

高アスペクト比・高規則ナノポーラスアルミナ薄膜の 超高速電解創製とナノ物質分離膜への応用

Ultrafast Electrolytic Fabrication of High Aspect Ratio Ordered Nanoporous Alumina Thin
Films and Their Applications to Nanomaterial Separation Membranes

助成年度 令和5年度研究助成
助成番号 MZR2023002
研究期間 2023/04/01 ~ 2024/03/31
代表研究者 菊地 竜也 (Tatsuya Kikuchi)
北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門

キーワード ポーラスアルミナ, アルミニウム, 電解剥離

1. 研究の背景と目的

アルミニウムを適切な酸性電解質水溶液に浸漬してアノード酸化（陽極酸化）すると、アルミニウム表面にナノスケールの細孔をもったアルミナ皮膜が生成する。この皮膜は従来、細孔を封じる封孔処理を施すことにより、アルミニウムの耐食性皮膜として利用されてきた（アルマイト）。一方、1990年代、このナノスケールの細孔を利用したナノテクノロジーに関する研究が注目を集め始めた。特に、アノード酸化の際に電解条件を最適化すると、細孔配列が自己規則化したアルミナ皮膜が生成することが見出され、この皮膜（ポーラスアルミナ）を分離膜へ応用するための研究開発が活発に行われている。

アノード酸化によって生成したポーラスアルミナはアルミニウム上にあり、ポーラスアルミナの底部には細孔を塞ぐバリアー層が存在する。従って、ポーラスアルミナを分離膜として用いるた

めには、(1) ポーラスアルミナをアルミニウム素地から剥離し、(2) 底部のバリアー層を取り除かなければならない。従来のポーラスアルミナ剥離プロセスは極めて複雑であることから、さまざまな剥離プロセスが検討されている。この中でも、ポーラスアルミナ形成アルミニウムを過塩素酸系の電解研磨溶液に浸漬して電圧を印加することにより、ポーラスアルミナ皮膜を簡単に剥離する方法が注目されている。一方、過塩素酸は高腐食性であり、爆発性でもあることから、このプロセスの工業化は困難であると言わざるを得ない。

本研究においては、エチレングリコールと塩化ナトリウムからなる溶液を用いてポーラスアルミナ形成アルミニウムを電解することにより、「非常に安全な化学薬品を用いて」「簡単な方法で」高規則ポーラスアルミナ薄膜を形成する革新的な技術の確立を目的として研究を遂行した。

2. 研究の内容・方法

試料として 99.999 wt% のアルミニウム板を用いた。アルミニウム試料を超音波洗浄および電解研磨したのち、0.3 M 硫酸水溶液、0.3 M シュウ酸水溶液および 0.3 M リン酸水溶液に浸漬し、 $U = 25\text{--}130\text{ V}$ の定電圧アノード酸化を行うことにより、さまざまな細孔サイズをもつポラスアルミナ皮膜をアルミニウム上に形成した。アノード酸化ののち、試料を 1.0 M 塩化ナトリウム/エチレングリコール溶液に浸漬して 35–140 V の定電圧電解を行うことにより、アルミニウム上からポラスアルミナの剥離を試みた。その後、電解剥離によって得られたポラスアルミナ薄膜を 0.52 M リン酸水溶液に 5–30 min 浸漬してバリヤー層を優先的に溶解することにより、細孔が上部から下部まで貫通したメンブレン薄膜の作製を試みた。それぞれの過程における試料評価を、デジタルカメラ (DSC-TX10, SONY)、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F および JSM-7200F, 日本電子)、走査透過型電子顕微鏡 (STEM, JEM-2010F, 日本電子)、グロー放電発光分析 (GD-OES, JY-5000RF, 堀場製作所) および電気化学インピーダンス測定により行った。特に、ポラスアルミナ皮膜がアルミニウム表面からどのようにして剥離されるのか、詳細な観察を行い、そのメカニズムを考察した。

3. 研究の成果

アノード酸化によってポラスアルミナを形成した試料を塩化ナトリウム/エチレングリコール溶液に浸漬してアノード電解を行うと、アノード酸化電圧よりも若干低い電圧において電流が生じ、電圧の増大とともに電流も増大した。図 1 はシュウ酸水溶液を用いて 40 V のアノード酸化を行ったのち、塩化ナトリウム/エチレングリコール溶液に浸漬して、アノード酸化電圧よりも 10 V 高い 50 V の定電圧アノード分極を行った試料の外観写真を示している。0.5 s の定電圧電解で

は外観に変化が無く、ポラスアルミナはアルミニウム素地から剥離していないのに対し、1.5 s の電解によってポラスアルミナを剥離することができた。

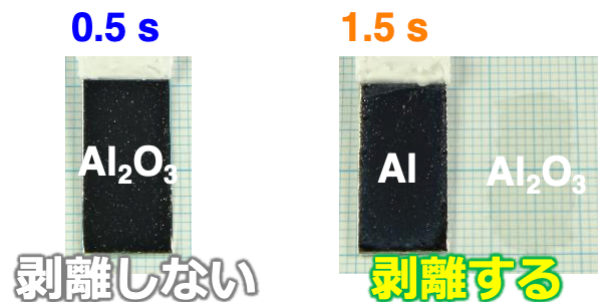


図 1 シュウ酸 40 V 皮膜の電解剥離

図 2 はシュウ酸水溶液を用いて 80 V のアノード酸化を行ったのち、塩化ナトリウム/エチレングリコール溶液に浸漬して同様のアノード電解を行った際の結果を示している。0.5 s の電解では試料外観に変化は無いが、10 s の電解によって試料外周部と中央部にコントラストの変化が生じていることが明らかである。詳細な分析により、試料外周部のポラスアルミナがアルミニウム素地から剥離していることがわかった。さらなる電解によってポラスアルミナは素地から完全に剥離し、ポラスアルミナ薄膜が得られた。

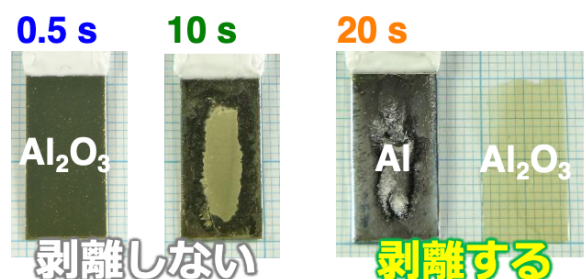


図 2 シュウ酸 80 V 皮膜の電解剥離

図 3 はリン酸を用いて 120 V のアノード酸化を行い、同様の実験を行ったものである。この場合には、長時間のアノード電解によってポラスアルミナが局所的に破壊され、アルミニウム素地が溶液中に露出し、この部分からガス発生が継続し

た。

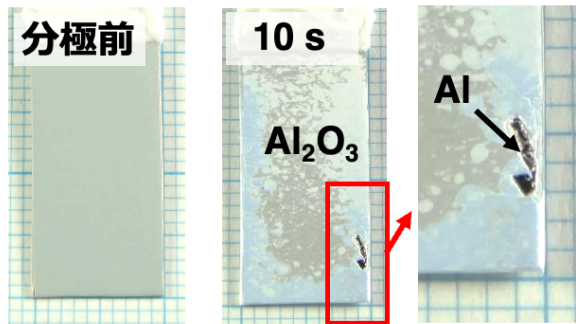


図3 リン酸 120 V 皮膜の電解剥離

さまざまな電解条件でポラスアルミナの剥離を試みたが、均一なポラスアルミナ皮膜を得ることは困難であった。以上の実験結果より、アノード酸化電圧 80 V までの条件で形成したポラスアルミナ皮膜を短時間で電解剥離することに成功した。

ポラスアルミナ底部には薄くて緻密なバリアー層が存在し、これを取り除かなければアルミニウムからポラスアルミナを剥離することは困難である。詳細な走査型電子顕微鏡観察を行ったが、剥離の理由を明らかにすることは困難であった。そのため、収差補正走査透過型電子顕微鏡による高倍率観察を試みた。図4は電解剥離したポラスアルミナ薄膜の底部バリアー層を観察したものである。バリアー層には極めて微細な放射状の破壊痕が形成されている様子が観察される。また、電気化学インピーダンス測定によっても、バリアー層にダメージが生じていることを確認した。

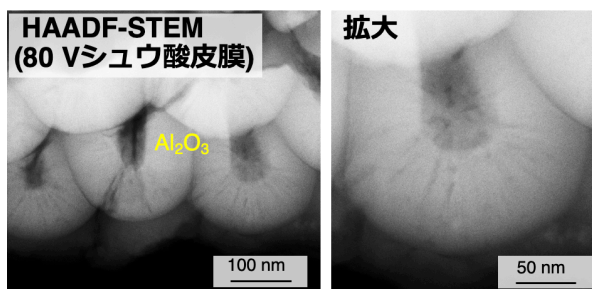


図4 バリアー皮膜の高倍率観察

図5は上述の試料の元素濃度マッピングを示している。バリアー層底部には塩素が濃縮していることが明らかである。以上の分析結果より、ポラスアルミナの電解剥離のメカニズムは、高電圧の印加によるバリアー層の破壊を通じ、アルミニウム素地が溶液に露出・溶解するものと推定した。

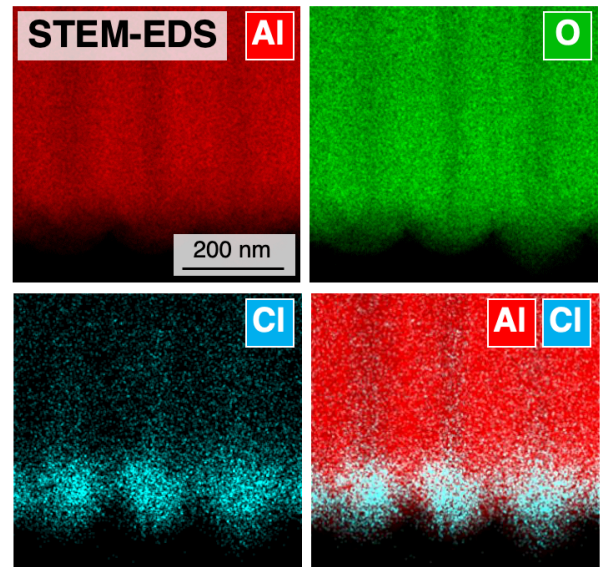


図5 バリアー皮膜の元素濃度マッピング

図4に示した試料をリン酸水溶液中に浸漬すると、バリアー層が溶解して貫通孔が生成し、ポラスアルミナのスルーホールメンブレンを作製できた。ポラスアルミナの細孔壁が保たれたままバリアー層が化学溶解する理由は、バリアー層に形成された破壊領域からバリアー層が優先的に溶解するためである。すなわち、細孔壁は緻密なアルミナからなるため溶解速度が非常に遅いのに対し、ダメージを受けたバリアー層は速く溶解するためである。

4. 結び

ポラスアルミナ形成試料を塩化ナトリウム・エチレングリコール溶液に浸漬してアノード電解することにより、ポラスアルミナを高速剥離できた。この電解剥離はアノード酸化電圧 80 V

程度までの試料に適応できる。ポーラスアルミナの細孔直径や細孔間隔はアノード酸化電圧に依存するので、さまざまな細孔直径や細孔間隔をもつポーラスアルミナを電解剥離できる。さらに、剥離したポーラスアルミナ薄膜をリン酸水溶液に浸漬することにより、バリアー層を優先溶解してポーラスアルミナのスルーホールメンブレンを作製する技術確立した。

5. 今後の研究方向性・課題

今後は、(1) ポーラスアルミナの電解剥離とスルーホール化をワンプロセスで実現する技術の開発、および(2) 厚いバリアー層を有するポーラスアルミナ皮膜の剥離の実現を目指して研究を進めたい。

5. 論文・発表

【講演発表】

・菊地竜也、アルミニウムの陽極酸化によるナノ構造構築と機能の発現、表面技術協会第149回講演大会、2024年3月5日、工学院大学八王子キャンパス、東京都八王子市

【論文発表】

・Tatsuya Kikuchi, Kazuya Miyamoto, Mana Iwai, Electrochemical Separation of Porous Anodic Aluminum Oxide with Thick Barrier Layers, *Journal of The Electrochemical Society*, **170**, 073504 (2023)

6. 謝辞

本研究の遂行にあたっては、一般財団法人向科学技術振興財団より多大なる資金援助を頂戴した。ここに深い感謝の意を表する。