

# 博士学位論文

氏名（本籍）	増田 達也（栃木県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第138号
学位授与年月日	平成27年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	アノード酸化ポーラスアルミナの微細構造評価と熱処理による $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製

論文審査委員	主査	小野 幸子
	副査	大倉 利典
	〃	木村 雄二
	〃	佐藤 光史
	〃	
	〃	
	〃	

工学院大学大学院



# 博士学位論文

アノード酸化ポーラスアルミナの  
微細構造評価と熱処理による  
 $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製

化学応用学専攻

増田 達也

# 博士学位論文要旨

## アノード酸化ポーラスアルミナの微細構造評価と 熱処理による $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製

化学応用学専攻

増田 達也

### 目次

#### 第1章 序論

#### 第2章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対するシュウ酸電解液への添加液種の影響

#### 第3章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対する硫酸電解液への添加液種の影響

#### 第4章 アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製と熱変形抑制

#### 第5章 広範囲に孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンの作製と結晶化

#### 第6章 熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程

#### 第7章 総括

### 第1章 序論

アルミニウム (Al) を酸性またはアルカリ性電解液中でアノード酸化すると、ナノメートルオーダーで孔が規則的に配列した直管状構造を持つポーラス型アルミナ皮膜が生成する。ポーラス型アノード酸化皮膜は 1920 年代に理化学研究所で開発されて以来、アルミニウム表面への耐食性を付与する目的で建材や自動車、航空機材料の工業分野や家庭用品に利用されてきた。アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜はアモルファスで電解液由来のアニオンが数%含まれた六角セル構造を持つ。また、皮膜の微細構造（セル径、孔径、バリアー層の厚さ）は一定の電圧範囲においてはアノード酸化時の生成電圧にほぼ比例し、電圧を変えることで孔周期を、電解時間で皮膜厚さを制御できる特徴を持つ。

現在、アルミニウムのアノード酸化には主として単独の電解液が使用され、工業的には安価でかつ消費電力の少ない低電圧での電解が可能な硫酸を利用した電解処理がベースとなっている。しかし高度な特性を持つ実用上のアノード酸化皮膜を開発するためにはそれぞれの電解液による皮膜生成挙動の詳細と皮膜特性の解明、および皮膜構造制御因子に関する研究が求められる。

また、アルミニウム素地から剥離した皮膜は直管状の孔を持つ無機分離膜としてろ過フィルターに利用することが可能である。今までに、熱処理によるポーラスアルミナ皮膜の結晶化により化学的耐性の高いメンブレンを作製するための研究が報告されているが、湾曲（反り）やクラックなどの熱変形が生じるため、十分な大きさを持つ実用的に完成されかつ孔径を広範囲に制御し

た  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製には至っていない。

そこで本論文では、まず、ポーラスアルミナ皮膜の微細構造を制御する因子を明らかにするため、代表的な電解液である硫酸、シュウ酸、リン酸の混合電解液を用い、それぞれの電解液組成が皮膜構造と特性（硬さ、化学的耐性）に及ぼす影響の解明を行った（2章、3章）。次にポーラスアルミナ皮膜の応用研究として、実用性の高い  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製を目的とし、結晶化過程での熱変形に及ぼすアルミナ皮膜の構造の均一性の影響を明らかにし、広範囲に孔径を制御した  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製方法を確立した（4章、5章、6章）。

## 第2章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対するシュウ酸電解液への添加液種の影響

現在までに、混合電解液を用いた際の第2電解液成分の濃度や温度の違いによってもたらされるアノード酸化皮膜の微細構造の変化が、どのような因子で制御されているかは十分に理解されていなかった。そこで、第2章ではシュウ酸を主とした電解液へ硫酸とリン酸を添加することにより、皮膜の微細構造に及ぼす混合電解液種と電解液温度の影響について検討した。シュウ酸中、40 Vでの定電圧電解を基本条件として、シュウ酸電解液に硫酸とリン酸を添加することで、アノード酸化時の電流密度は硫酸添加により増加し、リン酸添加により減少し、また各添加濃度が高いほど増加、減少の割合が大きくなった。硫酸を添加すると、シュウ酸の単独電解液より電流は増加し、孔径は小さくバリアー層が薄い皮膜、リン酸添加では電流が低下し、孔径は大きくバリアー層が厚くなった。これらの結果より、皮膜成長時の電場強度がシュウ酸単浴皮膜に比べて硫酸添加で高く、リン酸添加で低くなっていることから、孔の生成に対するバリアー層中での電場の強さと皮膜溶解速度が変化することで孔径およびバリアー層厚さが制御されることが明らかになった。

## 第3章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対する硫酸電解液への添加液種の影響

第2章で明らかとなった添加液種の違いを基に主電解液を硫酸に置き換え、定電圧と定電流電解により作製した皮膜に対して添加液種と添加濃度の検討を行った。混合液中で作製すると、一定の電圧でも孔径などセル構造のサイズの変化や硬さの向上が可能であった。シュウ酸の添加効果を明らかにするため、添加量を変えて熱分析により皮膜内の水分量とアニオン量を評価した結果、シュウ酸の添加が  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  から  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  になると水の含有量が  $0.5 \sim 1.0 \%$  の範囲で減少したが、硫酸アニオンの混入量は  $11 \%$  程度で変化がなかった。示差熱曲線 (DTA) では、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  のシュウ酸添加により  $\gamma$ -アルミナへの転移温度が硫酸単独の皮膜の  $972 \text{ }^\circ\text{C}$  に比べて約  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  低温側へシフトした。転移温度の低温側へのシフトはアモルファス皮膜のアルミナの結晶化が容易になり低エネルギーで起こることを意味しており、シュウ酸添加による含水量などの減少に伴いアモルファスながら酸化物として構造の完全性がより高い皮膜に改質されたと考えられる。シュウ酸やアンモニア水を添加すると硫酸単浴よりも表面孔径は小さくなったことに加えて上記の

皮膜の改質により硬さも増加したと考えられる。

#### 第4章 アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製と熱変形抑制

加熱に伴う変形を抑制し、ナノポーラス構造を持つ  $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製することを目的として、厚さ 50  $\mu\text{m}$  のアノード酸化皮膜を作製後、熱処理した表面および裏面の孔形態やセル壁の厚さに着目しながらメンブレン作製の最適化を行った。アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜は、1 段階電解または 2 段階電解により厚膜化後、カソード電解（電流回復-逆電剥離法）またはアノード電解剥離により、試料全面で均一に剥離できた。両者のうち、アノード電解剥離はカソード電解に比べ処理時間が短いため、剥離時の化学溶解によるセル壁の溶解を抑制しながら、貫通孔化が達成できた。シュウ酸電解液中で作製した皮膜は加熱により 400  $^{\circ}\text{C}$  までに 1.5 wt% 程の表面吸着および結合水が脱離し、また約 5 wt% 含まれるシュウ酸アニオンは約 900  $^{\circ}\text{C}$  でアモルファスから  $\gamma$ -アルミナへ結晶転移すると同時に分解脱離した。DTA 曲線では約 1150  $^{\circ}\text{C}$  で  $\alpha$ -アルミナへの転移が見られたため、熱処理温度を変えて XRD により結晶性を評価した結果、1250  $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間熱処理することで皮膜は単一相の  $\alpha$ -アルミナになった。1250  $^{\circ}\text{C}$  までの加熱によるメンブレンの湾曲（反り）や割れ、および表面での焼結による孔の変形や連結は 2 段階電解による孔配列の規則性の向上と孔形状の均一化により抑制された。また、加熱時にセラミック板で荷重・拘束することにより、反りの抑制が可能であった。メンブレンの割れは剥離後の皮膜を貫通孔化する際にセル壁が薄くなることと、結晶化によりアルミナが密度変化で収縮する 2 つの要素が主な原因である。 $\alpha$ -アルミナ化したメンブレンは焼結後も加熱前の直管状ポーラス構造を維持しており、作製条件を最適化することで大面積化 ( $\phi=25\text{ mm}$ ) した平坦な単一相の  $\alpha$ -アルミナメンブレンを得ることができた。

#### 第5章 広範囲に孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンの作製と結晶化

4 章で得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製方法に基づき、電解液や電解条件を変えてセル径・孔径を広範囲に制御したメンブレンを作製し、化学的耐性や機械的特性を評価した。アノード酸化条件をそれぞれの電解液ごとに最適化して厚さ約 50  $\mu\text{m}$  の皮膜を生成し、アノード電解剥離後の化学溶解によりバリアー層を除去することで、40~350 nm の範囲で孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンが得られた。アルミナメンブレンは結晶化による密度変化のため、 $\alpha$  化後に直径（セル周期）が 3 % 縮小し、孔径はセル壁の収縮に伴い約 14~20 % 拡大した。 $\alpha$ -アルミナメンブレンは結晶化前のアモルファスメンブレンに比べて剛性が低下し、硬さとヤング率が低下した。この原因としては、ポロシティが結晶化で増加すること、アルミナの結晶粒径が 100  $\mu\text{m}$  程度になること、セル壁が結晶子の節状の重なりに変化すること、が挙げられる。得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンは高濃度の酸・アルカリに対して 2500 時間（3 か月）浸漬しても溶解や変形は全く見られなかった。また、アモルファスの皮膜は熱水では水和により 10 分程度で封孔されるが、 $\alpha$ -アル

ミナメンブレンは耐水性試験として 300 °C の加圧水蒸気中に約 1 ヶ月放置しても孔の変形や水和物の形成はなく、高い化学的耐性を持つことが明らかになった。表面孔径が約 350 nm の  $\alpha$ -アルミナメンブレンを用いて活性汚泥中で流束試験したところ、バブリングなしの条件下でも  $5 \text{ m d}^{-1}$  以上の流束を持ち、高流束でろ過が可能であることから、化学的耐性と分離性能に優れたメンブレンフィルターとして使用することが期待できる。

## 第 6 章 熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程

本章では、代表的な電解液である硫酸、シュウ酸、リン酸を用いて皮膜を作製し、熱処理による脱ガス成分と結晶化過程で生起する現象や結晶配向性の違いによるメンブレンの特性を評価した。リン酸電解液中で作製した皮膜は、1200 °C でアルミナとリン酸アニオンが反応して結晶性リン酸アルミニウムが生成し、より高温でリン酸アルミニウムが分解するため、完全な  $\alpha$ -アルミナを得るためには 1400 °C の熱処理が必要であった。その際、アノード酸化により作製した皮膜が  $\alpha$ -アルミナへ至るまでの結晶化過程は、全ての電解条件において  $\gamma$ -、 $\delta$ -、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を経由した。また、メンブレンの表面に観察された結晶粒の大きさは 10  $\mu\text{m}$  から 100  $\mu\text{m}$  程度であり、深さ方向でも同様の大きさからなることが分かった。表面や断面で観察されたコントラストの違いは、電子回折の結果より、多結晶からなる  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶配向性の違いに起因していた。

## 第 7 章 総括

第 7 章では本研究で得られた結果を総括した。第 2 章と第 3 章で明らかとなった混合電解液中で作製した皮膜の特性は以下のようにまとめられる。工業的に主として用いられる硫酸電解液に対してシュウ酸を添加すると、硫酸単浴の皮膜にくらべて含水量が減少し、結晶化温度が低下したことから、酸化皮膜はアモルファスながら、構造的により結晶性酸化物に近づいたと考えられる（膜質改善）。また、シュウ酸やアンモニアの添加による皮膜の硬さの向上は孔のサイズの低下によるセル壁厚さの増加と膜質の向上に起因している。エネルギー消費の少ない低電圧での硫酸皮膜の生成において、添加物によって硬質化や化学的特性の改善が図れることが明らかになり、酸化皮膜機能の設計指針の確立にも繋がる、工業的に大きな意義が見出された。また、第 4 章、第 5 章、第 6 章では、化学的耐性に優れ直管状の孔を持つ  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製法を最適化しその特性を評価した。2 段階電解とアノード電解剥離によりアルミナメンブレンを作製することによって孔配列の規則化と孔径の均一化、孔壁の溶解抑制が達成され、湾曲（反り）や割れ、クラック発生などの熱変形が抑制可能であった。この条件をもとに、電解液と生成電圧の最適化を行うことで、孔径 40~350 nm、厚さ 50  $\mu\text{m}$ 、直径 25 mm の  $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製できた。得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンは高濃度の酸やアルカリ、加圧水蒸気などの環境下に長期間さらしても、溶解や水和が全くみられないため、メンブレンの繰り返し洗浄処理が可能である。また、活性汚泥の透過特性試験の結果、高流量でろ過可能であり、高い実用性を持つことが示された。

## **Characterization of nanostructure of porous anodic alumina film and fabrication of porous $\alpha$ -alumina membrane by anodizing and subsequent heat treatment**

Tatsuya Masuda

Porous anodic alumina film formed by anodizing of aluminum in an appropriate acidic or alkaline solution is a typical self-ordered nanoporous material with dimensions ranging from submicron to nanometer scales. The film can be applied to a filtration membrane after detachment from the substrate and through-hole. However, chemical and thermal resistance of as-anodized film is insufficient due to amorphous state in order to apply as a membrane filter. We investigated the optimum conditions for the fabrication of an  $\alpha$ -alumina membrane by anodizing and subsequent heat treatment of an anodic film, in addition to the detailed characterization of nanostructures of the film. To detach the anodic film from the substrate, an advanced anodic polarization method was better than the conventional cathodic polarization method with a stepwise decrease in anodizing voltage, because the through-hole treatment was accomplished in a shorter time. The regularity of the pore arrangement of the film formed by two-step anodizing was greatly improved compared with that of the film formed by one-step anodizing, therefore, the deformation caused by heat treatment was suppressed. As a result, the combination of two-step anodizing and the detachment by anodic polarization process was suggested to be optimum. It was found that a crack-free alumina membrane that maintained straight channels similar to those of amorphous anodic alumina was successfully obtained. Thus, nanoporous and single phase  $\alpha$ -alumina membranes with pore diameters tunable over a wide range of approximately 40–350 nm were fabricated by optimizing the conditions for anodizing, subsequent detachment, and heat treatment. The pore diameter increased and the cell diameter shrunk upon crystallization to  $\alpha$ -alumina by approximately 20 % and 3 %, respectively, in accordance with the 23 % volume shrinkage resulting from the change in density associated with the transformation from the amorphous state to  $\alpha$ -alumina. Nevertheless, flat  $\alpha$ -alumina membranes, each with a diameter of 25 mm and a thickness of 50  $\mu\text{m}$ , were obtained without thermal deformation. The  $\alpha$ -alumina membranes exhibited high chemical resistance in various concentrated acidic and alkaline solutions as well as when exposed to high temperature steam under pressure. The Young's modulus and hardness of the single phase  $\alpha$ -alumina membranes formed by heat treatment at 1250  $^{\circ}\text{C}$  were notably decreased compared to the corresponding amorphous membranes, presumably because of the nodular crystallite structure of the cell walls and the substantial increase in porosity. Furthermore, when used for filtration, the  $\alpha$ -alumina membrane exhibited a level of flux higher than that of the commercial ceramic membrane.



# 目 次

第1章 序 論	1	
1.1 アルミニウム	1	
1.2 アルミナ	4	
1.3 アルミニウムのアノード酸化	5	
1.3.1 アノード酸化による表面処理の歴史	5	
1.3.2 バリヤー型皮膜の生成過程と構造	7	
1.3.3 ポーラス型皮膜の生成過程と微細構造	8	
1.4 メンブレンフィルター	12	
1.4.1 メンブレンフィルターの材質と分類	12	
1.4.2 アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜のメンブレンフィルターへの応用	14	
1.5 本研究の目的	16	
第2章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対する		
シュウ酸電解液への添加液種の影響		21
2.1 緒 言	21	
2.2 実験方法	22	
2.2.1 使用試薬	22	
2.2.2 前処理	22	
2.2.3 アノード酸化	23	
2.2.4 再アノード酸化	24	
2.2.5 皮膜の微細構造観察	26	
2.3 結果と考察	27	
2.3.1 混合電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜の微細構造	27	
2.3.2 孔径およびセル径に対する電解液種と濃度の影響	31	
2.4 結 論	37	
第3章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対する		
硫酸電解液への添加液種の影響		39
3.1 緒 言	39	
3.2 実験方法	40	
3.2.1 アノード酸化皮膜の作製	40	
3.2.2 耐酸性試験	40	

3.2.3	硬さ試験.....	41
3.2.4	皮膜内の元素割合の測定.....	41
3.2.5	熱分析.....	42
3.3	結果と考察.....	43
3.3.1	混合電解液による定電圧アノード酸化皮膜の微細構造.....	43
3.3.2	混合電解液による定電流アノード酸化皮膜の微細構造.....	48
3.3.3	定電圧および定電流アノード酸化により作製した皮膜の耐酸性と硬さ.....	52
3.4	結 論.....	62
第4章	アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製と熱変形の抑制.....	66
4.1	緒 言.....	66
4.2	実験方法.....	68
4.2.1	使用基板.....	68
4.2.2	前処理.....	68
4.2.3	アノード酸化.....	68
4.2.4	熱処理.....	69
4.2.5	評 価.....	70
4.3	結果と考察.....	70
4.3.1	ポーラスアルミナ皮膜の作製とアルミニウム素地からの剥離.....	70
4.3.2	アルミニウム素地から剥離したポーラスアルミナ皮膜の微細構造.....	73
4.3.3	ポーラスアルミナ皮膜の熱分析と熱処理による 結晶化メンブレンの作製.....	75
4.3.4	メンブレンの熱変形に対するポーラスアルミナ皮膜の 構造と剥離法の影響.....	82
4.3.5	化学溶解および加熱処理後のアルミナメンブレンの微細構造.....	84
4.4	結 論.....	88
第5章	広範囲に孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンの作製.....	92
5.1	緒 言.....	92
5.2	実験方法.....	94
5.2.1	ポーラスアルミナメンブレンの作製.....	94
5.2.2	熱処理によるアルミナメンブレンの結晶化.....	96
5.2.3	$\alpha$ -アルミナメンブレンの特性評価.....	96
5.3	結果と考察.....	97
5.3.1	孔径を制御したポーラスアルミナ皮膜の作製.....	97
5.3.2	$\alpha$ -アルミナメンブレンの微細構造.....	102

5.3.3	アルミナメンブレンの結晶化に伴う体積収縮率.....	104
5.3.4	$\alpha$ -アルミナメンブレンの特性評価.....	107
5.3.4.1	微小押し込み試験による硬さとヤング率.....	107
5.3.4.2	$\alpha$ -アルミナメンブレンの化学耐性試験.....	110
5.3.4.3	活性汚泥中での透過特性.....	111
5.4	結 論.....	112
第6章	熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程.....	117
6.1	緒 言.....	117
6.2	実験方法.....	118
6.2.1	ポーラスアルミナメンブレンの作製.....	118
6.2.2	熱処理によるアルミナメンブレンの結晶化.....	119
6.2.3	$\alpha$ -アルミナメンブレンの特性評価.....	119
6.3	結果と考察.....	120
6.3.1	熱処理によるポーラスアルミナ皮膜の脱離成分の TDS および TG-MS 評価.....	120
6.3.2	熱処理によるポーラスアルミナ皮膜の結晶化過程の検討.....	124
6.3.3	$\alpha$ -アルミナへの結晶化に伴う微細構造と結晶配向性の変化.....	127
6.4	結 論.....	135
第7章	総 括.....	137

研究業績

謝 辞

# 第1章 序論

## 1.1 アルミニウム

アルミニウム (Al) が金属として誕生したのはボルタの電池が開発された 1800 年代初頭であるが、アルミニウムの化合物であるケイ酸アルミ粘土は約 7000 年前のメソポタミアで発達した文明から使用されていた<sup>1)</sup>。本項は主として小林<sup>1)</sup>および谷内<sup>2)</sup>の解説を参照して記述する。この粘土で作られた彩色土器は耐火性や強度に優れていたため食べ物や水を入れる容器として使用することができたという。アルミニウムの存在は 1782 年にフランスの Lavoisier が、「明礬石 (ばん土) は酸素に対する親和力が非常に強く、炭素やその他の還元剤では分離できない新規の金属酸化物である可能性が大きい。」という説を発表したことによって示唆された。

アルミニウムという名はそれまで一般的に用いられてきた“粘土からの銀”を科学的に Alumium と命名したことに由来する。この単語は鉱物である明礬 (Alum) のつづりを語源としている。その後、Alumium は光を持ったものという意味を持つラテン語の Alumine と結びつけるため n を加えて Aluminum と変更された。さらに、元素名はラテン語の語尾が -ium で終わるものが多いため Aluminium となった。アルミニウムの呼称は 1925 年アメリカ化学会 (American Chemistry Society: ACS) によって正式に Aluminum が採用されたが、ヨーロッパや日本では Aluminium が用いられ続けて、現在に至っている<sup>2)</sup>。

1807 年、イギリスの Davy はアルミニウムの単離に挑戦した。彼は酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , アルミナ) を水酸化カリウム (KOH) と混合して加熱溶解し、アルミニウムを単離するため電気分解を試みたが成功には至らなかった<sup>1)</sup>。しかし、1809 年に Davy は熱した鉄 (Fe) に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を混合してアーク溶解により Fe-Al 合金を製造した。

アルミニウムは 1825 年にデンマークの Ørsted によって初めて化合物から単離された。Ørsted は塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) をカリウム-アマルガムで還元し、空気を断って蒸留することでアマルガムの中から光沢を持ったアルミニウムの小粒を得た<sup>1)</sup>。

このとき得られたアルミニウムの小塊は純度が低く鉄などが混入していた。20年後の1845年、Davyの助手であったドイツのWöhlerは還元剤をカリウム-アマルガムから金属カリウムに代えることでØrstedよりも純度の高い安定なアルミニウムを得ることができ、密度や融点など基礎的性質を調べることに成功した<sup>1)</sup>。

1886年にアメリカのHallとフランスのHéraultは融解した氷晶石にアルミナを溶解させ、炭素電極を用いて電気分解する方法をそれぞれ個別に発明した。この方法はホール・エルー法 (Hall-Hérault Process) と呼ばれ、約130年経過した現在でもアルミニウムの精錬に用いられている。アルミニウムの生成が可能となったからは生産性の高い工業的製造法に関する研究が始まった<sup>1)</sup>。工業生産はそれまで一般的であった化学的還元法から生産コストが低いホール・エルー法による電解精錬法に変わり、アルミニウムの原料はヘキサフルオロアルミン酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ : 氷晶石) などのフッ化物に置き換わった。ホール・エルー法が誕生してから2年後、オーストリアのBayerは原料のボーキサイトに含まれる酸化ケイ素や酸化鉄、酸化チタンを水酸化ナトリウムで処理することでアルミナ純度を高める方法を発明した。この方法はバイヤー法 (Bayer's Process) と呼ばれ、ホール・エルー法の材料であるアルミナの純度を高めることができることから工業的に適用されるとアルミニウムの生産コストがさらに低下し、アルミニウムがベースメタルとして使用できるまでになった<sup>1)</sup>。

アルミニウムは地殻中の存在割合が約27%と酸素、ケイ素に次いで3番目に多く、金属元素としては最も多く存在する。アルミニウムは酸素との結びつきが強いため自然界に金属元素として存在することは無く、酸化物やハロゲン化物、水酸化物、硫酸塩、ケイ酸塩またはこれらの化合物として存在している<sup>3)</sup>。

アルミニウムは鉄や銅などに比べて比重が小さいため工業的にはアルミサッシ、カーテンウォールといった建材、航空機材料、家庭用調理器具など幅広い分野に使用されている。また、アルミニウムは金属の中で比較的低融点であるため加工性に優れるが、高純度のままでは強度や耐磨耗性などに劣る。そのため、一般にはMg, Si, Mn, Cu, Znなどを加えたAl合金として広く使用されている。Table 1.1に代表的なアルミ

ニウム合金の化学組成を示す<sup>4)</sup>。Al 合金は米国規格 (ANSI) や米国アルミニウム協会 (AA) を参考にして日本工業規格 (JIS) で添加元素ごとに分類されており、純 Al に不足している性質 (耐摩耗性, 強度, 加工性) を向上させることができる<sup>5)</sup>。1000 系は純度が 99.00 % 以上の工業用純アルミニウムであり、純度が高いため導電性, 加工性, 耐食性に優れているが強度が低い。そのため, 高強度を必要としない家庭用品や箔, 反射板などに用いられる。銅 (Cu) を加えた 2000 系, マグネシウム (Mg) とシリコン (Si) を加えた 6000 系, 亜鉛 (Zn) と Mg を加えた 7000 系は熱処理型合金であり, 熱処理により高強度の合金を得られる。2000 系は鋼鉄に匹敵するほどの強度を持ち, 切削性に優れているため, ねじ類やギヤ部品などに使用される。特に, 2017 合金はジュラルミン, 2024 合金は超ジュラルミンとして知られており, 航空機材料として 20 世紀初頭から用いられる。6000 系は強度と耐食性がともに良好であるため, 代表的な 6063 合金はアルミサッシに使用される。7000 系は Al 合金の中で最も強度が高く, 超々ジュラルミンと呼ばれる 7075 合金が代表的であり, 主に航空機や鉄道車両, 金属バットやスキースtockなどのスポーツ用品に使用される。

一方, マンガン (Mn) を加えた 3000 系, Si を加えた 4000 系, Mg を加えた 5000 系は非熱処理型合金である。3000 系はアルミニウムの耐食性や加工性を下げずに強度を向上させたものであり, 飲料缶や屋根材として利用されている。4000 系は耐熱性と耐摩耗性に優れた合金であるため鍛造ピストン材料や溶接溶加材, ろう材, カーテンウォールなどの建築パネルに用いられる。5000 系は Mg の含有量の幅が 0.5 % ~ 5 % と広く, 添加量によって性質も変わるため合金の種類が豊富である。Mg の含有量が少ない合金 (0.5 % ~ 0.8 %) は強度が低いため厨房用品や建築用パネルに用いられる。Mg を約 2.5 % 含む 5052 合金は中程度の強度を持ち, 自動車のホイールなどに使われている。Mg 含有量が約 4.5 % ~ 5 % である 5182 合金や 5083 合金は強度, 耐食性, 溶接性に優れる。5182 合金は飲料缶の蓋材, 5083 合金は溶接構造用材料として船舶, 車輛, 化学プラントなどに使われている。

**Table 1.1** Chemical compositions of aluminum alloy. (unit: %) <sup>4)</sup>

Type	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	The others	Al
1050	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	–	0.05	0.03	–	99.50 ≤
1100	0.95		0.05-0.20	0.05	–	–	0.10	–	–	99.00 ≤
2017	0.20-0.8	0.7	3.5-4.5	0.40-0.10	0.40-0.8	0.10	0.25	0.15	Zr + Ti 0.20	Bal.
2024	0.50	0.50	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10	0.25	0.15	Zr + Ti 0.20	Bal.
3003	0.6	0.7	0.05-0.20	1.0-1.5	–	–	0.10	–	–	Bal.
4032	11.0-13.5	1.0	0.50-1.3	–	0.8-1.3	0.10	0.25	–	Ni 0.50-1.3	Bal.
5052	0.25	0.40	0.10	0.10	2.2-2.8	0.15-0.35	0.10	–	–	Bal.
6063	0.20-0.6	0.35	0.10	0.10	0.45-0.9	0.10	0.10	0.10	–	Bal.
7075	0.40	0.50	1.2-2.0	0.30	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1	–	–	Bal.

## 1.2 アルミナ

アルミナは絶縁性、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性に優れているため耐火物、研磨剤、触媒担体、電子材料などに用いられている<sup>6)</sup>。そのほか、アルミナは生体不活性セラミックスとして歯科用や耳部のインプラント、歯槽骨や顔の骨、関節の修復のための生体材料<sup>7)</sup>や宝石などの装飾品に使用されている。アルミナには数多くの結晶形が知られており、アモルファス、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\kappa$ 、 $\rho$ 、 $\chi$ の11種類の変態が存在している<sup>8-10)</sup>。このほか、結晶や比重、物性が異なる変態を $\alpha'$ 、 $\gamma'$ 、 $\kappa'$ と表記することがある。これらの結晶形のうち、 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{Na}_2\text{O}$ または $\text{MgO}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\zeta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結合体であるため、純粋なアルミナではない。

Fig. 1.1 にアルミナ水和物の熱処理による結晶性アルミナへの結晶転移のフローチャートを示す<sup>10)</sup>。結晶性アルミナは様々なアルミナ水和物を加熱することによって得られ、粒径や結晶構造、加熱時の圧力の違いによって結晶形と転移過程が異なるものの、最終的には全て $\alpha$ -アルミナとなる。 $\alpha$ -アルミナはアルミナの中で最も安定であり化学的耐性や耐熱性が高い。自然界では鋼玉またはコランダム (Corundum) と呼ばれる鉱物として存在する。純粋な単結晶は無色であるが、微量のアルミニウム原子がク

ロムや鉄，チタンなどに置き換わると赤や青を呈し，ルビーやサファイアなどの宝飾品として利用される。 $\alpha$ -アルミナを除いた結晶形を X 線回折 (XRD) により評価すると，比較的鋭い回折パターンを示す結晶形は  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$  であり，その他の結晶形ではブロードな回折パターンとなる。そのため，アルミナの結晶形は主に 700 °C 程度で得られる低温型 ( $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\rho$ ,  $\chi$ ) と 900 °C~1100 °C で得られる高温型 ( $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ) に分類される。このとき，結晶性アルミナの密度は  $\gamma$ -アルミナが  $3.97 \text{ g cm}^{-3}$  であり，最も安定な  $\alpha$ -アルミナが  $3.99 \text{ g cm}^{-3}$  である<sup>11)</sup>。

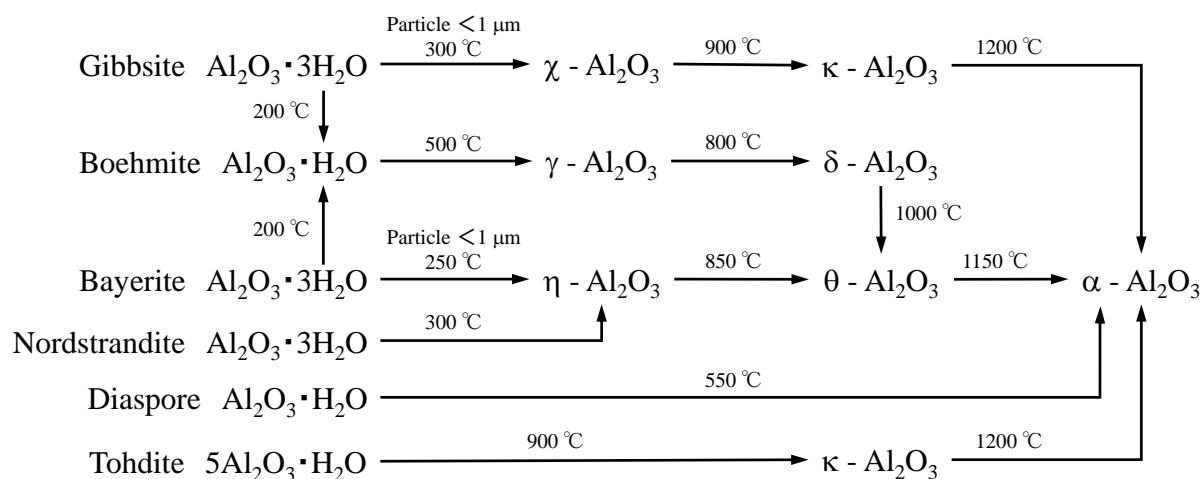


Fig. 1.1 Crystallization of alumina hydrate. <sup>10)</sup>

### 1.3 アルミニウムのアノード酸化

#### 1.3.1 アノード酸化による表面処理の歴史

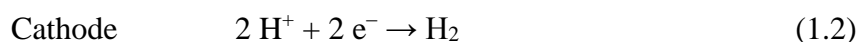
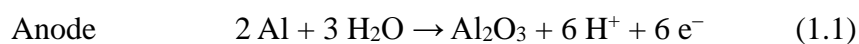
アルミニウムは標準電極電位が  $E^\circ = -1.676 \text{ V vs. SHE}$  と低く，空気中では表面が容易に酸化し，厚さ数 nm の緻密なアモルファスの自然酸化皮膜が生成する。この自然酸化皮膜は内部の金属素地を保護している。しかし，自然に生成した酸化皮膜は非常に薄いことから建材や工業分野における表面の保護膜としては十分ではない。そのため，一般的にはアルミニウムの表面にアノード酸化や化成処理，塗装などの表面処理が行われている。

電気化学的手法によりアルミニウム表面上に実用可能な厚いポーラス酸化皮膜を

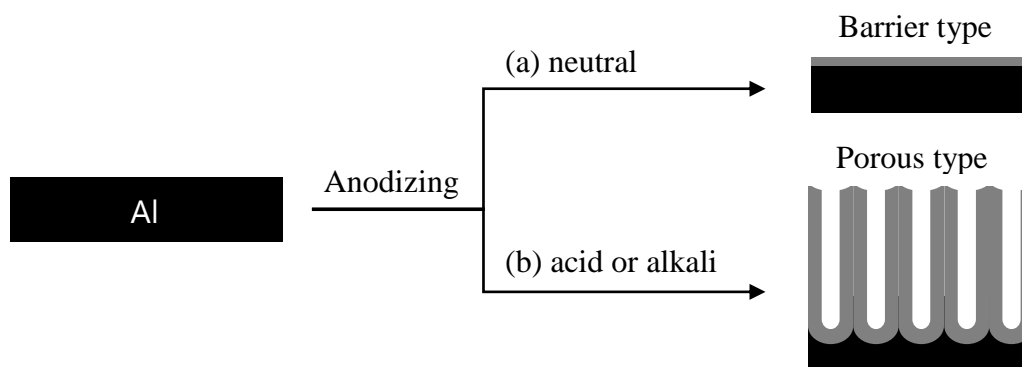


生成するアノード酸化は、1923年に理化学研究所の鯨井、植木らがシュウ酸電解液<sup>12)</sup>を用いて、また同時期にイギリスの Bengough と Stuart らがクロム酸電解液<sup>13)</sup>を用いて行ったことに始まる。同年、日本ではシュウ酸、イギリスではクロム酸中でのアノード酸化処理に対し、それぞれ特許を取得している。特に日本ではシュウ酸電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜をアルマイトと言う名で商標登録し、その後の研究は瀬藤、宮田らによって引き継がれた。1932年、瀬藤、宮田らは沸騰水による封孔処理を発見した。封孔処理を行うとアルミナの水和反応により皮膜の孔内部にアルミナ水和物が充填し、保護膜としての耐食性が向上するため、弁当箱や薬缶などの食器類からアルミサッシなどの建材、航空機の塗装下地など各種製品への実用に至った<sup>14)</sup>。アノード酸化皮膜の生成メカニズムに関する研究は、産業分野の発展に伴う高度経済成長期以降に盛んになった。

アルミニウムのアノード酸化により得られる酸化皮膜はバリアー型皮膜とポーラス型皮膜の2種類に分けられる<sup>14-16)</sup>。Fig. 1.2 にアノード酸化によって生成するアルミナ皮膜の模式図を示す。アノード酸化時の電解液にホウ酸-ホウ砂混合液や有機酸のアンモニウム塩など中性電解液を用いると緻密なバリアー型皮膜 (Fig. 1.2a) が生成し、酸性やアルカリ性電解液を用いるとポーラス型皮膜 (Fig. 1.2b) が生成する。このとき、酸化皮膜が生成する際の電気化学反応はアノード、カソードでそれぞれ以下の式で表される。



アノードではアルミニウムが水に由来する酸化物イオンと反応してアルミニウム素地の表面にアルミナが生成するとともに水素イオンと電子を放出する。一方、カソードでは水由来の水素イオンが還元され、電極表面から水素ガスが発生する。



**Fig. 1.2** Two different types of anodic alumina film formed by using (a) neutral and (b) acid or alkali electrolyte.

### 1.3.2 バリヤー型皮膜の生成過程と構造

バリヤー型皮膜は定電流電解で設定電圧まで上昇させて作製する場合と、定電圧電解で作製する場合がある。前者の場合も設定電圧で保持すると、電流は減衰して後者の場合と同様な結果になる。皮膜厚さの生成電圧に対する比率を示す **Anodizing ratio** はバリヤー型皮膜の場合  $1.3 \text{ nm V}^{-1} \sim 1.5 \text{ nm V}^{-1}$  程度である<sup>18, 19)</sup>。バリヤー型皮膜は生成電圧に比例して数百 nm 程度の厚さまで成長させることが可能であるが、数百 V に達するとアノード酸化中に絶縁破壊が生じ、電子電流が流れるためそれ以上厚く成長できない。バリヤー型皮膜はアルミニウム表面上に均一で緻密な絶縁体であるため主にアルミニウムの電解コンデンサーの誘電体として利用されている。

一般にバリヤー型皮膜の厚さはアノード酸化時の生成電圧に強く依存するが、Ono ら<sup>18)</sup>は同じ電圧においても電解液の浴温や電流密度によって皮膜の厚さがナノメートルオーダーで変化することを報告した。これは、皮膜の構造と性質が生成電圧以外のアノード酸化条件でも変化することを意味している。皮膜の厚さ当たりの電圧を示す電場強度  $E$  [ $\text{V m}^{-1}$ ] は、電圧  $V$  と皮膜の厚さ  $d$  を用いて次式のように表される。

$$E = V / d \quad (1.3)$$

Güntherschulze ら<sup>20)</sup>はアノード酸化時の電流は電場強度の  $\exp$  に比例することを見出した。Mott ら<sup>21)</sup>はバリヤー型皮膜の成長機構について理論的な検討を行い、電流  $i$  と電場強度  $E$  の関係を以下のように求めた。

$$i = nvq \exp [-(W - qaE) / kT] \quad (1.4)$$

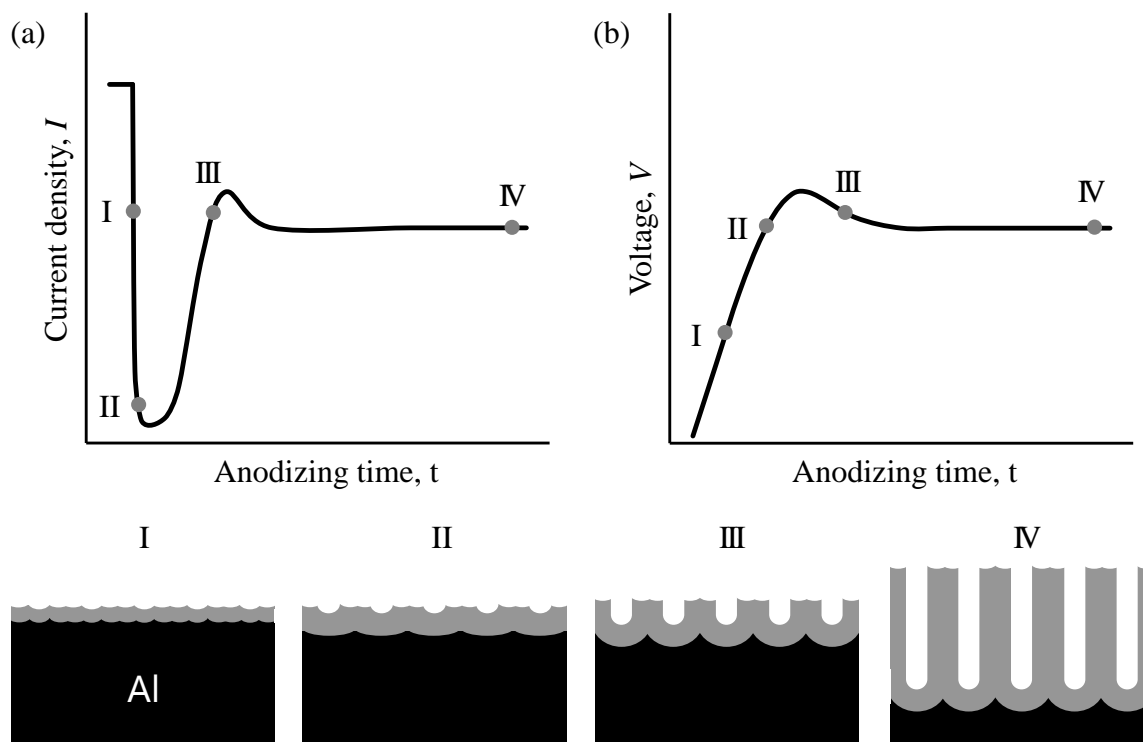
ここで、 $n$  は移動イオン密度、 $v$  は移動イオンの振動数、 $q$  は移動イオンの電荷、 $W$  はイオン移動に対するポテンシャル障壁の高さ、 $a$  はイオン跳躍距離の 1/2、 $k$  はボルツマン定数 ( $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) および  $T$  は絶対温度である。皮膜生成を理論的に明らかにしたこの式はアノード酸化皮膜の成長に対する高電場理論として知られている。

また、皮膜の厚さ、アニオン混入量と深さ、誘電率はいずれも電流の対数に対して直線的に増加することを Ono らが報告している<sup>18)</sup>。Thompson ら<sup>22)</sup>は電解液種により皮膜の深さ方向へのアニオンの混入割合が異なることを報告している。得られたバリアー型皮膜に対して表面からアルミニウム素地方向にアニオン混入率はホウ酸塩で約 40%，リン酸塩で約 70% であり、タングステン酸塩ではほとんど混入しない。

### 1.3.3 ポーラス型皮膜の生成過程と微細構造

アルミニウムを酸性またはアルカリ性電解液中でアノード酸化すると、ナノメートルオーダーの孔径を持つポーラス型皮膜が生成する (Fig. 1.2b)<sup>15-17, 23)</sup>。Fig. 1.3 にアルミニウムを定電圧および定電流アノード酸化したときの電流および電圧-時間曲線と各段階において生成した皮膜の模式図を示す。この模式図は朝比奈ら<sup>24)</sup>が平滑なアルミニウムを用いて孔発生時の初期過程を観察した結果を報告したものに依拠して作成した。定電圧電解 (Fig. 1.3a) を例にとると、アノード酸化時の電解初期 (地点 I) ではバリアー型皮膜が生成することで抵抗が高くなり、電流密度が低下する<sup>24)</sup>。電流密度の低下の早い時期では既に皮膜表面が電場加速溶解により初期孔が発生している。その後、地点 II では初期孔の成長と共にバリアー層が生成電圧に応じた厚さまで成長することで抵抗が増加して電流密度が極小となる。地点 III に達すると皮膜の孔径とセル径は生成電圧に応じたセル構造を形成し、徐々に電流密度が上昇する。電流密度が一定値となる地点 IV ではアルミニウム素地/皮膜界面におけるバリアー層の生成とバリアー層/電解液界面での電場加速溶解がバランスを保ちながらポーラス層が成長する。ポーラス型皮膜は皮膜/素地界面のみで成長するため<sup>15-17, 22, 23)</sup>、電解

初期に生成した微細な初期孔が皮膜表面に観察され、その直下には生成電圧に比例した大きさの孔が電解時間と共に厚く成長する。



**Fig. 1.3** Schematic diagram of the kinetics of porous anodic alumina growth in (a) constant voltage and (b) constant current conditions: (a) Current ( $I$ ) – time ( $t$ ) curves for anodizing (i.e.,  $V = \text{constant}$ ) at constant voltage and (b) voltage ( $V$ ) – time ( $t$ ) curve for anodizing (i.e.,  $I = \text{constant}$ ) at constant current. <sup>24)</sup>

Fig. 1.4 にアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜における六角セル構造の模式図を示す。ポーラスアルミナ皮膜の構造モデルは古くから発表されてきたが、1953年、Kellerら<sup>25)</sup>は走査型電子顕微鏡 (SEM) の観察を基に初めて六角セル構造の模式図を提唱した。Kellerらが発表した表面の孔形状は六芒星型であったが、その後の透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた皮膜の観察や電気化学的手法で研究された結果により自己規則化条件で作製した皮膜の孔は真円に近い形状である。先に述べた通りポーラス型皮膜はアルミニウム素地/皮膜界面のみで生成しているため、孔底部のバリアー層で生じる電場加速溶解で溶け残った部分がポーラス層となる。

アノード酸化ポーラスアルミナの孔配列は必ずしも規則的ではない。しかしながら、理想的な孔配列を持つ Keller モデルのような皮膜を作製する方法には、①特定の電解条件によるアノード酸化（自己規則化条件）と、②ナノ周期で規則的な突起を付与した SiC を Al に押し当ててくぼみを形成し、アノード酸化の際に生成する孔を誘導して、孔が理想的に規則配列した構造を持たせるナノインプリント法<sup>26)</sup>がある。①の自己規則化条件は 1995 年に Masuda らがシュウ酸電解液（40 V）を用いて長時間定電圧アノード酸化することで孔が高規則配列した皮膜を作製したことによって見出された<sup>27, 28)</sup>。その後、ポーラスアルミナ皮膜の自己規則化条件は硫酸電解液（25 V）<sup>29)</sup>とリン酸電解液（195 V）<sup>30)</sup>を加えた 3 種が報告された。自己規則化条件で作製したポーラスアルミナ皮膜は主に規則配列した金属やポリマーのナノワイヤーやナノロッド<sup>31, 32)</sup>を作製するためのテンプレートとして利用されている。

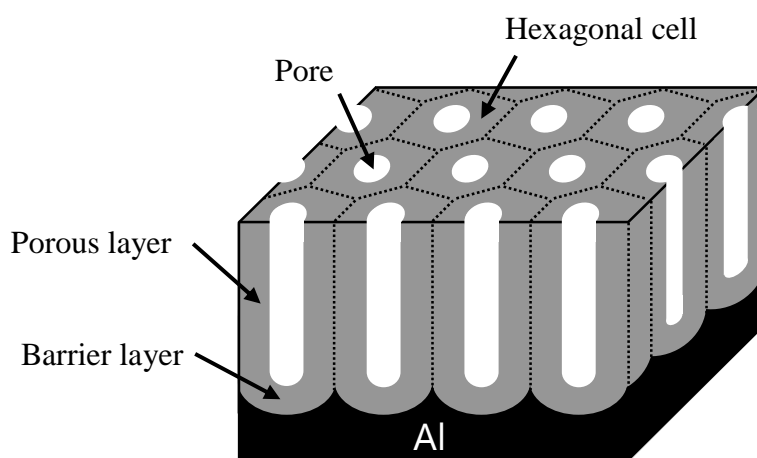
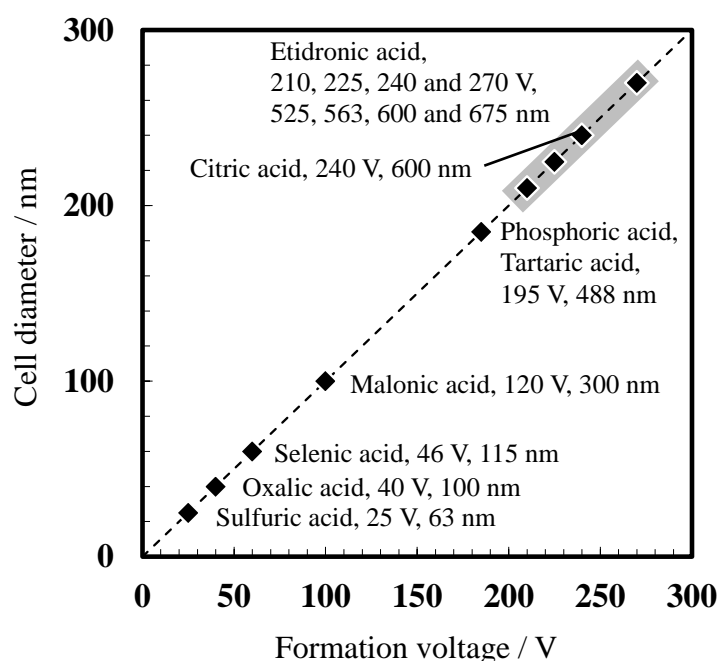


Fig. 1.4 Schematic of porous anodic alumina film.<sup>25)</sup>

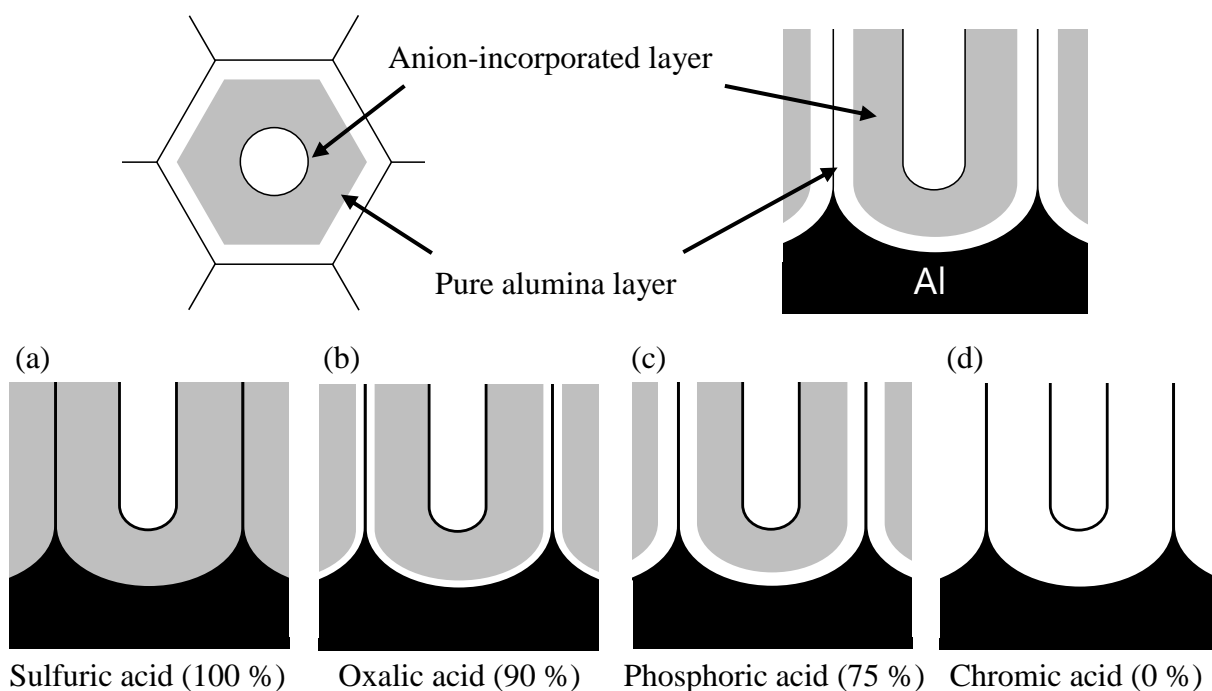
Fig. 1.5 にその後報告されたポーラスアルミナ皮膜の自己規則化条件も含めて生成電圧とセル径の関係を示す<sup>28-30, 33-36)</sup>。皮膜の孔径，セル径，バリアー層の厚さはアノード酸化時の生成電圧でほぼ制御することが可能であり，それぞれのサイズと生成電圧との関係は概ね  $1 \text{ nm V}^{-1}$ ， $2.5 \text{ nm V}^{-1}$ ， $1 \text{ nm V}^{-1}$  である<sup>37)</sup>。Gösele ら<sup>38)</sup>は，Masuda

らが報告した硫酸、シュウ酸の2つの自己規則化条件を用い、リン酸電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜の孔配列が規則化するための因子を検討した。その結果、彼らはアノード酸化時のアルミニウムが酸化されたときの体積膨張が電解液種に関わらず約1.4であるときに最適であることをつきとめ、この条件で作製した皮膜の生成電圧とセル径はほぼ直線関係にあることを報告した。Onoらは代表的な電解液であるシュウ酸、硫酸、リン酸のほかに、マロン酸、酒石酸、クエン酸といった種々のカルボン酸を用いてもアノード酸化条件を最適化することで自己規則化した皮膜の作製が可能であることを報告した<sup>33,34)</sup>。これらの自己規則化条件の研究は現在も検討がKikuchiらによって進められており、セレン酸<sup>35)</sup>やエチドロン酸<sup>36)</sup>を用いて自己規則配列したポーラスアルミナ皮膜の作製やアノード酸化に利用できる新規の電解液種が多数報告されている<sup>39-41)</sup>。



**Fig. 1.5** Self-ordering condition of porous anodic alumina formed in various electrolytes. These values wrote behind indicate formation voltage and pore diameter.<sup>28-30, 33-36)</sup>

また、アノード酸化皮膜には用いた電解液から電解質アニオンが混入していることが知られており、Thompson ら<sup>42)</sup>はイオンミリング法を用いてポーラス皮膜の横断面を観察し、使用する電解液種によって皮膜内のアニオン混入割合が異なることを報告した。電解質アニオンの混入割合は、その後多くの研究者によって検討された。Fig. 1.6 に代表的な酸として硫酸、シュウ酸、リン酸およびクロム酸を用いて作製した皮膜内のアニオン混入割合を示す。皮膜への電解質アニオンの混入割合は電解液種によって異なり、セル壁の厚さに対して硫酸アニオンはほぼ 100 %<sup>43)</sup>、シュウ酸アニオンは 90 %<sup>44)</sup>、リン酸アニオンは 75 %<sup>45)</sup>混入する。クロム酸中で作製した皮膜は電解質アニオンがほとんど混入せず<sup>46)</sup>、ほぼ純粋なアルミナとして存在している<sup>47)</sup>。



**Fig. 1.6** Distribution of incorporated-anion layer of porous anodic alumina formed in (a) sulfuric acid, (b) oxalic acid, (c) phosphoric acid and (d) chromic acid.<sup>42-46)</sup>

## 1.4 メンブレンフィルター

### 1.4.1 メンブレンフィルターの材質と分類

Table 1.2 に一般にメンブレンフィルターとして用いられる材質を示す<sup>48)</sup>。主な材料

は高分子を用いた有機膜と無機膜に大別される。特に有機高分子膜の種類は多く、素材によって親水性や疎水性などの性質、耐薬品性や耐熱性が異なる。一般に有機高分子膜は耐薬品性が高くあらゆる形状に対応できる利点を持つが、使用温度に制約を持つ。一方、無機膜はアルミナを代表とするセラミックスや炭素 (C)、パラジウム (Pd) などの金属が用いられ耐熱性や耐薬品性の高い素材が多い。アルミナやゼオライトに代表されるセラミックス膜は表面が微細孔で内層を支持層とした非対称な膜とすることで高流束が得られやすい。セラミックフィルターは主にモノリス型や中空糸型、チューブ型などが一般的に使用されているが、焼結体を用いて加工しているため有機膜に比べて形状が制限される。炭素や炭化物で構成された炭素膜も耐熱性や耐薬品性に優れており、ナノ細孔を持つことから二酸化炭素やメタンなどガス分離として期待されている。また、パラジウムは水素イオンを透過させる性質をもつため、水素分離膜として期待されている。一方、アノード酸化により作製した皮膜は孔径の均一な直管状の孔を持ち、薄膜として利用可能なため、孔径分布の狭い小型のメンブレンフィルターとして利用することができる。しかし、欠点としてアモルファスであることから、アノード酸化皮膜は酸やアルカリ、高温水に対して溶解や水和が生じるため、使用環境や使用温度に制限がある。

**Table 1.2** Materials of organic film and inorganic film for membrane filter. <sup>48)</sup>

Category	Materials
Organic films (Polymer)	Cellulose acetate (CA)
	Polyamide (PA)
	Polytetrafluoroethylene (PTFE)
	Polyolefin (Polyethylene: PE, Polypropylene: PP)
	Polysulphone (PS)
	Polyvinylidene fluoride (PVDF)
	Polyimide (PI)
Silicone rubber (SR)	
Inorganic films	Ceramics (Alumina, Silica, Alumina-Silica, Silicon carbide)
	Carbon
	Palladium



Table 1.3 に分離膜の種類と膜モジュールを示す<sup>48, 49)</sup>。分離膜の種類は大きく分けて4種類あり、細孔の大きい順に精密ろ過膜、限外ろ過膜、ナノろ過膜、逆浸透膜となる。精密ろ過膜は粒子径 0.2  $\mu\text{m}$ ~1  $\mu\text{m}$  の細菌や粒子を除去することができ、限外ろ過膜ではウイルス、蛋白質、コロイド粒子、酵素 (粒子径 10 nm~80 nm)、ナノろ過膜では分子イオン、逆浸透膜では無機塩、糖類、アミノ酸を分離することができる。また、膜モジュールは構造が簡単な平板状や多孔質の中空状試料の内または外側へ分離膜を付与したチューブラー型、多孔質のシートへ分離膜を多層に巻いたスパイラル型、中空糸を容器へ装填した中空糸型があり、通液方法は全液をろ過するデッドエンド方式と膜に対して垂直に通水するクロスフロー方式があり、一般的には後者が多く採用されている。メンブレンフィルターの種類に関わらず、通水時に膜表面に有機物の吸着や微生物が付着することでバイオフィームが生じ、ろ過性能の劣化につながるものが問題となっている。そのため、簡便にバイオフィームを防止でき、長期間使用可能なメンブレンフィルターの開発が求められる。

**Table 1.3** Type, module and flow mode of membrane filter for water treatment. <sup>48, 49)</sup>

Types	Micro-filtration membrane: MF Ultra-filtration membrane: UF Nano-filtration membrane: NF Reverse osmosis membrane: RO
Membrane module	Monolith Tubular Spiral Hollow fiber
Flow mode	Dead end mode Cross-flow mode

#### 1.4.2 アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜のメンブレンフィルターへの応用

アノード酸化により作製したアルミナ皮膜はアモルファスであり、酸やアルカリ溶液中で容易に溶解し、高温水中では水和するため化学的耐性が低い。そのため、ろ過

フィルターとして使用環境を拡大するためには熱処理により化学的に安定な  $\alpha$ -アルミナへの結晶化が求められる。硫酸やシュウ酸電解液を用いて作製したポーラスアルミナ皮膜の熱処理による結晶化過程は, Mardilovich ら<sup>50)</sup>や Ozaio ら<sup>51)</sup>が熱分析や XRD を用いて結晶性アルミナの種類と転移温度の推移を報告したことにより明らかとなった。いずれの皮膜も 900 °C 以上で  $\gamma$ -アルミナへの結晶化と電解質アニオンの分解が生じ, 1200 °C 以上で  $\alpha$ -アルミナに転移する。皮膜内に混入する電解質アニオンは電解液種によって脱離温度が異なるため  $\alpha$ -アルミナへの結晶転移温度にも影響する。しかしながら, 今までにアノード酸化ポーラスアルミナが結晶化する際に生じる熱変形の原因は十分に調べられておらず, クラックを完全に抑制した  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製は困難であった。

Fernández-Romero ら<sup>52)</sup>はシュウ酸電解液を用いて皮膜を作製し, 1100 °C で熱処理を行うことで孔形状を維持しながらアルミナメンブレンの結晶化を達成した。この報告では熱処理温度が低いために結晶構造は主として低温型の  $\gamma$ -アルミナであった。McQuaig Jr ら<sup>53)</sup>は, シュウ酸を用いて作製したアルミナメンブレンを 1200 °C で1時間熱処理すると  $\alpha$ -アルミナへ転移することを報告した。

メンブレンとしてのアルミナの結晶化に関する報告は 2000 年以降に多数報告されているが, その結果の多くは  $\alpha$ -アルミナへ至るまでに試料にクラックやカールが生じ, 焼結により孔形態に変形が生じている。2012 年には Chang ら<sup>54)</sup>が, リン酸電解液を用いて  $\alpha$ -アルミナを主成分 ( $\theta$ -アルミナを若干含む) とした 6 mm×7.5 mm サイズの角型メンブレンの作製を報告した。彼らのメンブレンの作製方法はアルミニウム素地の溶解除去と皮膜の化学溶解 (スルーホール) の組み合わせであり, 460 nm のセル径を持つ皮膜のアニオン混入層部分を全て除去してから熱処理することで, 試料の熱変形を抑制しながら  $\alpha$ -アルミナへの結晶化が可能であると主張している。一方, Ono ら<sup>45)</sup>は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて, 観察中の試料へ電子線を照射した結果, アニオン非混入層, すなわち純アルミナ層はアニオン混入層よりも結晶化しやすいことを報告した。従って, Chang らの報告は結晶化しやすい純アルミナ層のみを用いたア

ニオンの脱離に伴う容積と構造の変化の影響を受けずに済む方法と言える。しかし、電解質アニオンが混入しないクロム酸と比較的アニオン混入層の割合が低いリン酸皮膜以外ではアニオン混入層を全て除去するとセル壁が薄くなり、硬さや強度が低下するためメンブレンとして利用することができない。また、リン酸皮膜においてもセル壁厚さの75%にあたるアニオン混入層を全て除去した場合、化学溶解（ポアワードニング）を行うとセル壁が薄く、強度の低下につながるため孔径の制御が困難となることが問題であった。

これまでに筆者の研究室ではアルミナメンブレンを熱処理した際に発生するクラックやカールなどの変形を抑制するための皮膜の構造設計<sup>47)</sup>や剥離方法<sup>55, 56)</sup>に関して検討を行ってきた。その結果、微細なポーラス層の無い直管状の孔と表層から底部まで均一な孔径を持つ皮膜が熱変形に強い構造であることが分かった。しかしながら、メンブレンフィルターとしてポーラスアルミナを使用するためには用途に適した孔径の制御と得られた $\alpha$ -アルミナメンブレンの機械的特性や透過特性の評価が必要である。

## 1.5 本研究の目的

本研究ではアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜について、その微細構造と耐酸性や硬さなどの特性の解明および皮膜のメンブレンフィルターへの適用を目的とした。第2章および第3章ではアルミニウムをアノード酸化する上で代表的な電解液として硫酸、シュウ酸、リン酸を用い、ナノメートルオーダーの孔を持つポーラスアルミナ皮膜の構造制御因子の基礎的な解明を目的とした。主とする電解液に異なる試薬を加えた混合電解液を用いて皮膜を作製し、走査型電子顕微鏡による微細構造の観察と再アノード酸化法により孔径、セル径およびバリアー層厚さを評価した。また、皮膜の構造制御とともに、複数の酸を用いた混合電解液と添加剤を組み合わせ、皮膜の成長速度や硬さに対する電解液組成の影響を検討した。さらに、皮膜の化学的耐久性や硬さの向上を目指し、ビッカース硬さ試験による弾性率（ヤング率）と酸・アルカリ溶液

に対する溶解特性などを関連付けて評価した。

第4章および第5章ではアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜を用いた直管状の $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製を目的として、熱変形を抑制するための皮膜構造の最適化とメンブレンの孔径制御を行い実用的な特性評価まで検討した。現在までにポーラスアルミナ皮膜を用いて、メンブレンとしての応用に向けた簡便な皮膜剥離方法の提案<sup>56)</sup>や結晶化による化学的耐性の向上<sup>50-54)</sup>、透過特性試験による高分子フィルターとの比較<sup>55,57)</sup>が研究されている。しかし、完全な $\alpha$ -アルミナに結晶化した実用的な大きさを持つアルミナメンブレンの作製報告の例は無く、ポーラス型皮膜の微細構造の変化や化学的安定性、機械的強度、透過特性なども十分に研究されていない。そこで、4章ではメンブレンの熱変形に及ぼすポーラスアルミナ皮膜の微細構造の影響を明らかにするため、1段階及び2段階電解による表面の孔配列の改善と剥離法による裏面の孔形態の違いについて検討した。その後、5章では熱変形を抑制可能な電解方法と剥離条件に基づいて種々の電圧でアノード酸化し、広範囲に孔径制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製を目的とした。6章では、電解液種ごとのアルミナメンブレンの結晶化過程を調べるため、熱処理による皮膜内に混入した電解質アニオンの脱離成分の同定と $\alpha$ -アルミナへ転移した際の結晶粒の成長過程と大きさをSEMとTEMを用いて詳細に評価した。

## 参考文献

1. 小林藤次郎, アルミニウムのおはなし, 日本規格協会 (1985).
2. 谷内研太郎, 日本金属学会会報, **25**, 941-949 (1986).
3. 理化学辞典, 岩波書店 (2002).
4. アルミニウムハンドブック, 日本アルミニウム協会 (2001).
5. 佐藤昭一 他, 現場で生かす金属材料シリーズ アルミニウム, 工業調査会 (2007).
6. 金原幹夫, 軽金属, **33**, 221-229 (1983).

7. 向田雅一 他, 生体材料, 日刊工業新聞社 (2008).
8. 舟木好右衛門, 清水義勝, *Electrochemistry*, **28**, 358-364 (1960).
9. 坂本憲一, 軽金属, **22**, 295-308 (1972).
10. K. Wefers and C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, USA, 1987, pp.47.
11. CRC handbook of chemistry and physics 88th Edition, CRC publishers (2007).
12. 鯨井恒太郎, 植木栄, 日本特許 61920 (1923) および 62862 (1924).
13. G. D. Bengough and J. M. Stuart, UK patent 223994 (1923).
14. 小野幸子, 軽金属, **60**, 333-335 (2010).
15. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365-405 (1969).
16. G. E. Thompson, *Thin Solid Films*, **297**, 192-201 (1997).
17. W. Lee and S. J. Park, *Chem. Rev.*, **114**, 7487-7556 (2014).
18. S. Ono, F. Mizutani, M. Ue and N. Masuko, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, PV 2001-22, p.1129 (2001).
19. S. Ono, C. Wada and H. Asoh, *Electrochim. Acta*, **50**, 5103-5110 (2005).
20. A. Güntherschulze and H. Betz, *Z. Phys. A*, **92**, 367-374 (1934).
21. N. F. Mott, *Tran. Faraday Soc.*, **43**, 429-434 (1947).
22. G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han and G. C. Wood, *Phil. Mag. B*, **55**, 651-667 (1987).
23. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **317**, 511-543 (1970).
24. 朝比奈建史, 石原秀憲, 阿相英孝, 小野幸子, 軽金属, **58**, 375-380 (2008).
25. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411-419 (1953).
26. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770-2772 (1997).
27. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466-1468 (1995).
28. H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L126-L129 (1996).

29. H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127-L130 (1997).
30. H. Masuda, K. Yada and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340-L1342 (1998).
31. C. R. Martin, *Science*, **266**, 1961-1966 (1994).
32. M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi and U. Gösele, *Science*, **296**, 1997 (2002).
33. S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B473-B478 (2004).
34. S. Ono, M. Saito and H. Asoh, *Electrochim. Acta*, **51**, 827-833 (2005).
35. T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **137**, 728-735 (2014).
36. T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **156**, 235-243 (2015).
37. S. Ono, K. Takeda and N. Masuko, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Aluminium Surface and Technology*, 398-403 (2000).
38. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023-6026 (1998).
39. T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki, *ECS Electrochim. Lett.*, **3**, C25-C28 (2014).
40. T. Kikuchi, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui and R. O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **313**, 276-285 (2014).
41. D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **321**, 364-370 (2014).
42. G. E. Thompson and G. C. Wood, *Nature*, **290**, 230-232 (1981).
43. Y. Fukuda and T. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3125-3130 (1980).
44. 福田芳雄, 日本化学会誌, 1868-1875 (1974).
45. S. Ono and N. Masuko, *Corros. Sci.*, **33**, 503-505 (1992).

46. 星野重夫, 松本誠臣, 平井昭司, 表面技術, **40**, 1439-1440 (1989).
47. 小野幸子, 川口朋子, 市野瀬英喜, 石田洋一, 増子昇, 表面技術, **40**, 1361-1365 (1989).
48. 岡崎稔, 鈴木宏明, 谷口良雄, 図解よく分かる水処理膜, 日刊工業新聞社, (2006).
49. Z. Walsh, B. Paull and M. Macka, *Analytica Chimica Acta*, **750**, 28-47 (2012).
50. P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, N. I. Mukhurov, A. M. Rzhetskii and R. Paterson, *J. Membr. Sci.*, **98**, 131-142 (1995).
51. R. Ozao, H. Yoshida, Y. Ichikawa, T. Inada and M. Ochiai, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **64**, 915-922 (2001).
52. L. Fernández-Romero, J.M. Montero-Moreno, E. Pellicer, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, M. Sarret and C. Müller, *Mater. Chem. Phys.*, **111**, 542-547 (2008).
53. M. K. McQuaing Jr., A. Toro, W. V. Geertruyden and W. Z. Misiolek, *J. Mater. Sci.*, **46**, 243-253 (2011).
54. Y. Chang, Z. Ling, Y. Liu, X. Hu and Y. Li, *J. Mater. Chem.*, **22**, 7445-7448 (2012).
55. S. E. Jones, S. A. Ditner, C. Freeman, C. J. Whitaker and M. A. Lock, *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 529-530 (1989).
56. J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun and X. H. Xia, *Chem. Mater.*, **16**, 1841-1844 (2004).
57. K. P. Lee and D. Mattia, *J. Membr. Sci.*, **435**, 52-61 (2013).

## 第2章 アノード酸化皮膜の微細構造に対するシュウ酸電解液への添加液種の影響

### 2.1 緒言

アノード酸化によりポーラスアルミナ皮膜を付与後、封孔や塗装処理したアルミニウムは家庭用品やアルミサッシ、カーテンウォールに利用されている。アルミニウムをアノード酸化する際の代表的な電解液としては硫酸、シュウ酸、リン酸の3種類が主に用いられている。1章で述べたように、ポーラスアルミナ皮膜の微細構造のセルディメンション（孔径、ポロシティ、バリアー層厚さ）は主にアノード酸化時の生成電圧により制御することが可能である。しかし、同一電圧での定電圧アノード酸化であっても電解液が異なると皮膜内に取り込まれるアニオン種やその混入割合<sup>1)</sup>が異なり、孔径やバリアー層の厚さが変化する<sup>2-4)</sup>。同一電圧下でアノード酸化したとき、電場強度が高いほどバリアー層の厚さが薄く、孔径は硫酸、シュウ酸、リン酸電解液の順に大きいことが報告されており、リン酸電解液中で作製した皮膜の孔径は硫酸の2倍以上大きい<sup>4)</sup>。

一方、単浴に対して2種類以上の電解質を加えた混合電解液中で作製した皮膜に関する報告は少ない。高橋らは10 wt%硫酸-2 wt%シュウ酸混合液を用いて定電流電解 ( $94 \text{ A m}^{-2}$ ) したときの定常電圧値 (13.5 V) は、2 wt%シュウ酸単浴 (45.0 V) よりも10 wt%硫酸単浴 (12.0 V) に近い値でありながら、混合電解液中で作製した皮膜の密度 ( $3.03 \text{ g cm}^{-3}$ ) がシュウ酸単浴 ( $2.78 \text{ g cm}^{-3}$ ) と硫酸単浴 ( $2.66 \text{ g cm}^{-3}$ ) で作製した皮膜の密度よりも高いことを報告した<sup>5)</sup>。同一のアノード酸化条件において、硫酸単浴中で作製した皮膜の硬さはシュウ酸単浴を用いて作製した皮膜より低い<sup>6)</sup>が、大久保らは硫酸-シュウ酸-クエン酸の混合液を用いることで硬さや耐摩耗性が向上できることを報告している<sup>6)</sup>。混合電解液中で作製した皮膜の硬さが向上する理由として、彼らは単浴での定電流アノード酸化に比べて定常電圧が高く、密度の高い皮膜が生成しているためと考察している。しかし、定電流電解は電解条件によって定常電圧が異



なり、セル径や孔径を同等に制御した皮膜が生成できないため電解液同士の比較が困難である。Fukuda ら<sup>7)</sup>の報告より、皮膜の硬さや耐磨耗性はセル壁が厚いほど向上するため、電解液成分による皮膜の性質の違いを明らかにするにはセル径をほぼ一定とした定電圧電解による比較が必要である。また、これらの報告では混合電解液を用いて作製した皮膜のセル径や孔径などの微細構造、皮膜の化学溶解および電場加速溶解速度、硬さや耐磨耗性などの機械的性質は明らかとなっているものの、混合電解液を用いて作製した皮膜の特性が向上する理由は十分に明らかとなっていない。

本章では、ポーラスアルミナ皮膜の微細構造の制御因子を解明するため、構造が制御しやすい代表的な電解液であるシュウ酸電解液に対して硫酸またはリン酸を添加した混合電解液を用いて定電圧電解により皮膜を作製し、セル径および孔径を走査型電子顕微鏡 (SEM) による直接観察と再アノード酸化法 (ポアフィリング法)<sup>8-10)</sup>による電気化学的手法で評価した結果を述べる。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 使用試薬

本実験で使用した試薬を Table 2.1 に示す。電解液を調製する際はイオン交換水を用いた。

### 2.2.2 前処理

試料として純度 99.99 % のアルミニウム板 (厚さ 0.35 mm) を用い、柄のついた寸法 2.5 cm × 2 cm の角形にシャーリングとニッパーを用いて切り出した。アルミニウム試料をアセトン中で3分間超音波洗浄後、カソードにアルミニウム対極を用いて過塩素酸 : エタノール = 1 : 4 (10 °C 以下) の混合溶液中、 $1000 \text{ A m}^{-2}$  で3分電解研磨し、試料表面を平滑化した。電解研磨後の試料は水道水で研磨液を十分に取り除き、純水とエタノールの順で洗浄後、アノード酸化に用いた。電解研磨直後に使用しない場合はエタノール中で保存し、3日以内に使用した。

**Table 2.1** List of chemical reagents

Reagent name	Chemical formula	F. W.	Purity / %	Manufacturer
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58.08	≥ 99.5	Taisei chemical Co., Ltd.
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	≥ 99.5	Ueno chemical industries Ltd.
Perchloric acid	HClO <sub>4</sub>	100.46	60	Taisei chemical Co., Ltd.
Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	≥ 95	Taisei chemical Co., Ltd.
Phosphoric acid	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98.00	≥ 85	Taisei chemical Co., Ltd.
Oxalic acid	(COOH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	126.07	98.5–103.0	Kanto chemical Co., Inc
Chromium oxide (VI)	CrO <sub>3</sub>	99.99	≥ 98	Kanto chemical Co., Inc
Boric acid	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61.83	≥ 99.5	Kanto chemical Co., Inc
Ammonium hydroxide	NH <sub>4</sub> OH	17.03	25–28	Taisei chemical Co., Ltd.
Sodium tetraborate	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	381.37	99.5–101.0	Yoneyama yakuhin kogyo Co., Ltd
Ammonium tetraborate	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O	263.38	98.5–103.0	Kanto chemical Co., Inc
Sodium hydroxide	NaOH	40.00	≥ 95	Taisei chemical Co., Ltd.
Potassium hydroxide	KOH	56.11	≥ 85	Taisei chemical Co., Ltd.

### 2.2.3 アノード酸化

前処理したアルミニウム試料をアノードに配置し、Table 2.2 に示す電解条件で定電圧アノード酸化を行った。アノード酸化時は全量 500 mL の電解液を 300 rpm で攪拌し、カソードにはアノードに配置した試料より 5 倍～10 倍大きい面積のアルミニウム板を用いた。硫酸とリン酸の添加量は電解液の全量が 500 mL となるように調整した。

たとえば、 $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸の添加量は  $0.28 \text{ mL}$ 、 $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  リン酸の添加量は  $1.70 \text{ mL}$  とした。電解時間は  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  シュウ酸 ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $40 \text{ V}$  で  $40 \text{ 分}$  電解したときの総電気量を基準として調整し、生成した皮膜の厚さを一定に揃えた。アノード酸化時の時間経過に伴う電流と電圧の変化はデジタルマルチメーター (Keithley Instruments, 2700DMM) で記録した。

**Table 2.2** Composition of electrolytes and anodizing conditions.

Electrolyte	Temperature	Voltage
$0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ oxalic acid		
$0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ oxalic acid + $0.01\text{-}0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ sulfuric acid	$10\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$	Constant voltage at $40 \text{ V}$
$0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ oxalic acid + $0.05\text{-}0.4 \text{ mol dm}^{-3}$ phosphoric acid		

#### 2.2.4 再アノード酸化 (ポアフィリング法; Pore-filling method)

再アノード酸化法<sup>8-10)</sup>は作製したポーラス型皮膜を中性電解液中でアノード酸化することにより電解初期に立ち上がった電圧 (ジャンプ電圧,  $V_j$ ) と勾配を測定することでバリアー層の厚さと皮膜の空隙率 (ポロシティ,  $\alpha$ ) を電気化学的に求める方法である。アルミニウム試料の表面積を一定とすることを目的として再アノード酸化の測定前には柄の部分に保護膜 (バリアー型皮膜) を作製するため、 $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  ホウ酸アンモニウム ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 中、電流密度  $5 \text{ A m}^{-2}$  で  $400 \text{ V}$  まで定電流電解後、 $400 \text{ V}$  で  $10 \text{ 分}$  電圧を保持し、緻密な皮膜を生成しマスキングした。試料の柄を処理した後、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  ホウ酸- $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  四ホウ酸ナトリウム ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 中で、電流密度  $1 \text{ A m}^{-2}$  で  $400 \text{ V}$  まで再アノード酸化した。Fig 2.1 に、再アノード酸化時の模式図と電圧-時間曲線を示す。この電圧-時間曲線から電解初期 ( $5 \text{ 秒}\sim 10 \text{ 秒}$ ) における直線を最小二乗法で近似し、得られた 1 次関数の切片をジャンプ電圧 ( $V_j$ ) とした。同様に、 $100 \text{ V}$  か

ら 400 V までの範囲における近時直線の勾配 ( $m$ ) を用い、2.1 式からポロシティを求めた。

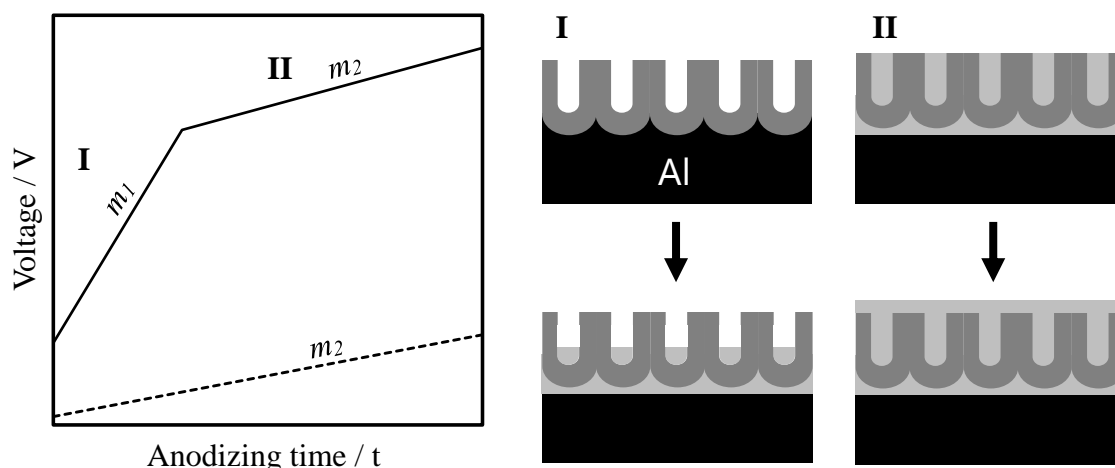
$$\alpha = (T_{Al^{3+}} \times \beta) / [1 - (T_{O^{2-}} \times \beta)] \quad (2.1)$$

$$\text{但し, } \beta = m_2 / m_1 \quad (2.2)$$

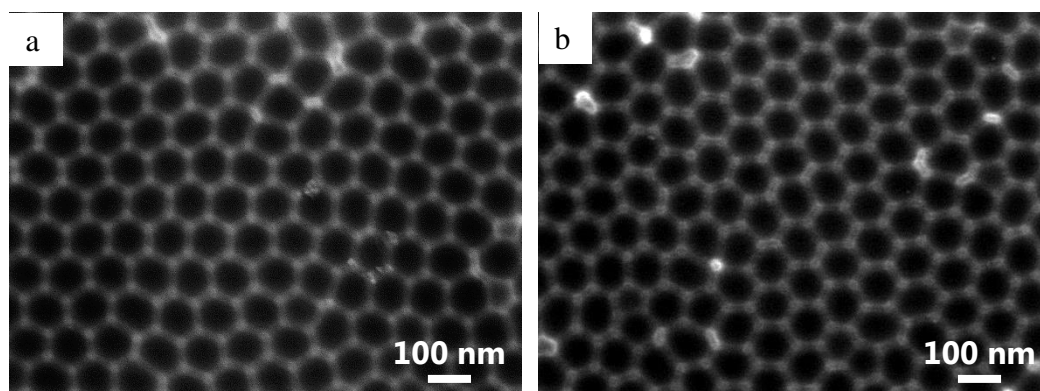
ここで、 $T_{Al^{3+}}$ と  $T_{O^{2-}}$ はそれぞれアルミニウムイオン (0.6) と酸化物イオン (0.4) の輸率を示す。 $\beta$  はポーラスアルミナ皮膜を付与した試料を再アノード酸化したときにポーラス層を充填しているとき (領域 I) と電解研磨したアルミニウム素地に対して皮膜を作製したとき (領域 II) の電圧-時間曲線のそれぞれの傾きを  $m_1$ ,  $m_2$  として 2.2 式より求めた。また、ポロシティは孔径 ( $d_{pore}$ ) とセル径 ( $d_{cell}$ ) を用いて 2.3 式のように表される。

$$\alpha = \pi (d_{pore} / 2)^2 / \pi (d_{cell} / 2)^2 \quad (2.3)$$

ここで、ポーラス型皮膜のセル径はアノード酸化により生成した単位面積当たりのセル数を測定して次のように求めた。例えば、 $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  シュウ酸または  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  シュウ酸- $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸混合液 (20 °C) を用い 40 V でアノード酸化した後、2 wt% クロム酸-6 wt% リン酸混合液 (沸騰) 中に 10 分以上浸漬し、酸化皮膜を全て除去した後のアルミニウム素地の SEM 像を Fig. 2.2 に示す。このとき、SEM 像の枠外に接しているセルは 2 個で 1 個として測定し、撮影した SEM 像 (10 万倍) の全面積 (約  $0.9 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$ ) をセル数で割ることでセル 1 個当たりの面積を求めた。その後、全ての孔を真円と見なして、セル 1 個の面積から直径を求め、この値をセル径とした。再アノード酸化から求めたポロシティと SEM 像から算出したセル径を用いることで、2.3 式から皮膜の孔径を求めた。



**Fig. 2.1** V-t curves (left) and schematic (right) during re-anodizing. The solid line and broken line in V-t curves represent the re-anodizing of porous anodic alumina and electropolished aluminum respectively. Schematics I and II are corresponding to the gradient of  $m_1$  and  $m_2$  in V-t curves respectively.



**Fig. 2.2** SEM images of Al substrate after removal of oxide film by chemical dissolution in 2 wt% chromic acid and 6 wt% phosphoric acid. Anodizing was conducted in (a)  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid and (b)  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid at 40 V.

### 2.2.5 皮膜の微細構造観察

アノード酸化後の試料はイオンスパッタ装置 (Hitachi High-Technologies, E-1010I) を用い 15 mA で Pt-Pd を 20 秒スパッタし表面を導電性処理した。試料の表面と破断面の SEM 像は走査型電子顕微鏡 (JEOL, JSM-6701F) を用い、加速電圧 5 kV, 作動距離 (W.D.) 8 mm, 2 次電子像 (SEI) を標準の設定として観察した。SEM 像から求

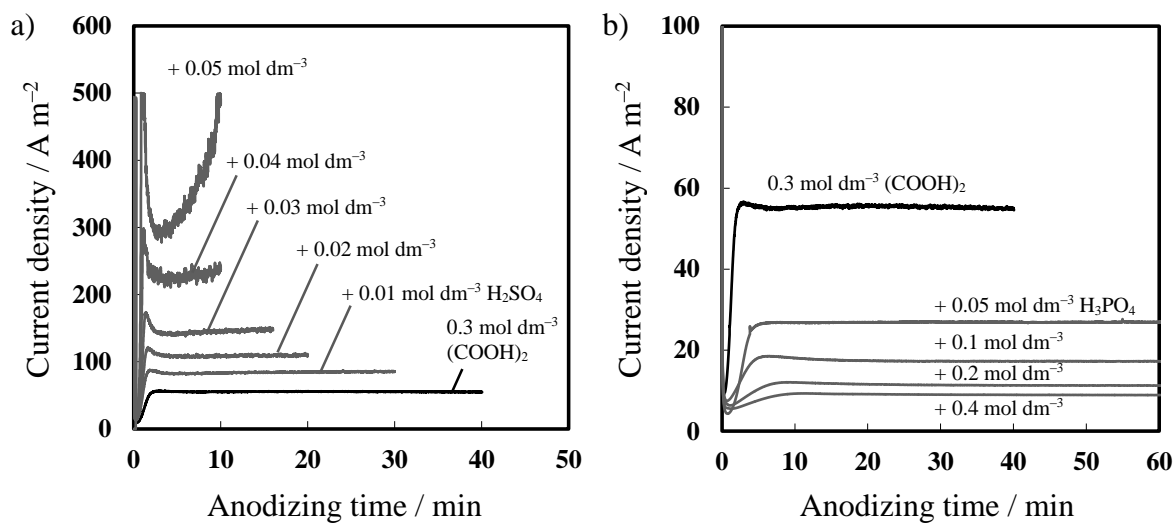
めた数値を扱う際は装置の測定誤差を評価するため、球状ポリスチレンラテックス（粒径  $474 \pm 0.0069$  nm）の標準試料（日新 EM, Cat. No. 109）を用いて SEM 像の倍率の確認を行った。球状ポリスチレンラテックスを SEM で測長した結果、実測値（14 点平均）は  $474 \pm 3$  nm であり、標準試料として表記されている粒径と一致した。本研究では標準試料の実測値と粒径が一致したことから標準偏差が 1 % 以下であったため、膜厚やセル径を扱う際は実測値をそのまま用いた。

## 2.3 結果と考察

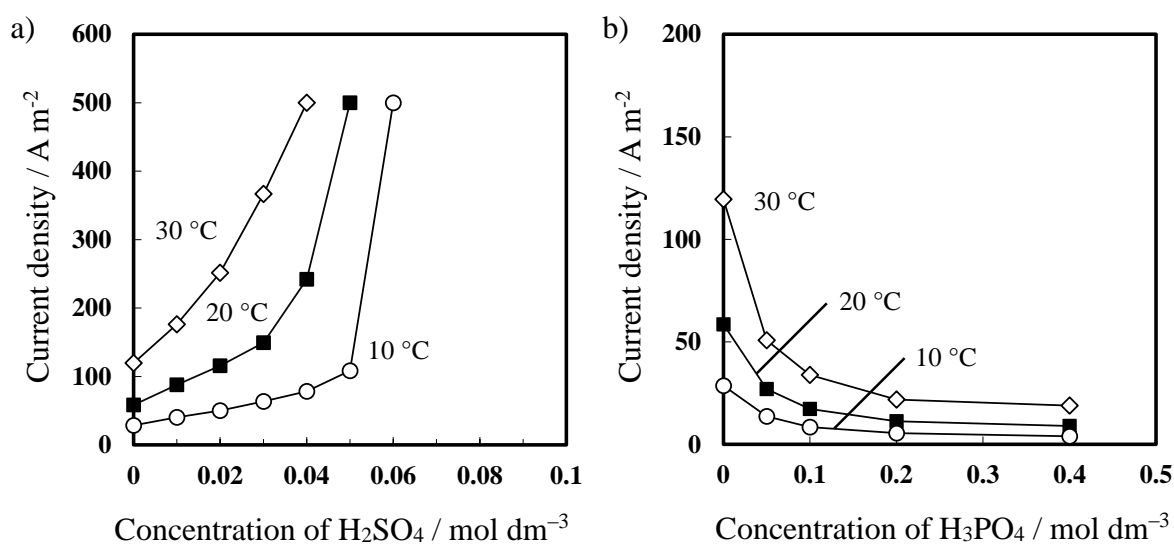
### 2.3.1 混合電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜の微細構造

Fig. 2.3 にシュウ酸電解液へ硫酸またはリン酸を添加した混合電解液（20 °C）中、40 V で定電圧アノード酸化した際の電流-時間曲線を示す。シュウ酸（20 °C）単浴の電解液中でアノード酸化した場合、40 V で電解すると定常電流密度は  $58 \text{ A m}^{-2}$  であった。0.05 mol dm<sup>-3</sup> の硫酸を加えると電解初期に電流密度が低下したのち上昇して最大電流密度（ $500 \text{ A m}^{-2}$ ）に達して定電流電解に替わり電圧が低下したため、電解をここで中止した。一方、リン酸は単浴で同一電圧で定電圧アノード酸化した場合、硫酸とシュウ酸に比べ電流密度が最も低いため、シュウ酸との混合電解液では電流密度の低下をもたらした。本研究では生成電圧を 40 V としてアノード酸化したときに電流密度の上限を超えないようにするため、硫酸の添加量の上限を 0.05 mol dm<sup>-3</sup> とした。

Fig. 2.4 に、Fig. 2.3 でアノード酸化した条件における電解液の温度と膜厚が 6 μm となる電気量で電解した際の最終電流密度の関係を示す。硫酸添加による電流密度の増加割合は 20 °C の条件において添加量が 0.01 mol dm<sup>-3</sup> から 0.03 mol dm<sup>-3</sup> までは約  $30 \text{ A m}^{-2}$  ずつ直線的に増加したが、0.04 mol dm<sup>-3</sup> の硫酸を添加すると電流密度は  $90 \text{ A m}^{-2}$  以上増加した。



**Fig. 2.3** Current–time curves during anodizing in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of (a)  $0.01\text{--}0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid, (b)  $0.05\text{--}0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $40 \text{ V}$ .

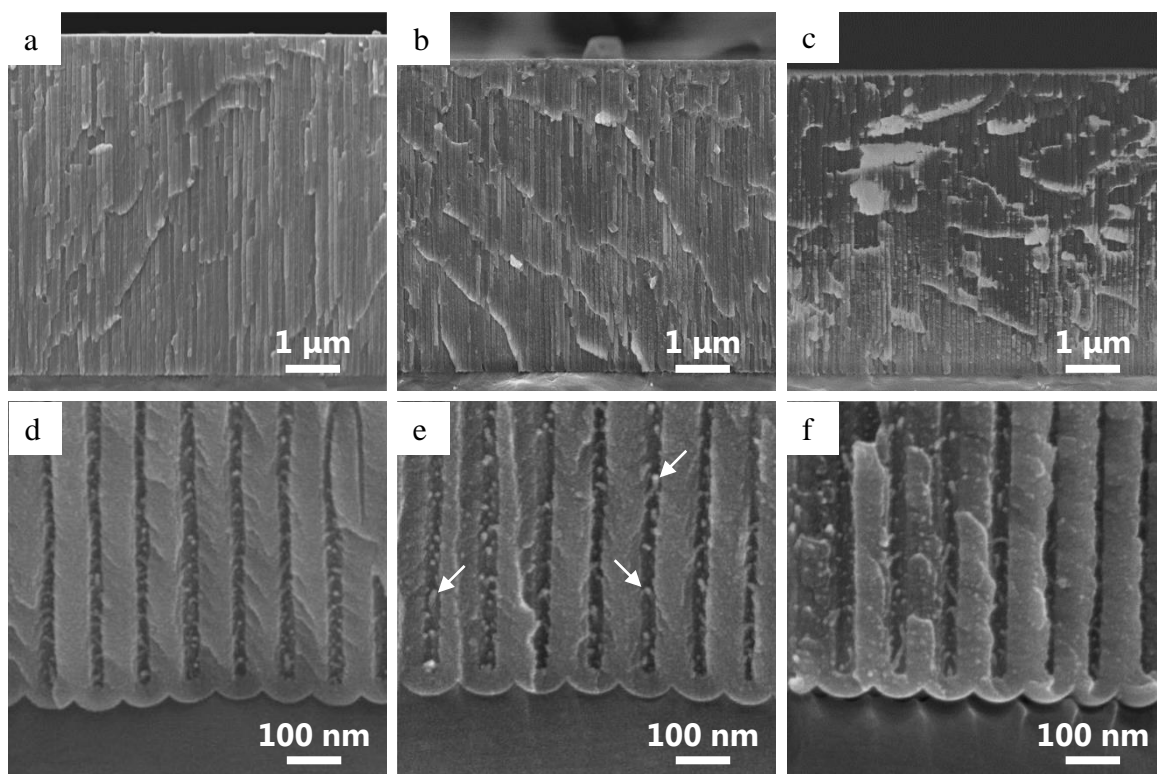


**Fig. 2.4** Relationship between stable current value and electrolyte concentration during anodizing in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of (a)  $0.01\text{--}0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid, (b)  $0.05\text{--}0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid at  $40 \text{ V}$ . Anodizing was conducted at  $\circ$ :  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\blacksquare$ :  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $\diamond$ :  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

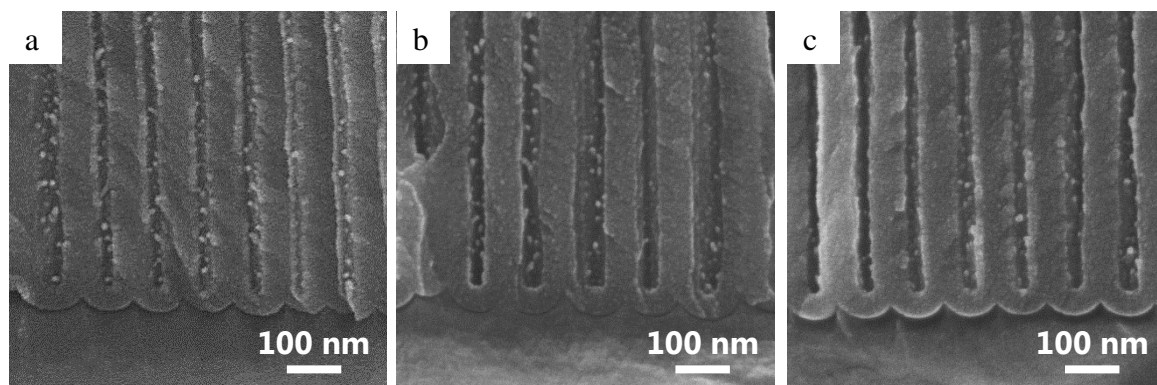
Fig. 2.5 にシュウ酸単浴で作製した皮膜の断面 SEM 像を示す。温度による電流密度の変化を考慮し、総電気量を一定 ( $144 \text{ kC m}^{-2}$ ) になるよう電解時間を調整し膜厚を約  $6 \mu\text{m}$  に揃えた。各皮膜のバリアー層の平均厚さ ( $n=5$ ) は電解液の温度が  $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  のとき、それぞれ  $53 \text{ nm}$ ,  $50 \text{ nm}$ ,  $46 \text{ nm}$  であった。この変化は同一電圧において電解液の温度が高いほど電流密度は高く、バリアー層における電場強度が高くなったために厚さが低下したことを示している<sup>11)</sup>。孔底部のセル壁からは針状の突起物 (Fig. 2.5e 矢印) が浴温に関わらず壁面全体に観察された。この突起はシュウ酸電解液を用いた皮膜にのみ観察され、Al 素地/皮膜界面でポーラス型皮膜が成長する際に生成した特異的な構造である。

Fig. 2.6 に  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の硫酸を添加した混合液中で作製した皮膜の孔底部の SEM 像を示す。シュウ酸単浴皮膜と同様にバリアー層の厚さを SEM 像から求めると  $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  のとき、それぞれ  $57 \text{ nm}$ ,  $49 \text{ nm}$ ,  $49 \text{ nm}$  であった。硫酸を添加した電解液を用いて作製した皮膜のバリアー層の厚さを比較すると、浴温が高いほど電流密度は高くバリアー層は薄くなり、バリアー層における電場強度が高くなる傾向にあった。硫酸を添加して作製した皮膜の構造を比較すると、浴温に関わらずセル壁面に生成した針状の突起物のサイズと数が減少していた。この針状突起はシュウ酸単浴のみで顕著に見られたことから、硫酸添加により突起物が減少したと考えられる。





**Fig. 2.5** Cross-sectional SEM images of (a-c) overall and (d-f) bottom part of porous alumina film formed in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid at (a, d)  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b, e)  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c, f)  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  at 40 V.

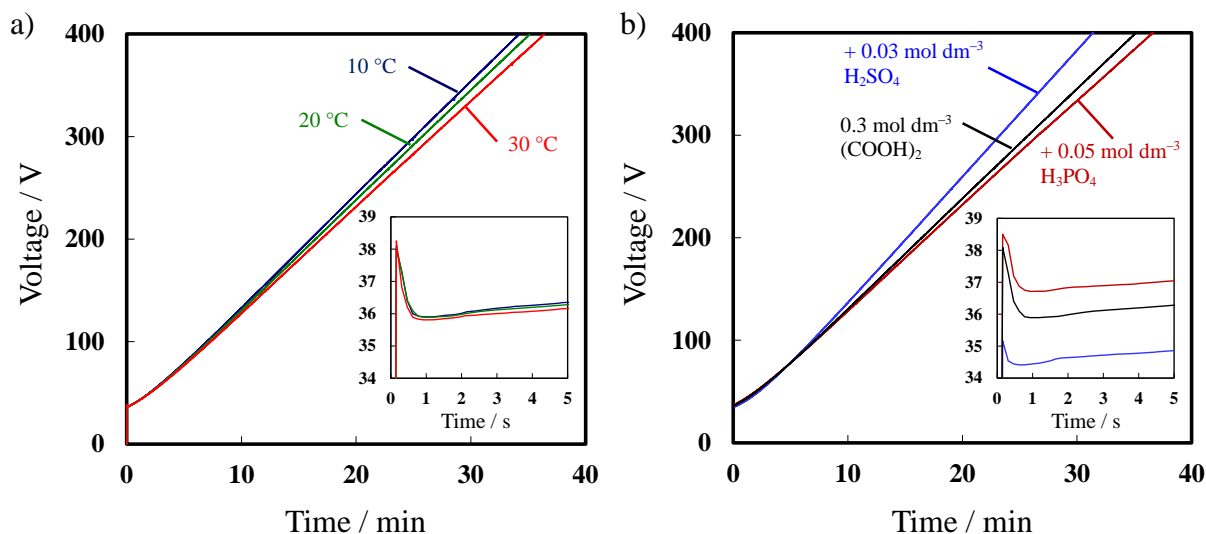


**Fig. 2.6** Cross-sectional SEM images of bottom part of porous alumina film formed in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid at (a)  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c)  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  at 40 V.

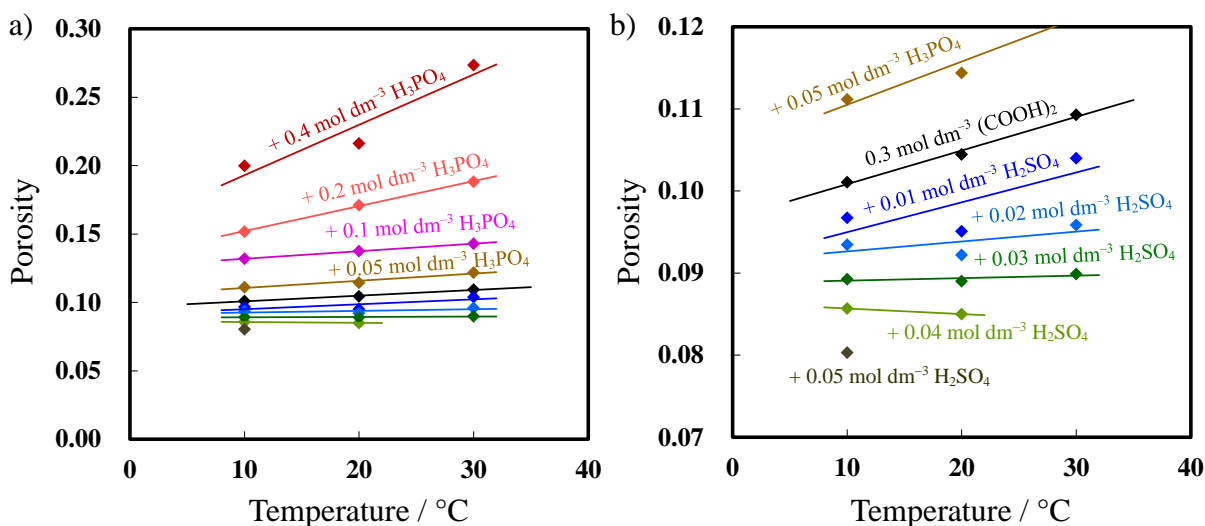
### 2.3.2 孔径およびセル径に対する電解液種と濃度の影響

Fig. 2.7 に 10 °C から 30 °C のシュウ酸電解液中で作製した皮膜と硫酸またはリン酸を添加したシュウ酸混合電解液中で作製した皮膜を再アノード酸化した際の電圧-時間曲線を示す。100 V~400 V における勾配を比較すると、10 °C~30 °C のシュウ酸中 (40 V) で作製した皮膜は浴温が高いほど勾配が低下した。勾配の低下はポロシティの増加を意味しているため、浴温が高いと皮膜に対する化学溶解の影響が大きいと言える (Fig. 2.7a)。電解液の浴温が高くなることでバリアー層の電場強度が高くなりジャンプ電圧の値によって相対的に評価されるバリアー層の厚さは薄くなった。

浴温を 20 °C 一定としたとき、硫酸を添加したシュウ酸電解液中で作製した皮膜はシュウ酸単浴に比べて再アノード酸化曲線の勾配が上昇した。リン酸を添加して作製した皮膜は勾配が低下した。Fig. 2.8 に再アノード酸化法から求めたシュウ酸単浴および硫酸とリン酸を添加したシュウ酸との混合液を用いて作製したアノード酸化皮膜のポロシティを示す。一般に、自己規則化条件を用いて孔が規則的に配列した皮膜のポロシティは 0.1 前後であると報告されている<sup>2, 12, 13)</sup>。本条件においても、シュウ酸電解液の自己規則化条件を用いているため温度に関わらずシュウ酸単浴で作製した皮膜のポロシティはほぼ 0.1 であった。セル径は Fig. 2.10 で後述するように電解液の組成に関わらず同一電圧において大きな変化がない<sup>11)</sup>としてポロシティを算出すると、硫酸を添加したとき孔径が小さく、リン酸を添加すると孔径が大きくなった。シュウ酸単浴で作製した皮膜のポロシティは浴温が高いほど増加したが、硫酸を添加すると浴温による影響が小さくなった。この影響は硫酸の添加量が多いほど顕著であり、0.03 mol dm<sup>-3</sup> 添加すると浴温に関わらずポロシティは約 0.09 であった。一方、リン酸を添加した場合は添加濃度と浴温が共に高いほどポロシティが増加した。リン酸の添加量を 0.4 mol dm<sup>-3</sup> まで増加したところ、ポロシティは 2 倍以上に増加し、浴温が高いほど増加割合は高かった。そのため、硫酸は添加量が多くなると浴温によるポロシティの差は少なくなるがリン酸の場合は添加量が多くなると浴温の効果はより大きくなった。

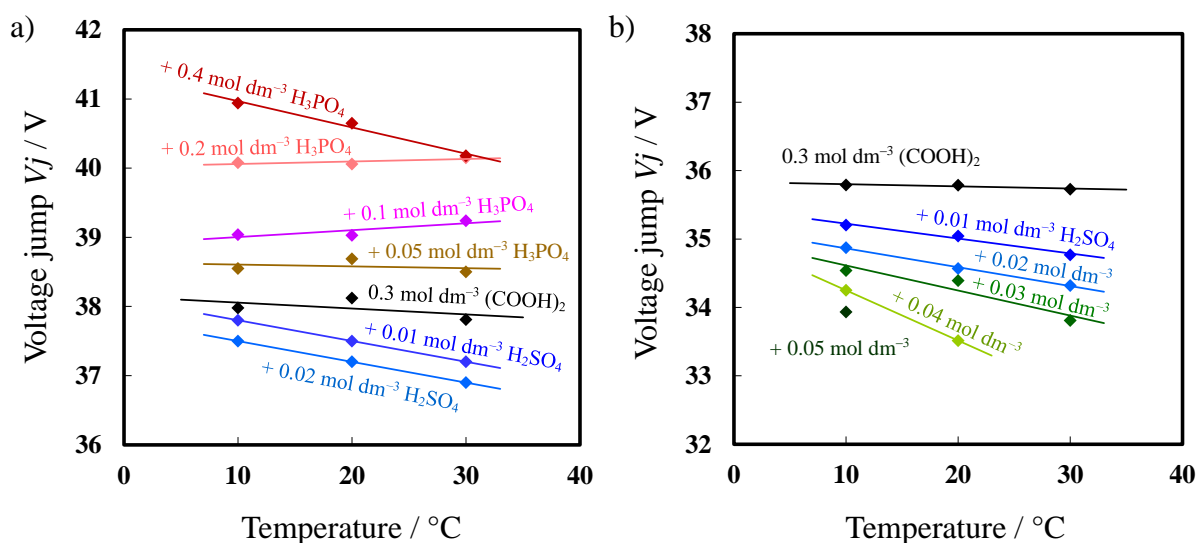


**Fig. 2.7** Voltage–time curves during re-anodizing in mixture solution of  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  boric acid– $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  borax at  $1 \text{ A m}^{-2}$ . Anodic film formed in (a)  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid at  $10\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid and  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Inserts indicate the initial stage of re-anodizing.



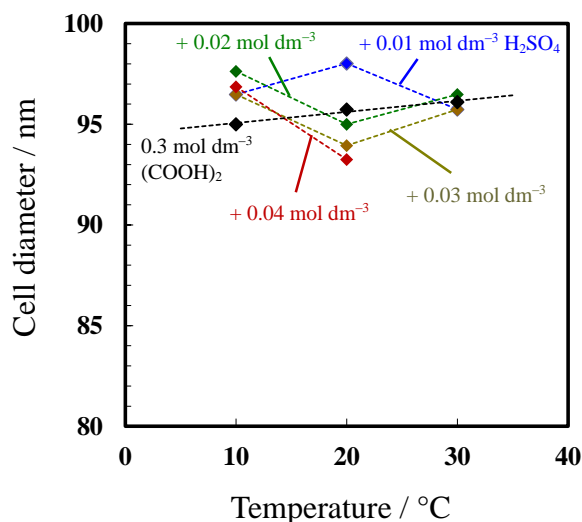
**Fig. 2.8** Change in porosity of (a) overall and (b) enlarged part of porous alumina film formed in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of  $0.01\text{--}0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid and  $0.05\text{--}0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid at  $40 \text{ V}$ .

Fig. 2.9 にシュウ酸電解液へ硫酸またはリン酸を添加した混合液中で作製した皮膜のジャンプ電圧 ( $V_j$ ) を示す。ジャンプ電圧は皮膜底部のバリアー層の厚さを電気化学的に評価した値である。電流密度  $5 \text{ A m}^{-2}$  で再アノード酸化した場合、シュウ酸単浴で作製した皮膜のバリアー層厚さは電解液の温度に関わらずジャンプ電圧が約  $38 \text{ V}$  であり温度依存性は見られなかった。一方、硫酸を添加するとシュウ酸単浴で作製した皮膜に比べてバリアー層が薄くなった。バリアー層の厚さは生成電圧に強く依存するが、Fig. 2.3 の電解曲線と Fig. 2.7 の挿入図よりシュウ酸電解液中へ硫酸を添加するとアノード酸化した際の電流密度が増加し、バリアー層は薄くなった。逆にリン酸を添加したときは電流密度が減少してバリアー層が厚くなったことから、バリアー層の厚さは小野らによって示されたバリアー型皮膜やポーラス皮膜での場合と同様に電流密度が低いときにはポーラス皮膜のバリアー層も厚くなることが示された<sup>2, 14, 15)</sup>。つまり、硫酸の添加量が多く、浴温の高い条件では高電流密度となることから皮膜生成時のバリアー層にかかる電場強度が高くなるためバリアー層は薄くなると考えられる。再アノード酸化の電流密度を  $1 \text{ A m}^{-2}$  として評価した結果、電流密度が  $5 \text{ A m}^{-2}$  のときと同様にジャンプ電圧は硫酸の添加量が多く、浴温が高いほど低下する傾向にあったが、シュウ酸単浴から  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の硫酸を添加して作製した皮膜に対するジャンプ電圧の降下幅が大きくなっていった。断面 SEM 像から測長する際、バリアー層の厚さは解像度が低く正確に測長できないが、シュウ酸単浴および硫酸を添加した電解液を用いて作製した皮膜の場合、ジャンプ電圧から相対的に求められるバリアー層の厚さは、浴温が高く、硫酸添加した皮膜ほど薄くなる傾向を示した。リン酸を添加した場合は  $0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  添加したときを除いて浴温の依存性は無く、バリアー層はいずれも添加量の増加と共に厚くなった。リン酸添加による温度依存性が見られない理由としては電流密度が低いため浴温による影響が小さいと考えられる。

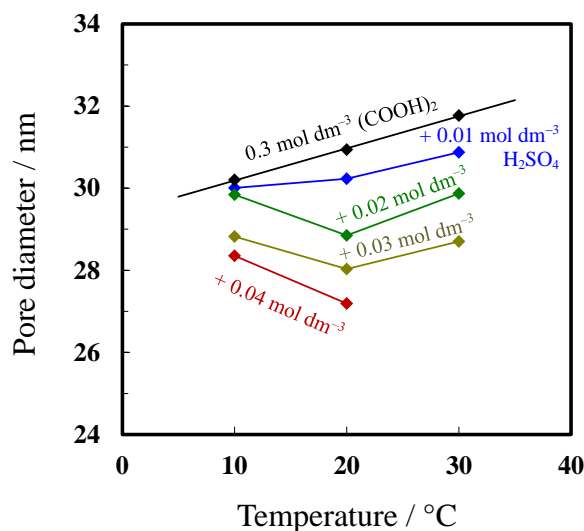


**Fig. 2.9** Change in voltage jump of porous alumina film formed in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of  $0.01\text{--}0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid and  $0.05\text{--}0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid at 40 V. Re-anodizing was conducted in mixture solution of  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  boric acid– $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  borax at (a)  $5 \text{ A m}^{-2}$ , (b)  $1 \text{ A m}^{-2}$ .

再アノード酸化から評価した結果より、硫酸の添加量が多いほどポロシティは小さく、バリアー層が薄くなることが分かった。ポロシティは皮膜の孔径とセル径の2つのパラメータによって決まる。そこで、単位面積当たりのセル数からセル径を求め、ポロシティとセル径を用いて2.3式から孔径を算出した。Fig. 2.10とFig. 2.11に、シュウ酸単浴および硫酸を添加したシュウ酸電解液中で作製した皮膜のセル径と孔径を示す。セル径はおおよそ  $93 \text{ nm}\text{--}98 \text{ nm}$  であり、バリアー層の厚さやポロシティのように浴温や添加量による変化は大きくなかった。孔径はシュウ酸単浴皮膜よりも硫酸を添加して作製した皮膜の方が小さく、この結果はFig. 2.6におけるSEMを用いた直接観察の結果と一致した。セル径と孔径を算出した結果、セル径は液組成に関わらずほぼ一定であるため、硫酸添加によるポロシティの低下は孔径が小さくなることに起因している。

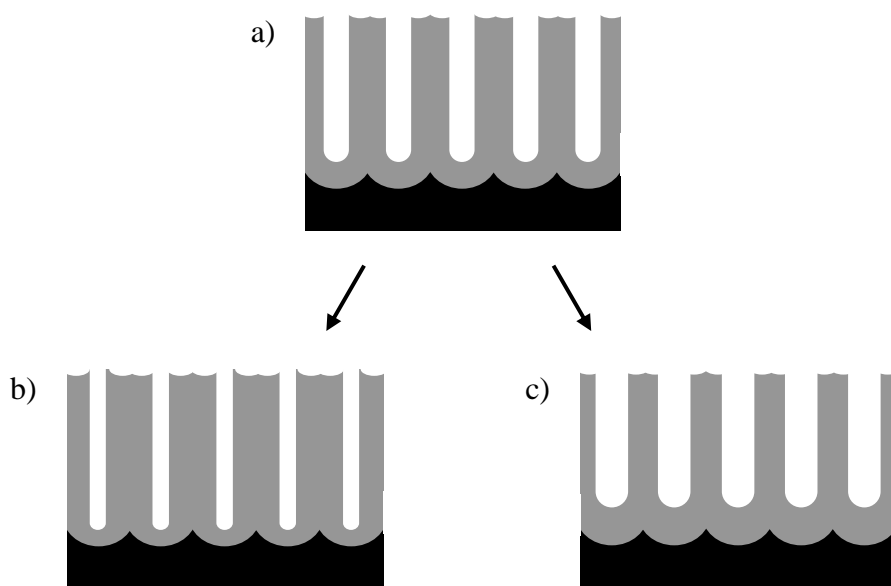


**Fig. 2.10** Change in cell diameter of porous alumina film formed in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of  $0.01\text{--}0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid at 40 V. Re-anodizing was conducted in mixture solution of  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  boric acid– $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  borax at  $5 \text{ A m}^{-2}$ .



**Fig. 2.11** Change in pore diameter of (a) overall and (b) enlarged part of porous alumina film formed in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of  $0.01\text{--}0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid at 40 V. Re-anodizing was conducted in mixture solution of  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  boric acid– $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  borax at  $1 \text{ A m}^{-2}$ .

SEM による直接観察と再アノード酸化による電気化学的評価の結果から、シュウ酸へ硫酸とリン酸を添加したときの皮膜の構造変化を表した模式図を Fig. 2. 12 に示す。シュウ酸単浴 (20 °C) で作製した皮膜 (Fig. 2. 12a) のセル径は約 96 nm, 孔径は 31 nm であった。シュウ酸単浴を用い 10 °C と 30 °C で作製した皮膜の孔径とセル径のそれぞれの 20 °C の場合との差は 1.5 nm, 1 nm であり, 小さかった。一方, 硫酸を添加するとセル径はほとんど変化せず, 孔径が小さく, バリヤー層が薄くなり, ポロシティが低下した (Fig. 2.12b)。硫酸の添加濃度が高いほどアノード酸化時の電流密度が増加し孔径は小さくなった。リン酸添加に対してもセル径に変化はなく, 添加濃度が高いほど皮膜の孔径が大きいためポロシティは増加し, バリヤー層は厚くなった (Fig. 2.12c)。



**Fig. 2.12** Schematics showing the changes of nanoporous structures of porous alumina film formed in (a)  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid with the addition of (b) sulfuric acid and (c) phosphoric acid at 40 V.

## 2.4 結 論

本章では、シュウ酸電解液へ硫酸またはリン酸を添加することにより、皮膜の微細構造に及ぼす添加液種の効果，ならびに電解液温度の影響について検討した。シュウ酸電解液を用いて作製する際の代表的な条件である 40 V で定電圧電解した結果、シュウ酸電解液に硫酸を添加することで、シュウ酸単浴で作製した皮膜より孔径が小さくバリアー層の薄い皮膜となった。相対的なバリアー層の厚さを示すジャンプ電圧はシュウ酸単浴で作製した皮膜に対して硫酸の添加量が多く、浴温が高いほど薄くなった。皮膜のポロシティは硫酸を添加すると孔径が小さくなるため添加量が多いほど低下した。一方、リン酸を添加すると電流密度が 1/6 以下になり孔径が大きくバリアー層が厚くなった。また、リン酸を添加したときは、添加量が多いほど電流密度が低下しポロシティが増加した。

## 参考文献

1. G. E. Thompson and G. C. Wood, *Nature*, **290**, 230-232 (1981).
2. S. Ono, K. Takeda and N. Masuko, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Aluminium Surface and Technology*, 398-403 (2000).
3. S. Ono and N. Masuko, *Surf. Coat. Tech.*, **169**, 139-142 (2003).
4. 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宣良, 和田一洋, 表面技術, **40**, 1381-1387 (1989).
5. 高橋英明, 山田傑, 永山政一, 金属表面技術, **28**, 286-290 (1977).
6. 大久保敬吾, 金属表面技術, **19**, 445-450 (1968).
7. Y. Fukuda and T. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 366-371 (1980).
8. C. E. Michelson, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 213-219 (1968).
9. H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori, and A. Kitahara, *J. Electron Microscopy*, **22**, 149-157 (1973).



10. S. Ono and T. Sato, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, 249-255 (1982).
11. S. Ono, F. Mizutani, M. Ue and N. Masuko, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, PV 2001-22, p.1129 (2001).
12. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn and U. Gösele, *Nano Lett.*, **2**, 677-680 (2002).
13. S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B473-B478 (2004).
14. 和田知恵子, 阿相英孝, 小野幸子, *Electrochemistry*, **73**, 145-149 (2005).
15. S. Ono, C. Wada and H. Asoh, *Electrochim. Acta.* **50**, 5103-5110 (2005).

## 第3章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対する硫酸電解液への添加液種の影響

### 3.1 緒言

第2章において、シュウ酸電解液中に硫酸を加えることで、同一の生成電圧にもかかわらず電流密度が増加する結果シュウ酸単浴に比べて孔が小さく、バリアー層が薄い皮膜が生成することが明らかとなった。電流密度の対数が電場強度に比例し、高電場ほどバリアー層は薄く、孔径が小さいことは小野らが報告している<sup>1-3)</sup>。一方、リン酸を添加すると電流密度が低下し孔が大きく、厚いバリアー層を持つ皮膜が生成することがわかった。これらの傾向は添加量が多いほど顕著に現れた。ポーラスアルミナ皮膜は一定の電圧での自己規則化条件では孔配列の規則性が高く、孔径やセル径が均一であることを利用してテンプレート材料や分離膜へ応用される。そのため、定電圧電解により作製した皮膜に対する報告例が多い。しかし、工業的にはアノード酸化に使用される電解液のなかでも安価である硫酸を用いて定電流電解で皮膜を作製する方法が最も使用されている。しかし、硫酸電解液で電解可能な電圧は上限が25 V程度であるためより高電圧で皮膜を生成できるシュウ酸やリン酸に比べて皮膜のセル径が小さいため、皮膜の硬さはシュウ酸電解液を用いて作製した皮膜よりも低く、特に浴温が高くなると硬さの低下が著しい<sup>4, 5)</sup>。そこで、第2成分の添加により総電気量に対する皮膜生成電気量の割合を示す生成効率を増加させ、硬さや耐薬品性が向上した皮膜<sup>6)</sup>を作製できる実用的な電解液の開発が期待される。

アノード酸化皮膜の構造と性質は古くから電解液種ごとで詳細に調べられ、特に単浴の電解液を用いて定電圧電解により作製した皮膜内に存在するアニオン量<sup>7-11)</sup>や皮膜の微細構造(孔径, ポロシティ, バリアー層厚さ)に及ぼす電解条件の影響<sup>2, 3, 10, 12)</sup>は既に明らかとなっている。しかし、混合電解液を用いてアノード酸化により生成した皮膜の微細構造の変化や機械的性質(硬さ, 耐磨耗性)が向上する要因は十分明確になっておらず、添加成分が皮膜に与える影響も不明な点が残されている。

そこで本章では、アノード酸化時の電流密度が高い硫酸電解液中での皮膜の生成効率の改善あるいは硫酸との混合電解液を用いて単浴の条件よりも優れた化学的および機械的性質を持つ皮膜の作製を目的として、皮膜の成長速度や硬さに対する添加成分の影響を検討した。加えて、混合電解液中で作製した皮膜の溶解特性と皮膜組成を明らかにするため、酸溶液に対する溶解特性と熱分析と元素分布測定を併用して皮膜内へのアニオン混入量を評価した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 アノード酸化皮膜の作製

アルミニウムの前処理およびアノード酸化は2.2の実験方法に基づいて行った。電解研磨により平滑化したアルミニウムを Table 3.1 に示す条件で定電圧または定電流アノード酸化し、酸化皮膜を作製した。定電圧アノード酸化により作製した皮膜は  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸単浴皮膜作製時の総電気量を基準として電解時間を調整し、定電流アノード酸化の時間は膜厚が約  $6 \mu\text{m}$  となるように全ての条件で24分とした。アノード酸化時の時間経過に伴う電流と電圧の変化はデジタルマルチメーターを用いて記録した。

### 3.2.2 耐酸性試験

アノード酸化した試料を10枚の小片 ( $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ) に切り出し、 $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸または  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  シュウ酸を添加した硫酸混合液中 ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ mL}$ ) へ全て浸漬し、10分または20分ごとに1枚ずつ取り出した。取り出した試料は純水で洗浄後、皮膜の溶解度合いを外観写真とSEMによる微細構造観察により評価した。

**Table 3.1** Anodizing conditions for fabrication of alumina films.

Electrolyte	Temperature	Voltage / Current density
1.5 mol dm <sup>-3</sup> sulfuric acid		
1.5 mol dm <sup>-3</sup> sulfuric acid + 0.3 mol dm <sup>-3</sup> phosphoric acid		Constant voltage at 20 V or Constant current at 100 A m <sup>-2</sup>
1.5 mol dm <sup>-3</sup> sulfuric acid + 0.3 mol dm <sup>-3</sup> oxalic acid	10–30 °C	
1.5 mol dm <sup>-3</sup> sulfuric acid + 0.3 mol dm <sup>-3</sup> boric acid		
1.5 mol dm <sup>-3</sup> sulfuric acid + 0.3 mol dm <sup>-3</sup> ammonium hydroxide		

### 3.2.3 硬さ試験

表面垂直方向に対する皮膜の硬さ測定には微小押込み試験 (ERIONIX, ent-1100a) を用いた。硬さ試験は荷重 ( $F$  [N]) 50 mN, 負荷時間 5 秒として, 1 試料につき 5 回行った。このとき, 角からひび割れが生じた圧痕は測定対象に含めず, ひび割れのない圧痕を評価対象とした。SEM により観察した圧痕の対角線の長さ ( $d$  [mm]) の平均値 ( $n=5$ ) を以下の 3.1 式に挿入してビッカース硬さ (HV) を求めた。

$$HV = 0.1891 F / d^2 \quad (3.1)$$

また, 荷重-変位曲線の除荷初期の勾配を X 軸まで外挿したときの X 軸との交点の変位を用いて, ヤング率を求めた。

### 3.2.4 皮膜内の元素割合の測定

皮膜の深さ方向に対する元素分布はグロー放電発光分光器 (GD-OES, HORIBA, JY-5000RF) により評価した。GD-OES は Ar スパッタ圧 600 Pa, 電力 35 W のノーマルモードで測定した。試料の皮膜/素地の境界は, Al の強度スペクトルを用いて皮膜側と素地側および界面からそれぞれの接線を引き, 作図によって界面を求めた。種々の混合電解液で作製した試料は条件ごとの皮膜厚さのばらつきを無視して比較する

ため、硫酸電解液中で作製した皮膜の皮膜/素地界面の Al の強度を 0.5, Sputtering time を 1000 秒としてそれぞれ規格化した。皮膜表面に存在する元素およびその化学状態はオージェ電子分光器 (AES, JEOL, JAMP-9500F) により評価した。AES 用の試料は測定前に低電圧の Ar イオン (1 kV, 30 s) を試料に照射して表面の汚染物を除去し、試料傾斜 85°で 30 eV~2000 eV まで測定した。皮膜表面から内部に存在する元素分析には電子線マイクロアナライザー (EPMA, JEOL, JXA-8600) により評価した。EPMA 用の試料は SEM 観察用と同様にイオンスパッタにより表面へ Pt-Pd を付与後、各元素のエネルギーに合う分光結晶 (LDE2: 150 eV~550 eV, TAP: 500 eV~2000 eV, PET: 1500 eV~6000 eV) を用いて特性 X 線を測定した。また、皮膜の厚さを破断面の SEM 像から測長してアノード酸化時の総電気量で割ることにより皮膜の生成効率を求めた。得られた各元素のピーク強度は原子百分率へ換算した。

### 3.2.5 熱分析

熱分析に必要な皮膜の重量は数 mg から数十 mg であるため 1 回の測定重量を 10 mg として 1 枚の Al 板から剥離した皮膜で 3, 4 回測定できるように 1 時間以上アノード酸化し、皮膜を 30  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$  程度まで厚膜化した。厚膜化した試料はアルミニウムの電解研磨液 (15 °C) を用い、30 V を印加してアノード酸化を 1 分行いアルミニウム素地から剥離した<sup>13)</sup> (アノード電解剥離)。剥離した皮膜は純水で洗浄後、デシケータ内で 1 日以上乾燥させた。乾燥後の試料は乳鉢を用いて粉碎後、熱分析用のアルミナ容器 ( $\phi=5$  mm,  $h=2$  mm) に 10 mg はかり取った。熱分析は示差熱-重量分析装置 (TG-DTA, RIGAKU, TG8120) を用い、昇温速度 10 °C  $\text{min}^{-1}$  で 1400 °C まで大気中で昇温し重量変化と示差熱変化を測定した。アルミナ容器は事前に 500 °C で 10 分以上空焼きを行い、容器内の水分を除去した。参照試料には TG-DTA 装置に付属の標準試料 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (T2X05Q), RIGAKU, Lot No. WKE2299) を用いた。同様の測定を標準試料同士で行い、このデータを各測定データのバックグラウンド補正に適用した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 混合電解液による定電圧アノード酸化皮膜の微細構造

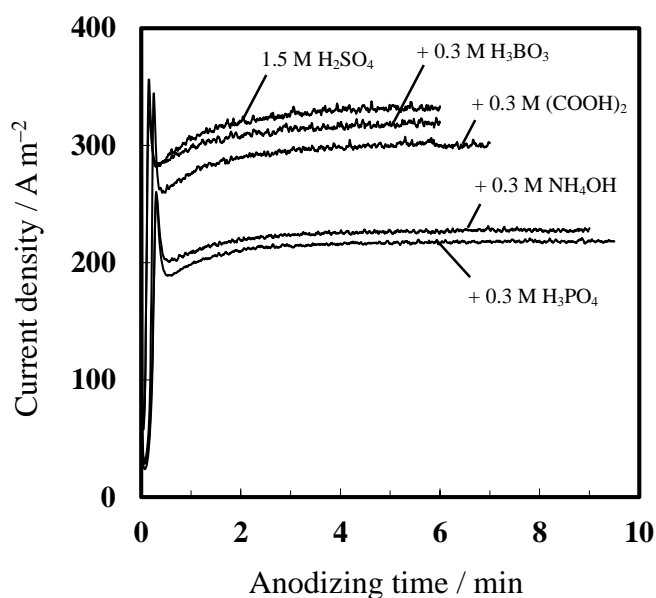
Fig. 3.1 に硫酸単浴あるいは硫酸にリン酸, シュウ酸, ホウ酸, アンモニア水を加えた混合電解液を用いて 20 V でアルミニウムを定電圧アノード酸化した際の電流-時間曲線を示す。硫酸単浴でアノード酸化したときの定常電流密度は約  $333 \text{ A m}^{-2}$  であった。このときの定常電流密度は硫酸の自己規則化条件 ( $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) でアノード酸化したときの電流密度が約  $100 \text{ A m}^{-2}$  に比較し 3 倍以上高い。一方, リン酸, シュウ酸, ホウ酸, アンモニア水を加えた混合電解液中で皮膜を作製したときの定常電流密度は, 硫酸単浴の電流密度を 100 % としたとき, それぞれ 67 %, 90 %, 96 %, 69 % であった。シュウ酸やリン酸は同じ電圧でアルミニウムをアノード酸化したとき, 硫酸よりも定常電流密度が低いため, 混合液としたことでこれらの酸が電流密度の低下をもたらした。ホウ酸に比べてこれらの酸を添加すると電流密度が低下する理由として, 酸解離定数 ( $\text{pK}_a$ ) が高いためと考えられる。アノード酸化によりポーラス型皮膜を生成できる電解液の  $\text{pK}_a$  はおよそ 5 以下であり, 硫酸 ( $\text{pK}_{a2}=1.99$ ,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) やシュウ酸 ( $\text{pK}_{a1}=1.25$ ,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), リン酸 ( $\text{pK}_{a1}=2.16$ ,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) に比べてホウ酸 ( $\text{pK}_a=9.27$ ,  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) は  $\text{pK}_a$  が大きい<sup>14)</sup>。電解液の酸性度が高いとアノード酸化により生成した皮膜に対する溶解力が高まり, 電流密度が増加すると推察できる。一方で, 添加した試薬の中でホウ酸は  $\text{pK}_a$  が高いため, 電流減少に対する効果が最も小さいと考えられる。また, アンモニア水は硫酸と混合すると  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  のアンモニア水と  $0.15 \text{ mol dm}^{-3}$  の硫酸が 3.2 式のように反応して硫酸アンモニウムとなる。



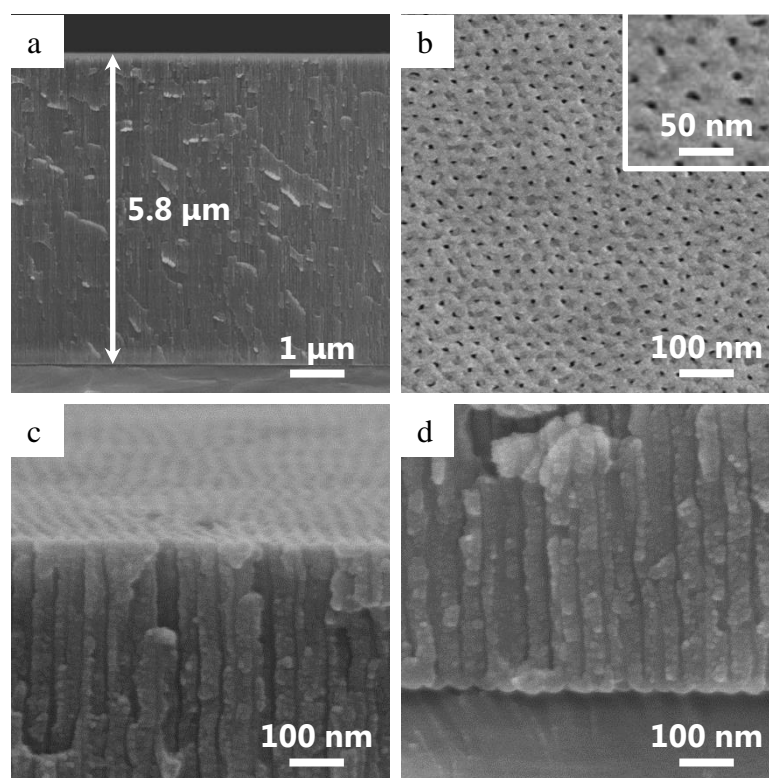
この反応による硫酸の反応量はアンモニア添加量に対して濃度の 10 % であるため全て反応したとしても pH は変化しないが, 硫酸塩が生成したことの影響により電流密度は 30 % 低下したと考えられる。

作製した皮膜の表面および破断面 SEM 像を Fig. 3.2 に示す。作製した皮膜の膜厚は断面垂直方向から観察すると約  $6 \text{ } \mu\text{m}$  であり (Fig. 3.2a), 表面の初期孔は不規則に配

列していた (Fig. 3.2b)。このとき、皮膜表面に観察されるセル状構造はアルミニウムの結晶面と電解研磨時の生成電圧に強く影響される<sup>15)</sup>。本研究で使用したアルミニウム圧延板の結晶面は既報より縞状構造である(110)面の占有率が高く、セル状構造である(100)面は少ない。皮膜表面を観察した際、おそらく(110)面上では皮膜は縞に沿って孔発生しており正確な孔分布が分からないため、セル状構造である(100)面上の皮膜表面を観察した。電解研磨により形成した窪みへ誘導されて生成した皮膜表面の孔径は10 nm未満であった。なお、Fig. 3.2cに示した通り、孔径は初期孔のみ小さく、皮膜表層直下から孔底部における直管状構造の孔径は表面よりやや大きく10 nm程度であった。



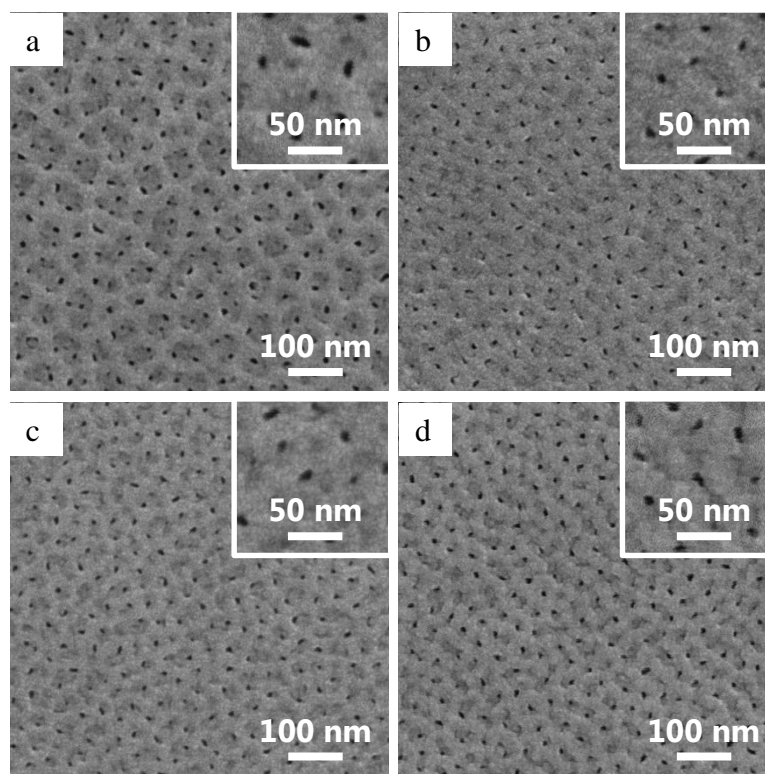
**Fig. 3.1** Current–time curves during anodizing in 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid with the addition of phosphoric acid, oxalic acid, boric acid and ammonium hydroxide at 20 °C and constant voltage of 20 V.



**Fig. 3.2** SEM images of alumina film formed in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $20 \text{ V}$ . (a) Overall, cross-sectional view of (b) top surface, (c) top layer and (d) bottom layer. Inset indicates the high magnification images.

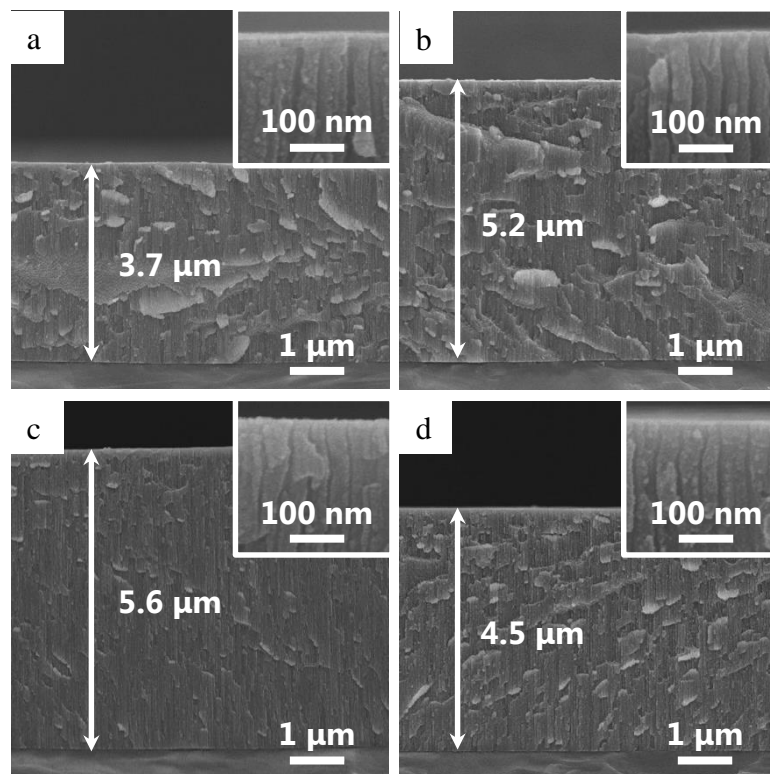
Fig. 3.3 にリン酸, シュウ酸, ホウ酸, アンモニア水を加えた混合電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜の表面 SEM 像を示す。硫酸単浴で作製した皮膜表面の孔径と比較すると, リン酸を添加して作製した皮膜は第2章で述べたシュウ酸へのリン酸添加と同様に孔径が拡大した。硫酸電解液へシュウ酸を添加すると孔径はやや小さく, ホウ酸やアンモニア水を添加して作製した皮膜表面の孔径は硫酸単浴と同程度であった。また, 表面の孔形状や孔径に関して酸とアルカリ添加による違いは見られなかった。





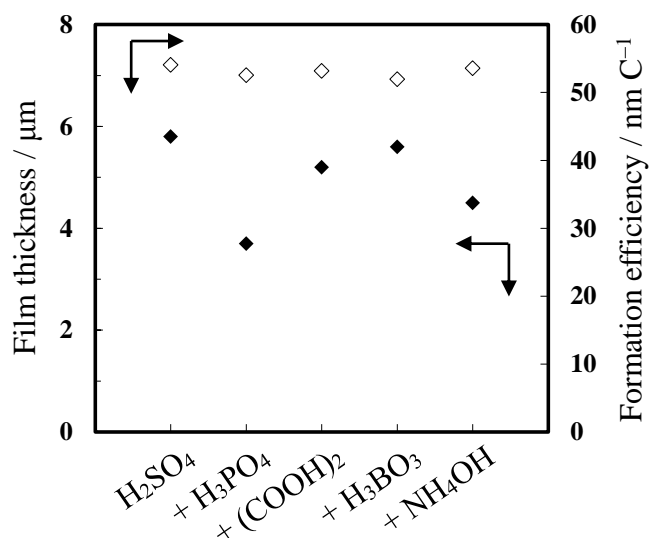
**Fig. 3.3** SEM images of alumina film formed in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid with the addition of  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  (a) phosphoric acid, (b) oxalic acid, (c) boric acid and (d) ammonium hydroxide at  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $20 \text{ V}$ . Insets indicate the high magnification images.

硫酸電解液に添加成分を加えた混合電解液を用い、 $20 \text{ V}$  で  $6 \text{ 分}$  アノード酸化した皮膜の断面 SEM 像を Fig. 3.4 に示す。皮膜を断面から観察すると、皮膜の表層は電解初期の不規則な孔発生のため内部の孔径よりも小さかった。硫酸電解液にリン酸を添加して作製した皮膜を表面から観察すると孔径が大きくなっていたが、断面 SEM 像による内部の孔径はリン酸添加により作製した皮膜がやや大きくなっているものの、その他の添加成分同士の孔径の差異は確認できなかった。また、皮膜の厚さは一定時間の電解では、定常電流密度が高いシュウ酸やホウ酸を添加して作製すると厚く成長し、電流密度が低下したリン酸とアンモニア水の混合電解液では膜厚が薄くなった。



**Fig. 3.4** SEM images of alumina film formed in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid with the addition of  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  (a) phosphoric acid, (b) oxalic acid, (c) boric acid and (d) ammonium hydroxide at  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $20 \text{ V}$  for 6 min. Insets indicate the high magnification images.

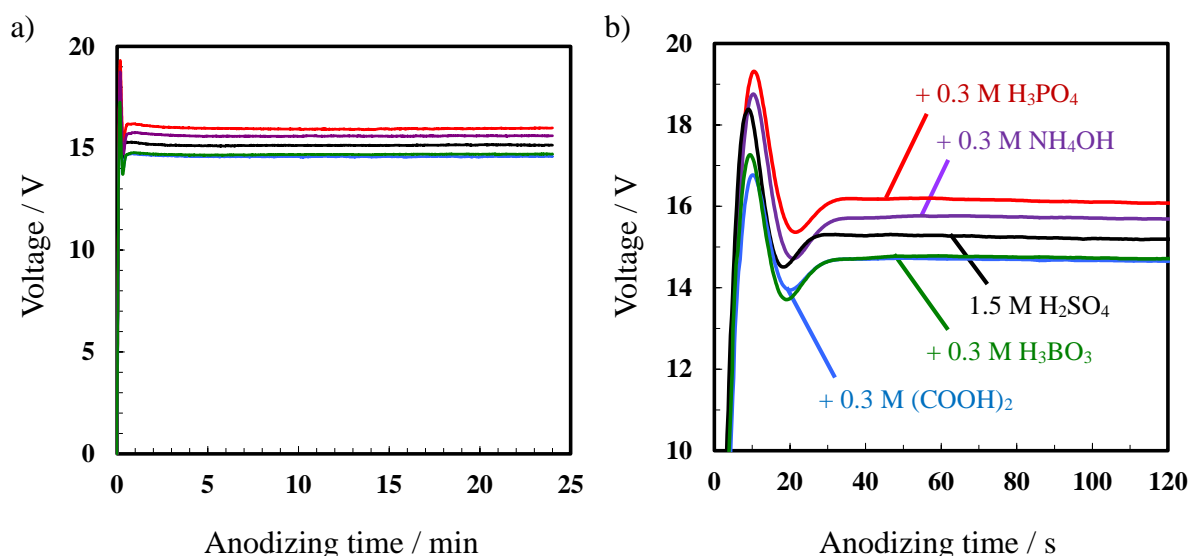
Fig. 3.4 に示した皮膜は電解時間を一定で作製したため、アノード酸化時の電気量は全て異なる。そのため、膜厚をアノード酸化時の総電気量で割ることにより各電解液で作製した皮膜の生成効率を Fig.3.5 に示した。全ての条件で作製した皮膜を生成効率に変換すると硫酸単浴が最も高かったが、最も生成効率の低いホウ酸添加でも硫酸単浴を 100 % と規格化すると 96 % であった。



**Fig. 3.5** Film thickness and formation efficiency of the film formed in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid with the addition of  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid, oxalic acid, boric acid and ammonium hydroxide at  $20^\circ\text{C}$  and  $20 \text{ V}$ .

### 3.3.2 混合電解液による定電流アノード酸化皮膜の微細構造

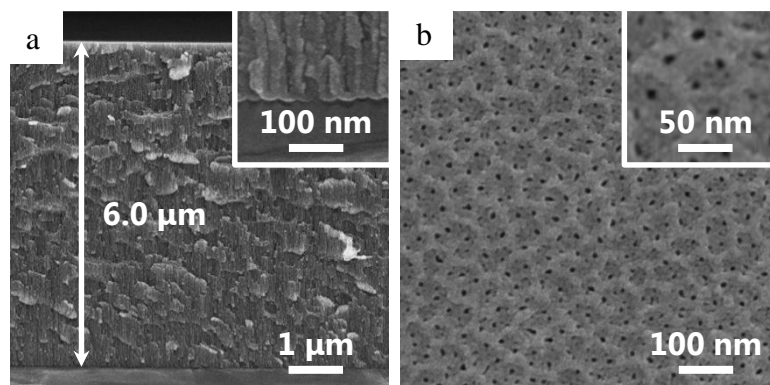
定電流電解によって作製した皮膜の微細構造や密度に及ぼす電解条件の影響については主に硫酸やシュウ酸電解液を用いて報告されている<sup>1, 16-18</sup>)。Fig. 3.6 に定電流アノード酸化時の電圧-時間曲線を示す。24 分後の硫酸単浴の定常値は  $15.1 \text{ V}$  であった。混合電解液を用いた場合、硫酸を基準 (100 %) とすると定常電圧値の変化割合はリン酸を除いて  $\pm 3\%$  であり、リン酸を添加したときは硫酸単浴に対して  $6\%$  増加した。 $40 \text{ V}$  の定電圧電解により作製したときのそれぞれの混合浴での定常電流密度の値と比較して、定電流電解での電圧の相対的な電解液による差が少ない理由は、電流密度が定電圧電解でアノード酸化した時の  $1/3$  程度であるために、定常電圧自体が低いことに起因する。また、添加成分別ではリン酸やアンモニア水との混合電解液を用いることにより定常電圧値は高くなった。特に、リン酸は他の添加液種よりも硫酸との定常電圧値の差が大きいため、定電圧電解と同様に孔径やバリアー層の厚さは添加液種のなかで最も顕著に変化すると考えられる。



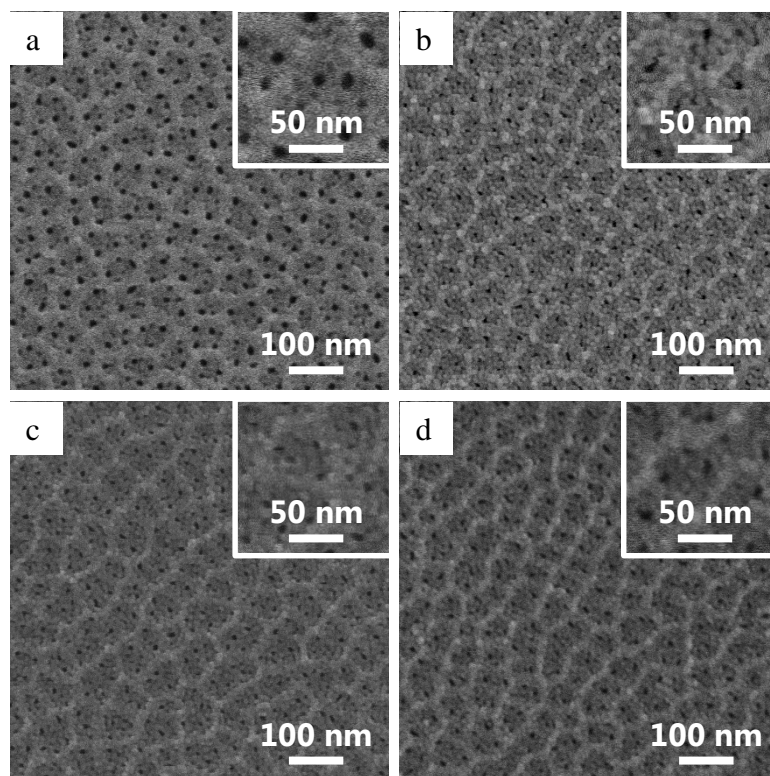
**Fig. 3.6** (a) Voltage–time curves during anodizing in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid with the addition of phosphoric acid, oxalic acid, boric acid and ammonium hydroxide at  $20^\circ\text{C}$  and constant current of  $100 \text{ A m}^{-2}$ . (b) Initial stage of anodizing.

Fig. 3.7 に硫酸単浴を用い、 $100 \text{ A m}^{-2}$  の定電流電解により作製した皮膜の表面および断面 SEM 像を示す。定電流電解により作製した皮膜の表面孔径は約  $9 \text{ nm}$ 、膜厚は約  $6 \mu\text{m}$  であった。セル径は定常電圧が約  $15 \text{ V}$  であることから約  $38 \text{ nm}$  であり、 $20 \text{ V}$  の定電圧電解で作製した皮膜のセル径 ( $50 \text{ nm}$ ) より  $20\%$  以上小さく、断面 SEM 像においても孔径が小さかった。

硫酸電解液にリン酸、シュウ酸、ホウ酸、アンモニア水を加えて作製した皮膜の表面 SEM 像を Fig. 3.8 に示す。各皮膜の表面に観察されるセル状（網目状）構造はアルミニウムの電解研磨時の電圧が高いほど大きくなる<sup>15)</sup>。リン酸を添加した場合、定電圧電解と同様に孔径は数  $\text{nm}$  ではあるが拡大していた。リン酸を添加することにより孔径が大きくなる効果は 2 章と 3.3.1 の定電圧電解で作製した皮膜と同様に電流密度の低下である。一方、硫酸電解液にホウ酸やシュウ酸、アンモニア水を添加して作製した皮膜の孔径は、ホウ酸とシュウ酸でやや小さくなりアンモニア水ではほとんど変化しなかった。

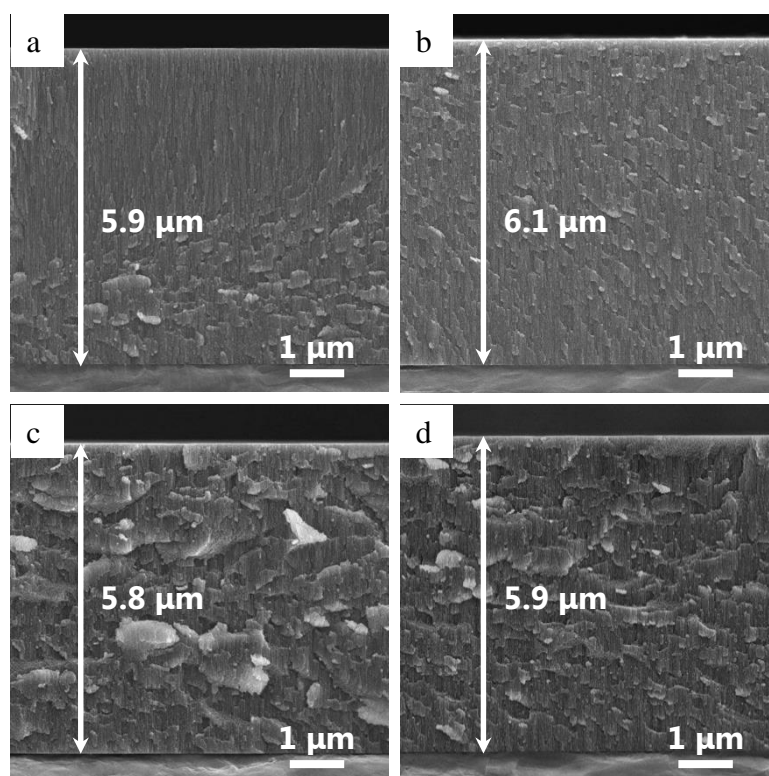


**Fig. 3.7** (a) Cross-sectional and (b) top surface SEM images of alumina film formed in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $100 \text{ A m}^{-2}$ . Insets indicate (a) the bottom part of porous alumina film, (b) the high magnification image.

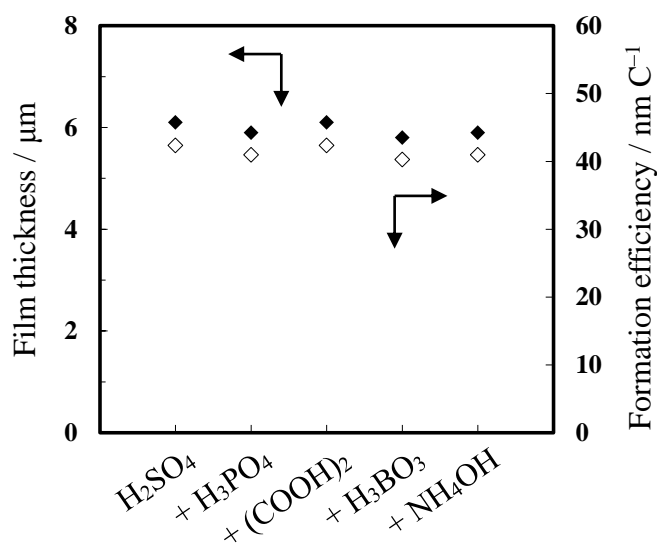


**Fig. 3.8** SEM images of alumina film formed in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid with the addition of  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  (a) phosphoric acid, (b) oxalic acid, (c) boric acid and (d) ammonium hydroxide at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $100 \text{ A m}^{-2}$ . Insets indicate the high magnification images.

Fig. 3.9 および 3.10 に Fig. 3.8 で作製した皮膜の破断面 SEM 像と総電気量と皮膜厚さを用いて算出した皮膜の生成効率を示す。定電流電解の場合は硫酸単浴とシュウ酸添加して作製した皮膜の生成効率が最も高く、硫酸単浴で作製した皮膜の生成効率を 100 % とするとホウ酸を添加したときは 95 % で最も低かった。ホウ酸添加した混合電解液は定電圧および定電流電解の両方で生成効率が低かった。定電圧電解と定電流電解を比較したとき、いずれも硫酸単浴で作製した皮膜の膜厚が最も厚く、添加した試薬、特にポーラス型皮膜の作製に用いられるシュウ酸やリン酸は生成効率をわずかに低下させた。皮膜の生成効率を電解方法ごとで比較した場合、定電圧電解により作製した皮膜は定電流電解で作製した皮膜よりいずれの条件においても約 20 % 高かった。同じ電気量であっても定電圧電解により作製した皮膜は電解時の電流密度が高い（定電流電解の 2 倍～3 倍）ため、これが生成効率の高さに帰結していると考えられる。



**Fig. 3.9** Cross-sectional SEM images of alumina film formed in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid with the addition of  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  (a) phosphoric acid, (b) oxalic acid, (c) boric acid and (d) ammonium hydroxide at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $100 \text{ A m}^{-2}$ .

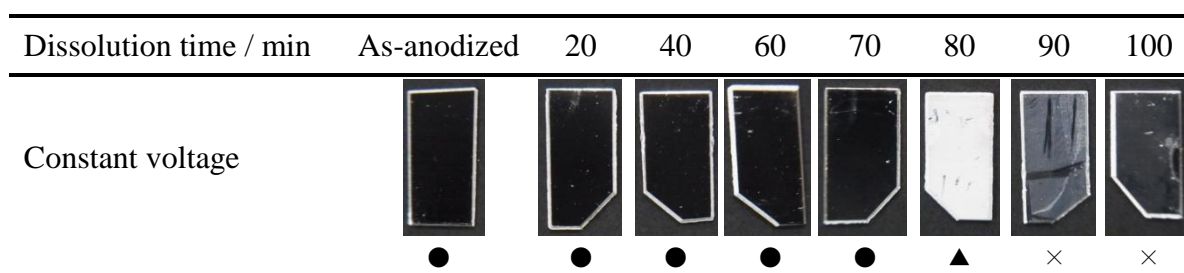


**Fig. 3.10** Film thickness and formation efficiency of the film formed in  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid with the addition of  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid, oxalic acid, boric acid and ammonium hydroxide at  $20^\circ\text{C}$  and  $100 \text{ A m}^{-2}$ .

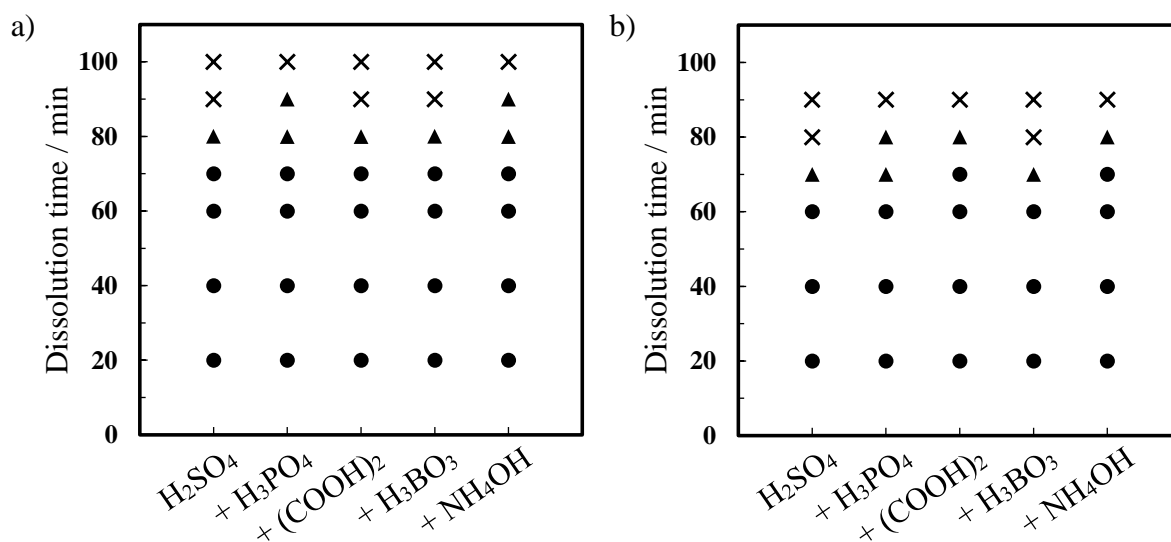
### 3.3.3 定電圧および定電流アノード酸化により作製した皮膜の耐酸性と硬さ

混合電解液を用いてアノード酸化した際の電解挙動や微細構造の変化を基に混合電解液で作製した皮膜の性質の違いを解明するため、機械的特性である硬さと硫酸浸漬による耐酸性試験を行った。Fig. 3.11 に定電圧電解により作製した皮膜を  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸へ浸漬した際の外観写真を示す。この写真から化学溶解による試料の外観変化を●▲×の3段階で表現した。このとき、●は浸漬による試料外観の変化が無い、▲は皮膜が溶解されて試料が白色化したとき、×は皮膜が溶解しアルミニウム素地が露出した状態を示している。Fig. 3.11 では80分で白色化し、90分以降でアルミニウム素地が露出している。試料の外観が白色化する理由は、セル壁が過剰に溶解されて細いナノワイヤー状となって倒壊し、光を散乱するためである。Fig. 3.12 に定電圧および定電流電解により作製した試料を  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸へ浸漬した際の溶解時間と外観変化との関係を示す。電解方法で比較すると、定電圧電解により作製した皮膜は定電流電解で作製した皮膜よりも白色化またはアルミニウム素地に達する時間が10分以上長かった。定電圧電解により作製した皮膜が定電流電解の皮膜より溶解されにくい理由は、生成電圧が高いためにセル径が大きく、孔径拡大により皮膜が完全に溶解

するまでに時間を要するためである。定電圧電解により作製した皮膜同士の溶解時間に注目すると、リン酸およびアンモニア水の添加の場合に溶解が抑制された。この2つの皮膜はいずれも電流密度が低いため、アノード酸化時に混入する硫酸アニオンと添加成分由来のアニオンの混入割合が低下し、純アルミナ層の占める割合が高くなった可能性がある。あるいは添加成分由来のアニオンが混入し硫酸アニオンの混入量が減少したことが溶解抑制の原因とも考えられる。



**Fig. 3.11** Photograph of anodic alumina film after chemical dissolution in 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid at 30 °C. Anodic alumina was formed by anodizing at constant voltage in 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid at 20 °C. These marks placed below the photograph indicate the dissolving condition of films. ●: unchanged, ▲: change to white, ×: completely dissolved (exposure of Al substrate).

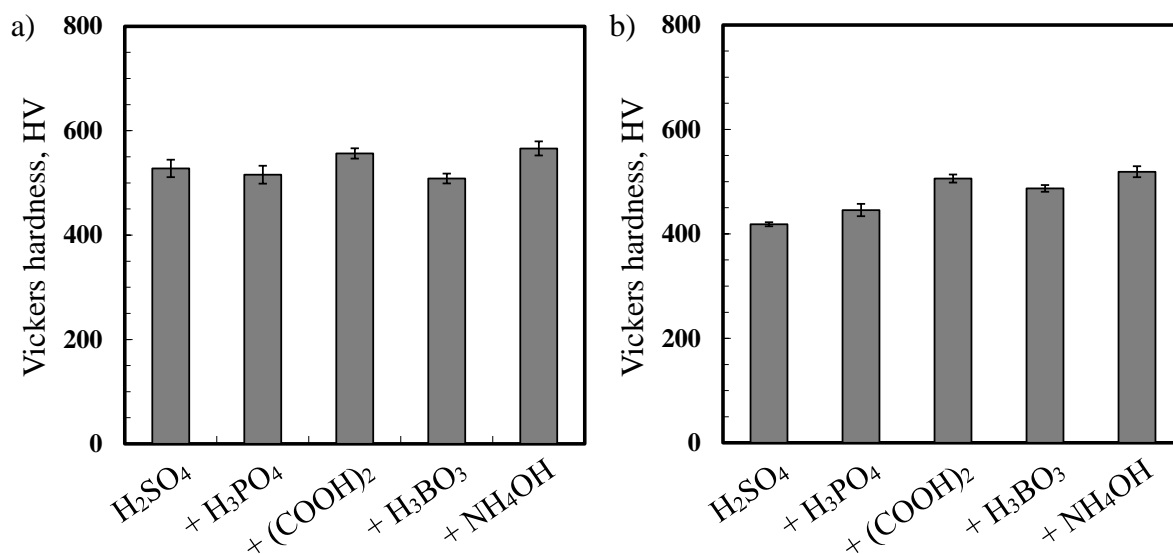


**Fig. 3.12** Chemical resistance test of the film formed in 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid with the addition of 0.3 mol dm<sup>-3</sup> phosphoric acid, oxalic acid, boric acid and ammonium hydroxide at 20 °C. Anodizing was conducted at (a) constant voltage of 20 V and (b) constant current of 100 A m<sup>-2</sup>. ●: unchanged, ▲: change to white, ×: completely dissolved (exposure of Al substrate).



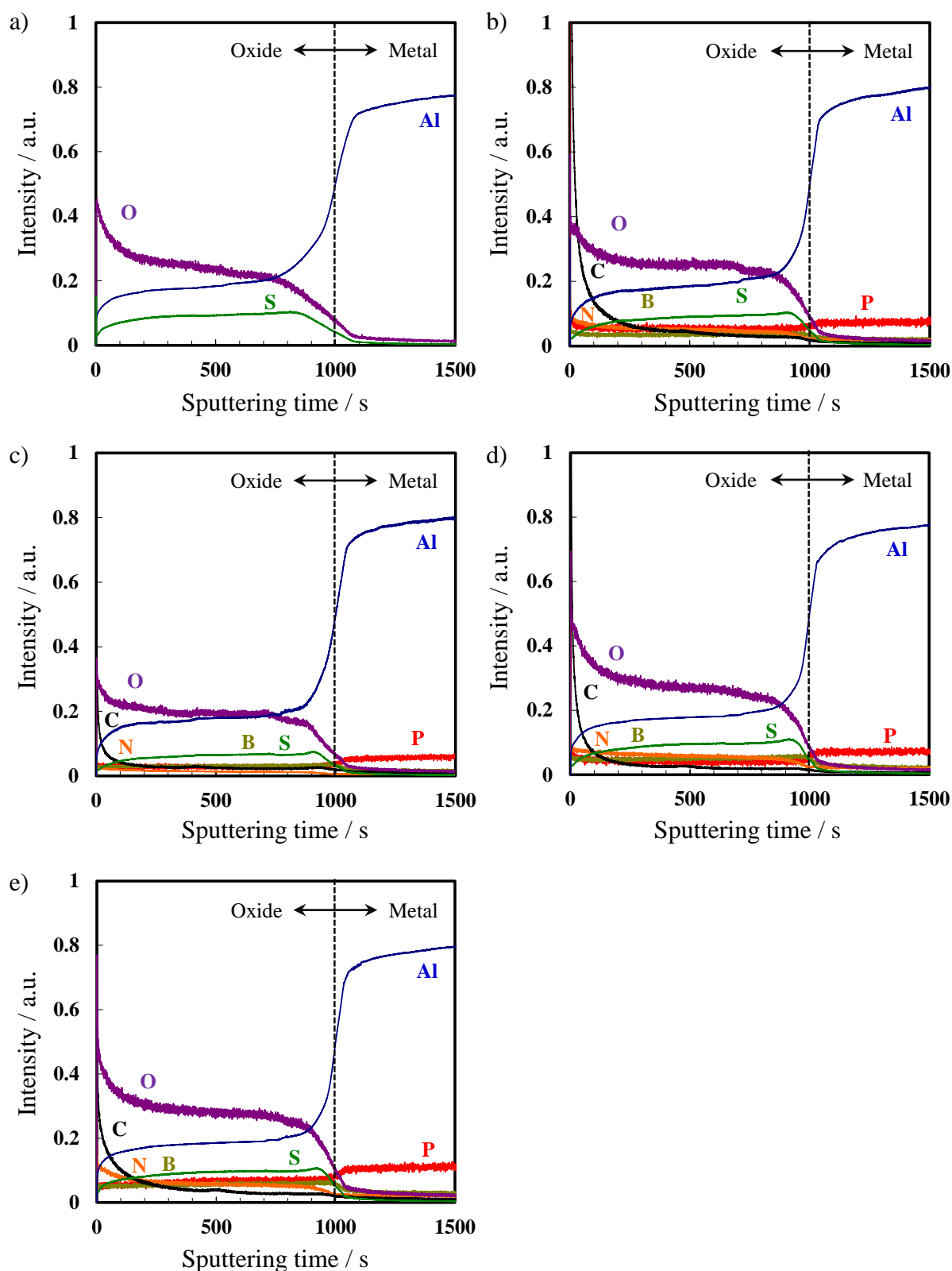
Fig. 3.13 に硫酸へ添加剤を加えた混合電解液を用いて作製した皮膜表面の硬さを示す。定電圧電解により作製した皮膜のビッカース硬さ (HV) はいずれの条件においても 500~550 であり, アンモニア水を除くと増減の割合は硫酸単浴に対して  $\pm 5\%$  以内であった。アンモニア水を加えた場合は皮膜の硬さの増加割合は約 7% であるため, 定電圧電解により作製した皮膜の中では最も高くなった。定電圧電解時の電流密度はリン酸やアンモニア水を添加することで約 30% 低下し, セル壁に対する電解質アニオンの混入深さまたは皮膜全体に占めるアニオン量に変化があることが示唆されるが, 皮膜表面の硬さにはその影響が明瞭には表れなかった。

一方, 定電流電解で作製した皮膜の硬度を添加種別で比較すると, いずれも添加剤を加えることにより硫酸単浴中で作製した皮膜よりも硬さが 7% 以上増加した。リン酸を添加した場合は他の混合液と比較して孔径の拡大によりポロシティが大きいにも関わらず硬さの増加割合は 7% であった。シュウ酸とアンモニア水を添加した条件では 20% 以上増加しており, Fig. 3.8 の表面の孔径変化からも分かるようにセル径に占めるセル壁の割合が高くなることで皮膜の硬さが増加したと考えられる。ここで, 硫酸単浴を用いて定電圧電解または定電流電解により作製した皮膜の硬さが異なる原因としては生成電圧と電流密度の違いが考えられる。定電圧電解が 20 V であるのに対して定電流電解の定常電圧値は約 15 V であるため, 生成した皮膜のセル壁が薄くなる。一般に皮膜の硬さは表層からアルミニウム素地まで均一ではなく, 電解中に化学溶解を長時間受ける表層側ほど低い。そのため, 生成電圧以外の条件を同一としたとき, 生成電圧が低くセル壁が薄い皮膜ほど硬さは低下すると推察される。20 V 定電圧電解の場合, 高電流密度なので皮膜に対する硫酸アニオンが多量に混入するため, 微量な添加成分が微量混入してもその影響が小さいのかもしれない。以上の結果より, 高電流密度の定電圧電解では添加成分の影響が小さく硬さの向上は困難であったが, 定電流電解では添加成分が皮膜内へ混入すると同時に硫酸アニオンの混入が抑制されることにより膜質が改質され, 硬さが向上したと考えられる。

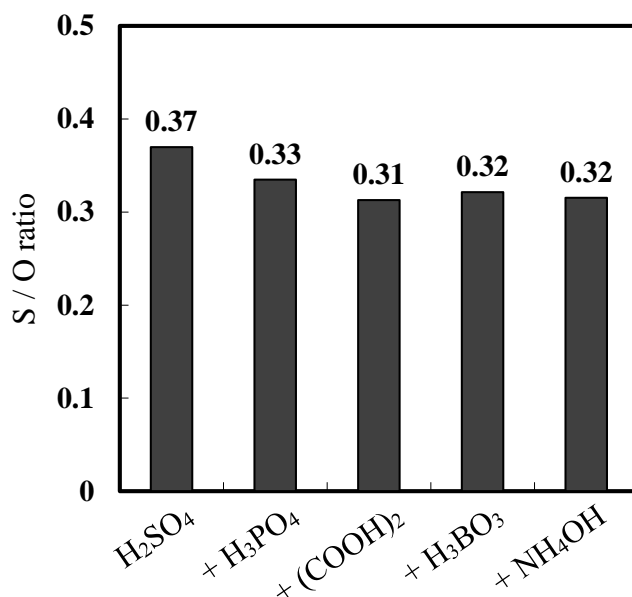


**Fig. 3.13** Vickers hardness of the film formed in 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid with the addition of 0.3 mol dm<sup>-3</sup> phosphoric acid, oxalic acid, boric acid and ammonium hydroxide at 20 °C. Anodizing was conducted at (a) constant voltage of 20 V and (b) constant current of 100 A m<sup>-2</sup>.

皮膜の溶解耐性や硬さが変化した要因の一つとして電解時に含まれる電解質アニオンの種類と混入量の違いが考えられる。そこで GD-OES を用い、皮膜の深さ方向の添加成分由来の元素の分布を評価した。Fig. 3.14 に定電圧電解によって作製した皮膜の深さ方向の元素分布分析結果を示す。硫酸単浴中で作製した皮膜は S が表面から皮膜/素地界面まで均一に含まれ、界面部分で発光強度が増加後、アルミニウム素地に達して低下した。S の分布は混合電解液中で作製した皮膜でもほとんど変化せず、各電解液由来で混入する元素 (B, C, N, P) の量も硫酸単浴で作製した皮膜と変わらなかった。そこで、GD-OES により得られた O と S の各強度の積分値を用い、S / O 比を求めて Fig. 3.15 に示す。S / O 比は硫酸単浴中で作製した皮膜が最も高く、混合電解液で作製すると 10%~15% 低下した。混合電解液中で作製した皮膜の S / O 比の低下は硫酸アニオンの混入量が少ないことを意味している。



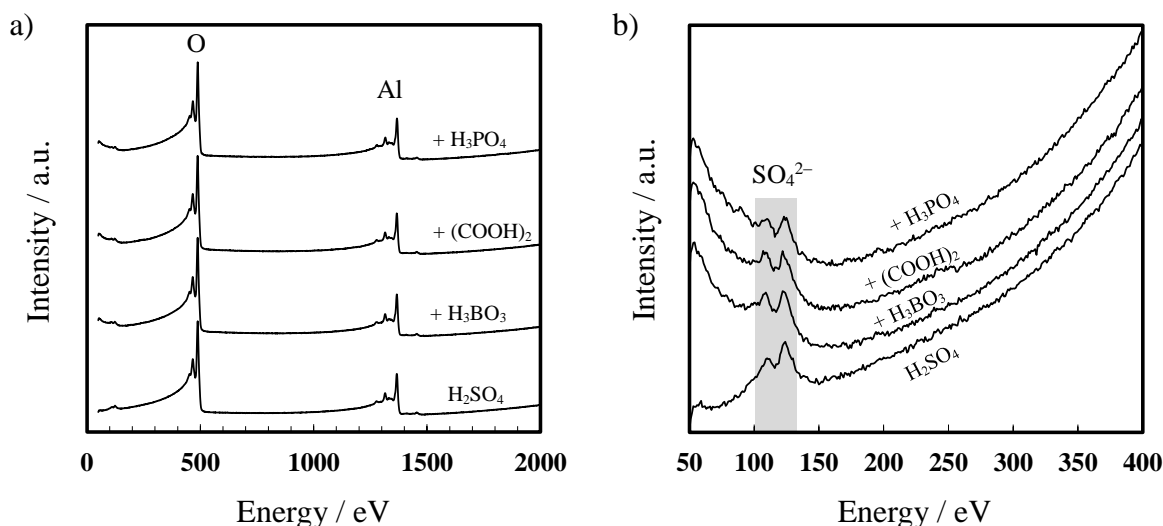
**Fig. 3.14** GD-OES depth profiles of constituent elements of the film formed in (a) 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid with the addition of 0.3 mol dm<sup>-3</sup> (b) phosphoric acid, (c) oxalic acid, (d) boric acid and (e) ammonium hydroxide at 20 °C. Anodizing was conducted at constant voltage of 20 V.



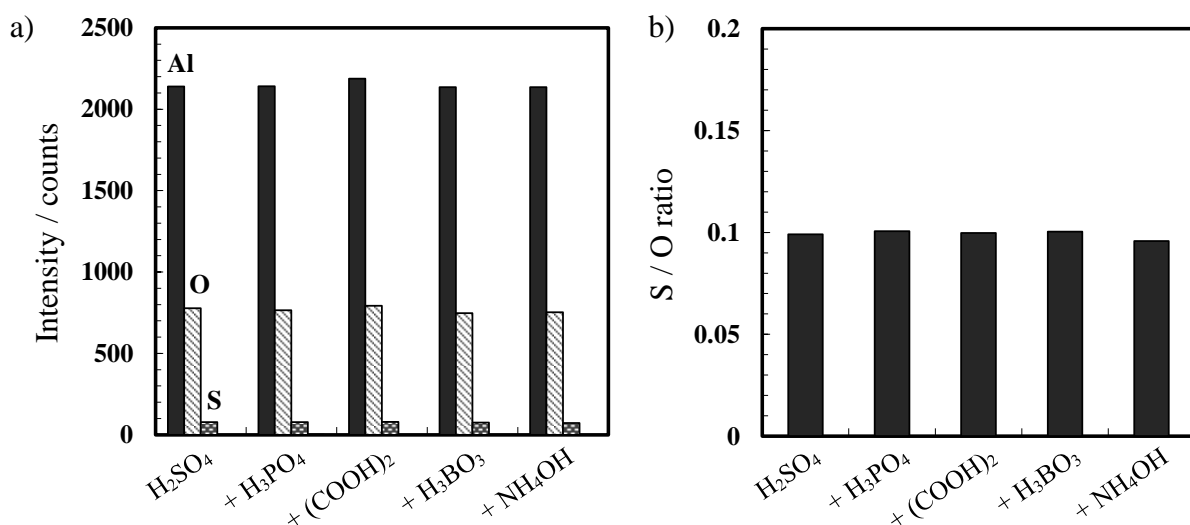
**Fig. 3.15** Integral ratio of S / O of the film measured by GD-OES in Fig. 3.14.

GD-OES で分析した結果、皮膜の深さ方向に対して添加成分由来の元素の検出強度は十分ではなかった。そこで、添加成分の存在を把握するため、AES と EPMA を併用して皮膜表層部の元素分布とアニオンの化学状態を評価した。Fig. 3.16 に AES を用いて測定した皮膜表面のエネルギースペクトルを示す。ワイドスキャン (Fig. 3.16a) の結果より、皮膜表面にはアルミナ由来の O と Al が 500 eV と 1300 eV~1400 eV に検出された。また、100 eV~130 eV 付近を拡大すると、硫酸単浴中で作製した皮膜には硫酸アニオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) に由来する 2 つのピークが検出された。硫酸アニオン由来のピークは混合電解液中で作製した皮膜にも 2 つのピークとして検出されたため、皮膜内での S は硫酸アニオンとして混入していたことがわかる。しかし、AES による分析においても添加成分由来の元素は混入割合が低く検出限界以下のため、各元素のエネルギー範囲 (P: 120 eV, B: 180 eV, N: 380 eV) には検出されなかった。ただし、P においては  $\text{SO}_4^{2-}$  のピーク位置と近接しており、リン酸を添加して作製した皮膜の低エネルギー側のピークはブロードになっていることから、重複している可能性もある。EPMA を用いて S, O, Al の強度を測定し、その原子比をまとめて Fig. 3.17 に示す。硫酸単浴中で作製した皮膜の S / O 比は 0.1 であった。これに対して、添加成分を加

えた混酸皮膜の S / O 比はリン酸, シュウ酸, ホウ酸, アンモニア水で全て 0.1 となり添加成分の有無に関わらず硫酸アニオンの混入量はほぼ同じとなった。添加成分由来の元素はリン酸由来の P のみ検出されたが, B と N は検出限界以下だった。

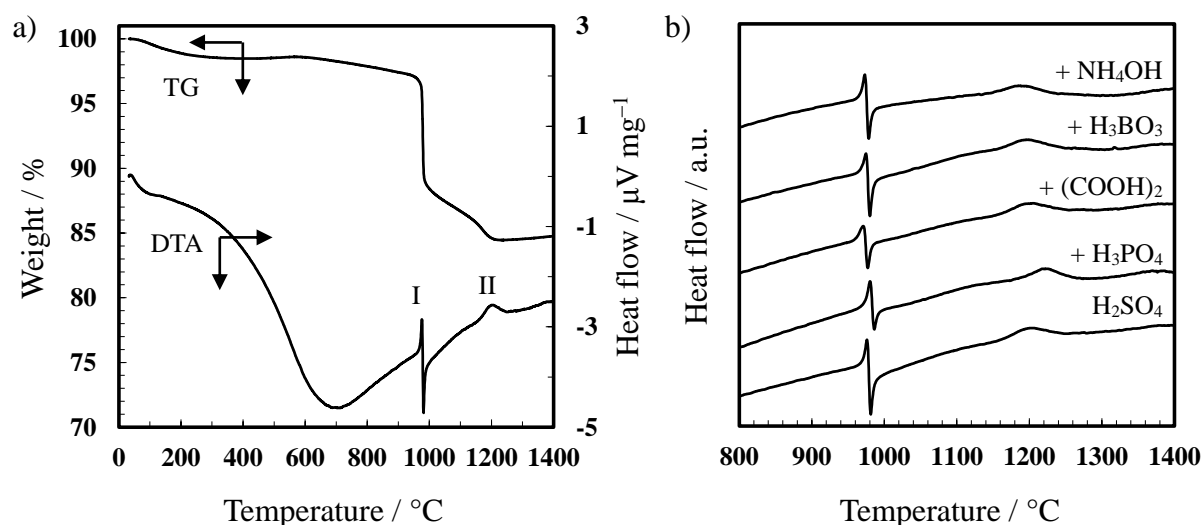


**Fig. 3.16** AES spectrums of porous anodic alumina film formed in 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid with the addition of 0.3 mol dm<sup>-3</sup>. (a) Wide scan, (b) narrow area between 50 eV–400 eV. AES spectrum was measured at tilted of 85° after Ar<sup>+</sup> irradiation at 1 kV for 30 s as a removal of contamination on top surface of the film.



**Fig. 3.17** (a) Intensity and (b) S / O ratio of the film measured by EPMA.

アノード酸化により作製した皮膜は電解質由来のアニオンを取り込むことが知られており<sup>7)</sup>、アニオン混入量は電解質の濃度、生成電圧、電流密度、温度が高いほど多くなる<sup>2, 3)</sup>。皮膜内に存在する結合水や硫酸アニオンの定量のために熱分析を用い重量変化と熱量変化を測定した。Fig. 3.18a に硫酸単浴中で定電圧電解により作製した皮膜の示差熱-重量曲線、Fig. 3.18b に硫酸と混合電解液を用いて作製した皮膜の示差熱曲線を示す。熱重量曲線 (TG) は 600 °C までの重量減少を吸着水と結合水に由来する脱水、それ以上の温度での減少を電解質アニオンの脱離量とし、示差熱曲線からは  $\gamma$ -アルミナと  $\alpha$ -アルミナの結晶転移温度を求め、それぞれの値を Table 3.2 にまとめた。熱重量曲線より硫酸単浴中で作製した皮膜の脱水量と硫酸アニオンの脱離量はそれぞれ 1.4 % と 13.8 % となった。この値を基準とすると、混合電解液を用いて作製した皮膜内に含まれる水の割合は 0.3 % ~ 0.6 % 増加した。熱処理による皮膜からの脱水と硫酸アニオンの脱離量を比較すると、両者を足し合わせた減少量は電解液に関わらずほぼ同じだったが、硫酸アニオンの量に対して皮膜内に含まれる水の割合が混合電解液の場合には増加した。一方、示差熱分析によるアルミナの結晶転移温度に注目すると、既報として報告されているように 980 °C 付近で  $\gamma$ -アルミナへ結晶化する際の発熱ピークが検出され、その直後に硫酸アニオンの分解に伴う吸熱ピークが検出された。アモルファスから  $\gamma$ -アルミナへ結晶化する際の温度は電解液の組成に関わらず約 980 °C でほぼ一定であった。しかし、 $\alpha$ -アルミナへ転移する際の温度はリン酸を添加することで 20 °C 以上上昇した。アノード酸化により作製した皮膜は後述する 4 章の Fig. 4.8 に示すように単浴で作製した場合、 $\alpha$ -アルミナへの転移温度は硫酸、シュウ酸、リン酸の順に高くなっている。アンモニア水を添加した混合電解液中で作製した皮膜は硫酸単浴で作製した皮膜よりも転移温度が約 15 °C 低下した。アンモニア水を添加したときはリン酸のように添加成分由来の元素も検出されず、脱離した硫酸アニオンの量も硫酸単浴で作製した皮膜とほぼ同じであるため、皮膜生成時の電流密度の低下による影響と思われるが原因は明らかでない。



**Fig. 3.18** (a) TG-DTA curves of the film formed in 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid at 20 °C and constant voltage of 20 V. The Stage I and II indicate the temperature of exothermic peak of  $\gamma$ -alumina and  $\alpha$ -alumina by crystallization, respectively. (b) The expand area of DTA between 800 °C and 1400 °C.

**Table 3.2** Weight loss and transition temperature to crystalline alumina (I, II) of porous alumina film obtained by constant voltage of 40 V as shown in Fig. 3.18.

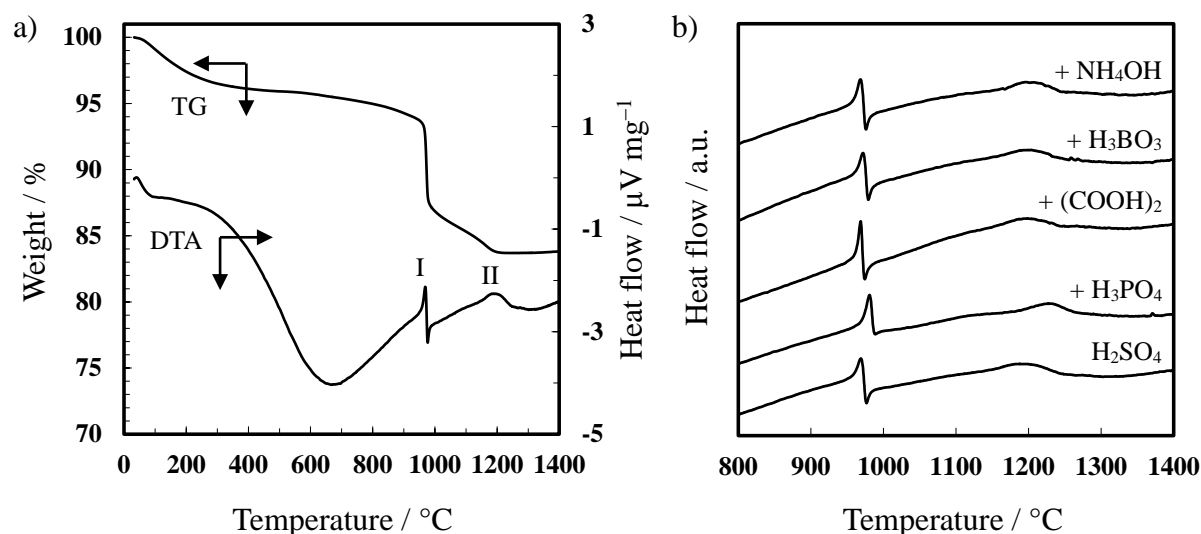
Electrolytes	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ (COOH) <sub>2</sub>	+ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	+ NH <sub>4</sub> OH
TG	Weight / %				
R. T.–600 °C	1.42	1.98	1.91	1.90	1.70
600 °C –1400 °C	13.82	13.30	13.44	13.89	13.68
DTA	Transition temperature / °C				
I $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	981	980	977	980	978
II $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1202	1225	1206	1197	1187

Fig. 3.19a に硫酸単浴中で定電流電解により作製した皮膜の示差熱-重量曲線, Fig. 3.19b に硫酸と混合電解液を用いて作製した皮膜の示差熱曲線を示す。Fig. 3.18 と同様に熱重量曲線は室温から 600 °C と 600 °C~1500 °C までの重量減少をそれぞれ脱水と硫酸アニオンの脱離量, 示差熱曲線からは  $\gamma$ -アルミナと  $\alpha$ -アルミナの結晶転移温度を求め, それぞれの値を Table 3.3 にまとめた。Fig. 3.19a より硫酸単浴中で作製した皮膜からの水と硫酸アニオンそれぞれの脱離量は 4.3 %, 12.3 % となった。定電流電

解により作製した皮膜は定電圧電解に比べて電流密度と定常電圧値が低いためアニオン混入量は少ないが、しかし水分が多かった。一方、Table 3.3において混合電解液中で定電流電解により作製した皮膜は硫酸単浴で作製した皮膜に比べアニオン混入量はほぼ同じであったが水分が著しく減少していた。硫酸単浴で作製した皮膜と電解挙動がほとんど変わらなかったホウ酸を除くとその減少量は1%以上であった。混合電解液中で作製した皮膜の組成は現在までに定量的な検討は十分にされていないが、水分量の低下は硬さの向上につながる可能性がある。

示差熱分析による熱量変化をみるとアモルファスから $\gamma$ -アルミナへ結晶化する際の発熱ピークの温度は電解液の組成に関わらず約970℃でほぼ一定であった。定電流電解により作製した皮膜は定電圧電解の皮膜に比べ添加成分に関わらず $\alpha$ -アルミナへの転移温度が10℃低下した。定電流電解の場合に $\alpha$ -アルミナへの結晶転移温度が約10℃低下している原因としては電流密度が低いためにアニオン量や水分量が低いためと推定される。添加成分ごとで比較すると、リン酸添加した混合電解液中で作製した皮膜の転移温度は硫酸単浴に比べて $\gamma$ -アルミナ, $\alpha$ -アルミナでそれぞれ10℃, 40℃上昇した。転移温度の上昇はリン酸を添加した電解液のみで顕著であることからリンが皮膜内へ混入することにより結晶転移温度が高くなると言える。





**Fig. 3.19** (a) TG-DTA curves of the film formed in 1.5 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid at 20 °C and constant current of 100 A m<sup>-2</sup>. The Stage I and II indicate the temperature of exothermic peak of  $\gamma$ -alumina and  $\alpha$ -alumina by crystallization, respectively. (b) The expand area of DTA between 800 °C and 1400 °C.

**Table 3.3** Weight loss and transition temperature to crystalline alumina (I, II) of porous alumina film obtained by constant current of 100 A m<sup>-2</sup> as shown in Fig. 3.19.

Electrolytes	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ (COOH) <sub>2</sub>	+ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	+ NH <sub>4</sub> OH
TG	Weight / %				
R. T.–600 °C	4.27	3.09	2.56	3.85	3.07
600 °C –1400 °C	12.28	11.86	12.34	12.62	12.23
DTA	Transition temperature / °C				
I $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	969	981	969	972	968
II $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1188	1231	1198	1203	1196

### 3.4 結論

本章では2章でシュウ酸電解液中への添加液種の違いにより微細構造の違いが生ずることが明らかになったことを基に、皮膜の機能性（硬質化や化学的耐性）や生成効率の向上を目的として、硫酸電解液中へ酸やアルカリなどの添加成分を加えた混合電解液中で皮膜を作製して硬さと耐酸性および微細構造と組成の評価を行った。硫酸電解液にシュウ酸やホウ酸を添加し、20 V で定電圧アノード酸化することにより作製し

た皮膜の孔径はシュウ酸で小さくホウ酸でほとんど変化しなかったが、リン酸を添加すると孔径は拡大した。定電圧電解で作製した皮膜はアンモニア水を添加することで耐酸性と硬さがいずれも増加した。アンモニア水を添加したことによる皮膜組成への効果は明らかではないが、電流密度の低下と硫酸塩の生成による影響が大きいと考えられる。一方、定電流電解で作製した皮膜は添加した電解液同士の定常電圧値の差は数%であったが、皮膜表面の孔径はリン酸を添加することで大きく、シュウ酸とホウ酸は小さく、アンモニアは硫酸単浴とほぼ同じであった。しかし、いずれの添加成分を加えても耐酸性と硬さは向上した。特に、シュウ酸とアンモニア水を添加すると耐酸性はセル壁の溶解により白色化するまでの時間が延び、解けにくい皮膜となった。また、硬さは硫酸単浴で作製した皮膜に比べてそれぞれ 20 %以上増加し、皮膜が硬質化された。電解方法の観点から比較すると、皮膜の生成効率は大電流電解を用いた高電流密度で作製した皮膜が優れており、添加成分はほとんど影響しなかった。

耐酸性試験と硬さ試験の結果より、混合電解液中で作製した皮膜は添加成分由来の元素が混入することによる膜質の変化が示唆されたため、熱分析により水分量と硫酸アニオンの混入量および結晶転移温度を評価した。添加成分を加えた混合電解液中で定電圧電解により作製した皮膜の場合、硫酸アニオンの混入量はリン酸添加で最も低下したがその減少量は 0.5 %であり、減少割合はごくわずかであった。しかし、硫酸単浴で作製した皮膜に対して混合電解液中で作製した皮膜内に含まれる水分は 0.3 %～0.6 %増加し、相対的にアニオンの減少割合よりも大きかった。一方、硫酸単浴を用いて定電流電解したときの電流密度 ( $100 \text{ A m}^{-2}$ ) は定電圧電解時の定常電流密度 (硫酸単浴 :  $333 \text{ A m}^{-2}$ ) の 30 %であるが、熱処理による皮膜内の水分とアニオンの脱離を合わせた全重量減少の割合は定電圧電解で作製した皮膜とほとんど変化しなかった。しかし、定電流電解により作製した皮膜は定電圧電解と比較すると皮膜に含まれる水分量は増加し (1.4 %⇒4.3 %)、硫酸アニオン量が減少していた (13.8 %⇒12.3 %)。硫酸単浴と混合電解液中で定電流電解により作製した皮膜を比較すると、水分と硫酸アニオンを合わせた総重量減少量は硫酸単浴の皮膜が最も減少した。硫酸アニオンの

脱離量はリン酸添加を除くとほとんど変わらなかったが、定電圧電解で作製した皮膜と比べて水分が著しく低下した。特に、シュウ酸添加の場合は硫酸単浴に対して相対的に水分が40%低く、生成した皮膜の耐酸性と硬さも優れていたことから、水分が減少したことにより膜質が変化したと考えられる。この特徴は混合電解液中で定電流電解により作製した皮膜全てに当てはまる。また、リン酸を加えた混合電解液中で作製した皮膜のみ添加成分由来の元素(P)が検出され、表面孔径が顕著に拡大し、微細構造に与える添加成分の影響が最も大きかった。その他の添加剤由来の元素はEPMAやAESで検出限界以下であった。

#### 参考文献

1. 小野幸子, 馬場宣良, 増子昇, 表面技術, **42**, 133-134 (1991).
2. S. Ono, K. Takeda and N. Masuko, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Aluminium Surface and Technology*, 398-403 (2000).
3. S. Ono, F. Mizutani, M. Ue and N. Masuko, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, PV 2001-22, p.1129 (2001).
4. 大久保敬吾, 金属表面技術, **19**, 445-450 (1968).
5. 福田芳雄, 金属表面技術, **29**, 33-37 (1978).
6. Y. Fukuda and T. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 366-371 (1980).
7. G. E. Thompson and G. C. Wood, *Nature*, **290**, 230-232 (1981).
8. Y. Fukuda and T. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3125-3130 (1980).
9. 福田芳雄, 日本化学会誌, 1868-1875 (1974).
10. S. Ono and N. Masuko, *Corros. Sci.*, **33**, 503-505 (1992).
11. 星野重夫, 松本誠臣, 平井昭司, 表面技術, **40**, 1439-1440 (1989).
12. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365-405 (1969).
13. J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun and X. H. Xia, *Chem. Mater.*, **16**, 1841-1844 (2004).

14. CRC handbook of chemistry and physics 88th Edition, CRC publishers (2007).
15. 朝比奈建史, 石原秀憲, 阿相英孝, 小野幸子, 軽金属, **58**, 375-380 (2008).
16. 海老原健, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **33**, 156-164 (1982).
17. 海老原健, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **34**, 548-533 (1983).
18. 海老原健, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **35**, 205-209 (1984).

## 第4章 アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製と熱変形の抑制

### 4.1 緒言

アルミニウムを酸性またはアルカリ性電解液中でアノード酸化すると、ナノメートルオーダーで規則配列した直管状の孔を持つポーラスアルミナ皮膜が生成することは1950年代から知られ、学術的な研究が行われてきた<sup>1-5)</sup>。このポーラスアルミナ皮膜のセル径や孔径およびバリアー層の厚さは主にアノード酸化の生成電圧に比例し、それぞれ  $2.5 \text{ nm V}^{-1}$ ,  $1 \text{ nm V}^{-1}$ ,  $1 \text{ nm V}^{-1}$  の関係<sup>1)</sup>にあり、各電解液が持つ電解可能な生成電圧の範囲内<sup>6-8)</sup>において孔径や膜厚の制御が可能である。

アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜は優れた孔の直進性と自己規則化による均一な孔分布を持つ<sup>9-13)</sup>ことから、ろ過などを目的としたメンブレンフィルターとして実用化されている<sup>14,15)</sup>。ろ過の際、ポーラスアルミナ皮膜は一般的に使用されているセラミックス粉末の焼結体に比べ、膜に対して垂直な直管状構造と規則配列した均一な孔径を持つことから、異なる分子量を持つDNA<sup>16)</sup>や形状の異なるたんぱく質<sup>17)</sup>の分離が可能であり、膜内部で目詰まりが生じにくいため高流束での使用が期待される。また、ポーラスアルミナは主に有機溶媒に対して幅広い耐性を持ち、無毒性であるため微粒子・微生物やタンパク質を除去するためのメンブレンフィルターとして市販されている<sup>14)</sup>ものの、皮膜がアモルファスのため高温水や酸およびアルカリを含む環境下では水和や溶解が進行するため使用範囲が制限される。

現在、メンブレンフィルターは多くが柔軟な有機膜であり、材質によって溶媒耐性が異なるため用途によって使い分けが必要である。しかしながら、一般的に有機膜は孔径分布が広く、孔密度が低いために分離精度に劣り、高流束でのろ過が困難であることに加え、耐熱性に乏しいことから使用温度に制限がある。一方、ゼオライトやアルミナに代表される無機膜は耐熱性や耐圧性に優れているが、主に焼結により作製するため薄膜化が難しく、有機高分子膜に比べ複雑な成形が難しい欠点を持つ。一般に

アルミナは 1200 °C 以上の熱処理で化学的に安定な  $\alpha$ -アルミナへ結晶化することが知られている<sup>18)</sup>。 $\alpha$ -アルミナは酸およびアルカリ溶液に溶解せず、耐溶媒性や耐熱性にも優れていることから、有機膜ではる過が困難な高温・高圧下にも使用することができる。

アノード酸化によるポーラスアルミナメンブレンの作製に関して小野ら<sup>19)</sup>は、皮膜をアルミニウム素地から剥離するため、電流回復処理（電流の回復を待ちながら段階的に電圧を降下する）によりバリアー層を薄くする方法<sup>3, 20-22)</sup>を利用した分離膜の作製法を報告している。電流回復処理によりバリアー層を薄くした試料をカソードとして、電圧を段階的に上昇させながら再度電解することで、皮膜／素地界面での均一な水素発生によりアルミニウム素地から皮膜を剥離できるため、比較的容易にメンブレンとして皮膜を単離することができる。しかし、アモルファスであるポーラスアルミナ皮膜を結晶化させるために加熱した場合、反りや割れが生じる<sup>23, 24)</sup>ため熱変形を抑制した  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製を成功させるためには詳細な検討が必要である。

著者らはこれまでに、熱処理時のポーラスアルミナメンブレンの割れや変形を抑制するため、ポーラスアルミナ皮膜への予備加熱処理<sup>25)</sup>の効果および最適な皮膜の構造設計<sup>26)</sup>や結晶化時のメンブレンへの割れ発生に及ぼすアルミニウム素地の熱処理<sup>27)</sup>の影響について報告した。その結果、アノード酸化によって作製したポーラスアルミナメンブレンの加熱処理における反りは、表面と裏面の孔径差が大きいほど増大することが分かった。本研究では、皮膜生成時のナノポーラス構造を維持した、割れや反りのない  $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製するための最適な作製条件を明らかにすることを目的とし、熱変形に関わる皮膜の構造制御因子を検討した。まず 1 段階および 2 段階電解による皮膜表面の孔配列の規則性と孔形態の違いや皮膜の剥離方法を探索し、さらに熱処理したメンブレンの変形と結晶相変化、および孔や直管状構造の焼結に伴う変化を詳細に観察評価した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 使用基板

試料には純度 99.99 % のアルミニウム板 ( $t=0.35$  mm) を用い、ワイヤー放電加工機 (FANUC, ROBOCUT A-OC) により柄の付いた円形状 ( $\phi=25$  mm,  $S=9.8$  cm<sup>2</sup>) に切断した。

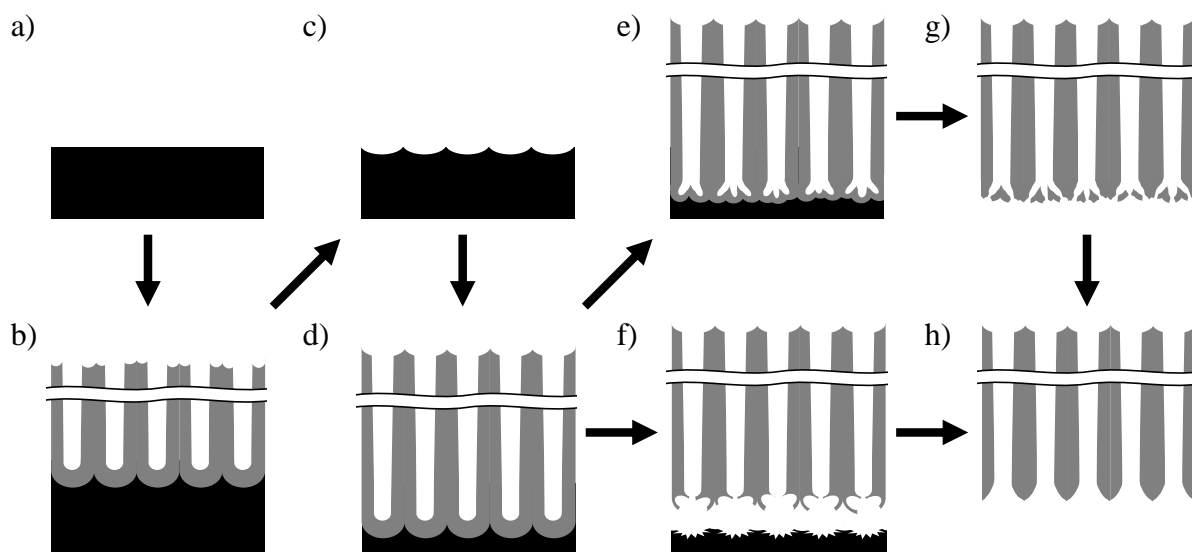
### 4.2.2 前処理

Fig. 4.1 にアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製過程の模式図を示す。アルミニウム試料の前処理として、アセトン中で 3 分間超音波脱脂後、エタノール (99.5 %) - 過塩素酸 (60 %) 混合液 (体積比 4:1, 10 °C 以下) を用い、 $1500$  A m<sup>-2</sup> で 2 分電解研磨し表面を平滑化した (Fig. 4.1a)。

### 4.2.3 アノード酸化

前処理した試料は  $0.3$  mol dm<sup>-3</sup> シュウ酸 (30 °C) 中、 $40$  V で 1 時間定電圧アノード酸化 (1 段階電解) を行った (Fig. 4.1b)。1 段階電解後の試料を 2 wt% クロム酸-6 wt% リン酸混合溶液中で 10 分煮沸して酸化皮膜のみを溶解し (Fig. 4.1c)、2 段階電解として 1 段階電解と同条件で 3 時間アノード酸化した (Fig. 4.1d)。2 段階電解で作製した皮膜へ耐酸性を付与するため<sup>25)</sup>、大気中で  $500$  °C、2 時間の予備加熱を行った後、 $0.2$  mol dm<sup>-3</sup> リン酸 (15 °C) を用い、 $40$  V で 1 分定電圧アノード酸化し、皮膜/素地界面に未加熱の皮膜を作製した。リン酸を用いた理由は、 $40$  V で電解した際の電流密度がシュウ酸に比べて低くバリア層の溶解が容易なためである。素地からポーラスアルミナ皮膜を剥離する際には、電流回復-逆電解剥離法 (カソード電解剥離) またはアノード電解剥離<sup>28)</sup>を用いた。電流回復処理では、作製した皮膜に対し  $0.2$  mol dm<sup>-3</sup> リン酸 (15 °C) 中で皮膜生成時の電圧から段階的に電圧を  $1$  V まで降下させ、バリア層を薄くした (Fig. 4.1e)。ここでリン酸を使用した理由は後に述べる。その後、試料をカソードとして対極に炭素棒を用い、 $1$  V から段階的に電圧を上昇させて皮膜を剥

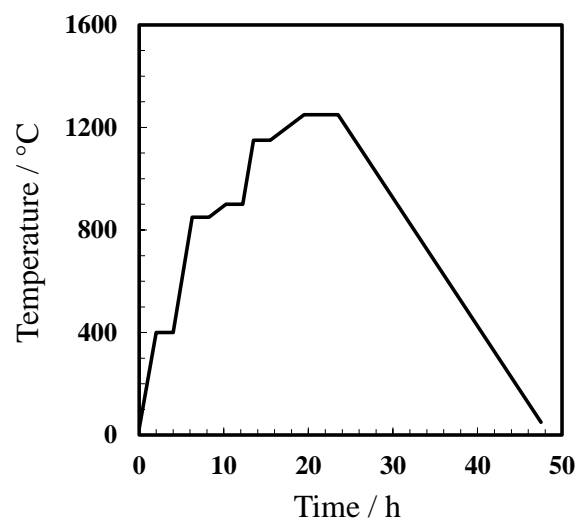
離した (Fig. 4.1g)。一方、アノード電解法においては、電解研磨液 (15 °C) 中、50 V を印加しアルミニウム素地から皮膜を剥離した (Fig. 4.1f)。剥離した皮膜を 5 wt% リン酸 (30 °C) 中に浸漬し、バリアー層の溶解 (貫通孔処理) および孔径拡大処理を行った (Fig. 4.1h)。



**Figure 4.1** Schematic model of fabrication process of anodic porous alumina membrane. (a) Al substrate, (b) first anodizing, (c) removal of alumina film, (d) second anodizing, (e) current recovery, (f) anodic polarization, (g) cathodic polarization, (h) through-hole treatment.

#### 4.2.4 熱処理

Fig. 4.2 に一例として 1250 °C で熱処理する際の昇温プログラムを示す。作製したポーラスアルミナメンブレンはセラミック基板 (コーゼライト・ムライト, 35 g) に挟み, 70 g の荷重 (セラミック基板 2 枚) を加えて電気炉 (ADVANTECH, FUH612DA) 中, 大気雰囲気下で室温から所定の温度 (700 °C~1250 °C) まで昇



**Fig. 4.2** Schematic of program of heat treatment at 1250 °C.



温速度  $25\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  で段階的に加熱し、設定上限温度で4時間保持した。その後、メンブレンは炉内で  $50\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  の冷却速度で室温まで放冷した。

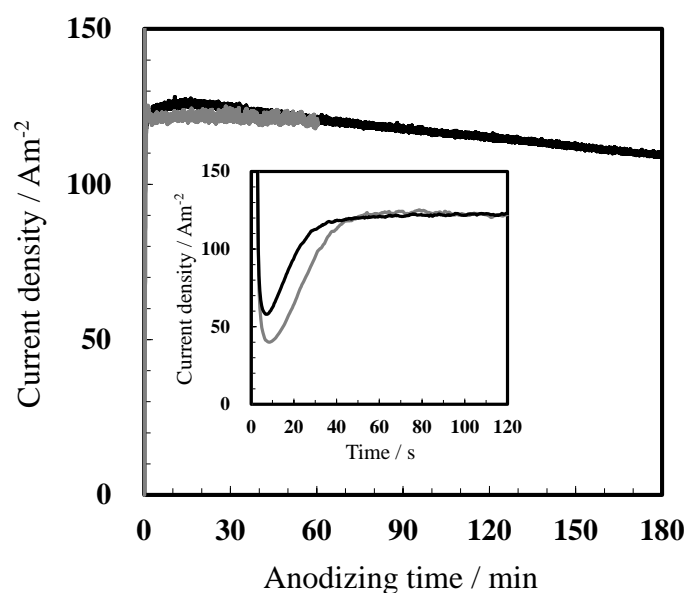
#### 4.2.5 評価

ポーラスアルミナメンブレンの微細構造は Pt-Pd をスパッタして導電性を付与後、電界放射型走査電子顕微鏡 (JEOL, JSM-6701F) を用いて観察した。孔径の平均値は SEM 像から孔の直径を測長 ( $n=5$ ) することで算出した。また、剥離したポーラスアルミナ皮膜の熱分析は 3.2.5 に基づいて示差熱-重量分析 (RIGAKU, TG8120) により熱量変化と重量変化を測定した。各温度で熱処理した試料は X 線回折 (XRD, Bruker AXS MXP-18AHF22) で皮膜の結晶性を評価した。X 線の光源としては  $45\text{ kV}$ ,  $300\text{ mA}$  で出力された Cu-K $\alpha$  線を用い、粉末 X 線回折法 ( $2\theta/\theta$ :  $10^{\circ}\text{--}80^{\circ}$ , Step width:  $0.05^{\circ}$ , Sampling time:  $2\text{ s}$ ) により測定した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 ポーラスアルミナ皮膜の作製とアルミニウム素地からの剥離

Fig. 4.3 に前処理したアルミニウム試料に対し  $0.3\text{ mol dm}^{-3}$  シュウ酸を用い、 $40\text{ V}$  で定電圧アノード酸化したときの電流-時間曲線を示す。電解研磨した平滑なアルミニウムをアノード酸化する1段階電解に対し、2段階電解は孔発生がアルミニウム素地に形成されたセルのくぼみ位置に誘導されるため、電場が集中し容易に孔発生が進行して、ポーラス層の生成に伴う電流の立ち上がりは早くなった。ポーラス型皮膜生成時は、皮膜の成長と共に電流密度がわずかに低下し、電解初期は  $120\text{ A m}^{-2}$ 、終了時は約  $110\text{ A m}^{-2}$  であった。

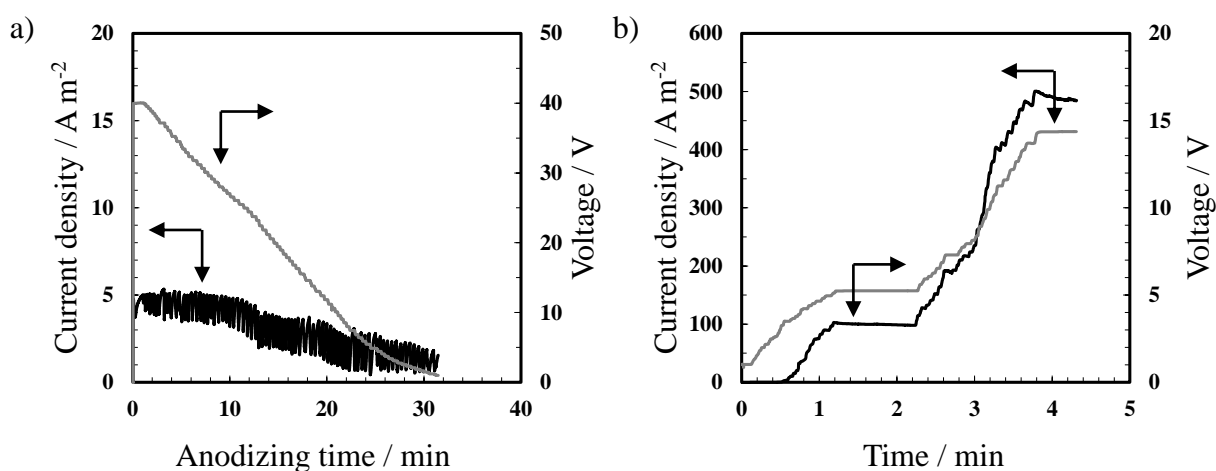


**Figure 4.3** Current–time curves during anodizing of aluminum in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid at 40 V. The inset indicates the initial stage of one-step and two-step anodizing.

3時間のアノード酸化により得られた厚さ  $50 \mu\text{m}$  の皮膜をアルミニウム素地から剥離するため電流回復–逆電解剥離法（カソード電解剥離）またはアノード電解剥離法の2種の剥離法を用いた。Figure 4.4a に  $0.2 \text{ mol dm}^{-2}$  リン酸（ $15^\circ\text{C}$ ）を用い電流回復処理したときの電流および電圧–時間曲線を示す。電流回復処理は数 V の電圧降下を繰り返すことで皮膜底部のバリエー層を薄くすることができるが、電圧の降下幅が大きいくほど、電流回復する時間が長くなり総電気量が多くなるため、新規に孔底へ生成する枝分かれ状の微細なポーラス層が厚くなる。そこで、電圧降下に伴って低下した電流値が完全に定常値に戻る前に再度電圧を降下して処理時間を短縮するとともに、孔底部での皮膜成長を抑制した。また、電流回復処理をシュウ酸で行うと厚さ約  $300 \text{ nm}$  の微細なポーラス層が孔底に生成するが、微細なポーラス層が厚くなると短時間でのスルーホール処理が困難となるため、流れる電流の低いリン酸に変えた結果、微細層の厚さは約  $100 \text{ nm}$  に抑制できた。

Figure 4.4b にカソード電解剥離時の電流および電圧–時間曲線を示す。逆電剥離の際に電流密度が設定電流の最大値（ $500 \text{ A m}^{-2}$ ）となるまで急激に電圧を増加させた場

合, 皮膜/素地界面における急激かつ局所的な水素発生により皮膜に割れが生じるため, 段階的に電圧を増加させた。電解開始後, 1 V から 5 V まで段階的に電圧を上げると約 1 分で電流密度は約  $100 \text{ A m}^{-2}$  に到達した。ここで, 試料全面に均一に水素を発生させるために, 電圧を 1 分保持した。その後, 再び電圧を 14 V 付近まで段階的に上昇させた。この時, 電流密度は最大電流である  $500 \text{ A m}^{-2}$  に達し, 14 V で 30 秒保持することで皮膜を均一に剥離することができた。

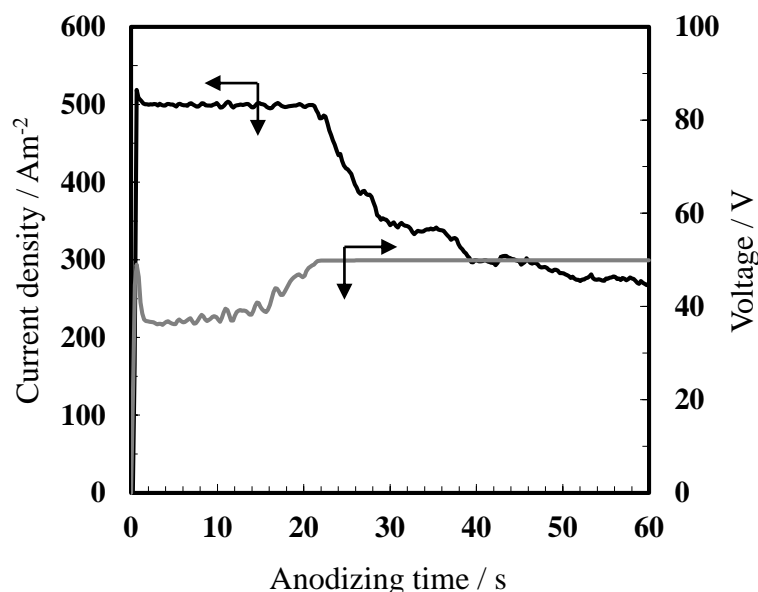


**Figure 4.4** Current and voltage–time curves during (a) current recovery and (b) cathodic polarization in  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid at  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

皮膜の剥離法に関して Yuan ら<sup>28)</sup>は, 過塩素酸とエタノールを混合した電解液を用い, 皮膜作製時の生成電圧より 5 V~10 V 高い電圧で 3 秒パルス電解することでバリエー層の破壊を伴いながら, 素地から皮膜を剥離できることを報告した。しかし, 定電圧パルス電解剥離法を試みたところ  $1000 \text{ A m}^{-2}$  以上の高電流密度下でのみ皮膜の剥離が進行し, 試料全面で均一に皮膜を剥離することは困難であった。

本研究では均一な皮膜の剥離法の探索のため Yuan らの剥離法を改良し, 電流密度の上限を  $500 \text{ A m}^{-2}$  に設定し直流アノード電解による皮膜の剥離を試みた。剥離時の印加電圧が皮膜生成時の電圧より 5 V 低い 35 V の場合, 電解直後は定電圧電解となるが, 2 分後に電流が上昇し試料中心部の皮膜は剥離した。しかし, 試料端部におい

て皮膜は剥離されないままであった。一方、皮膜生成時の電圧以上 (40 V~50 V) を印加した場合は、初め定電流電解となるが 20 秒程で定電圧電解に切り替わり、電流密度は約 300 A m<sup>-2</sup>まで低下した。ほぼ同時に皮膜は円周部から中心へと剥離が進行し、皮膜全体がアルミニウム素地から均一に剥離した。電流密度を低く設定することで均一な皮膜の剥離が可能であり、定電圧電解へ達する付近で剥離が完了したため電解時間は1分とした。Fig. 4.5 に皮膜剥離時のアノード電解の電流および電圧-時間曲線を示す。試料全面のバリエー層を破壊するにはアノード電解時の電圧は 40 V 以上が必要であったが、印加電圧が高いほどバリエー層の破壊は促進されていたため、短時間の化学溶解で孔径が拡大された。そのため、本研究では印加電圧は皮膜の生成電圧より 10 V 高い 50 V に設定した。

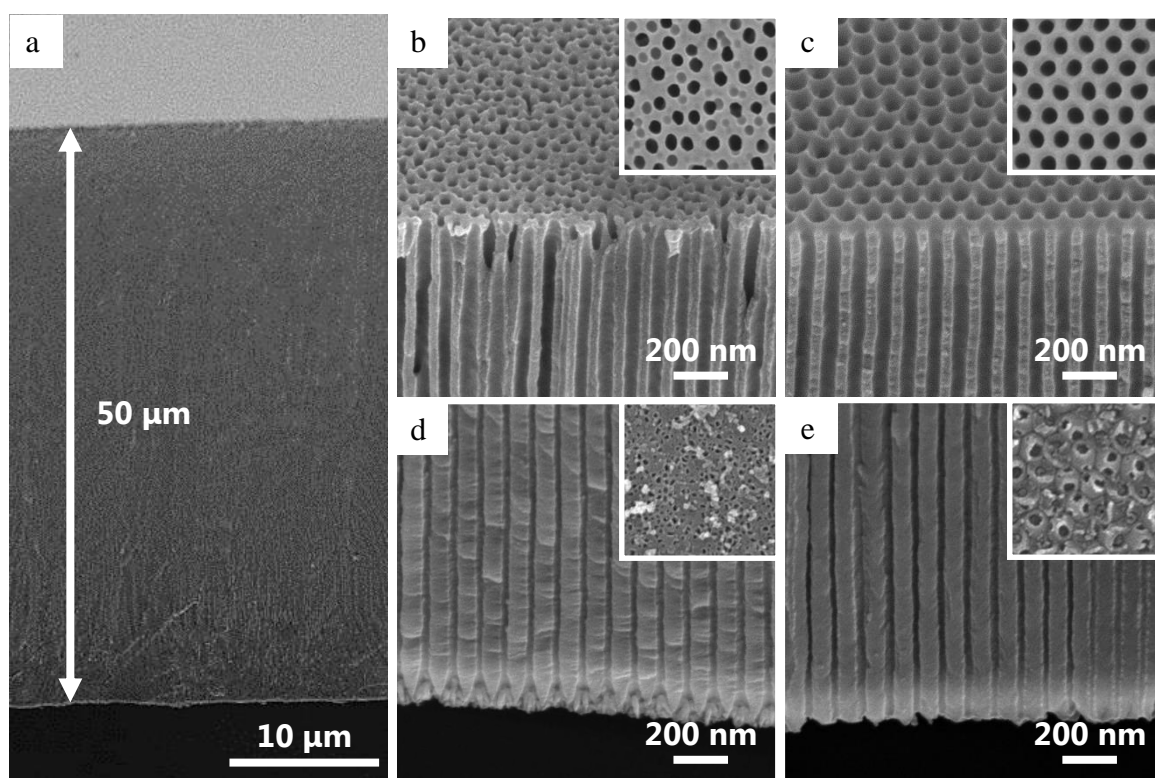


**Figure 4.5** Current and voltage-time curves during anodic polarization in a mixture solution of perchloric acid and ethanol at a ratio of 1:4. Anodic polarization was conducted at 50 V for 1 min at 15 °C.

#### 4.3.2 アルミニウム素地から剥離したポーラスアルミナ皮膜の微細構造

Fig. 4.6 に 0.3 mol dm<sup>-3</sup> シュウ酸電解液中、40 V で作製し素地から剥離した皮膜の破断面 SEM 像を示す。1 段階および 2 段階電解で作製した皮膜の膜厚 (Fig. 4.6a) は 3

時間でどちらも約  $50\ \mu\text{m}$ 、表面の平均孔径はそれぞれ約  $45\ \text{nm}$ 、 $56\ \text{nm}$  であった。1段階電解では電解初期に微細な孔（初期孔）が不規則に発生した（Fig. 4.6b）が、Masudaら<sup>10)</sup>によって提示された2段階電解の手法により、孔配列の規則性が高く、かつ均一な孔径を持つ皮膜（Fig. 4.6c）が作製できた。Fig. 4.6 d, e にカソード電解剥離法およびアノード電解剥離法で剥離した皮膜の底部の破断面 SEM 像を示す。カソード電解で剥離した皮膜の底部は、電流回復処理時の電圧降下に伴いバリアー層の厚さは薄くなると同時に孔は徐々に枝分かれし、孔径が減少していた。一方、アノード電解で剥離した場合は皮膜裏面に枝分かれ構造が見られないことから、素地からの剥離と同時にお椀状のバリアー層の孔底部が破壊されたと考えられる。



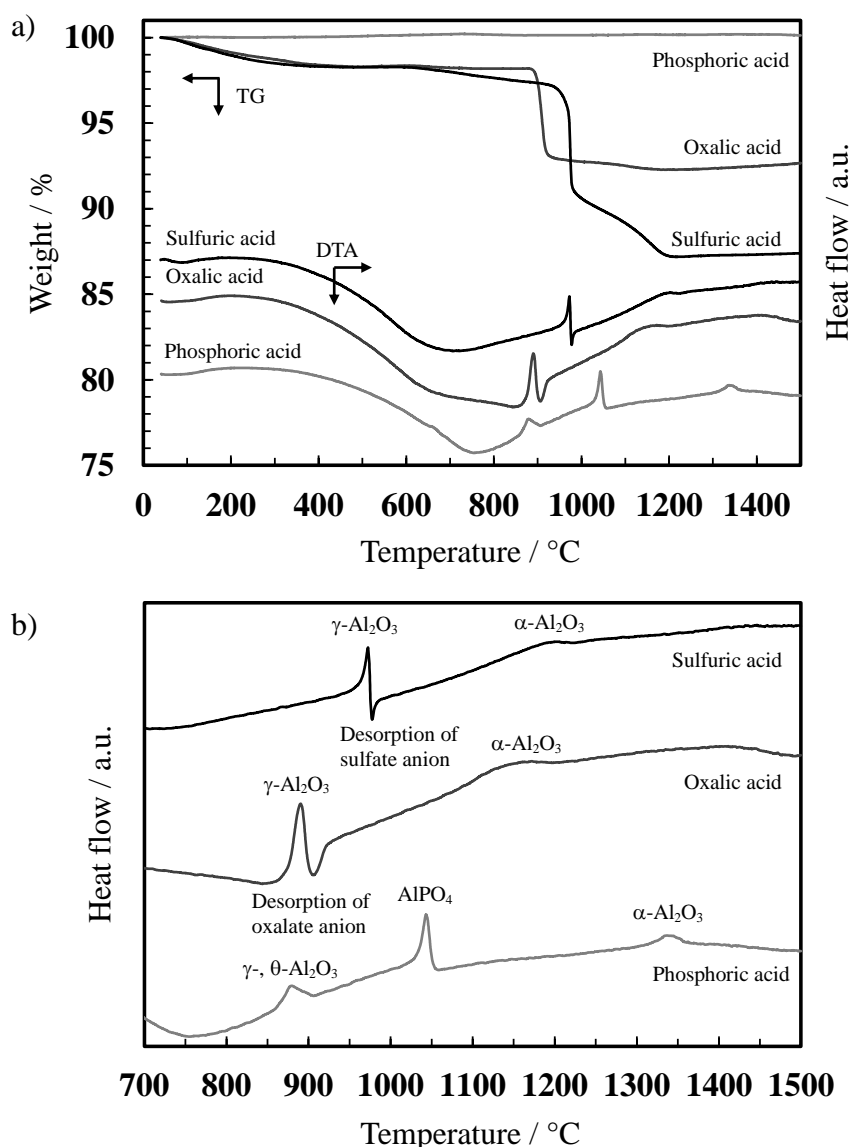
**Figure 4.6** SEM images of cross-sectional view of porous alumina film formed by anodizing in oxalic acid at 40 V for 3 h. Insets indicate top (b, c) and bottom (d, e) surfaces. (a) Overall image. Porous films were prepared by (b) one-step and (c) two-step anodizing. Bottom part was detached by (d) cathodic and (e) anodic polarization.

## 4.3.3 ポーラスアルミナ皮膜の熱分析と熱処理による結晶化メンブレンの作製

Fig. 4.8に代表的な電解液である硫酸, シュウ酸, リン酸を用いそれぞれ 25 V, 40 V, 185 V で生成したポーラスアルミナの TG-DTA 曲線を示す。硫酸電解液とシュウ酸電解液を用いて作製した皮膜は TG 曲線において, 脱水とアニオンの脱離に伴う重量減少が生じた。既報の結果を参照すると<sup>29-33)</sup>, これらの曲線は次の様に説明される。常温から 600 °C 付近までの 2 wt% 弱の減少は, 皮膜表面および皮膜内部に含有される水の脱離に起因する。その後, 600 °C 付近から再び緩やかに減少を続け, 910 °C と 970 °C 付近においてシュウ酸および硫酸由来のアニオンの分解に伴いそれぞれ 5.4 wt%, 6.9 wt% 減少した。皮膜の重量減少はその後  $\alpha$ -アルミナの結晶転移温度である 1200 °C 付近まで緩やかに続き, 特に硫酸電解液中で作製した皮膜は 1000 °C から 1200 °C までに約 3.4 wt% 減少した。シュウ酸電解液を用いて作製した皮膜も 1000 °C から 1200 °C までに約 0.5 wt% の重量減少があった。しかしながら, リン酸中で作製した皮膜は加熱開始から 1500 °C まで重量減少はほとんど見られなかった。それゆえ, リン酸中で作製した皮膜は水がほとんど含まれずかつアニオンの脱離による重量減少もないと推定される。

DTA 曲線では, 硫酸皮膜は 970 °C 付近においてアモルファスから  $\gamma$ -アルミナへの転移を示す発熱ピークとその直後に硫酸アニオンの分解に伴う吸熱ピークが観察された。この温度は TG 曲線における重量減少の温度と一致している。一般にアノード酸化皮膜と同じ経路で結晶化するベーマイトは 500 °C で  $\gamma$ -アルミナへ転移することが知られている (Fig. 1.1)。しかし, 硫酸やシュウ酸中で作製した皮膜はともに  $\gamma$ -アルミナへの転移温度が 800 °C 以上で生じている。結晶転移温度が高い理由は皮膜内に電解質由来のアニオンが酸化物中に含まれているため低温で分解しにくいことから結晶転移温度が高いと考えられる。さらに, 高温領域では硫酸およびシュウ酸電解液中で作製した皮膜はそれぞれ 1200 °C と 1170 °C で  $\alpha$ -アルミナへの結晶転移を示すピークが検出された。シュウ酸電解液を用いて作製した皮膜は 890 °C 付近に  $\gamma$ -アルミナへの転移に伴う発熱ピークと直後にシュウ酸アニオンの分解に伴う吸熱ピーク

がそれぞれ検出された。シュウ酸アニオンの分解による吸熱ピークは熱分析に使用する容器や昇温速度，測定雰囲気によって検出されない場合もある。この原因は明らかとなっていないが，シュウ酸アニオンの分解に伴う吸熱ピークの検出は $\gamma$ -アルミナへの転移温度と重複しているため測定条件に強く依存していると考えられる。硫酸電解液を用いて作製した皮膜は約 970 °C において $\gamma$ -アルミナへの結晶化を示す発熱ピークとその直後に硫酸アニオンの熱分解による吸熱ピークが観察された。硫酸アニオンの脱離は $\text{SO}_2$ へ還元される吸熱反応であり，吸熱ピークが検出された温度領域における TG 曲線の脱離量は 8 % 弱であった。シュウ酸アニオンおよび硫酸アニオンは $\gamma$ -アルミナへの転移温度後も $\alpha$ -アルミナへの結晶転移温度（シュウ酸：1171 °C，硫酸：1204 °C）付近までそれぞれ 0.3 %，3 % 緩やかに脱離し続けた。一方，リン酸皮膜は 880 °C 付近で $\gamma$ -アルミナと $\theta$ -アルミナへの結晶転移が生じるが，このとき DTA 曲線では硫酸アニオンやシュウ酸アニオンのような電解質アニオンの分解に起因する重量減少はみられなかった。また，他の電解液で作製した皮膜と異なり 1040 °C で明瞭なリン酸アルミニウムの発熱ピークが検出されたのち，1340 °C で $\alpha$ -アルミナへの結晶化に起因する発熱ピークが検出された。既報では<sup>31,32)</sup>，880 °C と 1040 °C に検出された発熱ピークはそれぞれ $\gamma$ -アルミナ， $\delta$ -アルミナと $\theta$ -アルミナの結晶化として多く報告されている。しかし，本研究では 6 章に示すリン酸中で作製した皮膜の XRD (Fig. 6.3) より 800 °C で $\gamma$ -アルミナと $\theta$ -アルミナ，1200 °C でリン酸アルミニウムのピークがそれぞれ検出された。そのため，DTA 曲線で 880 °C と 1040 °C に検出された発熱ピークはそれぞれ $\gamma$ -アルミナと $\theta$ -アルミナの重複した発熱ピーク，リン酸アルミニウムが生成した際の発熱ピークであると推察される。リン酸皮膜が $\alpha$ -アルミナへ結晶化する温度は他の 2 種類の電解液に比べて約 150 °C 高かった。リン酸中で作製した皮膜の結晶転移温度が高い理由は 6 章で詳細に述べる。

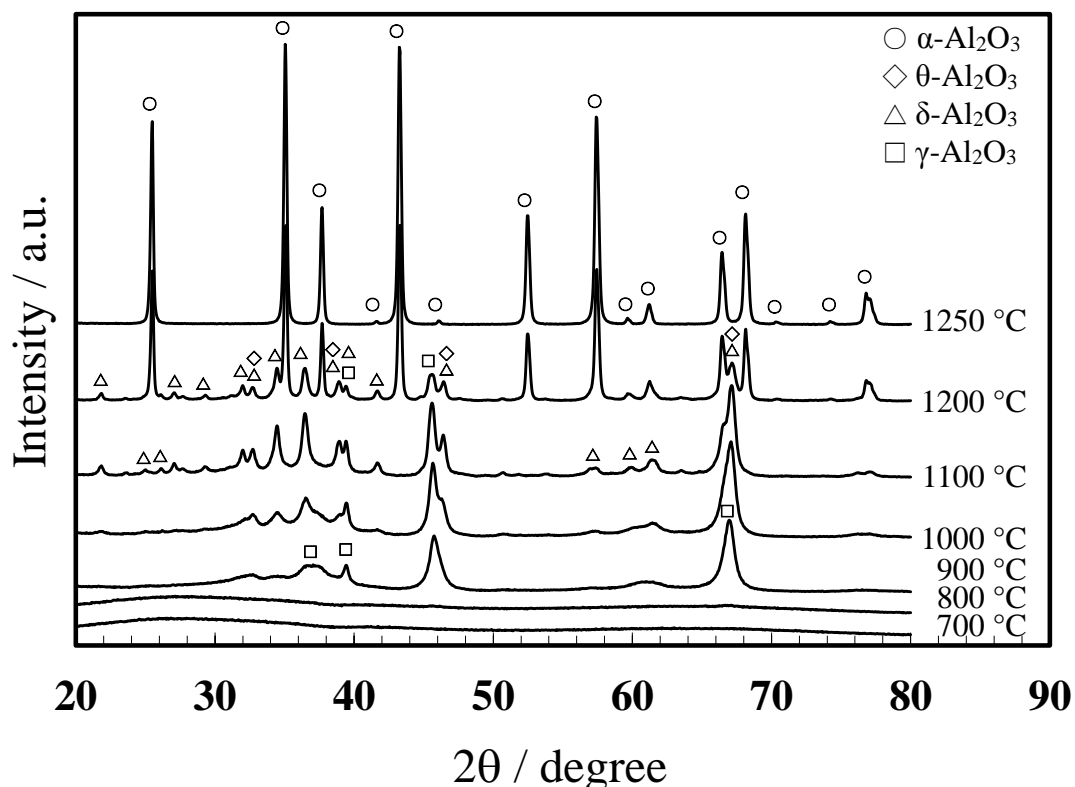


**Figure 4.8** (a) TG-DTA curves of anodic porous alumina formed in sulfuric acid at 25 V, oxalic acid at 40 V, phosphoric acid at 185 V. (b) Enlarged part of DTA curves from 700 °C to 1500 °C. TG-DTA was carried out in air from room temperature to 1500 °C at heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

Fig. 4.9 にシュウ酸中で作製したポーラスアルミナ皮膜を 700 °C から 1250 °C の各温度で 4 時間熱処理後、粉末状に粉砕した試料の X 線回折パターンを示す。Table 4.1 に示した同定の結果、800 °C 以下の温度で熱処理した試料の場合、20 °から 40 °にアモルファス由来のブロードなピークのみが観察され、一方、900 °C で加熱したアルミナメンブレンでは  $\gamma$ -アルミナに相当するピークが検出された。この加熱温度は DTA



による発熱ピーク位置の温度と一致し、このピークは $\gamma$ -アルミナへの結晶化に基づくことが明らかになった。 $\gamma$ -アルミナへ結晶化後、DTA 曲線では 1150 °C 付近の $\alpha$ -アルミナへの転移まで相転移を示す明瞭なピークは検出されなかったが、XRD のピーク位置とピーク強度の推移から、900 °C 付近から 1200 °C までの加熱温度の上昇に伴いポーラスアルミナ試料は $\gamma$ -アルミナと共存しながら $\delta$ -アルミナ分が増加することが確認できた。1200 °C で加熱した試料においては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナおよび $\delta$ -アルミナの混在と共に $\alpha$ -アルミナ由来のピークが明瞭に現れ、1250 °C で4時間加熱すると $\alpha$ -アルミナ単一相となった。X線回折で得られた $\alpha$ -アルミナのピークの半値幅をシェラー式に代入して結晶子サイズを算出したところ、平均は約 46 nm となりセル壁の厚さとほぼ一致した。

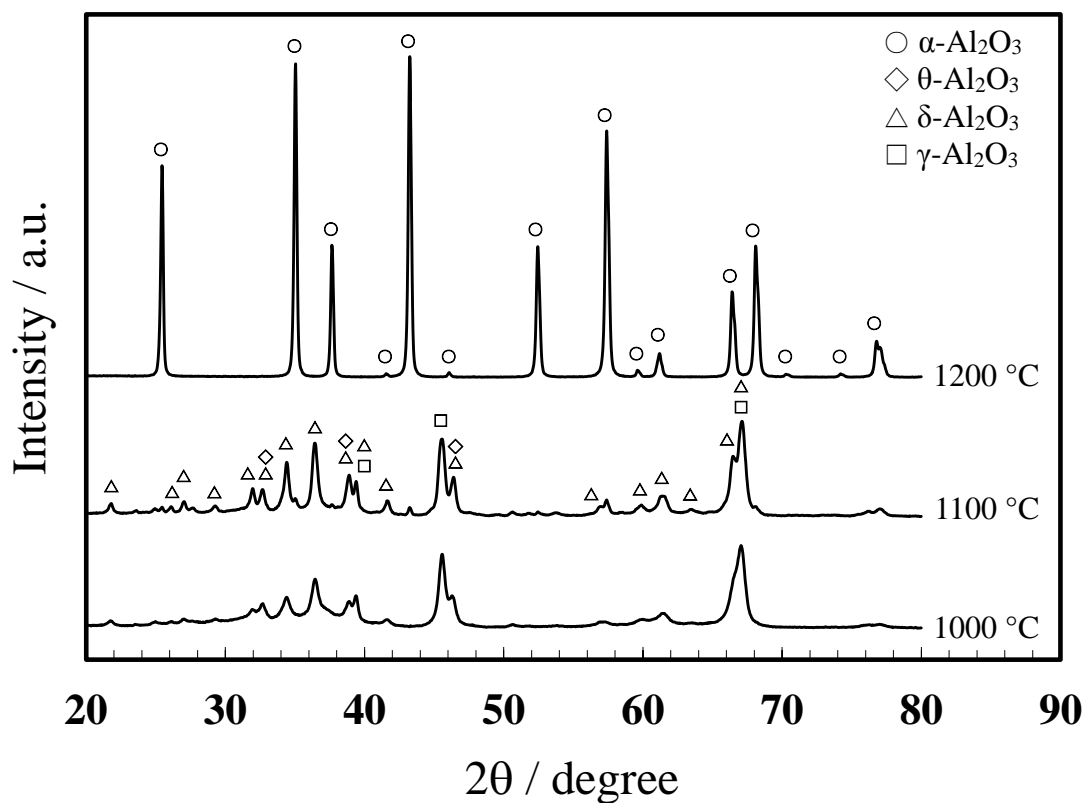


**Figure 4.9** X-ray diffraction patterns of anodic porous alumina formed in oxalic acid at 40 V after heat treatment at 700 °C–1250 °C for 4 h.

**Table 4.1** Identification of the  $\alpha$ -alumina membrane formed in oxalic acid by XRD patterns shown in Fig. 4.9.

Observed ( $2\theta$ / degree)						JCPDS card			
Heating temperature / °C						$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	900	1000	1100	1200	1300	10-425 50-741	46-1215	23-1009	46-1212
		21.85	21.85	21.85			21.924		
			23.70				23.7005		
			25.00				25.0840		
					25.50				25.578
			26.15				26.2570		
			27.05	27.05			27.1700		
			27.80				27.7915		
			32.00				32.1154		
			32.70				32.7924	32.8047	
			34.45				34.5498		
				35.10	35.05				35.1520
			36.45				36.5715		
				37.70	37.70				37.776
			38.95	38.90			39.0250	38.9022	
	39.45	39.45	39.40	39.40		39.5240	39.5240		
					41.60				41.6750
		41.65	41.65	41.70			41.7791		
				43.30	43.25				43.3551
45.65	45.75	45.65	45.60	45.60		45.9008 45.6665			
					46.05				46.1750
		46.45	46.40	46.45			46.5483	46.4625	
			50.75				50.7468	50.7227	
				52.50	52.45				52.5490
			53.95	53.80			53.8989		
		57.15					57.0233		
				57.45	57.40				57.4958
				59.65	59.65				59.7389
			59.95				59.9914	59.9657	
				61.25	61.20				61.2982
		61.45	61.45				61.4885		
			63.50				63.5966		
				66.45	66.45				66.5187
			66.55				66.5535		
67.10	67.00	67.10	67.15	67.15		67.0934	67.252		
				68.15	68.15				68.2121
					70.30				70.4182
					74.20				74.2968
				76.80	76.80				76.8691

また、熱処理温度の保持時間を30時間にした際のXRDパターンと同定結果をFig. 4.10とTable 4.2に示す。熱処理時の保持時間を増やすことで、いずれの温度においても結晶化が進みピークの強度が強くなった。特に、保持時間が4時間の場合、1200℃では $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナが $\alpha$ -アルミナと共に検出されていたが、保持時間を増やすことでより低い1200℃においても完全な単一相の $\alpha$ -アルミナメンブレンを得ることが可能であった。



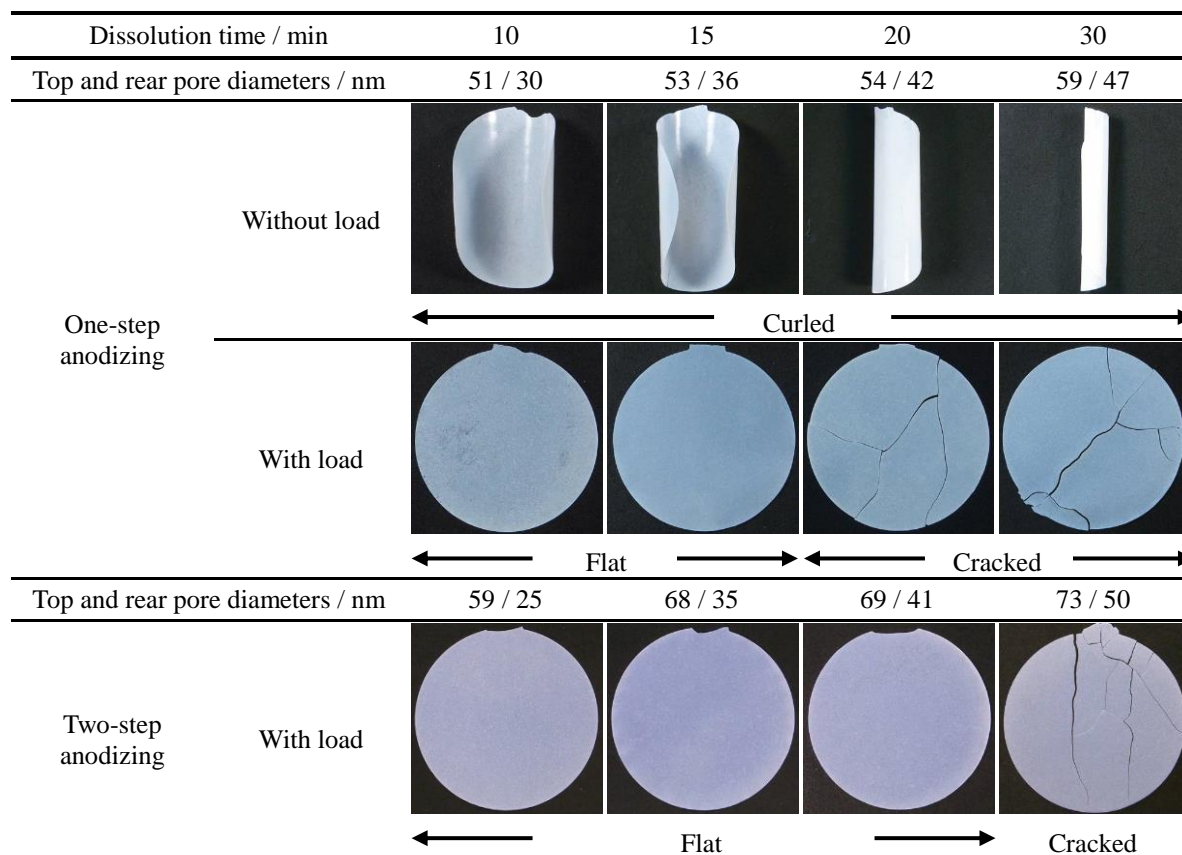
**Figure 4.10** X-ray diffraction patterns of anodic porous alumina formed in oxalic acid at 40 V after heat treatment at 1000 °C–1200 °C for 30 h.

**Table 4.2** Identification of the  $\alpha$ -alumina membrane formed in oxalic acid by XRD patterns shown in Fig. 4.10.

Observed ( $2\theta$ / degree)			JCPDS card			
Heating temperature / °C			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1000	1100	1200	10-425 50-741	46-1215	23-1009	46-1212
21.75	21.8			21.924		
23.55	23.60			23.7005		
25.00	24.95			25.0840		
	25.45	25.50				25.578
26.15	26.1			26.2570		
27.05	27.05			27.1700		
	27.70			27.7915		
31.95	31.95		31.9623			
32.70	32.65			32.7924	32.8047	
34.45				34.5498		
	35.00	35.05				35.1520
36.45	36.45			36.5715		
		37.70				37.776
38.90				39.0250	38.9022	
39.40	39.40		39.5240	39.5240		
		41.60				41.6750
41.65	41.70			41.7791		
	43.25	43.25				43.3551
45.60	45.55		45.9008 45.6665			
46.30	46.40					46.1750
50.70	50.65			50.7468	50.7227	
	52.45	52.45				52.5490
	53.70			53.8989		
	56.85			56.7701	56.7701	
57.10				57.0233		
	57.45	57.40				57.4958
		59.65				59.7389
60.00	59.90			59.9914	59.9657	
		61.20				61.2982
61.55	61.40			61.4885		
63.50	63.40			63.5966		
	66.50	66.45				66.5187
67.05	67.10		67.0934	67.2572		
	68.15	68.15				68.2121
		70.30				70.4182
		74.20				74.2968
	76.80	76.80				76.8691

## 4.3.4 メンブレンの熱変形に対するポーラスアルミナ皮膜の構造と剥離法の影響






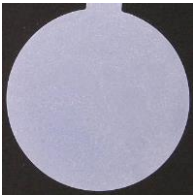


Fig. 4.11 に1段階または2段階電解で作製した皮膜をカソード電解で剥離し、化学溶解による貫通孔処理後にセラミック板の荷重条件下で熱処理した  $\phi=25\text{ mm}$  のポーラスアルミナメンブレンの外観写真と溶解時間ごとの孔径を示す。表面の孔径は予備加熱による耐酸性付与の効果により数 nm の溶解に留まり拡大が抑制された。1段階電解で作製した皮膜表面の孔径は、溶解時間が10分から30分までの孔径が51 nm～59 nm であり20分で8 nm 拡大した。メンブレンを加熱処理した結果、セラミック板で荷重・拘束しない場合、全ての試料は表面側への反りが発生した。一方、荷重を加えるとメンブレンの反りは効果的に抑制され平面形状を維持したが、化学溶解が長くセル壁が薄い試料は割れが生じた。2段階電解で作製した皮膜は表面の孔径が1段階電解の場合より10 nm 程大きく、10分から30分の化学溶解の間に14 nm 拡大し、孔径は70 nm 以上となった。荷重を加えて加熱処理した場合は、セル壁の薄いメンブレンに対しても割れを抑制する効果が示された。剥離法が同じである裏面の孔径の拡大はほぼ等しいことから、表面が均一な孔径を持ち、孔配列が規則的な皮膜が熱変形に強いと考えられる。つまり、熱処理時のメンブレンの変形に関わる皮膜構造の因子は、セル壁の厚さばかりでなく、表面の孔形態や表裏の孔の対称性、および配列の規則性である。特に化学溶解に伴いセル壁が薄くなったことに加え、1段階電解により生成する表面の初期孔や不規則な孔配列を持つメンブレンは表面のセル壁厚さの不均一性に起因してセル壁が薄く弱い部分に強く応力が加わることにより熱変形し割れやすいと考えられる。



**Figure 4.11** Photographs of porous alumina membranes ( $\phi=25$  mm) after heat treatment with and without load. Detachment of films formed by one-step and two-step anodizing was conducted by cathodic polarization. Top and rear pore diameters were measured before heat treatment.

Fig. 4.12 に 2 段階電解した皮膜をアノード電解で剥離し，化学溶解による貫通孔処理後に熱処理したアルミナメンブレンの外観写真を示す。表面の孔径は予備加熱の効果により 20 分で数 nm の溶解に留まったが，裏面はアノード電解後に残存したバリヤー層部分が化学溶解の進行により孔径は見かけ上約 20 nm 拡大した。荷重の無い無拘束条件下で加熱したメンブレンもひび割れは見られないものの，孔径の大きい表面側が内側となって湾曲し，化学溶解時間が長いほど試料の湾曲が顕著であった。メンブレンは表面側ほど化学溶解される時間が長く，裏面側に対して孔径がより大きく疎な状態であるため，加熱により収縮応力が加わった際に皮膜の緻密性の低い部分でより大きな収縮変形が起こり，表面方向に湾曲すると考えられる。一方，メンブレンに荷

重をかけて拘束した場合、いずれの試料にもひび割れは確認されず、変形は抑制された。2段階電解で作製した皮膜をアノード電解で剥離した試料は熱応力に強い構造であり、メンブレンの熱変形は最も抑制された。すなわち、均一な孔径と規則的な孔配列を持つことに加え短時間でアルミニウム素地からバリアー層を剥離しセル壁を厚く維持することが反りとひび割れを抑制する重要な要件であった。

Dissolution time / min	5	10	15	20
Top and rear pore diameters / nm	59 / 18	59 / 25	62 / 31	63 / 36
Without load				
	← Curled →			
With load				
	← Flat →			

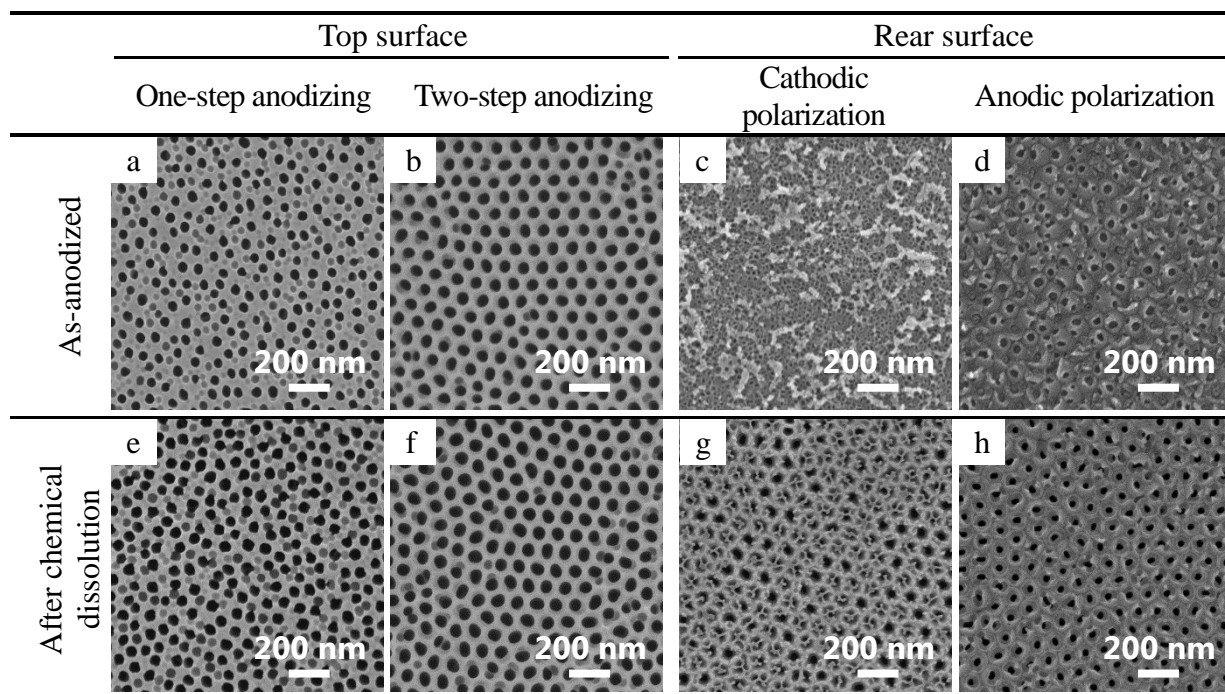
**Figure 4.12** Photographs of heat-treated porous alumina membranes ( $\phi=25$  mm) with and without load. Porous alumina films formed by two-step anodizing were detached by anodic polarization at 50 V in ethanol and perchloric acid mixture.

#### 4.3.5 化学溶解および加熱処理後のアルミナメンブレンの微細構造

Figure 4.13 に、(a) 素地からの剥離後および (b) 5 wt% リン酸 (30 °C) 中で 15 分化学溶解した皮膜の表面と裏面の SEM 像を示す。1 段階電解で作製した皮膜の表面 (Fig. 4.13a) は表層に存在する初期孔を含め、不均一な孔径を持ち孔配列は不規則であった。15 分間の化学溶解後 (Fig. 4.13e) も初期孔は存在し、孔径は 45 nm から 53 nm へ拡大した。2 段階電解で作製した皮膜表面 (Fig. 4.13b) は孔配列の規則性が高いため、化学溶解による孔径拡大後も孔形状は維持されており (Fig. 4.13f), 1 段階電解に比べ表面の孔形状が均一で孔径分布も狭い皮膜であった。一方、裏面はカソード電解剥離

の場合、薄くしたバリアー層の残りや微細化した細孔が存在した (Fig. 4.13c)。Figure 4.11 において1段階電解または2段階電解を用い10分化学溶解した皮膜の裏面孔径はそれぞれ30 nm, 25 nmである。本来は孔径が同じ筈であるが、ここで差がある理由は、カソード電解剥離後に残った薄いバリアー層の溶解度合いに部分的な違いが生ずるための誤差である。15分溶解した裏面 (Fig. 4.13g) にも電流回復処理で微細化した不規則な孔を持つポーラス層が存在するように、化学溶解途中の裏面においては孔径に±5 nm程度の誤差は避けられない。裏面の貫通孔化には15分を要し、孔の約半数にわずかな微細孔層が残存した。

アノード電解剥離した皮膜の場合はお椀形の各バリアー層の孔底に相当する中央部が破壊された (Fig. 4.13d)。皮膜の貫通孔化は5分で達成でき、カソード電解剥離法に比べ微細なポーラス層の溶解残りが少ないため溶解処理が容易であった (Fig. 4.13h)。

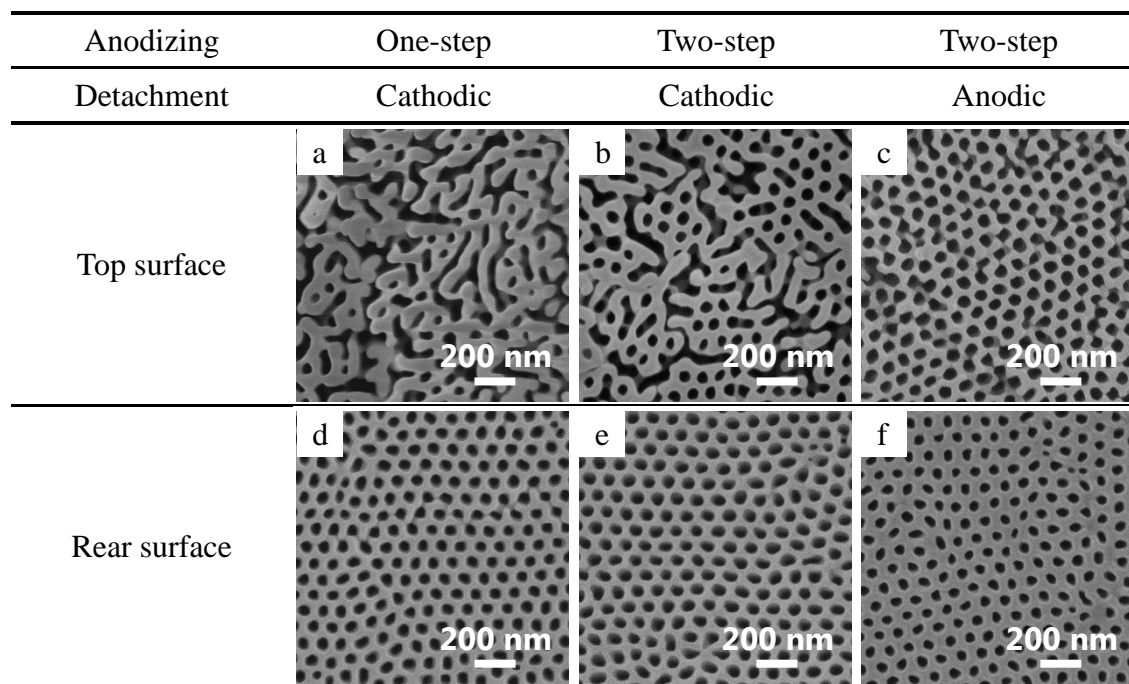


**Figure 4.13** SEM images of top and rear surfaces of porous alumina membranes. Chemical dissolution was performed in 5 wt% phosphoric acid at 30 °C for 15 min.



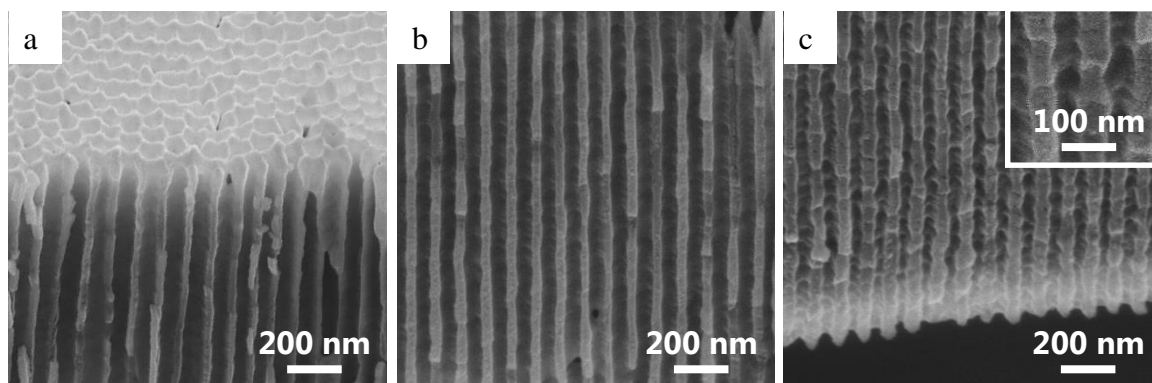
Fig. 4.14 にセラミックス板による荷重条件下で 1250 °C で 4 時間加熱し  $\alpha$ -アルミナ単一相としたポーラスアルミナメンブレンの表面および裏面 SEM 像を示す。1 段階電解で皮膜を作製後、カソード電解剥離した皮膜を加熱処理すると、表面はセル壁が薄いため焼結の影響により孔同士が連結し、孔形態が著しく変化した (Fig. 4.14a)。一方、2 段階電解により作製した皮膜をカソード電解により剥離した試料を加熱処理した結果、孔同士の連結は 1 段階電解の表面と同様に発生したが、円形状を維持した孔の数がやや増加した (Fig. 4.14b)。カソード電解剥離した裏面は加熱前の形態と比較すると、電流回復処理の際に生成した微細なポーラス層は焼結によりセル壁から消失し、表面の孔形態に類似した構造となった (Fig. 4.14d,e)。熱変形に最も強い条件である 2 段階電解した試料に対しアノード電解剥離により作製した皮膜の表面は、化学溶解が短時間であったため孔の連結が抑制されており (Fig. 4.14c)、裏面の孔径も拡大が抑制された (Fig. 4.14f)。このようにセル壁を厚く保つことで試料の外観及び表面の微細構造を維持した  $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製することができた。

メンブレンの厚さは熱処理による  $\alpha$ -アルミナへの結晶化後も約 50  $\mu\text{m}$  でほぼ変化は見られなかったが、メンブレンの大きさ、すなわち 100 nm 周期で構成されている単位当たりのセル径は約 4 % 収縮した。孔径は、例えばメンブレン作製の最適条件である化学溶解 5 分の場合で、59 nm から 62 nm に拡大したからセル壁は結晶化後に面積比で約 18 % 縮小している。孔径の拡大はアルミナの結晶転移に伴う密度変化と皮膜内に混入したシュウ酸アニオンの分解脱離によりセル壁が収縮することに起因する。シュウ酸電解液中で本実験に近い 100  $\text{A m}^{-2}$  の条件で作製したアモルファスの皮膜の密度は 3.1  $\text{g cm}^{-3}$  と報告されており<sup>34)</sup>、 $\alpha$ -アルミナの密度が約 4.0  $\text{g cm}^{-3}$  であることから、膜厚の変化が無視できれば結晶化に伴うセル壁の面積としての変化割合は約 22.5 % と見積もられる。この数値は今回のメンブレンの結晶化前後でのセル壁の面積の変化よりやや大きいと同じオーダーであった。



**Figure 4.14** SEM images of top and rear surfaces of porous alumina membranes after heat treatment at 1250 °C for 4 h. Chemical dissolution was performed in 5 wt% phosphoric acid at 30 °C for 15 min.

Fig. 4.15 に 2 段階電解とアノード電解剥離を用いて作製した皮膜に対し貫通孔化処理を 5 分施し, 熱処理により結晶化して作製した  $\alpha$ -アルミナメンブレンの破断面 SEM 像を示す。得られたメンブレンは熱処理前の直管状のナノポーラス構造が膜厚 50  $\mu\text{m}$  の皮膜表層部から下層部まで全体に維持されていた。表面に観察された孔同士の連結 (Fig. 4.10c) は皮膜内部には観察されず, 連結は最表面のセル壁が薄く配列が不規則な箇所のみ生じた。また,  $\alpha$ -アルミナメンブレンのセル壁は結晶化と焼結に伴い, 節状構造を持つアルミナ (Fig. 15c 挿入図) として形成されていた。



**Figure 4.15** SEM images of porous  $\alpha$ -alumina membrane formed by anodizing at 40 V and subsequent heat treatment at 1250 °C for 4 h. This film was detached by anodic polarization at 50 V and chemical dissolution was performed in 5 wt% phosphoric acid at 30 °C for 5 min. (a) Top, (b) middle and (c) bottom parts. The insert indicates high magnification image of cell walls.

#### 4.4 結 論

変形を抑制したナノポーラス構造を持つ  $\alpha$ -アルミナメンブレンを得ることを目的として、厚さ 50  $\mu\text{m}$  のアルミニウムのアノード酸化皮膜を作製し、表面および裏面の孔形態やセル壁の厚さに着目しながらメンブレン作製の最適条件を探索し、以下の結論を得た。

- 1) アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜は、予備加熱後、電解研磨液（過塩素酸含有エタノール混合液）を用いアノード酸化の際の生成電圧に 10 V を加えた電圧で再アノード酸化を施すことにより、試料全面で均一に剥離できた。アノード電解剥離はカソード電解に比べ処理時間が短いため剥離時の皮膜の溶解が少なく、微細なポーラス層を生成せずに皮膜底部のバリアー層を容易に除き、貫通孔化が可能だった。
- 2) シュウ酸電解液中で作製した皮膜は 1.5 wt% 程度の水および水和物を含み、また 5 wt% 程度含有されるシュウ酸アニオンは加熱により約 900 °C でアモルファスから  $\gamma$ -アルミナへ結晶転移すると同時に分解脱離した。その後、温度上昇と共に  $\delta$ -アルミナが増加し、約 1150 °C で  $\alpha$ -アルミナへの転移が見られた。このアルミナメンブレンは 1250 °C で単一相の  $\alpha$ -アルミナになった。
- 3) 2 段階電解による孔配列の規則性の向上と孔形状の均一化に伴い、1250 °C までの

加熱によるメンブレンの湾曲（反り）や割れ、および表面における孔の変形が抑制された。また、加熱時にセラミック板で荷重・拘束することにより、反りの抑制が可能であった。メンブレンの割れはバリアー層を化学溶解した際、セル壁が薄くなることに起因するため、セル壁が厚いほど熱処理による変形が少なかった。

4) 貫通孔処理後に存在した皮膜底部のバリアー層は熱処理に伴い焼結のためセル壁へ取り込まれ、表面の孔形態と類似した構造になった。 $\alpha$ -アルミナ化したメンブレンは加熱前の直管状ポーラス構造を維持しており、作製条件を最適化することで大面積化（ $\phi=25$  mm）した平滑な単一相の $\alpha$ -アルミナメンブレンを得ることができた。

#### 参考文献

1. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411-419 (1953).
2. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365-405 (1969).
3. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **317**, 511-543 (1970).
4. G. C. Wood and J. P. O'Sullivan, *Electrochim. Acta*, **15**, 1865-1876 (1970).
5. G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han and G. C. Wood, *Phil. Mag. B*, **55**, 651-667 (1987).
6. S. Ono and N. Masuko, *Surf. Coat. Technol.*, **169-170**, 139-142 (2003).
7. S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B473-B478 (2004).
8. S. Ono, M. Saito and H. Asoh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, B21-B24 (2004).
9. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466-1468 (1995).
10. H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L126-L129 (1996).
11. H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127-L130 (1997).
12. H. Masuda, K. Yada and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340-L1342 (1998).
13. S. Ono, M. Saito and H. Asoh, *Electrochim. Acta*, **51**, 827-833 (2005).

14. R. C. Furneaux, W. R. Rigby and A. P. Davidson, *Nature*, **337**, 147-149 (1989).
15. [http://www.synkerainc.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=10&Itemid=10](http://www.synkerainc.com/index.php?option=com_content&view=article&id=10&Itemid=10)
16. T. Sano, N. Iguchi, K. Iida, T. Sakamoto, M. Baba and H. Kawaura, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4438-4440 (2003).
17. H. U. Osmanbeyoglu, T. B. Hur and H. K. Kim, *J. Membr. Sci.*, **343**, 1-6 (2009).
18. ファインセラミックス事典, 技報堂, p.19 (1987).
19. 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宣良, 和田一洋, 表面技術, **40**, 1381-1387 (1989).
20. H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori and A. Kitahara, *J. Electron Microscopy*, **22**, 149-157 (1973).
21. 小野幸子, 佐藤敏彦, 金属表面技術, **33**, 249-255 (1982).
22. 多田隈昭, 金属表面技術, **33**, 254-258 (1986).
23. L. Fernández-Romero, J. M. Montero-Moreno, E. Pellicer, F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, M. Sarret and C. Müller, *Mater. Chem. Phys.*, **111**, 542-547 (2008).
24. Y. Chang, Z. Ling, Y. Liu, X. Hu and Y. Li, *J. Mater. Chem.*, **22**, 7445-7448 (2012).
25. 阿相英孝, 田辺久美子, 小野幸子, 表面技術, **53**, 777-778 (2002).
26. 中村昌弘, 阿相英孝, 小野幸子, 第126回軽金属学会春季大会講演要旨集, p.91-92 (2009).
27. F. Rashidi, T. Masuda, H. Asoh and S. Ono, *Surf. Interface Anal.*, **45**, 1490-1496 (2013).
28. J. H. Yuan, W. Chen, R. J. Hui and X. H. Xia, *Electrochim. Acta*, **51**, 4589-4595 (2006).
29. P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, N. I. Mukhurov, A. M. Rzhetskii and R. Paterson, *J. Membr. Sci.*, **98**, 131-142 (1995).
30. R. Ozao, M. Ochiai, H. Yoshida, Y. Ichimura and T. Inada, *J. Therm. Anal. Cal.*, **64**, 923-932 (2001).
31. M. E. Mata-Zamora, and J. M. Saniger, *Rev. Mex. Fis.*, **51**(5), 502-509 (2005).

32. F. Le Coz, L. Aurault, S. Fontorbes, V. Vilar, L. Datas and P. Winterton, *Surf. Interface Anal.*, **42**, 227-233 (2010).
33. M. K. McQuaing Jr., A. Toro, W. V. Geertruyden and W. Z. Misiolek, *J. Mater. Sci.*, **46**, 243-253 (2011).
34. 海老原健, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **34**, 548-553 (1983).

## 第5章 広範囲に孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンの作製と結晶化

### 5.1 緒言

アルミニウムを酸性またはアルカリ性電解液中でアノード酸化すると、ナノメートルオーダーで配列した直管状の孔を持つポーラスアルミナ皮膜が生成することは古くから知られている<sup>1-4)</sup>。また、電解条件を最適化することにより均一な孔が自己規則的に配列したポーラスアルミナ皮膜を作製することが可能である<sup>5-10)</sup>。そのため、ナノ構造体を作製するためのテンプレートとしての応用研究が最近顕著に増大した。アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜は直管状で均一な孔径を持つことから、孔径分布の狭いメンブレンフィルター<sup>11-13)</sup>としての実用化が注目され、例えばガス分離膜<sup>14-18)</sup>や乳化膜<sup>19)</sup>、人工透析膜<sup>20)</sup>、細胞培養の下地<sup>21)</sup>としてなど、幅広い応用への研究が行われている。しかしながら、これらのほとんどはアモルファスのアルミナメンブレンを使用した研究であり、熱処理により高い化学的耐性を持つ $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製方法が確立されれば、基礎研究分野でのナノ構造作製のためのテンプレートとしての応用からフィルターとしての実用に至るまで、広い分野での活用が期待される。

ポーラスアルミナ皮膜をアルミニウム素地から剥離する一般的な方法として、塩化水銀<sup>22)</sup>、塩化銅-塩酸混合液<sup>23-30)</sup>やヨウ素-メタノール混合液<sup>31)</sup>中への浸漬法や電圧降下（電流回復）処理を利用したバリアー層の溶解<sup>32-34)</sup>、過塩素酸を含んだエタノール液中でのアノード電解による剥離方法<sup>35,36)</sup>などが報告されている。現在まで、ポーラスアルミナメンブレンを作製するための皮膜の剥離方法はほとんどがアルミニウム素地の溶解除去であるが、この方法は剥離した皮膜のバリアー層が除去されないため、特に生成電圧が高くなるとその後のスルーホール処理に時間を要する問題がある。

アノード酸化により作製した皮膜はアモルファスであり、酸やアルカリ溶液中で容易に溶解し、高温水中では水和するため化学的耐性が低い。そのため、ろ過フィルターとして使用環境を拡大するためには熱処理により化学的に安定な $\alpha$ -アルミナへの

結晶化が求められる。シュウ酸や硫酸中で作製したポーラスアルミナ皮膜の熱処理による結晶化過程は Mardilovich ら<sup>23)</sup>や Ozao ら<sup>24)</sup>が熱分析や X 線回折を用いて結晶性アルミナの種類と転移温度の推移について詳細に報告しているが、いずれの皮膜も 900 °C 以上で  $\gamma$ -アルミナに結晶化し、1200 °C 以上で  $\alpha$ -アルミナに転移する。その後、シュウ酸、硫酸、リン酸の3種類の電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜の結晶化過程は TG-MS, EPMA, IR を用いて皮膜からの脱離成分やその組成割合、電解質アニオンの化学状態が温度別に詳細に調べられ<sup>25-31)</sup>、電解液種によるアノード酸化皮膜の結晶化過程の違いが明らかになった。しかしながら、今までにアルミナの結晶化に伴う熱変形に及ぼす因子は十分に調べられておらず、割れやクラックを完全に抑制した  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製は困難であった。

Fernández-Romero ら<sup>37)</sup>はシュウ酸電解液を用いて皮膜を作製し、1100 °C で熱処理を行うことで孔形状を維持しながらアルミナメンブレンの結晶化を達成している。この報告では熱処理温度が低いために結晶構造は  $\gamma$ 相を主とするアルミナメンブレンであった。メンブレンとしてのアルミナの結晶化に関する報告は 2000 年以降に多数報告されているが、その結果の多くは  $\alpha$ -アルミナへ至るまでに試料にクラックやカールが生じ、焼結により孔形態に変形が生じている<sup>38)</sup>。その後、McQuaig Jr ら<sup>39)</sup>はシュウ酸を用いて作製したアルミナメンブレンを 1200 °C で 1 時間熱処理すると  $\alpha$ -アルミナへ転移することを報告した。2012 年には Chang ら<sup>40)</sup>がリン酸電解液を用いて  $\alpha$ -アルミナを主成分とした 6 mm × 7.5 mm サイズの角型メンブレンの作製について報告した。彼らのメンブレンの作製方法もアルミニウム素地の溶解除去と皮膜の化学溶解（スルーホール）の組み合わせであり、460 nm のセル径を持つ皮膜のアニオン混入層部分を全て除去してから熱処理することで、 $\alpha$ -アルミナへの結晶化と試料の熱変形の抑制を可能としたと主張している。この手法は Ono ら<sup>41)</sup>が電子照射の結果から示したように、結晶化しやすいアニオン非混入層、すなわち純アルミナ層のみを用いることでアニオンの脱離による容積と構造の変化の影響を受けずに済むと考えられる。しかし、クロム酸を除いた電解液で作製した皮膜ではアニオン混入層の割合（75 %～100 %）



が高いため<sup>42)</sup>、アニオン混入層を全て除去することはリン酸皮膜以外ではセル壁が薄くなりすぎて不可能であり、メンブレンの強固さにもマイナス要因となる。また、リン酸皮膜でもアニオン混入層を全て除去した場合、ポアワイドニングによる孔径の制御が適用できない。

これまでに著者らは、加熱時のアルミナメンブレンの変形を抑制するためにアルミニウム素地の熱処理の影響<sup>43)</sup>を検討した結果、 $\alpha$ -アルミナメンブレンの表面に観察される結晶粒の大きさは予備加熱（再結晶）の昇温および放冷速度によるアルミニウム素地の粒径に強く依存すること、アルミナの結晶粒界がメンブレンのクラックの発生起点になりやすいことを明らかにした。そこで、著者らはクラックの抑制方法として加熱により結晶粒の大きさと結晶配向性を制御したアルミニウム素地を用いたメンブレンの作製を提案した。また、アルミナメンブレンを熱処理した際に発生する割れや変形を抑制するためのアノード酸化条件や皮膜の剥離方法に関して検討を行ってきた<sup>44)</sup>。その結果、孔径約 50 nm、厚さ 50  $\mu\text{m}$ 、直径 25 mm のひずみの無い  $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製できる最適なアノード酸化条件と、有効なアルミニウム素地からの剥離法、スルーホール条件、および最適な加熱方法を見出した。しかしながら、メンブレンフィルターとしてポーラスアルミナを使用するためには用途に適した孔径の制御と  $\alpha$ -アルミナメンブレンの機械的特性や透過特性の評価が必要である。そこで本研究では、アノード電解剥離を用いてスルーホール処理し、電解液や生成電圧などのアノード酸化条件を変化させることにより孔径が 40 nm~350 nm の広い範囲で異なる、クラックフリーで実用性の高いアルミナメンブレンの作製を行った。加えて、実用化する際に重要となる諸特性、すなわち熱処理により結晶化した  $\alpha$ -アルミナメンブレンの硬さと耐薬品性、および活性汚泥を用いた透過特性も評価した。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 ポーラスアルミナメンブレンの作製

アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製過程は4章の Fig. 4.1 に基づいて

作製した。試料には純度 99.99 % のアルミニウム板を用い、ワイヤー放電加工機 (FANUC, ROBOCUT $\alpha$ -OC) によりアルミニウム板 ( $t=0.35$  mm) を柄の付いた円形状 ( $\phi=25$  mm,  $S=9.8$  cm<sup>2</sup>) に切断した。

アルミニウム試料の前処理として、アセトン中で3分間超音波脱脂後、エタノール (99.5 %) - 過塩素酸 (60 %) 混合液 (体積比 4 : 1, 10 °C 以下) を用い、1500 A m<sup>-2</sup> で2分電解研磨した (Fig. 4.1a)。前処理した試料は Table 4.2 に示す電解条件で1時間定電圧アノード酸化 (1次電解) を行った (Fig. 4.1b)。皮膜表面の孔配列の規則性を高めるため、1段階電解後の試料は2 wt% クロム酸 - 6 wt% リン酸混合溶液中で10分煮沸して酸化皮膜のみを溶解し (Fig. 4.1c)、2段階電解として1段階電解と同条件でアノード酸化した (Fig. 4.1d)。

すべての皮膜の厚さはシュウ酸 (30 °C)、40 V の条件を基に総電気量を統一し、約 50  $\mu$ m とした。リン酸電解液を用いたアノード酸化のみ焼け<sup>45)</sup>を防ぐため電解初期の10分は5 °C に保ち、その後50分かけて15 °C まで段階的に浴温を上昇させた。シュウ酸で電圧が60 V の場合、初期の孔配列の規則性を改善するため、1段階電解を55 V へ下げてアノード酸化した。

次に、作製した皮膜へ耐酸性を付与するため<sup>46)</sup>、大気中で500 °C、2時間の予備加熱を行った。その後、0.2 mol dm<sup>-3</sup> リン酸 (15 °C) を用い、Table 5.1 に示した皮膜作製時の生成電圧で1分定電圧アノード酸化し、アルミニウム素地/皮膜界面に溶解性の高い未加熱の皮膜を付与した。生成電圧が100 V 以上の場合は後述のアノード電解剥離が適用できなかつたため、バリアー層を薄くするために皮膜生成後に同電解液中で50 V まで段階的に数 V ずつ電圧降下 (電流回復) 処理を行った (Fig. 4.1e)。素地からポーラスアルミナ皮膜を剥離する際は既報の条件<sup>36)</sup> (過塩素酸 : エタノール = 1 : 4 の混合液中, 10 °C 以下, 生成電圧に10 V を印加) を基にして直流電源を用いて1分アノード電解剥離を行った (Fig. 4.1f)。剥離した皮膜は5 wt% リン酸 (30 °C) 中に浸漬し、バリアー層の溶解 (スルーホール処理) および孔径拡大処理を行った (Fig. 4.1h)。

**Table 5.1** Anodizing conditions for fabrication of alumina membranes with different pore diameter.

Electrolytes	Temperature (°C)	Formation voltage (V)		Anodizing time (min)
		1st	2nd	
0.3 mol dm <sup>-3</sup> oxalic acid	30	40	40	180
0.3 mol dm <sup>-3</sup> oxalic acid	20	55	60	120
0.3 mol dm <sup>-3</sup> oxalic acid - 0.2 mol dm <sup>-3</sup> phosphoric acid	25	100	100	120
0.2 mol dm <sup>-3</sup> phosphoric acid	5–15	185	185	300

### 5.2.2 熱処理によるアルミナメンブレンの結晶化

作製したポーラスアルミナメンブレンはセラミックス板（コージェライト・ムライト, 35 g）に挟み、電気炉（ADVANTECH, FUH612DA）中、大気雰囲気下で室温から所定の温度（700 °C～1400 °C）まで加熱した。その際の昇温速度は 25 °C h<sup>-1</sup>～200 °C h<sup>-1</sup> の範囲で段階的に加熱し、設定上限温度で 4 時間保持した。その後、メンブレンは炉内で 50 °C h<sup>-1</sup> の冷却速度で室温まで放冷した。

### 5.2.3 $\alpha$ -アルミナメンブレンの特性評価

ポーラスアルミナメンブレンの微細構造は電界放射型走査電子顕微鏡（JEOL, JSM-6701F）を用いて観察した。メンブレンの表面の孔径は画像解析ソフト（National Institutes of Health, Image J）で、孔 40 個の平均値として孔の面積から求めた。セル径に関しては、5 個の平均的サイズのセルを選び、平均値を求めた。また、剥離したポーラスアルミナ皮膜は乳鉢を用いて粉碎後、示差熱-重量分析（RIGAKU, TG8120）により熱量変化と重量変化を測定し、加熱後の試料は X 線回折（Bruker AXS, MXP-18AHF22）で皮膜の結晶性を評価した。得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンは耐薬品性試験として 18 mol dm<sup>-3</sup> 硫酸と 14.6 mol dm<sup>-3</sup> リン酸、10 mol dm<sup>-3</sup> の水酸化ナトリ

ウムと水酸化カリウムにそれぞれ常温で 2500 時間（約 3 ヶ月）浸漬し、耐水性の評価として 300 °C の加圧水蒸気中（8.6 MPa）に 720 時間（約 1 ヶ月）静置した。また、表面垂直方向に対するアルミナメンブレンの硬さ測定には微小押込み試験（ERIONIX, ent-1100a）を用いた。硬さ試験は荷重 50 gf～300 gf（0.49 N～2.94 N），負荷時間 15 秒で 1 試料につき 5 回以上行い，SEM により観察した圧痕幅（n=5）からビッカース硬さ（HV）を求めた。また，荷重-変位曲線からヤング率を求めた。得られたメンブレンは Fig 5.1 に示す装置を用いて流束試験評価を行った。試験時の流束は活性汚泥水（Mixed Liquor Suspended Solids: MLSS, 8000 mg L<sup>-1</sup>）中，20 °C で表面線流速（3 m s<sup>-1</sup>～8 m s<sup>-1</sup>）を一定にしてクロスフロー方式で測定した。

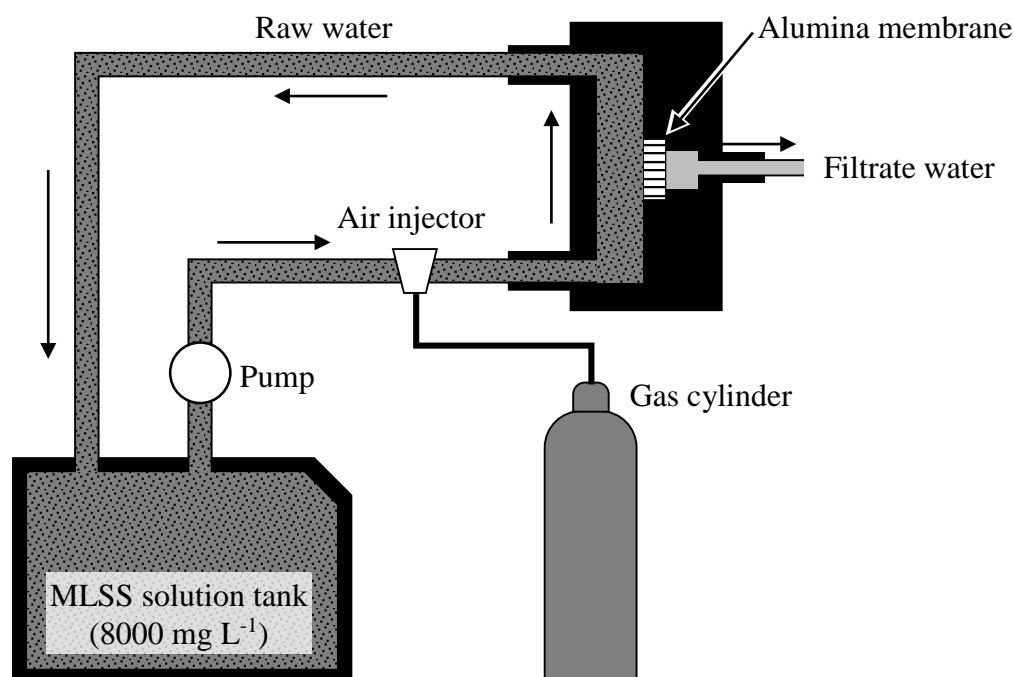


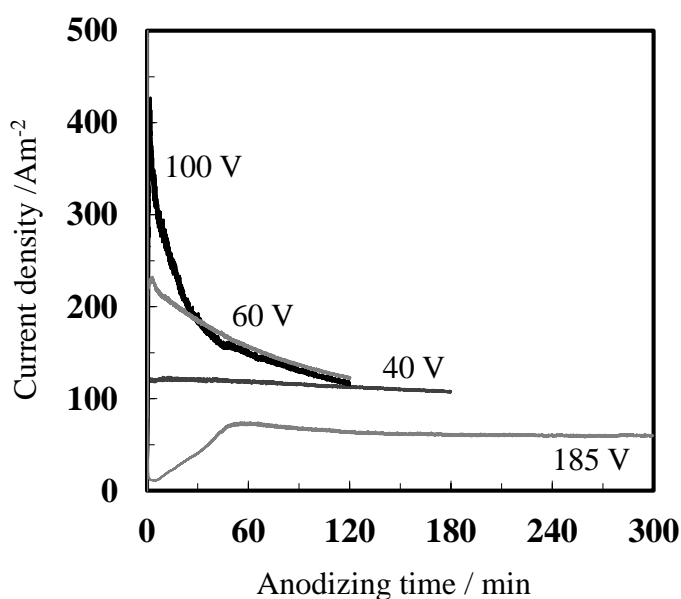
Figure 5.1 Schematic of flux filtration test using alumina membrane.

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 孔径を制御したポーラスアルミナ皮膜の作製

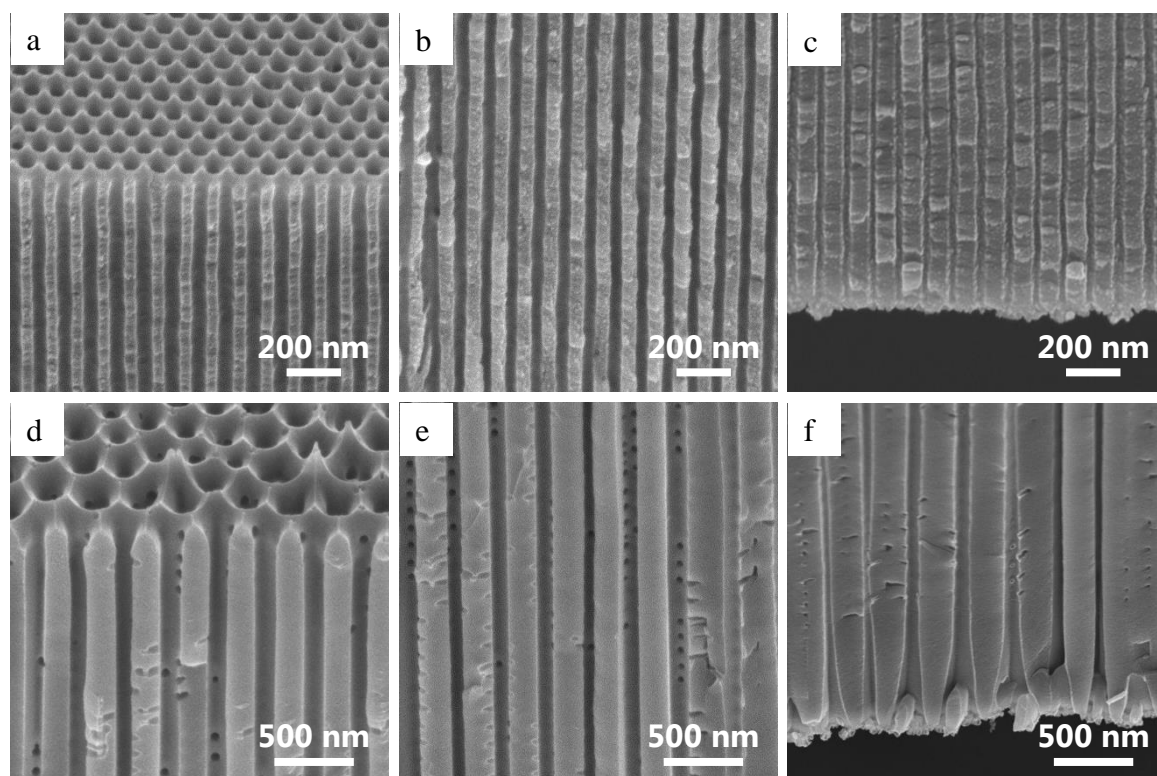
Fig. 5.2 に 40 V～185 V の各電圧で 2 次アノード酸化した際の電流-時間曲線を示す。

各生成電圧でアノード酸化する際の電解時間は、シュウ酸 40 V の電解で膜厚が 50  $\mu\text{m}$  になる総電気量 (1.3 kC) と同一になるまでとし、膜厚を約 50  $\mu\text{m}$  に調整した。シュウ酸中、40 V でアノード酸化したときの電解初期は電流密度が約 120  $\text{A m}^{-2}$  であり、3 時間後の定常電流密度はほとんど変化しなかった。一方、シュウ酸電解液中で 60 V およびシュウ酸とリン酸の混酸を用いた 100 V では電解初期に電流が上昇し、浴温も 1  $^{\circ}\text{C}$ ~2  $^{\circ}\text{C}$  上昇した。特に、100 V でアノード酸化した際は電解初期から 400  $\text{A m}^{-2}$  以上の高電流密度を示したが、ほぼ直管状の皮膜が得られた。リン酸中、185 V でアノード酸化する際は焼けを抑制するため、電解初期の 10 分で 10  $\text{A m}^{-2}$ ~20  $\text{A m}^{-2}$  の電流密度を維持後、段階的に浴温を上昇させることで 5 時間の電解により厚膜化が達成された。



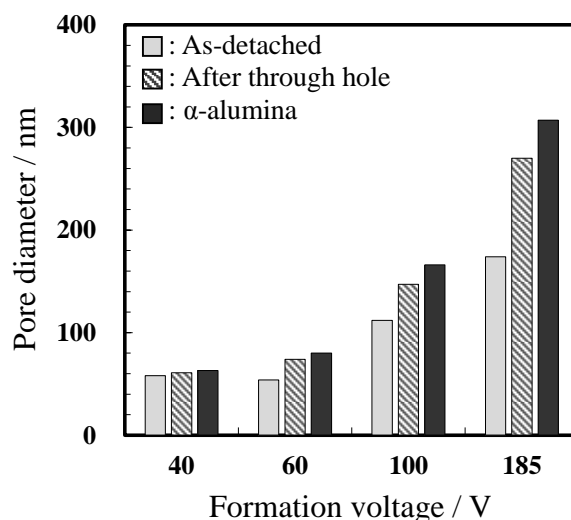
**Figure 5.2** Current–time curves during second anodizing in 0.3 mol  $\text{dm}^{-3}$  oxalic acid at 40 V and 60 V, in mixture solution of 0.3 mol  $\text{dm}^{-3}$  oxalic acid and 0.2 mol  $\text{dm}^{-3}$  phosphoric acid at 100 V, and in 0.2 mol  $\text{dm}^{-3}$  phosphoric acid at 185 V.

Fig. 5.3 にアルミニウム素地から剥離したシュウ酸およびリン酸皮膜の断面 SEM 像を示す。電圧や電解液種に関わらず、表層の孔径は長時間の電解により電解液の化学溶解を受け、孔径が拡大した。シュウ酸中、40 V で作製した皮膜は化学溶解による孔径の拡大を受けているものの、孔は枝分かれの少ない直管状構造を維持していた。一方、リン酸中 185 V で作製した皮膜はアルミニウム素地に含まれている微量な Cu (60 ppm) の影響<sup>47-50</sup>)によりセル壁の全域に横穴が連続して生成していた (Fig. 5.3b, d, f)。孔底部に観察される枝分かれ構造は、185 V でのアノード酸化時に生成したバリアー層を電流回復処理により薄くした際に生成した皮膜である。



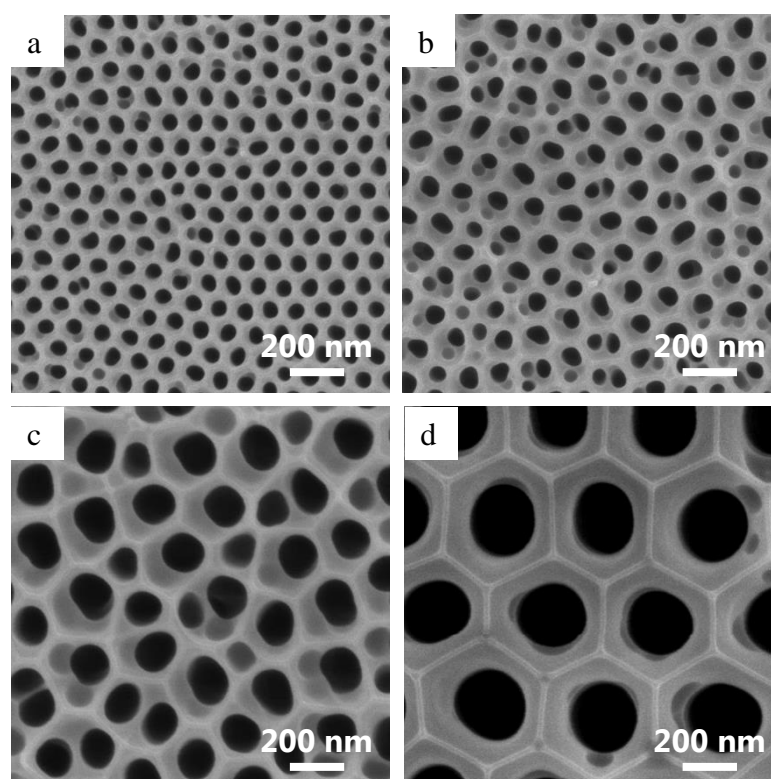
**Figure 5.3** Cross-sectional SEM images of as-detached amorphous alumina membranes formed in (a-c) oxalic acid at 40 V and (d-f) phosphoric acid at 185 V. (a, d) Top, (b, e) middle and (c, f) bottom part.

Fig. 5.4 に皮膜剥離，スルーホール処理，熱処理したそれぞれのアルミナメンブレンの表面と裏面の SEM 像を用いて Image J から算出した孔径を示す。アルミニウム素地から剥離後，スルーホールのため化学溶解により孔径を拡大したメンブレンを熱処理すると，結晶化によりアルミナの密度が増加するため孔径はいずれの条件においても拡大した。熱処理によりアモルファスから  $\alpha$ -アルミナへ結晶化した際の孔径の差は生成電圧が高いほど大きかった。0.3 mol dm<sup>-3</sup> シュウ酸 40 V で 3 時間定電圧アノード酸化後，アノード電解剥離した後の皮膜表面の孔径は長時間の電解とその後の化学溶解により 58 nm に拡大した。55 V で生成した皮膜を溶解後，2 次電解を 60 V で作製した皮膜の表面孔径は 54 nm となった。60 V で作製したアルミニウム素地から剥離後の皮膜の孔径が 40 V で作製した皮膜の孔径よりも小さくなった原因は，40 V の電解条件よりも電解時間が短く，浴温が低いため電解液による化学溶解の影響が少ないことに起因する。また，100 V および 185 V で生成した皮膜のアノード電解剥離した後の表面孔径はそれぞれ 112 nm と 174 nm であった。



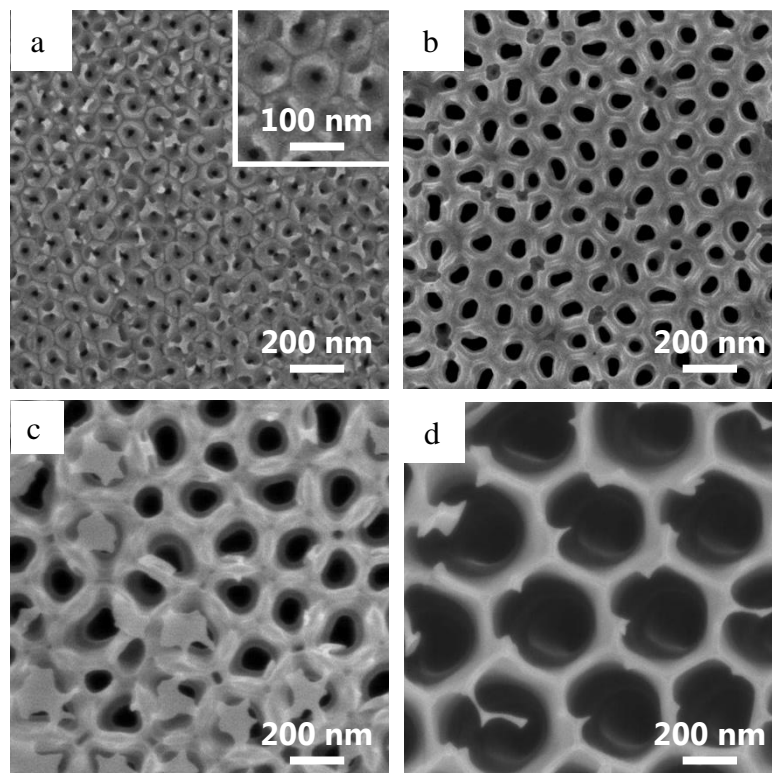
**Figure 5.4** Change in the pore diameter of top surface of alumina membrane with through-hole treatment and subsequent heat treatment. The chemical dissolution of alumina membrane formed at 40, 60, 100 and 185 V was carried out in 5 wt% phosphoric acid at 30 °C for 5, 30, 60 and 120 min respectively.

Fig. 5.5 と Fig. 5.6 にアルミニウム素地から剥離後、スルーホール処理したアルミナ皮膜の表面と裏面の SEM 像を示す。100 V 以上の生成電圧で作製した皮膜は電流回復処理により 50 V まで電圧を段階的に低下させバリアー層を薄くした。各皮膜のスルーホール処理する時間はバリアー層の溶解度合いに合わせて調整し、それぞれ 5 分、30 分、60 分、120 分浸漬した。皮膜の表面側はアノード酸化時に化学溶解を受けるため裏面に比べて孔径が大きく、スルーホール処理後はそれぞれ 62 nm, 74 nm, 147 nm, 270 nm であった。一方、スルーホール処理後の裏面孔径 (黒色部分) は 19 nm, 58 nm, 91 nm, 352 nm であった。40 V で作製した皮膜の裏面の孔径が小さい理由は残存したバリアー層が完全に除去されていないためである。185 V で作製した皮膜のバリアー層は電流回復処理の過程で孔底部を起点として放射状に枝分かれした微細なポーラス層が無数に生成するため (Fig. 5.3f), 裏面の孔径は孔底部に向かって内部より拡大している (Fig. 5.6d)。



**Figure 5.5** SEM images of top surfaces of amorphous alumina membranes formed by anodizing in oxalic acid at (a) 40 V, (b) 60 V, (c) mixture solution of oxalic acid and phosphoric acid at 100 V, (d) phosphoric acid at 185 V after chemical dissolution in 5 wt% phosphoric acid at 30 °C. Inset indicates a high magnification image.





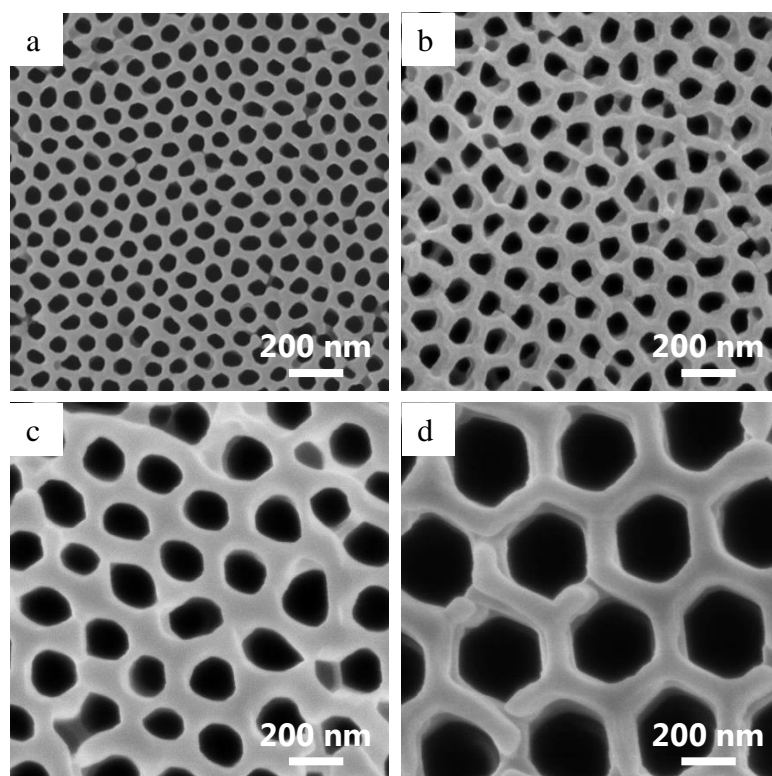
**Figure 5.6** SEM images of rear surfaces of amorphous alumina membranes formed by anodizing in oxalic acid at (a) 40 V, (b) 60 V, (c) mixture solution of oxalic acid and phosphoric acid at 100 V, (d) phosphoric acid at 185 V after chemical dissolution in 5 wt% phosphoric acid at 30 °C. Inset indicates a high magnification image.

### 5.3.2 $\alpha$ -アルミナメンブレンの微細構造

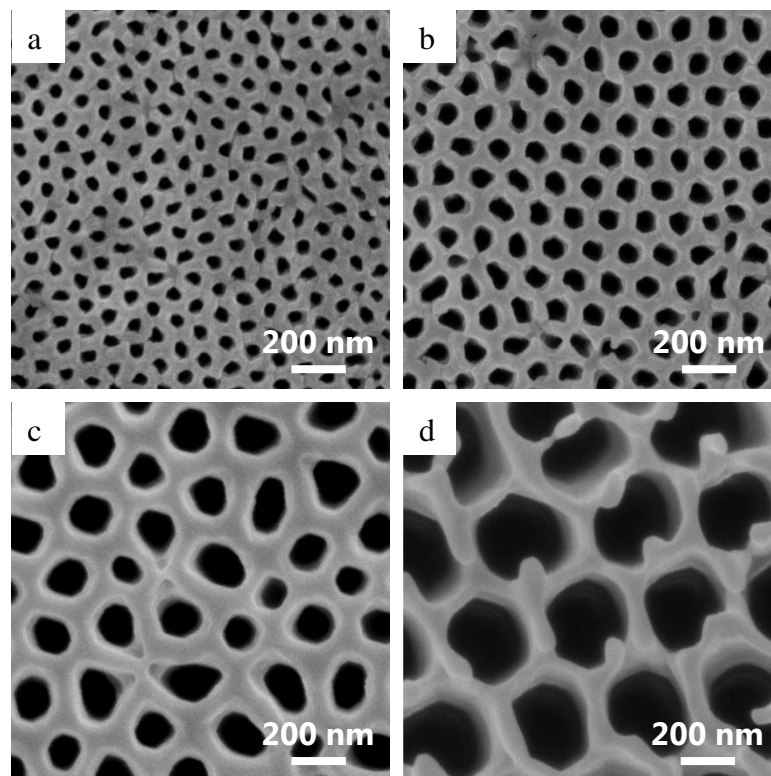
Fig. 5.7 と Fig. 5.8 にスルーホール処理後、加熱により  $\alpha$ -アルミナへ結晶化させたメンブレンの表面と裏面の SEM 像を示す。表面と裏面はいずれも加熱前に比べて焼結により微細な凹凸が消え、平滑になった。特に、裏面は加熱前に観察されたバリエー層の溶け残りが焼結によりポーラス層へ取り込まれ、表面と同様に平坦な構造となった。各生成電圧で作製したメンブレンの孔径の変化に着目すると、Fig. 5.4 に示したようにいずれのメンブレンも結晶化に伴い拡大していることが分かる。シュウ酸中、40 V で作製したスルーホール処理後のメンブレンは熱処理により孔径が 61 nm から 63 nm へ拡大し、セル径は 105 nm から 102 nm へ収縮した。

Fig.5.9 にリン酸中、185 V で作製した皮膜をスルーホール処理後、1400 °C の熱処理によって得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンの破断面を示す。リン酸皮膜においても結

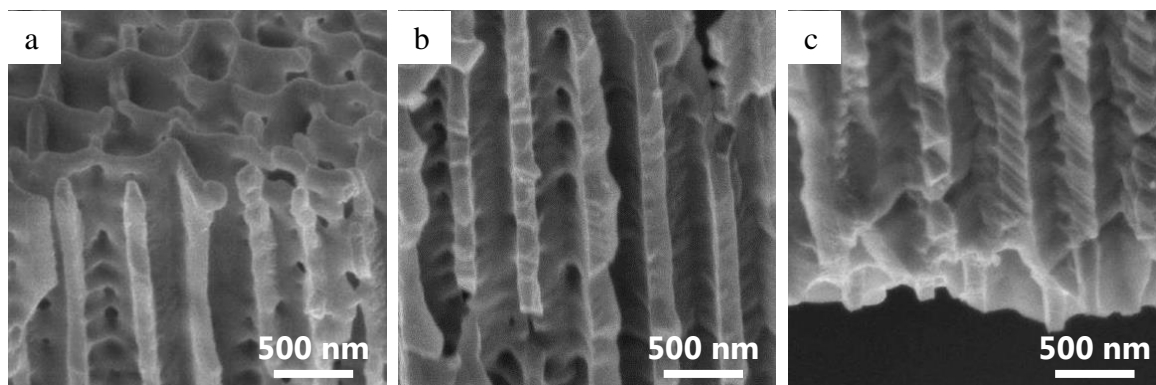
晶化による節状のセル壁となったが、シュウ酸皮膜と変わらず直管状のナノポーラス構造は維持されていた。表面はセルが焼結により丸みを帯び、破断面から見たセル壁は Fig. 4.15 に示したシュウ酸の  $\alpha$ -アルミナメンブレンと同じく、セル壁は節状構造として存在していた。



**Figure 5.7** SEM images of top surfaces of  $\alpha$ -alumina membrane formed at (a) 40 V, (b) 60 V, (c) 100 V and (d) 185 V. Heat treatment was conducted at (a, b) 1250 °C, (c, d) 1400 °C for 4 h.



**Figure 5.8** SEM images of rear surfaces of  $\alpha$ -alumina membrane formed at (a) 40 V, (b) 60 V, (c) 100 V and (d) 185 V. Heat treatment was conducted at (a, b) 1250 °C, (c, d) 1400 °C for 4 h.



**Figure 5.9** Cross-sectional SEM images of  $\alpha$ -alumina membrane formed in phosphoric acid at 185 V. (a) Top layer, (b) middle layer, (c) bottom layer.

### 5.3.3 アルミナメンブレンの結晶化に伴う体積収縮率

Table 5.2 にシュウ酸 (40 V, 60 V) およびリン酸電解液 (185 V) を用いて作製したメンブレンの孔径とポロシティを示す。表面の孔径は画像解析ソフトから得られた値

を用い、セル径は SEM 像から測長した値を用いてポロシティを算出した。なお、メンブレンのポロシティはセル径 ( $d_{cell}$ ) と孔径 ( $d_{pore}$ ) を用いて 2.3 式から求められる。シュウ酸電解液中、約 40 V で作製したアノード酸化ポーラスアルミナの密度は約  $3.1 \text{ g cm}^{-3}$  と報告されている<sup>51)</sup>が、 $\alpha$ -アルミナの密度は約  $4.0 \text{ g cm}^{-3}$  である。従って、アルミナメンブレンを加熱するとアルミナのアモルファスからの結晶化に伴う密度変化により体積（膜厚の変化が無視できる場合は面積）で 22.5 % 収縮する。シュウ酸電解液（40 V）とリン酸電解液（185 V）を用いて作製したメンブレン自体の直径は結晶化に伴い実測値で約 3 % 縮小しており、これは試料の面積が 5 % 収縮することに相当する。一方、シュウ酸（40 V, 60 V）およびリン酸電解液（185 V）を用いて作製したメンブレンの各セル径の縮小率を SEM 像から求めると、それぞれ 3 %, 3 %, 6 % であった。リン酸皮膜の場合の縮小率の不一致の原因は明らかでないが、それぞれの測定誤差が小さくないことにも起因するだろう。また、アモルファスと  $\alpha$ -アルミナメンブレンの膜厚を測定したところ、それぞれ約  $54 \mu\text{m}$ ,  $52 \mu\text{m}$  であった。しかし、電解時の電気量は温度の微妙な変動などのため、約 3 % 程度の増減があり、これは膜厚に換算すると土約  $2 \mu\text{m}$  の厚さに相当する。そのため、ここでは厚さ方向の収縮はないものとして扱った。メンブレンの体積収縮率は 5.1 式から求めた。

$$1 - \left[ \pi \{ (D_{cell}/2)^2 - (D_{pore}/2)^2 \} / \pi \{ (d_{cell}/2)^2 - (d_{pore}/2)^2 \} \right] \quad (5.1)$$

ここで、 $D_{cell}$  と  $D_{pore}$  は  $\alpha$ -アルミナメンブレンのセル径と孔径、 $d_{cell}$  と  $d_{pore}$  はアモルファスのメンブレンのセル径と孔径である。

シュウ酸電解液を用いて 40 V と 60 V で作製したメンブレンの結晶化に伴う体積収縮率はそれぞれ 11.9 % と 13.5 % であり、密度変化の仮定から推定した値よりも小さかった。収縮率が低い理由のひとつとしては、シュウ酸電解液を用いて作製した  $\alpha$ -アルミナメンブレンのセル壁は節状構造であるため一定間隔でくびれによる空隙が存在することが考えられる。一方、リン酸電解液を用い 185 V で作製したメンブレンの体積収縮率は 32.1 % であった。リン酸電解液中で作製したアルミナメンブレンの体積収縮率が密度変化の仮定から推定した 22.5% よりも大きい理由は、焼結によるスルーホ

ール処理で拡大された横穴 (Fig. 5.3d-f) へのアルミナの充填,  $\alpha$ -アルミナへの結晶化に伴うリン酸アルミニウムの脱離などが原因であると推察される。また, ここで用いたアモルファスの皮膜の密度にはシュウ酸電解液, 40 V の条件の場合の数値<sup>51)</sup>を用いているため, それによる誤差も生じるであろう。

**Table 5.2** Change in the porosity of alumina membrane with the crystallization to  $\alpha$ -alumina. The averages of pore diameter were calculated by Image J.

Formation voltage (V)	Crystal phase	Pore diameter (nm)	Cell diameter (nm)	Porosity
40	Amorphous	61	105	0.34
	$\alpha$ -alumina	63	102	0.38
60	Amorphous	74	153	0.23
	$\alpha$ -alumina	80	148	0.29
185	Amorphous	270	464	0.34
	$\alpha$ -alumina	307	437	0.49

Table 5.3 にシュウ酸 40V およびリン酸 185V で生成した皮膜の破断面の SEM 像から測長した  $\alpha$ -アルミナへの結晶化前後のメンブレンの中層と下層部の孔径を示す。断面の孔径は簡易的な方法として, 破断面 SEM 像から孔の幅を測長 ( $n=5$ ) して孔径を求めた。また, ポロシティを求める際のセル径は Table 5.2 のセル径を用いた。皮膜の孔はアノード酸化の際に化学溶解を受けるため表層が最も拡大し, 孔底部ほど小さかった。ただし, メンブレンをスルーホール処理するために行った化学溶解では表面から底部まで均一に孔が溶解される。 $\alpha$ -アルミナへ結晶化すると密度変化に伴いシュウ酸電解液で作製したメンブレンの中層および孔底部の体積収縮率はそれぞれ 22.8% および 14.5% だった。孔底部の体積収縮率は表面孔径からの測定値とほぼ一致したが, 中層の値はかなり大きかった。破断面の SEM 像から孔径を算出する場合は表面の孔径よりも正確性に劣り誤差が大きくなる可能性がある。一方, リン酸で作製

したメンブレンの中層および孔底部の体積収縮率はそれぞれ 43.4 % および 40.5 % で、表面からの測定よりやや大きかった。

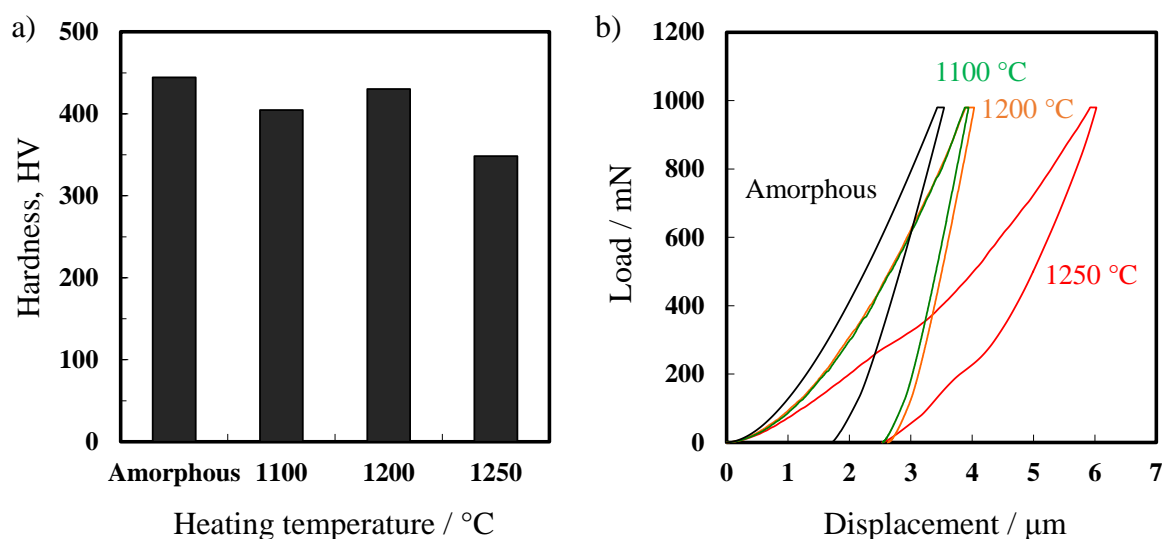
**Table 5.3** Pore diameter and porosity evaluated by SEM cross sections of middle and bottom parts of amorphous and  $\alpha$ -alumina membranes formed in oxalic acid at 40 V, phosphoric acid at 185 V.

Formation voltage (V)	Crystal phase	Pore diameter (nm)		Porosity	
		Middle	Bottom	Middle	Bottom
40	Amorphous	47	38	0.20	0.13
	$\alpha$ -alumina	60	47	0.35	0.21
185	Amorphous	295	276	0.40	0.35
	$\alpha$ -alumina	344	329	0.62	0.57

### 5.3.4 $\alpha$ -アルミナメンブレンの特性評価

#### 5.3.4.1 微小押し込み試験による硬さとヤング率

Fig. 5.10 にシュウ酸電解液中、40 V で作製したアルミナメンブレンを異なる温度で熱処理したビッカース硬さと荷重-変位曲線を示す。皮膜の硬さは 1200 °C の熱処理条件まで HV が 400 以上であったが、1250 °C の熱処理で完全に  $\alpha$ -アルミナへ転移したメンブレンはアモルファスから 1200 °C まで熱処理したアルミナメンブレンに対して 15 % ~ 20 % 低下した。主な硬さの低下は結晶化による密度変化に伴うポロシティの増加であり、結晶化に伴いセル壁が微結晶（結晶子）で構成されていることも起因している可能性がある。荷重-変位曲線においても単一の  $\alpha$ -アルミナメンブレンの押し込み深さは他の条件に比べて約 2 倍に増加した。Table 5.4 に示したヤング率では、 $\gamma$ -アルミナへの結晶化の場合の変化は少ないのに対して  $\alpha$ -アルミナ単一相への変化で大きく低下した。すなわち、剛性率はメンブレンの  $\alpha$ -アルミナ単一相化で大きく低下したことになる。



**Figure 5.10** (a) Vickers hardness and (b) load–displacement curves of amorphous and crystalline alumina membrane. Nanoindentation was performed with a 980 mN (100 gf) load and a dwell time of 15 s.

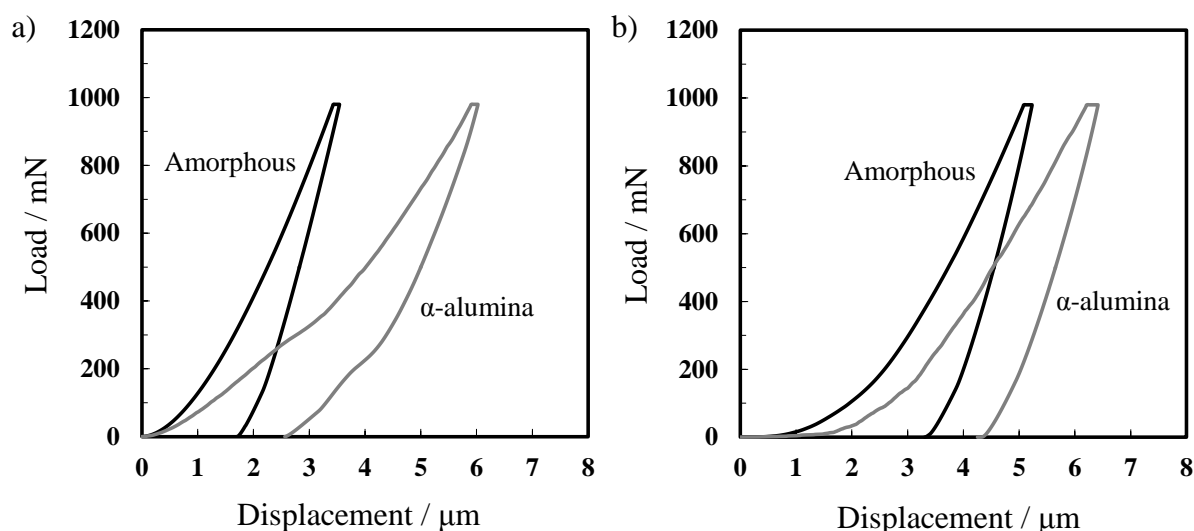
**Table 5.4** Vickers hardness and Young’s modulus of alumina membrane heated at (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c, d) 1250 °C.

Heating temperature / °C	Amorphous	1100	1200	1250
Hardness, HV	444 ± 6	405 ± 12	430 ± 18	348 ± 18
Young’s modulus (GPa)	48.4	51.6	52.1	16.7

Fig. 5.11 に荷重 980 mN で試料表面に対し微小押し込み試験した際の荷重–変位曲線を示す。シュウ酸，40 V およびリン酸，185 V で作製したアモルファスのメンブレンはアモルファスから単一の  $\alpha$ -アルミナへ結晶化することで展性と延性が乏しくなり，押し込み深さが増加した。また，荷重–変位曲線の除荷時における勾配から求めたヤング率 (Table 5.5) も結晶化により 30 %～60 %低下した。ヤング率は弾性率の一つで物質の歪みやすさを定量化した数値であり，数値が小さいほど歪みやすい。

Table 5.5 に熱処理前後のアルミナメンブレンのポロシティ，ビッカース硬さおよびヤング率を示す。各メンブレンの表面孔径とセル径から求めたポロシティは 185 V で

作製したリン酸皮膜が最も大きかった。特に、リン酸皮膜は他の電解液に比べ孔径の電圧比が大きく<sup>52)</sup>、化学溶解時間も長いためにポロシティが高かった。メンブレンの硬さは40 Vで作製した条件が185 Vよりも高くなった。つまり、メンブレンの硬さはポロシティが小さいほど高い傾向を持つ。皮膜の硬さは生成電圧が高くなるほどセル壁が厚くなることで増加すると一般に考えられているが、ポロシティにも強く依存することが示された。 $\alpha$ -アルミナ（コランダム）のビッカース硬さは20 GPa $\sim$ 25 GPa (HV 2040 $\sim$ 2550) であるが<sup>53-55)</sup>、得られたメンブレンはポーラス構造であるためコランダムと比べると硬さが大幅に低いと推定される。



**Figure 5.11** Load–displacement curves of amorphous and  $\alpha$ -alumina membranes formed in (a) oxalic acid at 40 V, (b) phosphoric acid at 185 V. Nanoindentation was performed in 980 mN (100 gf) load at dwell time of 15 s.

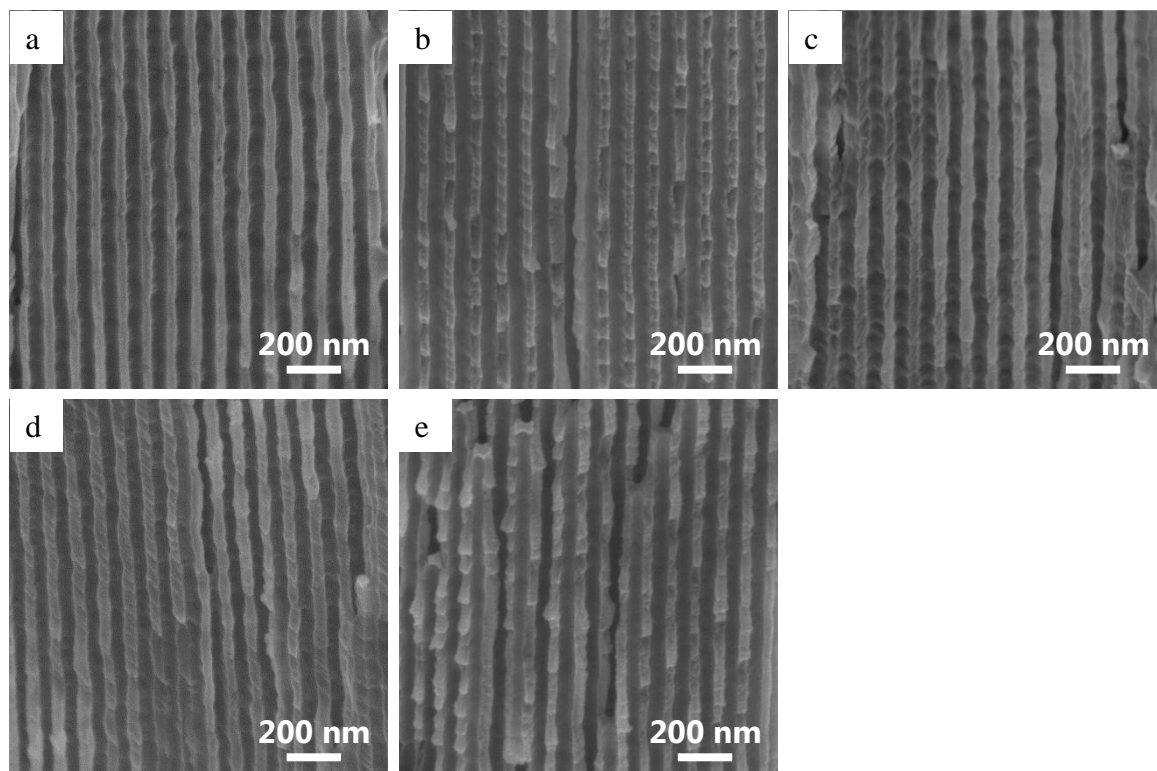


**Table 5.5** Relation between porosity, hardness and Young's modulus of alumina membrane formed by anodizing at different voltages. Anodizing was conducted under the same conditions as those in Table 5.2.

Formation voltage	40 V		185 V	
Crystal phase	Amorphous	$\alpha$ -alumina	Amorphous	$\alpha$ -alumina
Porosity	0.42	0.47	0.45	0.68
Hardness, HV	444 $\pm$ 6	349 $\pm$ 18	262 $\pm$ 10	175 $\pm$ 13
Young's modulus (GPa)	47.1 $\pm$ 1.4	16.3 $\pm$ 0.7	29.0 $\pm$ 0.5	19.7 $\pm$ 0.9

#### 5.3.4.2 $\alpha$ -アルミナメンブレンの化学耐性試験

Fig. 5.9 に  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  シュウ酸中、40 V でのアノード酸化後、加熱処理により作製した  $\alpha$ -アルミナメンブレンを、常温の濃硫酸、 $10 \text{ mol dm}^{-3}$  水酸化ナトリウムへ 2500 時間浸漬した前後のメンブレンの断面 SEM 像を示す。浸漬前の  $\alpha$ -アルミナメンブレンの中層部のナノポーラス構造 (Fig. 4.11) は、アモルファスのメンブレン (Fig. 5.3a, c, e) と同様に表層部から下層部まで全体に維持されていた。熱処理による孔径の拡大はメンブレンの全域であったが、表層側ほど皮膜生成時の化学溶解の影響を受けたため孔径は大きい。 $\alpha$ -アルミナメンブレンのセル壁は加熱時の結晶化に伴い、節状構造を示した。高濃度の硫酸 (Fig. 5.9b) や水酸化ナトリウム溶液 (Fig. 5.9e) に浸漬後の試料は皮膜のすべての領域において溶解や変形は全く見られず、孔径や膜厚などすべて浸漬前の微細構造を維持していた。高濃度のリン酸 (Fig. 5.9c) や水酸化カリウム (Fig. 5.9d) 溶液中に 2500 時間 (約 3 か月) 浸漬した場合もメンブレンの形状や色に変化はなかった。また、 $125 \text{ }^\circ\text{C}$  の加圧水蒸気中に 1 時間放置した場合、アモルファスのメンブレンは孔内部と表面に薄片状水和物が生成し、同時にメンブレンがカールしたが、 $\alpha$ -アルミナメンブレンの場合は溶解や水和変形などの構造変化<sup>56)</sup>は全く見られなかった (Fig. 5.9f)。さらに、耐水性試験として  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  の加圧水蒸気中に  $\alpha$ -アルミナメンブレンを 1 ヶ月放置しても試料の変形は見られなかった。

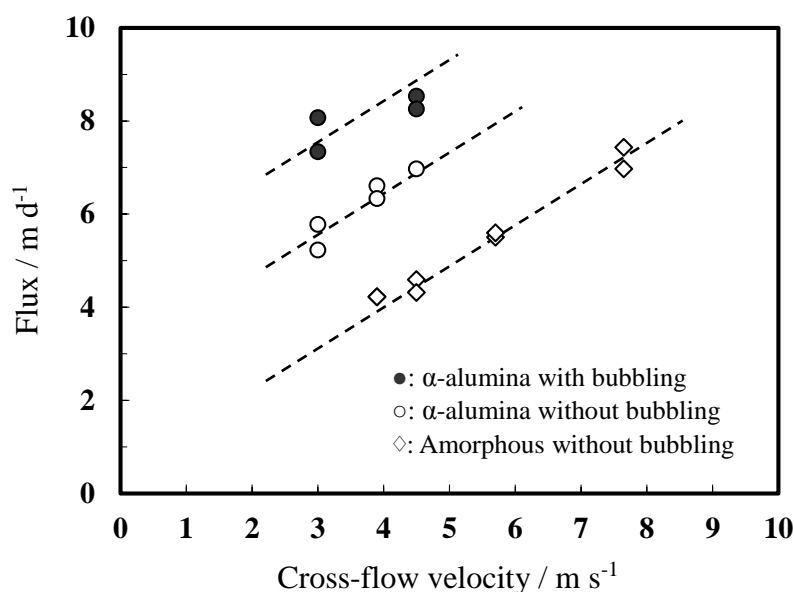


**Figure 5.12** Cross-sectional SEM images of alumina membrane formed in  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid at 40 V. After immersion in (a) concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (b) concentrated  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (c)  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  KOH, (d)  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH at room temperature for 2500 h and (e) pressurized water vapor at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  for 720 h.

#### 5.3.4.3 活性汚泥中での透過特性

Fig. 5.10 にリン酸 185 V で作製したアルミナメンブレンに対し、活性汚泥を含む試験水中でクロスフロー方式を用いて透過試験した結果を示す。バブリングなしの条件下で非加熱のアモルファスアルミナ（孔径 270 nm）と  $\alpha$ -アルミナ（孔径 307 nm）で流束を評価したところ、同一表面線流速下では主に結晶化に伴う孔径の拡大 (Fig. 5.6g, h) に起因して、 $\alpha$ -アルミナメンブレンの流束は約 55 % 増加した。この値はアルミナメンブレンの孔面積の増加割合（38.3 %）よりも大きいため、流束の増加は孔径の拡大のほかにアモルファスと  $\alpha$ -アルミナの表面物性が関係していると考えられる。さらに、バブリングを行うとメンブレン表面の堆積物が分散され流束が向上した。一般的に使用されているセラミックスフィルターの流束を本試験の条件に当てはめるとおおよそ  $1 \text{ m d}^{-1} \sim 3.5 \text{ m d}^{-1}$  の範囲であるため、本条件で作製した  $\alpha$ -アルミナメンブレン

の流束 ( $3.5 \text{ m d}^{-1} \sim 5 \text{ m d}^{-1}$ ) は同等以上であり、実用上十分な性能を持つことが示された。現在、市販されているセラミックスフィルターの形状はモノリス型や中空紙状が一般的であるが、本研究で作製したメンブレンのように薄膜状にすることで装置や設備の小型化が期待できる。また、 $\alpha$ -アルミナメンブレンは 5.3.4.2 の耐薬品性試験において加圧水蒸気および高濃度の酸やアルカリに対して高い化学的耐性を示したことからろ過液に含まれる有機物や微生物により生成するバイオフィルムの溶解除去が可能であり、長期期間繰り返し使用できる特徴を持つ。



**Figure 5.13** Relation between flux and cross-flow velocity of alumina membrane formed by anodizing in  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid at 185 V. Permeation test was conducted under mixed liquor suspended solids of  $8000 \text{ mg L}^{-1}$  in cross-flow mode.

#### 5.4 結 論

アルミニウムのアノード酸化条件を最適化して厚さ約  $50 \mu\text{m}$  の皮膜を生成し、アノード電解剥離後の化学溶解によりバリヤー層を除去することで、 $40 \text{ nm} \sim 350 \text{ nm}$  の範囲で孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンが得られた。シュウ酸電解液で作製した皮膜は  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 、リン酸電解液の場合は  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  で、 $\alpha$ -アルミナ単一相となった。セラミック板に挟んで加熱して得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンは、いずれも、クラッ

クや湾曲を抑制することに成功し、結晶化後も直管状のナノポーラス構造を維持させることが可能になった。 $\alpha$ -アルミナはアモルファスからの結晶化による密度増加のため酸化物の体積として22.5%縮小する筈である。得られたアルミナメンブレンは微細構造においては直径（セル周期）が縮小し、孔径が拡大し、それぞれ体積として10%~30%収縮したが、熱応力を抑制して割れやクラックを避けた $\alpha$ -アルミナ化に成功した。

アルミナメンブレンの硬さはポロシティが大きいほど低下し、 $\alpha$ -アルミナへの結晶化において低下した。一方、いずれの生成電圧においてもアモルファスのメンブレンは $\alpha$ -アルミナへの結晶化により硬度が低下し、ヤング率はいずれの条件においても低下し弾性率が高くなった。

得られた $\alpha$ -アルミナメンブレンは高濃度の酸やアルカリに対して2500時間浸漬しても溶解や変形は全く見られなかった。また、加圧水蒸気中300℃での試験においても水和酸化物の生成や、孔の変形は見られなかった。

表面孔径が約350 nmの $\alpha$ -アルミナメンブレンは、市販されているセラミックス膜と同等以上の流束を持ち、表面線流束の増加に伴い流束も増加した。ポーラスアルミナ皮膜は直管状の孔を持ち、高い孔密度を持つことから孔径分布が狭いメンブレンフィルターとして応用できることが示唆された。したがって、本研究で得られた $\alpha$ -アルミナメンブレンはファウリングの原因となる有機物やバクテリアを酸やアルカリ液中で除去でき、長期間化学的活性の高い環境下（酸やアルカリ溶液、高温・高圧条件）で使用可能な実用性に優れたメンブレンであることが確認できた。

## 参考文献

1. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411-419 (1953).
2. J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365-405 (1969).
3. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A.317**, 511-543 (1970).

4. G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, and G. C. Wood, *Phil. Mag. B*, **55**, 651-667 (1987).
5. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466-1468 (1995).
6. H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L126-L129 (1996).
7. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127-L130 (1997).
8. H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340-L1342 (1998).
9. S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, and H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B473-B478 (2004).
10. S. Ono, M. Saito, and H. Asoh, *Electrochim. Acta*, **51**, 827-833 (2005).
11. S. E. Jones, S. A. Ditner, C. Freeman, C. J. Whitaker and B. A. Lock, *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 529-530 (1989).
12. R. C. Furneaux, W. R. Rigby and A. P. Davidson, *Nature*, **337**, 147-149 (1989).
13. [http://www.synkerainc.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=10&Itemid=10](http://www.synkerainc.com/index.php?option=com_content&view=article&id=10&Itemid=10)
14. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, and S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17**, 514-520 (1984).
15. 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宣良, 和田一洋, *表面技術*, **40**, 1381-1387 (1989).
16. N. Itoh, K. Kato, T. Tsuji, and M. Hongo, *J. Membr. Sci.*, **117**, 189-196 (1996).
17. H. L. Lira, and R. Paterson, *J. Membr. Sci.*, **206**, 375-387 (2002).
18. K. P. Lee, and D. Mattia, *J. Membr. Sci.*, **435**, 52-61 (2013).
19. Z. Huang, W. Zhang, J. Yu, and D. Gao, *J. Med. Devices*, **1**, 79-83 (2006).
20. A. Hoess, N. Teuscher, A. Thorman, H. Aurich, and A. Heilmann, *Acta Biomater.*, **3**, 43-50 (2007).
21. T. Yanagishita, Y. Tomabechi, K. Nishio, and H. Masuda, *Langmuir*, **20**, 554-555 (2004).
22. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023-6026 (1998).

23. P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, N. I. Mukhurov, A. M. Rzhevskii, and R. Paterson, *J. Membr. Sci.*, **98**, 131-142 (1995).
24. R. Ozao, H. Yoshida, Y. Ichikawa, T. Inada, and M. Ochiai, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **64**, 915-922 (2001).
25. P. Bocchetta, C. Sunseri, G. Chiavarotti and F. D. Quarto, *Electrochim. Acta*, **48**, 3175-3183 (2003).
26. M. E. Mata-Zamora, and J. M. Saniger, *Rev. Mex. Fis.*, **51**(5), 502-509 (2005).
27. I. W. M. Brown, M. E. Bowden, T. Kemmitt and K. J. D. MacKenzie, *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 557-561 (2006).
28. F. L. Coz, L. Arurault, S. Fontorbes, V. Vilar, L. Datas and P. Winterton, *J. Surf. Inter. Anal.*, **42**, 227-233 (2010).
29. F. L. Coz, L. Arurault and L. Datas, *Mater. Charact.*, **61**, 283-288 (2010).
30. Y. Han, L. Cao, F. Xu, T. Chen, Z. Zheng, K. Qian and W. Huang, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 1247-1251 (2011).
31. A. Kirchner, K. J. D. MacKenzie, I. W. M. Brown, T. Kemmitt, and M. E. Bowden, *J. Membr. Sci.*, **287**, 264-270 (2007).
32. C. E. Michelson, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 213-219 (1968).
33. H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori, and A. Kitahara, *J. Electron Microscopy*, **22**, 149-157 (1973).
34. 小野幸子, 佐藤敏彦, 金属表面技術, **33**, 249-255 (1982).
35. R. C. Spooner, *Nature*, **197**, 995-996 (1963).
36. J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun, and X. H. Xia, *Chem. Mater.*, **16**, 1841-1844 (2004).
37. L. Fernández-Romero, J.M. Montero-Moreno, E. Pellicer, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, M. Sarret, and C. Müller, *Mater. Chem. Phys.*, **111**, 542-547 (2008).
38. K. S. Choudhari, P. Sudheendra, and N. K. Udayashankar, *J. Porous Mat.*, **19**, 1053-1062 (2012).

39. M. K. McQuaing Jr., A. Toro, W. V. Geertruyden, and W. Z. Misiolek, *J. Mater. Sci.*, **46**, 243-253 (2011).
40. Y. Chang, Z. Ling, Y. Liu, X. Hu, and Y. Li, *J. Mater. Chem.*, **22**, 7445-7448 (2012).
41. S. Ono, and N. Masuko, *Corros. Sci.*, **33**, 503-505 (1992).
42. G. E. Thompson and G. C. Wood, *Nature*, **290**, 230-232 (1981).
43. F. Rashidi, T. Masuda, H. Asoh, and S. Ono, *Surf. Interface Anal.*, **45**, 1490-1496 (2013).
44. S. Ono, M. Nakamura, T. Masuda, and H. Asoh, *Materials Science Forum*, **783-786**, 1470-1475 (2014).
45. S. Ono, M. Saito, and H. Asoh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, B21-B24 (2004).
46. 阿相英孝, 田辺久美子, 小野幸子, 表面技術, **53**, 777-778 (2002).
47. G. E. Thompson, P. E. Doherty and G. C. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1515-1517 (1982).
48. S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3705-3710 (1991).
49. D. D. Macdald, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L27-L30 (1993).
50. I. S. Molchan, T. V. Molchan, N. V. Gaponenko, P. Skeldon and G. E. Thompson, *Electrochem. Commun.*, **12**, 693-696 (2010).
51. 海老原健, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **34**, 548-533 (1983).
52. S. Ono and N. Masuko, *Surf. Coat. Tech.*, **169-170**, 139-142 (2003).
53. A. Krell, *Mater. Sci. Eng. A*, **209**, 156-163 (1996).
54. F. Fietzke, K. Goedicke and W. Hempel, *Surf. Coat. Tech.*, **86-87**, 657-663 (1996).
55. A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 275-281 (2009).
56. 小野幸子, 増子昇, 表面技術, **45**, 1070-1071 (1994).

## 第6章 熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程

### 6.1 緒言

本研究ではアノード酸化と化学溶解を最適化することにより孔径を制御した  $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製することができた。5章までにアルミナメンブレンを活性の高い環境で使用するため熱処理による結晶化を達成してきたが、ポーラスアルミナ皮膜の結晶化のメカニズムを知ることはフィルターとして実用化する際にきわめて重要である。アルミナの性質として、アモルファスのアルミナやベーマイト (Boehmite) などのアルミナ水和物は酸やアルカリに対して溶解するが、最も安定である  $\alpha$ -アルミナへ転移すると不溶となる。また、 $\alpha$ -アルミナを除く結晶性アルミナは一般に 1 % ~ 3 % の非常に強固な結合水が含まれており<sup>1)</sup>、酸やアルカリ溶液中で溶解する。低温型の  $\gamma$ -アルミナは熱処理によって皮膜内の水和物が脱離し、表面積が結晶性のアルミナ水和物 ( $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) と比べてきわめて大きくなる (最高  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) ため主に触媒担体として利用される。さらに、 $\alpha$ -アルミナへ転移するまで加熱した場合、焼結により結晶の再編成が生じて粒径が大きくなるとともに比表面積は  $\gamma$ -アルミナより減少する<sup>2)</sup>。

アルミニウムのアノード酸化により生成したアモルファスのポーラスアルミナ皮膜は、活性の高い環境下に対して化学的耐性が低く、酸やアルカリ溶液、沸騰水中に放置すると皮膜が溶解や水和反応を生じる。そのため、アモルファスのポーラスアルミナメンブレンをフィルターとして使用する場合、もし耐水性や耐薬品性の高い環境などでも適用可能な  $\alpha$ -アルミナへ結晶化させることができれば理想的である。ポーラスアルミナ皮膜は電解液種ごとにアニオンの混入深さと量に違いがあり、アニオン種によって電解質アニオンの分解脱離する温度が異なるためアルミナの結晶転移温度に強く影響を与える<sup>3)</sup>。アノード酸化皮膜の結晶化過程は触媒担体として使用するための表面積の拡大、分離膜として使用する際の化学的耐性の付与などを目的として熱



処理に関する研究が行われてきたが、得られた結晶化によるポーラスアルミナメンブレンの結晶粒の成長過程の詳細は明らかになっておらず、メンブレンの深さ方向の結晶粒の分布や大きさも報告されていない。

本章では、シュウ酸とリン酸電解液を用い、第5章で述べた広範囲に孔径を制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの結晶化過程を詳細に調べるため、SEMやTEMを用いてメンブレンの表面と断面を観察し、熱処理温度による結晶粒の成長過程を明らかにした。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 ポーラスアルミナメンブレンの作製

アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製は4章のFig. 4.1に基づいて作製した。本章で用いたアルミニウム板の組成をTable 6.1に示す。アルミニウム板はCuの含有量が高い試料(No. 1)を標準として各電解に供し、リン酸電解液を用いて作製する際はCuの含有量が低い試料(No. 2)を併用した。

アルミニウムのアノード酸化はTable 6.2に示した条件で行った。電解研磨により平滑化したアルミニウム板に対し、1段階電解として1時間アノード酸化した。1段階電解後の皮膜表面は微細な初期孔を含むため孔径分布が広く、孔配列の規則性が高くないため、1段階電解後の試料は2 wt%クロム酸-6 wt%リン酸混合溶液中で10分~30分煮沸して酸化皮膜のみを溶解し、2段階電解として1段階電解と同条件でアノード酸化した。すべての皮膜の厚さはシュウ酸(30°C)、40Vの条件をもとに総電気量(1.3 kC)を統一し、約50  $\mu\text{m}$ とした。

**Table 6.1** Chemical composition of aluminum sheets. (unit: ppm)

Elements	Si	Fe	Cu	Al
No. 1	20	12	60	Bal.
No. 2	20	12	25	Bal.

**Table 6.2** Anodizing conditions for fabrication of alumina membranes with different pore diameter.

Electrolytes	Temperature (°C)	Formation voltage (V)		Anodizing time (min)
		1st	2nd	
0.3 mol dm <sup>-3</sup> sulphuric acid	30	25	25	180
0.3 mol dm <sup>-3</sup> oxalic acid	30	40	40	180
0.2 mol dm <sup>-3</sup> phosphoric acid	5–15	185	185	300

### 6.2.2 熱処理によるアルミナメンブレンの結晶化

作製したポーラスアルミナメンブレンは、セラミックス板 (Cordierite mullite, 35 g) で挟み、70 g の荷重 (セラミックス板, 2 枚) を加え、電気炉中、大気雰囲気下で室温から所定の温度 (700 °C~1400 °C) まで加熱した。その際の昇温速度は Fig. 4.2 に示した昇温プログラムを基にして、25 °C h<sup>-1</sup>~200 °C h<sup>-1</sup> の範囲で段階的に加熱し、設定上限温度で 4 時間または 30 時間保持した。その後、メンブレンは炉内で 50 °C h<sup>-1</sup> の冷却速度で室温まで放冷した。

### 6.2.3 α-アルミナメンブレンの特性評価

Table 6.2 の条件で作製したポーラスアルミナ皮膜はアノード電解剥離によりアルミニウム素地から皮膜を剥離後、デシケータ内で乾燥させた。乾燥後の試料は、乳鉢を用いて粉碎し、3.2.5 に基づいて示差熱-重量分析 (TG-DTA) により熱量変化と重量変化を測定した。昇温過程の際に放出するガス種の同定は、昇温脱離ガス分析 (TDS, ULVAC, TDS-200-L Standum) と熱重量-質量分析 (TG-MS, Netzsch, TG209F1-OMS403D) を用いて評価した。TDS 試験は試料片を装置内に入れ超高真空 (10<sup>-5</sup> Pa 以下) まで真空引きを行い、上限温度 800 °C まで行った。TG-MS は TG-DTA 用のアルミナ容器 (φ=5 mm, h=2 mm) を用い、乾燥後に粉碎した試料を 20 mg はかり取り He 雰囲気中、昇温速度 10 °C min<sup>-1</sup> で 1000 °C まで昇温し、試料の重量変化と発生したガス種の

質量数 ( $m/z$ ) を指定して同定した。

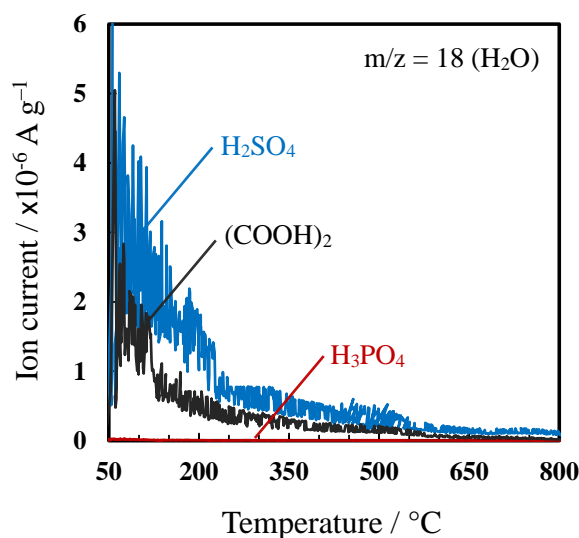
各温度で熱処理した試料は 4.2.5 の記載に基づき皮膜の結晶性を評価した。X 線の光源としては 45 kV, 100 mA または 300 mA で出力された Cu-K $\alpha$  線を用い、粉末 X 線回折法により測定した。作製したメンブレンはデジタルカメラにより試料外観を撮影し、光学顕微鏡 (OM, OLYMPUS, BX51M) を用い表面と裏面を観察した。

$\alpha$ -アルミナメンブレンの深さ方向の結晶粒の分布と結晶配向性を調べるため、集束イオンビーム付きの走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM, Hitachi, SMI3050SE) により試料表面層の断面を取り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL, JEM-2100F) により断面を観察した。結晶粒ごとに異なるコントラストを持つ箇所には電子回折 (ED) を用いメンブレンの結晶配向性を評価した。

### 6.3 結果と考察

#### 6.3.1 熱処理によるポーラスアルミナ皮膜の脱離成分の TDS および TG-MS 評価

既に 4 章の 4.3.3 で述べたように、TG-DTA による熱分析では皮膜の重量減少と発熱および吸熱反応による結晶化や電解質アニオンの分解を推定することができるが、各温度における脱離成分の同定は困難である。そこで、TDS と TG-MS を用いることで皮膜から脱離する成分の同定を行った。Fig. 6.1 に TDS による水 ( $H_2O$ ,  $m/z=18$ ) の脱離結果を示す。硫酸やシュウ酸電解液を用いて作製した皮膜は常温から 600 °C 付近まで水分が脱離した。特に硫酸とシュウ酸電解液中で作製した皮膜の水分の脱離量は、常温付近からの勾配が 250 °C 付近で緩やかになっている。これは脱水過程において、低温で脱離する皮膜表面の吸着水と高温で脱離する皮膜内の結合水が存在するためであると考えられる。皮膜からの水分の脱離温度は TG-DTA で測定したときの重量が約 600 °C 付近まで減少していることと一致した。一方、リン酸電解液を用いて作製した皮膜は 800 °C までの昇温過程においてほとんど水は検出されなかった。

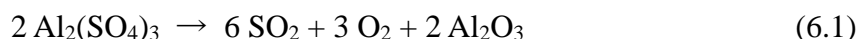


**Figure 6.1** TDS curves of anodic porous alumina film formed in sulfuric acid at 25 V, oxalic acid at 40 V, phosphoric acid at 185 V.

Fig. 6.2a に硫酸，シュウ酸，リン酸電解液を用いて作製した皮膜を He 中で 1000 °C まで熱処理したときの TG 曲線を示す。硫酸，シュウ酸，リン酸電解液で作製した皮膜の室温から 600 °C までの重量変化 (Fig. 6.2a) は，それぞれ 2.1 %，1.1 %，0.3 % であった。一方，大気中で熱分析した TG-DTA の TG 曲線 (Fig. 4.8a) から得られた硫酸およびシュウ酸電解液中で作製した皮膜の重量減少はそれぞれ 1.7 % と 1.6 % であり，測定時の雰囲気によって重量減少の割合が異なる結果となった。特に，シュウ酸電解液を用いて作製した皮膜に含まれるシュウ酸アニオンの大気下での脱離開始温度は 890 °C であったが，不活性ガスである He 中ではアニオンの脱離終了温度がより高温となり，約 5 % のアニオン脱離が終了した温度は 1000 °C であった。つまり，不活性ガス中ではアニオンが脱離する際の減少勾配が緩やかになっていた。これは，大気下に酸素が存在することにより脱離反応が促進された結果と考えられるが，その理由は明らかでない。

Figs. 6.2b-d に硫酸，シュウ酸，リン酸電解液を用いて作製した皮膜を 1000 °C まで熱処理したときの TG-MS 曲線を示す。硫酸電解液を用いた場合，脱水は 138 °C と 673 °C にピークが検出された (Fig. 6.2b)。MS のピークは TDS によって検出された低

温領域 (R.T.~250 °C 付近まで) と緩やかに減少している高温領域 (250 °C~600 °C) に相当し、それぞれ表面の吸着水と皮膜内の結合水が脱離していると考えられる。硫酸電解液を用いて作製した皮膜の分解反応は Kirchner ら<sup>8)</sup>が報告しており、皮膜内に含まれる硫酸イオンが硫酸アルミニウムとして存在する場合、脱離したときの反応式を以下のように表した。

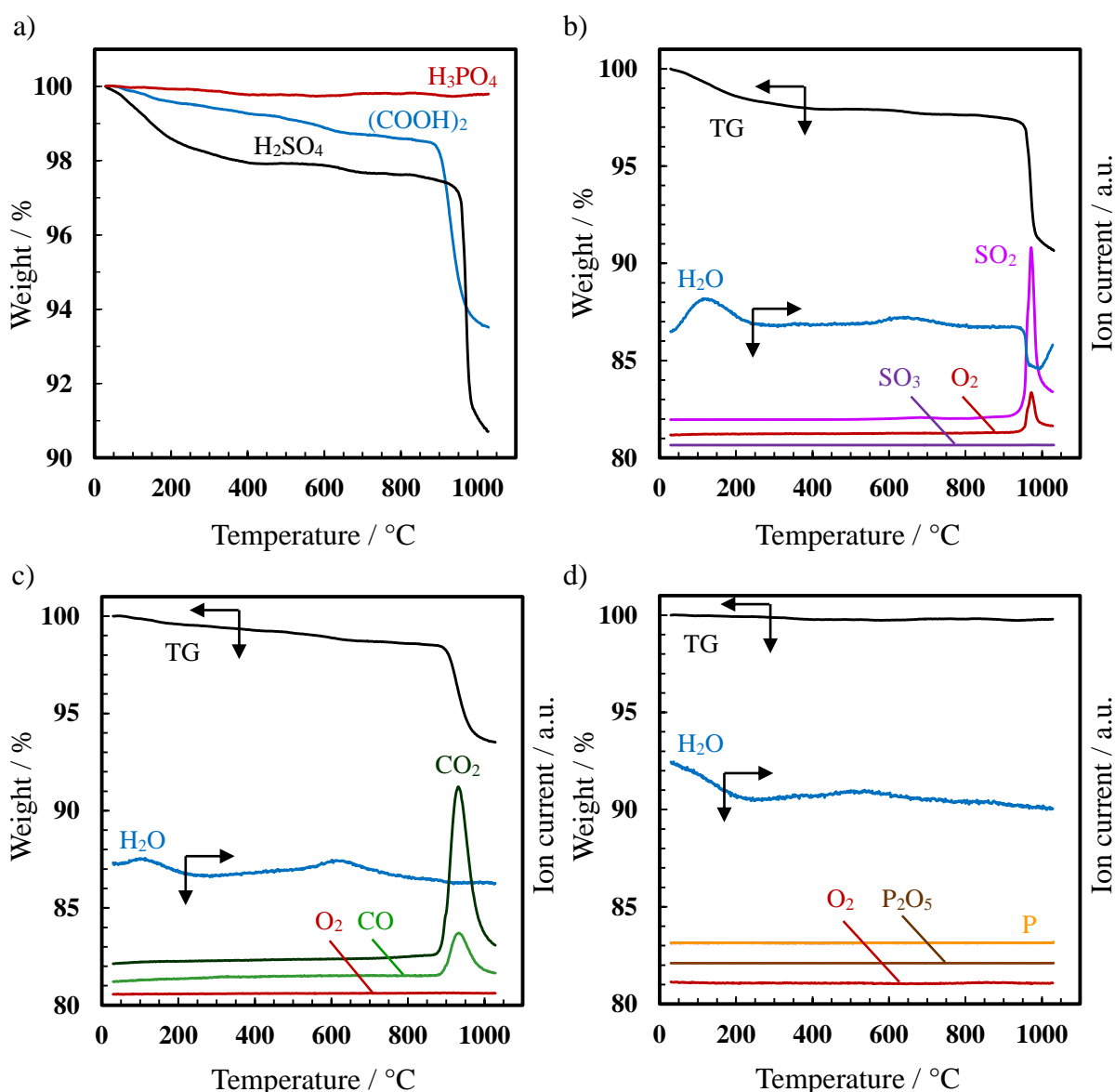


MS 曲線においては、973 °C に二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>, m/z=64) と酸素 (O<sub>2</sub>, m/z=32) のピークが検出された。二酸化硫黄の脱離は 600 °C 付近から若干増加しており、700 °C で微小なピークを経て一旦減少し、800 °C から徐々に再度増加し始め 972 °C で最大となった。また、硫酸電解液中で作製した皮膜は 900 °C 以上で二酸化硫黄と酸素が放出された際、水のイオン電流が降下した。シュウ酸電解液中で作製した皮膜においても、水の脱離温度は硫酸電解液と同様に TDS 曲線の屈折箇所に対応しており、Fig. 6.1a の TG 曲線より脱水は 161 °C と 628 °C にピークが検出された (Fig. 6.2c)。シュウ酸電解液中で作製した皮膜の分解反応は Han ら<sup>9)</sup>が報告しており、その脱離過程を以下の反応式で表した。



MS 曲線においては、932 °C に一酸化炭素 (CO, m/z=28) と二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>, m/z=44) のピークが検出された。また、酸素の存在する大気中での結果に比べ、不活性ガスである He 雰囲気下ではシュウ酸アニオンの分解に伴う TG 曲線の重量減少が 870 °C から 1000 °C までと比較的溫度幅が大きく、CO と CO<sub>2</sub> の放出も TG 曲線と同じくブロードなピークとなった。熱分析時の昇温速度はいずれも 10 °C min<sup>-1</sup> に統一しているため、TG-DTA (Fig. 4.8) と TG-MS (Fig. 6.2) のアニオン分解速度の違いは測定時の雰囲気起因すると考えられる。シュウ酸アニオンは硫酸アニオンに比べて重量減少する溫度幅が広いことから、大気中の酸素がシュウ酸アニオンの脱離反応 (CO と CO<sub>2</sub> として) を促進させたのではと推察した。

リン酸電解液中で作製した皮膜は、重量変化がなく脱ガス成分もほとんど検出されず、リン酸アニオンの分解物と想定されるリン (P,  $m/z=31$ ) や酸化リン ( $P_2O_5$ ,  $P_5O_{10}$ ,  $m/z=142, 284$ ) は検出されなかった (Fig. 6.2d)。これは、TG-DTA で 1500 °C まで熱処理しても重量変化がないことと一致している。

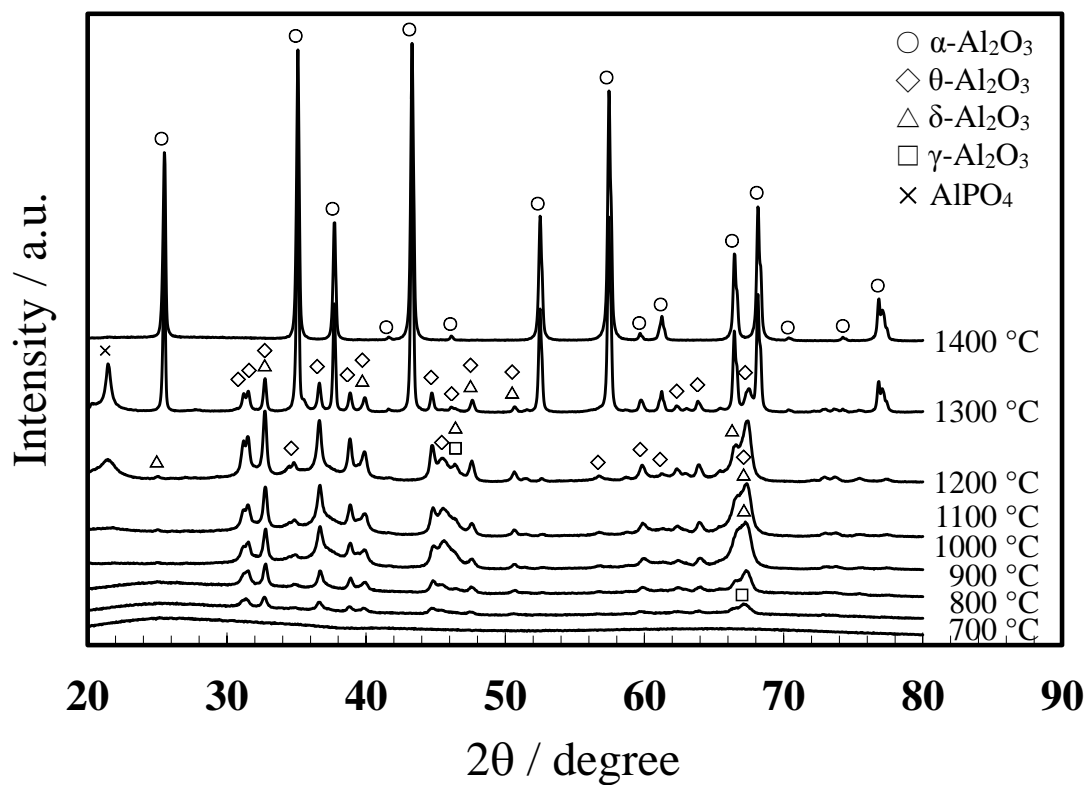


**Figure 6.2** (a) TG curves and (b-d) TG-MS curves of anodic porous alumina formed in (b) sulfuric acid at 25 V, (c) oxalic acid at 40 V, (d) phosphoric acid at 185 V. TG-MS was carried out in He gas from room temperature to 1000 °C at heating rate of 10 °C  $min^{-1}$ .

## 6.3.2 熱処理によるポーラスアルミナ皮膜の結晶化過程の検討

電解液種によるアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の結晶化過程を調べるため、スルーホール処理したメンブレンは Fig. 4.2 に示す段階的な昇温プログラムにより、700 °C から 1400 °C で 4 時間保持した。Fig. 6.3 と Table 6.3 にリン電解液中で生成したポーラスアルミナメンブレンを異なる温度で 4 時間熱処理後、粉末状に粉砕した場合の X 線回折パターンと同定結果を示す。電解液がリン酸の場合、800 °C では  $\gamma$ -アルミナとともに  $\delta$ -アルミナと  $\theta$ -アルミナのピークが複数存在した。これら 3 つの結晶性アルミナのピークは 1200 °C まで消失することなく共存していた。また、1200 °C 以上で熱処理するとリン酸アルミニウム ( $\text{AlPO}_4$ ) のピークが検出されたが、1400 °C ではリン酸アルミニウムがアルミナと十酸化四リン ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) に熱分解されて消失し、 $\alpha$ -アルミナ単一相になったと推察される。これは、TG-DTA 曲線 (Fig. 4.8) における重量変化および熱量変化と一致していないが、電気炉内でメンブレンを熱処理するとき各温度で 4 時間保持しているため、長時間保持することにより 1400 °C でリン酸アルミニウムが分解に至ったと考えられる。

各電解液中で作製したアノード酸化皮膜の結晶化過程は全てアモルファスから  $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナを経て  $\alpha$ -アルミナへ転移した。アノード酸化により作製した皮膜は電解質アニオンを含み、Fig. 1.1 に示したアルミナ水和物を出発物質としたベーマイトの結晶化過程とは  $\gamma$ -アルミナへの転移温度が異なっているものの、おおよその転移温度は一致していた。



**Figure 6.3** X-ray diffraction patterns of anodic porous alumina formed in phosphoric acid at 185 V after heat treatment at 700 °C–1400 °C for 4 h.





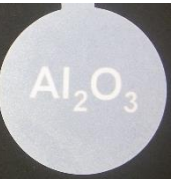









**Table 6.3** Identification of the  $\alpha$ -alumina membrane formed in phosphoric acid by XRD patterns shown in Fig. 6.4.

Observed ( $2\theta$ / degree)							JCPDS card				
Heating temperature / °C							$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlPO <sub>4</sub>
800	900	1000	1100	1200	1300	1400	10-425 50-741	46-1215	23-1009	46-1212	11-500
				21.45	21.45						21.3413
	25.00	25.05	25.05	25.10	25.10			25.0840			
						25.50				25.5780	
	31.55	31.55	31.50	31.50	31.55				31.5346		
32.70	32.80	32.80	32.75	32.75	32.75		32.7924	32.8047			
34.95	34.80	34.90	34.85	34.80				34.9667			
					35.10	35.10				35.1520	
36.60	36.70	36.70	36.70	36.65	36.65			36.7730			
					37.70	37.75				37.7760	
39.80	39.95	39.85	39.90	39.90	39.90		39.9623	39.9438			
					41.60	41.60				41.6750	
					43.30	43.30				43.3551	
44.70	44.80	44.85	44.80	44.75	44.70			44.8933	44.8933		
		45.60	45.55	45.45			45.9008 45.6665	45.5840			
					46.10	46.10				46.1750	
47.45	47.55	47.60	47.60	47.60	47.65		47.6880	47.6243			
50.60	50.70	50.70	50.60	50.65	50.65		50.7468	50.7227			
		51.40	51.50	51.55	51.55			51.4361			
					52.50	52.50				52.5490	
	52.65	52.70	52.70	52.65				52.6750			
	56.70	56.85	56.75	56.70				56.7701			
					57.45	57.45				57.4958	
					59.75	59.70				59.7389	
			58.70	58.70				58.7535			
	59.85	59.95	59.85	59.85				59.9657			
					61.25	61.25				61.2982	
		61.35	61.35	61.20				61.3083			
62.40	62.40	62.40	62.40	62.35	62.30			62.3928			
63.95	64.05	64.00	63.95	63.90	63.85			63.1060			
					66.45	66.45				66.5187	
	66.55		66.70	66.55			66.6001	66.5535			
67.10							67.0934				
	67.30	67.25	67.35					67.2572 67.3120			
				67.45	67.50				67.4605		
					68.15	68.15				68.2121	
					70.35	70.35				70.4182	
					74.25	74.25				74.2968	
					76.85	76.85				76.8691	

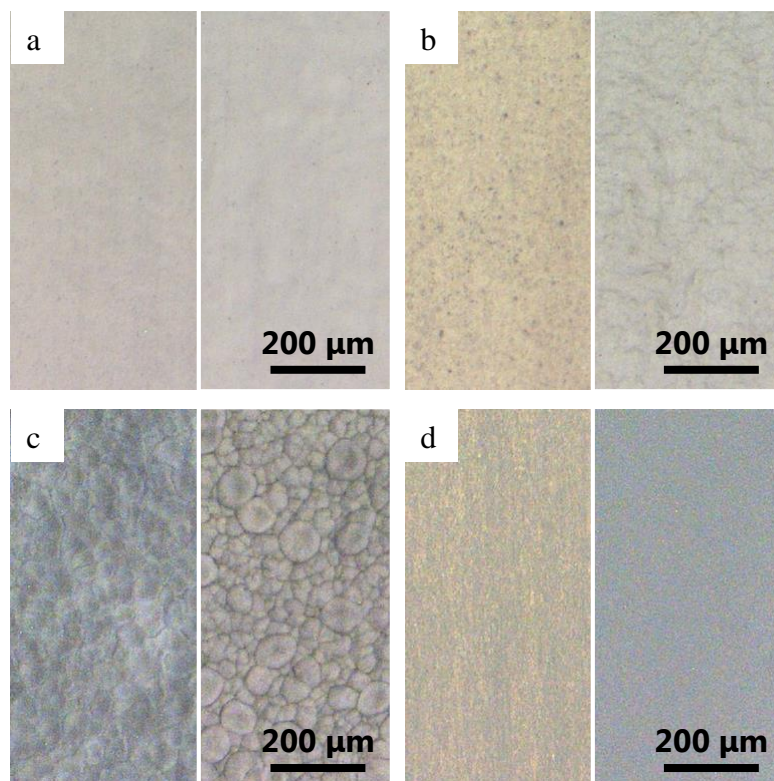
### 6.3.3 $\alpha$ -アルミナへの結晶化に伴う微細構造と結晶配向性の変化

Fig. 6.4 にシュウ酸またはリン酸電解液を用いてそれぞれ 40 V および 185 V で作製しアノード電解剥離と化学溶解を用いて得られたアモルファス皮膜および加熱結晶化後のアルミナメンブレンの外観写真を示す。アモルファスのシュウ酸皮膜は透過性の高い淡黄色であったが、 $\alpha$ -アルミナ化後は半透明な白色へと変化した。保持時間を 30 時間に増やすことでアルミナは 1200 °C でも完全な  $\alpha$ -アルミナへ結晶化し、試料は白色化した。リン酸皮膜は孔の枝分かれや横穴など不規則な構造やセル径が大きいために、熱処理前から半透明かつ白色であったが、結晶化後はより不透明な白色となった。また、リン酸皮膜の特徴として、アノード酸化後のアモルファスの試料はアルミニウム素地に含まれる銅の量が少ないほど透明であった。これは、銅の含有量が多いアルミニウム試料ほどセル壁に横穴が生成しやすく<sup>10-12)</sup>、外観の色調に影響を与えると考えられる。また、スルーホール処理時間と熱処理温度を最適化することで、40 V ~185 V で作製した厚さ 50  $\mu\text{m}$  のいずれの試料も熱変形によるクラックやカールはなく、平坦な円形状が維持されていた。

Electrolyte		Heating temperature / °C				
Oxalic acid	Amorphous	1000	1100	1200	1250	
Holding time 4 h						
Holding time 30 h						
Phosphoric acid	Amorphous	1100	1200	1300	1400	
Holding time 4 h (Cu: 60 ppm)						
Holding time 4 h (Cu: 25 ppm)						

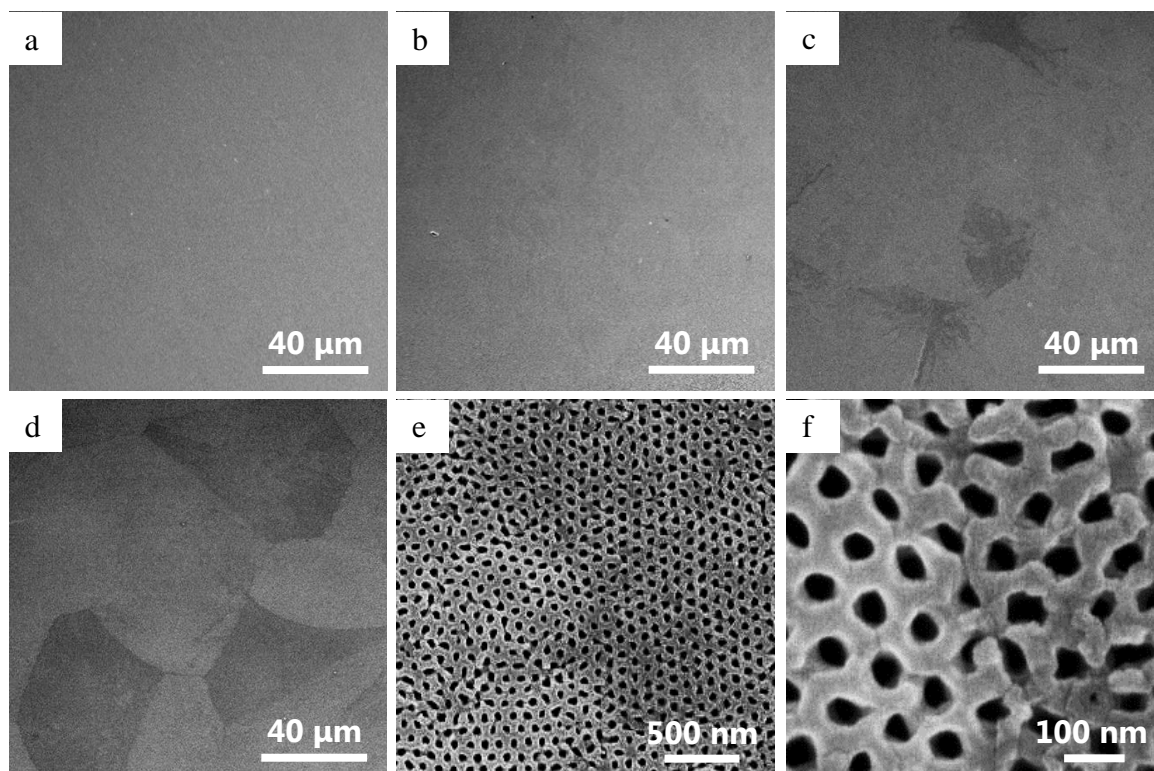
**Figure 6.4** Photographs of amorphous and  $\alpha$ -alumina membrane formed in oxalic acid at 40 V, phosphoric acid at 185 V. Alumina membranes were placed on a black background printed with the word “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” in white, and the photographs were taken with a digital camera.

Fig. 6.5 にシュウ酸またはリン酸電解液を用いてそれぞれ 40 V および 185 V で作製し、アノード電解剥離と化学溶解を用いて得られたアモルファスと  $\alpha$ -アルミナメンブレンの光学顕微鏡 (OM) 像を示す。アモルファスの皮膜は電解液、生成電圧に関わらず平坦な形状であった。観察箇所によってはアルミニウム素地の圧延筋に由来する (110) 方向に沿った筋状の構造が観察された。一方、シュウ酸電解液を用いてメンブレンを作製し、単一の  $\alpha$ -アルミナへ結晶化させた場合、10  $\mu\text{m}$  から 100  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒が観察された。リン酸電解液中で作製した場合、結晶化後のアルミナメンブレンの結晶粒は光学顕微鏡では観察されず、シュウ酸に比べて非常に小さかった。



**Figure 6.5** Optical microscopic images of (a, b) amorphous and (c, d)  $\alpha$ -alumina membrane formed in (a, c) oxalic acid at 40 V and (b, d) phosphoric acid at 185 V. The left side and right side images represent top and rear surfaces respectively.

Fig. 6.6 に異なる温度で熱処理したアルミナメンブレンの SEM 像を示す。1100 °C 以下で熱処理したメンブレンでは、結晶化に伴う表面の変化は生じなかった (Fig. 6.6a)。一方、1200 °C で熱処理すると、メンブレンの表面に斑状の淡いコントラストが観察された (Fig. 6.6b)。1250 °C の熱処理で単一の  $\alpha$ -アルミナへ結晶化すると、メンブレンの表面 (Fig. 6.6c) と裏面 (Fig. 6.6d) にそれぞれ 30  $\mu\text{m}$  と 90  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒が観察された。この結晶粒は Fig. 6.5 に示した光学顕微鏡像に見られる大きさとほぼ一致した。硫酸やシュウ酸で作製したメンブレンの結晶粒は、裏面に比べて表面で小さく、SEM 像では結晶粒ごとでコントラストが異なっていた。コントラストの異なる裏面の粒界部分 (Fig. 6.6e) は、クラックもなく平坦な構造であった。

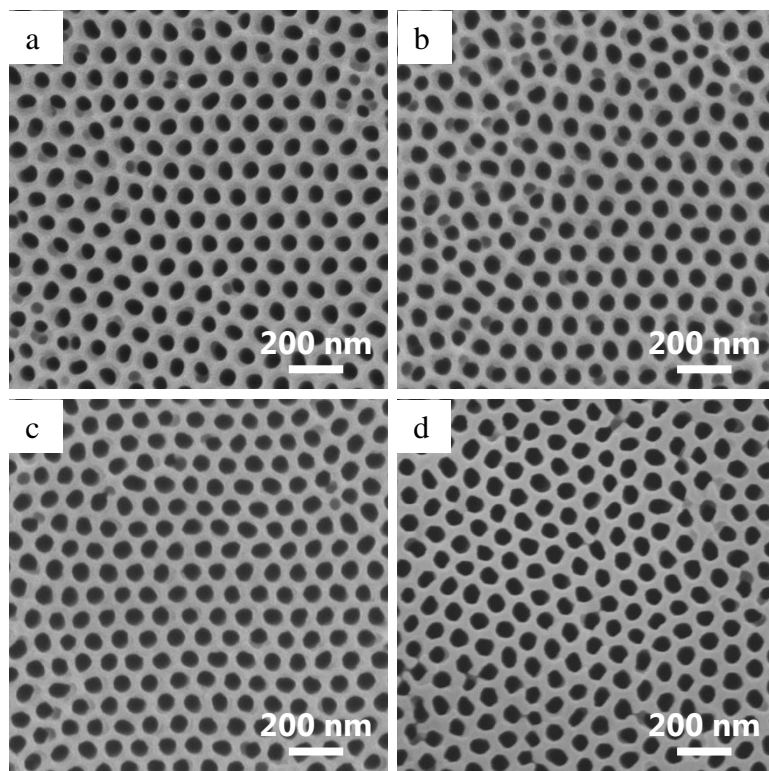


**Figure 6.6** SEM images of (a-c) top and (d-f) rear surfaces of alumina membrane heated at (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c-e) 1250 °C.

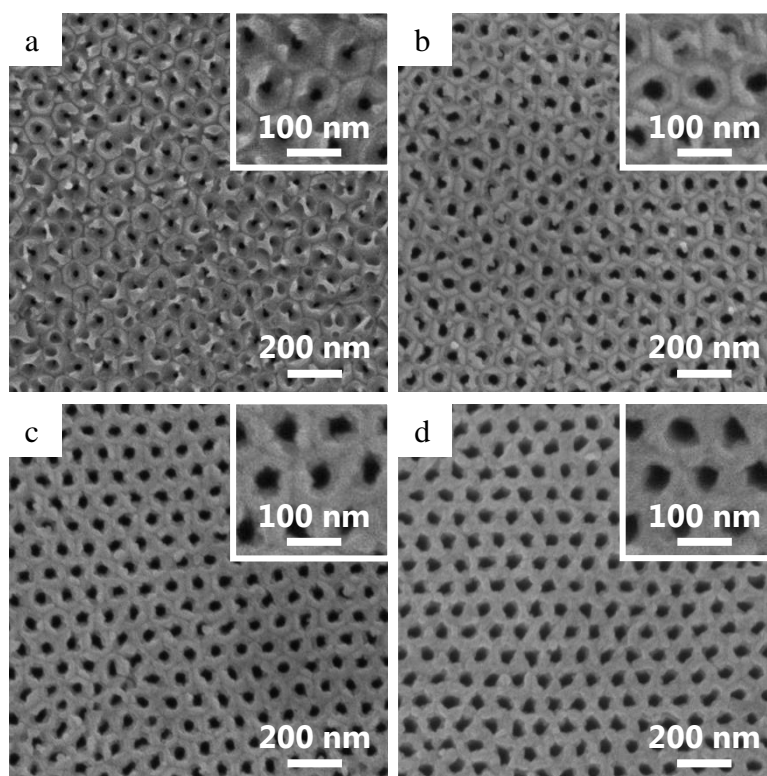
Fig. 6.7 と Fig. 6.8 に高倍率で観察したアルミナメンブレンの SEM 像を示す。表面の構造は 1250 °C で加熱した際も孔形状やセル形態にアモルファスメンブレンからの著しい変化は見られなかったが、孔の三重点や間隙部にある突起状のセルが焼結により平坦となった。次に、アノード電解剥離とスルーホールによる溶解処理後にも残存している裏面のバリアー層に注目すると、加熱温度が高いほど焼結により残存したバリアー層がセル壁に取り込まれ、完全に  $\alpha$ -アルミナへ転移した 1250 °C で半球状バリアー層に起因する凸状の窪みが平滑化された。これらの結果から、メンブレンは  $\alpha$ -アルミナへ転移する過程で徐々にマイクロメートルオーダーの結晶粒が発生・成長し、特に裏面は焼結により残存したバリアー層がセル壁へ取り込まれ平坦になることが明らかとなった。

1000 °C 以上で熱処理を行い、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナが混在するメンブレンのポロシティの温度変化を Table 6.4 に示す。シュウ酸を用いて 40 V で作製し

たメンブレンにおける結果より、1000 °C で熱処理したメンブレンのポロシティはセル径の収縮を無視できるとすればアモルファスに比べて8%増加した。このポロシティの増加は Fig 4.8 と Fig. 6.2c に示した熱分析と Fig 4.9 の XRD の結果から分かるように、1000 °C 付近における  $\gamma$ -アルミナへの結晶化に伴う体積収縮に起因している。メンブレンの熱処理温度による体積収縮率の変化を5.3.2 で述べた5.1式を用いて求めると、1000 °C、1100 °C、1200 °C で熱処理したときの体積収縮率はそれぞれ8.7%、4.5%、13.6%であった。シュウ酸電解液を用い約40 V で作製したアノード酸化ポーラスアルミナと  $\alpha$ -アルミナの密度はそれぞれ約  $3.1 \text{ g cm}^{-3}$  と約  $4.0 \text{ g cm}^{-3}$  であるため、アルミナメンブレンを加熱すると結晶化に伴う密度変化により体積（膜厚の変化が無視できる場合は面積）で22.5%収縮する。従って、XRD において  $\alpha$ -アルミナが検出されている1200 °C の熱処理条件での体積収縮率は密度変化による推定値よりも約10%低かった。シュウ酸を用いて作製したメンブレンの孔径の収縮率が低い理由は、5章で述べたように結晶化によりセル壁が節状構造となり、一定間隔でくびれによる空隙が存在するため表面に比べて内部の孔径が大きいことに起因していると考えられる。一方、1000 °C または1100 °C で熱処理したメンブレンの体積収縮率が8.7%、4.5%と低かった理由は  $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナが混在しており、 $\alpha$ -アルミナほど密度が高くないためと考えられる。



**Figure 6.7** SEM images of top surface of alumina membrane heated at (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C, (d) 1250 °C.



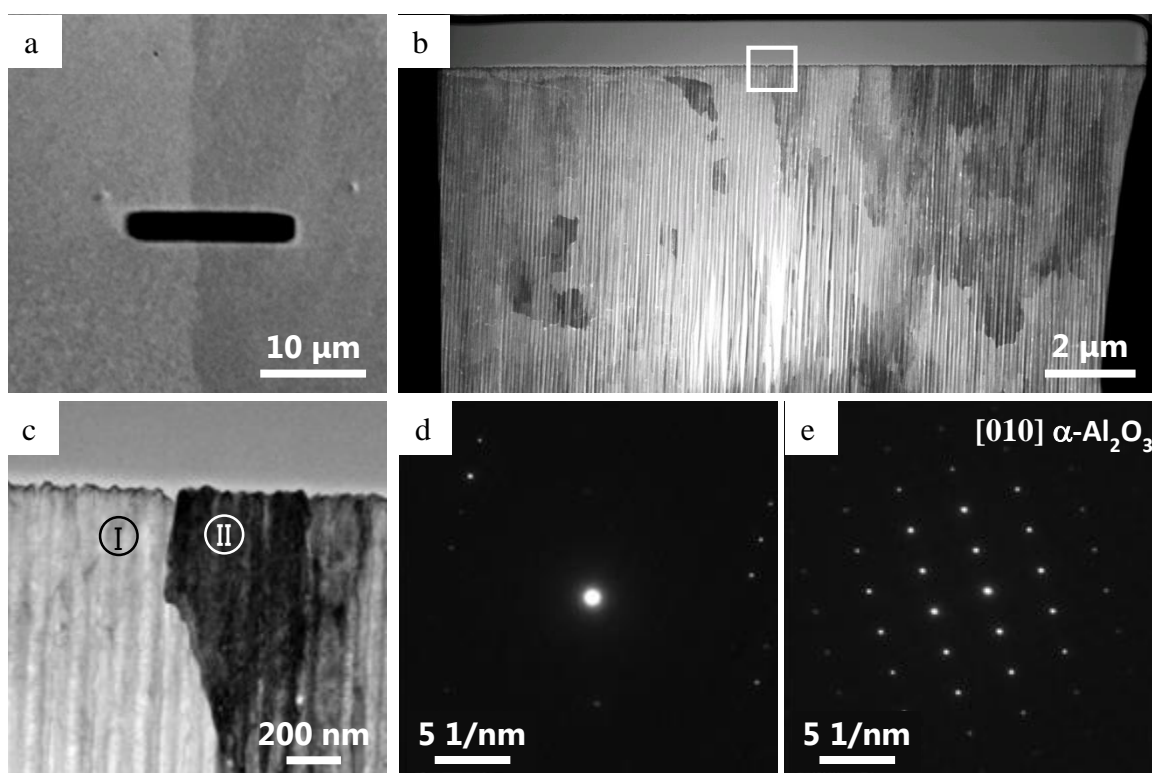
**Figure 6.8** SEM images of rear surface of alumina membrane heated at (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C, (d) 1250 °C. Inset indicates the high magnification images.

**Table 6.4** Effect of heating temperature on the porosity of alumina membrane formed in oxalic acid at 40 V.

Heating temperature (°C)	Pore diameter (nm)	Cell diameter (nm)	Porosity
1000	66	105	0.40
1100	62	104	0.36
1200	64	102	0.39

単一の  $\alpha$ -アルミナへ転移したメンブレンには、Fig. 6.6c-f に示したようにマイクロメートルオーダーの結晶粒が観察されたが、結晶粒の深さ方向に対する分布やコントラストの違いの原因を明らかにするため、FIB を用いてメンブレンの断面を作製し、STEM と TEM および電子回折により評価した。Fig. 6.9 にコントラストの異なる箇所の SIM, STEM, TEM および電子回折像を示す。Fig. 6.9a に見られるコントラストの異なる境界部分を FIB で加工し、断面を観察すると深さ方向に対しても結晶粒はマイクロメートルオーダーで成長していた。特に、断面の粒界部分におけるコントラストの異なる部分 (Fig. 6.9c) で、それぞれ電子回折を行うと領域 I は回折像が得られず、領域 II で Table 6.5 に示すように  $[0\ 1\ 0]$  方向の  $\alpha$ -アルミナの回折像が得られた。この結果より、得られたメンブレンのコントラストの違いは表面の高さや結晶構造の違いではなく、単一の  $\alpha$ -アルミナにおける結晶粒の結晶方位の違いに依存し、電子線の回折によることが明らかになった。





**Figure 6.9** (a) Surface SIM image of sampled  $\alpha$ -alumina membrane by FIB. (b) Cross-sectional STEM and (c) TEM images of  $\alpha$ -alumina membrane. (d, e) Spot electron diffraction pattern images of  $\alpha$ -alumina membrane. (d) and (e) were indicated from I and II area in (c).

**Table 6.5** Identification of the  $\alpha$ -alumina membrane by spot electron diffraction patterns shown in Fig. 6.9e.

No.	d-values ( $\text{\AA}$ )		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JCPDS: 46-1212)			
	Observed	Calculated	h	k	i	l
1	3.490	3.480	1	0	-1	-2
2	3.429	3.480	-1	0	1	2
3	2.567	2.551	-1	0	1	-4
4	2.569	2.551	1	0	-1	4
5	2.160	2.166	0	0	0	-6
6	2.167	2.166	0	0	0	6
7	1.994	1.964	-2	0	2	-2
8	1.982	1.964	2	0	-2	2

## 6.4 結 論

本章では、アノード酸化の代表的な電解液である硫酸、シュウ酸、リン酸を用いて皮膜を作製し、熱処理による脱ガス成分と結晶化過程で生起する現象やメンブレンの微細構造におよぼす熱処理温度の影響を評価した。また、 $\alpha$ -アルミナへ結晶化する際の密度変化によるセル径と孔径の変化から体積収縮に関して考察した。アノード酸化により作製した皮膜は電解質アニオンの脱離を伴いながら結晶化が進行した。その際、アノード酸化により作製した皮膜が $\alpha$ -アルミナへ至るまでの結晶化過程は、全ての電解条件において $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナを経由した。この経路は、Fig. 1.1 に示したアルミナ水和物（ベーマイト）の結晶化過程と類似していた。アノード電解剥離とスルーホール処理後に残存したバリアー層は単一の $\alpha$ -アルミナに転移する際の焼結によりセル壁へ取り込まれ、メンブレンの裏面は平滑化した。また、メンブレンの表面と裏面に観察された結晶粒の大きさは10  $\mu\text{m}$  から100  $\mu\text{m}$  程度であり、深さ方向にも同様の大きさからなることが分かった。結晶粒径はいずれの条件においても表面より裏面側が大きく、リン酸、硫酸、シュウ酸の順に大きかった。特に、シュウ酸電解液中で作製したメンブレンの結晶粒は表面で約30  $\mu\text{m}$ 、裏面で約90  $\mu\text{m}$  程度まで成長した。表面と裏面で結晶粒の大きさが異なる原因は解明されていないが、アノード酸化時の自己規則化によるドメインサイズの拡大、加熱処理により結晶化する際の配向性が関係していることが示唆される。シュウ酸中で作製した皮膜の表面 SEM 像や断面 TEM 像で観察されたコントラストの違いは、結晶方位が異なる多結晶の $\alpha$ -アルミナでメンブレンが構成されており、電子線の回折や2次電子放出の差異が生ずるためと考えられた。

## 参考文献

1. K. Wefers and C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, USA, 1987, pp.47.

2. 坂本憲一, 軽金属, **22**, 295-308 (1972).
3. M. E. Mata-Zamora, and J. M. Saniger, *Rev. Mex. Fis.*, **51**(5), 502-509 (2005).
4. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466-1468 (1995).
5. H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L126-L129 (1996).
6. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127-L130 (1997).
7. H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340-L1342 (1998).
8. A. Kirchner, K. J. D. MacKenzie, I. W. M. Brown, T. Kemmitt, and M. E. Bowden, *J. Membr. Sci.*, **287**, 264-270 (2007).
9. Y. Han, L. Cao, F. Xu, T. Chen, Z. Zheng, K. Qian and W. Huang, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 1247-1251 (2011).
10. S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3705-3710 (1991).
11. D. D. Macdald, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L27-L30 (1993).
12. I. S. Molchan, T. V. Molchan, N. V. Gaponenko, P. Skeldon and G. E. Thompson, *Electrochem. Commun.*, **12**, 693-696 (2010).
13. 海老原健, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術, **34**, 548-553 (1983).

## 第7章 総括

本研究では、第2章と第3章でポーラスアルミナ皮膜の微細構造とその特性に対する混合電解液の効果を明らかにするため、主に SEM による構造観察と再アノード酸化による電化学的手法を用いて、孔径やセル径、バリアー層の厚さに対する添加液種の影響を調べた。第4章、第5章、第6章では、直管状のナノポーラス構造を持つ $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製とその熱変形を抑制するための皮膜構造の解析、メンブレンの孔径制御と結晶化過程での構造変化、メンブレンフィルターとしての特性評価に関する検討を行った。本研究で得られた結果は以下のようにまとめられる。

第2章ではシュウ酸単浴の自己規則化条件である 40 V のアノード酸化で検討した結果、シュウ酸電解液に硫酸あるいはリン酸を添加することで、前者では単独電解液より孔径が小さくバリアー層の薄い皮膜、後者では孔径が大きくバリアー層が厚い皮膜が得られた。アノード酸化時の電流密度は硫酸添加により増加したが、一方、リン酸添加により減少し、添加濃度が高いほどそれぞれ増加、減少割合が大きくなった。これらの結果より、電場強度がシュウ酸単浴皮膜に比べて硫酸添加で高く、またリン酸添加で低くなっていることから、孔径およびバリアー層は添加した液種の単独皮膜に近づくことが明らかになり、ポーラスアノード酸化皮膜の構造設計が可能になった。

第3章では硫酸電解液を主として用い、微細構造の強い制御因子である電圧を一定とした定電圧電解と、電気量が一定である定電流電解の2種類に分けて評価した。高濃度の硫酸電解液を用いて定電圧アノード酸化すると、高電流密度で皮膜が生成するため、添加液の濃度が低い場合は添加液種由来のアニオン混入量も少なく、その効果は明確でなかった。一方、定電流電解の場合は電流密度が比較的低いため、異なる電解液の添加による皮膜表面の孔径や硬さの増加が顕著であった。添加液種別で比較すると、シュウ酸やアンモニア水を添加すると皮膜表面の孔径が小さくなり、硬さは硫酸単浴に比べて 20 % 以上向上した。また、熱分析により皮膜内の水分量とアニオン

混入量を評価した結果、硫酸アニオンの混入量は他電解液の添加によってほとんど変化しなかったが水の含有量が低下した。このことは、孔径など皮膜形態の変化に加えてシュウ酸やアンモニアの添加による膜質の向上に寄与すると推定される。特に、リン酸を添加して作製した皮膜の場合、 $\alpha$ -アルミナへの結晶転移温度が 30 °C から 40 °C 高くなり、膜質が変化したことが示唆された。

第4章では、2段階電解による孔配列の規則性の向上と孔形状の均一化を達成した皮膜を作製後、アノード電解剥離でアルミニウム素地から剥離することで熱変形を抑制したメンブレンが得られた。シュウ酸、40 V で作製したメンブレンの場合、加熱時にセラミック板で荷重・拘束することにより、1250 °C までの加熱によるメンブレンの湾曲（反り）や割れ、および表面における孔の変形が抑制された。メンブレンの割れはバリアー層を化学溶解した際、セル壁が薄くなることに起因するため、セル壁が厚いほど熱処理による変形が少なかった。

第5章ではシュウ酸およびリン酸電解液を用い、アルミニウムのアノード酸化条件の最適化により、厚さ約 50  $\mu\text{m}$  の皮膜を生成後、アノード電解剥離後の化学溶解によりバリアー層を除去することで、40 nm~350 nm の範囲で孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンが得られた。 $\alpha$ -アルミナメンブレンは結晶化によりアルミナの密度が増加し、含有アニオンが脱離するため、微細構造においては直径（セル周期）が加熱前より約 5 % 縮小し、孔径は拡大した。いずれの生成電圧においても  $\alpha$ -アルミナメンブレンはアモルファスのメンブレンに比べてヤング率が低下し、メンブレンの表面に対して垂直方向の弾性力に優れていた。また、メンブレンの硬さも  $\alpha$ -アルミナへ結晶化すると密度変化による収縮を受けてポロシティが増加したため低下した。得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンは高濃度の酸・アルカリに 3 か月、また 300 °C の加圧水蒸気環境に 1 ヶ月以上さらしても溶解や水和は全く見られず高い化学的耐性を示した。表面孔径が約 350 nm の  $\alpha$ -アルミナメンブレンの活性汚泥浮遊物中での透過特性を評価した結果、市販されているセラミックス膜と同等以上の流束を示し、表面線流束の増加に伴い流束も増加した。また、高い孔密度を持つことから、孔径分布が狭いメン

ブレンフィルターとして実用できることが確認できた。

第6章ではポーラスアルミナメンブレンの熱処理における結晶化過程を検討した結果、リン酸電解液中で作製した皮膜を除き、アニオンが分解し脱離しながら結晶化が進行した。その際、アノード酸化により作製した皮膜は電解液種に関わらずベーマイトの結晶化過程と同じく $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナを経由して $\alpha$ -アルミナに転移した。このときの転移温度はアノード酸化時に皮膜内へ混入する電解質アニオンの熱分解温度の違いにより大きく変化した。また、シュウ酸電解液を用いて作製したメンブレンは表面で約 30  $\mu\text{m}$ 、裏面で約 90  $\mu\text{m}$  の結晶粒が観察され、結晶粒ごとに結晶配向性の異なる多結晶の $\alpha$ -アルミナであった。

## 研究業績

### I. 査読付論文

1. T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi and S. Ono  
Fabrication and Characterization of Single Phase  $\alpha$ -Alumina Membranes with Tunable Pore Diameters  
*Materials*, **8** (3), 1350-1368 (2015).
2. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子  
アノード酸化と熱処理により作製したナノポーラス $\alpha$ -アルミナメンブレン  
*Electrochemistry*, **82** (6), 448-455 (2014).
3. S. Ono, M. Nakamura, T. Masuda and H. Asoh  
Fabrication of Nanoporous Crystalline Alumina Membrane by Anodization of Aluminum  
*Materials Science Forum*, **783-786**, 1470-1475 (2014).
4. F. Rashidi, T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Metallographic Effects of Pure Aluminum on Properties of Nanoporous Anodic Alumina (NPAA)  
*Surface and Interface Analysis*, **45** (10), 1490-1496 (2013).

### II. その他の研究論文

<学術雑誌への研究報告>

1. 一般社団法人日本アルミニウム協会 アルミニウム研究助成金  
アルミニウム, 第20巻, 第88号 (2013年秋号), p.46 (2013).
2. 若者の広場国際会議参加報告 “PRiME2012に参加して”  
*Electrochemistry*, **81** (2), 122 (2013.2).

### III. 口頭研究発表

<国際会議>

1. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh  
Crystallization Process of Anodic Alumina Membrane by Heating  
International Seminar on the Surface Passivity, and Corrosion of Metals  
Trondheim-Tromso, Norway, 1/18, 2015
2. H. Asoh, T. Masuda and S. Ono  
 $\alpha$ -Alumina Membrane Derived from Anodic Porous Alumina through Heat Treatment  
10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2014),  
Abstracts ID.3B2-05  
Okinawa, Japan, 11/8, 2014
3. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh  
Cell Morphology of Anodic Porous Alumina Films  
65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2014), Abstracts p.426  
Lausanne, Switzerland, 9/2, 2014
4. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Crystallization Process of Anodic Nanoporous Alumina Membrane by Heat Treatment  
2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), Abstracts p.96  
Sapporo, Japan, 6/5, 2014

5. S. Ono, T. Masuda and H. Asoh  
Fabrication of Self-ordered Nanoporous and Crystalline Alpha Alumina Membrane by Anodization of Aluminum  
THERMEC' 2013 International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (Processing, Fabrication, Properties, Application), Programme book p.75  
Las Vegas, USA, 12/2, 2013
6. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Structure and Property Changes of Anodic Alumina Membrane during Crystallization by Heat Treatment  
224th Meeting of the Electrochemical Society, ECS Digital library Abstract No.133  
San Francisco, USA, 10/29, 2013
7. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Self-Ordered Nanoporous Alumina Membrane Prepared by Anodizing and Subsequent Heating  
The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Abstracts No.P-B3-15-II  
Tokyo, Japan, 10/30, 2012
8. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Nanoporous  $\alpha$ -Alumina Membrane with High Chemical Resistance Prepared by Anodizing  
222nd Meeting of the Electrochemical Society - 2012 Fall Meeting of the Electrochemical Society of Japan (PRiME 2012), Digital Library Abstract No.220  
Honolulu, USA, 10/8, 2012
9. F. Rashidi, T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Metallographic Effects of Pure Aluminum on the Nano Porous Anodic Alumina Properties  
6th International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology (VI ASST)  
Sorrento, Italy, 5/30, 2012
10. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Fabrication of  $\alpha$ -Alumina Membrane with Controlled Pore Diameter by Anodization  
The 10th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-10th), Abstracts No.B5  
Beijing, China, 11/18, 2011
11. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Preparation of Crystalline Anodic Porous Alumina Membrane with Controlled Pore Diameter  
9th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-9th), Abstracts p.32  
Tokyo, Japan, 11/5, 2010
12. T. Masuda, H. Asoh and S. Ono  
Preparation of Thick Anodic Porous Alumina Membrane with Controlled Pore Diameter  
The 2nd Japan-Korea Joint Symposium for ARS & Capacitor, Abstracts p.73  
Gyeongju, Korea, 6/28, 2010

<国内会議>

1. 重原嘉人, 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
アノード酸化ポーラスアルミナの結晶化過程における組成と構造の変化  
表面技術協会第131回講演大会, 講演要旨集 p.253  
関東学院大学, 神奈川, 2015/3/4
2. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの結晶化と昇温脱離法によるガス放出特性  
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会第31回ARS足柄コンファレンス, 予稿集 p.88  
いこいの村あしがら, 神奈川, 2014/11/20



3. 阿相英孝, 増田達也, 池田貴勇, 春名匠, 小野幸子  
熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナの脱水と結晶化過程  
軽金属学会第127回秋期大会, 概要集 p.111-112  
東京工業大学, 東京, 2014/11/16
4. 小野幸子, 増田達也, 阿相英孝  
アルミニウムのアノード酸化により作製した $\alpha$ -アルミナメンブレン  
軽金属学会第127回秋期大会, 概要集 p.111-112  
東京工業大学, 東京, 2014/11/16
5. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
アノード酸化により作製したポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程  
軽金属学会関東支部第4回若手研究者ポスター発表会, 概要集 p.5  
早稲田大学, 東京, 2014/8/21
6. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
定電圧または定電流アノード酸化により混合電解液中で作製したポーラスアルミナ皮膜の構造と特性  
電気化学会第81回大会, 講演要旨集 p.137  
関西大学, 大阪, 2014/3/31
7. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の構造に対する電解液混合の影響  
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会第30回弘前コンファレンス, 予稿集 p.102  
弘前パークホテル, 青森, 2013/11/7
8. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程とその評価  
日本化学会秋季事業第3回CSJ化学フェスタ2013, 講演予稿集 p.554  
タワーホール船堀, 東京, 2013/10/23
9. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
混酸電解液で生成する皮膜の構造と特性  
表面技術協会第128回講演大会, 講演要旨集 p.165  
福岡工業大学, 福岡, 2013/9/24
10. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子  
アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの加熱結晶化過程における構造変化  
表面技術協会第127回講演大会, 講演要旨集 p.183  
日本工業大学, 埼玉, 2013/3/18
11. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
アノード酸化で作製したポーラスアルミナメンブレンの構造と特性  
コロージョン・ドリーム2012 - 若手研究者セミナー, 概要集目次 No.6  
東京工業大学, 東京, 2012/12/7
12. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子  
アノード酸化と熱処理により構造制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの特性  
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会第29回伊豆長岡コンファレンス, 予稿集 p.75  
公共の宿おおとり荘, 静岡, 2012/11/1
13. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の構造に対する電解液種および電解液温度の影響  
表面技術協会第126回講演大会, 講演要旨集 p.58  
室蘭工業大学, 北海道, 2012/9/27

14. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 小野幸子  
ナノポーラス構造を持つアノード酸化 $\alpha$ -アルミナメンブレンの特性評価  
電気化学会 第79回大会, 講演要旨集 p.468  
アクトシティ浜松, 静岡, 2012/3/29
15. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
孔径制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製  
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会第28回神戸コンファレンス, 予稿集 p.99-100  
ホテル北野プラザ六甲荘, 兵庫, 2011/11/10-11
16. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 新藤尊彦, 窪谷悟, 小野幸子  
孔径制御したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の剥離条件の最適化  
電気化学秋季大会, 講演要旨集 p.227  
朱鷺メッセ, 新潟, 2011/9/10
17. 増田達也, 阿相英孝, 原口智, 新藤尊彦, 窪谷悟, 小野幸子  
アノード酸化により孔周期を制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製  
軽金属学会第120回春期大会, 講演概要 p.421-422  
名古屋大学, 愛知, 2011/5/21
18. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
 $\alpha$ -アルミナメンブレン作製のためのアノード酸化皮膜のスルーホール処理  
電気化学会 第78回大会, 講演要旨集 p.215  
横浜国立大学, 神奈川, 2011/3/29
19. 阿相英孝, 増田達也, 小野幸子  
ナノポーラス構造を持つ $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製  
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第27回鎌倉コンファレンス, 予稿集 p.71-72  
KKR江ノ島ニュー向洋, 神奈川, 2010/11/18-19
20. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
アノード酸化で作製したナノポーラス構造を持つ $\alpha$ -アルミナメンブレン  
軽金属学会第119回秋期大会, 講演概要 p.179-180  
長岡技術科学大学, 新潟, 2010/11/14
21. 増田達也, 阿相英孝, 小野幸子  
結晶性アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製  
軽金属学会関東支部第2回若手研究者ポスター発表会, 概要集 p.14  
工学院大学, 東京, 2010/8/9
22. 増田達也, 中村昌弘, 阿相英孝, 小野幸子  
加熱変形を抑制したアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製  
軽金属学会第118回春期大会, 講演概要 p.89-90  
関西大学, 大阪, 2010/5/22

#### IV. 学会 (委員会関係も含む) および社会における活動状況等

<所属学会>

1. 2009年12月 一般社団法人軽金属学会 学生会員 (現在に至る)
2. 2011年1月 公益社団法人電気化学会 学生会員 (現在に至る)
3. 2012年6月 一般社団法人表面技術協会 学生会員 (現在に至る)

#### IV. その他の業績

##### <助成金および補助金>

1. 公益社団法人電気化学会 後期（第35回）若手研究者の国際交流助成  
採択日：2012/7/9
2. 一般社団法人日本アルミニウム協会 平成25年度アルミニウム研究助成金  
採択期間：2013/4/1-2015/3/31
3. 公益財団法人軽金属奨学会 海外交流補助金  
採択日：2013/8/21

##### <受賞>

1. 工学院大学大学院優秀論文発表賞；  
「増田達也，阿相英孝，原口智，小野幸子，アノード酸化と熱処理により作製したナノポーラス $\alpha$ -アルミナメンブレン*Electrochemistry*, **82** (6), 448-455, (2014).」  
2015/3/31
2. 工学院大学大学表彰（創立127周年記念表彰）；  
「軽金属学会関東支部第4回若手研究者ポスター発表会 関東支部賞」  
2014/10/31
3. 軽金属学会関東支部第4回若手研究者ポスター発表会；  
関東支部賞  
2014/8/21
4. 工学院大学大学表彰（創立125周年記念表彰）；  
「軽金属学会 平成23年度軽金属希望の星賞」  
2012/10/31
5. 一般社団法人軽金属学会；  
平成23年度軽金属希望の星賞  
2012/1/30
6. The 10th International Symposium on Advanced Technology；  
Poster presentation prize  
2011/11/18
7. 工学院大学大学表彰（創立124周年記念表彰）；  
「軽金属学会第120回春期大会；優秀ポスター発表賞」  
2011/10/31
8. 軽金属学会第120回春期大会；  
優秀ポスター発表賞  
2011/5/21
9. 工学院大学大学表彰（創立123周年記念表彰）；  
「The 2nd Japan-Korea Joint Symposium for ARS & Capacitor；Best Poster Award」  
2010/10/31
10. The 2nd Japan-Korea Joint Symposium for ARS & Capacitor；Best Poster Award  
2010/6/28

## 謝 辞

本研究は、博士学位論文として工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻無機表面化学研究室において修士課程（2010年4月）から博士後期課程（2015年3月）までの成果をまとめたものである。

本研究を遂行するにあたり、ご指導ご鞭撻いただきました、指導教員である工学院大学工学部応用化学科 小野幸子教授には心から感謝の意を表します。小野教授には、大学院における研究において、研究者としての心構えや姿勢に対する教え、研究に対する厳しさと喜び以外に社会人としての基礎的な教養や常識を教えていただきました。また、日々の研究生活や学会参加において、多大なるご指導とご助言を賜りました工学院大学工学部応用化学科 阿相英孝准教授に深く感謝申し上げます。本論文の作成に関して論文審査員の副査として有益なご指導と審査を頂いた工学院大学工学部環境エネルギー化学科の大倉利典教授、木村雄二教授、工学院大学基礎・教養教育部門 佐藤光史教授に深く感謝申し上げます。

メンブレンの細孔分布測定および透過特性試験にご協力頂いた株式会社東芝 原口智博士、TDS 分析を行って頂いた関西大学 春名匠教授、XRD 測定を行うにあたりご指導賜りました工学院大学基礎教養教育部門 望月千尋特任助教、本学の総合研究所のプロジェクト（ECEC, FMS）に設置された分析機器についてご指導いただいた方々に加え、共に切磋琢磨した無機表面化学研究室の学生の皆様に感謝いたします。また、表面技術協会や電気化学会、軽金属学会での発表において活発な質疑応答と有益な助言、さらには個別にディスカッションを頂いた諸先生と企業の関係者、他大学の同期の学生に感謝します。

最後に、5年間の大学院生活を送るにあたり、経済的および精神的に支え、協力頂いた家族に感謝いたします。

2015年3月 増田 達也