

塩基性電解質を用いたアノード酸化 によるアルマイトのナノ構造制御

北海道大学 (D3) 岩井愛, 菊地竜也

2023年5月13日(土) 軽金属学会第144回春期大会

アルミニウム(AI)のアノード酸化

AIを電解質水溶液に浸漬してアノード酸化を行うと、AI表面に酸化皮膜が生成する。





アルマイトのナノ構造



アルマイトの成長挙動

AIを<mark>定電流</mark>アノード酸化すると、細孔が<mark>不規則</mark>に 配列したアルマイトが生成する。



アルマイトのナノ形状に影響を及ぼす因子 電解質化学種 水溶液の濃度 水溶液の温度 電流密度



小さな構造: 定量的な評価に限界



大きなセルサイズ

→ アルマイトのナノ構造に及ぼすアノード酸化条件の影響を 定量的に評価

新規な高規則ポーラスアルミナの作製

AI を定電圧アノード酸化すると、細孔が規則配列したアルマイトが 生成する。 → 各種ナノテクノロジーに幅広く応用



高い耐食性をもつアルマイトの作製

AI 素地は底部のバリヤー層によって外界と隔てられる バリヤー層の制御 → 耐食性の観点から重要



電解質により、バリヤー層の厚さ・アニオンを含む領域が変化→

化学的安定性が変化

新規な電解質を用いたアノード酸化により、

・厚いバリヤー層 → 高い耐食性をもつアルマイト



新規な電解質化学種



▶ 塩基性電解質を用いた高規則アルマイトの形成や、 従来とは異なるナノ構造をもつアルマイトの作製



高耐食性アルマイトや高速アルマイト形成法の 開発など、革新的なアノード酸化プロセスの開発



AIのアノード酸化において、塩基性水溶液は酸化物の溶解性が高いことから、 ほとんど用いられてこなかった。

→ 新規な塩基性水溶液を用いてAIのアノード酸化を行うことにより、 これまでにないナノ構造をもつ酸化皮膜を作製できる可能性がある。











試料

0.3 M メタホウ酸ナトリウム(278 K), pH = 11.9 *U*_a = 0.1-200 V, *t*_a = up to 1 h 比較:0.3 M 硫酸(278 K) *U*_a = 0.1 V, *t*_a = 1 h



0.20 M クロム酸 / 0.51 M リン酸 *T*_d = 353 K



電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM) 収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM) 原子間力顕微鏡(AFM) Pore-filling 法によるポロシティ測定 メタホウ酸ナトリウムアノード酸化における電流-時間曲線10

0.3 M, $T_a = 278$ K (pH = 11.9)









酸化皮膜成長界面のナノ構造のSEM像およびAFM像 12





新規なアルマイト → 小さな細孔を持つナノ構造体・超平滑アルミニウム表面

低い電圧における電流-時間曲線

●0.3 M メタほう酸ナトリウム(278 K) ●0.3 M 硫酸(*T_a* = 278 K) 20 5 0.1 V 0.1V-2V 0.5 V 3V 0.5V-Current density, *i*_a / Am⁻² Current density, *i*_a / Am⁻² 4 1 V 5V 1\/ 2 V 3 V 3 5 V 2 0 0 30 60 60 30 0 0 Anodizing time, t_a / min Anodizing time, t_a / min

→ メタほう酸ナトリウムを用いたアノード酸化では、 電圧を低下させても比較的大きな電流密度を保つ。

● 0.3 M メタホウ酸ナトリウム(*T_a* = 278 K)



15

アルマイトのポロシティ(多孔度)

Pore-filling 条件:ボレート溶液(293 K), *i* = 0.5 mAcm⁻²



20 nm

 $0.1 \text{ V}: \rho = 0.93$

GDOES による深さ方向分析



電解質に由来する不純物を 含まない、純アルミナ クロム酸皮膜に代わる 高耐食性皮膜として期待



- ・メタホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化において、50 V 以下の低い電圧のアノード酸化によって生成するポーラスアルミナは、半球状のバリヤー層をもつ。一方、100 V 以上の高い電圧のアノード酸化を行うと、厚く平滑なバリヤー層をもつポーラスアルミナが生成する。
- アノード酸化電圧の減少とともにポロシティは 増大し、0.1 V において 0.93 と極めて大きな値 をもつ。

原著論文

Fabrication of unique porous alumina films with extremely high porosity and an ultra-flat barrier layer by anodizing aluminum in sodium, **M. Iwai**, T. Kikuchi, *Electrochimica Acta*, **399**, 139440 (2021)

2. 塩基性四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化 19 による高規則アルマイトの作製

アルミニウムのアノード酸化により生成するアルマイトは、電解質化学種の種類 によってナノ構造のサイズが決定される。



I. Masuda, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127(1997)

目的

. Masuda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340(1998) A. Takenaga et al., *Electrochim. Acta.*, **211**, 515-523(2016)

選択できる電解質が限られている - サイズを自由に制御することは困難

新しい電解質の探索によって、ナノ構造のサイズ選択性を拡張

AI を塩基性四ホウ酸ナトリウム(Na₂B₄O₇)水溶液に浸漬して 定電圧アノード酸化を行うことにより、幅広い細孔間距離およ びセルサイズをもつ高規則アルマイトの作製を試みるとともに、 生成するアルマイトのナノ構造に及ぼすアノード酸化条件の影 響を明らかにすることを試みた。







四ホウ酸ナトリウムを用いたAI のアノード酸化

335 K(62°C)



21

セル配列に及ぼすアノード酸化時間の影響 4 5 6 7 22

■ 0.5 M 四ホウ酸ナトリウム, *T*_a = 355 K, *U*_a = 140 V, *t*_a = 10-360 min



細孔間距離と規則化電圧の関係



これまでの電解質とは異なる直線関係、従来作製困難な電圧・セルサイズ領域

複雑な三次元立体形状をもつAI へのアノード酸化

フラワー状の複雑な三次元立体形状を持つアルミニウム試料を用いて、 種々の電解質における自己規則化条件のアノード酸化を行った。



酸化物を溶解すると、成長界面に形成された 高規則ディンプル構造に由来する構造色が発現。 24

ナノスケールの微小な凹凸構造をもつ細孔

アプログロン たいでは、「「「「「」」」」では、「「」」では、「「」」では、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、	の で で で で で の い な い ち れ た た つ 酸 ナ ト リ の で の 酸 ナ ト リ し い の で の で り の で り の し い の で り の で り の し の う の り の し う の う の う の う の う の う の う の う の う の	ウム 細孔内壁に 数十 nm 周期の 微小構造
ロホウ酸ナトリウムのアルマイトにNi めっきを行った後、 アルマイトを溶解することにより、特徴的なナノ構造の 「型」としての利用を試みた。		
AAO template	Ni nanorods 100 nm	型の溶解 ■ いな凹凸構造が転写される により、大きな表面積を Ni ロッドを作製できた。

2



- ・四ホウ酸ナトリウムを用いた定電圧アノード酸化において、アノード酸化電圧 90-190 V の幅広い電圧領域でポーラスアルミナは自己規則化する。
- 生成するポーラスアルミナのセルサイズは、アノード酸化電圧に比例定数 k = 3.0 を乗じた比例関係があり、酸性電解質とは異なる関係をもつ。
- 複雑な三次元立体形状をもつ試料に対しても、焼け を生じることなく均一にポーラスアルミナを形成で きる。



Self-ordered nanospike porous alumina fabricated under a new regime by an anodizing process in alkaline media, <u>**M. Iwai**</u>, T. Kikuchi, R. O. Suzuki, *Scientific Reports*, **11**, 7240 (2021)

3. 塩基性電解質を用いた高耐食性ポーラスアルミナの作製 27





電解研磨を行った 5N-AI 板



試料

0.3 M 硫酸 (*T*_a = 293 K), シュウ酸 (293 K), リン酸 (293 K), エチドロン酸 (313 K), クロム酸 (313 K), 四ホウ酸ナトリウム (333 K), *i*_a = 40 Am⁻², *t*_a = 1 h



0.52 M リン酸 (*T*_i = 333 K), pH = 1.3 2.5 M 水酸化ナトリウム (293 K), pH = 13.8 *t*_i = up to 50 min





<u>交流インピーダンス測定</u>

0.5 M ホウ酸/0.05 M 四ホウ酸ナトリウム (293 K) 交流電圧:10 mV, 周波数領域:10⁻²-10⁶ Hz

<u>表面・断面観察</u> FE-SEM、STEM-EDS

種々の電解質水溶液を用いて作製したポーラスアルミナ29





試料を酸性リン酸水溶液に浸漬した際の溶解挙動

■ アルマイト形成試料 ⇒ 0.52 M リン酸水溶液(333 K)、pH = 1.3





種々のアルマイトの耐酸性および耐塩基性





- 硫酸、シュウ酸、リン酸およびエチドロン酸水溶液を 用いて作製したポーラスアルミナのバリヤー層が 完全に溶解するまでに要する時間は、アノード酸化 電圧と直線的な関係をもつ。
- クロム酸および四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて 作製したポーラスアルミナは、上述の直線関係を 外れ、バリヤー層の溶解に長時間を要する。
- ・四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて作製したポーラ スアルミナは、厚いバリヤー層をもち、純アルミナ からなるため、高い耐食性を示す。

原著論文

Chemical stability of porous anodic aluminum oxide in both acidic and alkaline solutions,

M. Iwai, T. Kikuchi, *Thin Solid Films*, **771**, 139784 (2023)



塩基性電解質を用いた高規則アルマイトの形成や、 従来とは異なるナノ構造をもつアルマイトの作製

- 高ポロシティアルマイトや、厚く平滑なバリヤー層 をもつアルマイトなど、従来とは異なるナノ構造を もつアルマイトを作製できる。
- これまで作製が困難であった、幅広いセルサイズ をもつ高規則アルマイトを作製できる。
- 高耐食性アルマイトをはじめとする、 革新的なアノード酸化プロセスの開発
- 四ホウ酸ナトリウムを用いて作製したアルマイトは、酸性・塩基性環境で従来の 2倍以上高い耐食性をもつ。





本研究は公益財団法人軽金属奨学会 特別奨学生研究費補助の助成により行われました。ここに深い感謝の意を表します。

修士課程2年から、博士後期課程3年まで、4年間のご支援、 ご指導をありがとうございました。