

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04160

研究課題名(和文) 自発的秩序に基づく酸化ナノチューブへの周期構造形成とエネルギーデバイスへの展開

研究課題名(英文) Electrochemical formation of periodic nanostructures on oxide nanotubes based on self-organization and their applications to energy devices

研究代表者

土谷 博昭 (Tsuchiya, Hiroaki)

大阪大学・工学研究科 准教授

研究者番号：50432513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本申請課題ではチタンと貴金属からなる合金のフッ化物含有溶液中での陽極酸化挙動と酸化被膜形態を調査した。特にナノチューブ状酸化被膜の形成とその表面への貴金属の担持に注目して研究を行った。アーク溶解法もしくはスパッタリングにより作製したチタン・白金合金ではナノチューブ状被膜が形成したが、白金濃度が増加するとともに乱れた構造となることが分かった。またアーク溶解により作製した合金では被膜に白金の担持も見られたが、担持は規則配列ではなかった。また化合物が機能性材料として期待されるタンタルの陽極酸化についても検討を行い、ナノチューブ状の厚膜酸化被膜を形成することができたが被膜にはクラックが多数見られた。

研究成果の概要(英文)：In the present work we examined the anodization behavior of Ti alloys containing a noble metal in fluoride containing electrolytes and the morphology of resulting oxide layers, especially focused on the formation of nanotubular oxide layers and the deposition of noble metals on their surfaces. Nanotubular oxide layers were formed on Ti-Pt alloys fabricated by an electric arc melting as well as by a magnetron sputtering, but the nanotubular structure became disordered with increasing the concentration of Pt in the alloys. Though the deposition of Pt on the surface of nanotubular oxide layers was achieved on Ti-Pt alloys fabricated by the arc melting, the deposition was not well-controlled. Furthermore, the anodization of Ta was examined in the present work as some compounds of Ta have attracted attention as functional materials. Thick nanotubular oxide layers were successfully produced, but the homogeneity of the layers was extremely low because of many cracks formed in the layers.

研究分野：材料電気化学

キーワード：陽極酸化 ナノチューブ フッ化物 貴金属 チタン タンタル

1. 研究開始当初の背景

酸性およびアルカリ性電解液中でアルミニウムを陽極酸化することにより、ナノメートルオーダーの径を有する細孔が規則配列した酸化物層、いわゆるポラスアルミナが形成することは古くから知られている。研究代表者らは、陽極酸化に用いる電解液にごく微量のフッ化物を添加すると、チタン、ジルコニウムやタンゲステン等の様々なバルブ金属表面に、ナノポラス形状もしくはナノチューブ形状の酸化物層が形成することを近年、報告してきた。バルブ金属の酸化物が様々な分野で期待される機能性材料であることから、国内外で研究が活発化し、ナノポラス・ナノチューブ酸化物の形成やその応用に関する研究が多数、行われてきた。その一環として、バルブ金属を主として構成される合金に対しても、フッ化物含有電解液中での陽極酸化が適用されている。研究代表者らは、バルブ金属酸化物の機能性の向上のため、陽極酸化によるナノポラス・ナノチューブ状多孔質酸化物層の形成と多孔質酸化物層へ金属イオンのドーピングや金属酸化物の担持を同時に達成することを目的とした合金設計指針の構築のため、様々なチタン合金を作製し、その陽極酸化挙動の把握と多孔質酸化物層の形態について検討を行ってきた。そのなかで、フッ化物含有電解液中での反応性がチタンとは異なるニッケルを含むチタン・ニッケル合金では、ナノチューブ層下部に形態の異なる酸化物層を形成することを見出し、これは陽極酸化初期にチタンの優先酸化が起こりナノチューブ状酸化物層を形成することによって生じる基板/酸化物層界面に生じるニッケル濃縮層の形成に起因することを明らかにした。このことから、チタンとは反応性の異なる元素とからなる合金の陽極酸化挙動と形成する酸化物層の形態制御に関する研究を開始した。

2. 研究の目的

上述の背景から、本研究課題ではニッケルとは異なり基本的には酸化されない貴金属元素とバルブ金属からなる合金の陽極酸化挙動と形成する酸化被膜の形態制御、特に貴金属元素の担持規則化について検討を行った。

3. 研究の方法

本研究課題では、アーク溶解もしくはマグネトロンスパッタリングにより作製したチタン・白金合金を用いた。またチタンとともに、近年、その化合物が注目されているタンタルの陽極酸化挙動と形成する酸化物層の評価も行った。

作製したチタン・白金合金の組成を EPMA および EDX にて評価し、相同定には XRD を用いた。

陽極酸化は白金板を対極とした 2 電極セル内で行い、電解液にはフッ化物および水を添

加した有機溶媒を用いた。有機溶媒には主にエチレングリコールもしくはグリセリンを使用した。試料を 2 電極セルに設置し、電解液を入れ、試料に印加する電圧を 0 V から陽極酸化電圧まで 1 V/s の掃引速度で増加させ、その電圧で所定の時間保持した。陽極酸化後、試料を蒸留水またはエタノールで洗浄した。洗浄・乾燥後、形成した陽極酸化被膜の形態を FE-SEM により評価した。陽極酸化被膜の断面および底面像は、形成した陽極酸化被膜を基板から剥離させて行った観察より得た。

4. 研究成果

タンタルの陽極酸化実験の結果の一つとして、0.5M 硫酸アンモニウムと様々な濃度のフッ化アンモニウムを添加したエチレングリコール中でタンタル板を陽極酸化した結果を図 1 および図 2 に示す。図 1 に示した陽極酸化電流挙動を見ると、電流は電圧増加時には 50 V に達するまで電圧とともに増大し、50 V で保持に切り替わると、フッ化アンモニ

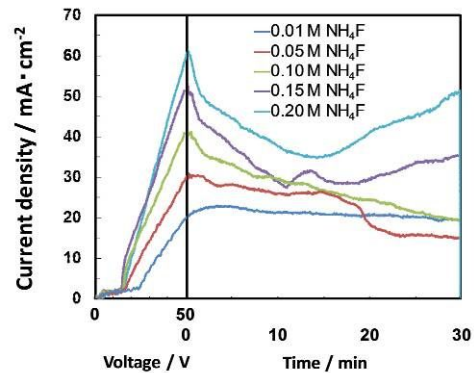


図 1 0.5M 硫酸アンモニウム及び様々な濃度のフッ化アンモニウムを含むエチレングリコール中のタンタルの陽極酸化挙動。

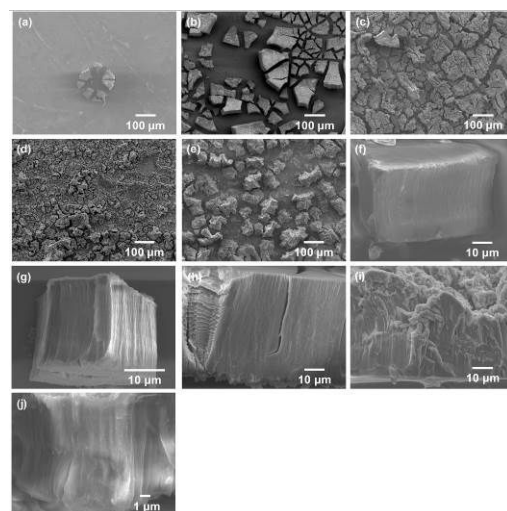


図 2 図 1 の陽極酸化により形成した酸化被膜の表面及び断面 SEM 像; NH₄F 濃度 (a,f) 0.01M, (b,g) 0.05M, (c,h) 0.1 M, (d,i) 0.15M, (e, j) 0.2M.

ウムが 0.1 M までは保持時間の経過とともに減衰したが、0.15 M 以上では 10 分経過以降で再び増大した。図 2f~j に示した、この陽極酸化によりタンタル板表面に形成した酸化被膜の断面 SEM 像を見ると、チタン板のフッ化物含有エチレングリコール中での陽極酸化において見られるナノチューブ状酸化被膜が添加したフッ化アンモニウム濃度によらず確認できる。しなしながら、ナノチューブ状酸化被膜にはクラックが形成しており、全面にナノチューブ状酸化被膜が形成したのではないことが分かる(図 2a~e)。これまでにタンタル板の陽極酸化において報告されているポラス酸化被膜よりも厚い被膜を形成することに成功したが、被膜の密着性に課題が残った。

本研究課題で取り組んだ Ti-Pt 合金の結果を以下に示す。アーク溶解により溶製した Ti-Pt 合金の反射電子像を図 3 に示す。図から明らかなように、溶製ままでは明瞭なコントラストが確認でき、均一な合金が形成していないことが示唆されたため、熱処理を行った。しかしながら、図 3 (b) から分かるように、コントラストはより明瞭になり 2 相になっていることが分かる。図 4 に溶製まま合金のフッ化物および水を添加したエチレング

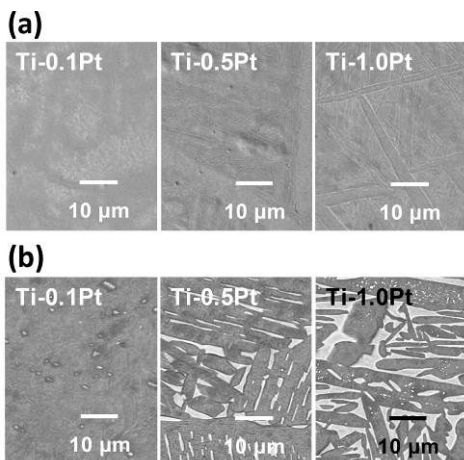


図 3 アーク溶解により溶製した Ti-Pt 合金の反射電子像; (a)溶製まま, (b)熱処理後.

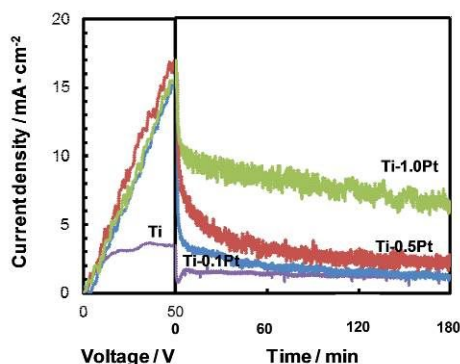


図 4 フッ化アンモニウム及び水を含むエチレングリコール中でのチタン及びチタン・白金合金の陽極酸化挙動.

リコール中での陽極酸化挙動を示す。比較として、同条件で純チタン板を陽極酸化して得られた結果も併せて示している。図から、陽極酸化電流は電圧掃引時に電圧とともに増加し、50 V で保持に切り替わると時間の経過とともに減衰した。また試料中の白金濃度が高いほど大きな陽極酸化電流が生じた。陽極酸化により形成した酸化被膜の SEM 像を図 5 に示す。反射電子像において、コントラストが明瞭に見られなかった 0.1at.%Pt 合金では、残存水酸化物が表面に見られるが、それ以外は純チタン板上に形成したナノチューブ状酸化被膜と同様の形態の酸化被膜が形成していることが分かる。一方、0.5at.%Pt および 1.0at.%Pt 合金では反射電子像で見られた組織を反映した表面となっており、均一な酸化被膜の形成には至っていないことが確認できる。また図 5(b) に示した断面像では、合金中の白金濃度が増加するとともに、ナノチューブ構造が崩壊していることが分かる。また規則配列していなかったが、ナノチューブ壁に白金ナノ粒子の担持も確認できた。図 5(b) の挿入像に示した、酸化被膜全体の断面像から、酸化被膜の厚さは白金濃度が増加するに従い減少したことが分かる。しかしながら、図 4 に示したように、陽極酸化電流は白金濃度が高いほど大きいことから、白金を添加することにより電流効率が大きく低下したことが示唆された。以上の結果より、アーク溶解では、均一な合金を作製できる白金濃度が低く、白金担持を幅広い組成で検討でき

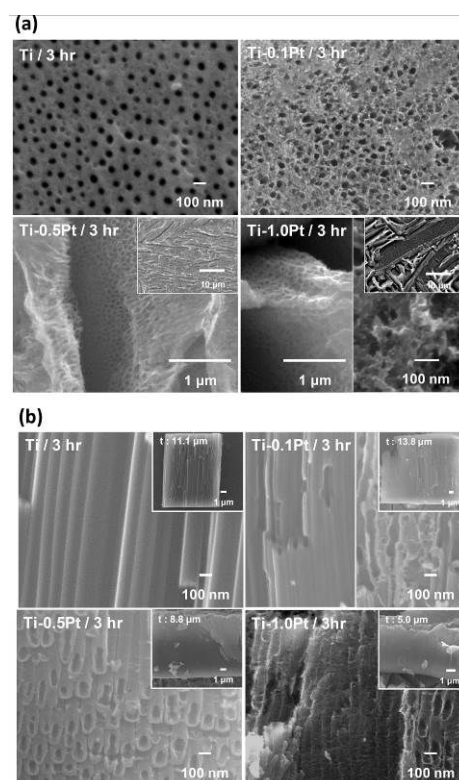


図 5 アーク溶解により溶製した Ti-Pt 合金の陽極酸化により形成した酸化被膜の(a)表面および(b)断面 SEM 像.

ないことが明らかとなった。

そこで、スパッタリングによりチタン・白金合金を作製することを行った。図6にスパッタリングにより形成した純チタン薄膜の表面および断面 SEM 像を示す。表面像から、純チタン薄膜表面は角ばった構造であることが分かる。また、断面像から分かるように、薄膜は粒状もしくは柱状の構造であった。さらに XRD 測定では、得られたピークは全て α -チタンもしくは蒸着基板に用いたシリコン

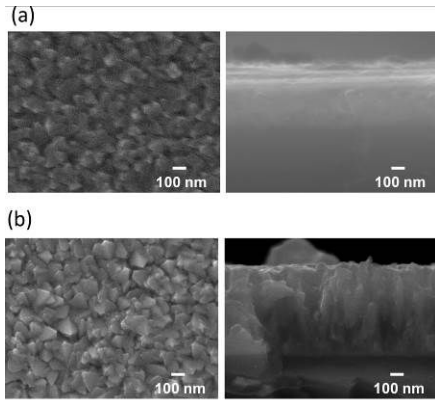


図6 スパッタリングにより作製したチタン薄膜の表面及び断面 SEM 像;(a)プレスパッタリング無、(b)プレスパッタリング有。

に帰属するピークのみであった。

スパッタリングにより作製した純チタン薄膜をフッ化アンモニウムと水を含むエチレングリコール溶液中で陽極酸化を行った。陽極酸化により形成した酸化被膜の表面および断面 SEM 像を図7(a)に示す。表面像から、陽極酸化前に見られた角ばった形態は維持していたが、径が数十ナノメートルの細孔の形成が確認できた。しかしながら、断面像では、図5(a)、(b)に示した純チタン板上に形成したナノチューブ状構造とは異なり、細孔がランダムに成長していることが分かる。すなわち、マグネトロンスパッタリングにより作製したチタン薄膜は純チタン板とは基

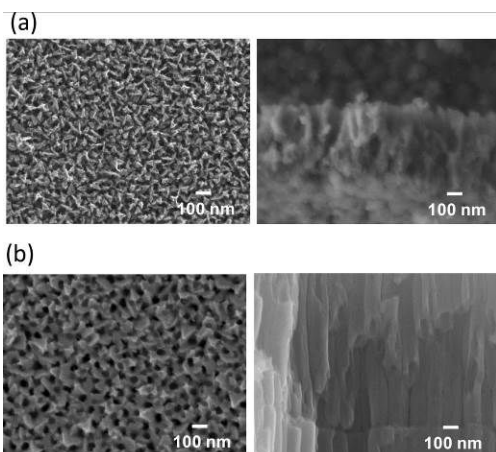


図7 スパッタリングにより作製したチタン薄膜の陽極酸化により形成した酸化被膜の表面及び断面 SEM 像;(a)プレスパッタリング無、(b)プレスパッタリング有。

板性状が異なることに起因して、反応性が異なることが示唆された。研究代表者らがこれまでに行った、繰り返し重ね圧延(ARB)により結晶粒を微細化した純チタン板の陽極酸化挙動と被膜形態の評価に関する研究において、陽極酸化に用いる基板の結晶粒径や転位密度などが異なると、ナノチューブ状酸化被膜の成長速度は大きく異なるが、酸化被膜の形態には影響を与えないことを明らかにしている。その結果より、スパッタリングにより作製したチタン薄膜では、その他の因子の検討が必要であることが示唆された。そこで、チタン薄膜の組成をEDXを用いて検討した。その結果、スパッタリングにより作製したチタン薄膜には、酸素が約30 at.%含まれることが分かった。上述したように、XRDには α -チタンに帰属するピークのみであったことから、チタンは酸素との親和性が高いため、スパッタリングでの成膜の際に、蒸着膜に多量に固溶したことが考えられる。そこでスパッタリングでの成膜の際に、基板への蒸着を開始する前にターゲットと基板設置ホルダー間にシャッターを置き、多量に酸素を固溶したチタンを蒸着させず酸素濃度の低減を行った後、シャッターを取り除きチタン薄膜を成膜した。成膜したチタン薄膜の組成をEDXで評価すると、固溶酸素量は約11%まで低減した。同様の手法により成膜したチタン薄膜をフッ化物含有溶液中で上記と同条件で陽極酸化した際に得られた電流変化を図8に示す。図から明らかなように、酸素濃度が高く、酸化被膜の形態が不規則になったチタン薄膜では、純チタン板と比較して陽極酸化電流は著しく小さいことが分かる。一方、酸素濃度を11 at.%まで低減させたチタン薄膜では、陽極酸化電流は純チタン板と近くな

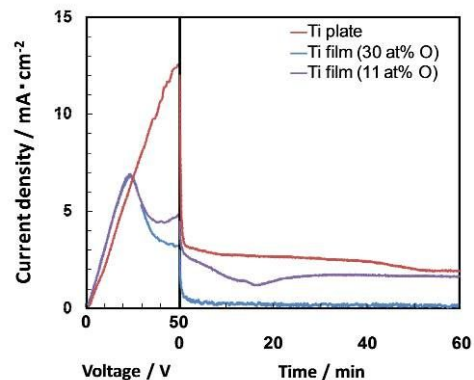


図8 フッ化アンモニウム及び水を含むエチレングリコール中でのチタン板ならびチタン薄膜の陽極酸化挙動。

った。図7(b)に陽極酸化後の表面及び断面SEM像を示す。図から明らかなように、固溶酸素量を低減させたチタン薄膜では、いずれの場合においても、純チタン基板に生成するナノチューブ状酸化被膜と同等の形態を有する酸化被膜が形成した。以上の結果より、フッ化物含有溶液中での陽極酸化により形

成するポーラス状もしくはナノチューブ状酸化被膜の成長速度には結晶粒径や転位などが影響するが、形成する酸化被膜の形態には影響を及ぼさない。一方、基板中に固溶した酸素は酸化被膜の成長のみならず形成する酸化被膜の形態にも大きく影響することが明らかとなった。以上のように、スパッタリングによりチタン薄膜を成膜する際には、固溶酸素を低減させる必要があることが見出されたため、チタン・白金合金を成膜する際も同様の手法を適用した。

図9に成膜したチタン・白金合金ならびにチタン・金合金薄膜の表面及び断面SEM像を示す。図6に示したチタン薄膜と同様に、表

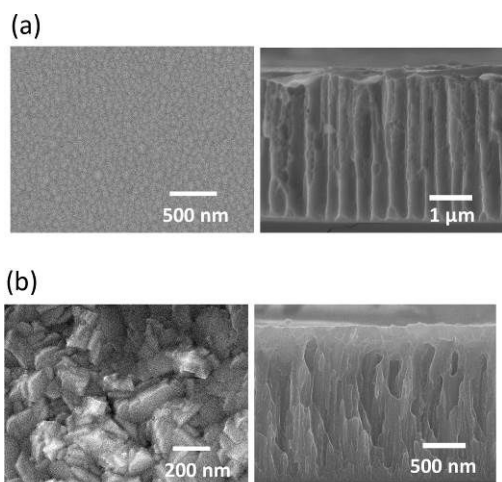


図9 スパッタリングにより作製したチタン合金薄膜の表面及び断面SEM像;(a)チタン・白金、(b)チタン・金。

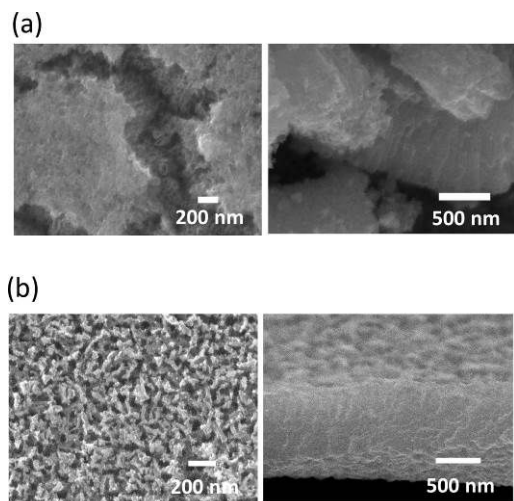


図10 スパッタリングにより作製したチタン合金薄膜に形成した陽極酸化被膜の表面及び断面SEM像;(a)チタン・白金、(b)チタン・金。

面からは角ばった構造、一方断面から柱状の構造が確認できた。それぞれの白金ならびに金濃度をEDXにて調査し、約3.7at.%、約2.3at.%を得た。これら薄膜の陽極酸化被膜のSEM像を図10に示す。図から明らかなよ

うに、チタン・白金合金薄膜において均一ではないが、ナノチューブ状酸化被膜が形成しているのに対し、チタン・金合金薄膜では表面では細孔の形成が見られたが断面ではナノチューブ構造が確認できなかった。以上のことから、チタン・白金合金を用いることによって、白金が担持されたナノチューブ状酸化被膜の形成は可能であるが、担持の規則化には更なる陽極酸化条件の最適化が必要であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

[1] H. Tsuchiya, M.-S. Kim, Y. Otani, Y. Shimizu, S. Fujimoto
“Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays by Self-Organizing Anodization; Influence of Electrolyte Composition”
Proceeding of 24th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials, (2015) 722-730.

〔学会発表〕(計 12件)

[1] 大谷優紀、土谷博昭、藤本慎司
“Ta および Ta 合金の陽極酸化被膜の形態に及ぼす電解液組成の影響”
日本金属学会 2015 年秋期大会, 2015 年 9 月 16~18 日, 九州大学.

[2] H. Tsuchiya, M.-S. Kim, T. Erami, Y. Otani, S. Fujimoto
“Alloy Anodization in Fluoride-Containing Electrolytes”
66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 4-9 October 2015, Taipei International Convention Center.

[3] H. Tsuchiya, M.-S. Kim, T. Erami, Y. Otani, S. Fujimoto
“Effects of Substrate Composition on Morphology and Growth of Porous Oxide Layers”
228th Annual Meeting of the Electrochemical Society, 11-15 October 2015, Phoenix Convention Center and the Hyatt Regency.

[4] H. Tsuchiya, M.-S. Kim, Y. Otani, Y. Shimizu, S. Fujimoto
“Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays by Self-Organizing Anodization; Influence of Electrolyte Composition”
24th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials, 18-20 December 2015, Kansai University.

[5] 大谷優紀、土谷博昭、藤本慎司
“Ti-Pt 合金表面の陽極酸化被膜の形成”
日本金属学会 2016 年春期大会, 2016 年 3 月 23~25 日, 東京理科大学.

[6] 土谷博昭、宮部さやか、藤本慎司

“陽極酸化によるナノ細孔表面の形成と応用”

日本金属学会北海道支部特別講演会, 2016年5月20日, 北海道大学.

[7] Y. Otani, H. Tsuchiya, S. Fujimoto
“Formation of Nanotubular Oxide Layers on Ti Alloys Containing Noble Metal”
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, 2-7 October 2016, Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village.

[8] 土谷博昭、宮部さやか、藤本慎司
“金属材料の表面ポーラス化とその応用”
表面技術協会・腐食防食学会東北支部合同講演会, 2017年3月21日, 仙都会館.

[9] 端智裕、土谷博昭、藤本慎司
“Ti および Zr に生成する陽極酸化被膜の電気抵抗測定”, 電気化学会春季大会, 2017年3月25~27日, 首都大学東京.

[10] H. Tsuchiya, Y. Otani, M.-S. Kim, S. Fujimoto
“Effects of substrate properties on the formation and growth of anodic TiO₂ nanotubes”, Anodize it!, 11-13 July 2017, University of Toulouse 3 Paul Sabatier.

[11] 土谷博昭、大谷優紀、藤本慎司
“チタン合金のアノード酸化による機能性酸化物層の創成”
表面技術協会第136回講演大会, 2017年9月14~15日, 金沢工業大学.

[12] 土谷博昭、林田将汰、大谷優紀、藤本慎司
“スパッタリングにより作製した Ti 薄膜への陽極酸化 TiO₂ ナノチューブ層の形成”, 表面技術協会第137回講演大会, 2018年3月12~13日, 芝浦工業大学.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土谷 博昭 (TSUCHIYA, Hiroaki)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50432513

(2) 研究分担者

藤本 慎司 (FUJIMOTO Shinji)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70199371