

R1550

アノード酸化ナノポーラス非晶質アルミナの局所構造解析

Local structure analysis of nanoporous anodic amorphous alumina by soft X-ray absorption spectroscopy

橋本 英樹, 阿相 英孝
Hideki Hashimoto, Hidetaka Asoh工学院大学先進工学部応用化学科
Department of Applied Chemistry, School of Advanced Engineering, Kogakuin University

アノード酸化はアルミニウム (Al) の優れた表面処理技術として古くから工業的に利用されているが、アノード酸化で形成される非晶質アルミナの原子レベルでの非晶質構造は未だに明らかにされていない。本研究ではアノード酸化非晶質アルミナの局所構造を解明するために、種々の電解液で作製した試料の Al, S, P 周りの局所構造の解析に軟 X 線 XAFS を用いた。解析の結果、Al 周りの局所構造は全ての電解液でほぼ同じであった。また、リン酸電解液で作製した試料に含まれる P の局所構造は一般的なリン酸アルミニウムの P 周りの構造とほぼ同じで、硫酸中で作製した試料に含まれる S の局所構造も一般的な硫酸アルミニウムの S 周りの構造とほぼ同じであった。

Although anodization has been used for superior surface treatment of aluminum in aluminum industry for a long time, the amorphous structure of anodic alumina has not been sufficiently understood. By using soft X-ray absorption spectroscopy, we analyzed local structure around Al, S, and P for anodic amorphous alumina prepared by using various electrolytes. The local structures around Al are nearly the same in all the prepared samples. The local structure around P for the sample prepared in phosphoric acid is nearly the same as that for conventional aluminum phosphate. The local structure around S for the sample prepared in sulfuric acid is also nearly the same as that for conventional aluminum sulfate.

Keywords: Anodization, Amorphous alumina, X-ray absorption spectroscopy

背景と研究目的: アルミニウム (Al) をアノード酸化することで得られるアノード酸化非晶質アルミナは、ナノメートルオーダーの孔が最密充填に配列したポーラス材料であり、最適な電解条件下においては孔の配列が高い規則性を示すことから、近年、テンプレート、マスクをはじめとした、ナノ空間での反応を制御するホスト構造としての研究が盛んに行われている[1]。アノード酸化非晶質アルミナの孔構造や皮膜厚さは、電圧、電流、電解時間等の電解条件によって幅広い範囲で制御することができる。また、生成した皮膜には電解液に含まれるアニオン成分が取り込まれることが特徴的で、例えば、硫酸、シュウ酸、リン酸電解液中でアノード酸化を行うと、皮膜中にそれぞれ硫酸イオン、シュウ酸イオン、リン酸イオンが数%取り込まれる。アノード酸化非晶質アルミナの孔構造を利用した研究の多さに反し、非晶質構造の根本的な解明に関する研究は少なく、アノード酸化非晶質アルミナの原子レベルでの構造は未だに明らか

になっていない。本研究では、種々の電解液中で作製した非晶質アルミナの Al 周りの局所構造、リン酸電解液および硫酸電解液中で作製した非晶質アルミナの P および S 周りの局所構造を軟 X 線 XAFS 測定によって解析し、その局所構造を解明することを目指した。

実験: 純度99.99%のAl板に対し 1.5 mol dm^{-3} 硫酸中、 100 A m^{-2} で定電流アノード酸化を、 0.3 mol dm^{-3} 硫酸、 0.3 mol dm^{-3} シュウ酸、 0.3 mol dm^{-3} クロム酸、 0.2 mol dm^{-3} リン酸電解液中、それぞれ20, 40, 80, 120 Vで定電流アノード酸化を行った。浴温をそれぞれ20, 20, 30, 40, 10 °Cに保持し、皮膜の厚さは約 $50 \mu\text{m}$ に調整した。皮膜をAl素地から剥離後、乳鉢で粉碎し粉末試料を得た。試料に含まれる吸着水を除去するために、それぞれの試料を空气中 300°C で4時間加熱した。

加熱後の試料をカーボンテープ上に均一に塗布し、立命館大学SRセンター BL-13にてXAFS測定をおこなった。Al K吸収端の測定では分光結晶にKTP(011)を、PおよびS K吸収

端の測定では分光結晶にInSb(111)を用いた。測定は真空中 (1×10^{-8} Torr) で行い、測定モードは全電子収量法と蛍光X線収量法で、データの解析には蛍光X線収量法のデータを用いた。

結果および考察： Fig. 1 に Al K 吸収端 XANES スペクトルを示す。図中右端に使用した電解液種を示した。クロム酸で作製した試料はアニオンフリーの高純度非晶質アルミナで、リン酸、シュウ酸、硫酸で作製した試料にはそれぞれリン酸イオン、シュウ酸イオン、硫酸イオンが含まれている。Al K 吸収端のスペクトル形状はどの試料においてもほぼ同じであることから、電解液種の違いによる Al 周りの局所構造の違いを XAFS で捉えるのは難しいことがわかった。吸収端以降の EXAFS 領域を解析し EXAFS 振動を抽出した後、フーリエ変換することで動径構造関数を得た。動径構造関数の第一ピークは Al-O の相関に由来し、Al-O 結合距離は比較として測定した γ - Al_2O_3 と AlPO_4 の間であった。 γ - Al_2O_3 と AlPO_4 の Al 周りの O の平均配位数はそれぞれ 5.3 と 4 であることから、アノード酸化非晶質アルミナの Al 周りの O の平均配位数はこれらの間の値をとると考えられる。

Fig. 2 にリン酸中で作製した非晶質アルミナ (リン酸皮膜) の P K 吸収端 XANES スペクトルを示す。比較として AlPO_4 のスペクトルも示した。リン酸皮膜のホワイトラインは AlPO_4 よりも僅かに低エネルギー側に現れたが全体のスペクトル形状と EXAFS 解析の結果は両者ではほぼ一致したことから、リン酸皮膜に含まれるリンは PO_4^{3-} の状態で存在することがわかった。

Fig. 3 に 0.3 mol dm^{-3} および 1.5 mol dm^{-3} の硫酸中で作製した非晶質アルミナ (硫酸皮膜) の S K 吸収端 XANES スペクトルを示す。比較として硫酸アルミニウムのスペクトルも示す。アニオン混入量を変化させてもスペクトル形状にほぼ変化は見られなかった。また硫酸皮膜のスペクトルと硫酸アルミニウムのスペクトルはほぼ一致したことから、硫酸皮膜に含まれる硫黄は SO_4^{2-} の状態で存在することがわかった。

今回の測定では試料のチャージアップが原因で全電子収量法において精度の高い測定データを得ることができなかった。今後チャージアップ対策を行うことで高波数の EXAFS 振動まで利用できる質の高いデータの取得を目指す。

文 献

[1] W. Lee and S. J. Park, Chem Rev. 114 (2014) 7487

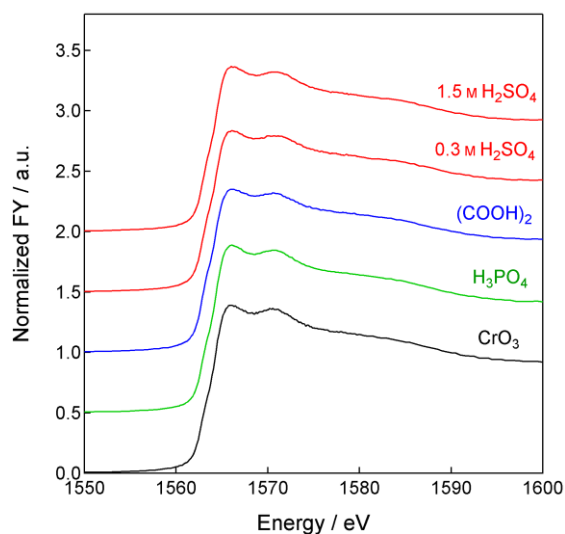


Fig. 1. Observed Al K-edge XANES spectra

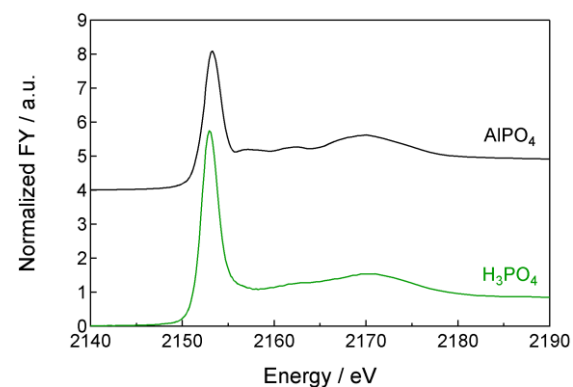


Fig. 2. Observed P K-edge XANES Spectra

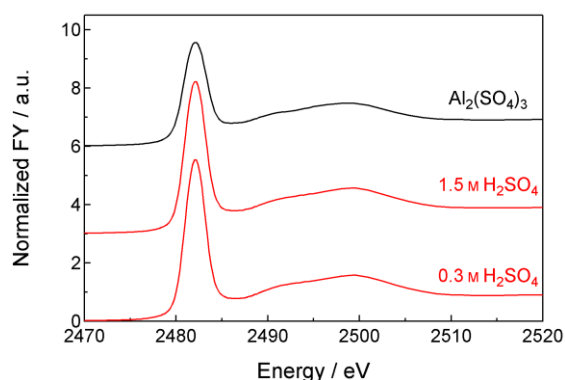


Fig. 3. Observed S K-edge XANES Spectra