

# 交直ハイブリッド電解法により構造制御したポーラスアルミナを テンプレートとしたニッケルナノピラーの作製

服部 貴則<sup>a</sup>, 有山 雄介<sup>a</sup>, 藤野 隆由<sup>a,\*</sup>, 伊藤 征司郎<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 近畿大学 理工学部 (〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

## Preparation of Nickel Nanopillars Using Structure-Controlled Porous Anodized Aluminum by Hybrid Electrolysis of AC and DC

Takanori HATTORI<sup>a</sup>, Yusuke ARIYAMA<sup>a</sup>, Takayoshi FUJINO<sup>a,\*</sup> and Seishiro ITO<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Science and Engineering, Kinki University (3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577-8502)

Aluminum was anodized in an oxalic acid bath using AC and DC hybrid electrolysis at a frequency of 0.1-1000 Hz and with DC galvanostatic electrolysis. Palladium was electrodeposited as a catalyst into pores of the anodized films using AC potentiostatic electrolysis. Electroplating was prepared continuously on anodized films of aluminum. Then the anodized film was dissolved in 5 mol dm<sup>-3</sup> NaOH aqueous solution at room temperature to obtain nickel nanopillar aggregate (about 50-90 nm diameter).

Results of SEM evaluation showed that the pore diameter and number (structure) of anodized films were governed by the impressed frequency. The frequency and the pore diameter showed an inverse relation. In addition, nickel nanopillars were prepared from an anodized film template. Results show that the pillar diameter accorded with the pore diameter of the anodized film.

**Keywords** : Nanopillars, Porous Aluminum, Anodized Films

## 1. 緒 言

近年、ナノチューブ、ナノワイヤおよびナノピラーなどのナノ構造物が持つ特有の現象を利用し、光デバイスやセンサ、光学レンズ、電極などへの応用研究が盛んに行われている<sup>1)~10)</sup>。また、現在のナノ構造物の作製方法としては、光や電子線によりパターンニングを行うリソグラフィ法やゾルゲル法、化学蒸着など<sup>10)~12)</sup>が挙げられるが非常に高コストであり、比較的ピラー径も大きくサブミクロンオーダーという問題点がある。そのため、これらに代わる低コストかつ形状や構造の制御が容易な作製方法の開発が求められている。

一方、アルミニウムをアノード酸化することによって得られる酸化皮膜は、多孔質層を有し<sup>13)</sup>、その孔径や膜厚は、電解条件や浴組成などに依存する。この多孔質皮膜は、耐久性や耐食性の向上、電解着色や染色による装飾性の向上、強磁性体の電析<sup>14)</sup>や光触媒材<sup>15)</sup>による機能性の付加、ナノチューブやナノワイヤのテンプレートなどに幅広く利用されており、その特性は孔径や孔数といった皮膜の構造により変化すると予想される。そこで、本研究では、交直重畳法とパルス電解法を複合させた新規な電解法である、交直ハイブリッド電解法<sup>16)</sup>によりアルミニウムアノード酸化膜の表面構造を制御し、さらに、それらをテンプレートとした金属ナノピラー集合体の作製と細孔径構造制御を目的とした。

## 2. 実験方法

### 2. 1 アルミニウムアノード酸化膜の作製

組成比 1:4 の過塩素酸とエタノール混合溶液中で電解研磨した純アルミニウム板(純度 99.99%, 30 × 70 × 0.4 mm)を、0.5 mol dm<sup>-3</sup> シュウ酸浴中において、定電流電解または交直ハイブリッド電解を 5 分間行い、アノード酸化膜を作製した。なお、定電流電解における電解条件を電流密度 1.0 A dm<sup>-2</sup>、交直ハイブリッド電解における電解条件は基底電流密度 1.0 A dm<sup>-2</sup>、振幅 1.0 A dm<sup>-2</sup>、周波数 0.1 ~ 1000 Hz、電流波形を矩形波とした。また、電解時の電圧挙動については、オシロスコープ(岩崎計測(株)製, DS-5102)を用いて測定した。

### 2. 2 孔径拡大処理

アノード酸化膜は次のように孔径拡大処理を行った。この操作は、長時間の浸漬による皮膜構造の破壊を防ぐため、まず、0.1 mol dm<sup>-3</sup> クロム酸を含む 1.0 mol dm<sup>-3</sup> リン酸混合溶液中で 10 分間浸漬させた。その後、溶解したセル壁を整形するため、再度 1.0 mol dm<sup>-3</sup> シュウ酸浴中において、電流密度 1.0 A dm<sup>-2</sup> で 1 分間の定電流アノード酸化を行い、これらを 5 回ずつ繰り返すことで孔径拡大処理とした。

### 2. 3 ニッケルナノピラー集合体の作製

#### 2. 3. 1 パラジウム電析

得られたアノード酸化膜に対し、塩酸で pH を 0.5 に調整した塩化パラジウム浴中において、対極に白金板を用い、定電圧 7 V で 2 分間の交流電解を行った。

\* E-mail : taka-f@apch.kindai.ac.jp

2. 3. 2 ニッケル電解めっき

アノード酸化膜に対し、 $0.9 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸ニッケル、 $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  塩化ニッケルおよび  $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  ほう酸の混合浴中において、対極にニッケル板を用い、定電圧 3V で 30 分間の電解ニッケルめっきを行った。

2. 3. 3 ニッケルナノピラーの剥離

アノード酸化膜上に作製しためっき皮膜を、 $5 \text{ mol dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、アノード酸化膜を溶解させ、ニッケルナノピラー集合体を得た。

2. 3. 4 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

テンプレートとなるアノード酸化膜および得られたニッケルナノピラー集合体の SEM (日立製作所製, S-4800) 観察を行った。なお、アノード酸化膜に対しては、オスミウムコーター(株真空デバイス製, HPC-30)を用い、オスミウムを約 5 nm 試料表面に蒸着した。

2. 3. 5 紫外-可視拡散反射スペクトル(UV/vis)測定

ニッケルナノピラー集合体およびニッケル板の紫外-可視拡散反射スペクトルを分光光度計(日立製作所製 U-3900H)によって測定した。測定範囲は、200 ~ 800 nm とした。

2. 3. 6 サイクリックボルタンメトリー(CV)測定

ニッケルナノピラー集合体の電極特性を、CV により評価した。ニッケルナノピラー集合体をセルに固定したものを作用極(WE)とし、対極に白金板(CE)、参照電極(RE)にカロメル電極(S.C.E)を用いた。これらの 3 電極を  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の混合溶液に挿入し、電気化学測定装置(SOLARTRON 製 1280ZT)を用いて測定した。測定条件は、測定範囲を  $-300 \text{ mV} \sim +1000 \text{ mV}$ 、掃引速度を  $50 \sim 300 \text{ mV s}^{-1}$ 、掃引回数を 10 回とした。測定時の回路図を図 1 に示した。

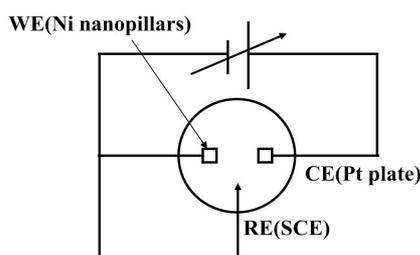


Fig. 1 Circuit diagram for cyclic voltammetry analysis.

3. 結果および考察

3. 1 アノード酸化膜の作製

3. 1. 1 交直ハイブリッド電解時における電圧の挙動

交直ハイブリッド電解時における電圧挙動をオシロスコープにより測定した結果を図 2 に示した。a) は周波数 0.1 Hz, b) は 1000 Hz のときの電圧挙動である。その結果、高周波数になるにしたがい、平均電圧が減少し、1000 Hz のとき、電流および電圧の波形が崩れていることが確認された。これは、水溶液中のカチオンやアニオンのイオン電導が周波数に追従できないためと考えられる。周波数を印加して交直ハイブリッドアノード酸化を行うとき、得られる皮膜の容量キャパシタンス( $X_c$ )は次式(1)と(2)より求められる<sup>17)</sup>。

$$X_c = \frac{1}{2\pi fC} \dots\dots\dots (1)$$

$$V = X_c I \dots\dots\dots (2)$$

f は周波数、C は電気容量である。式(1)より、周波数が大きくなるにしたがって皮膜の  $X_c$  が小さくなることがわかる。また、 $X_c$  はオームの法則にしたがい式(2)で求めることができる。同じ電流密度でアノード酸化する場合、 $X_c$  の低下は、

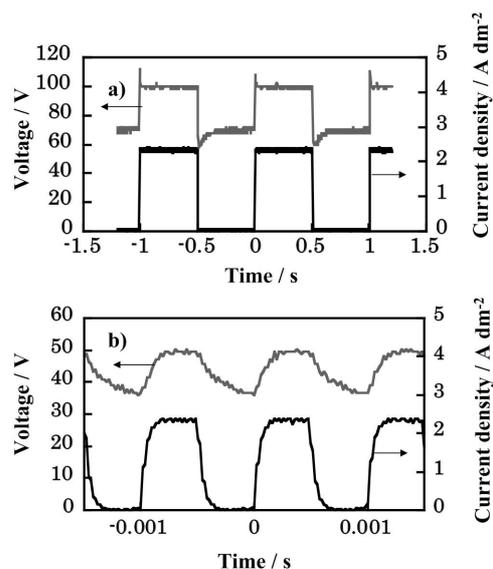


Fig. 2 Waveforms of current density and voltage in hybrid electrolysis of AC and DC under square wave; a) 0.1 Hz-hybrid electrolysis of AC and DC; b) 1000 Hz-hybrid electrolysis of AC and DC.

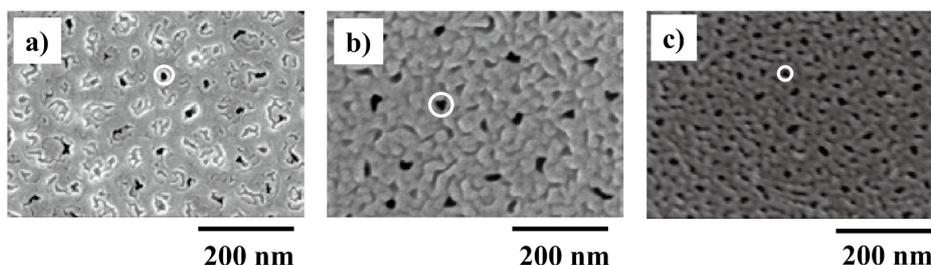


Fig. 3 SEM images of anodized film of aluminum; a) DC galvanostatic electrolysis; b) 0.1 Hz-hybrid electrolysis of AC and DC; c) 1000 Hz-hybrid electrolysis of AC and DC.

すなわち電圧の低下を意味し、オシロスコープによる観測結果と一致する。平均電圧を比較すると、0.1 Hz のとき約 85 V であったが、1000 Hz では約 42 V となり、その差は 43 V となった。

### 3. 1. 2 SEM 観察結果

周波数別に作製したアノード酸化膜の SEM 観察結果を図 3 に示した。a) は直流定電流電解、b) は 0.1 Hz、c) は 1000 Hz の皮膜 SEM 写真である。周波数を変化させることにより、孔径や孔密度が顕著に変化していることが認められた。また、セル間に溝が認められた。これは、電解初期に形成されたものであり、セル同士の境界であると考えられる。さらに、1000 Hz で得られた皮膜においては、孔同士が結合している部分も認められた。これは、図 2 に示したように、浴電圧が低いため、セル壁が薄くなることによると考えられる。次に、周波数と孔径および周波数と孔数の関係を図 4 および図 5 に示した。図 4-a) は孔径拡大処理後、b) は孔径拡大処理前の孔径変化をプロットしたものである。また、図中の破線は、直流定電流電解から得られた皮膜の孔径を示している。孔の形状が均一ではないことを考慮して、図 3 で示した白円に囲まれた細孔の短径および長径を 5 点ずつ測定し、

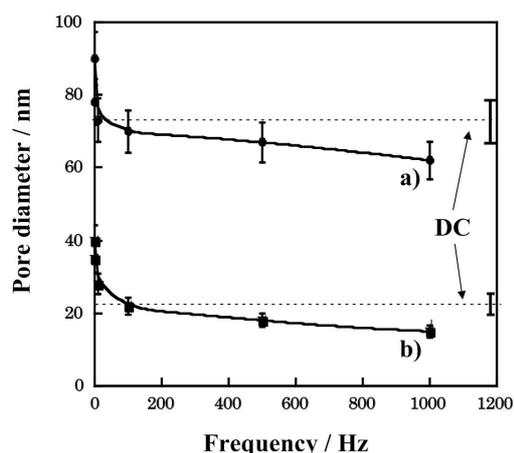


Fig. 4 Plots for pore diameter and number of pore vs. impressed frequency in anodization; a) with pore expansion; b) without pore expansion.

最大値と最小値を除き、平均値を孔径とした。さらに、孔径のばらつきを求め、図 4 中に示した。なお、前述のセル間の溝や結合した孔は含まないものとした。印加する周波数によってアノード酸化膜の孔径や孔数が変化しているのがわかる。これは、周波数によって電解中の電圧が上下し、それにしただがって孔壁厚さが増加すると考えられる。上式(1)および(2)から高周波印加時は電圧が低下し、低周波印加時は電圧が上昇する。いずれの結果も反比例の関係にあるので、低周波になるにしたがってアノード酸化膜の孔径が大きくなったと考えられる。また、孔数も同様に、電圧と反比例の関係にあるので、周波数の上昇とともに増加したと考えられる。また、孔径拡大処理を施すことによって、アノード酸化膜の孔径が約 50 nm 大きくなるのが確認でき、高周波数になるほど孔径が小さくなっていくことがわかった。

### 3. 2 ニッケルナノピラー集合体の作製

図 6 にニッケルナノピラー集合体の作製における概略図を示した。アノード酸化膜をりん酸-クロム酸混合溶液に浸漬し、図 6 に示した破線部分までセルを溶解することで、孔径が拡大したアノード酸化膜が得られた(a)。次に、得られた皮膜に対し、ニッケルめっきを行い、アノード酸化膜を水酸

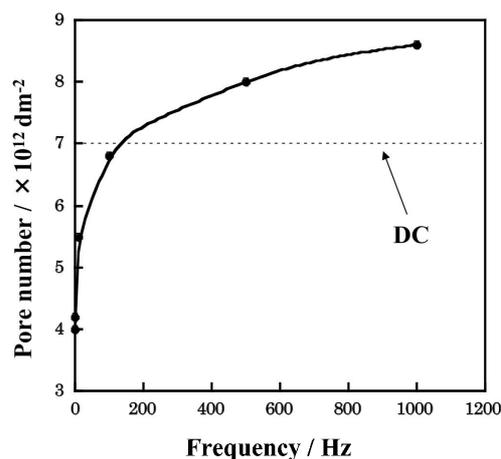


Fig. 5 Plots for number of pore vs. impressed frequency in anodization.

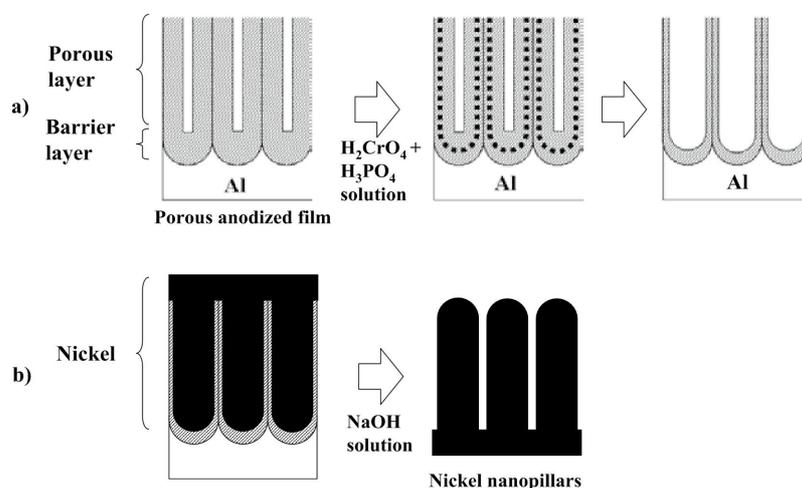


Fig. 6 Scheme for a) pore-widening and b) preparation of nickel nanopillars.

化ナトリウム水溶液で溶解することによって、ニッケルナノピラー集合体が得られた(b)。電析したニッケルは、アノード酸化膜の細孔中に充填されるため、ナノピラー長さは、アノード酸化膜の膜厚に依存すると考えられる。また、アノード酸化皮膜は表面に近いほど優先的に溶解するため、得られるナノピラーの形状は真っ直ぐな円柱ではなく、円錐に近いものになると考えられる。しかしながら、ナノピラーのアスペクト比が大きい場合、破断あるいは凝集などが起こることが考えられるが、ピラー径を100~200 nm以上に拡大することによって抑制できると予想される。

得られたニッケルナノピラー集合体のSEM写真を図7に示した。a)は直流定電流電解、b)は0.1 Hz、c)は1000 Hzのアノード酸化皮膜をテンプレートとしたナノピラーのSEM写真である。なお、ピラー長は約1  $\mu\text{m}$ であった。これらの結果より、各ナノピラー集合体1  $\text{cm}^2$ 当たりの表面積は1000 Hz: 約114  $\text{cm}^2$ , 0.1 Hz: 約91  $\text{cm}^2$ , 直流定電流電解: 約99  $\text{cm}^2$ となることがわかった。また、ピラー面に針状の物質が認められたが、これはアノード酸化膜が完全に溶解できていないためか、あるいは洗浄が不十分であったものと考えられる。さらに、図8に周波数とピラー径の関係を示した。なお、図中の破線は、直流定電流電解皮膜から得られたナノピラーの直径を示している。また、孔径のばらつきを求め、図8中に示した。交直ハイブリッド電解法により、周波数(<100 Hz)の時に得られた皮膜を基板とした時のピラー径は、

定電流電解で作製したものよりも大きくなり、100 Hz以上の周波数で得られたピラー径は小さくなることがわかった。この傾向は、図4に示したアノード酸化皮膜の孔径に対する周波数依存性と良く一致しているといえる。

### 3. 3 UV/vis スペクトル測定結果

ニッケルナノピラー集合体のUV/vis スペクトル測定結果を図9に示した。a)はニッケル平板、b)はニッケルナノピラーを用いることにより得られたUV/vis スペクトルである。ニッケルナノピラーは、ニッケル平板とは違い電解着色皮膜のような黒色であり、UV/vis スペクトル測定においても全波長領域で光を吸収および散乱していることが確認できた。これは、ナノピラー面のRayleigh 散乱によるものであり、表面がアノード酸化膜の構造に基づくナノ構造を有するために、紫外および可視領域の光を吸収・散乱するためと考えられる。

### 3. 4 CV 測定結果

図10に、掃引速度を50~300  $\text{mV s}^{-1}$ まで変化させたサイクリックボルタモグラムを示した。a)はニッケル平板、b)は1000 Hzで得られたナノピラーを作用極として得られたCV測定結果である。さらに、図11に掃引速度を100  $\text{mV s}^{-1}$ に固定したサイクリックボルタモグラムを示した。a)は1000 Hz、b)は直流定電流電解、c)は0.1 Hzで得られたナノピラー、d)はニッケル平板を作用極として得られたCV測定結果である。ナノピラーを電極とした時のピーク電流は、ニッケル平板に比べて約80倍と高い値を示した。しかし、SEM

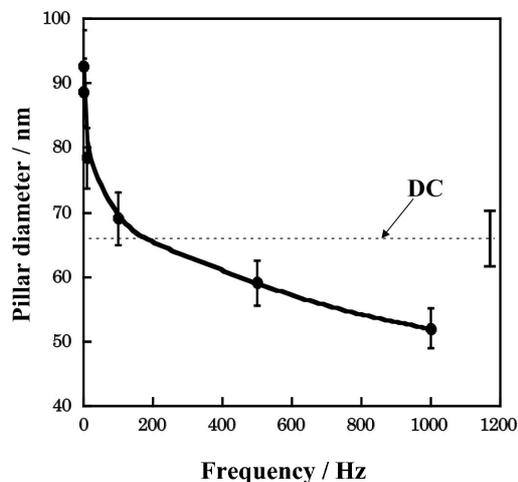


Fig. 8 Plots for pillar diameter vs. impressed frequency in anodization.

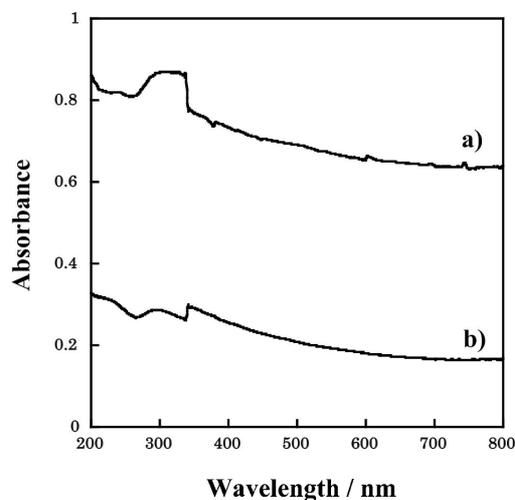


Fig. 9 UV/vis spectrum of a) nickel nanopillars; b) flat nickel plate.

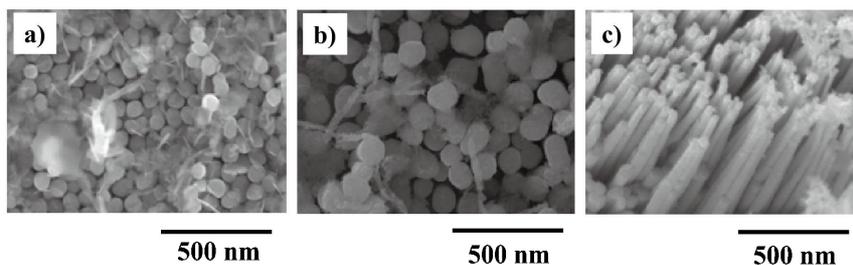


Fig. 7 SEM images of nickel nanopillars; a) DC galvanostatic electrolysis; b) 0.1 Hz-hybrid electrolysis of AC and DC; c) 1000 Hz-hybrid electrolysis of AC and DC.

観察結果より算出した表面積は、1000 Hz の皮膜から得られたナノピラーでニッケル平板の約 114 倍であり、表面積に対して低い電流値を示した。これは、ナノピラーが円錐状であるため、基質である  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$  および  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$  が根元まで入り込み難いことが考えられる。また、高周波になるにしたがい、ピーク電流値が高くなる傾向が認められた。ピーク電流値は次の Randles-Sevcik 式 (3) によって表され<sup>18)</sup>,

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

$i_p$ : ピーク電流, A: 電極面積, D: 拡散係数,  
C: 濃度, v: 掃引速度

掃引速度の平方根に対してプロットしたときの傾きから拡散係数 D が求められる。その結果を図 12 に示した。得られたニッケルナノピラー集合体 a) 1000 Hz, b) 直流定電流電解, c) 0.1 Hz を用いたグラフの傾きは、平板 d) を用いたグラフの傾きと比較すると、明らかに大きくなっており、拡散係数の増大が認められた。これは、ナノピラー構造を有することによって、表面積とともに反応場が著しく増大したためと考えられる。

4. 結 言

①アノード酸化時に周波数を印加することで、孔径や孔数といった幾何学的構造が制御できることがわかった。また、周波数が高くなるほど電解電圧が小さくなり、それによらない孔径は小さく、孔数は増加することがわかった。

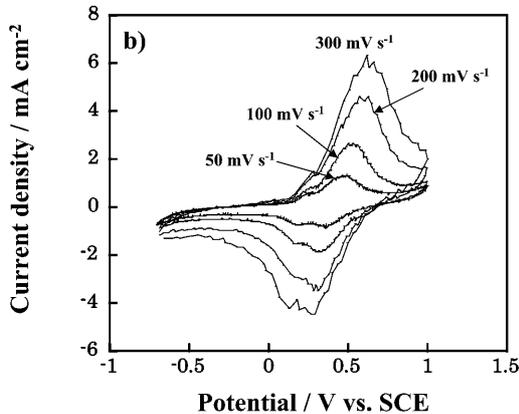
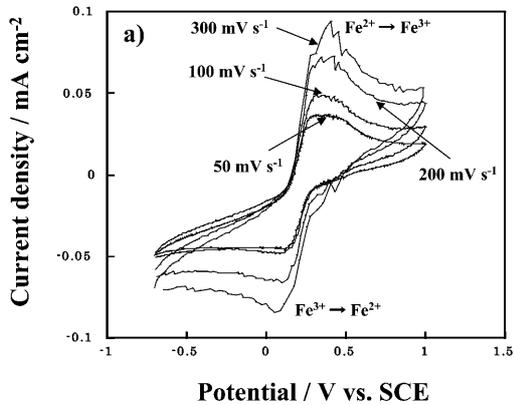


Fig. 10 Cyclic voltammogram of a) flat nickel electrode; b) 1000 Hz-nickel nanopillars in an electrolyte containing 5 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  and 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

②アルミニウムアノード酸化膜をテンプレートとしてニッケルナノピラー集合体が簡便に得られ、50 ~ 90 nm までのピラー径制御に成功した。

③周波数を変化させたアノード酸化膜をテンプレートとすることでナノピラーの表面構造が変化し、それによってもって電極特性が変化することがわかった。具体的には、高周波数であるほど高いピーク電流値が得られるなど効果的なレスポンスを得ることができた。

以上の結果より、孔径を変化させたアルミニウムアノード酸化膜をテンプレートとすることによって、ナノピラー径や単位面積当たりの孔数を制御することが可能となった。すなわち、アルミニウムアノード酸化膜をテンプレートとした、ナノ構造物の作製制御や、センサ・電極の高性能化などへの応用が期待される。

(Received November 30, 2009 ; Accepted April 12, 2010)

文 献

1) 小柳光正 ; 次世代半導体メモリーの最新技術, p. 297 (株シーエムシー出版, 2009).

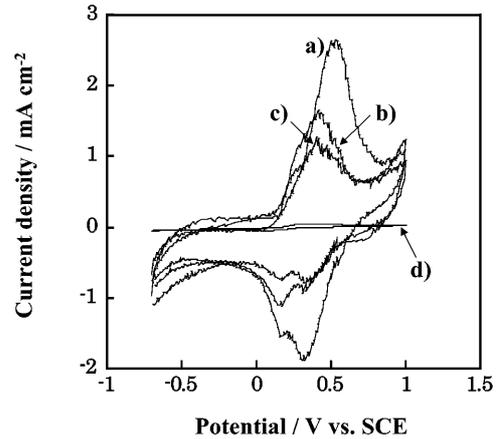


Fig. 11 Cyclic voltammogram under scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$  of nickel nanopillars with different frequency; a) 1000 Hz; b) DC; c) 0.1 Hz; d) flat nickel electrode.

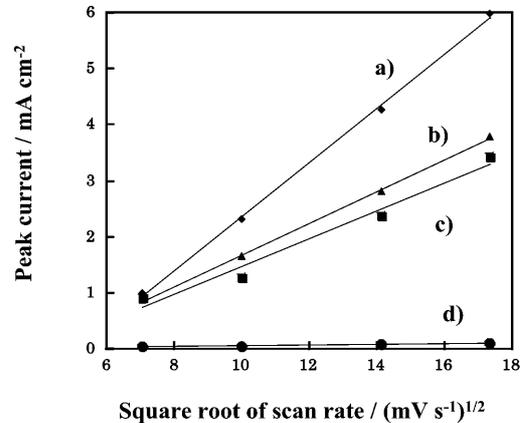


Fig. 12 Variation of the peak current with the square root of scan rate  $(\text{mV/s})^{1/2}$  in nickel nanopillars and flat nickel electrode; a) 1000 Hz; b) DC; c) 0.1 Hz; d) flat nickel electrode.

- 2) K. Sayama ; *AIST today*, **8**, 10 (2008).
- 3) Z. Wang, Y. Su, H. Li ; *Appl. Phys. A*, **74**, 563 (2002).
- 4) M. Gao, L. Dai, G. Wallace ; *Electroanalysis*, **15**, 13 (2003).
- 5) J. Wang, M. Mustafa ; *Analyst*, **75**, 2075 (2003).
- 6) J. Wang, M. Mustafa ; *Analyst*, **129**, 1 (2004).
- 7) M. Yemini, M. Reches, J. Rishpon ; *Nano Lett.*, **5**, 183 (2003).
- 8) S. Bharathi, M. Nogami ; *Analyst*, **126**, 1919 (2001).
- 9) 本間 格; 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発計画発表会講演要旨集, p. 43 (NEDO, 2008).
- 10) K. Kurihara, T. Nakano, J. Tominaga, Y. Saito, H. Kato ; *Plastics Science*, **5**, 70 (2008).
- 11) J. W. Park ; *Nanotechnology*, **17**, 2631 (2006).
- 12) K. Lau, J. Bico, K. Teo ; *Nano Lett.*, **3**, 1701 (2003).
- 13) 吉村長蔵 ; アルミニウムの化学と表面処理, p. 17 (欧文企画出版社, 1985).
- 14) 川合 慧 ; Alの機能的アノード処理, p. 77 (横出版, 2005).
- 15) 安保重一 ; 高機能な酸化チタン光触媒, p. 97 (NTS, 2004).
- 16) 藤野隆由 ; 特開2007-204831 (2007).
- 17) 藤島 昭, 相沢益男, 井上 徹 ; 電気化学測定法, p. 209 (技報堂出版社, 1988).
- 18) 春山志郎 ; 表面技術者のための電気化学, p. 282 (丸善株, 2007).

