

論文内容の要旨

氏名	はつ どり たかのり 服 部 貴 則
学位の種類	博 士 (工学)
学位記番号	工 第 1 8 7 号
学位授与の日付	平 成 2 3 年 3 月 2 2 日
学位授与の要件	学位規程第4条第1項該当
学位論文題目	交直ハイブリッド電解法によるアルミニウムアノード酸化皮膜の細孔制御と機能化
論文審査委員 (主査)	教授 伊 藤 征 司 郎
(副主査)	教授 多 田 弘 明
(副主査)	准教授 岩 崎 光 伸

本論文は、“交直ハイブリッド電解法”を用いたアノード酸化による皮膜の細孔制御とアルミニウムアノード酸化皮膜の用途開発を目的とし、三章に分けてまとめたものである。

第一章では、交直ハイブリッド電解法によるアルミニウムのアノード酸化を行い、皮膜の細孔制御に成功した。オシロスコープを用いて電圧の変化を追跡したところ、電圧が周波数に依存しており、高周波電解時ほど電圧が低下することを明らかにしている。これは、電圧・電流と周波数の関係 $E=I/2\pi fC$ から、電圧が周波数に反比例することを示唆している。皮膜表面をSEM観察した結果、周波数によってセル径や孔数を制御できることを見出している。硫酸浴で得られた皮膜においては、周波数1 Hzではセル径が約 51 ± 4 nmであったのに対し、1000 Hzでは 34 ± 2 nmとなっている。すなわち、高周波数であるほどセル径が小さくなることを明らかにしている。セル径は電圧の増大に伴って大きくなるため、周波数が高くなるにしたがい小さくなると推測している。また、孔数は1 Hzでは 5.5×10^{10} 個 cm^{-2} 、1000 Hzでは 8.0×10^{10} 個 cm^{-2} と高周波数であるほど増大することを明らかにしている。さらに、高周波数を付与してアノード酸化することにより、生成する発熱量を抑制できるため、より皮膜生成効率が促進されることを明らかにしている(図1)。

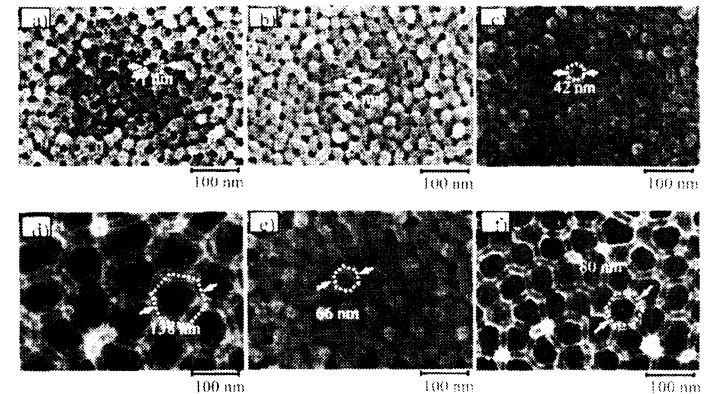


図1 Alアノード酸化皮膜の表面SEM像
a)硫酸浴1 Hz, b)硫酸浴1000 Hz, c)硫酸浴直流
d)しゅう酸浴1 Hz, e)しゅう酸浴1000 Hz, f)しゅう酸浴直流

第二章では、第一章の手法で作製したアノード酸化皮膜を応用することで、皮膜の機能化を試み、二節に分けてまとめている。第一節では、アルミニウム板に対し、交直ハイブリッド電解法によりアノード酸化皮膜を形成した後、 $\text{TiOSO}_4\cdot(\text{COOH})_2$ の電解液中で交流定電圧電解を行うことで、加水分解反応により細孔内部にチタン水酸化物を電析している。得られた皮膜は白色の皮膜を呈しており、UV/vis吸収スペクトルを測定すると、波長345 nm付近からアルミニウムアノード酸化皮膜には見られない吸収スペクトルを確

認している。これはチタン水酸化物の電析によるものであると推察しているが、市販の酸化チタンと比較すると40 nm程度ブルーシフトしていることを明らかにしている。酸化チタン等の半導体は、粒径が数nm以下になると量子サイズ効果に基づき吸収スペクトルのブルーシフトを発現することが知られている。そこで、断面をTEM観察したところ、細孔中に粒径3 nm以下の微粒子が高分散状態で孔内部全域に存在していることを確認している。また、皮膜を723 Kで熱処理し、光触媒評価試験を行った結果、光触媒特性を明らかにしているが、加熱により皮膜表面にクラックを確認している。さらに、交直ハイブリッド電解により構造制御した皮膜について光触媒活性を検討した結果、1000 Hzで得られた皮膜が最も高い活性を示すことを明らかにしている。これは、高周波数の電解で得られた皮膜ほど酸化チタンの電析量が増加するとともに、孔数が増大したこと等も理由として挙げている(図2)。

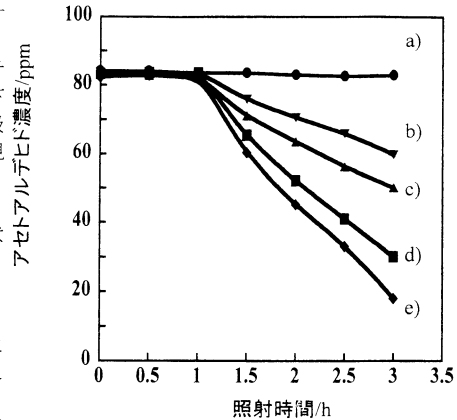


図2 紫外光照射下における光触媒活性評価
a)ブランク, b)ゾルゲルTiO₂
c)1 Hz, d)直流, e)1000 Hz

第二節では、アルミニウムアノード酸化皮膜中に鉄単独および鉄-チタンの混合浴中において金属水酸化物を同時電析させている。アルミニウム板に対し、交直ハイブリッド電解法でアノード酸化皮膜を形成し、Fe₂(SO₄)₃-(COOH)₂水溶液およびFe₂(SO₄)₃-TiOSO₄-(COOH)₂水溶液中で交流定電圧電解を行っている。その結果、鉄単独浴中では黄銅色、鉄-チタン混合浴中では淡黄色の皮膜が得られ、UV/visスペクトルを測定したところ、鉄水酸化物を電析させた皮膜は、600 nm付近からの立ち上がりが確認している。また、チタンを含有することで、短波長側にシフトし、420 nm~470 nmからの立ち上がりを示すことを明らかにしている。鉄-チタンの混合浴中で得られた皮膜は、熱処理をすることで可視光下での光触媒活性を示すことを明らかにしている。中でも、特にFe/Tiのモル比が1:1の二次電解浴で作製した皮膜が最も高い光触媒活性を示し、浴中のFe/Ti比をそれ以上にすると、光触媒活性が低下する結果を見出している。この原因として、Fe比が高い浴中で電解すると、鉄水酸化物の電析が優先され、チタン量が減少することを示唆している(図3)。

第三章では、第一章の手法で作製したアルミニウムアノード酸化皮膜のポーラス構造を利用し、金属ナノピラー集合作製のテンプレートとしての応用を試みている。交直ハイブリッド電解法により表面構造を制御したアルミニウムアノード酸化皮膜を

形成し、ポアワイドニング処理を行った後、それを基板としてニッケルめっきを行っている。次に、アルミニウムアノード酸化皮膜を水酸化ナトリウム水溶液中で溶解し、ニッケルナノピラー集合体を得ている。このナノピラー集合体をSEM観察したところ、アノード酸化時の周波数によって構造が変化することを明らかにし、ピラー径は0.1Hzでは95±7nm1000 Hzでは50±4 nmとなっている。また、ナノピラーを電極としてサイクリックボルタメトリー測定を行った結果、1000 Hzで作製した皮膜をテンプレートとして得られたナノピラーは、ニッケル平板と比較して80倍程度のピーク電流値を示している。これは、交直ハイブリッド電解法による皮膜構造の変化に伴い、ナノピラーの表面積が増大したためと推察している。したがって、周波数制御によってピラー径やピラー数等の制御を可能にし、高周波数を付与して得られた皮膜をテンプレートとして用いることで、表面積の大きいナノ構造物が得られると結論付けている(図4)。

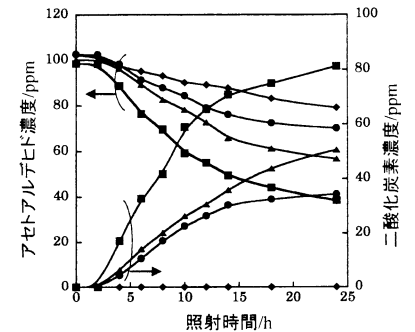


図3 可視光照射下における光触媒活性評価
▲:Fe/Ti=2:1, ■:Fe/Ti=1:1, ●:Fe/Ti=1:2,
◆:Fe単独

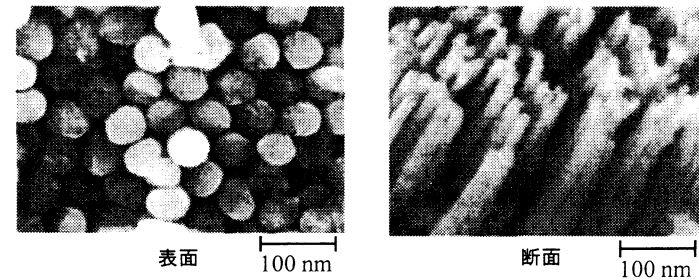


図4 ニッケルナノピラー集合体のSEM像

以上のように、本研究は、周波数を変化させてアノード酸化することによって皮膜構造の制御が可能となることを明らかにしている。このアルミニウムアノード酸化皮膜の応用例としてチタンや鉄などの金属水酸化物を自在に電析させることに成功し、これを熱処理したものは、光触媒活性を示すことを明らかにしている。さらに、金属ナノピラー作製のテンプレートとして用いることにより、ピラー構造の制御を可能にしている。

本論文は、“交直ハイブリッド電解法”という全く新規な電解法を用いたアノード酸化によるポーラス型皮膜の細孔径や孔数などの構造制御と、この皮膜の機能化を試みた成果を三章に分けて論述したものである。交直ハイブリッド電解法とは、バイポーラ電源にファンクションジェネレータを接続させることにより、直流電流にパルス波を組み込み、ベースとなる電流、電圧、周波数、波形および振幅などを自在に設定できる電解法であり、申請者は、アルミニウムアノード酸化において、世界で初めて本電解法の構築を試みている。アルミニウムアノード酸化皮膜は、六角形のセルが均一に並び、その中心にナノスケールの孔が存在するという構造をとる。近年ではその構造を利用することにより、ナノチューブやナノアレーのテンプレート、センサー、触媒の担体、EL素子、さらには磁気記憶媒体などへの応用に期待が持たれ、研究開発が盛んに行われているが、それらの性能、特性などは、アノード酸化皮膜の孔径や孔数、膜厚といった皮膜構造が最も重要な要素となることを基本戦略としている。すなわち、このアノード酸化皮膜の細孔内へ金属水酸化物を電析させ紫外光および可視光下における光触媒活性と皮膜構造との相関を見出し、さらに、このアノード酸化皮膜をテンプレートとして作製したニッケルナノピラー集合体の特性評価からこの電解法の有用性を実証している。

第一章では、交直ハイブリッド電解法によるアルミニウムのアノード酸化を行い、皮膜の孔数と細孔径の制御について検討した結果を論述している。電解電圧の変化をオシロスコープにより追跡したところ、電圧は周波数に依存し、高周波電解時ほど電圧が低下することを明らかにしている。すなわち、硫酸浴で得られた皮膜においては、周波数1 Hzではセル径が約 51 ± 4 nm (孔数 5.5×10^{10} 個 cm^{-2})であったのに対し、1000 Hzでは 34 ± 2 nm (8.0×10^{10} 個 cm^{-2})となり、周波数によってセル径および孔数を制御できることを見出している。さらに、高周波数を付与してアノード酸化することにより、生成する発熱量を抑制できるため、より皮膜生成効率が促進され、従来の定電流電解法では不可能とされていた厚い膜厚を平易な手法によって可能としたことは、学術的、工業的にも興味深い知見である。

第二章では、第一章の手法で作製したアノード酸化皮膜を応用し、皮膜の機能化を試み、二節に分けてまとめている。第一節では、交直ハイブリッド電解法によるアノード酸化皮膜を基板とした TiO_2 含有皮膜の光触媒活性と皮膜構造との相関について検討した結果を論述している。アノード酸化皮膜を電極として $\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{COOH})_2$ の混合水溶液中で交流定電圧電解を行うことで、チタン水酸化物を電析させ、723 Kで熱処理して TiO_2 含有皮膜を得ている。この皮膜は白色を呈しており、UV-vis吸収スペクトルを測定すると、波長345 nm付近からアルミニウムアノード酸化皮膜には見られない吸収スペクトルが認められ、市販の酸化チタンと比較すると40 nm程度ブルーシフトすることを明らかにしている。酸化チタン等の半導体は、粒径が数nm以下になると量子サイズ効果に基づき吸収スペクトルのブルーシフトが発現することが知られており、断面をTEM観察したところ、細孔中に粒径3 nm以下の微粒子が高分散状態で孔内部の壁面に沿って存在していることを明らかにしている。さらに、交直ハイブリッド電解により構造制御した TiO_2 含有皮膜の紫外光照射下における光触

媒活性は、1000 Hzで得られた皮膜が最も高い活性を示し、光触媒活性と皮膜構造との相関を明らかにしている。第二節では、アルミニウムアノード酸化皮膜中に鉄単独および鉄-チタンの混合浴中において金属水酸化物の同時電析と可視光照射下における光触媒活性について検討した結果を論述している。交直ハイブリッド電解法でアノード酸化皮膜を形成し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{COOH})_2$ 水溶液および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{TiOSO}_4 \cdot (\text{COOH})_2$ 水溶液中で交流定電圧電解を行い、Fe酸化物およびFe/Ti複合酸化物含有皮膜の創製に成功している。Fe酸化物含有皮膜は黄金色、Fe/Ti複合酸化物含有皮膜は淡黄色を呈し、Ti酸化物にFe酸化物を複合することで、可視光下で吸収する複合酸化物含有皮膜を得ている。なお、Fe酸化物含有皮膜では、光触媒活性がほとんど見られていないが、Fe/Ti複合酸化物含有皮膜では、可視光照射下で光触媒活性が発現することを見出している。さらに、いずれの皮膜も白金を担持することによって、電荷分離が促進され、活性の向上についても明らかにしている。第一節の紫外光照射下でしか活性が得られない問題点を解決する方法論は、学術的、工業的にも興味深い知見である。

第三章では、第一章の手法で作製したアルミニウムアノード酸化皮膜のポーラス構造を利用し、金属ナノピラー集合体作製のテンプレートとしての応用について検討した結果を論述している。交直ハイブリッド電解法により表面構造を制御したアルミニウムアノード酸化皮膜を形成し、ポアワイドニング処理を行った後、それを基板としてニッケルの電気めっきを行っている。次に、アルミニウムアノード酸化皮膜を水酸化ナトリウム水溶液中で溶解し、ニッケルナノピラー集合体を得ている。このナノピラー集合体をSEM観察したところ、アノード酸化時の周波数によって構造が変化することを明らかにしている。また、サイクリックボルタメトリー法から、高周波数でアノード酸化した皮膜をテンプレートとして得たナノピラー集合体は、電流値を著しく上昇させることを見出している。すなわち、交直ハイブリッド電解法による皮膜構造制御は、ナノピラー集合体の表面積制御を可能にすることを明らかにしている。アノード酸化皮膜を活用したナノ構造物を構築すると言う申請者の方法論は斬新であり、学術的、工業的にも興味深い知見である。

このように、周波数を変化させてアノード酸化することによって皮膜構造の制御が可能となることを明らかにしている。このアルミニウムアノード酸化皮膜の応用例としてチタンや鉄などの金属水酸化物を自在に電析させることに成功し、これを熱処理したものは、可視光照射下で光触媒活性を発現することも明らかにしている。さらに、金属ナノピラー作製のテンプレートとして用いることにより、ピラー構造の制御を可能にすると言う申請者の材料設計戦略は、ナノテクノロジー分野において、極めて優位であることが示された。

以上、本論文の内容は、独創性に基づく多くの新しい知見を得ており、学術的、工業的、実用的にも重要であり、博士(工学)を授与するに十分価値あるものと判断した。