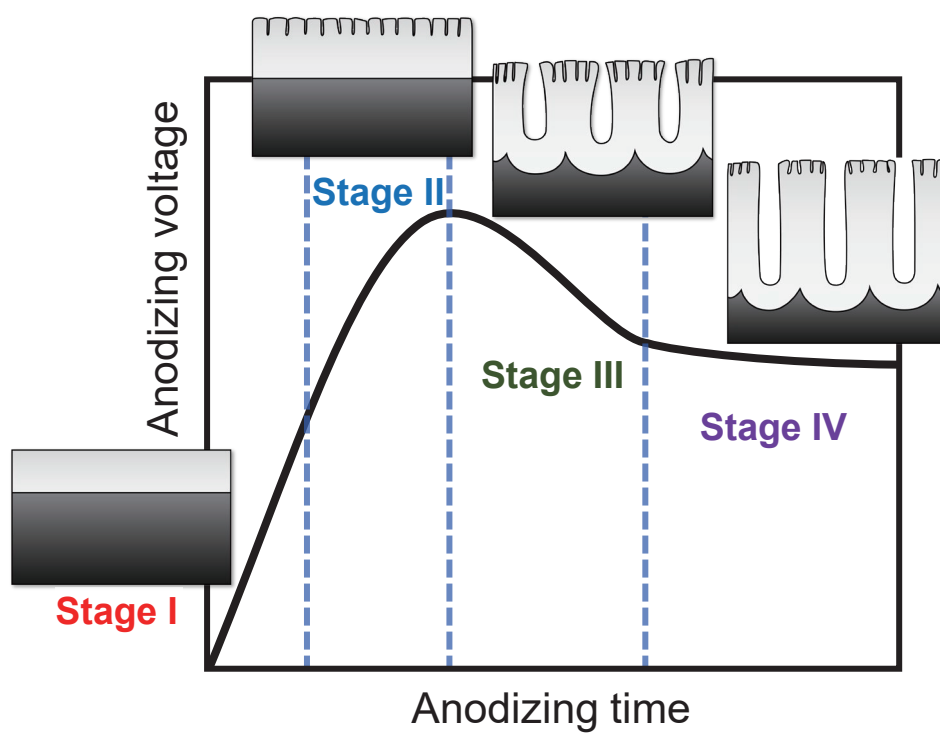
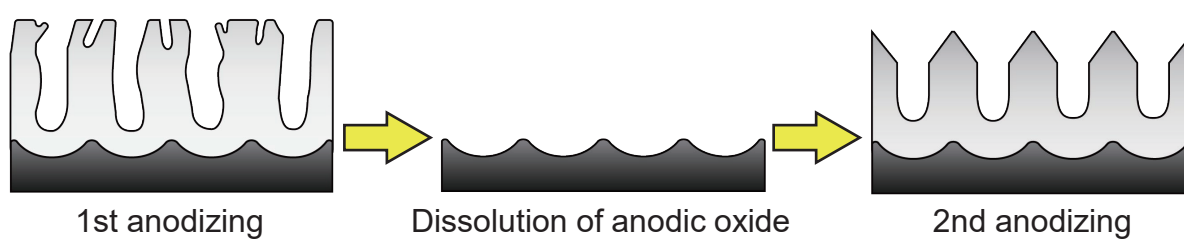


Figure 1-2. Schematic diagram of a voltage-time curve during galvanostatic anodizing aluminum and the corresponding four-stage growth model of the porous alumina film.

a) Two-step anodizing



b) Nanoimprinting and anodizing

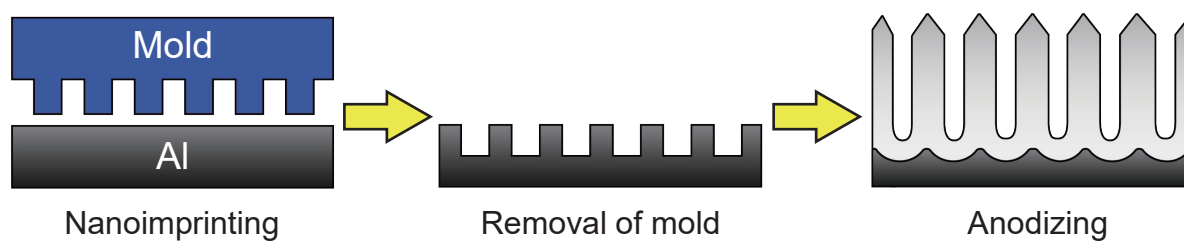


Figure 1-3. Schematic diagrams of a) two-step anodizing and b) Nanoimprinting methods.

第2章 アノード酸化ごく初期におけるポーラスアルミナのナノ構造変化

2-1. 緒言

アルミニウムを適切な電解質水溶液に浸漬してアノード酸化した際に生成するポーラスアルミナのセルサイズ(または細孔間距離)は、アノード酸化電圧とともに増大する。すなわち、アノード酸化電圧が高いほど、大きなセルサイズのポーラスアルミナが生成する [1, 2]。しかしながら、アノード酸化中に印加できる電圧はアノード酸化に用いる電解質化学種に強く依存しており、焼けを生じることなくアノード酸化できる電圧領域は電解質の種類によって制限される。典型的な電解質を用いたアノード酸化では、高い電圧の印加によって容易に焼けを生じ、ポーラスアルミナのバリアー層底部が絶縁破壊するため、均一なポーラスアルミナを形成することができない。

新規な電解質であるエチドロン酸 (HEDP、 $C_2H_8O_7P_2$) を用いてアルミニウムをアノード酸化すると、焼けを生じることなく 270 V 程度の高いアノード酸化電圧を誘起できる [3-5]。したがって、エチドロン酸を用いたアルミニウムの高電圧アノード酸化により、非常に大きなセルサイズおよび厚いバリアー層をもつポーラスアルミナが生成する。このような厚いバリアー層をもつポーラスアルミナは高い耐食性をもつ皮膜としての応用が期待できる [6]。エチドロン酸を用いて得られるポーラスアルミナのナノ構造は、従来の典型的な電解質を用いたものに比べてかなり大きいため、アノード酸化初期におけるポーラスアルミナの成長挙動を詳細に観察できる利点があると考えられる。

本章においては、アルミニウムをエチドロン酸水溶液に浸漬して定電流アノード酸化を行った際に生成するポーラスアルミナのナノ構造変化について、高分解能電子顕微鏡による詳細な観察を試みた。特に、アノード酸化開始後ごく初期の酸化皮膜生成から、明確なポーラス構造が確立するまでの過程に着目し、そのナノ構造変化を明らかにすることを試みた。

2-2. 実験方法

純度 99.999 wt%、厚さ 500 μm のアルミニウム板 (日本軽金属) を 20 mm $\times$ 20 mm (枝付き) の大きさに切り出したのち、エタノール (99.5 wt%、関東化学) に浸漬して超音波洗浄を 10 min 行った。洗浄後の試料について、枝の下部にシリコーン樹脂 (KE45W、信越化学工業) を塗布することにより、試料の反応面積を確定し

た。試料を 13.6 M 酢酸 / 2.56 M 過塩素酸混合溶液 (280 K) に浸漬し、28 V の定電圧を 2 min 印加することにより、電解研磨を行った。

電解研磨試料を 0.3 M エチドロロン酸水溶液 (293 K、150 mL、東京化成工業) に浸漬し、直流安定化電源 (PWR400H、菊水電子工業) に接続して $i_a = 2.5\text{--}20.0 \text{ Am}^{-2}$ の定電流アノード酸化を最大 180 min 行うことにより、アルミニウム表面にポーラスアルミナを形成した。カソードとして純度 99.95 wt%、厚さ 100 μm の白金板を用いた。アノード酸化中の電解質水溶液の温度は恒温槽 (UCT-1000、アズワン) を用いて制御するとともに、水中電磁スターラー (HP40175、アイシス) を用いて速度 250 rpm の攪拌を行った。アノード酸化中の電圧の変化をデジタルマルチメーター (VOAC7602、岩崎通信機) により測定した。アノード酸化後の試料を 0.2 M クロム酸 / 0.51 M リン酸混合水溶液 (353 K) に浸漬し、ポーラスアルミナの成長界面を露出させた。

種々のアノード酸化時間におけるポーラスアルミナの縦断面を観察するため、試料片をエポキシ樹脂 (EPON812 セット、TAAB) に包埋したのち、包埋試料を 323 K に保持して樹脂を硬化させた。硬化後の試料を耐水研磨紙 (#600-1000) により研磨したのち、ウルトラミクロトーム (PowerTome X、Boeckeler Instruments) に固定してガラスナイフによるトリミングを行った。トリミング後の試料をダイヤモンドナイフ (NACC 10390SU、Micro Star Technologies) により厚さ 25 nm の超薄切片としたのち、支持膜付きの Cu グリッド (NP-C15-STEM-Cu150P、応研商事) に保持した。上述の手順により作製した電子顕微鏡用試料を、収差補正走査透過型電子顕微鏡 (spherical aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscope (Cs-corrected STEM)、Titan3 G2 60-300、FEI、加速電圧 300 kV) により観察するとともに、ポーラスアルミナ中の電解質アニオンの分布をエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry、EDS) により分析した。また、アノード酸化試料の表面、破断面およびポーラスアルミナ成長界面の凹凸構造を、電界放射型走査電子顕微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)、JSM6500F、日本電子、加速電圧 10 kV) および原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope (AFM)、Nanocute、日立ハイテク) により観察した。SEM 観察においては、試料のチャージアップを抑制するため、マグネトロンスパッタ (MSP-1S、真空デバイス) を用いて白金層を形成した。

2-3. 実験結果および考察

2-3-1. エチドロン酸水溶液を用いたアルミニウムの定電流アノード酸化

図 2-1 は、アルミニウム試料を 0.3 M エチドロン酸 (293 K) に浸漬して $i_a = 2.5\text{--}20.0 \text{ Am}^{-2}$ の定電流アノード酸化を 60 min 行った際の電圧 (U_a) - 時間 (t_a) 曲線を示している。いずれの電流密度においても、電圧はアノード酸化初期に直線的に増大したのち、最大値を示し、その後若干減少して定常電圧に到達する、定電流アノード酸化の場合に典型的な電圧変化を示している。最大電圧および定常電圧は電流密度とともに大きくなり、 20.0 Am^{-2} においては最大電圧 275 V、定常電圧 195 V であることがわかる。一方、 $i_a = 30.0 \text{ Am}^{-2}$ 以上の高い電流密度を印加すると、不均一な酸化皮膜の生成を伴う「焼け」が生じるため、均一なポーラスアルミナを形成することは困難であった。エチドロン酸を用いた高電圧アノード酸化においては、従来の典型的な酸性電解質水溶液を用いた場合と比較して、ポーラスアルミナのセル構造が大きく、成長速度は緩やかであるため、アノード酸化中の酸化皮膜のナノ構造変化を詳細に観察できると考えられる。そのため、 $i_a = 5.0 \text{ Am}^{-2}$ におけるポーラスアルミナのナノ構造変化について、SEM を用いて詳細に観察した。

2-3-2. ポーラスアルミナのナノ構造に及ぼすアノード酸化時間の影響

図 2-2a は、 $i_a = 5.0 \text{ Am}^{-2}$ のアノード酸化を $t_a = 120 \text{ min}$ 行った際の電圧 - 時間曲線である。この電圧 - 時間曲線における特徴的なアノード酸化時間、すなわち、電圧の直線増大領域、最大値、低下領域および定常領域について、生成したポーラスアルミナのナノ構造を詳細に観察した。図 2-2b は電解研磨を行ったアルミニウム試料の表面 SEM 像および縦断面 TEM 像を示している。試料表面には網目状の凹凸構造が存在し、厚さ 3-5 nm 程度の自然酸化皮膜が生成していることがわかる。図 2-2c は、この電解研磨試料をアノード酸化した際の、表面 (上図) および破断面 (下図) SEM 像を示したものである。アノード酸化初期の $t_a = 10 \text{ min}$ ($U_a = 74 \text{ V}$ 、 $U_a/U_{a-\max}$ 最大電圧 ($U_{a-\max}$) = 0.43) においては、電解研磨試料表面の凹凸構造に由来する縞状構造が観察される。破断面より、厚さ 75 nm の酸化皮膜が生成しており、最表面には不規則な凹凸構造が生成していることが明らかである。電圧の直線的な増大領域のほぼ中間点である $t_a = 15 \text{ min}$ ($U_a = 110 \text{ V}$ 、 $U_a/U_{a-\max} = 0.65$) においては、酸化皮膜外層の一部に大きな細孔が生成している様子が観察される。電圧が最大値となる $t_a = 29 \text{ min}$ ($U_{a-\max} = 170 \text{ V}$) においては、直径 60 nm 程度の明確な細孔構造が生成している。アノード酸化時間を $t_a = 45 \text{ min}$ ($U_a = 142 \text{ V}$) および $t_a = 80 \text{ min}$ (U_a

= 123 V) に増大すると、酸化皮膜中の細孔はさらに成長し、典型的なポーラスアルミナが生成していることがわかる。これらのアノード酸化の過程では、酸化皮膜の表面 SEM 像には大きな変化が観察されないものの、細孔の直径およびコントラストの濃さが増大している部分があるようにも見える ($t_a = 80$ min における矢印部分)。このような細孔は、ポーラスアルミナの定常的な成長過程において「生き残った細孔」であると予想される。これらの SEM 観察より、アノード酸化開始後極めてごく初期にポーラスアルミナの細孔構造の形成が開始されることが示唆される。しかしながら、これまでのポーラスアルミナの SEM 観察においては、導電性を付与してチャージアップを抑制するために、試料表面にスパッタリングによる白金薄膜を形成していることに留意しなければならない。そのため、超薄切片法を用いて酸化皮膜形成試料の薄片を作製し、STEM および TEM を用いて白金薄膜フリー試料の高倍率観察を試みた。

図 2-3 は、 $t_a = 5-45$ min のアノード酸化によって生成したポーラスアルミナの TEM および STEM 像を示している。アノード酸化ごく初期の $t_a = 5$ min ($U_a = 37$ V、 $U_a/U_{a-max} = 0.21$) においては、酸化皮膜の最表面には深さ 10 nm 程度の凹凸構造が形成されており、この凹凸構造のナノ形状は図 2-2b に示した電解研磨試料のそれとは異なる。また、図 2-3 左上の高倍率 TEM 画像において明らかなように、酸化皮膜表面には 10 nm スケールの凹凸が連続的に形成されていることがわかる。すなわち、アノード酸化ごく初期に細孔の生成が生じていることがわかる。 $t_a = 10$ min ($U_a = 47$ V、 $U_a/U_{a-max} = 0.44$) および $t_a = 15$ min ($U_a = 110$ V、 $U_a/U_{a-max} = 0.65$) においては、数十ナノメートルオーダーの深さをもつ明確な細孔構造が観察されるとともに、細孔形成部直下の酸化皮膜成長界面において凹構造が生成していることがわかる。最大電圧となる $t_a = 29$ min ($U_{a-max} = 171$ V) においては、明確なセル構造が生成するとともに、 $t_a = 45$ min ($U_{a-max} = 142$ V) において典型的な厚いポーラスアルミナが成長している様子が観察される。一方、図 2-3 右上に示したように、酸化皮膜最表面には「死滅した細孔 (デッドポア)」が残存していることがわかる。すなわち、最大電圧に到達する時点において細孔の再配列は十分に進行しており、ポーラスアルミナの基本構造がすでに形成されていることが明らかである。

図 2-4 はアノード酸化時間 $t_a = 5-45$ min における STEM-EDS 像であり、青色は酸素、黄色はリンを示している。 $t_a = 5$ min のアノード酸化ごく初期、酸化皮膜中にリンが取り込まれていることがわかるが、アニオンを含む層と含まない層との境界は平滑ではなく、ゆるやかなうねりが生じている。アニオンが厚く取り込まれている部分は、

酸化皮膜表面の凹部直下に対応している（図中、緑矢印）。このような構造は、中性溶液を用いたアノード酸化により生成したバリアー型の酸化皮膜とは大きく異なる。アノード酸化時間が $t_a = 15 \text{ min}$ に増大すると、アニオン混入層はより厚くなるとともに、酸化皮膜中のアニオン分布はナスのような形となる。さらなるアノード酸化時間の増大により、細孔周囲にアニオンが分布した、明確なポーラス構造が形成される。

図 2-5 は EDS マッピングを用いて細孔底部のバリアー層におけるアニオン混入層と純アルミナ層の厚さを定量的に測定し、アノード酸化時間との関係をまとめたグラフである。図中、オレンジ色と青色の領域はそれぞれ酸化皮膜中のアニオン混入層と純アルミナ層を示している。バリアー層の厚さは $t_a = 29 \text{ min}$ における 200 nm まで速やかに増大したのち、若干減少して 150 nm 程度となり、この厚さの変化は定電流アノード酸化を行った際の電圧 - 時間曲線の形状とよく類似している。 $t_a = 5 \text{ min}$ におけるアニオン混入層と純アルミナ層とが占める割合 ($P_{a-p}-P_p$) は 42%-58% であり、アノード酸化初期におけるアニオン混入層の割合は純アルミナ層の占める割合よりも小さい。一方、電圧の直線増大領域中期におけるアニオン混入層の割合は 73% と増大する。すなわち、アノード酸化中期以降ではアニオンを酸化皮膜内方に移動させる駆動力が大きく働いており、 $P_{a-p}-P_p$ の値はおよそ 75%-25% となる。

2-3-3. ポーラスアルミナ成長界面のナノ構造に及ぼすアノード酸化時間の影響

ポーラスアルミナ成長界面のナノ構造を評価することは、ポーラスアルミナの成長挙動を深く理解するために極めて重要である。図 2-6 は、電解研磨試料および電解研磨試料を $t_a = 80 \text{ min}$ までアノード酸化した際に形成されるポーラスアルミナ成長界面を AFM により測定したものである。電解研磨試料では、アルミニウム上に平均直径 105 nm 、深さ 3 nm のナノスケールのディンプル構造が形成されている。この試料を 15 min アノード酸化すると、ポーラスアルミナのセル構造の形成に伴ってディンプル構造の直径および深さがともに増大していることがわかる。最大電圧に到達する $t_a = 29 \text{ min}$ においては、直径および深さが不規則なサブミクロンスケールのディンプル構造が明確に生成している様子が観察される。最終的に、 $t_a = 80 \text{ min}$ において試料全面に明確かつ均一なディンプル構造が形成される。

ポーラスアルミナ成長界面の表面粗さ (R_a) を AFM により測定した結果を図 2-7 に示した。図中、アノード酸化における電圧 - 時間曲線を点線により示している。表面粗さは、アノード酸化開始後 15 min までの間、緩やかに増大することがわかる。中性電解質水溶液を用いてバリアー型酸化皮膜が生成する際には、細孔の生成が

生じないために表面および界面は平滑作用が生じ、界面の表面粗さが増大することはない [7]。したがって、電解研磨ののち中性水溶液を用いてバリアー型酸化皮膜を形成する方法は、アルミニウム表面を平滑化するためによく用いられる。図 2-7 に示されたアノード酸化ごく初期の表面粗さの増大は、アノード酸化中に細孔が生成し始めて界面の平滑性が失われていくことに対応している。これは、TEM および STEM 観察や EDS 測定の結果とも一致している。アノード酸化時間が 15 min をこえると、ポーラスアルミナのセル構造が明確に形成されることに伴い（図 2-3）、表面粗さが急激に増大したのち、若干減少して定常的な値となる。この表面粗さ - アノード酸化時間グラフの形状は、15 min 程度のタイムラグがあるものの、アノード酸化電圧の変化とよく類似している。

アノード酸化における電流密度を増大し、酸化皮膜の成長速度を速めた試料に対しても同様のナノ構造観察を行った。図 2-8 は電流密度 $i_a = 20.0 \text{ Am}^{-2}$ のアノード酸化を $t_a = 4\text{-}9.5 \text{ min}$ 行った試料の断面 STEM 像および EDS 元素マッピングを示している。なお、アノード酸化における電圧 - 時間曲線は図 2-1 に示している。図 2-8 における電流密度は、これまでに示したアノード酸化挙動における電流密度の 4 倍であるため、アノード酸化初期の $t_a = 4 \text{ min}$ においてはすでに厚い皮膜の生成が観察される (U_a = およそ 160 V、 $U_a/U_{a-\max} = 0.58$)。このような電流密度が高いアノード酸化の場合にも、酸化皮膜の最表面において微小な細孔の生成は始まっており、それに伴ってアニオンの局所的な取り込みが生じている。アノード酸化時間の増大とともに、ナスのような形状のアニオン取り込み領域は明確になり ($t_a = 7 \text{ min}$ 、 $U_a = 260 \text{ V}$ 、 $U_a/U_{a-\max} = 0.95$)、最大電圧に到達すると、各セルの中心に細孔をもつ明確なポーラスアルミナ構造が形成されることがわかる ($t_a = 9.5 \text{ min}$ 、 $U_{a-\max} = 275 \text{ V}$)。明確な細孔構造が生成する時間は電流密度によって変化するものの、いずれの電流密度においても電圧の直線増大領域のごく初期からポーラス構造が成長することが明らかになった。

2-3-4. アノード酸化初期のポーラスアルミナの成長挙動

先行研究においては、ポーラスアルミナのナノ構造は 4 段階の成長過程をたどることが報告されている [2, 8, 9]。はじめに、直線的な電圧増大領域の前半において、アルミニウム表面上に緻密で薄いバリアー型酸化皮膜が生成し、アノード酸化電圧の増大とともにバリアー層の厚さが厚くなる（第 1 段階）。次に、電圧増大領域の後半において、酸化皮膜最表面から初期の微細孔が生成する（第 2 段階）。さらに、電

圧の減少領域において明確な細孔構造が形成され（第3段階）、定常電圧領域において典型的な細孔構造およびセル配列をもつポーラスアルミナが成長する（第4段階）。エチドロン酸を用いたアノード酸化によるポーラスアルミナのナノ構造変化は、従来よく知られたポーラスアルミナの成長挙動と概ね一致している。しかしながら、詳細なナノ構造観察により、アノード酸化ごく初期から酸化皮膜最表面およびポーラスアルミナ成長界面に凹凸構造が形成されており、ポーラスアルミナの成長過程を4つの段階に区切る明確な境界は無いことが明らかになった。近年、ThompsonとHebertは酸性電解質を用いたアノード酸化におけるポーラスアルミナ成長のflowモデルを提唱している[10-12]。このモデルは、細孔の底部に生成したアモルファスアルミナが酸化皮膜/アルミニウム界面に向かって粘性流動し、その後細孔壁上方に移動することを、数値解析によって明らかにしたものである。図2-4および2-8に示したナス状のアニオン分布や図2-6および2-7に示したポーラスアルミナ成長界面の表面粗さの増大は、アノード酸化ごく初期からアモルファスアルミナおよびエチドロン酸アニオンがflowモデルと同様の粘性流動を生じているためと考えられる。

図2-9は、エチドロン酸を用いたアノード酸化によるポーラスアルミナの成長挙動を模式的にまとめたものである。高純度アルミニウムをエチドロン酸水溶液に浸漬してアノード酸化すると、アノード酸化電圧の直線増大領域のごく初期から、酸化皮膜の生成と溶解が徐々に、同時に進行し、酸化皮膜表面に微細孔が形成される。生成した酸化皮膜には電解質由来のエチドロン酸アニオンが取り込まれるが、酸化皮膜中のアニオン混入層とアニオンを含まない純アルミナ層との界面は平滑ではなく、大きなうねりを生じる。また、酸化皮膜/アルミニウム界面も同様に平滑性が失われる。これらは、酸化物の粘性流動の結果として生じる。すなわち、アノード酸化ごく初期において、細孔の形成と成長が始まっていることを明らかにした。さらなる電圧の直線的な増大によって、一部の細孔が優先的に成長し、それ以外の小さな細孔は死滅する。酸化皮膜中に取り込まれたアニオンは、酸化物の粘性流動によって細孔の周囲に分布する形状をもつ。アノード酸化電圧が最大電圧に到達する時点で、各セルの中心部分に細孔をもつポーラスアルミナの典型的なナノ構造が確立する。以降、アノード酸化電圧の減少領域および定常領域においては、ポーラスアルミナは定常成長する。アルミニウムの定電流アノード酸化によるポーラスアルミナの成長は、徐々に、過渡的に進行するものであり、従来模式的に示されている成長モデルのように各成長段階を明確に区別することは困難であることを明らかにした。

2-4. 結論

アルミニウム試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液 (293 K) に浸漬して定電流アノード酸化を行った際に生成するポーラスアルミナのナノ構造変化について、SEM、TEM、STEM および AFM により検討した結果、次の結論を得た。

- (1) アノード酸化ごく初期の直線的な電圧増大領域において、酸化皮膜の生成と溶解が同時に生じることにより、酸化皮膜表面に微細孔が形成される。この際、ポーラスアルミナ成長界面の平滑性が徐々に失われる。
- (2) アノード酸化時間が増大して電圧が最大値に到達するまでに、各セルの中心に細孔をもつポーラスアルミナの典型的なナノ構造が確立する。さらなるアノード酸化によってポーラスアルミナは定常成長する。
- (3) ポーラスアルミナ中のアニオン混入層とアニオンを含まない純アルミナ層との界面のうねりは、細孔底部における酸化物の粘性流動の結果として生じる。さらなるアノード酸化により、アニオン混入層は細孔の周囲をナス状に分布するようになる。
- (4) ポーラスアルミナの成長挙動は、アノード酸化の電流密度に大きく影響を受ける。高電流密度 (20.0 Am^{-2}) のアノード酸化により皮膜を高速成長させると、初期、比較的小さな微細孔をもつ厚い酸化皮膜が生成するのに対し、低電流密度 (5.0 Am^{-2}) では大きな微細孔をもつ薄い酸化皮膜が生じる。

参考文献

- [1] T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Curr. Nanosci.*, **11**, 560 (2015)
- [2] W. Lee, S. J. Park, *Chem. Rev.*, **114**, 7487 (2014)
- [3] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **156**, 235 (2015)
- [4] M. Sepúlveda, J.G. Castaño, F. Echeverría, *Appl. Surf. Sci.*, **454**, 210 (2018)
- [5] M. Iwai, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, S. Natsui, *Electrochim. Acta*, **320**, 134606 (2019)
- [6] Y. Suzuki, K. Kawahara, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, S. Natsui, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, C261 (2019)
- [7] K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood, *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **42**, 645 (1991)
- [8] G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson, J.S. Goode, *Nature*, **272**, 433 (1978)

- [9] V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, *J. Phys. D*, **25**, 1258 (1992)
- [10] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, **52**, 681 (2006)
- [11] J.E. Houser, K.R. Hebert, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B566 (2006)
- [12] J.E. Houser, K.R. Hebert, *Nat. Mater.*, **8**, 415 (2009)

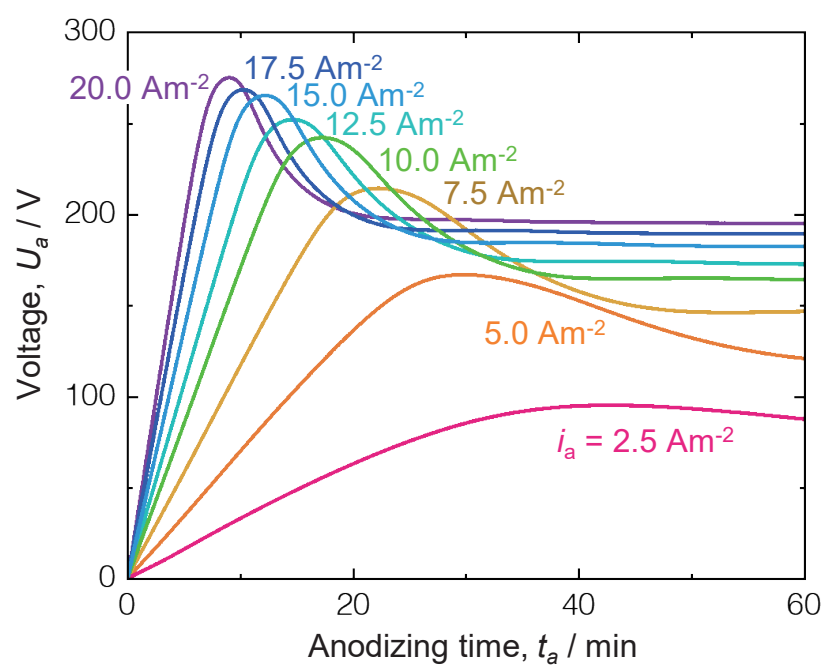


Figure 2-1. Voltage (U_a) - time (t_a) curves during galvanostatic anodizing at $i_a = 2.5$ - 20.0 Am^{-2} in a 0.3 M etidronic acid solution at $T_a = 293 \text{ K}$ for up to 60 min.

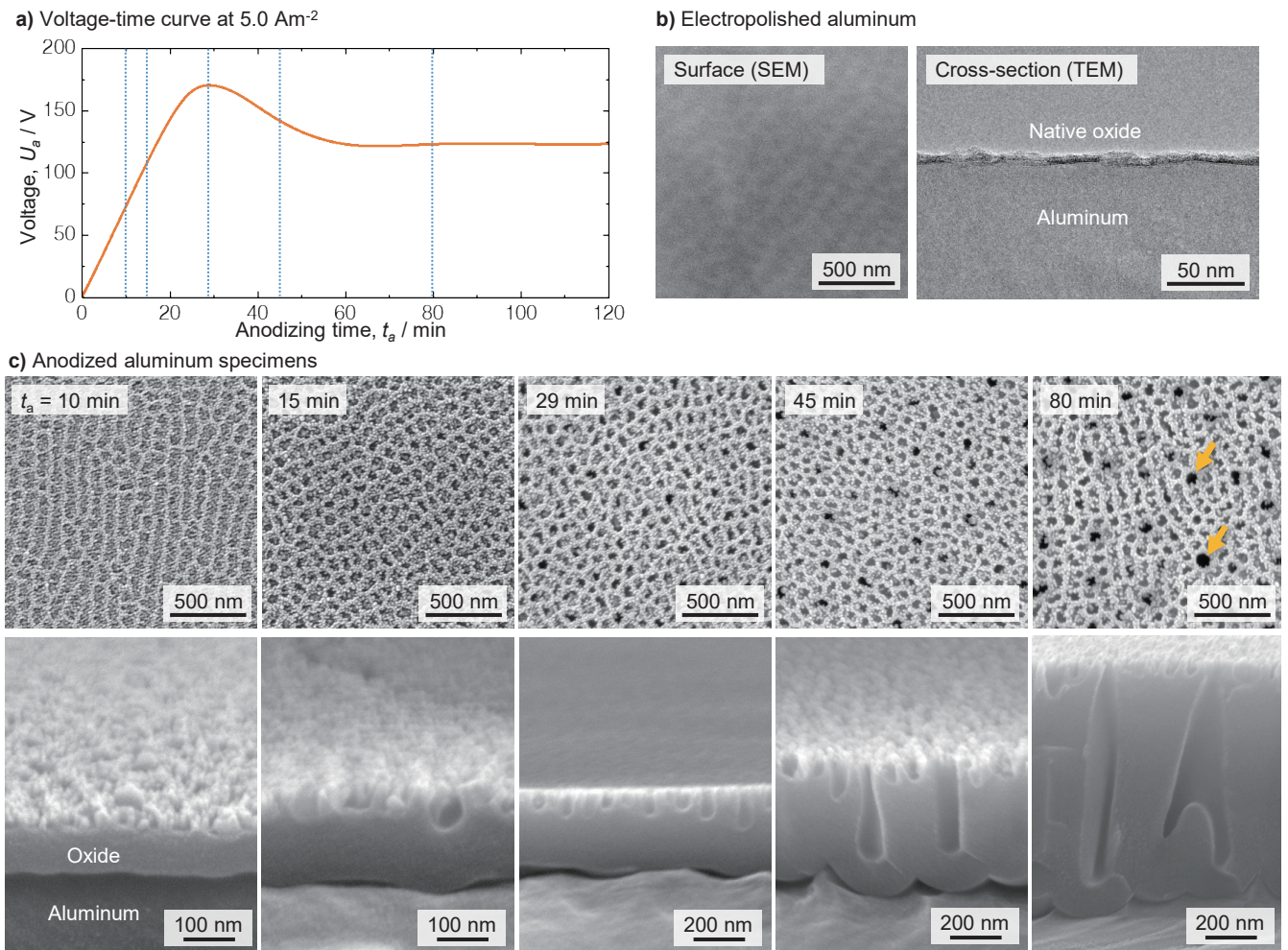


Figure 2-2. a) A voltage (U_a) - time (t_a) curve measured by galvanostatic anodizing at 5.0 Am^{-2} for up to 120 min. b) An SEM surface image and a TEM cross-sectional image of the electropolished aluminum surface. c) SEM images of the surface and cross-section of the specimen anodized for 10-80 min. Each anodizing time corresponds to the blue dotted lines shown in a).

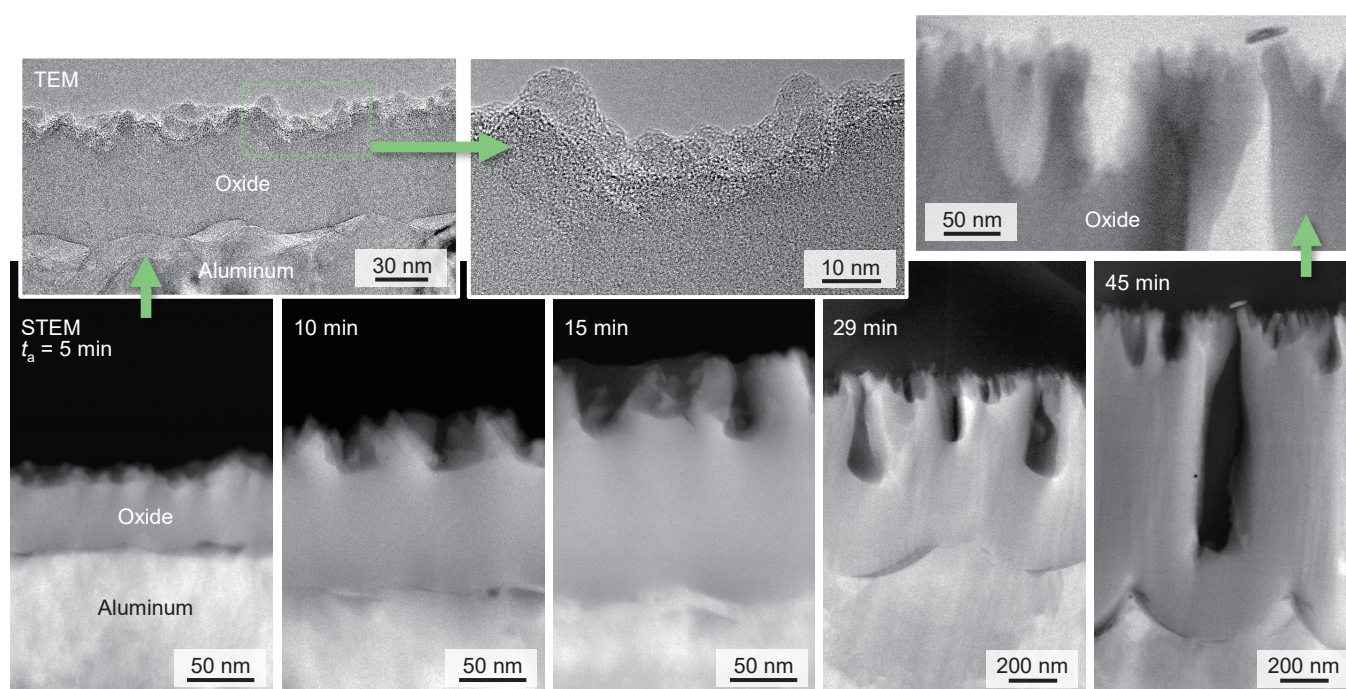


Figure 2-3. STEM images of the cross-section of the specimen anodized at 5.0 Am^{-2} for 5-45 min. High-magnification TEM images of the anodized specimens for 5 min and 45 min are also described in the upper part.

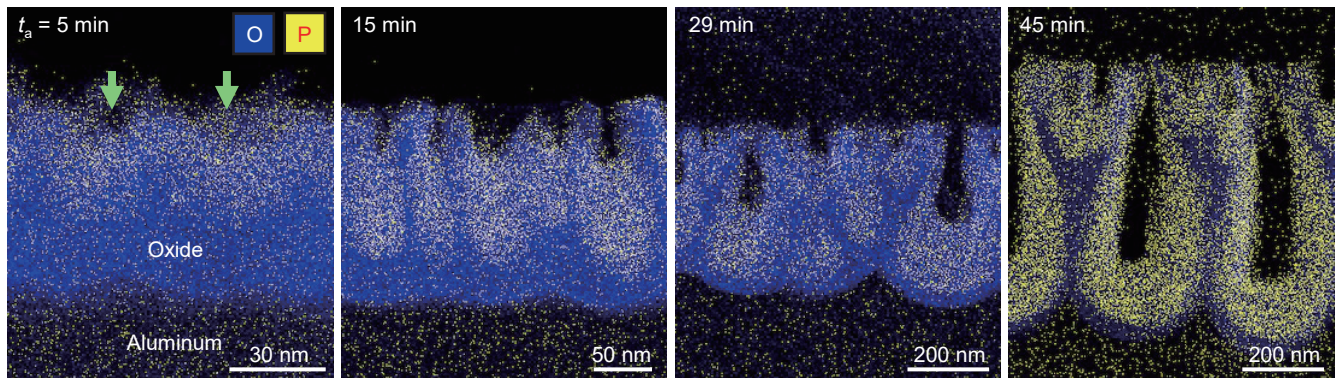


Figure 2-4. Elemental mapping images of oxygen (blue) and phosphorus (yellow) in the anodic oxide formed by anodizing 5.0 Am^{-2} for 5-45 min.

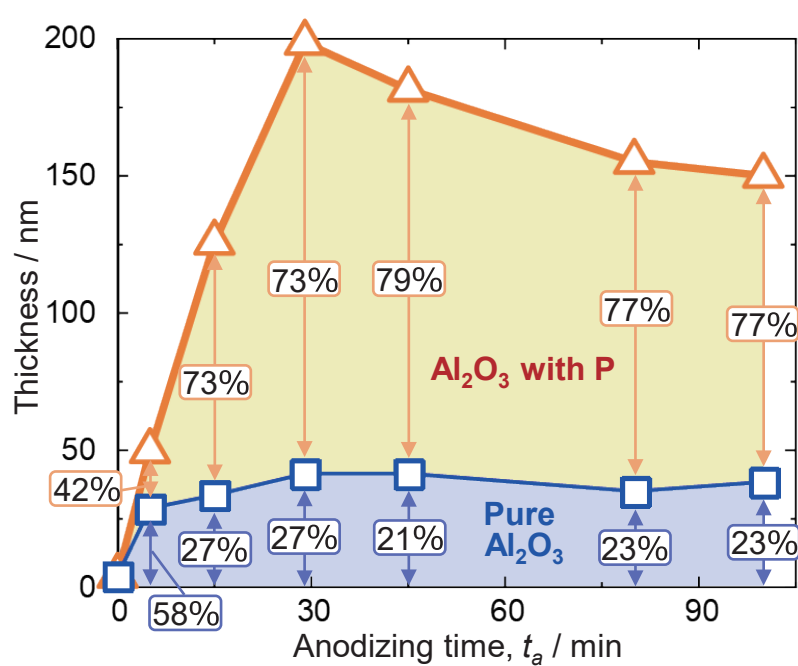


Figure 2-5. Changes in the thickness of the aluminum oxide containing anions (orange) and almost pure aluminum oxide (blue) at the bottom of pores with anodizing time.

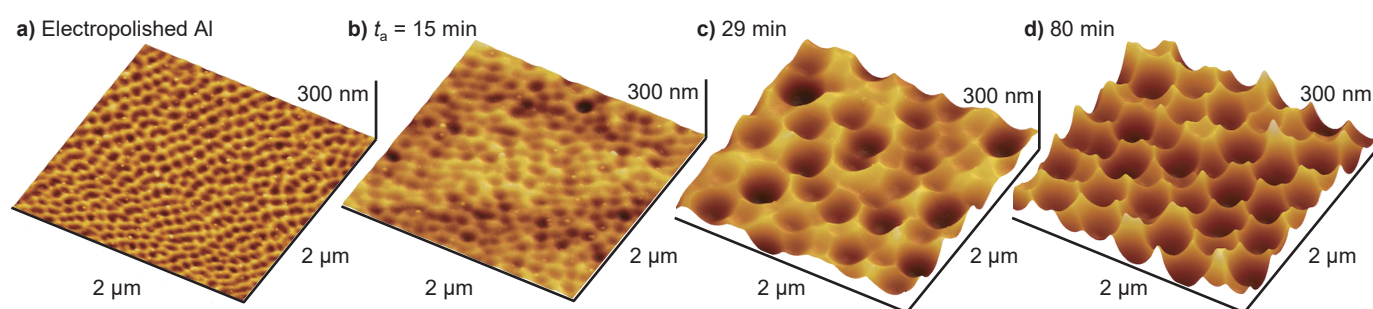


Figure 2-6. Three-dimensional AFM images of the electropolished aluminum surface and the oxide/aluminum interface formed by anodizing 5.0 Am^{-2} for 5-80 min.

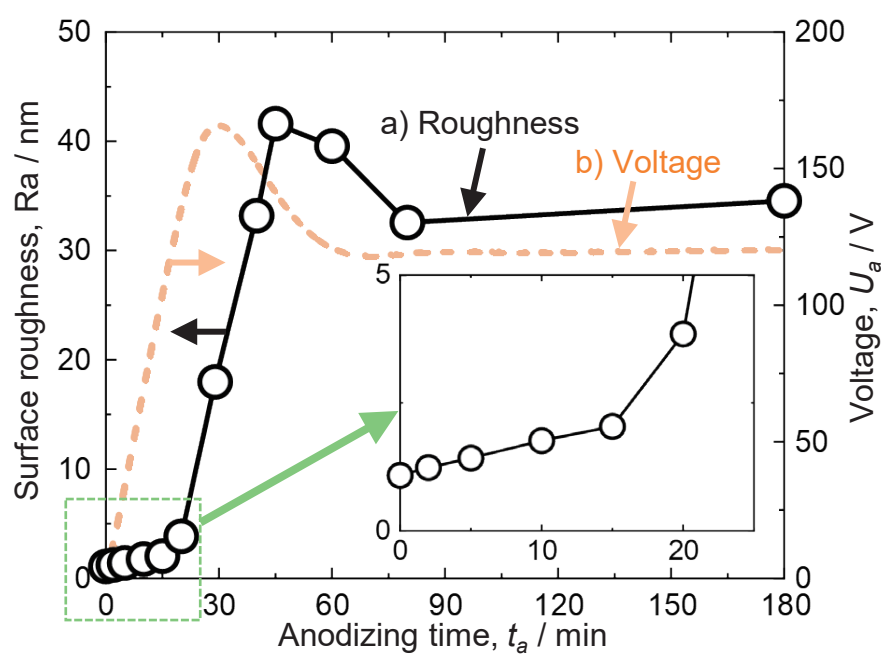


Figure 2-7. Change in the average surface roughness (R_a) of the oxide/aluminum interface calculated by AFM images with the anodizing time. The voltage-time curve obtained during galvanostatic anodizing is also shown by a dotted line.

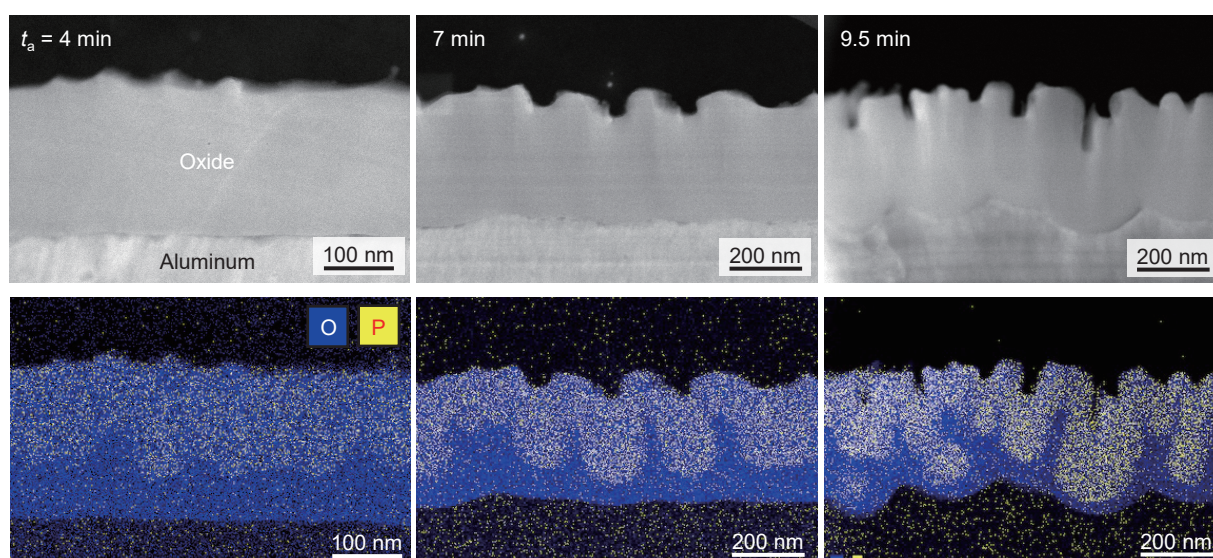


Figure 2-8. STEM images of the cross-section of the specimen anodized at 20.0 Am⁻² for 4-9.5 min and the corresponding elemental mapping images of oxygen and phosphorus.

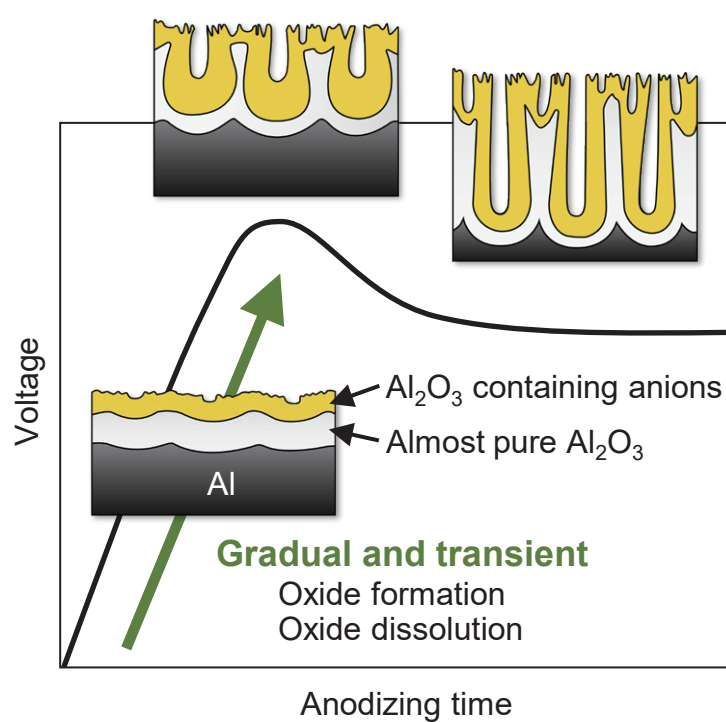


Figure 2-9. Schematic diagram of the proposed growth model of the porous alumina film formed by galvanostatic anodizing.

第3章 ポーラスアルミナのナノ構造に及ぼす定電流アノード酸化条件の影響

3-1. 緒言

アルミニウムのアノード酸化により生成するポーラスアルミナのナノ構造、すなわち細孔径、細孔間距離、セルサイズ、セル配列の規則性およびアスペクト比は、アノード酸化に用いる電解質化学種の種類やアノード酸化条件に強く影響を受ける [1-3]。新規な電解質を利用したアノード酸化 [4-7]、試料背面の冷却を行いながら高い電圧を印加するハードアノダイジング [8-10]、パルスアノード酸化 [11-13] などを行うことにより、様々なナノ構造をもつポーラスアルミナの作製が試みられている。これらのアノード酸化においては、定電圧印加によってポーラスアルミナのセルサイズ（細孔間距離）や規則性を制御している場合がほとんどである。

一方、工業的なアノード酸化においては、定電流を用いてポーラスアルミナを形成することが圧倒的に多い。定電流アノード酸化においては、生成するポーラスアルミナのセル配列は不規則である場合がほとんどである。従来の典型的な電解質を用いて生成するポーラスアルミナのナノ構造は非常に小さく、定電流アノード酸化によって生成するポーラスアルミナのナノ構造を定量的に評価した例はかなり少ない。一方、前章において述べたように、エチドロン酸を用いたアノード酸化では焼けを生じることなく高い電圧を誘起できるため、定常成長するポーラスアルミナのナノ構造は比較的大きく、その不規則なナノ構造を詳細に評価できると考えられる。

本章においては、アルミニウムをエチドロン酸水溶液に浸漬して定電流アノード酸化した際、アノード酸化電圧に及ぼすエチドロン酸濃度、温度および電流密度の影響を詳細に評価した。また、生成したポーラスアルミナのナノ構造を電子顕微鏡により観察し、得られた画像を解析することにより、セルサイズやセル密度に及ぼすアノード酸化電圧の影響を明らかにすることを試みた。

3-2. 実験方法

純度 99.999 wt%、厚さ 500 μm のアルミニウム板（日本軽金属）を 20 mm $\times$ 20 mm（枝付き）の大きさに切り出したのち、超音波洗浄を 10 min および電解研磨を 1 min 行った。試料の枝の下部にシリコーン樹脂（KE45W、信越化学工業）を塗布することにより、反応面積を確定した。その後、試料を 0.03-3 M エチドロン酸水溶液

($T_a = 273\text{--}333\text{ K}$ 、150 mL、東京化成工業) に浸漬して電流密度 $i_a = 0.25\text{--}500\text{ Am}^{-2}$ のアノード酸化を最大 24 h 行った。カソードとして純度 99.95 wt%、厚さ 100 μm の白金板を用いた。アノード酸化中の電解質水溶液の温度は恒温槽 (UCT-1000、アズワン) を用いて制御するとともに、水中電磁スターラー (HP40175、アイシス) を用いて速度 250 rpm の攪拌を行った。アノード酸化中の電圧の変化をデジタルマルチメーター (VOAC7602、岩崎通信機および DMM4040、Tektronix) により測定した。アノード酸化後の試料を 0.2 M クロム酸 / 0.51 M リン酸混合水溶液 (353 K) に浸漬し、ポーラスアルミナの成長界面を露出させた。

アノード酸化試料の表面、破断面、およびアノード酸化皮膜の溶解により露出したアルミニウム表面を、FE-SEM (JSM6500F、日本電子、加速電圧 10 kV) により観察した。酸化皮膜の観察においては、スパッタリングにより白金層を形成し、試料表面のチャージアップを抑制した。画像解析ソフト (Image-Pro 10、Media Cybernetics) を用いてポーラスアルミナのセルサイズの測定を行った。

3-3. 実験結果および考察

3-3-1. 定常電圧に及ぼすアノード酸化条件の影響

図 3-1a はアルミニウム試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液 (298 K) に浸漬して種々の電流密度の定電流アノード酸化を行った際の電圧 (U_a) - 時間 (t_a) 曲線を示している。電流密度 $i_a = 1.25\text{--}20\text{ Am}^{-2}$ ではアノード酸化初期に電圧が直線的に増大したのち、最大電圧に到達し、その後若干減少して定常電圧に到達する、定電流アノード酸化の場合に典型的な電圧変化を示している。図 3-1b は 10 Am^{-2} のアノード酸化を 60 min 行った際の外観写真および表面 SEM 像を示している。試料表面全体に薄灰色の酸化皮膜が生成しており、その表面を SEM により詳細に観察すると、直径 100 nm 程度の細孔が不規則に配列したポーラスアルミナが生成していることがわかる。印加する電流密度の増大とともにアノード酸化中の定常電圧は大きくなり、 20 Am^{-2} のアノード酸化における定常電圧は 195 V である。しかしながら、過剰な電流密度である 50 Am^{-2} を印加すると、酸化皮膜に焼けが生じ、電圧 - 時間曲線に不規則な振動が現れる (図 3-1a) とともに、試料表面に濃褐色の不均一酸化皮膜が生成する (図 3-1c)。この皮膜を SEM により詳細に観察すると、表面には多くのクラックが形成されていた。したがって、0.3 M エチドロン酸水溶液 (298 K) を用いたアノード酸化では、電流密度 20 Am^{-2} 以下の定電流アノード酸化を行うことによって均一な

ポーラスアルミナが生成し、この水溶液濃度および温度の条件において得られる定常電圧は最大 195 V であることが分かった。

図 3-2a は、アルミニウム試料を 0.03 M エチドロン酸水溶液に浸漬して定電流アノード酸化を行った際の、電流密度 (i_a) と得られた定常電圧 (U_p) の関係を示している。なお以降、定常電圧は「定電流アノード酸化を行った際に生じる電圧の変動が 1 分間に 0.3 V 以内となった際の電圧」と定義する。水溶液温度 $T_a = 293$ K の低温の場合、定常電圧は電流密度の増大とともに大きくなり、最大 246 V に到達する。しかしながら、定常電圧が 246 V となる際の電流密度は 15 Am^{-2} と極めて小さく、電流密度を 20 Am^{-2} 以上に増大すると酸化皮膜に焼けを生じるため、均一なポーラスアルミナを形成することはできなかった。水溶液温度を 313 K および 333 K に増大すると、定常電圧は低下し、293 K の場合と同じ電流密度を印加しても 100 V 以上低い値を示す。これは、水溶液温度の上昇により酸化皮膜の溶解が進行し、生成するポーラスアルミナ底部のバリアー層の厚さが薄くなり、保持できる電圧が小さくなるためであると考えられる。このため、高温の水溶液を用いた場合には、低温水溶液を用いた場合よりも低い定常電圧において焼けを生じている。一方、333 K においては、 100 Am^{-2} の高電流密度を印加しても、焼けを生じることなくアノード酸化を行うことができた。0.3 M (図 3-2b) および 3 M (図 3-2c) の水溶液を用いてアノード酸化を行った場合にも、定常電圧に及ぼす水溶液温度と電流密度の影響は同様である。いずれの水溶液濃度においても、定常電圧 - 電流密度の関係は線形に近い関係を持ち、プロットをつないだ線はやや S 字を描いている。同じ水溶液温度および電流密度の条件において水溶液濃度を増大すると、バリアー層が薄くなるため定常電圧は減少することがわかる。

図 3-3 は a) 0.03 M、b) 0.3 M および c) 3 M エチドロン酸水溶液を用いて種々の条件の定電流アノード酸化を行った際、印加した電流密度 (i_a) と定常電圧に到達するまでの時間 (t_{pla}) の関係を示したものである。いずれの水溶液濃度においても、電流密度を増大すると酸化皮膜が高速成長して速やかに定常成長期に到達する。電流密度を同じにした場合、水溶液温度が減少すると、定常電圧に到達するまでの時間は増大する。さらに、電流密度が同じ場合、水溶液濃度が減少すると定常電圧に到達するまでの時間は増大する。すなわち、定常電圧に到達するまでの時間はアノード酸化中に印加する電流密度のみならず、水溶液の温度や濃度に大きく影響を受けることがわかる。

3-3-2. ポーラスアルミナのセル分布

これまでの電気化学測定より、エチドロン酸水溶液を用いてアルミニウム試料を定電流アノード酸化すると、数 V から 246 V の幅広い電圧領域においてアノード酸化できることが明らかになった。エチドロン酸水溶液を用いてアノード酸化できる電圧の上限は、硫酸の 20 V 程度、シュウ酸の 45 V 程度と比較すると非常に大きな値である。定電流アノード酸化により生成するポーラスアルミナのセルサイズおよびそのサイズ分布を詳細に評価した。図 3-4a は、アルミニウム試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液 (293 K) に浸漬して $i_a = 10\text{--}20\text{ Am}^{-2}$ の定電流アノード酸化を 60 min 行うことによりポーラスアルミナを形成したのち、クロム酸 / リン酸混合水溶液に浸漬することによりポーラスアルミナの成長界面を露出した試料の表面 SEM 像を示している。この際に印加した電流密度と得られた定常電圧は、それぞれ $i_a = 10\text{ Am}^{-2}$ において $U_a = 156\text{ V}$ 、 15 Am^{-2} において 182 V、 20 Am^{-2} において 195 V である。ポーラスアルミナの成長界面を観察すると、いずれの電流密度を印加した試料もアルミニウム表面全体に四角形、五角形、六角形および七角形のディンプルが不規則に配列している様子が観察される。電流密度を増大すると定常電圧が大きくなるとともに、ディンプルの平均的なサイズも大きくなっているように見受けられる。

定電流アノード酸化により生成したポーラスアルミナのセルは不規則に配列しているため、高規則ポーラスアルミナと比べてセルサイズの測定が困難である。そのため、得られたポーラスアルミナ成長界面の SEM 像を用いて以下の手順によりセルサイズを測定した。(1) SEM 像から、各セルが占める面積を測定する。(2) (1) において測定した面積と等しい面積をもつ正六角形を考え、その正六角形における対角線のうち短辺の長さ (向かい合う辺と辺との距離) を計算し、これをセルサイズとした。図 3-4b は上述の方法によりポーラスアルミナのセルサイズを測定した結果をヒストグラムとして示したものである。 $i_a = 10\text{ Am}^{-2}$ においては、ヒストグラムは左側に裾野を長くもつ左右非対称な形状であり、平均セルサイズは 374 nm である。 15 Am^{-2} および 20 Am^{-2} のヒストグラムも同様に左側に裾野を長くもっており、それぞれの平均セルサイズは 449 nm および 497 nm と、電流密度の増大に伴ってセルサイズも増大していることがわかる。

図 3-5 はアルミニウム試料を a) 0.03 M、b) 0.3 M および c) 3 M エチドロン酸水溶液 (273-333 K) に浸漬し、種々の電流密度を印加して定電流アノード酸化を行った際の、定常電圧 U_a と生成するポーラスアルミナの平均セルサイズ $D_{c\text{-ave}}$ との関係

を示している。いずれのアノード酸化条件においても、平均セルサイズは定常電圧と直線関係にあり、電圧の増大とともにセルサイズが大きくなることが明らかである。図 3-5d はすべてのアノード酸化条件における平均セルサイズと定常電圧との関係をまとめたものであり、得られたすべての測定点を用いて最小二乗法により定常電圧と平均セルサイズの関係式を得て、その直線を灰色の破線により示した。この直線関係は水溶液温度や濃度によらず、定常電圧のみにより依存しており、比例定数 2.5 をもつ以下の関係式が得られた。

$$D_{c-ave} = 2.5 U_a \text{ [nm]} \quad (3-1)$$

先行研究において、定電圧アノード酸化により生成した自己規則化ポーラスアルミナのセルサイズは、アノード酸化電圧に比例定数 2.5 を乗じた値となることが明らかにされており、アノード酸化電圧を種々変化させることによりセルサイズを制御できることが報告されている [14-16]。本研究の定電流アノード酸化により生成したポーラスアルミナのセル配列は不規則であり、その分布には大きなばらつきがあるものの（図 3-4）、定電流アノード酸化により生成したポーラスアルミナの平均セルサイズと定常電圧との関係もまた比例定数 2.5 の関係をもつことが明らかになった。

SEM 画像から得られた最大セルサイズを D_{c-max} 、最小セルサイズを D_{c-min} とし、定常電圧 U_a との関係をもとめたグラフを図 3-6 に示す。平均セルサイズと同様に、最大セルサイズおよび最小セルサイズもまた定常電圧と直線関係をもち、その際の比例定数はそれぞれ 3.5 および 0.7 であった。

$$D_{c-max} = 3.5 U_a \text{ [nm]} \quad (3-2)$$

$$D_{c-min} = 0.7 U_a \text{ [nm]} \quad (3-3)$$

したがって、定電流アノード酸化によって生成する不規則配列したポーラスアルミナ中には、平均セルサイズに対して 1.4 倍大きなセルから 0.28 倍小さなセルまで分布していることがわかる。この平均、最大および最小セルサイズは、定電流アノード酸化における定常電圧のみにより決定されており、水溶液温度や濃度、印加した電流密度といったその他アノード酸化条件とは独立していた。

図 3-7 は、単位面積当たりのセルの個数、すなわちセル密度 N_c とアノード酸化電圧 U_a との関係を示している。グラフ中に示した灰色の破線は、以下の式を用いて、ポーラスアルミナのセルが理想配列した際のセル密度 $N_{c-ideal}$ を示したものである。

$$N_{c-ideal} = \frac{2 \times 10^{18}}{\sqrt{3} D_{c-ideal}^2} \text{ [m}^{-2}\text{]} \quad (3-4)$$

ここで、 $D_{c-ideal}$ は理想配列ポーラスアルミナのセルサイズである。理想配列ポーラスア

ルミナのセルサイズは、アノード酸化電圧に比例定数 2.5 を乗じた関係にある。

$$D_{c-ideal} = 2.5 U_a [\text{nm}] \quad (3-5)$$

したがって、式 (3-4) は以下の通り書き換えることができる。

$$N_{c-ideal} = \frac{3.2 \times 10^{17}}{\sqrt{3} U_a^2} [\text{m}^{-2}] \quad (3-6)$$

本研究においては、種々の温度および濃度の水溶液を用いて定電流アノード酸化を行った際の定常電圧は 37-246 V であり、これらのアノード酸化により得られたセル密度は 10^{12} - 10^{14} m^{-2} オーダーであった。これらの値は、上述の理想配列したポーラスアルミナから得られる計算値とよく一致している。以上まとめると、定電流アノード酸化により生成するポーラスアルミナの平均、最大および最小セルサイズとセル密度は、電圧の関数として一義的に決定されることが明らかになった。

3-3-3. 最大電圧と定常電圧の関係

アルミニウム試料をエチドロン酸水溶液に浸漬して定電流アノード酸化すると、電圧は直線的に増大したのち最大電圧に到達し、その後若干減少して定常電圧に至る (図 3-1)。さまざまな条件において試料を定電流アノード酸化した際に得られた、最大電圧 $U_{\max}$ と定常電圧 U_p との関係を図 3-8 に示す。これらのグラフより、いずれの濃度においても最大電圧は定常電圧に比例定数 1.4 を乗じた直線関係にあることが明らかである。

$$U_{\max} = 1.4 U_p [\text{nm}] \quad (3-7)$$

図 3-5 から図 3-7 に示したセルサイズと定常電圧の関係と同様、最大電圧もまた定常電圧によって一義的に決定されており、その他のアノード酸化条件によらないことがわかる。定電流アノード酸化によって過大な電圧が生じると、ポーラスアルミナの不均一な成長を誘起する焼けが発生するため、最大電圧を予測できることは均一なポーラスアルミナ形成の観点からも極めて重要である。

以上、本章の研究より、定電流アノード酸化における定常電圧を用い、生成するポーラスアルミナのナノ構造や最大電圧が制御できることを明らかにした。

3-4. 結論

アルミニウム試料を 0.03-3 M エチドロン酸水溶液 (273-333 K) に浸漬し、電流密度 0.25 - 500 Am^{-2} の定電流アノード酸化を行うことによってポーラスアルミナを生成し、その成長界面を詳細に検討した結果、次の結論を得た。

- (1) エチドロン酸水溶液を用いてアルミニウムの定電流アノード酸化を行うと、数 V

から 246 V の幅広い定常電圧のアノード酸化を行うことができる。

- (2) 定常電圧に到達する時間は、電流密度が大きいほど短くなる。また、到達時間は水溶液の温度や濃度に強く影響を受ける。
- (3) 定電流アノード酸化により生成した不規則配列ポーラスアルミナのセルサイズをヒストグラムにより表すと、セルサイズの小さな領域に裾野をもつ非対称な分布となる。ポーラスアルミナの平均、最大および最小セルサイズはアノード酸化における定常電圧に強く依存しており、定常電圧に比例定数 2.5、3.5 および 0.7 を乗じた値がそれぞれのセルサイズとなる。
- (4) 定電流アノード酸化により生成したポーラスアルミナのセル密度もまた定常電圧に依存しており、その値は理想配列をもつポーラスアルミナのセル密度とよく一致する。
- (5) 定電流アノード酸化における最大電圧は定常電圧と直線関係にあり、その比例定数は 1.4 である。

参考文献

- [1] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998)
- [2] F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger, *Chem. Mater.*, **10**, 2470 (1998)
- [3] R.L. Chiu, P.H. Chang, C.H. Tung, *Thin Solid Films*, **260**, 47 (1995)
- [4] T. Kikuchi, T. Yamamoto, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **123**, 14 (2014)
- [5] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **137**, 728 (2014)
- [6] T. Kikuchi, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **313**, 276 (2014)
- [7] S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **190**, 471 (2016)
- [8] W. Lee, J.C. Kim, U. Gösele, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 21 (2010)
- [9] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele, *ACS Nano*, **2**, 302 (2008)
- [10] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.*, **5**, 741 (2006)
- [11] W. Lee, J.C. Kim, *Nanotechnology*, **21**, 485304 (2010)
- [12] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 234 (2008)
- [13] J. Martín, M. Martín-González, J.F. Fernández, O. Caballero-Calero, *Nat. Commun.*, **5**,

5130 (2014)

[14] W. Lee, D.J. Park, *Chem. Rev.*, **114**, 7487 (2014)

[15] G.D. Sulka, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Wiley-VCH, p.1 (2008)

[16] T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Curr. Nanosci.*, **11**, 560 (2015)

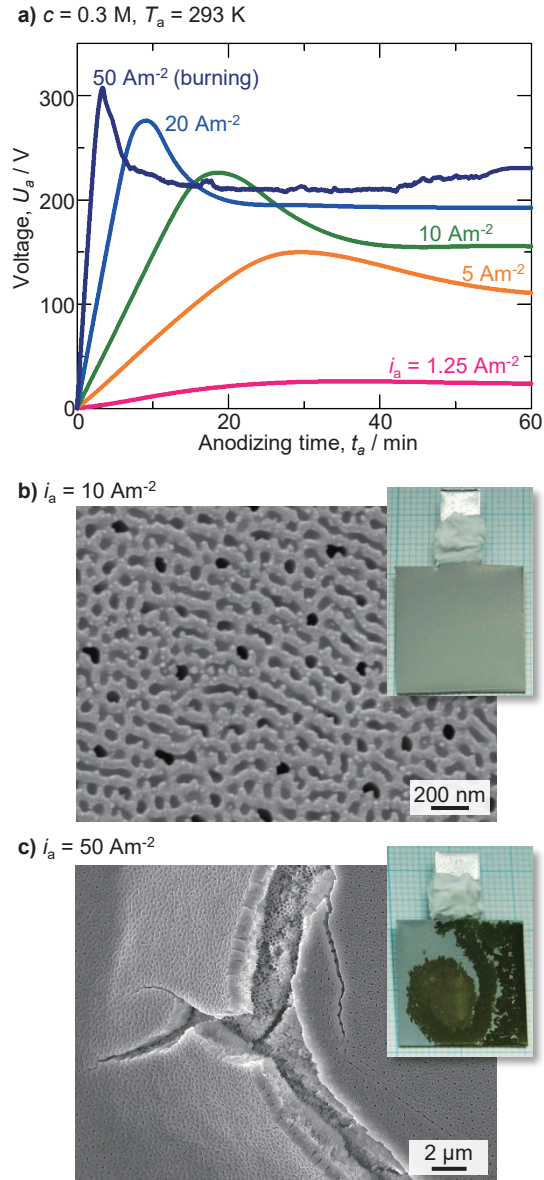


Figure 3-1. Voltage - time curves during galvanostatic anodizing of aluminum in a 0.3 M etidronic acid solution at 293 K. b), c) Surface appearance and the corresponding SEM image of the specimen anodized at b) 10 Am^{-2} and c) 50 Am^{-2} for 60 min.

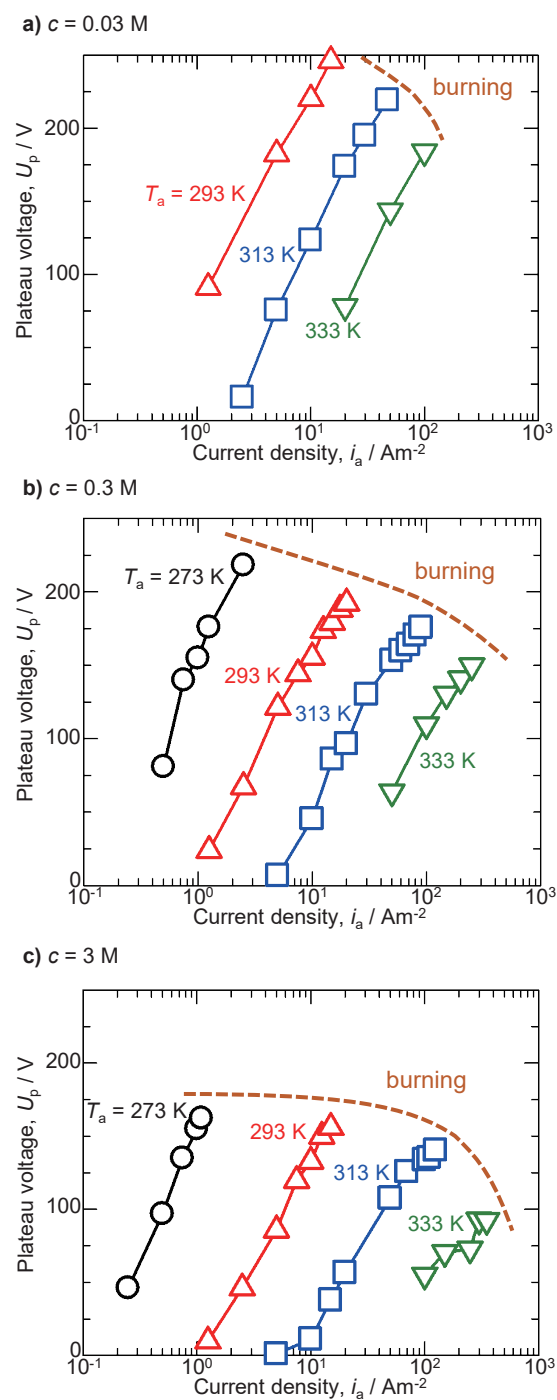


Figure 3-2. Changes in the plateau voltage, U_p , with the current density, i_a , during galvanostatic anodizing in a) 0.03 M, b) 0.3 M, and c) 3 M etidronic acid solutions at 273-333 K.

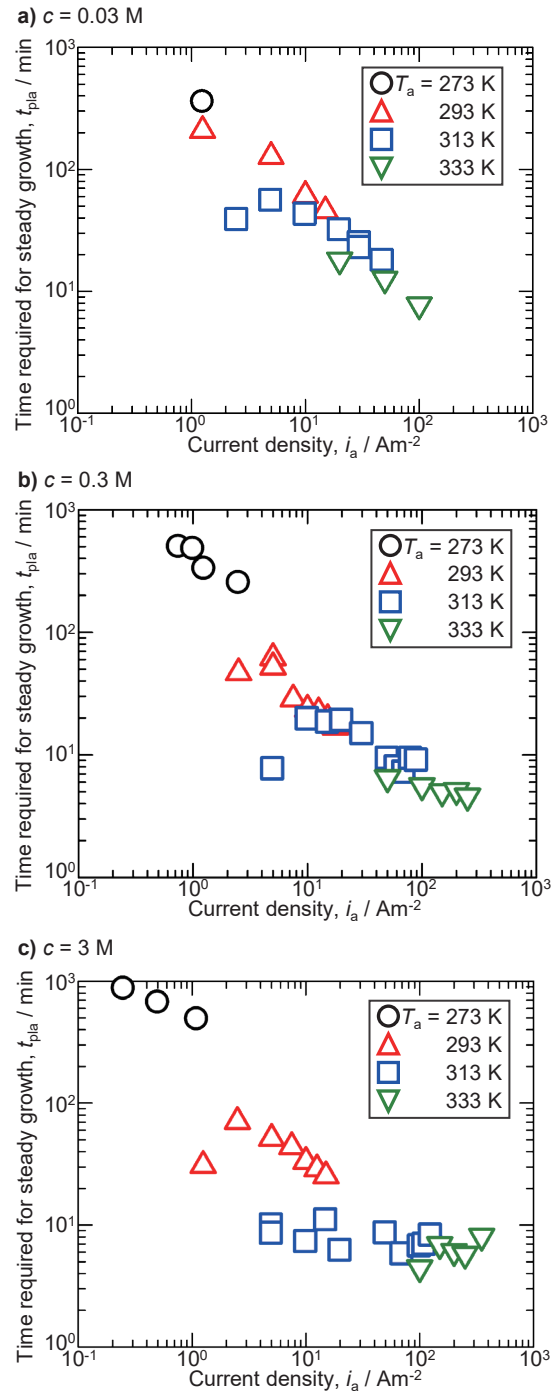


Figure3-3. Changes in the time to reach the plateau voltage, t_{pla} , with the current density, i_a , during galvanostatic anodizing in a) 0.03 M, b) 0.3 M, and c) 3 M etidronic acid solutions at 273-333 K.

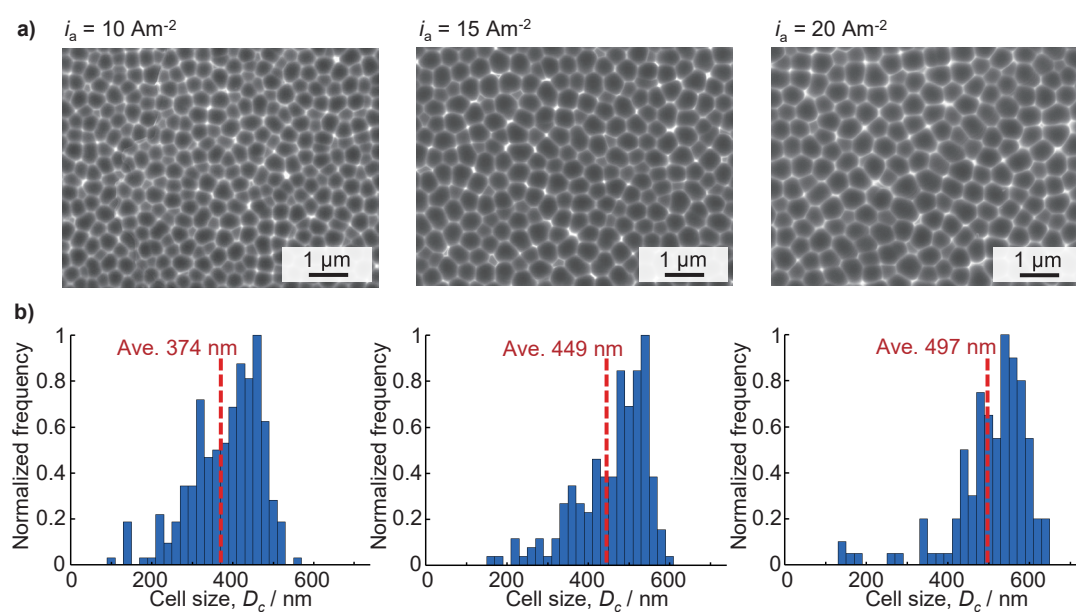


Figure 3-4. SEM images of the aluminum dimple array formed by galvanostatic anodizing in a 0.3 M etidronic acid solution at 293 K and 10-20 Am^{-2} . b) Normalized cell size histograms of the porous alumina calculated from the SEM images.

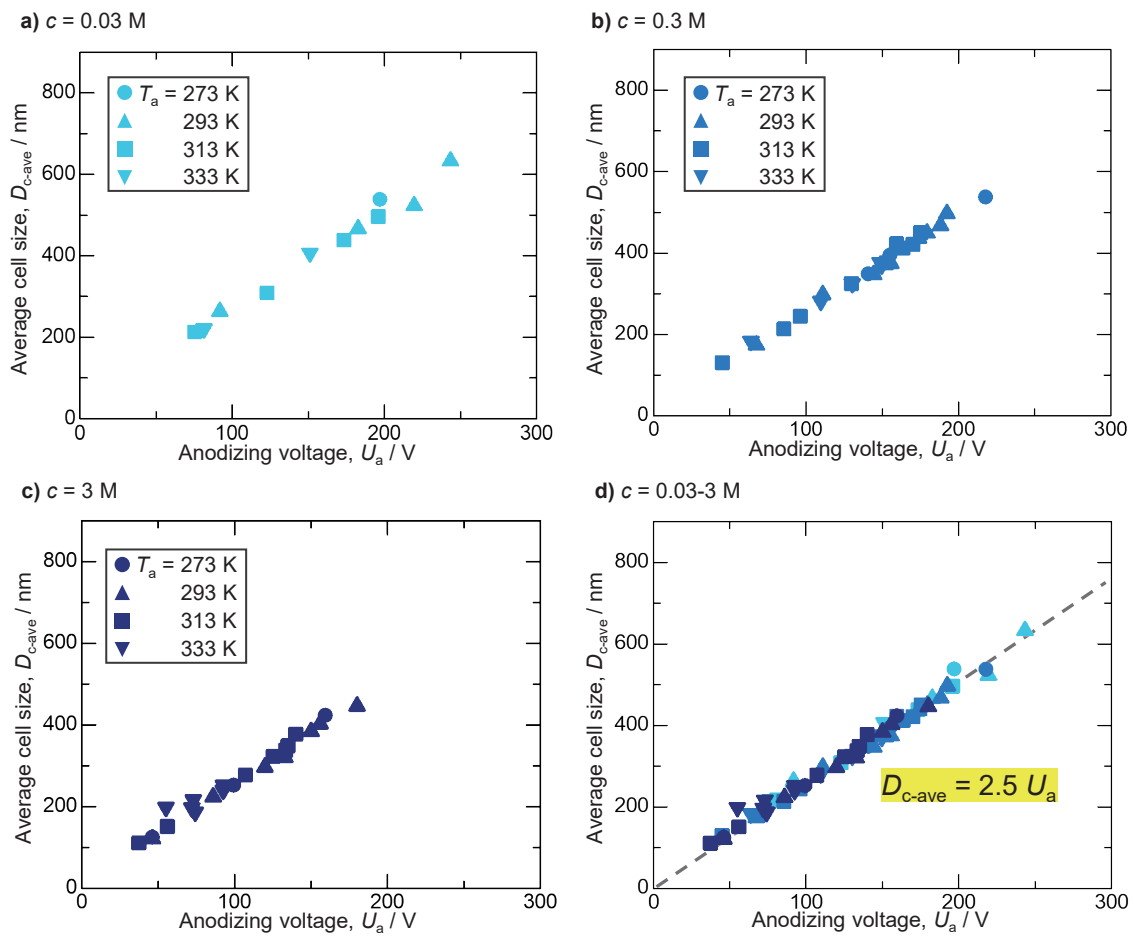


Figure 3-5. Changes in the average cell size, D_{c-ave} , with the anodizing voltage, U_a , during galvanostatic anodizing in 0.03-3 M etidronic acid at 273-333 K and 0.25-350 Am^{-2} . The dashed line represents a linear relation calculated by the least-squares method.

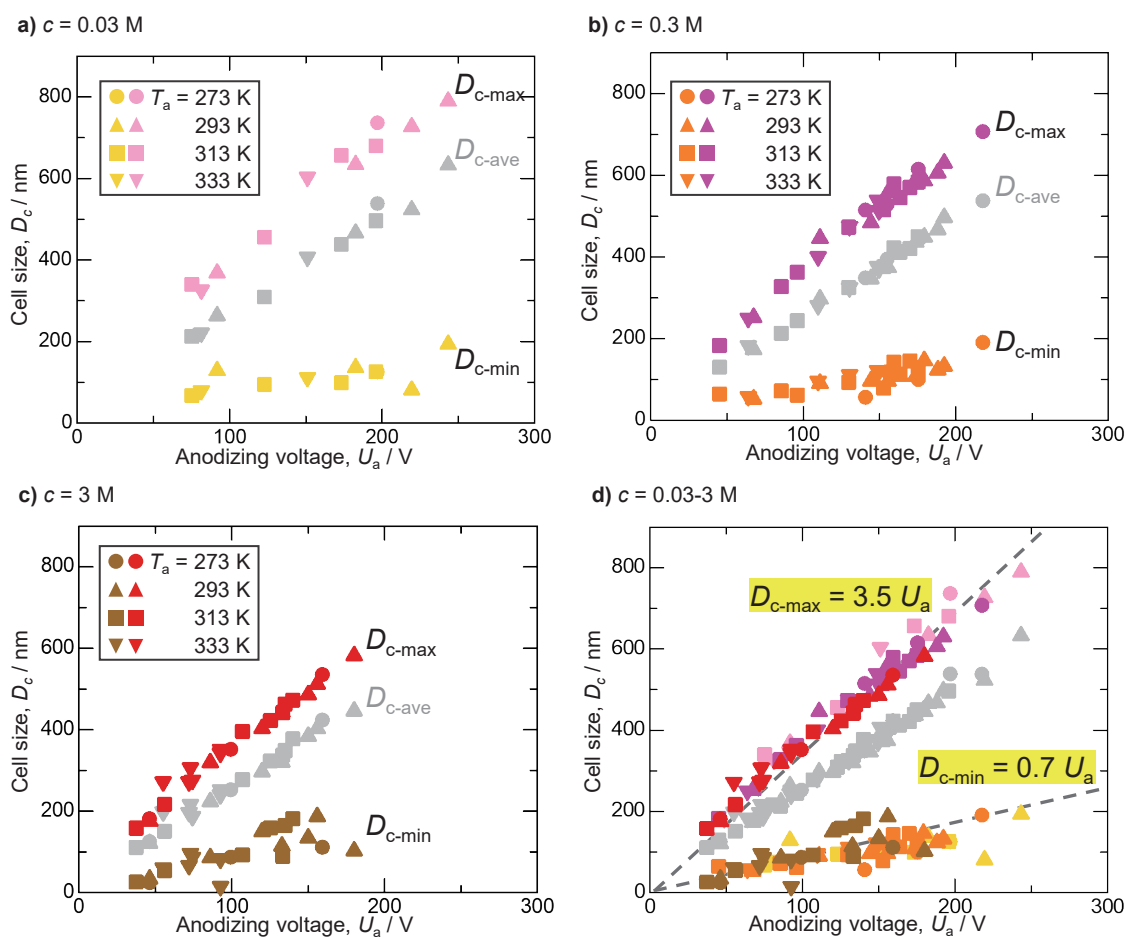


Figure 3-6. Changes in the maximum cell size, D_{c-max} , and the minimum cell size, D_{c-min} , with the anodizing voltage, U_a , during galvanostatic anodizing in 0.03-3 M etidronic acid at 273-333 K and 0.25-350 Am^{-2} . The dashed lines represent a linear relation calculated by the least-squares method.

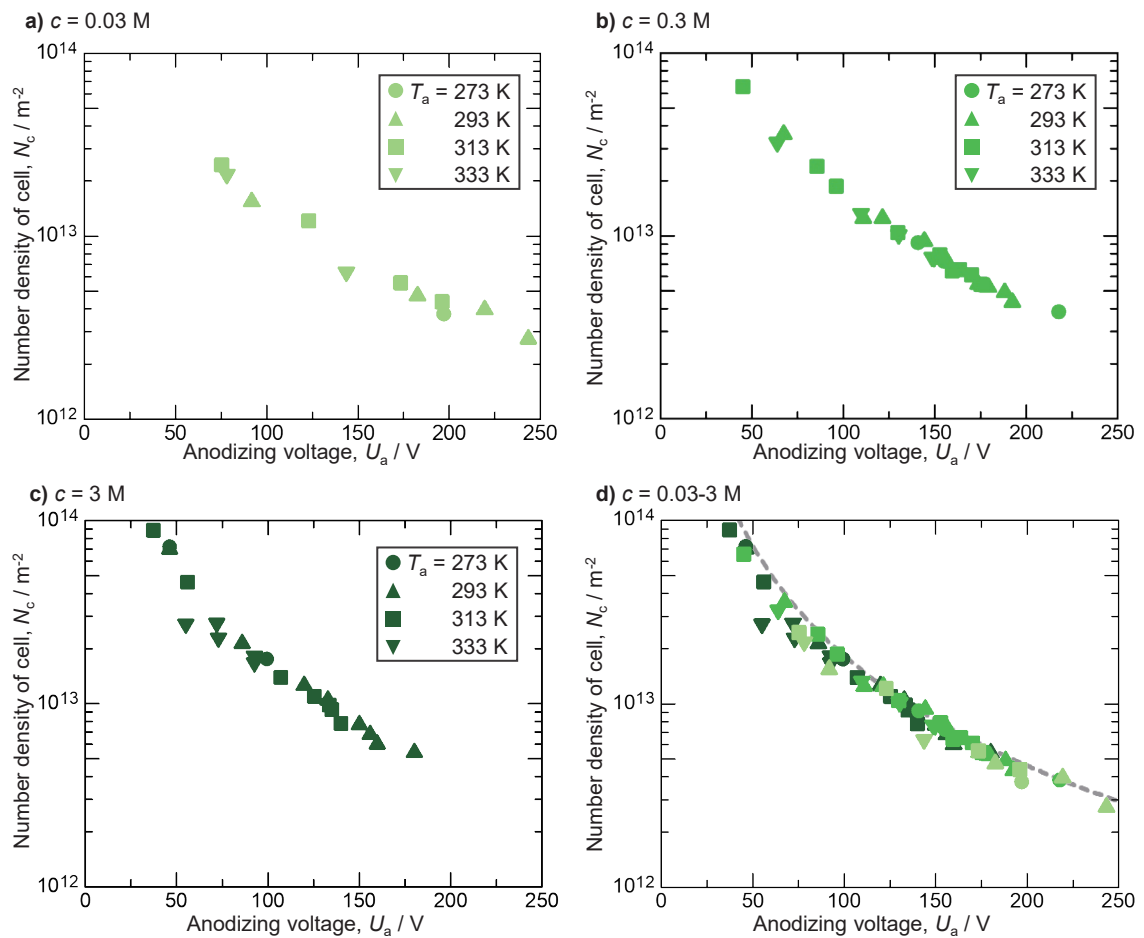


Figure 3-7. Changes in the number density of the cell formed in the porous alumina, N_c , with the anodizing voltage, U_a , during galvanostatic anodizing in 0.03-3 M etidronic acid at 273-333 K and $0.25-350 \text{ Am}^{-2}$. The dashed line represents the theoretical curve of ordered porous alumina with an ideal honeycomb distribution.

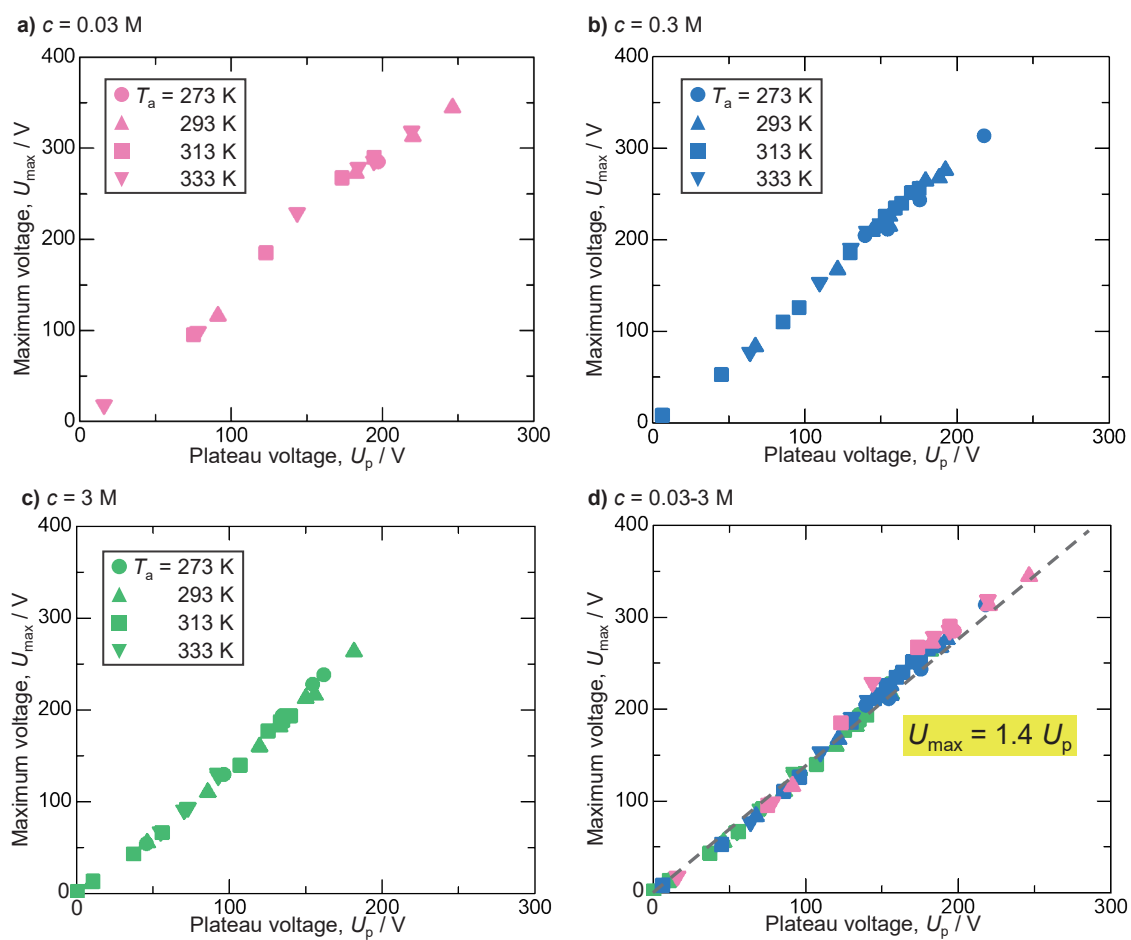


Figure 3-8. Changes in the maximum voltage, $U_{\max}$, with the anodizing voltage, U_a , during galvanostatic anodizing in 0.03-3 M etidronic acid at 273-333 K and 0.25-350 Am^{-2} . The dashed line represents a linear relation calculated by the least-squares method.

第4章 ディンプル構造形成アルミニウムを用いた 高速定電流アノード酸化

4-1. 緒言

アルミニウムの工業的なアノード酸化では、生成する酸化皮膜の膜厚を電流密度とアノード酸化時間によって容易に制御できるため、定電流で行われることがほとんどである。この際、高い電流密度を印加してアノード酸化を行うと、ポーラスアルミナが高速成長する一方、焼けを生じやすくなり、局所的に不均一な皮膜が生成する。ポーラスアルミナを形成できる電解質化学種中、リン酸、エチドロン酸、ヒ酸、クエン酸およびマロン酸などは、比較的低い電流密度のアノード酸化においても高い電圧が誘起され、厚いバリアー層を持つポーラスアルミナが生成する一方、高い電流密度では容易に焼けを生じやすい問題がある [1-7]。そのため、これらの電解質水溶液を用いた場合にも、高電流密度で焼けを生じることなくアノード酸化できる技術の開発が極めて重要である。

近年、アルミニウムの背面を冷却しながら高電圧のアノード酸化を行う新しい手法「ハードアノダイジング法」が報告されている [8-11]。しかしながら、この方法はアノード酸化中に生じるジュール熱を冷却するため、アルミニウムの背面に大がかりな冷却装置を必要とするため、大面積の試料全面に対してアノード酸化を行うことは困難である。

2段階アノード酸化は、ポーラスアルミナの皮膜上部から底部まで、細孔を枝分かれ無く高規則配列させるための手法としてよく知られている [12, 13]。この手法は、適切な条件で1段階目の定電圧アノード酸化を行って自己規則化した細孔配列をもつポーラスアルミナを形成したのち、酸化皮膜のみを完全に化学溶解することにより、アルミニウム表面に高規則ディンプル構造を形成する。このディンプル形成試料を用いて2段階目の定電圧アノード酸化を行うと、ディンプル底部から細孔の生成が誘起され、アノード酸化初期から細孔が高規則配列したポーラスアルミナを作製できる。2段階アノード酸化法は、比較的高電圧でも焼けを生じずに高規則ポーラスアルミナを形成できる特徴をもつ。すなわち、表面が平滑ではない、ディンプル状の凹凸構造をもつアルミニウムを用いてアノード酸化すると、高電圧でも焼けが抑制される。本章においては、上述の2段階定電圧アノード酸化を改良した「2段階定電流アノード酸化法」により、定電流アノード酸化においても焼けを抑制してポーラスアルミナを

高速形成できる技術の開発を試みた。

4-2. 実験方法

純度 99.999 wt%、厚さ 500 μm のアルミニウム板を 20 mm $\times$ 20 mm（枝付き）の大きさに切り出したのち、超音波洗浄を 10 min および電解研磨を 1 min 行った。試料の枝の下部にシリコーン樹脂（KE45W、信越化学工業）を塗布することにより、反応面積を確定した。その後、1 段階目のアノード酸化として、試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液（293 K、150 mL、東京化成工業）に浸漬し、5-100 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 120 min 行った。図 4-1 は、本研究のアノード酸化に用いた電気化学セルおよび各電極の配置を模式的に示したものである。アノード酸化中の電解質水溶液の温度は恒温槽（UCT-1000、アズワン）を用いて制御するとともに、水中電磁スターラー（HP40175、アイシス）を用いて速度 250 rpm の攪拌を行った。アノード酸化中の電圧の変化をデジタルマルチメーター（VOAC7602、岩崎通信機）により測定した。1 段階目のアノード酸化ののち、試料を 0.2 M クロム酸 / 0.51 M リン酸混合水溶液（353 K）に浸漬し、酸化皮膜のみを化学溶解することにより、アルミニウム表面にナノスケールのディンプル構造を形成した。2 段階目のアノード酸化として、ディンプル形成試料を再び 0.3 M エチドロン酸水溶液（293 K）に浸漬し、20-100 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 120 min 行った。比較のため、アルミニウム試料を 0.3 M リン酸水溶液（293 K、関東化学）に浸漬して同様の 2 段階定電流アノード酸化を行った。

1 段階目のアノード酸化により形成したアルミニウムディンプルの深さがアノード酸化挙動に及ぼす影響を評価するため、以下の方法によりディンプル深さを変化させた試料を作製した。エチドロン酸を用いて 10 Am^{-2} の定電流アノード酸化を行うことにより作製したディンプル形成試料を、0.5 M ホウ酸 / 0.05 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液（以下ボレート溶液とよぶ、293 K）に浸漬して定電流アノード酸化を行い、薄いバリア型酸化皮膜を形成した。その後、試料をクロム酸 / リン酸混合水溶液に浸漬して酸化皮膜を溶解し、ディンプル形状が徐々に平滑化された試料を作製した。

それぞれの試料の表面を AFM（Nanocute、日立ハイテク）、SEM（TM-1000、日立ハイテク、加速電圧 15 kV）および FE-SEM（JSM6500F、日本電子、加速電圧 10 kV）により観察した。酸化皮膜の SEM 観察においては、試料のチャージアップを抑制するため、マグネトロンスパッタを用いて白金層を形成した。2 段階目のアノード

ド酸化により得られたアノード酸化皮膜形成試料の縦断面を観察するため、第2章に示した手法により超薄切片試料を作製し、Cs-corrected STEM (Titan3 G2 60-300、FEI、加速電圧 300 kV) を用いて観察するとともに、電解質アニオンの分布を EDS により分析した。

4-3. 実験結果および考察

4-3-1. 電解研磨試料を用いた 1 段階アノード酸化

図 4-2a は、電解研磨したアルミニウム試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液に浸漬し、1 段階目の定電流アノード酸化を 120 min 行った際の電圧 (U_1) - 時間 (t_1) 曲線を示している。グラフ中の写真は、種々の電流密度の定電流アノード酸化を行った試料の外観写真である。低い電流密度の $i_a = 5\text{--}20\text{ Am}^{-2}$ においては、電圧はアノード酸化初期直線的に増大して最大値を示したのち、若干減少して定常値に至る、定電流アノード酸化の場合に典型的な変化を示す。 20 Am^{-2} のアノード酸化を行った試料の表面は、薄灰色の酸化皮膜により均一に覆われている様子が観察される (写真左)。一方、電流密度を 40 Am^{-2} に増大すると、アノード酸化電圧は定常電圧に至るまでの過渡期に不規則な振動を生じる。試料の外観を観察すると (写真中央)、シリコーン樹脂の直下に濃灰色の不均一皮膜の形成が認められた (写真中、白矢印)。電流密度をさらに増大して 100 Am^{-2} とすると、最大電圧に到達する前後や電圧減少領域において電圧はさらに不安定となり、このアノード酸化により生成した試料の大半が不均一皮膜により覆われていることが分かる (写真右)。図 4-2b は、 $i_1 = 20\text{ Am}^{-2}$ および 40 Am^{-2} のアノード酸化を行った試料の表面 SEM 写真を示している。 20 Am^{-2} のアノード酸化試料の表面には黒いコントラストで示された細孔が無数に存在し、典型的なポーラスアルミナのナノ構造が観察される。一方、 40 Am^{-2} の試料表面には不規則に隆起した部分やクラックの形成が認められ、極めて不均一な酸化皮膜が生成している様子が観察される。このような不均一な酸化皮膜のナノ構造は、過剰な電流密度の印加により酸化皮膜に焼けが生じた結果、形成されたものである。次に、2 段階定電流アノード酸化の手法を用いることにより、酸化皮膜形成における焼けの抑制を試みた。

4-3-2. デインプル形成試料を用いた 2 段階アノード酸化による焼けの抑制

1 段階目のアノード酸化として、焼けを生じない電流密度である $i_1 = 5\text{ Am}^{-2}$ および $i_1 = 10\text{ Am}^{-2}$ のアノード酸化を 120 min 行ったのち、試料をクロム酸 / リン酸混合水溶

液（353 K）に浸漬してポーラスアルミナを化学溶解し、アルミニウム表面にナノスケールのディンプル構造を形成した。図 4-3 は、電解研磨試料およびディンプル形成試料の三次元 AFM 像を示している。電解研磨試料の表面には（図 4-3a）、平均直径 105 nm、深さ 3 nm の微小なディンプルが無数に存在していることが分かる。 $i_1 = 5 \text{ Am}^{-2}$ の試料表面には（図 4-3b）、ポーラスアルミナ底部に生成する半球状のバリエー層の形状に対応した、直径 285 nm、深さ 310 nm の大きなディンプルがランダムに配列している様子が観察される。電流密度を 10 Am^{-2} に増大すると、アノード酸化により生成するポーラスアルミナのセルサイズが大きくなることから、直径 387 nm、深さ 495 nm のさらに大きなディンプルが形成された。このようなディンプル形成試料を用いて 2 段階目のアノード酸化を行った。

図 4-4 は、 $i_1 = 5 \text{ Am}^{-2}$ のアノード酸化により作製した小さなディンプル形成試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液（293 K）に浸漬し、2 段階目のアノード酸化を 120 min 行った際の電圧（ U_2 ）- 時間（ t_2 ）曲線を示している。印加した電流密度は図 4-2a の実験と同様である。電解研磨試料に対して 1 段階目の定電流アノード酸化を行った際の最大電圧と、ディンプル形成試料に対して 2 段階目の定電流アノード酸化を行った際の最大電圧を比較すると、後者の方が小さいことがわかる。電解研磨試料をアノード酸化する際に焼けを生じない最大電流密度は 20 Am^{-2} であるのに対し、ディンプル形成試料に対して 2 段階目のアノード酸化を行うと、 $i_2 = 40 \text{ Am}^{-2}$ まで焼けを生じることなくアノード酸化を行うことができた。しかしながら、 60 Am^{-2} においては電圧の直線増大領域において急激な電圧減少が生じるとともに、試料中央に濃灰色部が形成されており（写真中、白矢印）、焼けが生じている。これらの実験結果より、この濃度および温度の水溶液を用いて焼けを生じることなくアノード酸化ができる電流密度は、 $i_1 = 20 \text{ Am}^{-2}$ から $i_2 = 40 \text{ Am}^{-2}$ へと増大しており、ディンプル形成アルミニウム試料を用いることにより、従来の電解研磨試料を用いた場合よりも高速にポーラスアルミナが形成できることが明らかである。

次に、形成するディンプル構造の平均サイズがアノード酸化挙動に及ぼす影響を検討した。図 4-5 は、 $i_1 = 10.0 \text{ Am}^{-2}$ のアノード酸化により生成した、先ほどよりも大きな平均直径および深さをもつディンプル形成試料を、0.3 M エチドロン酸水溶液（293 K）に浸漬して 120 min の定電流アノード酸化を行った際の電圧（ U_2 ）- 時間（ t_2 ）曲線を示している。この電圧 - 時間曲線より、焼けを生じることなく $i_2 = 100 \text{ Am}^{-2}$ の高電流密度のアノード酸化が達成されていることがわかる。一方、 120 Am^{-2} のアノード

酸化においては直線的な電圧増大領域の途中において急激な電圧低下が生じ、均一なポーラスアルミナを形成することができなかった。以上の実験結果より、アルミニウム表面に形成するディンプル構造の直径や深さが大きい試料を用いると、焼けを生じることなく高い電流密度のアノード酸化が可能であることが明らかになった。

図 4-6 は、どのような電流密度で 1 段階目と 2 段階目の定電流アノード酸化を行うと、2 段階目のアノード酸化において焼けを生じずにポーラスアルミナを形成できるのか、図 4-2、図 4-4 および図 4-5 の結果をまとめたものである。ここで、○印は焼けを生じることなくアノード酸化できた条件であり、×印は焼けを生じたものである。電解研磨試料を用いたアノード酸化の場合には、焼けを生じずにアノード酸化できる電流密度は最大 20 Am^{-2} である。1 段階目の電流密度、すなわちアルミニウムディンプル形成の際の電流密度が増大し、ディンプル構造が大きくなると、焼けを生じずにアノード酸化できる 2 段階目の電流密度が増大していることがわかる。ディンプル形成試料を用いてアノード酸化を行うと、電解研磨試料を用いてアノード酸化を行った場合の 2-5 倍高い電流密度を印加しても焼けを生じずに高速アノード酸化できる。

アノード酸化挙動に及ぼすアルミニウム表面のディンプル構造の影響をより詳細に検討するため、ディンプルの平均直径は等しく、深さのみを浅く変化させた試料を用いてアノード酸化を行った。なお、浅いディンプル構造形成試料を以下の手順により作製した。 $i_1 = 10 \text{ Am}^{-2}$ のアノード酸化によってディンプル構造を形成したのち、中性ボレート溶液を用いて 300 V までアノード酸化を行った。ボレート溶液を用いてバリヤー型酸化皮膜を形成すると、ディンプル構造の稜線部分が優先的に酸化されるため、酸化皮膜の成長界面が徐々に平滑化される [14]。ディンプル上にバリヤー型酸化皮膜を形成したのち、酸化皮膜のみを選択的に化学溶解することにより、ディンプルの平均直径を維持したまま、深さの浅いディンプル形成試料を作製した。図 4-7a は浅いディンプル形成試料表面の三次元 AFM 像を示している。図 4-3c に示した深い凹凸構造がなだらかになり、浅いディンプルとなっている様子が観察される。図 4-7b は電解研磨試料、深いディンプル形成試料および浅いディンプル形成試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液 (293 K) に浸漬し、 10 Am^{-2} のアノード酸化を 60 min 行った際の電圧 - 時間曲線を示している。なお、アノード酸化前の試料表面粗さはそれぞれ 0.8 nm (電解研磨試料)、54.0 nm (深いディンプル形成試料) および 11.8 nm (浅いディンプル形成試料) であった。いずれの試料を用いたアノード酸化においても、定常電圧は初期の過渡期ののち 156 V 程度となる。最大電圧はディンプルが深くなるほ

ど低くなり、電解研磨試料では 229 V、浅いディンプル形成試料では 200 V、深いディンプル形成試料では 165 V である。したがって、ディンプル構造を形成することによってアノード酸化初期の電圧増大が抑制されたことがわかる。定電流アノード酸化における過剰な電流密度の印加は酸化皮膜の焼けを誘起する（図 4-2、4-4 および 4-5）が、上述のディンプル構造形成によるアノード酸化初期の電圧増大抑制効果により、高い電流密度においても焼けを生じずに高速アノード酸化できたと予想される。

図 4-8a から 4-8c は、ディンプル形成試料に対して $i_2 = 5 \text{ Am}^{-2}$ の 2 段階目のアノード酸化を a) $t_2 = 10 \text{ min}$ 、b) 20 min および c) 29 min 行った際の縦断面 TEM 像を示しており、この際の電圧 (U_2) - 時間 (t_2) 曲線は図 4-8f に示している。アノード酸化電圧の直線増大領域中間部の $t_2 = 10 \text{ min}$ においては、厚さ 70 nm 程度の薄い酸化皮膜がディンプル構造の曲面に沿って形成されており、その最表面に直径 10 nm 程度の小さな細孔が形成されていることが分かる。アノード酸化時間を 20 min に増大すると、酸化皮膜底部のバリアー層がより厚くなるとともに、酸化皮膜の上部に明確な細孔構造が観察される（図 4-8b）。この細孔は、ディンプルの端部から底部に向かって徐々に大きくなっていることがわかる（図中、白矢印 b1-b4）。図 4-8e は、得られた酸化皮膜の EDS 元素マッピングを示しており、青色が酸素、黄色がリンである。リンを含むエチドロン酸アニオンが酸化皮膜中に取り込まれており、このリンを含む層は、ディンプルの端部から底部に向かって徐々に厚くなっている（図中、白矢印 e1-e3）。ディンプル曲面の比較的端部に形成された微細孔は、成長した隣接する他の細孔とぶつかり、成長を停止している（e2 および e3）。一方、ディンプル底部に生成した細孔はアノード酸化中に成長を停止することはない。最大電圧に到達する $t_2 = 29 \text{ min}$ においては、各セルの中心部分に細孔をもつポーラスアルミナの典型的なナノ構造が確立している様子が観察される（図 4-8c）。あらかじめディンプルを形成した試料に定電流アノード酸化を行うと、優先的に成長する細孔の選択が速やかに行われることから、図 4-7b に示したアノード酸化初期の電圧増大抑制が生じているものと予想される。

これまでに述べた定電流 2 段階アノード酸化によるポーラスアルミナの高速成長法は、リン酸をはじめとする他の酸性電解質水溶液を用いた場合にも適用できる。リン酸は、エチドロン酸ほどではないものの、大きなセルサイズをもつポーラスアルミナを形成できる電解質としてよく知られている [15, 16]。図 4-9a は、電解研磨試料を 0.3 M リン酸水溶液（293 K）に浸漬して 20 min アノード酸化を行った際の電圧 (U_1) -

時間 (t_1) 曲線を示している。 $i_1 = 60\text{--}100 \text{ Am}^{-2}$ の高電流密度のアノード酸化を行うと、電圧は不規則に振動し、クラックを多く含む極めて不均一な酸化皮膜が生成する。一方、1段階目に 20 Am^{-2} のアノード酸化を 60 min 行うことによってディンプル構造を形成したのち、2段階目のアノード酸化を行うと (図 4-9b)、 $i_2 = 60\text{--}100 \text{ Am}^{-2}$ の高電流密度を印加しても焼けを生じずにアノード酸化できる。したがって、エチドロン酸以外の酸性電解質を用いた場合にも、ディンプル形成試料を利用することにより、高い電流密度を印加しても焼けを生じずに高速アノード酸化できることが明らかになった。

本章において開発した2段階定電流アノード酸化法は、平滑アルミニウム試料に対するアノード酸化よりもプロセスが若干煩雑となる。そのため、本手法の工業的な応用を試みる際には、ナノスケールの凹凸構造をもつロールを用いてアルミニウム板を圧延することにより、アルミニウム表面に凹凸構造を転写し、その後にアノード酸化を行うことによって高速アノード酸化が達成できると予想される。

4-4. 結論

ナノスケールのディンプル構造を形成したアルミニウム試料に定電流アノード酸化を行うことにより、高速アノード酸化を行う技術の開発を試みた結果、次の結論を得た。

- (1) 電解研磨試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液 (293 K) に浸漬して定電流アノード酸化すると、焼けを生じない最大電流密度は 20 Am^{-2} である。これ以上高い電流密度を印加すると焼けが生じ、均一なポーラスアルミナを形成できない。
- (2) 5 Am^{-2} および 10 Am^{-2} の定電流アノード酸化により作製したディンプル形成試料を用いて定電流アノード酸化を行うと、高い電流密度においても焼けを抑制できる。焼けを生じることなく印加できる最大電流密度は、電解研磨試料を用いた場合に比べてそれぞれ 2 倍 (40 Am^{-2}) および 5 倍 (100 Am^{-2}) となる。
- (3) アルミニウム上に形成されたディンプルが深いほど、定電流アノード酸化における電圧増大が抑制され、焼けを防止できる。

参考文献

- [1] L. Zaraska, G.D. Sulka, M. Jaskuła, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 1729 (2010)
- [2] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **156**, 235 (2015)
- [3] M. Iwai, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **320**, 134606 (2019)

- [4] M. Iwai, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 044004 (2020)
- [5] S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **403**, 652 (2017)
- [6] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, A. Yasumori, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B384 (2006)
- [7] T. Kikuchi, T. Yamamoto, R.O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **284**, 907 (2013)
- [8] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.*, **5**, 741 (2006)
- [9] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhardt, K. Nielsch, U. Gösele, *ACS Nano*, **2**, 302 (2008)
- [10] W. Lee, J.C. Kim, U. Gösele, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 21 (2010)
- [11] M. Norek, M. Dopierała, W.J. Stępniewski, *J. Electroanal. Chem.*, **750**, 79 (2015)
- [12] J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 6352 (2007)
- [13] X.Y. Han, W.Z. Shen, *J. Electroanal. Chem.*, **655**, 56 (2011)
- [14] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 950 (1999)
- [15] L. Zaraska, G.D. Sulka, M. Jaskuła, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 1729 (2010)
- [16] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998)

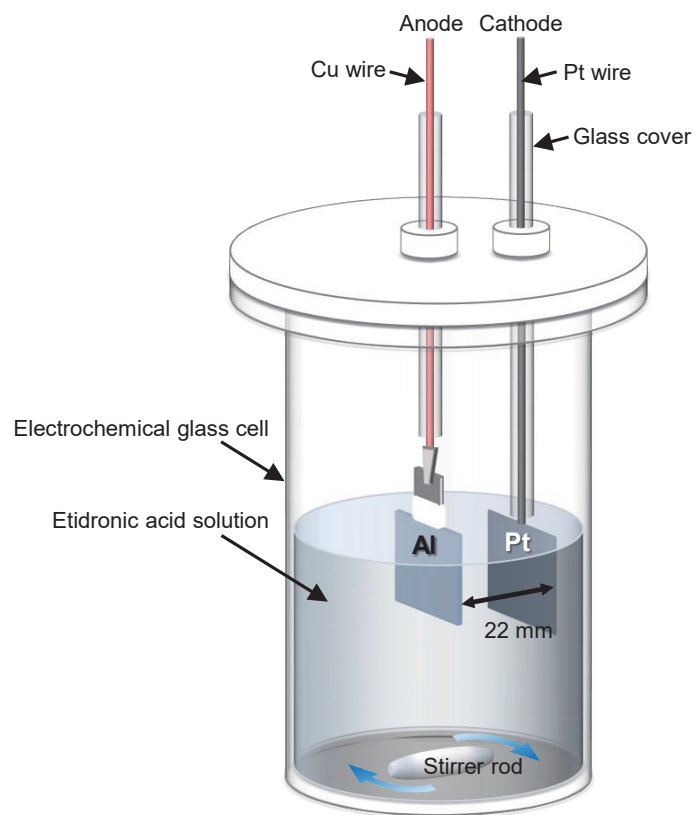


Figure 4-1. Schematic illustration of the two-electrode electrochemical anodizing cell.

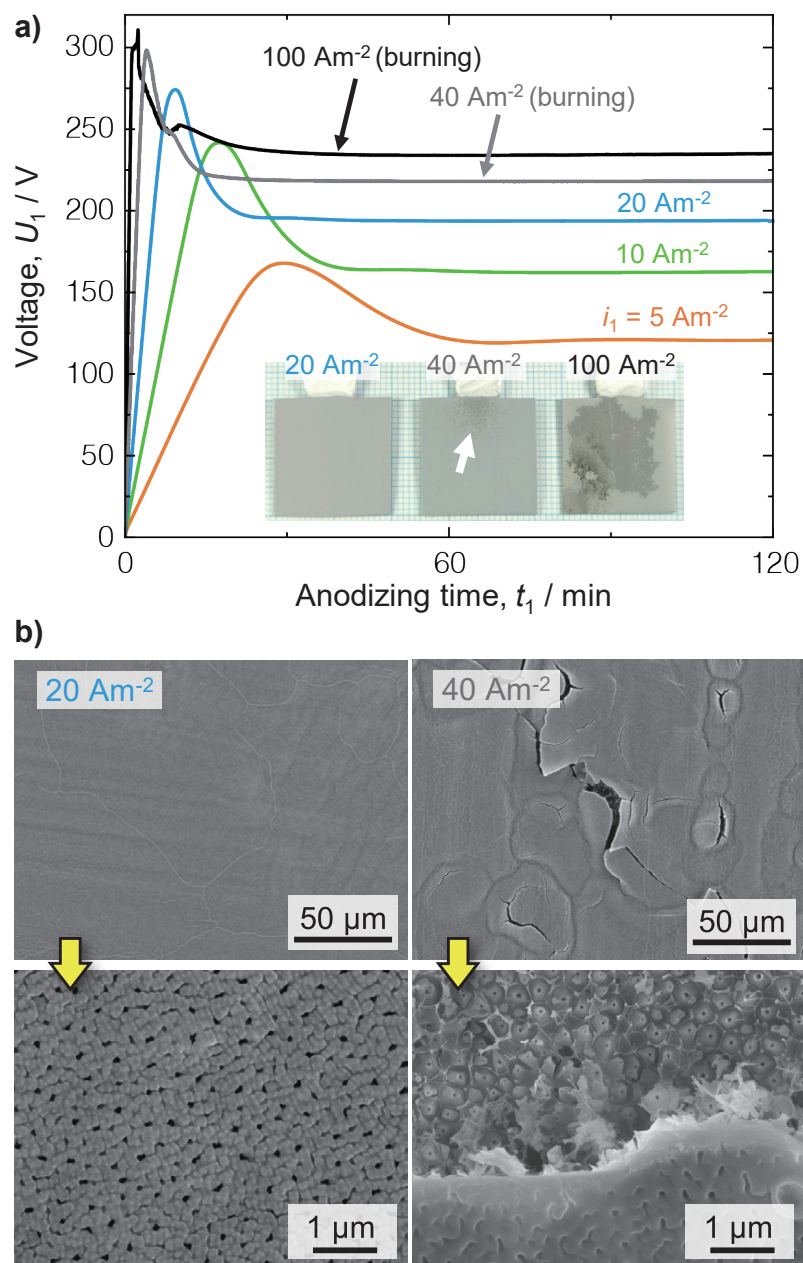


Figure 4-2. a) Voltage (U_1) - time (t_1) curves measured by galvanostatic anodizing of the electropolished aluminum in a 0.3 M etidronic acid solution at 293 K for 120 min. b) Low- and high-magnification SEM images of the specimens anodized for 120 min at 20 Am^{-2} and 40 Am^{-2} .

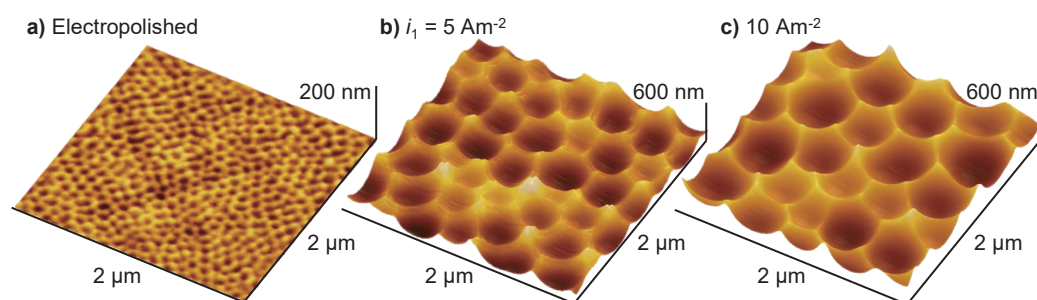


Figure 4-3. Three-dimensional AFM images of the electropolished aluminum and the nanostructured dimple surfaces. The dimples were fabricated by anodizing at b) 5 Am^{-2} and c) 10 Am^{-2} and subsequent oxide removal.

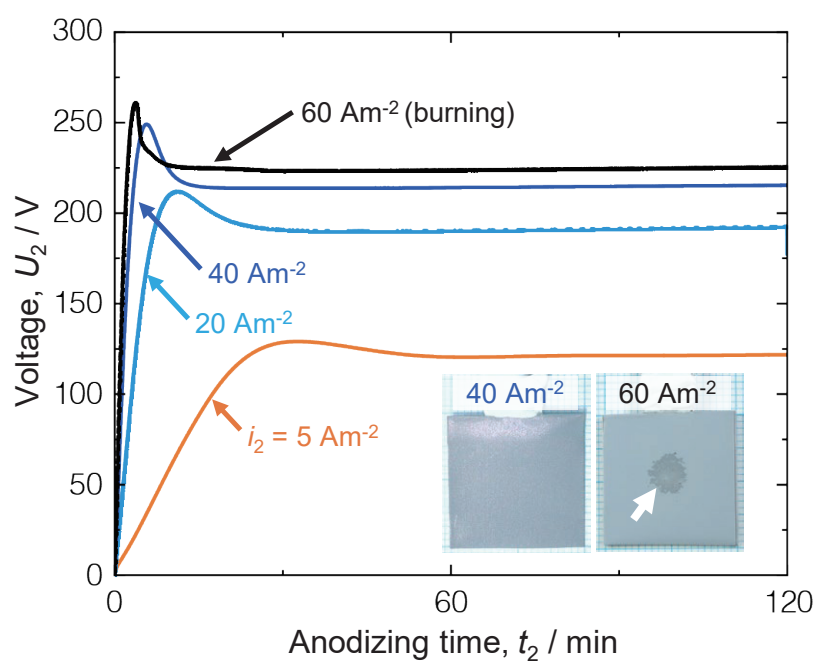


Figure 4-4. Voltage (U_2) - time (t_2) curves measured during the second galvanostatic anodizing process of the nanostructured aluminum in a 0.3 M etidronic acid solution at 293 K for 120 min. The dimple structure was fabricated by the first galvanostatic anodizing process at 5 Am⁻² and subsequent oxide removal.

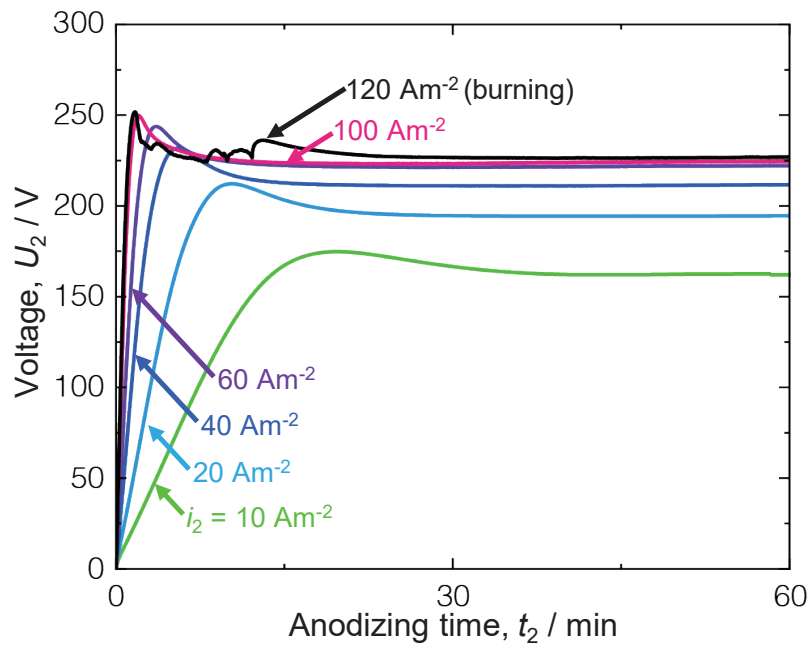


Figure 4-5. Voltage (U_2) - time (t_2) curves measured during the second galvanostatic anodizing process of the nanostructured aluminum in a 0.3 M etidronic acid solution at 293 K for 120 min. Large dimples were fabricated by the first galvanostatic anodizing process at 10 Am^{-2} and subsequent oxide removal.

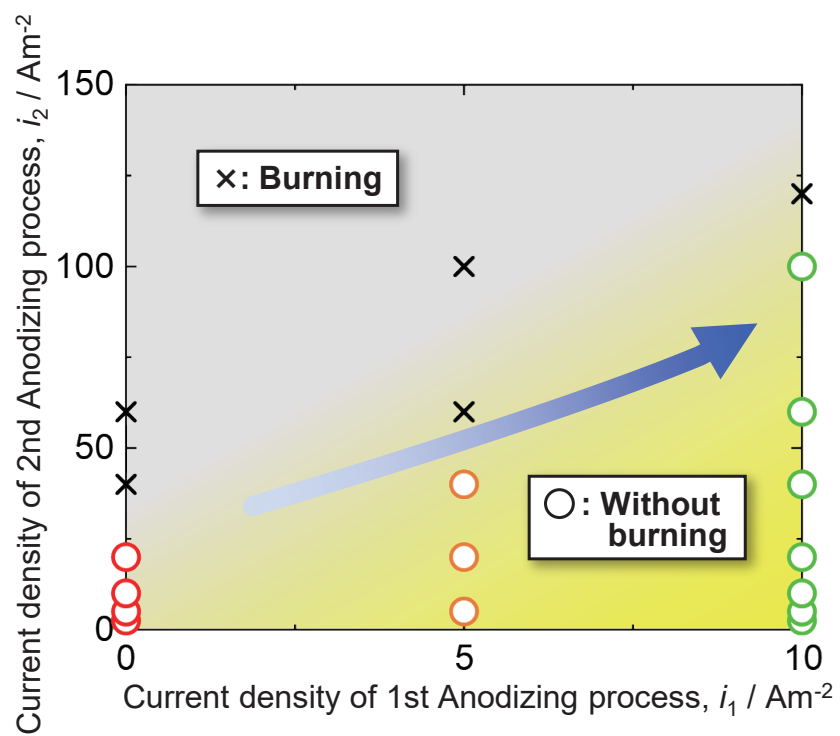


Figure 4-6. Domain diagram of oxide burning as a function of the current densities during the 1st and 2nd anodizing processes.

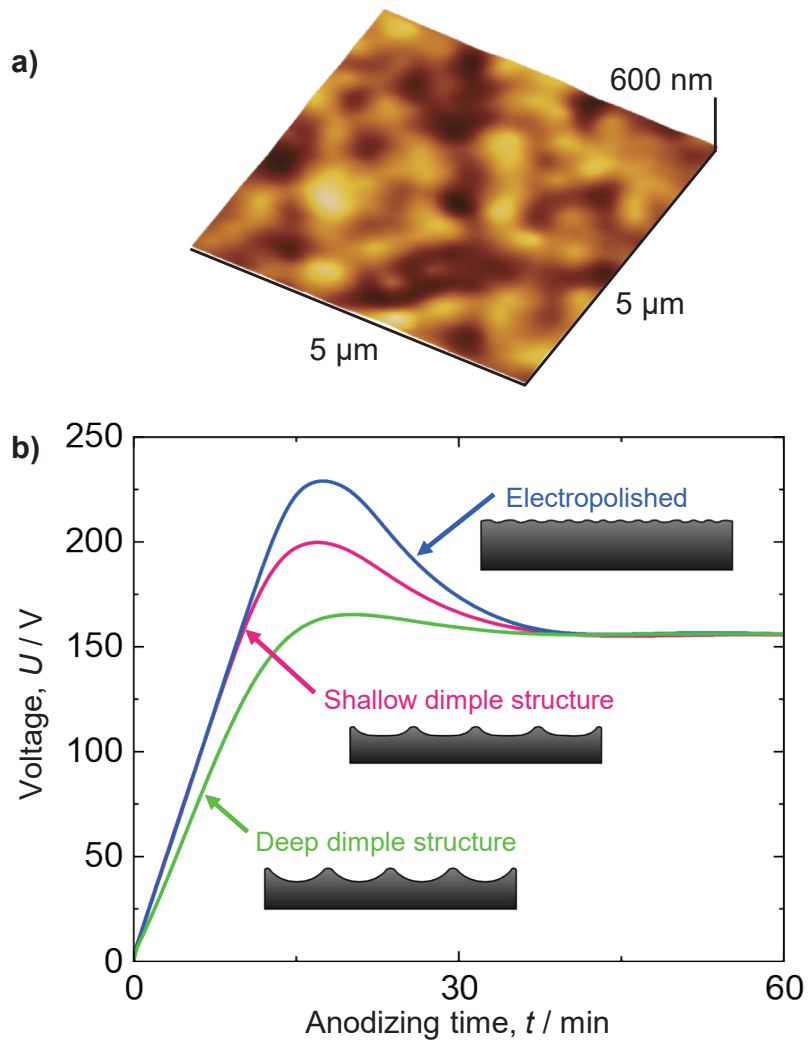


Figure 4-7. a) An AFM image of the shallow dimples fabricated by barrier oxide formation at 300 V and subsequent oxide removal. b) Voltage (U) - time (t) curves measured by galvanostatic anodizing of the a) electropolished aluminum, b) shallow dimples, and c) deep dimples in a 0.3 M etidronic acid solution at 293 K for 60 min.

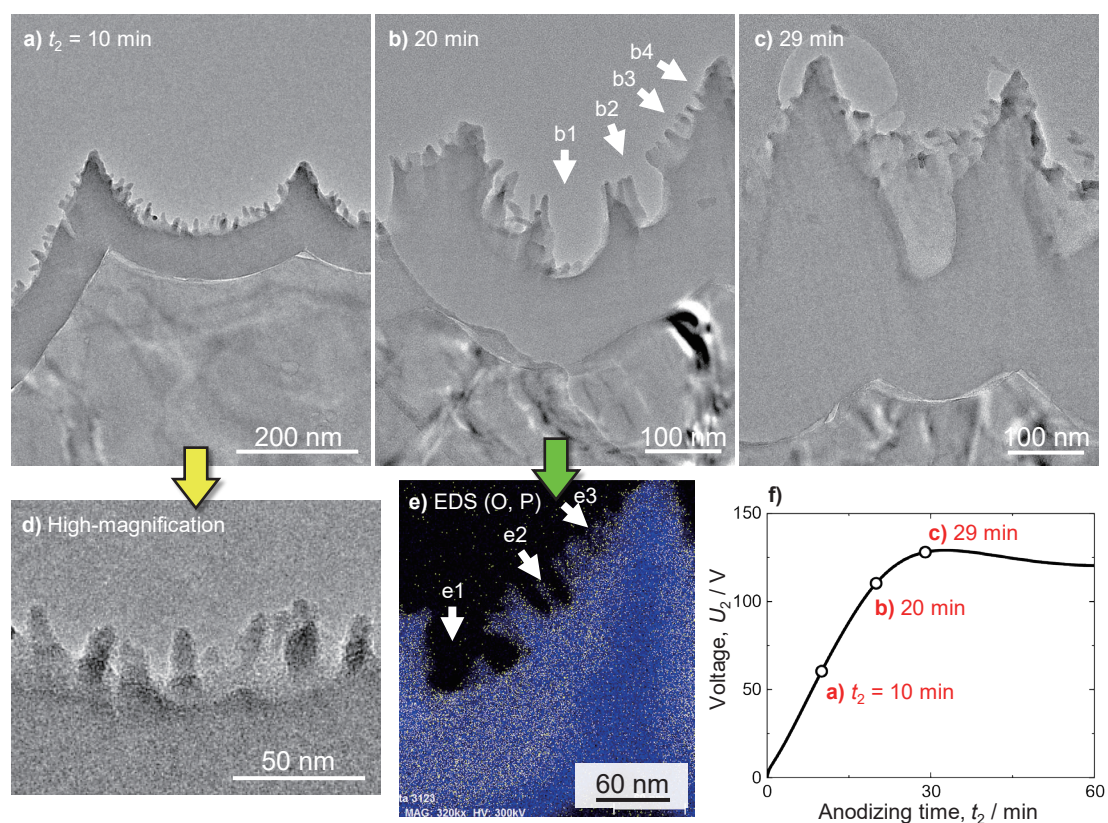


Figure 4-8. a)-d) TEM images of the oxide film formed by the second galvanostatic anodizing process at 5 A m^{-2} for a) and d) 10 min, b) 20 min, and c) 29 min. The dimple structure was fabricated by the first galvanostatic anodizing process at 5 A m^{-2} and subsequent oxide removal. e) Elemental distribution maps of oxygen (blue) and phosphorus (yellow) in the anodic oxide formed by anodizing for 20 min. f) Voltage (U_2) - time (t_2) curves measured during the second galvanostatic anodizing process.

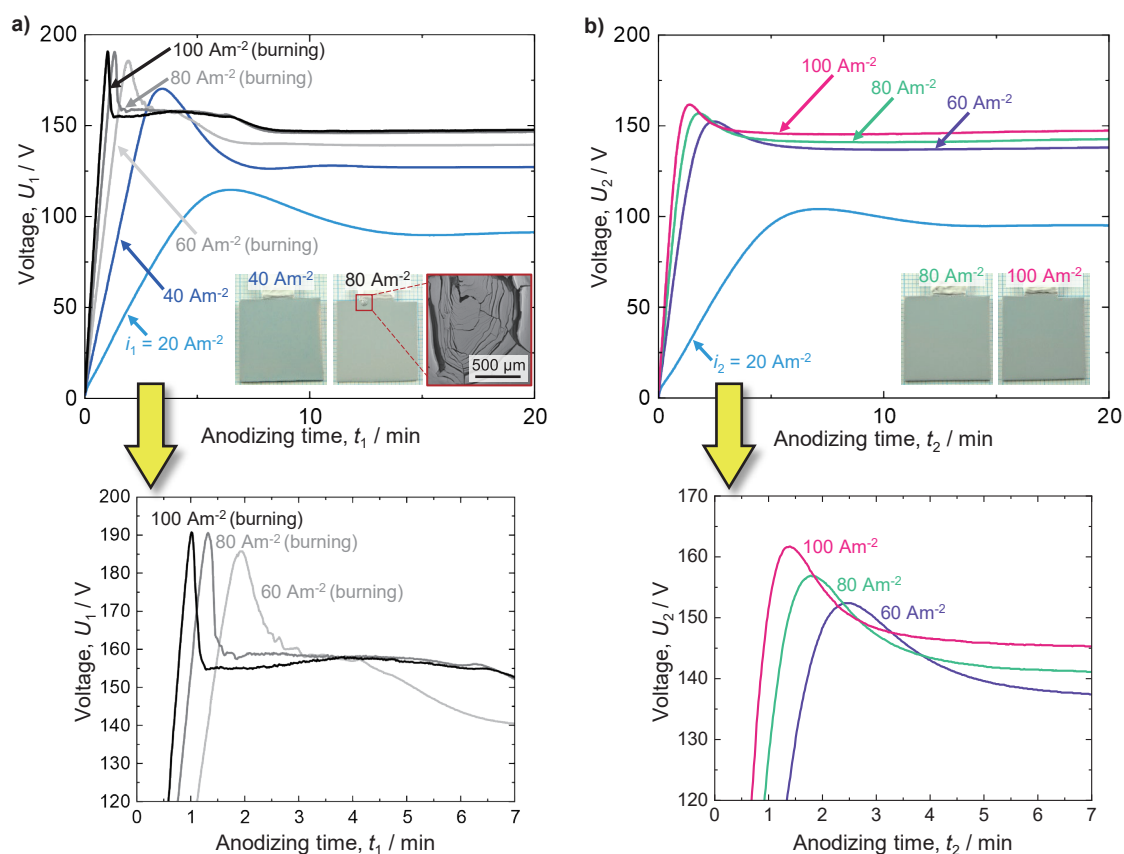


Figure 4-9. a) Voltage (U_1) - time (t_1) curves measured by first galvanostatic anodizing in a 0.3 M phosphoric acid solution at 293 K for 20 min. b) Voltage (U_2) - time (t_2) curves measured by second galvanostatic anodizing under the same conditions using the nanodimpled aluminum surface ($i_1 = 20 \text{ Am}^{-2}$, $t_1 = 60 \text{ min}$).

第5章 塩基性メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化による特異なポーラスアルミナの作製

5-1. 緒言

アルミニウムのアノード酸化により生成するポーラスアルミナのナノ構造は、アノード酸化に用いる電解質化学種の種類やアノード酸化条件に強く影響を受ける。近年、新規なアノード酸化法により、従来とは異なるナノ構造体の作製を試みる研究が活発に行われている。例えば、ナノインプリントとエッチングの手法を組み合わせる多段階のアノード酸化を行うことにより、四角形やクローバー形の細孔を高規則配列させる研究 [1] や、交流電流を印加しながらアノード酸化を行うことにより、美しい構造色をもつアルミナ積層皮膜の形成を行う研究 [2-4] が報告されている。このような新規なアノード酸化により、複雑なナノ構造をもつポーラスアルミナを形成できるものの、これらの手法はすべて従来のアノード酸化の延長線上、すなわち酸性電解質を用いた典型的なアノード酸化に基づくため、作製できるナノ構造の多様さには限界がある。

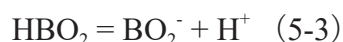
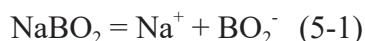
塩基性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化は、酸性水溶液に比べてアルミナの溶解速度が速いことから、ほとんど用いられてこなかった。一方、塩基性電解質水溶液を用いたアノード酸化により、ユニークなナノ構造をもつアルミナ皮膜が生成することも明らかになりつつある。例えば、炭酸アンモニウム水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化すると、多孔質のプラズマ電解酸化皮膜層とポーラスアルミナの2層からなる複合酸化皮膜を生成できる [5]。四ホウ酸アンモニウム水溶液を用いた場合には、アノード酸化条件を変化させてプラズマのサイズや発生頻度を制御することにより、白色を呈するプラズマ電解酸化皮膜が形成される [6]。このように、新規な塩基性電解質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、これまでにないナノ構造をもつ酸化皮膜を生成できる可能性がある。

本章においては、塩基性メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、新規なナノ構造をもつポーラスアルミナの作製を試みるとともに、生成するポーラスアルミナおよびその成長界面のナノ構造に及ぼす水溶液温度および印加電圧の影響を明らかにすることを試みた。

5-2. 実験方法

純度 99.999 wt%、厚さ 500 μm のアルミニウム板を 10 mm $\times$ 20 mm (枝付き) の

大きさに切り出したのち、超音波洗浄を 10 min および電解研磨を 2 min 行った。試料の枝の下部にシリコーン樹脂 (KE45W、信越化学工業) を塗布することにより、反応面積を確定した。その後、試料を 0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 ($T_a = 278$ -318 K、関東化学) に浸漬し、 $U_a = 0.1$ -200 V の定電圧アノード酸化を行った。塩基性電解質であるメタホウ酸ナトリウムは、水中において以下のように解離すると考えられており [7]、0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 (278 K) の pH は 11.9 と、比較的高い値を示す。



対極として白金 (純度 99.95 wt%、厚さ 100 μm) を用いた。アノード酸化においては、アノード酸化開始後 2.5 min かけて所定の電圧まで電圧を増大させたのち、所定の電圧を 60 min 保持した。アノード酸化中の電解質水溶液温度は恒温槽 (UCT-1000A、アズワン) を用いて制御するとともに、水中電磁スターラー (iMicroStirrer、Thermo Scientific) を用いて速度 250 rpm の攪拌を行った。アノード酸化中の電圧の変化をデジタルマルチメーター (VOAC7602、岩崎通信機) により測定した。比較のため、0.3 M 硫酸水溶液を用いて同様の定電圧アノード酸化を行った。アノード酸化皮膜の成長界面のナノ構造を観察するため、アノード酸化試料を 0.2 M クロム酸 / 0.51 M リン酸混合水溶液 (353 K) に浸漬し、酸化皮膜のみを化学溶解し、成長界面を露出させた。

ポーラスアルミナの破断面および成長界面を FE-SEM (JSM6500F、日本電子、加速電圧 10 kV) および AFM (Nanocute、日立ハイテク) により観察した。酸化皮膜の SEM 観察においては、試料のチャージアップを抑制するため、マグネトロンスパッタを用いて白金層を形成した。アノード酸化試料を第 2 章に示した方法により切削して超薄切片としたのち、酸化皮膜の縦断面を Cs-corrected STEM (Titan3 G2 60-300、FEI、加速電圧 300 kV) により観察した。STEM 像より得られる酸化皮膜の膜厚を、画像解析ソフト (Image-Pro 10、Media Cybernetics) を用いて測定した。アノード酸化試料の深さ方向元素分析を、高周波グロー放電発光分光分析 (Radiofrequency Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (rf-GD-OES)、JY-5000RF、HORI-BA) により行った。

酸化皮膜のポロシティ α を、ポアフィリングの手法を用いて算出した [8, 9]。この方

法では、皮膜形成試料を0.5 M ホウ酸 / 0.05 M 四ホウ酸ナトリウム混合水溶液 (293 K) に浸漬し、電流密度 5 Am^{-2} の定電流再アノード酸化を行った際に得られる電圧 - 時間曲線の傾き (m_1) と、電解研磨アルミニウム試料に対して同様のアノード酸化を行った際の電圧 - 時間曲線の傾き (m_2) を用いて、以下の式の通り算出した。

$$\alpha = T_{\text{Al}^{3+}} (m_2/m_1) / \{1 - (1 - T_{\text{Al}^{3+}}) m_2/m_1\} \quad (5-4)$$

ここで、 $T_{\text{Al}^{3+}}$ は Al^{3+} の輸率 (0.4) である。酸化皮膜のポロシティは SEM 像から測定されることも多いが、本研究の酸化皮膜はセル壁が 5 nm 以下の微細な構造をもつため、SEM 像からポロシティを算出するのは困難である。そのため、ポアフィリング法を用いてポロシティの測定を行った。

5-3. 実験結果および考察

5-3-1. ポーラスアルミナのナノ構造に及ぼすアノード酸化条件の影響

図 5-1a は、アルミニウム試料を 0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 ($T_a = 278 \text{ K}$ 、 $\text{pH} = 11.9$) に浸漬して、アノード酸化電圧 $U_a = 5\text{-}200 \text{ V}$ の定電圧アノード酸化を行った際の電流 (i_a) - 時間 (t_a) 曲線を示している。低い電圧の 5 V においては、電流密度はアノード酸化開始後 2.5 min の過渡期を経て、 16 Am^{-2} 程度に到達したのち、 $1\text{-}2 \text{ Am}^{-2}$ 程度振動しながら徐々に減少して 11 Am^{-2} の定常値に至る。印加する電圧を増大しても、生じる電流密度は大きく増大せず、電圧 - 時間曲線の形状に大きな変化は無かった。したがって、低温のアノード酸化における皮膜成長速度は、印加する電圧の影響をほとんど受けないことがわかった。水溶液温度を 298 K ($\text{pH} = 11.4$ 、図 5-1b) および 318 K ($\text{pH} = 10.6$ 、図 5-1c) に増大すると、278 K の場合と比較して電流密度が 3-9 倍増大した。318 K の高温水溶液では、200 V の高い電圧を印加すると、電流密度がアノード酸化初期に急激に増大し、焼けを生じた。一般的に、高温水溶液を用いたアノード酸化では、酸化皮膜の化学溶解が生じやすくなるため、大きな電流が流れる傾向がある。しかしながら、高温メタホウ酸ナトリウム水溶液中、印加電圧を増大しても、生じる電流密度にあまり大きな差は無い。電流 - 時間曲線に大きな差が生じないことは対照的に、低い電圧のアノード酸化によって生成した酸化皮膜と、高い電圧の酸化皮膜のナノ構造には、大きな違いが生じることを見出した。

図 5-2 は、アルミニウム試料を 0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 (278 K) に浸漬して $U_a = 20\text{-}200 \text{ V}$ の定電圧アノード酸化を 62.5 min 行った際の破断面 SEM 像であ

る。20 V および 50 V においては、半球状のバリアー層をもつポーラスアルミナが生成している。このナノ構造は酸性電解質水溶液を用いたアノード酸化により生成するポーラスアルミナに類似しているが [10]、ポーラス層の細孔は細く、多くの枝分かれ構造をもつ。アノード酸化電圧を 100 V に増大すると、直線的な細孔をもつポーラス層と、極めて平滑かつ厚いバリアー層からなるポーラスアルミナが生成する。このような平滑なバリアー層は、ボレート溶液をはじめとする中性電解質水溶液を用いたアノード酸化により生成するバリアー型酸化皮膜と類似している [11, 12]。アノード酸化電圧を 200 V に増大すると、100 V の場合と比べてバリアー層の厚さは 2 倍になる一方、ポーラス層のナノ構造に大きな変化は見受けられなかった。典型的なポーラスアルミナの成長挙動において、皮膜底部に形成されるバリアー層がもつ半球の直径すなわちセルサイズは、アノード酸化電圧に比例して増大することがよく知られている [13]。しかしながら、メタホウ酸ナトリウム水溶液を用いたアノード酸化では、アノード酸化電圧を増大するとバリアー層のもつ半球形状は失われ、平滑に近づく。したがって、メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化により生成するポーラスアルミナの成長メカニズムは、従来の酸性電解質により生成するポーラスアルミナの成長メカニズムとは異なる可能性がある。

図 5-3 は、0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 (278 K) を用いて $U_a = 20$ V の定電圧アノード酸化を行った試料の内層および中間層の断面を、STEM により観察したものである。酸化皮膜底部のバリアー層の形状は、典型的なポーラスアルミナと同様の半球状をもつ。先行研究において、酸化皮膜底部のバリアー層の厚さ (t_b) とアノード酸化電圧 (U_a) は以下の関係をもつことが報告されている [13]。

$$t_b = k U_a \quad (5-5)$$

ここで、 k は比例定数 (アノダイジングレシオ) である。様々な酸性電解質水溶液を用いてアノード酸化を行った際のアノダイジングレシオはおよそ $1.05\text{--}1.2 \text{ nmV}^{-1}$ 程度である。一方、メタホウ酸ナトリウムを用いた 20 V の定電圧アノード酸化により生成するポーラスアルミナのバリアー層厚さは 34 nm、アノダイジングレシオは 1.7 nmV^{-1} であり、典型的なポーラスアルミナの値よりも大きな値を示す。生成したポーラスアルミナの細孔内壁には数ナノメートルから数十ナノメートルオーダーの不均一な棘状の構造が観察され、このナノ構造はクロム酸 [14, 15] や四ホウ酸ナトリウム [16, 17] を用いたアノード酸化によって生成するポーラスアルミナと類似している。高倍率 STEM 観察により、低い電圧のアノード酸化によって生成したポーラスアルミナのナノ構造は、

細孔内壁の棘状構造をのぞき、典型的なポーラスアルミナに類似していることがわかった。

図 5-4 は、 $U_a = 200 \text{ V}$ の定電圧アノード酸化により生成したポーラスアルミナの断面を、図 5-3 と同様に観察したものである。皮膜内層を観察すると、低い電圧のアノード酸化により生成したポーラスアルミナとは異なって半球状のバリアー層は観察されず、厚さ 254 nm の平滑なバリアー層が生成していることがわかる。ポーラス層 / バリアー層およびバリアー層 / アルミニウム素地の界面はいずれも極めて平滑である。このポーラスアルミナのアノダイジングレシオはおよそ 1.3 であり、典型的なポーラスアルミナのものよりも大きな値である。低い電圧の場合と比較して、ポーラスアルミナの細孔は垂直に成長しているように見受けられるものの、細孔の内壁には棘状構造が依然として観察される。

図 5-5a は $U_a = 20\text{-}200 \text{ V}$ のアノード酸化によって生成したポーラスアルミナの成長界面を SEM により観察したものである。20 V においては、ポーラスアルミナ底部に形成された半球状のバリアー層の形状に対応した、平均直径 52 nm の不規則なディンプル構造が観察される。このようなディンプル構造は、第 3 章に示したように、酸性電解質を用いたアノード酸化によって形成されたものと類似している。しかしながら、アノード酸化電圧を 50 V に増大すると、セルの境界は不明瞭になり、さらなる電圧の増大によってセルの境界は全く観察されなくなる。図 5-5b はそれぞれのポーラスアルミナ成長界面のナノ構造を AFM により測定したものであり、0-30 nm の高低差をカラーバーの色により表現している。20 V および 50 V のポーラスアルミナ成長界面の表面粗さ (R_a) は 2.7-2.8 nm であり、明確な凹凸構造が形成されている一方、100 V および 200 V の高電圧アノード酸化試料では、 R_a は 0.6 および 0.4 nm に大きく減少しており、極めて平滑なアルミニウム表面が形成されていることがわかる。高電圧アノード酸化によって生成したアルミニウム表面の平滑性は、電解研磨表面 ($R_a = 1.0 \text{ nm}$) よりも優れていた。

メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化における印加電圧は、バリアー層のナノ構造に大きな影響を及ぼし、低い電圧の場合は半球状、高い電圧の場合は厚く平滑になる (図 5-6)。酸性電解質を用いたアノード酸化によって生成するポーラスアルミナのナノ構造は 1953 年、Keller、Hunter、Robinson によって明らかにされ、KHR モデルとしてよく知られている [18]。ポーラスアルミナの KHR モデルでは、六角形のセルの中心にナノスケールの細孔があり、その細孔を取り囲むようにアルミナが存在

し、セルの底部には半球状の薄いバリアー層があるものと定義されている。アノード酸化中の高電場下、アニオンとカチオンがバリアー層を移動することによってイオン電流が流れる [19]。50 V 以下のアノード酸化によって生成したポーラスアルミナのナノ構造は KHR モデルとよく一致している (図 5-3)。一方、100 V 以上のアノード酸化によって生成するポーラスアルミナ底部には、極めて厚く平滑なバリアー層をもっており、その構造は KHR モデルとは大きく異なる。

厚く平滑なバリアー層をもつポーラスアルミナのナノ構造は、酸性電解質を用いて1度目のアノード酸化を行ったのち、中性水溶液を用いて再アノード酸化を行った際の酸化皮膜のナノ構造と類似している [20]。このような再アノード酸化において、1度目のアノード酸化により生成した半球状のバリアー層は、再アノード酸化の際の電圧の増大とともに徐々に平滑化しながら、焼けを生じることなく数百 nm に厚膜化するが、ポーラス層のナノ構造はほぼ変化しない。そのため、再アノード酸化前後における酸化皮膜全体の膜厚はほとんど変化しない。一方、メタホウ酸ナトリウムを用いた高電圧アノード酸化によって生成するポーラスアルミナの全体の膜厚は、アノード酸化時間とともに増大する。図 5-7 は、メタホウ酸ナトリウム水溶液を用いて $U_a = 200$ V のアノード酸化を $t_a = 12.5$ 、32.5 および 62.5 min 行った試料の破断面 SEM 像を示している。12.5 min のアノード酸化により、厚さ 240 nm の平滑なバリアー層と、310 nm のポーラス層からなるポーラスアルミナが生成している様子が観察される。アノード酸化時間を増大しても、バリアー層の厚さは 240 nm と一定であるが、ポーラス層の厚さはアノード酸化時間とともに増大し、32.5 min において 820 nm、62.5 min において 1.6 μm となる。したがって、メタホウ酸ナトリウムを用いて高電圧アノード酸化を行うと、バリアー層の厚さと平滑性を保持したまま、ポーラス層のみ厚膜化できることがわかった。

これまでの実験結果より、メタホウ酸ナトリウムを用いて高いアノード酸化電圧を印加した際に厚く平滑なバリアー層をもつポーラスアルミナが生成するが、この理由は、ポーラスアルミナ底部におけるアルミナの成長メカニズムが典型的なポーラスアルミナの成長メカニズムとは異なるためであると予想される。典型的なポーラスアルミナの成長メカニズムとして、「フローモデル」および「電場加速溶解モデル」がよく知られている。[19]。近年、Thompson と Hebert は、酸性電解質を用いて高電圧アノード酸化を行った際の、酸化物の「フローモデル」を提唱した [21-26]。酸化物の「フロー」、すなわち流動現象は、電解質水溶液と酸化皮膜の界面において、酸化皮膜中にアニオンが取り込まれる際の圧縮応力によって引き起こされるものであり、これによりナノ

スケールの細孔および半球状のバリエー層をもつポーラスアルミナが生成すると考えられている。この現象は、メタホウ酸ナトリウムを用いた低い電圧のアノード酸化によって生成する皮膜の成長挙動と一致する。他方、Thompson は「フローモデル」と「電場加速溶解モデル」を区別するための、再アノード酸化法を報告した [27]。この方法では、アルミニウム試料を中性水溶液に浸漬しアノード酸化を行い、平滑なバリエー型酸化皮膜を生成したのち、試料を酸性水溶液に浸漬して再アノード酸化を行うものである。その結果、電場加速溶解が生じたことにより、あらかじめ形成されたバリエー型酸化皮膜の表面に不規則な微細孔が生成したことが述べられている。したがって、メタホウ酸ナトリウムを用いた高電圧アノード酸化においては、酸化物の流動がほとんど生じておらず、電場加速溶解が優先的に生じることにより、平滑なバリエー層をもつポーラスアルミナが形成されたと示唆される。また、50-100 V のアノード酸化においては、バリエー層の半球状から平滑へのナノ構造変化が徐々に生じていることが予想される。

5-3-2. 高いポロシティをもつポーラスアルミナの作製

図 5-1a に示した通り、0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 (278 K) を用いてアノード酸化した際に生じる電流密度は、印加電圧を増大してもほとんど変化しない。そこで、極めて微小な電圧を印加した際の、ポーラスアルミナ成長挙動に及ぼす電圧の影響を詳細に検討した。図 5-8 は、アルミニウム試料を a) 0.3 M 硫酸水溶液および b) 0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 (ともに 278 K) に浸漬して 0.1-5 V のアノード酸化を行った際の電流密度 (i_a) - 時間 (t_a) 曲線を示している。硫酸は低い電圧のアノード酸化によく用いられる電解質であるため、比較対象として用いた。硫酸水溶液を用いて 5 V アノード酸化を行うと、生じた電流密度は 2 Am^{-2} 程度であり、さらに電圧を低下させて 0.1 V とすると、電流密度は 0.4 Am^{-2} となった。すなわち、硫酸アノード酸化の際には、印加電圧の低下とともに生じる電流密度も減少しており、酸化皮膜の成長速度は極めて遅くなると予想される。一方、メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化では、0.1 V のアノード酸化において 6.8 Am^{-2} の電流密度が生じており、電圧を低下させた際の電流密度の低下は緩やかである。したがって、硫酸およびメタホウ酸ナトリウムを用いて同じ電圧のアノード酸化を行った際に生じる電流密度を比較すると、メタホウ酸ナトリウムを用いた方が 5-17 倍大きな電流密度が生じ、酸化皮膜が高速成長するものと予想される。

図 5-9 はメタホウ酸ナトリウム水溶液を用いて a) 3、b) 1、および c) 0.1 V の低い

電圧のアノード酸化を 62.5 min 行った際に得られたポーラスアルミナの縦断面 STEM 像を示す。3 V のアノード酸化によって、細孔壁が薄く、細孔の枝分かれを多くもつ酸化皮膜が生成している様子が観察される (図 5-9a)。細孔壁はアノード酸化電圧の低下とともに薄くなり (図 5-9b)、「ヘチマ」に類似したスポンジ状のナノ構造をもつ酸化皮膜が形成されている。さらにアノード酸化電圧を低下させて 0.1 V とすると (図 5-9c)、極めて薄い細孔壁をもつポーラスアルミナが生成しており、細孔壁およびバリアー層の厚さはそれぞれ 2.4 nm および 3.1 nm である。この STEM 観察においては、試料のポロシティが小さいため、電子線照射によってポーラスアルミナに若干の変形が生じた。メタホウ酸ナトリウムを用いて生成したポーラスアルミナの X 線回折パターンはハローパターンを示すため、アモルファスアルミナからなることがわかる。図 5-10 は、硫酸を用いて同じく 0.1 V のアノード酸化を 62.5 min 行った試料の縦断面 STEM 像である。図 5-9 と 5-10 を比較すると、メタホウ酸ナトリウムによって生成したポーラスアルミナの方が、膜厚が厚く、ポロシティが大きいことが明らかである。

ポーラスアルミナのポロシティに及ぼすアノード酸化電圧の影響を検討するため、アルミニウム試料を 0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 (278 K) に浸漬して $U_a = 0.1$ -200 V の幅広い電圧のアノード酸化を行ったのち、ポアフィリングの手法によりポロシティを測定した。図 5-11 はポロシティ (ρ) と印加電圧 (U_a) の関係をまとめたグラフである。電圧 20 V 以上の比較的高い電圧においては、ポロシティは 0.16-0.19 とほぼ一定であり、バリアー層の形状が半球状か否かはポロシティに影響を及ぼさないことがわかる。一方、電圧を 0.1-0.5 V に低下させるとポロシティは大きく増大し、0.5 V では 0.84、0.1 V では 0.93 となり、図 5-9 に示した酸化皮膜のナノ構造とよく一致している。硫酸を用いて 0.1 V のアノード酸化により生成したポーラスアルミナ (図 5-10) のポロシティは 0.65 であることから、メタホウ酸ナトリウムポーラスアルミナのポロシティが極めて小さいことがわかる。先行研究において、高温水溶液を用いてアノード酸化を行ったり、ポーラスアルミナをエッチング液に浸漬してポアワイドニングを行ったりすることにより、高ポロシティポーラスアルミナの作製が試みられてきた。しかしながら、過剰な高温水溶液への浸漬や、長時間のポアワイドニングによりポーラス構造自体が消失するため、高ポロシティ化には限界があり、ポロシティは最大でも 0.32-0.54 であった [28, 29]。したがって、メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化は、極めて高いポロシティのポーラス型皮膜を高速成長させるために優れた方法であることがわかる。

5-3-3. 生成したポーラスアルミナの組成分析

図 5-12 は、a) 0.3 M 硫酸 (293 K)、 $U_a = 25$ V、 $t_a = 10$ min、b) 0.3 M メタホウ酸ナトリウム (278 K)、 $U_a = 50$ V、 $t_a = 62.5$ min、c) 0.3 M メタホウ酸ナトリウム (278 K)、 $U_a = 150$ V、 $t_a = 62.5$ min のアノード酸化により作製した試料に対して、rf-GDOES による深さ方向元素分析を行った結果を示している。硫酸を用いて作製したポーラスアルミナは、皮膜中に電解質アニオンを取り込むことがよく知られており [30]、酸化皮膜中には硫酸アニオン由来の硫黄が検出されている (図 5-12a)。一方、メタホウ酸ナトリウムを用いて作製したポーラスアルミナは、皮膜最表面に吸着しているホウ素がわずかに測定されているものの、それ以外の酸化皮膜中にホウ素は測定されないため、ポーラスアルミナは純アルミナからなることがわかる (図 5-12b および 5-12c)。酸化皮膜が純アルミナからなることは、バリヤー層の形状が半球状であるか、平滑であるかの影響を受けない。従来、純アルミナからなるポーラスアルミナを生成する方法として、クロム酸を用いたアノード酸化がよく知られているが [14, 15]、六価クロムを含む電解質水溶液を用いる必要があるため、環境負荷の観点から好ましくない。そのため、環境負荷を低減しつつ、純アルミナからなるポーラスアルミナを作製するための方法として、メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化が適していると考えられる。

以上、本章の研究より、塩基性メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化によって、純アルミナからなるポーラスアルミナを作製できること、印加電圧を種々変化させることによってポーラスアルミナ底部に生成するバリヤー層のナノ形状を制御できること、高いポロシティをもつポーラスアルミナが形成できることを明らかにした。

5-4. 結論

アルミニウム試料を塩基性水溶液である 0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液に浸漬し、様々な電圧を印加してアノード酸化することにより、次の結論を得た。

- (1) 50 V 以下の低い電圧のアノード酸化により生成するポーラスアルミナは、細孔内壁に棘状構造をもつポーラス層と半球状のバリヤー層からなる。一方、100 V 以上の高い電圧のアノード酸化を行うと、細い細孔をもつポーラス層と厚く平滑なバリヤー層をもつポーラスアルミナが生成する。
- (2) 100 V および 200 V のアノード酸化によって平滑なバリヤー層をもつポーラスアルミナを形成したのち、ポーラスアルミナを化学溶解することにより露出したアルミニウム表面の平滑性 ($R_a = 0.4\text{-}0.6$ nm) は、電解研磨表面 ($R_a = 1.0$ nm)

よりも高い。

- (3) ポーラスアルミナのポロシティは、20 V 以上のアノード酸化において 0.16-0.19 とほぼ一定であるが、アノード酸化電圧の減少とともにポロシティは増大し、0.1 V におけるポロシティは 0.93 となる。0.1 V のアノード酸化を行った際に生じる電流密度は、典型的な酸性電解質である硫酸を用いて同様の実験を行った際の電流密度よりも 17 倍大きい。
- (4) メタホウ酸ナトリウムのアノード酸化によって生成したポーラスアルミナはアモルファスであり、酸化皮膜中に不純物アニオンを含まない純アルミナからなる。

参考文献

- [1] L. Wen, R. Xu, Y. Mi, Y. Lei, *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 244 (2017)
- [2] M. Ishino, H. Hashimoto, H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C939 (2017)
- [3] H. Segawa, K. Wada, *Mater. Chem. Phys.*, **242**, 122534 (2020)
- [4] H. Segawa, K. Wada, *Mater. Chem. Phys.*, **250**, 123031 (2020)
- [5] T. Kikuchi, T. Taniguchi, R.O. Suzuki, S. Natsui, *Thin Solid Films*, **697**, 137799 (2020)
- [6] T. Kikuchi, M. Sato, M. Iwai, D. Nakajima, J. Nunomura, Y. Oya, S. Natsui, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 043505 (2022)
- [7] T. Yasunaga, N. Tatsumoto, M. Miura, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2735 (1965)
- [8] H. Takahashi, M. Nagayama, *Corr. Sci.*, **18**, 911 (1978)
- [9] M. Matsumoto, H. Hashimoto, H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 041504 (2020)
- [10] M. Iwai, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 044004 (2020)
- [11] H. Takahashi, M. Nagayama, *Electrochim. Acta*, **23**, 279 (1978)
- [12] J.K. Chang, C.M., Lin, C.M. Liao, C.H. Chen, W.T. Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B188 (2004)
- [13] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, A. Yasumori, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B384 (2006)
- [14] T. Kikuchi, M. Yamashita, M. Iwai, R.O. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 093501 (2021)
- [15] G.E. Thompson, G.C. Wood, R. Hutchings, *Trans. IMF*, **58**, 21 (1980)
- [16] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habakaki, *Corr. Sci.*, **49**, 3696 (2007)
- [17] T. Kikuchi, K. Kunitomo, H. Ikeda, D. Nakajima, R.O. Suzuki, S. Natsui, *J. Electroanal. Chem.*, **846**, 113152 (2019)
- [18] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953)

- [19] W. Lee, S. J. Park, *Chem. Rev.*, **114**, 7487 (2014)
- [20] H. Shimada, M. Sakairi, H. Takahashi, *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **53**, 142 (2002)
- [21] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, **52**, 681 (2006)
- [22] J.E. Houser, K.R. Hebert, *Nat. Mater.*, **8**, 415 (2009)
- [23] K.R. Hebert, S.P. Albu, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Nat. Mater.*, **11**, 162 (2012)
- [24] Ö.Ö. Çapraz, P. Shrotriya, P. Skeldon, G.E. Thompson, K.R. Hebert, *Electrochim. Acta*, **167**, 404 (2015)
- [25] P. Mishra, K.R. Hebert, *Electrochim. Acta*, **222**, 1186 (2016)
- [26] P. Mishra, K.R. Hebert, *Electrochim. Acta*, **340**, 135879 (2020)
- [27] J. Oh, C.V. Thompson, *Electrochim. Acta*, **56**, 4044 (2011)
- [28] T. Aerts, T. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer, H. Terryn, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 7310 (2007)
- [29] L. Zaraska, G.D. Sulka, M. Jaskuła, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 2427 (2011)
- [30] R. Kondo, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Mater. Lett.*, **183**, 285 (2016)

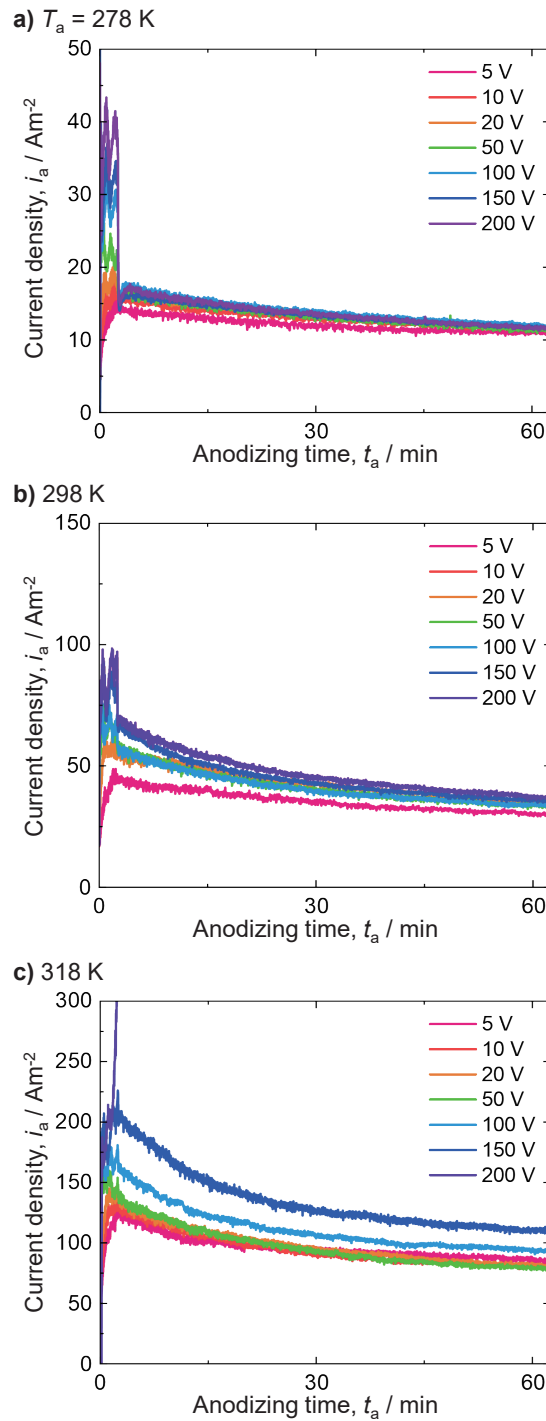


Figure 5-1. Current density(i_a) - time(t_a) curves measured during potentiostatic anodizing of the electropolished aluminum plates in a 0.3 M sodium metaborate solution at a) 278, b) 298, and c) 318 K for 62.5 min. The current density linearly increased to each target voltage with anodizing time during the initial anodizing period for 2.5 min.

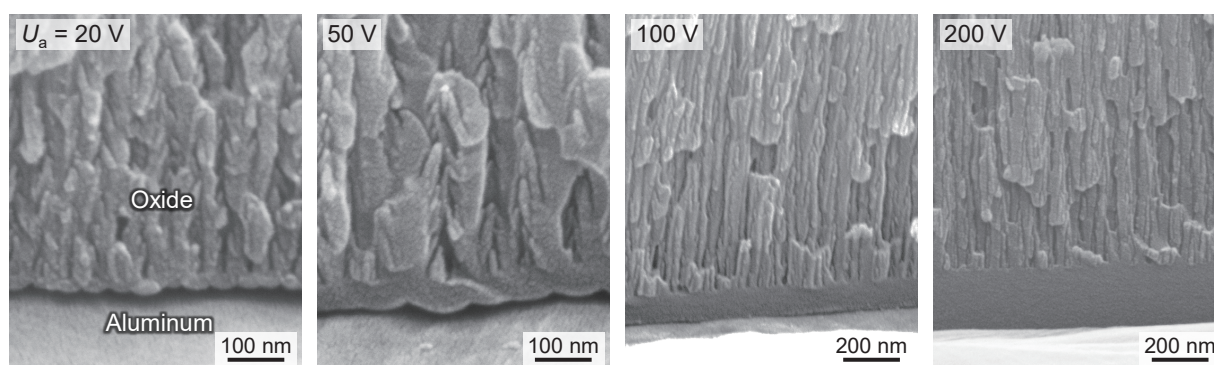


Figure 5-2. SEM images of the porous alumina possessing different barrier layer morphologies formed by anodizing in a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K and 20-200 V.

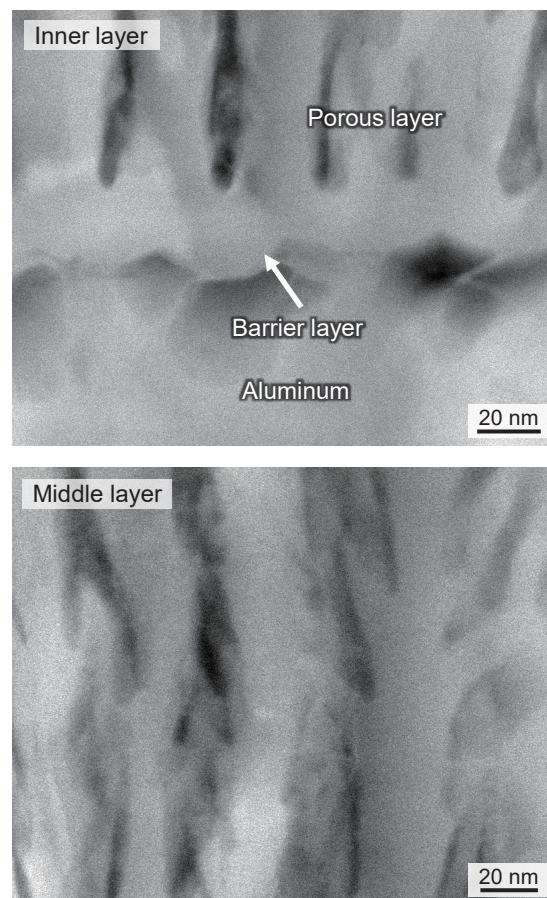


Figure 5-3. HAADF-STEM images of the inner and middle layers of the porous alumina formed by anodizing in a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K and 20 V.

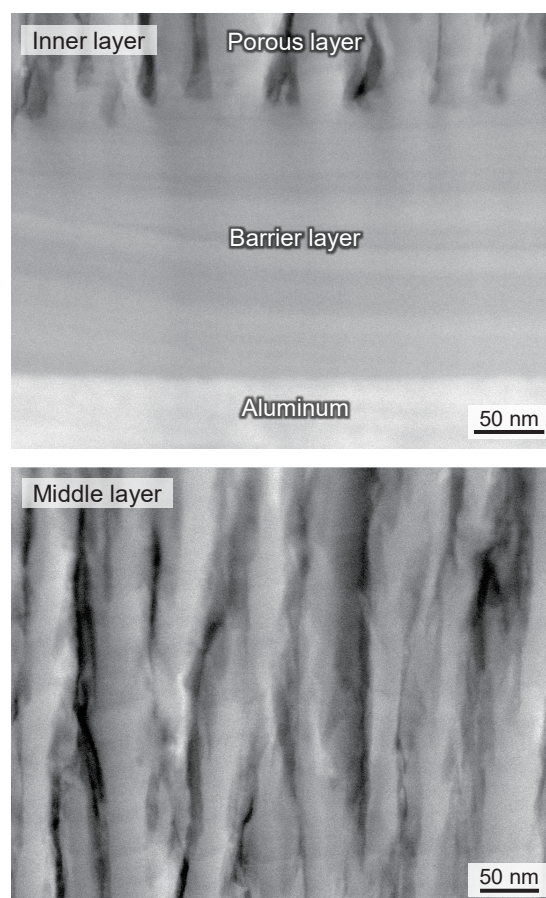


Figure 5-4. HAADF-STEM images of the inner and middle layers of the porous alumina formed by anodizing in a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K and 200 V.

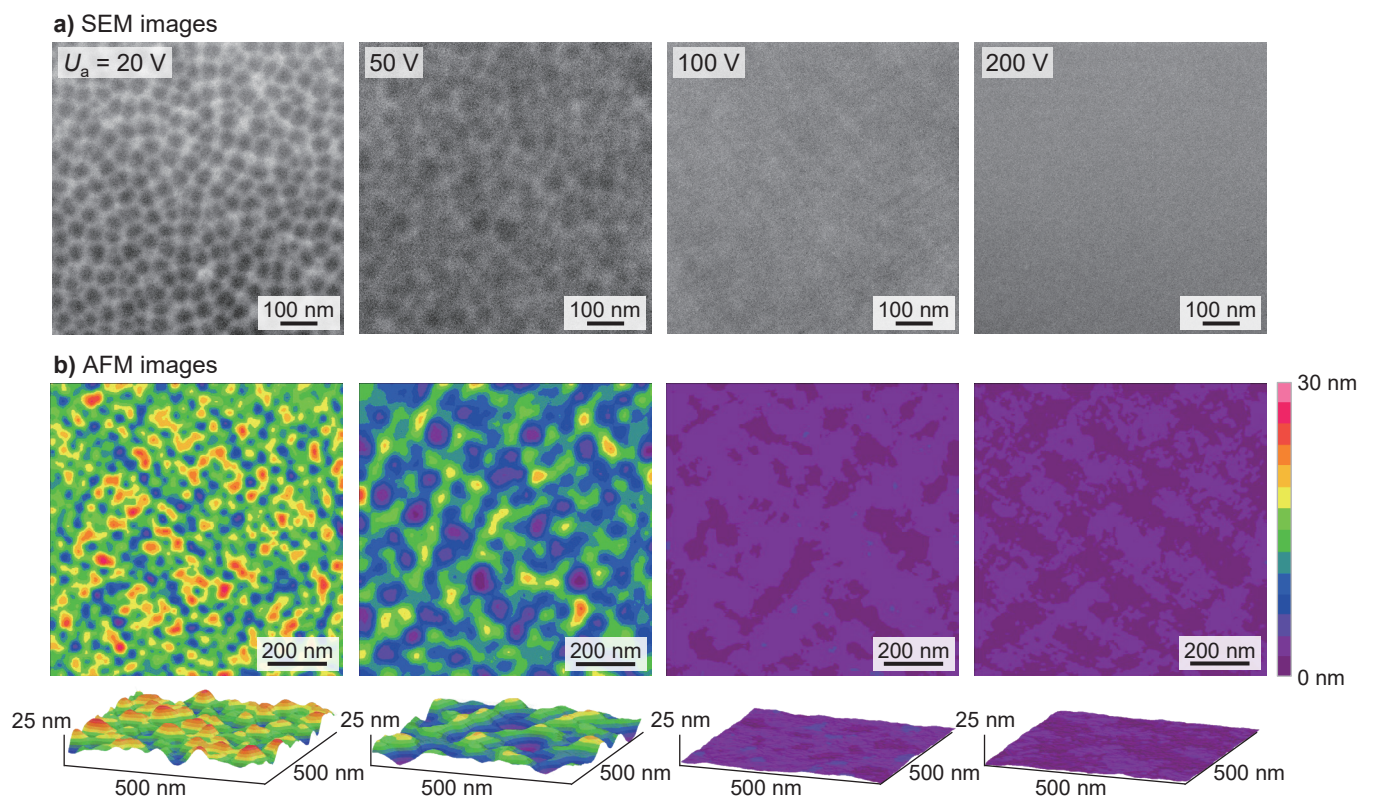


Figure 5-5. a) SEM and b) AFM images of the aluminum surface exposed by the chemical dissolution of the porous alumina after anodizing in a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K and 20-200 V for 62.5 min.

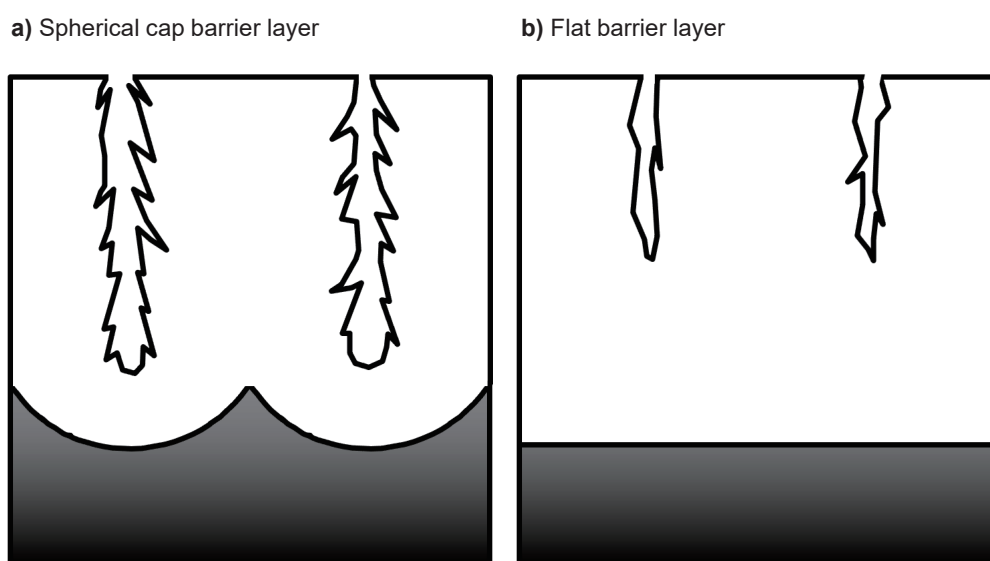


Figure 5-6. Schematic models of the two types of porous alumina with a) a spherical cap barrier layer corresponding to the KHR model and b) a flat barrier layer that differs from the traditional KHR model.

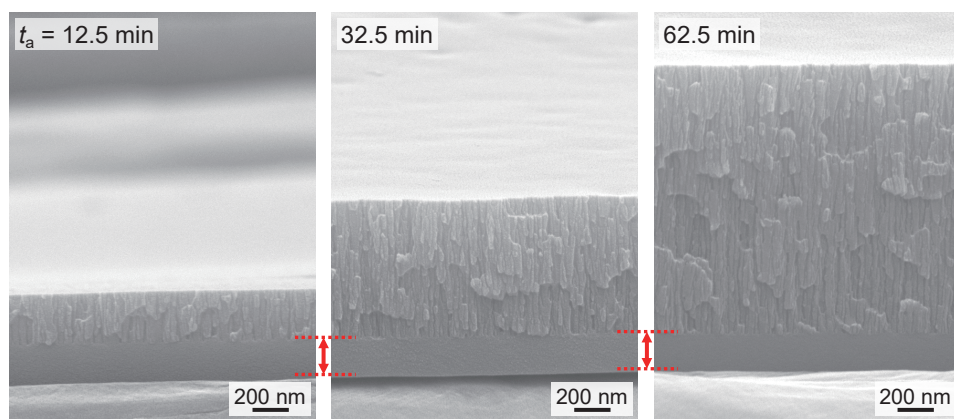


Figure 5-7. Time variation of the porous alumina with the flat barrier layer during anodizing in a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K and 200 V for 12.5, 32.5, and 62.5 min.

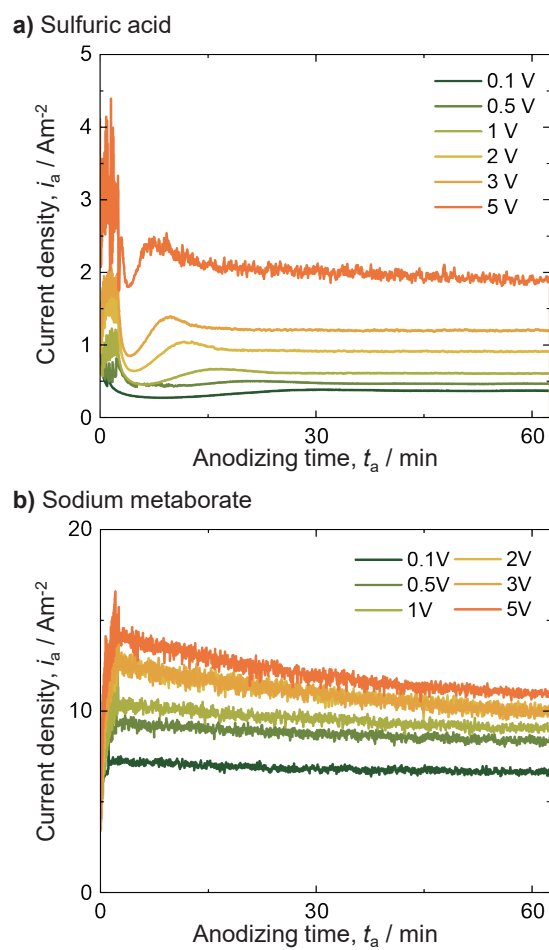


Figure 5-8. Current density(i_a) - time(t_a) curves measured during potentiostatic anodizing of the electropolished aluminum plates in a) a 0.3 M sulfuric acid solution at 278 K and b) a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K for 62.5 min.

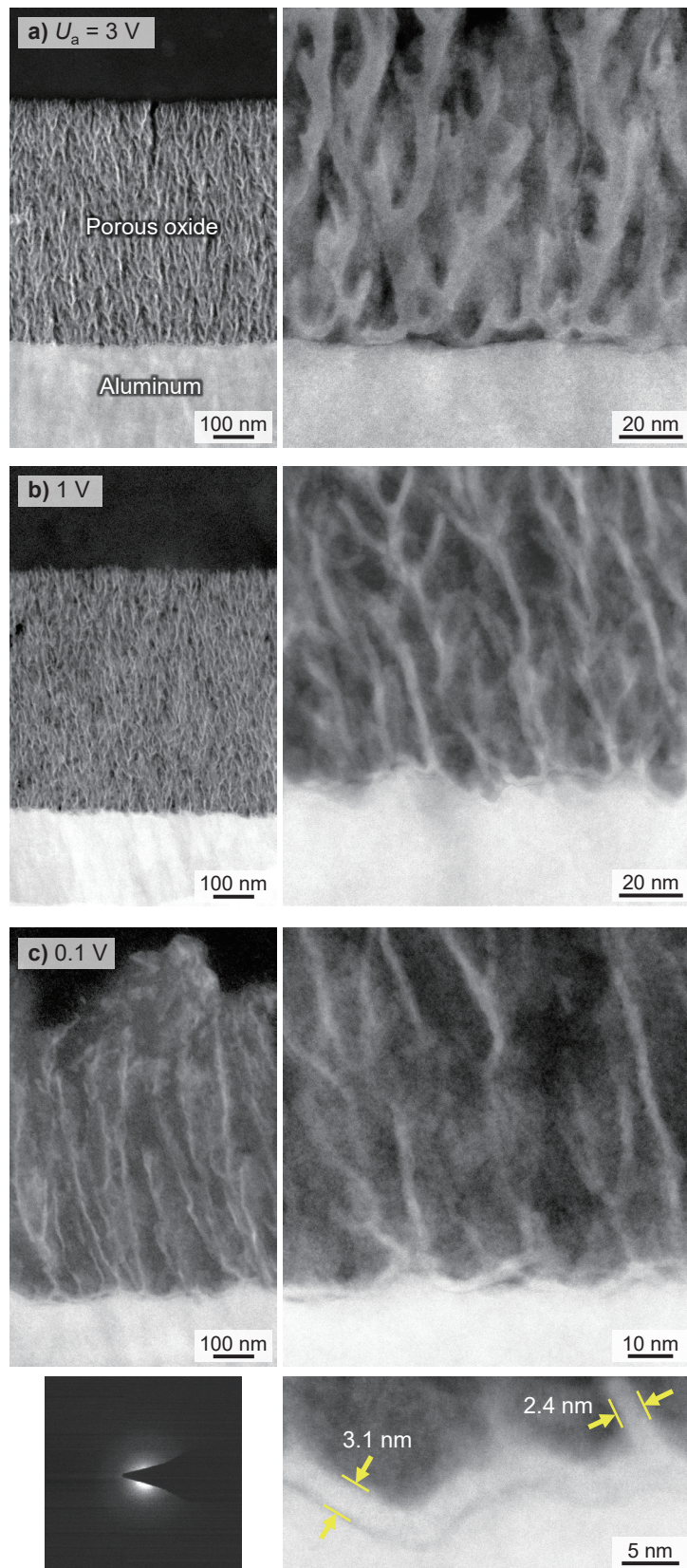


Figure 5-9. Low- and high-magnification HAADF-STEM images of the porous alumina formed by anodizing in a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K and a) 3, b) 1, and c) 0.1 V. A corresponding diffraction pattern of the anodic oxide formed at 0.1 V is shown in c).

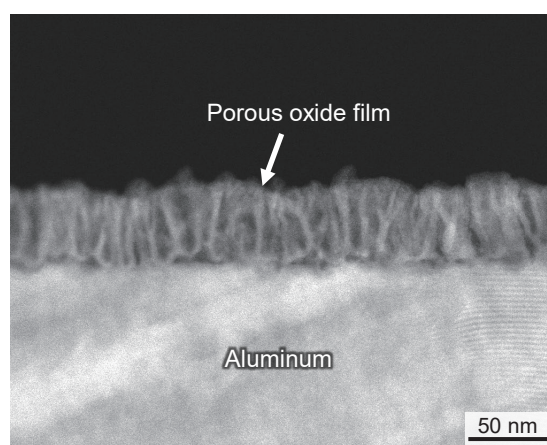


Figure 5-10. HAADF-STEM image of the porous alumina formed by anodizing in a 0.3 M sulfuric acid at 278 K and 0.1 V.

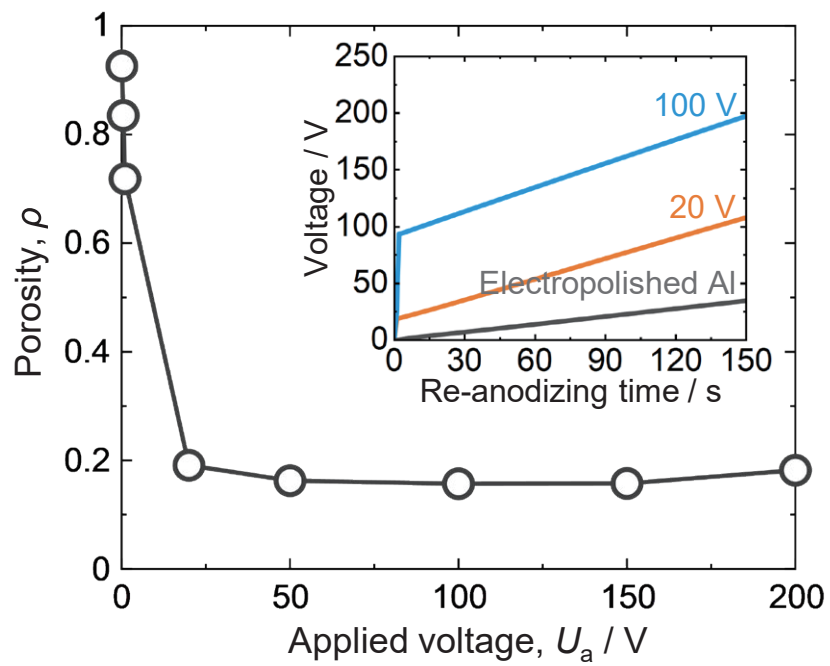


Figure 5-11. Change in the porosity of the porous alumina formed in a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K with the applied voltage.

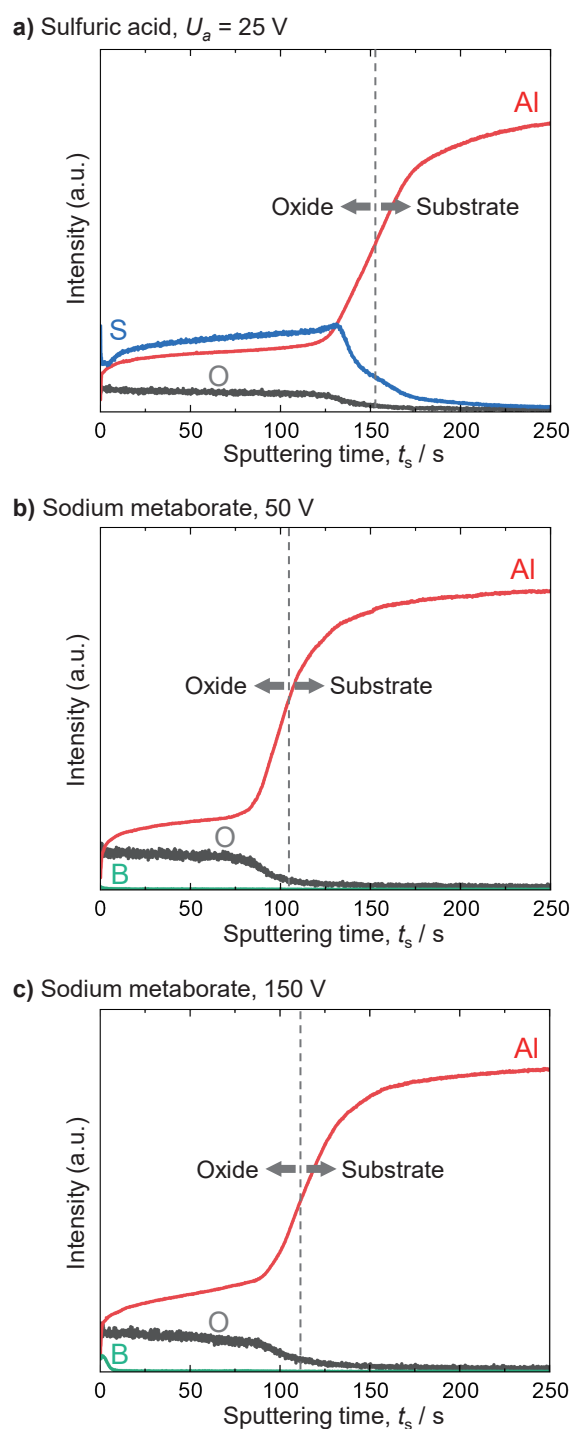


Figure 5-12. GDOES depth profiles of aluminum, oxygen, sulfur, and boron in the porous alumina formed in a) a 0.3 M sulfuric acid solution at 283 K and 25 V, b) a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K and 50 V, and c) a 0.3 M sodium metaborate solution at 278 K and 150 V.

第6章 塩基性四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化による高規則ポーラスアルミナの作製

6-1. 緒言

アルミニウムの定電圧アノード酸化により生成する、細孔およびセルが高規則ハニカム配列した高アスペクト比のポーラスアルミナは、プラズモニクデバイス [1-3] やフォトリソニック結晶 [4-6]、高密度キャパシタ [7] などとして幅広い応用が試みられている。このような高規則ポーラスアルミナは、典型的な酸性電解質である硫酸、シュウ酸およびリン酸を用いて定電圧アノード酸化を行うことにより容易に形成できる [1, 8-10]。近年、セレン酸、ヒ酸およびエチドロン酸といった新規な酸性電解質を用いて定電圧アノード酸化を行うことによっても、高規則ポーラスアルミナを形成できることが明らかになった [11-16]。しかしながら、細孔およびセルが高規則配列する条件は、アノード酸化に用いる電解質化学種それぞれに固有の狭い電圧領域において定電圧アノード酸化を行ったときのみに限られており、生成するポーラスアルミナの細孔間距離およびセルサイズは狭い領域に限定されている問題がある。すなわち、幅広いナノスケールの細孔間距離およびセルサイズをもつポーラスアルミナを形成することは困難である。

従来の酸性電解質を用い、より高い電圧のアノード酸化を行うことにより、生成するポーラスアルミナの細孔間距離を拡張する新しいアノード酸化法である「ハードアノダイジング法」が報告されている [17-19]。しかしながら、この方法では、アノード酸化中に生じるジュール熱を試料背面から冷却するために大がかりな装置が必要であり、大面積や曲面をもつ試料全面に高規則ポーラスアルミナを形成することは困難である。

第5章において、塩基性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化により新しいナノ構造をもつポーラスアルミナが作製できることを明らかにした。すなわち、塩基性メタホウ酸ナトリウム水溶液を用いて定電圧アノード酸化を行うことにより、極めて平滑なバリアー層をもつポーラスアルミナや、極めて高いポロシティのポーラスアルミナを形成できることを見出した。新規な塩基性電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化は、従来の酸性電解質を用いたアノード酸化では生成困難なナノスケールの細孔間距離およびセルサイズをもつポーラスアルミナを作製できる可能性がある。

本章においては、アルミニウムを塩基性四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 水溶液に浸漬して定電圧アノード酸化を行うことにより、幅広い細孔間距離およびセルサイズをもつ高規則ポーラスアルミナの作製を試みるとともに、生成するポーラスアルミナのナノ構造に及ぼす印加電圧および水溶液温度の影響を明らかにすることを試みた。

6-2. 実験方法

純度 99.999 wt%、厚さ 500 μm のアルミニウム板を 20 mm $\times$ 10 mm (枝付き) の大きさに切り出したのち、超音波洗浄を 10 min および電解研磨を 2 min 行った。試料の枝の下部にシリコーン樹脂 (KE45W、信越化学工業) を塗布することにより、反応面積を確定した。その後、試料を 0.5 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液 (335-361 K) に浸漬して $U_a = 60\text{-}240\text{ V}$ の定電圧アノード酸化を最大 360 min 行うことにより、アルミニウム表面にポーラスアルミナを形成した。アノード酸化開始直後の急激な電圧増大による焼けを防止するため、定電圧アノード酸化においては、アノード酸化開始後 2.5 min かけて所定の電圧まで直線的に増大したのち、所定の電圧を保持した。アノード酸化中の電解質水溶液の温度は恒温槽 (UCT-1000 および OBS-200AM、アズワン) を用いて制御するとともに、水中電磁スターラーを用いて速度 500 rpm の攪拌を行った。アノード酸化挙動を比較するため、電解研磨試料を 0.3 M リン酸 (273 K) および 1.0 M エチドロン酸 (303 K) 水溶液に浸漬し、195 V および 205 V の定電圧アノード酸化を行った。

酸化皮膜上部から底部まで、細孔が枝分かれ無く高規則配列したポーラスアルミナを作製するため、2 段階アノード酸化を行った。1 段階目のアノード酸化として四ホウ酸ナトリウムを用いて規則化条件のアノード酸化を行ったのち、試料を 0.2 M クロム酸 / 0.51 M リン酸混合水溶液 (353 K) に浸漬することによってポーラスアルミナのみを化学溶解し、アルミニウム表面に高規則ディンプルアレイを形成した。このディンプル形成試料を用いて 1 段階目と同じ電圧の定電圧アノード酸化を行った。2 段階目のアノード酸化においては、アノード酸化初期の直線的な電圧増大は行わず、開始時点から所定の電圧を印加した。2 段階アノード酸化した試料を 1.0 M リン酸水溶液 (298 K) に最大 120 min 浸漬し、ポアワイドニング (細孔径の拡大) を行った。

高規則ポーラスアルミナを形成するための 2 つ目の方法として、ナノインプリントを行ったアルミニウム試料のアノード酸化を試みた。アルミニウム試料を 773 K の大気環境中に 120 min 保持して結晶粒を粗大化させたのち、電解研磨を行った。アルミ

ニウム上に直径 230 nm、周期 460 nm の突起構造がハニカム配列したシリコンモールドを油圧プレスにより押し付け、突起構造を転写した。ハニカム構造転写試料を 0.5 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液 (355 K) に浸漬し、153 V の定電圧アノード酸化を 10-60 min 行った。

高規則ポーラスアルミナ形成試料を、0.12 M 硫酸ニッケル / 0.12 M 塩化ニッケル / 0.5 M ホウ酸混合水溶液 (313 K) に浸漬し、 200 Am^{-2} のカソード分極を行うことにより、ポーラスアルミナの細孔中にニッケルを析出させた。

生成したポーラスアルミナの表面および破断面を、FE-SEM (JSM6500F、日本電子、加速電圧 10 kV) により観察した。酸化皮膜の SEM 観察においては、試料のチャージアップを抑制するため、マグネトロンスパッタを用いて白金層を形成した。高規則ポーラスアルミナの縦断面を観察するため、第2章に示した方法により超薄切片試料を作製し、Cs-corrected STEM (Titan3 G2 60-300、FEI、加速電圧 300 kV) を用いて観察した。電子線回折により酸化皮膜の結晶性を評価するとともに、EDS および EELS により酸化皮膜の組成分析を行った。

ポーラスアルミナのセル配列の規則性を、自作の Python プログラムにより評価した。このプログラムでは、少なくとも 100 セルの輪郭の抽出したのち、各セルの輪郭が形成する多角形の頂点の数をカウントし、それぞれのセルが何角形であるかを判定した。なお、このような画像解析のために、OpenCV ライブラリを用いた。また、画像解析ソフト (Image-Pro 10、Media Cybernetics) を用いて、ポーラスアルミナの細孔間距離の測定を行った。

6-3. 実験結果および考察

6-3-1. 四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化におけるポーラスアルミナの自己規則化

図 6-1a は、アルミニウム試料を 0.5 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液 (335 K) に浸漬して $U_a = 60\text{-}240 \text{ V}$ のアノード酸化を 120 min 行った際の電流密度 (i_a) - 時間 (t_a) 曲線を示している。100 V 以下のアノード酸化では、 20 Am^{-2} 程度の小さな電流密度が生じる一方、電圧を 120 V 以上に増大すると、アノード酸化中に電流が減少し、最終的に 0 となった。このようなアノード酸化中の電圧減少は、アルミナの溶解性が比較的低い電解質水溶液であるリンゴ酸やクエン酸を用いてアノード酸化を行った際にも生じることが報告されている [21]。グラフ内右上の図は、140 V のアノード酸化に

より生成したポーラスアルミナ成長界面の SEM 像を示している。335 K の水溶液を用いたアノード酸化により生成するポーラスアルミナのセルの配列は極めて不規則であり、高低差も見受けられる。水溶液温度を 355 K に増大すると (図 6-1b)、アノード酸化電圧とともに電流密度も増大しており、酸化皮膜が厚く成長していることが予想される。140 V のアノード酸化により生成したポーラスアルミナの成長界面を SEM 観察すると、ポーラスアルミナのセルが規則配列している領域 (ドメイン) が見受けられる。一方、220 V を超える高電圧を印加すると、アノード酸化初期に電流が急激に増大して焼けを生じる。図 6-2 は、アルミニウム試料を 0.5 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液 (360 K) に浸漬して $U_a = 100\text{--}180\text{ V}$ のアノード酸化を行った際の試料外観写真、酸化皮膜表面および酸化皮膜成長界面の SEM 像を示している。試料外観には「マスクメロン」表面に類似した網目状構造をもつ、不均一皮膜の形成が認められる。酸化皮膜表面およびその成長界面を SEM により観察すると、マイクロスケールの不均一な網目状構造が形成されており、この構造は試料外観と一致する。このように、水溶液温度をさらに高い 360 K とした場合には、生成したアノード酸化皮膜が高速・不均一に溶解することから、均一な酸化皮膜を形成することはできない。典型的な酸性電解質を用いたアノード酸化では、アノード酸化中に生じるジュール熱を冷却し、焼けを抑制するため、水溶液温度は 273 K から室温程度とすることが一般的である [21-23]。一方、弱塩基性電解質を用いてアノード酸化をする際には、酸化物の生成と溶解のバランスを保つため、水溶液温度を 355 K 程度とすることがよい。

ポーラスアルミナの自己規則化は、アノード酸化時間の増大とともに進行する。図 6-3a はアルミニウム試料を 0.5 M 四ホウ酸ナトリウム (355 K) に浸漬して 140 V の定電圧アノード酸化を $t_a = 10\text{--}360\text{ min}$ 行った際、得られたポーラスアルミナのセルが何角形であるか色を用いて表現したものであり、茶色は四角形、黄色は五角形、水色は六角形、橙色は七角形を示す。図 6-3a 図下のグラフは、観察領域全体に対して、四角形から七角形の各図形のセルが存在する割合をヒストグラムにより示したものである。アノード酸化初期の $t_a = 10\text{ min}$ では、四角形から七角形のさまざまなセルが幅広く存在している。アノード酸化時間の増大とともに自己規則化が進行し、水色のセル、すなわち六角形のセルが占める割合が大きくなる。360 min では六角形セルが全体の 85 % を占めており、セルが最も規則配列していることがわかる。アノード酸化電圧を種々変化させて自己規則化を試みたところ、電圧 90-190 V の幅広い領域においてセルサイズ 260-590 nm の高規則ポーラスアルミナを形成できることがわかった

(図 6-3b)。従来の酸性電解質水溶液を用いたアノード酸化によるセル配列の自己規則化は、焼けを生じる直前の高い電圧において生じるのに対し、四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いた場合は焼けの直下の 220 V ではなく、低い電圧領域である 90-190 V において規則化が生じることがわかった。

図 6-4a は、これまでに報告されている酸性電解質を用いたアノード酸化により生成する自己規則化ポーラスアルミナと、本研究の四ホウ酸ナトリウムにより生成する自己規則化ポーラスアルミナについて、アノード酸化電圧 (U_a) と細孔間距離 (D_{int}) の関係をまとめたものである。酸性電解質、すなわち硫酸、シュウ酸、セレン酸、マロン酸、ホスホン酸、リン酸、酒石酸およびエチドロン酸を用いて作製したポーラスアルミナの D_{int} は、 U_a に比例定数 $k = 2.5 \text{ nmV}^{-1}$ を乗じた直線関係をもつ(グラフ中、水色の直線) [12, 13]。

$$D_{int} = k U_a \quad (7-1)$$

一方、四ホウ酸ナトリウムを用いて作製したポーラスアルミナの場合、比例定数は $k = 3.0 \text{ nmV}^{-1}$ となり、従来とは異なる(グラフ中、ピンク色の直線)。酸性電解質を用いた場合と比べて比例定数は 1.2 倍大きく、単位電圧あたりの細孔間距離は 20 % 大きいことがわかる。

図 6-5 は、0.5 M の四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて 140 V の規則化電圧で 2 段階アノード酸化を行った試料の表面および破断面 SEM 像を示している。2 段階アノード酸化では、アルミニウム表面に形成したディンプルの底部から細孔の生成が誘起されるため、皮膜の上部から下部まで枝分かれの無いポーラスアルミナを形成できる。図 6-5 の 2 段階アノード酸化においては、細孔間距離 400 nm 程度のポーラスアルミナが高規則配列している様子が観察される。一方、2 段階アノード酸化により作製したポーラスアルミナには、セル数が数十個や数百個の場合には規則配列しているが、それ以上の大きなスケールでは不規則配列している部分も多数見受けられる。このような欠陥の無い理想配列ポーラスアルミナを作製するためには、ナノインプリントの手法が有効である。すなわち、アルミニウム表面にナノインプリントを行って完全なハニカム配列をもつくぼみ構造を形成したのち、この試料をアノード酸化することにより、完全なハニカム配列をもつポーラスアルミナを大面積のスケールで作製できる。図 6-6a は、インプリントの型として用いたシリコン基板の断面を模式的に示したものである。この基板には、直径 230 nm、周期 460 nm の突起構造がハニカム配列している。図 6-6b はシリコン基板をアルミニウム試料に押し付けることによって突起構造を転写

し、くぼみ構造を形成した際のアルミニウム表面の SEM 像、図 6-6c はくぼみ構造形成試料に 153 V の定電圧アノード酸化を行った試料の表面および破断面 SEM 像を示している。インプリントにより形成されたくぼみ部分から細孔の生成が誘起されるため、細孔が広い領域で完全に完全にハニカム配列し、枝分かれの無いポーラスアルミナが形成されている様子が観察される。このように、四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いたアノード酸化においても、2 段階アノード酸化やナノインプリントの手法を用いることにより、酸化皮膜上部から下部まで細孔が規則配列したポーラスアルミナを形成できることがわかった。

6-3-2. 複雑な三次元形状をもつアルミニウム試料のアノード酸化

リン酸やエチドロン酸といった酸性電解質水溶液を用いたアノード酸化では、焼けを生じる直前の高いアノード酸化電圧を印加した際に、自己規則化が生じる [10, 12]。このような高い電圧では多量のジュール熱が生じるため、電解質水溶液を高速攪拌することによりジュール熱を効率的に除去してアノード酸化することが一般的である。一方、角や曲面などの複雑な三次元形状をもつアルミニウム試料を用いて高電圧アノード酸化する際には、その立体的な形状のためにジュール熱を効率よく取り除くことができないため、高規則ポーラスアルミナを形成できないことが問題であった。図 6-3 に示したように、塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いたアノード酸化においては、焼けを生じる電圧よりもかなり低い電圧領域である 90-190 V において規則化が生じる特徴があるため、水溶液を強力に攪拌せずとも高規則ポーラスアルミナを形成できると予想された。

図 6-7a および 7-7b は、花の形状を模した立体的なアルミニウム試料をリン酸、エチドロン酸および塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液に浸漬し、各電解質の規則化条件においてアノード酸化した際の、試料の外観写真を示している。リン酸およびエチドロン酸水溶液を用いてアノード酸化した試料では、高電圧のアノード酸化によって焼けが生じ、凹凸をもつ不均一な皮膜や茶色の皮膜の形成が観察される（写真中、黄色の矢印）。一方、四ホウ酸ナトリウムを用いてアノード酸化した試料に焼けは生じておらず、試料全体に均一な灰色の皮膜が形成されている。この試料の酸化皮膜のみを選択的に化学溶解すると、自己規則化ポーラスアルミナのセル配列に対応したディンプル構造をもつアルミニウムが表面に露出するため、構造色が発現して虹色に輝いている様子が観察される（図 6-7c）。このような四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いた自己規則化アノード酸化は、リボン状の複雑な構造をもつアルミニウム試料など、

さまざまな三次元アルミニウム試料に対して適用できることがわかった（図 6-7d）。

6-3-3. ポーラスアルミナの細孔のナノ構造

典型的な酸性電解質水溶液を用いたアノード酸化により生成するポーラスアルミナの細孔内壁は、滑らかな表面をもつ（図 6-8a、左図）。一方、塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて作製したポーラスアルミナの細孔内壁は凹凸に富んでおり、典型的なポーラスアルミナのナノ構造とはかなり異なることがわかった（図 6-8a、右図）。図 6-8b はアルミニウム試料を 0.5 M 四ホウ酸ナトリウム（355 K）に浸漬し、140 V の定電圧アノード酸化を行うことにより生成したポーラスアルミナの断面を TEM 観察した写真であり、細孔内壁に棘状の凹凸構造が無数に生成している様子が観察される。細孔内壁をより高倍率観察すると（図 6-4c）、細孔内壁全面に周期数十 nm の棘状構造が生成していることがわかる。ポーラスアルミナは、底部のバリアー層におけるイオン伝導、電場加速溶解および酸化物の流動によって成長すると考えられている [24-28]。したがって、細孔内壁の棘状構造は、バリアー層における酸化物の生成と溶解の結果として生じたものであることが予想される。細孔内壁は棘状酸化物も含めて結晶性の無いアモルファスであり、電解質由来の不純物を含まない純アルミナからなることがわかった。

四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化により生成するポーラスアルミナの細孔内壁の棘状構造は、凹凸をもつ表面積の大きなナノ構造体の作製するための「型」として利用できる。図 6-8d は、型として用いた高規則ポーラスアルミナと、このポーラスアルミナ形成試料を 0.12 M 硫酸ニッケル / 0.12 M 塩化ニッケル / 0.5 M ホウ酸混合水溶液（313 K）に浸漬して 200 Am^{-2} の電気めっきを行ったのち、ポーラスアルミナのみを化学溶解することにより作製したニッケルナノロッドの SEM 像を示している。ニッケルナノロッドの表面には、細孔内壁の棘状構造が転写されることにより生成した、ナノスケールの凹凸構造が観察される。

細孔を化学的に溶解するポアワイドニングの手法を用い、細孔内壁を滑らかにすることも可能である。図 6-8e は、四ホウ酸ナトリウムを用いて作製したポーラスアルミナと、その試料を 1.0 M リン酸水溶液（298 K）に 120 min 浸漬してポアワイドニングを行ったポーラスアルミナの断面 SEM 像および STEM 像を示している。リン酸水溶液への浸漬により、ポーラスアルミナの細孔内壁の棘状構造は完全に溶解して細孔内壁が平滑になるとともに、細孔径が拡大している様子が観察される。アノード酸化により形成された棘状構造は極めて微小であることから、浸漬開始後速やかに溶解したものと

考えられる。

以上、本章の研究より、塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化により、幅広いセルサイズ・細孔間距離をもつ高規則ポーラスアルミナが生成し、三次元立体形状をもつアルミニウム上にも容易に形成できることを明らかにした。

6-4. 結論

アルミニウム試料を塩基性 0.5 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液（335-361 K）に浸漬して定電圧アノード酸化を行った結果、次の結論を得た。

- (1) 生成するポーラスアルミナの細孔間距離は、アノード酸化電圧に比例定数 3.0 nmV^{-1} を乗じた値となる。この値は、従来の酸性電解質を用いたアノード酸化により得られる比例定数に比べて 1.2 倍大きい。
- (2) アノード酸化電圧 90-190 V の幅広い電圧領域においてポーラスアルミナは自己規則化し、細孔間距離 260-590 nm の高規則ポーラスアルミナが得られる。2 段階アノード酸化およびナノインプリントの手法を用いることにより、細孔が酸化皮膜上部から下部まで規則配列したポーラスアルミナを形成できる。
- (3) 複雑な三次元立体形状をもつアルミニウム試料に対しても、焼けを生じることなく高規則ポーラスアルミナを生成できる。
- (4) 生成したポーラスアルミナの細孔内壁には、数十 nm 周期の棘状構造が存在する。リン酸水溶液を用いた化学溶解によって棘状構造は消失し、平滑な表面をもつ細孔となる。

参考文献

- [1] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995)
- [2] L. Wen, R. Xu, Y. Mi, Y. Lei, *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 244 (2017)
- [3] T. Kondo, H. Miyazaki, T. Yanagishita, H. Masuda, *Electrochem. Commun.*, **96**, 61 (2018)
- [4] H. Masuda, M. Yamada, F. Matsumoto, S. Yokoyama, S. Mashiko, M. Nakao, K. Nishio, *Adv. Mater.*, **18**, 213 (2006)
- [5] J. Martín, M. Martín-González, J.F. Fernández, O. Caballero-Calero, *Nat. Commun.*, **5**, 1 (2014)
- [6] T. Yanagishita, K. Nishio, H. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **1**, 012002 (2008)

- [7] W. Lee, H. Han, A. Lotnyk, M. A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, S. Baik, U. Gösele, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 402 (2008)
- [8] G.E. Tompson, G.C.Wood, *Nature*, **290**, 230 (1981)
- [9] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997)
- [10] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998)
- [11] O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Sci. Rep.*, **3**, 2748 (2013)
- [12] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **156**, 235 (2015)
- [13] A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **211**, 515 (2016)
- [14] S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **403**, 652 (2017)
- [15] M. Iwai, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, S. Natsui, *Electrochim. Acta*, **320**, 134606 (2019)
- [16] S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi, R.O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **190**, 471 (2016)
- [17] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.*, **5**, 741 (2006)
- [18] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 234 (2008)
- [19] H. Huang, J. Qiu, X. Wei, E. Sakai, G. Jiang, H. Wu, T. Komiyama, *Surf. Coat. Technol.*, **393**, 125767 (2020)
- [20] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, B21 (2004)
- [21] T. Kikuchi, T. Yamamoto, R.O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **284**, 907 (2013)
- [22] T. Aerts, I. De Graeve, H. Terryn, *Electrochim. Acta*, **54**, 270 (2008)
- [23] M. Iwai, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **537**, 147852 (2021)
- [24] J.E. Houser, & K.R. Hebert, *Nat. Mater.*, **8**, 415 (2009)
- [25] H. Takahashi, M. Nagayama, *Electrochim. Acta*, **23**, 279 (1978)
- [26] J. Oh, C.V. Tompson, *Electrochim. Acta*, **56**, 5044 (2011)
- [27] X.F. Zhu, Y. Song, L. Liu, C.Y. Wang, J. Zheng, H.B. Jia, X.L. Wang, *Nanotechnology*, **20**, 475303 (2009)
- [28] D. Li, L. Zhao, C. Jiang, J.G. Lu, *Nano. Lett.*, **10**, 2766 (2010)

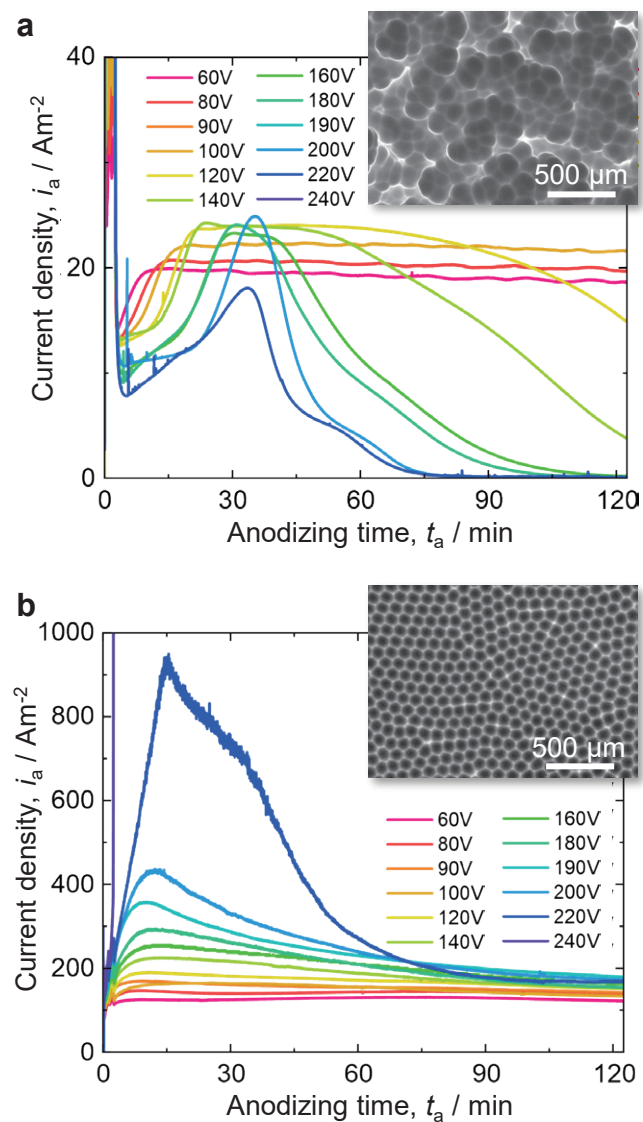


Figure 6-1. Changes in the current density, i_a , with the anodizing time, t_a , during the potentiostatic anodizing of Al at 60-240 V in a 0.5 M sodium tetraborate solution at 335 K (pH = 9.1, a) and 355 K (pH = 8.8, b). SEM images of the growth interface after anodizing at 140 V for 120 min and subsequent oxide removal are shown in each inset.

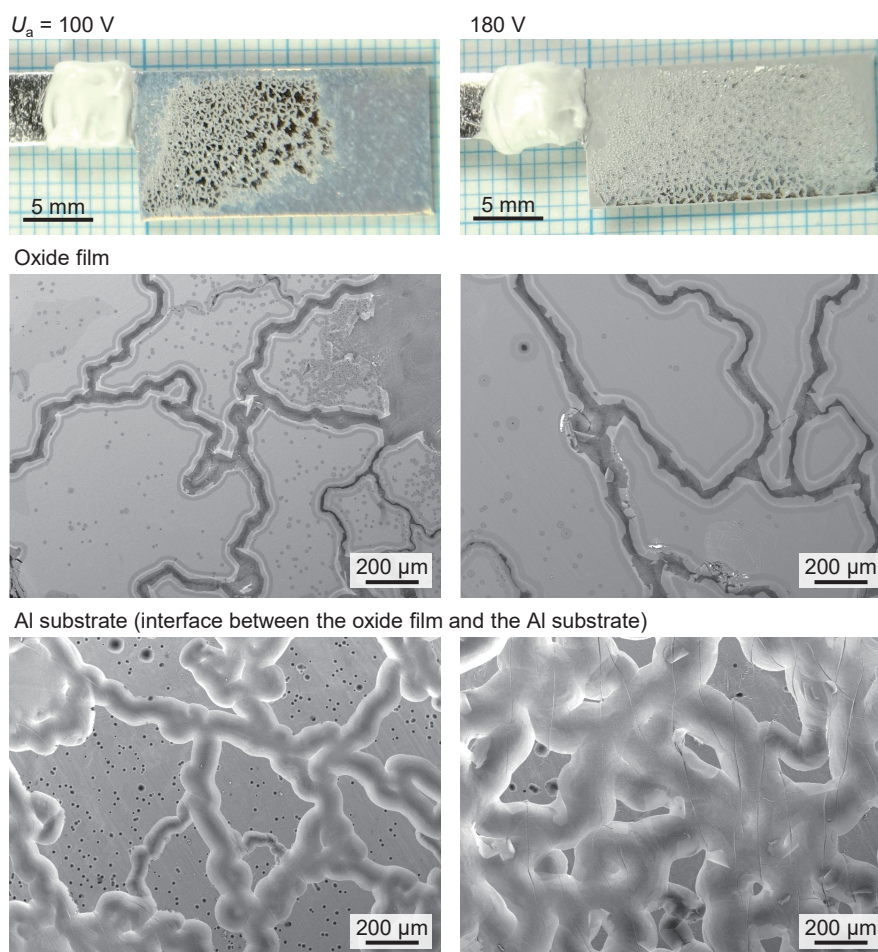


Figure 6-2. Surface appearances (upper) and corresponding SEM images (middle and lower) of the Al specimens anodized in a 0.5 M sodium tetraborate solution at a high temperature of 361 K (pH = 8.7) and 100-180 V for 120 min.

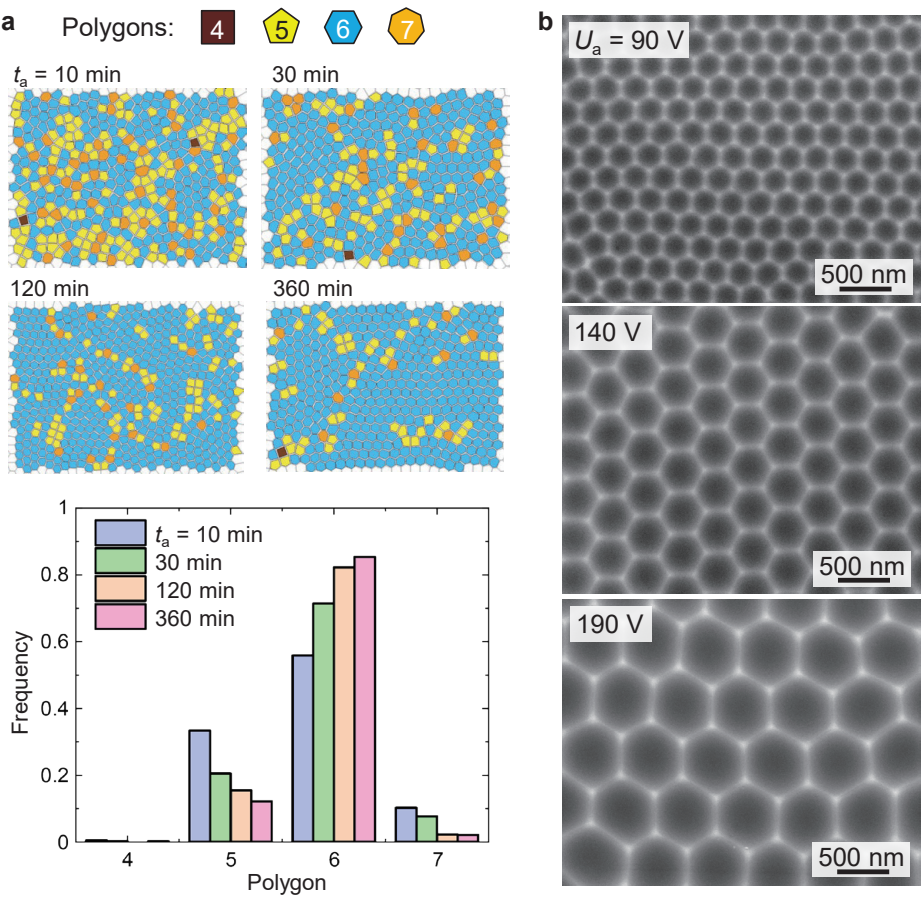


Figure 6-3. (a) Polygonal maps (tetragon: brown, pentagon: yellow, hexagon: light blue, and heptagon: orange) of the porous alumina cell structure formed by anodizing at 355 K and 140 V for 10 min to 360 min and the corresponding frequencies of polygons for each anodizing time. (b) SEM images of the self-ordered cell structure obtained by anodizing in a 0.5 M sodium tetraborate solution at 355 K and 90-190 V for 120 min

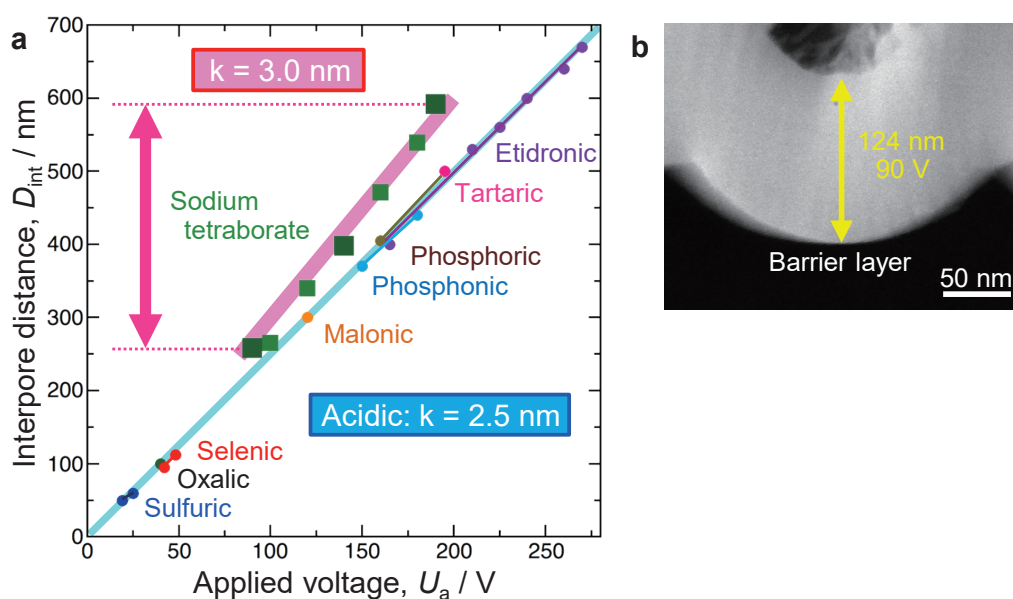


Figure 6-4. (a) Linear relationships between the applied voltage, U_a , and the interpore distance of the self-ordered porous alumina, D_{int} , formed by anodizing in conventional acidic electrolyte solutions. (b) An HAADF-STEM image of the ultrathin section of the bottom barrier layer formed by anodizing at 90 V.

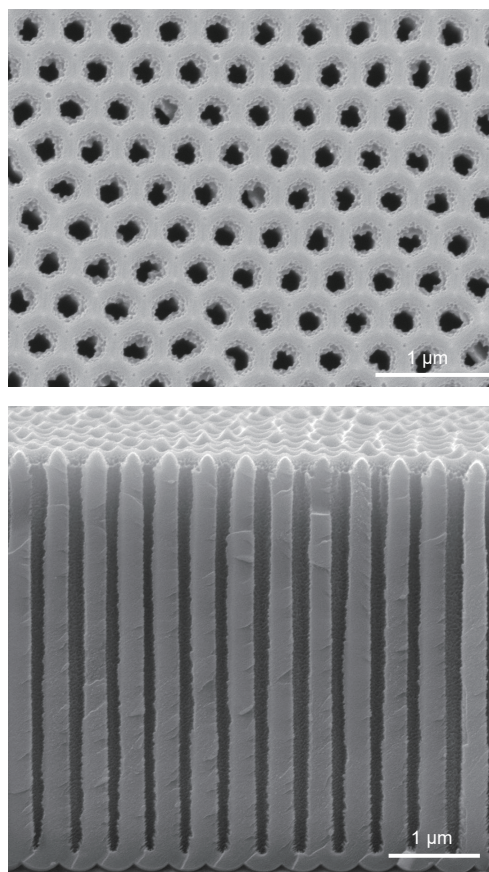


Figure 6-5. SEM images of the surface and fracture cross section of the self-ordered porous alumina fabricated via a two-step anodizing process in a 0.5 M sodium tetraborate solution at 355 K and 140 V for 120 min (first anodizing process) and 10 min (second anodizing process).

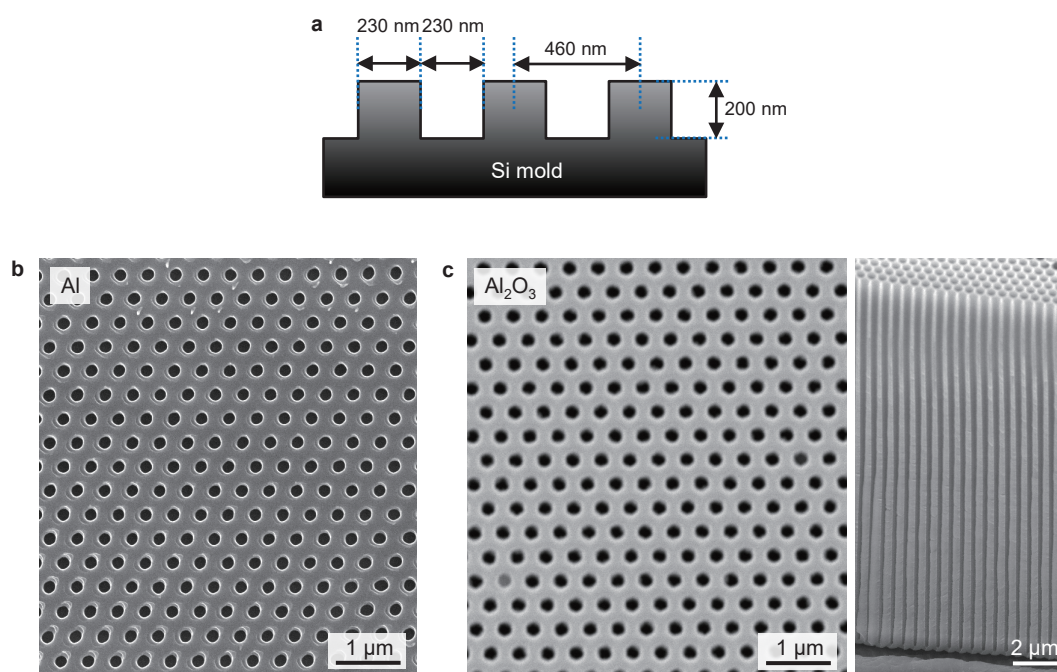


Figure 6-6. (a) A schematic illustration of the vertical cross section of the Si master mold with a hexagonal dot array. (b) An SEM image of the aluminum surface after nanoimprinting. (c) SEM images of the surface and fracture cross section of the ideal porous alumina fabricated by nanotexturing and subsequent self-ordered anodizing at 153 V.

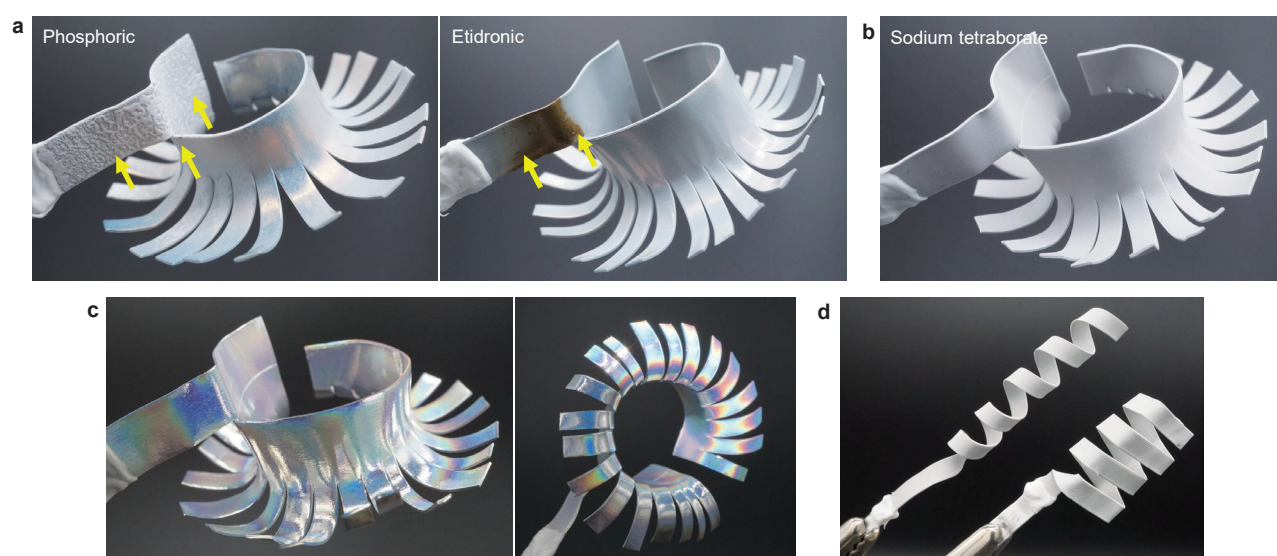


Figure 6-7. (a) Surface appearances of fower-shaped three-dimensional Al specimens anodized in 0.3 M phosphoric acid at 273 K and 195 V and 1.0 M etidronic acid at 303 K and 205 V. (b) Appearance of the Al specimen anodized in a 0.5 M sodium tetraborate solution at 355 K and 190 V. (c) Structural coloration based on the ordered, nanodimpled Al surface after selective dissolution of anodic oxide. (d) Fabrication of a self-ordered porous alumina structure on circular and square spiral Al structures.

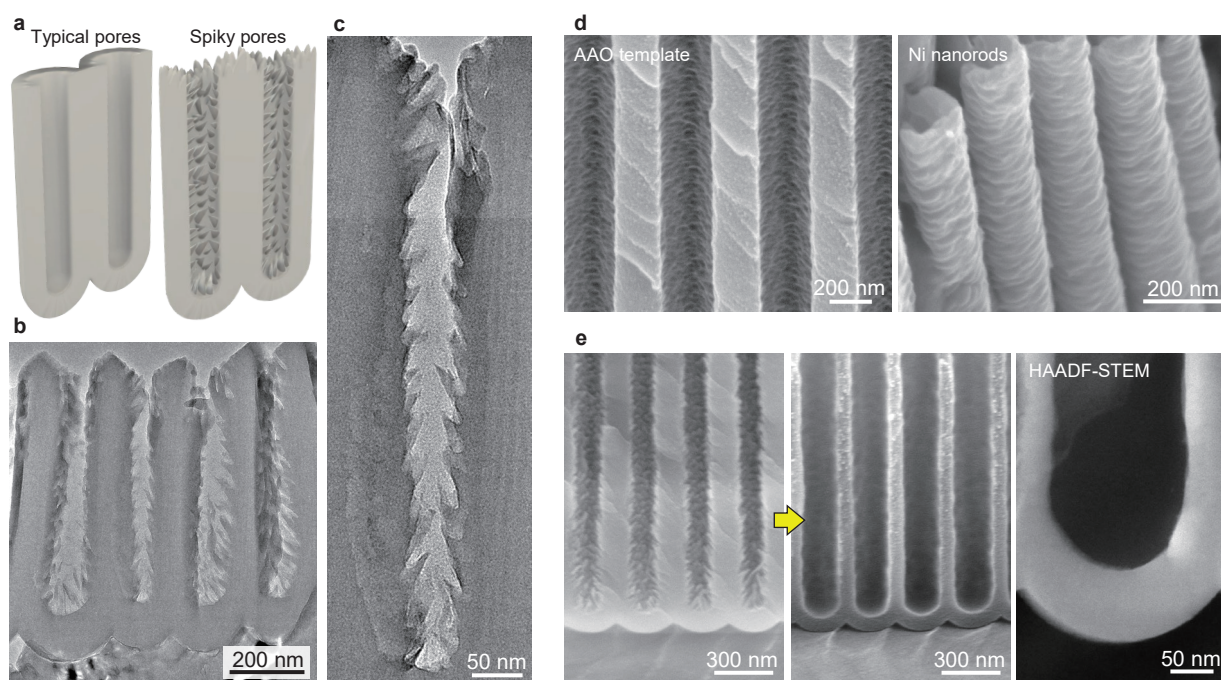


Figure 6-8. (a) Schematics of the typical porous alumina structure and the nanospike porous alumina structure. (b) A TEM image of an ordered porous alumina structure fabricated via two-step anodizing of Al in a 0.5 M sodium tetraborate solution at 355 K and 140 V for 120 min (first anodizing process) and 10 min (second anodizing process). (c) A high-magnification TEM image of a nanospike pore wall. (d) SEM images of the ordered porous alumina template and corresponding Ni nanorods. (e) Pore-widening of the porous alumina structure in a 1.0 M phosphoric acid solution at 298 K for 120 min.

第7章 塩基性電解質を用いた高耐食性ポーラスアルミナの作製

7-1. 緒言

アルミニウムおよびその合金は、自動車、鉄道、航空機、建材、電化製品および家庭用品など、様々な工業製品に使用されている。表面処理を行っていないアルミニウム材料は、酸性および塩基性水溶液や塩化物を含む腐食環境において、容易に腐食する。そのため、アルミニウム材料を工業製品に使用する際には、腐食を防ぐ表面処理を行う必要がある。アノード酸化は、アルミニウム材料の耐食性および外観性の向上のために行われる重要な表面処理法の一つである [1-10]。アルミニウム材料をアノード酸化すると、アルミニウム表面に薄くて緻密なバリヤー層と、厚いポーラス層からなるポーラスアルミナが形成される。この皮膜によりアルミニウム素地が外界と隔てられるため、アルミニウム素地の腐食を防ぐことができる。工業的なアノード酸化においては、酸性電解質水溶液を用いることがほとんどであり、特に硫酸水溶液の利用が多い。硫酸は安価であり、硫酸水溶液を用いてアルミニウムの定電流アノード酸化を行った際に生じる電圧が低く省エネルギーであること、生成する酸化皮膜の色が透明であるといった利点がある。また、高い耐食性が求められる場合には、六価クロムを含むクロム酸水溶液を用いてアノード酸化を行うこともある。クロム酸を用いてアルミニウムをアノード酸化すると、酸化皮膜中に電解質由来のアニオンが取り込まれず、純アルミナからなる高耐食性ポーラスアルミナを形成できる。しかしながら、近年は六価クロムの安全性の観点から、クロム酸の使用は避けられている。

これまでの研究より、塩基性電解質水溶液を用いてアノード酸化を行うと、酸性電解質水溶液を用いた場合とは異なるナノ構造をもつポーラスアルミナを形成できることが明らかになった。四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて 90-190 V の定電圧アノード酸化を行うと、260-590 nm の幅広いセルサイズ（細孔間距離）をもつ高規則ポーラスアルミナを形成できる。この際のアノダイジングレシオは 1.38 nmV^{-1} 程度であり、酸性電解質水溶液を用いた際の値 ($1.05\text{-}1.2 \text{ nmV}^{-1}$) と比較すると、単位電圧当たり厚いバリヤー層が生成する [11]。また、四ホウ酸ナトリウムによって作製したポーラスアルミナは、電解質水溶液由来の不純物を取り込まず、純アルミナからなる。したがって、四ホウ酸ナトリウムを用いて作製したポーラスアルミナは高い耐食性をもつことが予想される。従来は、アルミニウム合金のアノード酸化により生成したポーラスアルミナや、ポーラスアルミナを形成したのち封孔処理を行った試料の耐食性評価が数多

く行われてきた [12-15]。これらの先行研究では、合金の添加元素や封孔処理により生成した水和酸化物の影響を強く受けているため、酸化皮膜の耐食性に及ぼすポーラスアルミナのナノ構造や化学組成の影響を正確に議論することは困難である。一方、高純度アルミニウム試料を用いて、様々な電解質水溶液によるアノード酸化のみを行った試料の耐食性を評価すれば、上述の影響を正確に議論できると考えられる。

本章においては、高純度アルミニウム試料を5種類の酸性電解質、すなわち硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸およびエチドロン酸水溶液と、塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液に浸漬して定電流アノード酸化を行うことにより、6種類のポーラスアルミナを形成したのち、それら試料を腐食環境であるリン酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した。様々な浸漬時間におけるポーラスアルミナのナノ構造観察と電気化学測定を行うことにより、ポーラスアルミナの耐酸性および耐塩基性に及ぼすナノ構造や化学組成の影響を明らかにすることを試みた。

7-2. 実験方法

純度 99.999 wt%、厚さ 500 μm のアルミニウム板を 20 mm $\times$ 20 mm (枝付き) の大きさに切り出したのち、超音波洗浄を 10 min および電解研磨を 2 min 行った。試料の枝の下部にシリコーン樹脂 (KE45W、信越化学工業) を塗布することにより、反応面積を確定した。電解研磨試料を、濃度はすべて 0.3 M の硫酸水溶液 (293 K)、シュウ酸水溶液 (293 K)、リン酸水溶液 (293 K)、クロム酸水溶液 (313 K) およびエチドロン酸水溶液 (313 K) の5つの酸性電解質水溶液と、塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液 (333 K) に浸漬し、直流定電流電源 (Model 6911、メトロニクス) に接続して 40 A m^{-2} の定電流アノード酸化を 60 min 行った。アノード酸化中の電解質水溶液の温度は恒温槽 (UCT-1000、アズワン) を用いて制御するとともに、水中電磁スターラー (iMicroStirrer、Thermo Scientific) を用いて速度 250 rpm の攪拌を行った。アノード酸化中の電圧の変化をデジタルマルチメーター (VOAC7602、岩崎通信機) により測定した。本章では、硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸、エチドロン酸および四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて作製した種々のポーラスアルミナ (Porous Alumina Film、PAF) について、以下、Sul-PAF、Oxa-PAF、Phos-PAF、Chro-PAF、Eti-PAF および Borate-PAF とよぶ。PAF 形成後の試料を 0.52 M リン酸 (333 K、pH = 1.3) および 2.5 M 水酸化ナトリウム (293 K、pH = 13.8) に最大 $t_i = 50$ min 浸漬した。浸漬中に水溶液の攪拌は行わなかった。

高周波グロー放電発光分光分析 (rf-GD-OES、JY-5000RF、HORIBA) により、PAF 形成試料の深さ方向元素分析を行った。PAF 形成試料を種々の時間リン酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した際の表面および破断面を、SEM (TM-1000、日立ハイテク、加速電圧 15 kV) および FE-SEM (JSM6500F、日本電子、加速電圧 10 kV) により観察した。PAF 形成試料を第2章に示した方法によって切削して超薄切片としたのち、酸化皮膜の縦断面を STEM-EDS (Titan3 G2 60-300、FEI、加速電圧 300 kV) によって観察・分析した。電気化学インピーダンス法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy、EIS) により、種々の浸漬時間における PAF のナノ構造を電気化学的に評価した。EIS 測定においては、PAF 形成試料を中性ボレート溶液に浸漬し、ポテンショスタット (CompactStat.h10800、Ivium) に接続して正弦波交流電圧 (周波数範囲: 10^{-1} - 10^5 Hz、振幅: 10 mV) を印加した際の開回路電圧 (OCP) を測定した。

7-3. 実験結果および考察

7-3-1. 6 種類の電解質水溶液を用いたアノード酸化によって生成したポーラスアルミナのナノ構造および化学組成

図 7-1 は、前処理を行ったアルミニウム試料を 0.3 M 硫酸水溶液 (293 K)、シュウ酸水溶液 (293 K)、リン酸水溶液 (293 K)、クロム酸水溶液 (313 K)、エチドロン酸水溶液 (313 K) および四ホウ酸ナトリウム水溶液 (333 K) に浸漬して 40 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 60 min 行った際の電圧 (U_a) - 時間 (t_a) 曲線を示している。アノード酸化開始直後の電圧増大速度は、硫酸、シュウ酸、リン酸およびエチドロン酸を用いた際に $60\text{-}70 \text{ Vmin}^{-1}$ 、クロム酸では 43 Vmin^{-1} 、四ホウ酸ナトリウムでは 40 Vmin^{-1} であり、クロム酸と四ホウ酸ナトリウムの増大速度が若干遅いことがわかる。クロム酸以外の電解質を用いたアノード酸化における電圧 - 時間曲線では、アノード酸化初期の電圧増大後に明確な最大電圧を示したのち、電圧が減少して定常電圧に到達する一方、クロム酸を用いた場合には最大電圧と定常電圧の差がほとんど無い。アノード酸化時間 60 min において到達した定常電圧はそれぞれ、硫酸: 16 V、シュウ酸: 35 V、クロム酸: 103 V、リン酸: 129 V、エチドロン酸: 142 V、四ホウ酸ナトリウム: 190 V である。PAF の底部に生成するバリエー層の厚さは、アノード酸化電圧によって決定されることが知られている (典型的な酸性電解質では $1.05\text{-}1.2 \text{ nmV}^{-1}$ 、塩基性四ホウ酸ナトリウムでは 1.38 nmV^{-1}) [11]。そのため、高いアノード酸

化電圧を誘起することにより、厚いバリアー層をもつポーラスアルミナを形成できると予想される。

図 7-2 は、上述の 6 種類の電解質水溶液を用いて 40 Am^2 の定電流アノード酸化を 60 min 行った際に形成される PAF の破断面 SEM 像を示している。硫酸アノード酸化によって生成した Sul-PAF は、高アスペクト比の細孔構造をもち、セルサイズは 40 nm 程度と小さいことがわかる。硫酸アノード酸化における定常電圧は 16 V と低いため、Sul-PAF のバリアー層は極めて薄く、20 nm 程度である。アノード酸化電圧の増大とともにセルサイズは大きくなり、Oxa-PAF のセルサイズは 80 nm（定常電圧：35 V）、Phos-PAF は 290 nm（定常電圧：129 V）、Eti-PAF は 360 nm（定常電圧：142 V）である。バリアー層の厚さも、Oxa-PAF では 40 nm、Phos-PAF では 130 nm、Eti-PAF では 160 nm と、定常電圧の増大とともに厚膜化した。クロム酸以外の酸性電解質を用いたアノード酸化によって生成した 4 種類の PAF は、半球状のバリアー層と、滑らかな細孔壁をもつポーラス層からなる、典型的なポーラスアルミナのナノ構造をもつ。一方、Chro-PAF と Borate-PAF の細孔内壁には無数の突起構造が観察される。四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化における定常電圧(190 V)は、クロム酸を用いた場合（103 V）よりも高いため、Borate-PAF のバリアー層厚さ（230 nm）は Chro-PAF（130 nm）と比べて厚い。ポーラス層とバリアー層の両方を合わせた PAF 全体の膜厚は、アノード酸化条件を統一しているにもかかわらず電解質化学種によって若干異なり、クロム酸以外の酸性電解質によって生成した皮膜厚さは 7 μm 、クロム酸および四ホウ酸ナトリウムの場合は 5 μm であった。

図 7-3 は、図 7-1 および図 7-2 のアノード酸化によって生成した PAF の深さ方向元素分析を、rf-GD-OES を用いて行った結果を示している。Sul-PAF では、酸化皮膜領域の全体から硫酸アニオン由来の硫黄が測定されている。同様に、Oxa-PAF ではシュウ酸アニオン由来の炭素、Phos-PAF および Eti-PAF においてはリン酸およびエチドロン酸アニオン由来のリンが測定される。このようなアニオンの取り込みは、アノード酸化中、バリアー層において生じ、取り込まれるバリアー層の深さは電解質化学種に依存することがよく知られている [16]。一方、Chro-PAF および Borate-PAF は、皮膜最表面に吸着しているアニオン由来のクロムやホウ素がわずかに測定されているものの、酸化皮膜中からそれらの元素は測定されない。すなわち、これらの PAF は不純物アニオンを含まない純粋なアルミナからなることがわかる。

7-3-2. ポーラスアルミナの耐酸性および耐塩基性に及ぼすナノ構造および化学組成の影響

図 7-2 および図 7-3 に示した PAF のナノ構造や化学組成は、耐酸性および耐塩基性に強く影響を及ぼすことが予想される。図 7-4a は、Phos-PAF 形成試料を 0.52 M リン酸水溶液 (333 K) に種々の時間 (t_i) 浸漬した試料と、電解研磨のみを行った試料を、中性ボレート溶液に浸漬し、交流インピーダンス測定を行うことによって得られたボード線図である。図中、測定値を○、測定値を基にしたシミュレーション値を実線によって示している。PAF の構造に対応する等価回路を図 7-4b に示す。ここで、 R_s はボレート溶液の溶液抵抗、 $(CPE)_b$ は PAF の底部に形成されたバリアー層の静電容量、 R_b はバリアー層の抵抗である。バリアー層の静電容量は、ポーラスアルミナが多孔質構造であり、平滑な表面をもたないため、定相要素 (Constant phase element、CPE) として計算した。電解研磨試料のボード線図は、周波数 10^{-1} - 10^3 Hz における傾き -1 の直線領域と、 10^3 Hz 以上の水平線領域の 2 つからなる。電解研磨試料に Phos-PAF を形成すると ($t_i = 0$ min)、Phos-PAF によってアルミニウム素地が外界と隔てられているため、 10^{-1} - 10^4 Hz の直線領域において高いインピーダンスを示している。この Phos-PAF 形成試料をリン酸水溶液に浸漬すると ($t_i = 2$ -17 min)、時間とともにバリアー層が徐々に溶解するため、低インピーダンス側にシフトする。アルミナを酸性水溶液に浸漬した際の、アルミナの溶解反応は以下のとおりである [17]。



浸漬時間をさらに増大すると ($t_i = 20$ -22 min)、ボード線図の形状は電解研磨アルミニウム試料のものとほぼ等しくなる。これは、試料をリン酸水溶液に長時間浸漬することにより、Phos-PAF が完全に溶解してアルミニウム素地が露出したためである。

酸化皮膜底部に形成されるバリアー層の静電容量はバリアー層の厚さに反比例するため、インピーダンスの測定結果からバリアー層の厚さを見積もることができる。図 7-5 は、図 7-4 の実験結果を用いて算出した、Phos-PAF のバリアー層の静電容量の逆数 $1/C_b$ に及ぼすリン酸水溶液浸漬時間 (t_i) の影響をグラフにまとめたものである。リン酸水溶液に浸漬する前の Phos-PAF 形成試料の $1/C_b$ は $16.7 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}$ であるが、浸漬時間の増大とともにバリアー層が溶解するため $1/C_b$ は減少し、20 min においてほぼ 0 となる。 $1/C_b$ - t_i のプロットをよく見ると、 $t_i = 10$ min を境界として直線の傾きが大きく異なる (前半: $-1.09 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}$ 、後半: $-0.65 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}$)。このような傾きの変曲点の前後における PAF のナノ構造変化を、SEM および STEM により観察した。

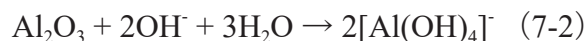
図 7-6a は、Phos-PAF 形成試料を 0.52 M リン酸水溶液 (333 K) に $t_i = 7-20$ min 浸漬した際の、ポーラスアルミナ表面および破断面の SEM 像を示している。 $t_i = 7$ min においては、図 7-2 に示したリン酸水溶液浸漬前の Phos-PAF と比べてバリアー層が薄くなるとともに、細孔径が拡大している様子が観察される。浸漬時間の増大とともに、バリアー層厚さの減少と細孔径の拡大が進行し、17 min においてはバリアー層と細孔壁極めて薄くなり、一部の細孔壁は完全に溶解している様子が観察される。さらなる浸漬時間の増大によって酸化皮膜はほとんど溶解し、ディンプル形状をもつアルミニウム表面上に微細なアルミナファイバーのみが溶け残っていることがわかる。20 min における $1/C_b$ の値はほぼ 0 であることから、アルミニウム表面の大半が露出していることが予想される。

図 7-6b は、Phos-PAF 形成試料を 0.52 M リン酸水溶液 (333 K) に $t_i = 0-15$ min 浸漬した際の、酸化皮膜断面の STEM-EDS 像であり、赤色がアルミニウム、青色が酸素、黄色がリンを示している。Phos-PAF 底部のバリアー層は、アノード酸化に用いたリン酸水溶液に由来するリンを含む外層と、含まない内層の 2 層からなる。Phos-PAF をリン酸水溶液に浸漬すると、酸化皮膜の外層から徐々に溶解が進行する。 $t_i = 7$ min においては、リンを含む外層は浸漬前と比べて半分程度溶け残っているが、15 min 以上の浸漬によって外層は完全に溶解し、リンを含まない内層のみがアルミニウム上に溶け残っている様子が観察される。図 7-5 に示したグラフにおいて Phos-PAF の溶解速度が変化する理由は、不純物としてリン酸アニオンを含む外層の溶解速度が、純アルミナからなる内層の溶解速度よりも早いためであると考えられる。

Phos-PAF 以外の 5 種類の PAF についても同様の実験を行うことにより、バリアー層の静電容量の逆数 $1/C_b$ を測定した。図 7-7 は、種々の PAF の $1/C_b$ に及ぼすリン酸水溶液浸漬時間 (t_i) の影響をまとめたものである。Sul-PAF および Oxa-PAF が生成する際の定常電圧は 16 V および 35 V と低く、バリアー層が薄いため、 $t_i = 0$ min における $1/C_b$ は $2.18 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}$ および $3.81 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}$ と比較的小さい。また、いずれのアノード酸化においてもアニオンの取り込みがあるため [18, 19]、酸化皮膜は速やかに溶解し、5 min および 7.5 min の短時間で $1/C_b$ はほぼ 0 となる。エチドロン酸を用いたアノード酸化における定常電圧はリン酸を用いた場合よりも大きいため、Eti-PAF 形成試料の $1/C_b$ は $20.6 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}$ となり、Phos-PAF の値 ($16.7 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}$) よりも高い値を示す。Eti-PAF の完全な溶解に必要な時間は 25 min であり、Phos-PAF の場合 (20 min) よりも長時間の浸漬に耐えることがわかる。一方、Chro-PAF を形成する際の定

常電圧は 103 V であり、Eti-PAF の 142 V よりも小さいものの、Chro-PAF が完全に溶解するために必要な時間は Eti-PAF とほとんど同じ 25 min である。Chro-PAF は不純物アニオンを含まない純アルミナからなり、酸化皮膜の溶解速度が遅いため、バリアー層の溶解に長時間要したものと考えられる。Borate-PAF 形成試料の $1/C_b$ は、6 種類の PAF の中で最大の $33.0 \text{ cm}^2 \mu\text{F}^{-1}$ であり、このバリアー層が完全に溶解するまでには 45 min と最も長い時間を要した。これらの実験結果より、6 種類の PAF の中では、Borate-PAF が最も高い耐酸性を示すことが明らかである。この理由は、PAF 底部に厚いバリアー層をもつこと、および純アルミナからなる PAF が生成するためと考えられる。

図 7-8 は、6 種類の PAF を 2.5 M 水酸化ナトリウム水溶液 (293 K) に種々の時間 (t_i) 浸漬したのち、図 7-7 と同様に $1/C_b$ を算出した結果をまとめたものである。アルミナを塩基性水溶液に浸漬した際、以下の通りアルミナの化学溶解が進行する [20]。



アルミナを塩基性水溶液に浸漬した際の溶解速度は比較的速いため [21]、リン酸水溶液に浸漬した場合よりも速く酸化皮膜が溶解する。酸性水溶液を用いて作製した 5 種類の PAF は、浸漬開始後 10 min 以内に溶解しており、特に Sul-PAF および Oxa-PAF はわずか 1-2 min の浸漬によって完全に溶解する。一方、Borate-PAF は 15 min 以上の浸漬にも耐えており、高い耐塩基性を示す。このように、Borate-PAF は他の酸性水溶液を用いて作製した PAF と比較して、およそ 2 倍程度以上の耐塩基性を示した。

図 7-9 は、アノード酸化によって種々の PAF を形成した際の定常電圧と、PAF をリン酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した際にバリアー層が完全に溶解する時間 (t_c) の関係をまとめたグラフである。図中、リン酸水溶液に浸漬した際の結果をひし型のプロットおよびピンク色の線によって、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した際の結果を五角形のプロットおよび青色の線によって示している。いずれの水溶液に浸漬した場合も、Sul-PAF、Oxa-PAF、Phos-PAF および Eti-PAF のプロットには直線関係があり、皮膜の完全な溶解に要する時間はアノード酸化電圧の増大とともに長くなることが分かる。これは、バリアー層が厚くなるためである。一方、Chro-PAF および Borate-PAF はこの直線関係から外れ、より高い耐食性を示している。これは酸化皮膜が純アルミナからなるためと考えられる。6 種類の電解質中、Borate-PAF は最も高い耐酸性および

耐塩基性を示し、アルミニウムの新規な耐食性皮膜としての応用が期待できる。

7-4. 結論

アルミニウム試料を 0.3 M の硫酸水溶液 (293 K)、シュウ酸水溶液 (293 K)、リン酸水溶液 (293 K)、クロム酸水溶液 (313 K)、エチドロン酸水溶液 (313 K) および四ホウ酸ナトリウム水溶液 (333 K) に浸漬して 40 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 60 min 行った。このアノード酸化試料を 0.52 M リン酸 (333 K) および 2.5 M 水酸化ナトリウム (293 K) に浸漬し、ポーラスアルミナの溶解挙動および耐食性を検討した結果、次の結論を得た。

- (1) アノード酸化により生成したポーラスアルミナのセルサイズおよびバリアー層の厚さは、アノード酸化電圧とともに増大する。硫酸、シュウ酸、リン酸およびエチドロン酸水溶液を用いて作製したポーラスアルミナは、酸化物中に電解質由来の不純物アニオンを含む。一方、クロム酸および四ホウ酸ナトリウムを用いて作製したポーラスアルミナは、アニオンを含まない純アルミナからなる。これらのナノ構造や組成は、ポーラスアルミナの化学溶解性に大きな影響を及ぼす。
- (2) 硫酸、シュウ酸、リン酸およびエチドロン酸水溶液を用いて作製したポーラスアルミナのバリアー層が完全に溶解するまでに要する時間は、アノード酸化電圧と直線的な関係を持つ。一方、クロム酸および四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて作製したポーラスアルミナは上述の直線関係からは外れ、溶解に時間を要する。特に四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて得られたポーラスアルミナは、エチドロン酸やクロム酸などの酸性水溶液を用いたものに比べておよそ2倍以上の耐食性を示す。

参考文献

- [1] A.B. Romdhane, D. Veys-Renaux, M.M. NDiaye, S. Bruyère, K. Elleuch, E. Rocca, *Appl. Surf. Sci.*, **572**, 151436 (2022)
- [2] J. Li, H. Wei, K. Zhao, M. Wang, D. Chen, M. Chen, *Thin Solid Films*, **713**, 138359 (2020)
- [3] M. Mehdizade, M. Soltanieh, A.R. Eivani, *Surf. Coat. Technol.*, **358**, 741 (2019)
- [4] B.J. Usman, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 031503 (2022)
- [5] H. Asoh, T. Sano, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 103506 (2021)

- [6] P. Atz-Dick, A. Konrath, Y.R. Melo, C. Radtke, L.F. Dick, *Appl. Surf. Sci.*, **593**, 153392 (2022)
- [7] Y. Zhang, Y. Chen, G. Bian, Y. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **886**, 161231 (2021)
- [8] R. Takeuchi, H. Asoh, *Sci. Rep.*, **11**, 22496 (2021)
- [9] T. Kosaba, I. Muto, Y. Sugawara, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 020550 (2022)
- [10] P. Mishra, K.R. Hebert, *Electrochim. Acta*, **340**, 135879 (2020)
- [11] M. Iwai, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, *Sci. Rep.*, **11**, 7240 (2021)
- [12] T.P. Hoar, G.C. Wood, *Electrochim. Acta*, **7**, 333 (1962)
- [13] B. Van der Linden, H. Terryn, J. Vereecken, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 798 (1990)
- [14] G.D. Sulka, V. Moshchalkov, G. Borghs, J.-P. Celis, *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 789 (2007)
- [15] Y. Huang, H. Shih, H. Huang, J. Daugherty, S. Wu, S. Ramanathan, C. Chang, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **50**, 3569 (2008)
- [16] S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **403**, 652 (2017)
- [17] M.D. Franke, W.R. Ernst, A.S. Myerson, *AIChE J.*, **33**, 267 (1987)
- [18] G.E. Thompson, G.C. Wood, *Nature*, **290**, 230 (1981)
- [19] R. Kondo, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, *Mater. Lett.*, **183**, 285 (2016)
- [20] Y. Suzuki, K. Kawahara, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, S. Natsui, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, C261 (2019)
- [21] C. Vargel, *Corrosion of Aluminum*, 2nd ed., Elsevier Science, p.107 (2020)

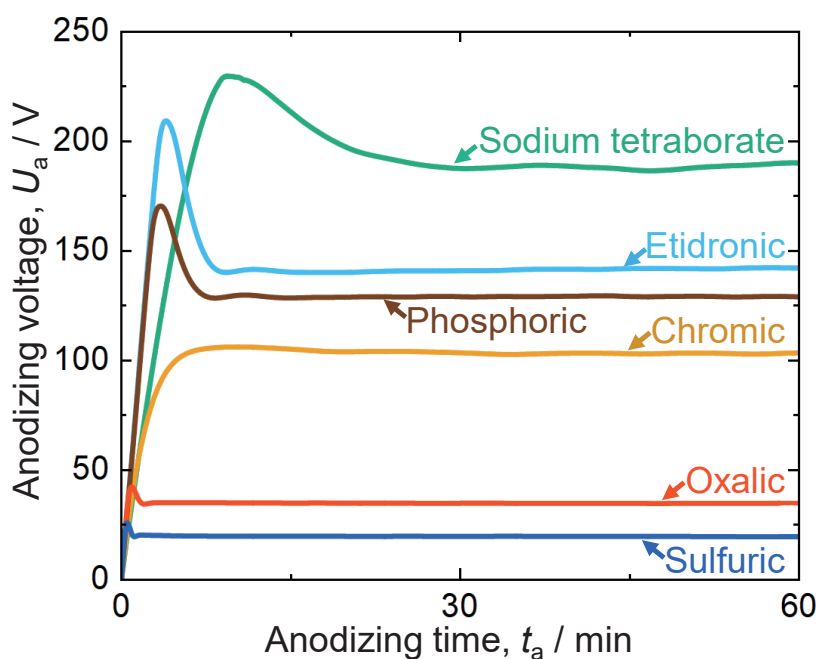


Figure 7-1. Changes in the voltage, U_a , with time, t_a , during galvanostatic anodizing of Al in 0.3 M sulfuric acid (293 K), 0.3 M oxalic acid (293 K), 0.3 M chromic acid (313 K), 0.3 M phosphoric acid (293 K), 0.3 M etidronic acid (313 K), and 0.3 M sodium tetraborate (333 K) solutions at a constant current density of 40 A m^{-2} for 60 min.

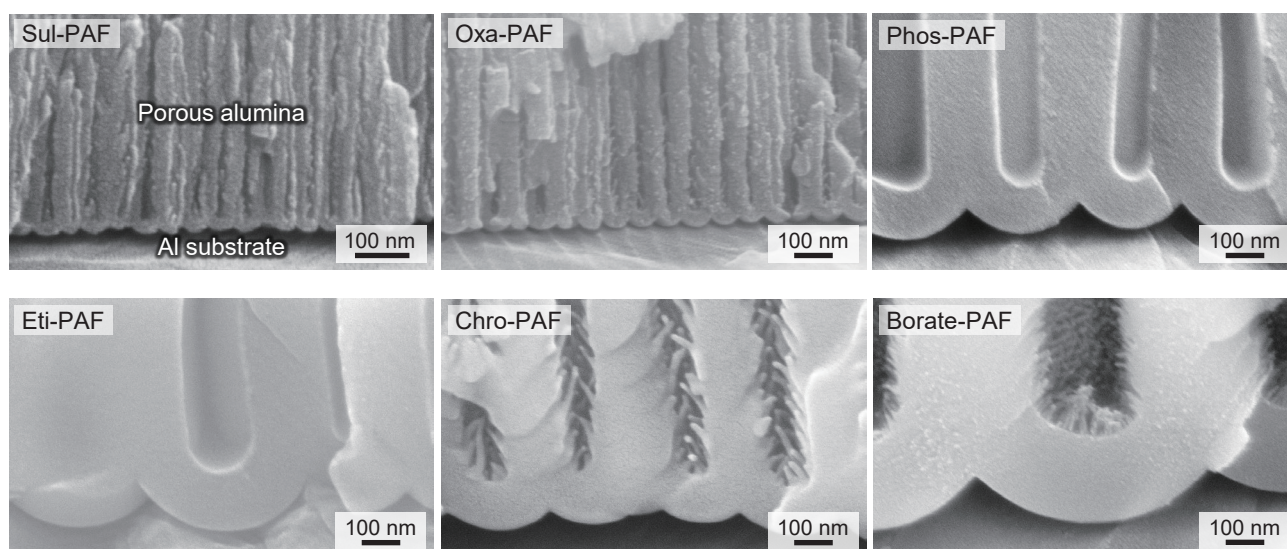


Figure 7-2. Scanning electron microscopy (SEM) images of the fracture cross-section of the porous alumina films (PAFs) formed by anodizing in sulfuric acid, oxalic acid, phosphoric acid, etidronic acid, chromic acid, and sodium tetraborate solutions at 40 Am^{-2} for 60 min.

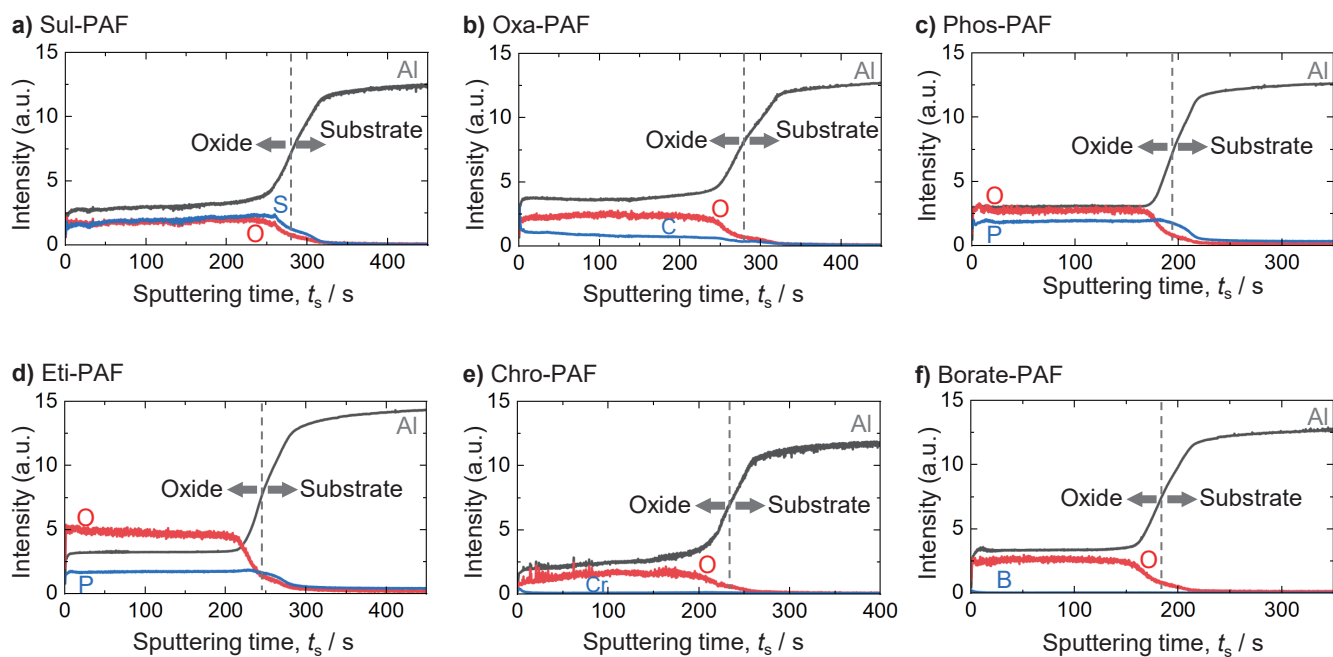


Figure 7-3. Glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES) elemental depth profiles of PAFs formed by anodizing in sulfuric acid, oxalic acid, phosphoric acid, etidronic acid, chromic acid, and sodium tetraborate solutions at 40 Am^{-2} for 60 min.

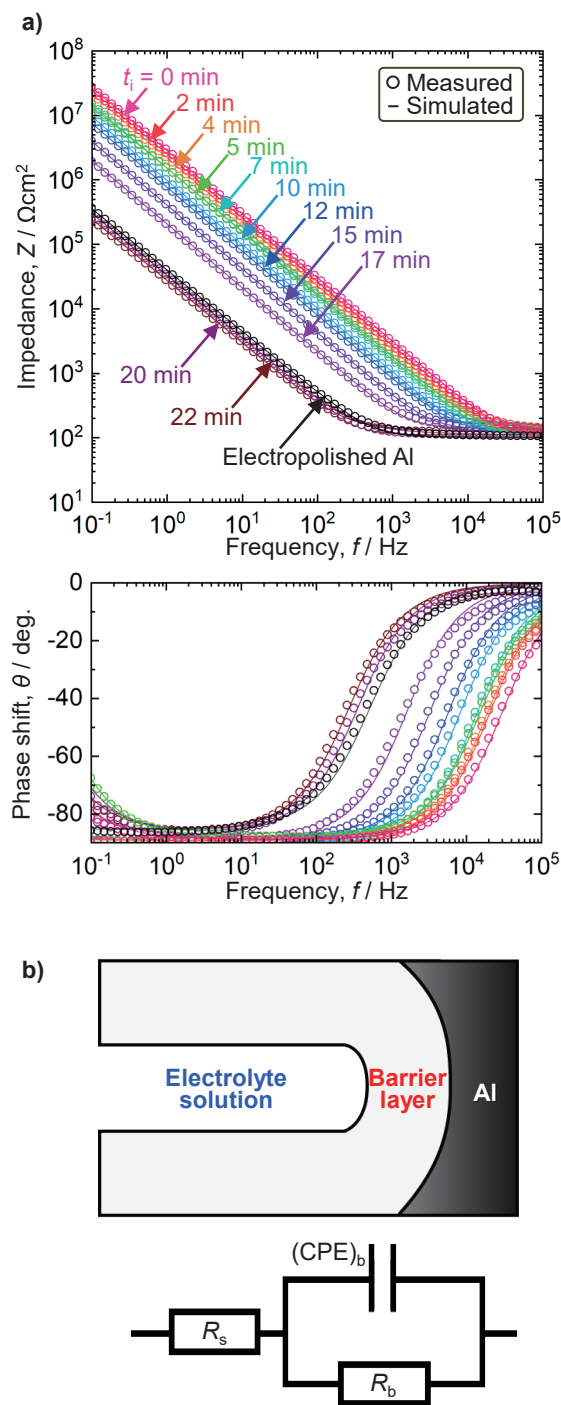


Figure 7-4. a) Bode diagrams of the Al specimen covered with the Phos-PAF and the electropolished Al specimen before and after immersion in a 0.52 M phosphoric acid solution at 333 K. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed in a neutral 0.5 M boric acid / 0.05 M sodium tetraborate solution. b) A schematic model of the equivalent circuit of the PAF-covered Al surface.

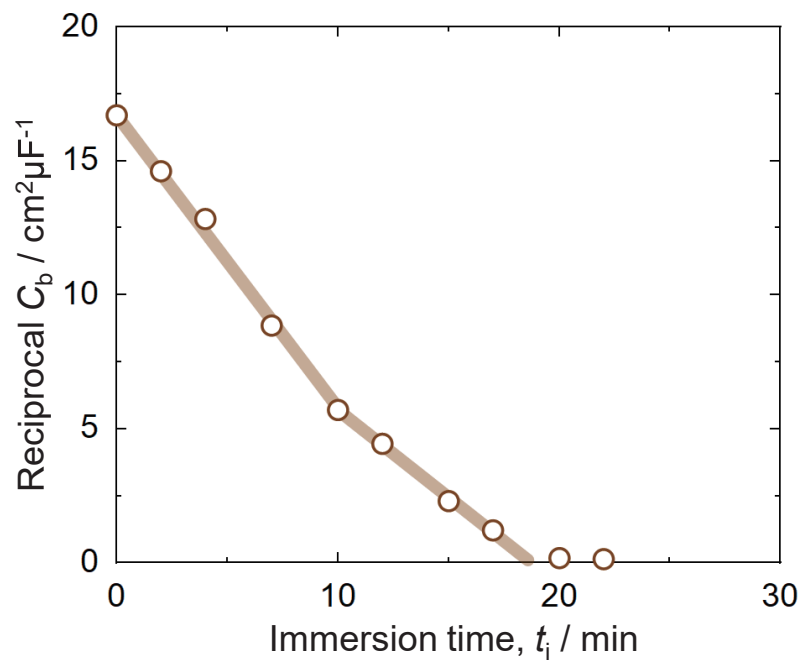
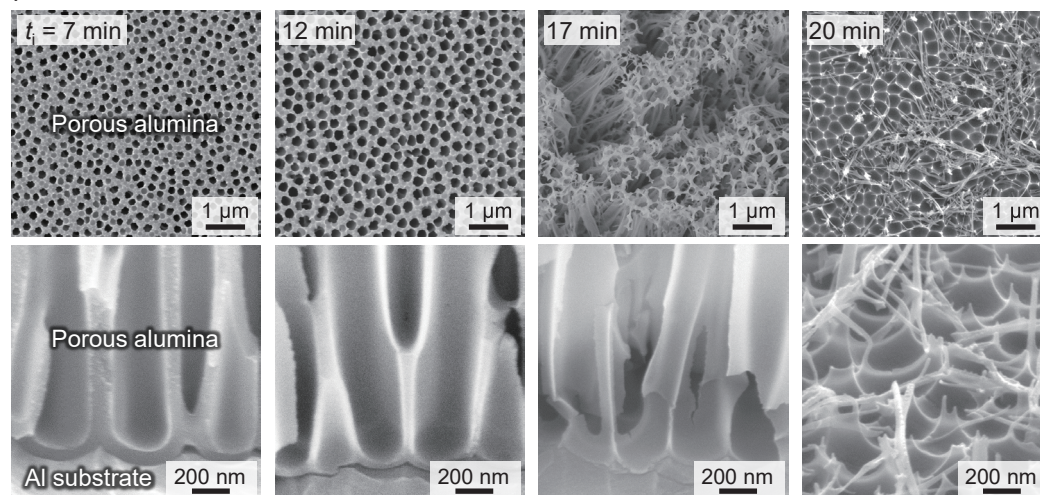


Figure 7-5. Change in the reciprocal capacitance of the Phos-PAF-covered Al specimen, C_b , with the immersion time, t_i , in a 0.52 M phosphoric acid solution at 333 K.

a) SEM



b) STEM-EDS

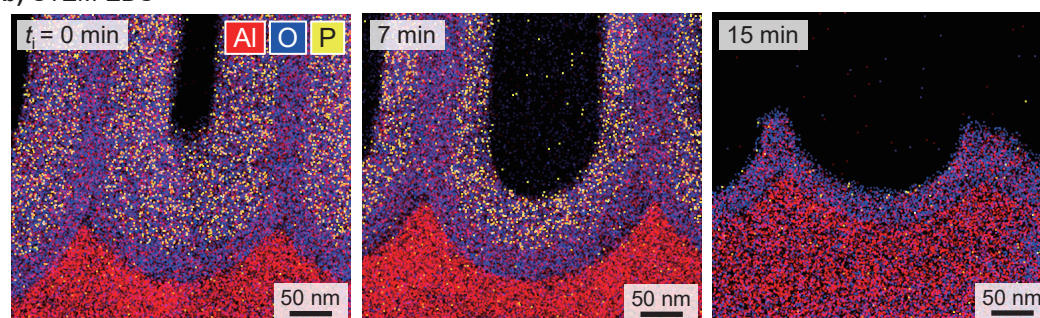


Figure 7-6. a) SEM images of the surface and cross-section of the Phos-PAF-covered Al specimen after immersion in a 0.52 M phosphoric acid solution at 333 K for 7-20 min. b) Scanning transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDS) elemental distribution maps of the Phos-PAF before and after immersion for 7-15 min.

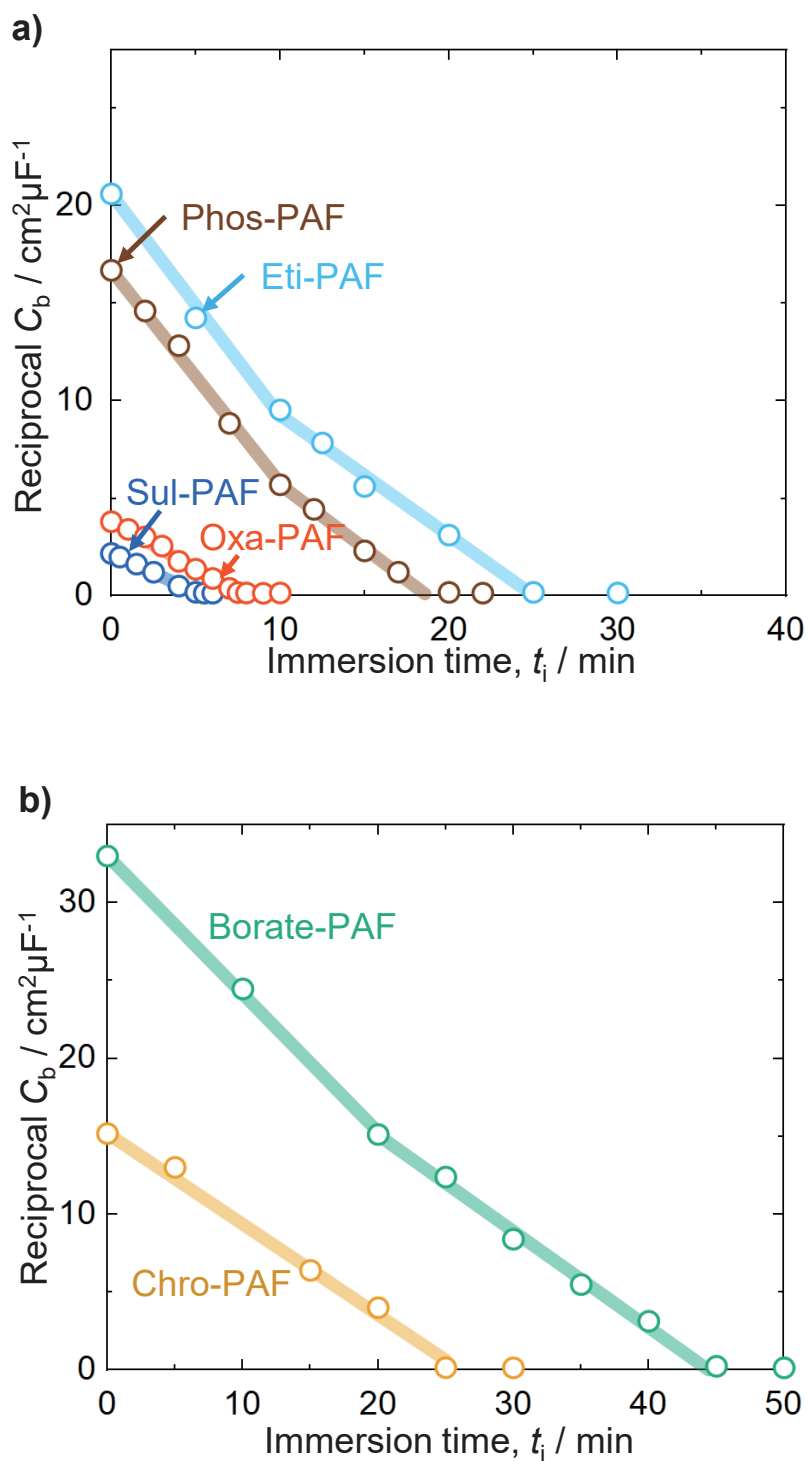


Figure 7-7. Changes in the reciprocal capacitance of the a) Sul-PAF, Oxa-PAF, Phos-PAF, and Eti-PAF, and b) Chro-PAF and Borate-PAF-covered Al specimen, C_b , with the immersion time, t_i , in a 0.52 M phosphoric acid solution at 333 K.

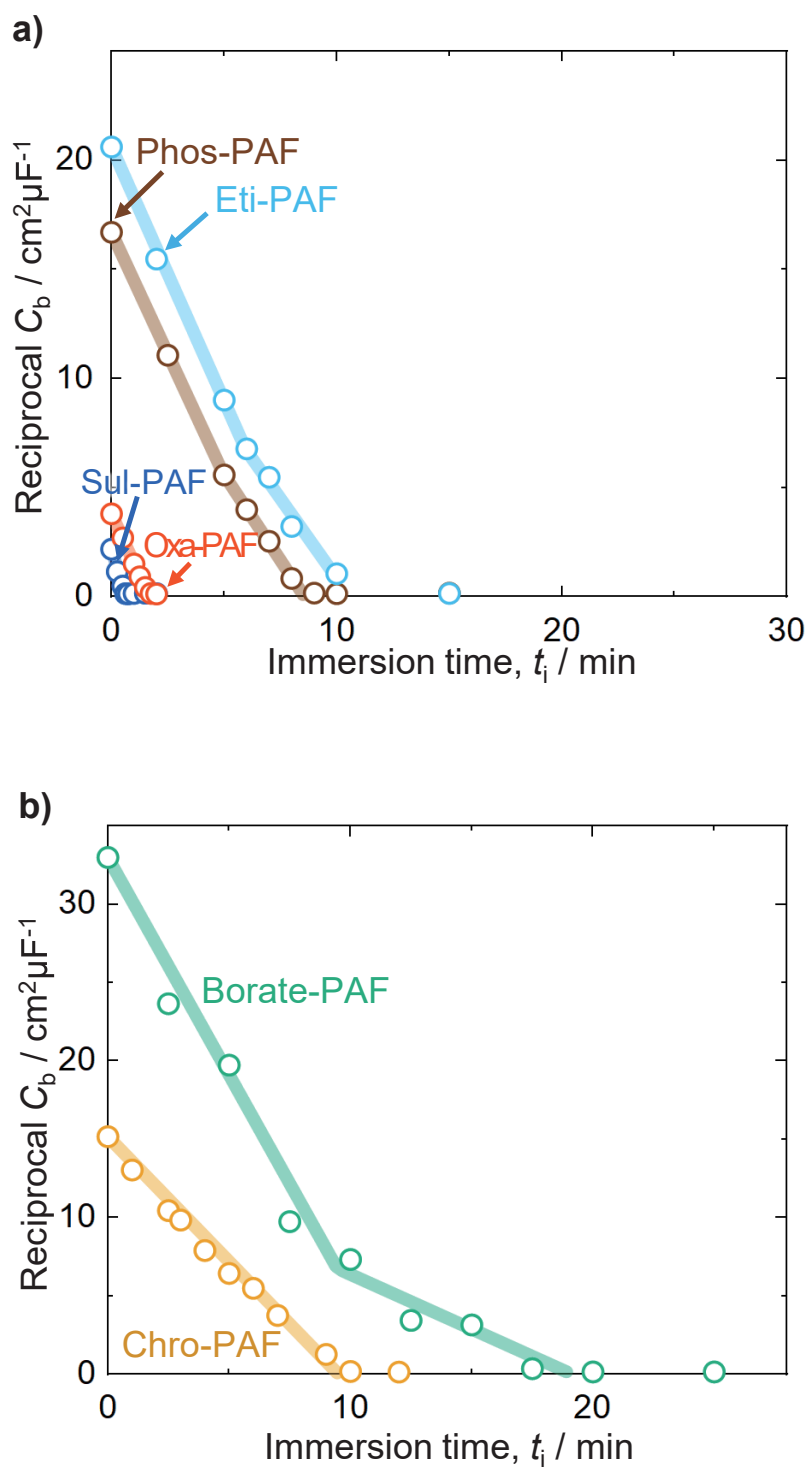


Figure 7-8. Changes in the reciprocal capacitance of the a) Sul-PAF, Oxa-PAF, Phos-PAF, and Eti-PAF, and b) Chro-PAF and Borate-PAF-covered Al specimen, C_b , with the immersion time, t_i , in a 2.5 M sodium hydroxide solution at 293 K.

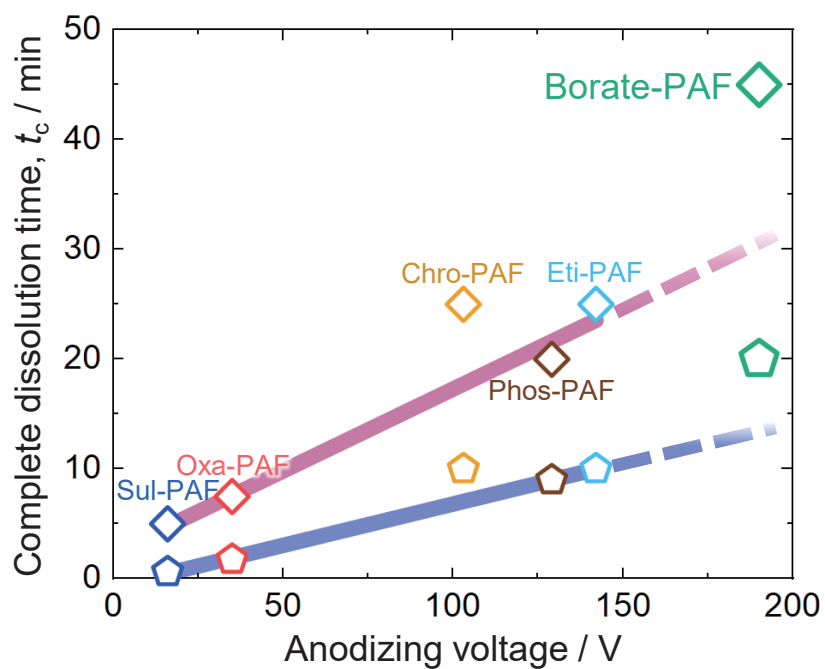


Figure 7-9. Changes in the time required for the complete dissolution of the barrier layer at the bottom of various PAFs in a 0.52 M acidic phosphoric acid solution at 333 K (diamond) and a 2.5 M alkaline sodium hydroxide solution at 293 K (pentagon) with the anodizing voltage.

第8章 総括

アルミニウムを電解質水溶液に浸漬してアノード酸化すると、アルミニウム上にアノード酸化皮膜が生成する。生成する酸化皮膜のナノ構造は、アノード酸化条件、すなわちアノード酸化に用いる電解質化学種、水溶液の温度や濃度、印加する電圧および電流密度に強く依存して変化する。従来のアルミニウムのアノード酸化は、硫酸やシュウ酸、クロム酸など数種類の酸性電解質を用いて耐食性皮膜であるポーラスアルミナを形成することがもっぱらであった。一方、それらとは異なる、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、ポーラスアルミナの成長挙動の深い理解や新しいナノ構造の形成など、アノード酸化に関する新しい展開が期待できる。

本論文においては、新規な電解質水溶液であるエチドロン酸水溶液、メタホウ酸ナトリウム水溶液および四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、生成する酸化皮膜のナノ構造や化学組成、成長挙動を詳細に評価した。また、これらのアノード酸化を新規なナノ構造体作製技術や耐食性不動態皮膜の形成法として応用することを試みた。

本論文は、8つの章から成っている。

第1章は序論であり、アルミニウムのアノード酸化により生成する酸化皮膜のナノ構造やその制御方法を概説し、アノード酸化研究に関する課題を提起するとともに、本研究の目的について述べた。

第2章においては、エチドロン酸水溶液を用いたアノード酸化によって比較的大きなセル構造をもつポーラスアルミナを形成することにより、特にアノード酸化初期のポーラスアルミナの成長挙動について深く理解することを試みた。アノード酸化ごく初期の直線的な電圧増大領域において、生成した酸化皮膜の最表面がすでに溶解し、微細孔が形成されることがわかった。この酸化皮膜は、電解質由来のアニオンを不純物として含む外層と、アニオンを含まない純アルミナの内層からなる2層構造をもつ。2層の界面は不均一なうねりを生じており、これは微細孔底部における酸化物の粘性流動の結果として生じたものと考えられた。アノード酸化時間が増大して電圧が最大値に到達するまでの間に細孔はより大きくなるとともに、細孔周囲を取り囲むように不純物アニオンが分布した。さらなるアノード酸化によってアノード酸化電圧の減少領域および定常領域に達すると、ポーラスアルミナは定常成長することがわかった。

第3章においては、アルミニウム試料を 0.03-3 M エチドロン酸水溶液 (273-333 K)

に浸漬して定電流アノード酸化を行った際に生成するポーラスアルミナの成長界面のナノ構造を定量的に評価し、ポーラスアルミナのナノ構造に及ぼすアノード酸化電圧の影響について議論した。エチドロン酸水溶液を用いてアルミニウムの定電流アノード酸化を行うと、数 V から 246 V の幅広い定常電圧のアノード酸化を行うことができた。このアノード酸化により生成した不規則配列ポーラスアルミナの平均、最大および最小セルサイズは、アノード酸化における定常電圧に強く依存しており、それぞれ定常電圧に比例定数 2.5、3.5 および 0.7 を乗じた値となることを明らかにした。セル密度もまた定常電圧に依存しており、セルが不規則に配列しているにも関わらず、セル密度の値は理想的なハニカム配列を持つポーラスアルミナのものとよく一致した。定電流アノード酸化において測定される最大電圧と定常電圧は直線関係にあり、その比例定数は 1.4 であることを見出した。

第4章においては、ナノスケールのディンプル構造を形成したアルミニウム試料に定電流アノード酸化を行うことにより、高い電流密度を印加しても焼けを生じずにアノード酸化できる高速定電流アノード酸化法の開発を試みた。電解研磨試料を 0.3 M エチドロン酸水溶液 (293 K) に浸漬して定電流アノード酸化を行うと、焼けを生じない最大電流密度は 20 Am^{-2} であった。一方、 5 Am^{-2} および 10 Am^{-2} の定電流アノード酸化により作製したディンプル形成試料を用いて同様に定電流アノード酸化を行うと、 20 Am^{-2} 以上の高い電流密度を印加しても焼けを抑制できた。ディンプル形成試料のアノード酸化において、焼けを生じることなく印加できる最大の電流密度は、電解研磨試料を用いた場合と比べて 2 倍 (40 Am^{-2}) および 5 倍 (100 Am^{-2}) 高くなることを見出し、2 段階の定電流アノード酸化を行うことによってアルミニウムを高速アノード酸化できる技術を開発した。また、アノード酸化に供するアルミニウム試料表面のディンプルが深いほど、定電流アノード酸化における電圧増大が抑制され、焼けを防止できることを明らかにした。

第5章においては、アルミニウム試料を 0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 (278-318 K) に浸漬して定電圧アノード酸化を行った際、生成する酸化皮膜およびその成長界面のナノ構造に及ぼす水溶液温度および印加電圧の影響を明らかにすることを試みた。低い電圧である 0.1 V を印加してアノード酸化すると、ポロシティ 0.93 の極めて多孔質な酸化皮膜を形成できた。電圧を 50 V に増大すると、細孔内壁に棘状構造をもつポーラス層と、半球状のバリエー層からなるポーラスアルミナが生成した。さらに電圧を増大して 100 V 以上にすると、細い細孔をもつポーラス層と、厚く平滑な

バリヤー層をもつポーラスアルミナが生成した。100 V および 200 V のアノード酸化によって生成するポーラスアルミナの成長界面の平滑性（表面粗さ：0.4-0.6 nm）は、電解研磨表面（表面粗さ：1.0 nm）よりも高かった。このように、アノード酸化条件の制御により、従来とは異なるナノ形状をもつポーラスアルミナが形成できることを明らかにした。

第6章においては、アルミニウム試料を0.5 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液(335-361 K)に浸漬して定電圧アノード酸化を行うことにより、高規則ポーラスアルミナの作製を試みた。水溶液温度を355 K とすると、アノード酸化電圧 90-190 V の幅広い電圧領域においてポーラスアルミナは自己規則化し、細孔間距離 260-590 nm の高規則ポーラスアルミナを形成できることを見出した。このポーラスアルミナのセルサイズおよび細孔間距離は、印加した電圧に比例定数 3.0 nmV^{-1} を乗じた値となり、従来の酸性電解質を用いたアノード酸化によって生成するポーラスアルミナと比べて 1.2 倍大きな値であった。生成したポーラスアルミナの細孔内壁には、数十 nm 周期の棘状構造が生成したが、リン酸水溶液を用いた化学溶解によって棘状構造は消失し、平滑な表面をもつ細孔を得られることがわかった。このような高規則ポーラスアルミナ作製法は、従来では困難な、複雑な三次元立体形状を持つアルミニウム試料に対しても適用できることを明らかにした。

第7章においては、硫酸、シュウ酸、リン酸、エチドロン酸、クロム酸および四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いた定電流アノード酸化により生成した6種類のポーラスアルミナをリン酸および水酸化ナトリウム水溶液に種々の時間浸漬した際、ポーラスアルミナの化学的な溶解挙動を交流インピーダンス測定およびナノ構造観察により明らかにし、酸性・塩基性水溶液において高い耐食性をもつポーラスアルミナの作製を試みた。ポーラスアルミナの耐酸性および耐塩基性の優劣は、バリヤー層内部に取り込まれる不純物アニオンの有無と、バリヤー層の厚さに大きな影響を受けることがわかった。硫酸、シュウ酸、リン酸およびエチドロン酸水溶液を用いたアノード酸化により生成したポーラスアルミナは、酸化皮膜中に不純物アニオンを取り込んでいるため、酸化皮膜の溶解は速やかに進行した。一方、クロム酸および四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて生成したポーラスアルミナは純アルミナからなるため、酸性および塩基性水溶液に浸漬した際の酸化皮膜溶解に長時間を要した。四ホウ酸ナトリウムを用いて定電流アノード酸化すると、他の電解質を用いた場合よりも高い電圧が誘起されることから、特に厚いバリヤー層をもつポーラスアルミナが形成された。上述の複合的な

理由により、四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化により生成したポーラスアルミナが、最も高い耐酸性および耐塩基性をもつことを明らかにした。

第8章は本章であり、本論文の内容を総括した。

上述のように、新規な電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化により、アルミニウム上に生成するポーラスアルミナの成長挙動やナノ構造を深く理解することが可能となった。また、従来のアノード酸化法では作製困難な細孔間距離をもつ高規則ポーラスアルミナや極めて高いポロシティをもつポーラスアルミナ、超平滑な界面を有するポーラスアルミナなど、革新的なナノ構造体をもつポーラスアルミナの作製に成功した。さらに、酸性および塩基性水溶液中において2倍以上の耐食性をもつポーラスアルミナ作製法を開発した。本研究により得られた知見は、各種ナノテクノロジーや高耐食性不動態皮膜として幅広い応用が期待できる。

研究業績目録

【原著論文（博士論文関係）】

- [1] Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, Shungo Natsui, Electrochemical and Morphological Characterization of Porous Alumina Formed by Galvanostatic Anodizing in Etidronic Acid, *Electrochimica Acta*, **320**, 134606 (2019)
- [2] Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, Initial Structural Changes of Porous Alumina Film via High-Resolution Microscopy Observations, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **9**, 044004 (2020)
- [3] Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, High-speed galvanostatic anodizing without oxide burning using a nanodimpled aluminum surface for nanoporous alumina fabrication, *Applied Surface Science*, **537**, 147852 (2021)
- [4] Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, Self-ordered nanospire porous alumina fabricated under a new regime by an anodizing process in alkaline media, *Scientific Reports*, **11**, 7240 (2021)
- [5] Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Fabrication of unique porous alumina films with extremely high porosity and an ultra-flat barrier layer by anodizing aluminum in sodium metaborate, *Electrochimica Acta*, **399**, 139440 (2021)
- [6] Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Chemical stability of porous anodic aluminum oxide in both acidic and alkaline solutions, (投稿中)

【原著論文（その他）】

- [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)
- [8] Tatsuya Kikuchi, Yusuke Suzuki, Mana Iwai, Ryosuke O. Suzuki, Anodizing Aluminum and Its Alloys in Etidronic Acid to Enhance Their Corrosion Resistance in a Sodium Chloride Solution, *Journal of The Electrochemical Society*, **167**, 121502 (2020)
- [9] Tatsuya Kikuchi, Fumiya Onoda, Mana Iwai, Ryosuke O. Suzuki, Influence of sub-10 nm anodic alumina nanowire morphology formed by two-step anodizing aluminum on water wettability and slipping behavior, *Applied Surface Science*, **546**, 149090 (2021)
- [10] Tatsuya Kikuchi, Motoki Yamashita, Mana Iwai, Ryosuke O. Suzuki, Self-Ordering of Porous Alumina Fabricated by Anodizing in Chromic Acid at High Temperature, *Journal of The Electrochemical Society*, **168**, 093501 (2021)
- [11] Tatsuya Kikuchi, Miu Sato, Mana Iwai, Daiki Nakajima, Junji Nunomura, Yoshiyuki Oya, Shungo Natsui, Formation of Bright White Plasma Electrolytic Oxidation Films with a Uniform Maze-Like Structure by Anodizing Aluminum in Ammonium Tetraborate Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, **169**, 043505 (2022)
- [12] Tatsuya Kikuchi, Junnosuke Yasuda, Mana Iwai, Slippery and Sticky Superoleophobicities on Hierarchical Aluminum Surfaces Fabricated by Electrochemical Etching and Anodizing Methods, *Journal of The Electrochemical Society*, **169**, 053509 (2022)
- [13] Kazuya Miyamoto, Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Rapid electrochemical separation of anodic

porous alumina films from aluminum surfaces using a highly safe sodium chloride–ethylene glycol solution, *Electrochimica Acta*, **427**, 140865 (2022)

- [14] Ayasa Terashima, Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Nanomorphological changes of anodic aluminum oxide fabricated by anodizing in various phosphate solutions over a wide pH range, *Applied Surface Science*, **605**, 154687 (2022)

【総説・解説論文】

- [1] 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、西長理、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)
- [2] 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)
- [3] 菊地竜也、岩井愛、アルミニウムの陽極酸化によるポーラスアルミナの作製と応用、*電気化学*、**89**、327-333 (2021)
- [4] 菊地竜也、岩井愛、陽極酸化によるアルミニウムの表面処理、*色材協会誌*、**95**、85-91 (2022)

【招待講演】

- [1] Tatsuya Kikuchi, Mana Iwai, Yusuke Suzuki, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Fabrication of Self-Ordered Porous alumina by Etidronic Acid Anodizing, AST2019 (3rd International Symposium on Anodizing Science and Technology), Awaji Island, Hyogo, 2019
- [2] Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Fabrication of self-ordered porous alumina by anodizing aluminum in alkaline sodium tetraborate solution, The 10th HU-SNU Joint Symposium on Materials Science and Engineering, online, 2021
- [3] 菊地竜也、岩井愛、新規な電解質を用いた陽極酸化によるポーラスアルミナのナノ構造制御、日本金属学会第 170 回講演大会、オンライン、2022 年

【学会発表（博士論文関連）】

- [1] 岩井愛、菊地竜也、夏井俊悟、鈴木亮輔、エチドロン酸を用いたアルミニウムの定電流アノード酸化ー高電圧ポーラスアルミナの作製とナノ構造ー、*表面技術協会第 139 回講演大会*、神奈川県横浜市、2019 年
- [2] 岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、エチドロン酸を用いたアルミニウムの定電流アノード酸化ー皮膜生成初期におけるナノ構造変化ー、*表面技術協会第 140 回講演大会*、福岡県福岡市、2019 年
- [3] 岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、アノード酸化最初期に生成したポーラス型アノード酸化皮膜のナノ構造、第 36 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会（ARS）富山コンファレンス、富山県富山市、2019 年
- [4] 岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、走査透過型電子顕微鏡によるアルマイトのナノ構造解析と成長挙動の解明、*軽金属学会第 137 回秋期大会*、東京都小金井市、2019 年
- [5] 岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、2 段階定電流アノード酸化によるポーラスアルミナの均一高速成長、*表面技術協会第 141 回講演大会*、東京都八王子市、2020 年
- [6] 岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、ディンプル形成アルミニウムを用いた高速アノード酸化、表面

技術協会第 142 回講演大会、オンライン、2020 年

- [7] 岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて生成したポーラスアルミナの自己規則化、ARS2020 研究発表会、オンライン、2020 年
- [8] Mana Iwai, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki, Shungo Natsui, Nanostructure of Anodic Porous Alumina Fabricated by Galvanostatic Anodizing in Etidronic Acid, 238th The electrochemical Society (ECS) Meeting, Pacific Rim Meeting on electrochemical and solid state science 2020 (PRiME2020), online, 2020
- [9] 岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、塩基性電解質によるポーラスアルミナ自己規則化領域の拡張と三次元複雑構造への展開、表面技術協会第 143 回講演大会、オンライン、2021 年
- [10] 岩井愛、菊地竜也、メタホウ酸ナトリウムを用いたアルミニウムのアノード酸化 —Keller-Hunter-Robinson モデルとは異なるポーラス皮膜の生成—、表面技術協会第 144 回講演大会、オンライン、2021 年
- [11] 岩井愛、鈴木亮輔、菊地竜也、塩基性四ホウ酸ナトリウムを用いた高純度アルマイトの作製と細孔構造の規則化、軽金属学会第 141 回秋期大会、オンライン、2021 年
- [12] 岩井愛、菊地竜也、酸性・塩基性水溶液中におけるポーラスアルミナ皮膜の耐食性、表面技術協会第 145 回講演大会、オンライン、2022 年
- [13] 岩井愛、菊地竜也、塩基性電解質を用いた陽極酸化によるポーラスアルミナのナノ構造と化学的特性の革新、電気化学会北海道支部50周年記念・記念若手発表会、北海道札幌市、2022 年
- [14] 岩井愛、菊地竜也、酸性・塩基性水溶液中において高い耐食性をもつアノード酸化アルミニウム材料の創製、軽金属学会第 143 回秋期大会、東京都目黒区、2022 年

【学会発表（その他）】

- [1] 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、北海道札幌市、2018 年
- [2] 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、日本金属学会第 163 回講演大会、宮城県仙台市、2018 年
- [3] 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 年電気化学会秋季大会、石川県金沢市、2018 年
- [4] 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、静岡県浜松市、2018 年
- [5] 佐藤美羽、岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、布村順司、大谷良行、四ホウ酸アンモニウムを用いたアルミニウムのアノード酸化、表面技術協会第 142 回講演大会、オンライン、2020 年
- [6] 小野田文哉、岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、アルミナナノファイバー被覆アルミニウム表面の超撥水性および滑着性、ARS2020 研究発表会、オンライン、2020 年
- [7] 菊地竜也、小野田文哉、岩井愛、鈴木亮輔、Sub-10nm アルミナナノファイバー被覆アルミニウム表面が発現する滑着性制御型超撥水、電気化学会第 88 回講演大会、オンライン、2021 年

- [8]佐藤美羽、岩井愛、菊地竜也、鈴木亮輔、中島大希、布村順司、大谷良行、夏井俊悟、四
 ホウ酸アンモニウム水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化における PEO 皮膜の成長挙動、
 表面技術協会第 143 回講演大会、オンライン、2021 年
- [9]宮本和哉、岩井愛、鈴木亮輔、菊地竜也、エチドロン酸水溶液におけるアルミニウムの交流アノー
 ド酸化、表面技術協会第 144 回講演大会、オンライン、2021 年
- [10]菊地竜也、山下元生、岩井愛、クロム酸アノード酸化により生成したポーラスアルミナの自己
 規則化、表面技術協会第 145 回講演大会、オンライン、2022 年
- [11]安田純之介、岩井愛、菊地竜也、六角形アルミニウムディンプルアレイのアノード酸化と超撥水・
 超撥油化、表面技術協会第 145 回講演大会、オンライン、2022 年
- [12]宮本和哉、岩井愛、菊地竜也、塩化ナトリウム / エチレングリコール溶液を用いたアノード酸化
 ポーラスアルミナの超短時間電解剥離、表面技術協会第 145 回講演大会、オンライン、2022
 年
- [13]寺島彩紗、岩井愛、菊地竜也、酸性から塩基性まで幅広い pH をもつリン酸塩水溶液を用い
 て作製した陽極酸化ポーラスアルミナのナノ構造解析、電気化学会北海道支部 50 周年記念・
 記念若手発表会、北海道札幌市、2022 年
- [14]岩井愛、菊地竜也、メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化によるアルミニウム表面の超平滑
 化、表面技術協会第 146 回講演大会、埼玉県深谷市、2022 年
- [15]宮本和哉、岩井愛、菊地竜也、非水系溶液を用いたポーラスアルミナの超高速電解剥離、
 2022 年電気化学秋季大会、神奈川県横浜市、2022 年
- [16]寺島彩紗、岩井愛、菊地竜也、種々のリン酸塩電解質を用いたアルミニウム陽極酸化皮膜の
 ナノ構造制御、2022 年電気化学秋季大会、神奈川県横浜市、2022 年
- [17]菊地竜也、宮本和哉、岩井愛、塩化ナトリウム / エチレングリコール溶液を用いたポーラスア
 ルミナの高速電解剥離、第37回アノード酸化皮膜の機能化部会（ARS）三河コンファレンス、
 愛知県蒲郡市、2022 年
- [18]寺島彩紗、岩井愛、菊地竜也、塩基性二リン酸ナトリウム水溶液を用いたアルミニウム陽極酸
 化皮膜のナノ構造解析、第37回アノード酸化皮膜の機能化部会（ARS）三河コンファレンス、
 愛知県蒲郡市、2022 年

【受賞】

- [1]日本金属学会 2018 年秋期 (第 163 回) 講演大会 第 31 回優秀ポスター賞、2018 年 9 月
- [2]表面技術協会 ARS 第 35 回浜名湖コンファレンス 優秀ポスター賞、2018 年 10 月
- [3]表面技術協会第 8 回学生優秀講演賞、2020 年 3 月
- [4]表面技術協会第 27 回学術奨励講演賞、2021 年 3 月
- [5]電気化学会北海道支部 50 周年記念事業・第 27 回若手研究者交流会ライラックポスター賞、
 2022 年 6 月
- [6]表面技術協会第 24 回優秀講演賞、2023 年 3 月

【研究費の採択】

- [1]公益財団法人軽金属奨学会特別奨学生研究費、600 万円、2019 年 4 月 - 2023 年 3 月
- [2]科学研究費補助金特別研究員奨励費、90 万円、2022 年 4 月 - 2023 年 3 月

謝辞

本論文の執筆にあたり、学部4年生から博士後期課程3年生まで、終始温かくご指導頂いた北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 菊地竜也准教授に心より感謝申し上げます。私は、大学入学当初に先生と出会ったことをきっかけに材料科学の研究者を志しました。今日の私があるのは、ひとえに先生からのご指導の賜物です。

本論文に対してご助言およびご指導を賜りました、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 渡辺精一教授、北海道大学大学院工学研究院 応用化学部門 幅崎浩樹教授および北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 上田幹人教授に厚く御礼申し上げます。

研究室でのディスカッションにおいて、貴重なご意見を頂戴いたしました北海道大学 鈴木亮輔名誉教授、東北大学 多元物質科学研究所 夏井俊悟准教授に深く感謝申し上げます。

分析装置の使用に関して、数多くの有益な御助言を賜りました北海道大学大学院工学研究院共同利用施設 ナノ・マイクロマテリアル分析研究室 遠堂敬史博士（現北海道大学創成研究機構 特任助教）をはじめとする技術職員の方々、北海道大学大学院工学研究院附属 複合量子ビーム超高压顕微解析研究室 大多亮技術専門職員、北海道大学大学院工学研究院 工学系技術センター技術部 木村悟技術専門職員に御礼申し上げます。

修士課程2年生から博士後期課程3年生までの長きにわたり、研究費および学費の支援を頂きました公益財団法人 軽金属奨学会に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、多くのご助言と励ましの言葉をくださった当研究室の諸先輩方、同輩、後輩の皆さんに御礼申し上げます。

最後に、本研究を遂行するための機会を与えてくださった両親に深く感謝いたします。