

高アスペクト比ナノポーラス体形成のための  
電気化学処理によるポア形成過程の3次元構造解析  
3D observation of pore evolution by electrochemical process  
for nano-porous materials with high aspect ratio

安田秀幸<sup>a</sup>、土山明<sup>b</sup>、中野司<sup>c</sup>、上杉健太朗<sup>d</sup>、大中逸雄<sup>a</sup>、林義則<sup>a</sup>、竹澤伸洋<sup>a</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院工学研究科、<sup>b</sup>大阪大学大学院理学研究科、  
<sup>c</sup>産業技術総合研究所、<sup>d</sup>高輝度光科学研究センター

## 背景

ナノレベルあるいはそれに近いスケールの多孔体は、高精度のフィルター、触媒機能を担持するための媒体などの応用が考えられる。ナノオーダーの多孔体の作製は、陽極酸化など電気化学的手法が報告されている。この手法では、数 nm から数 10nm のポアを有した多孔体が形成できる。アスペクト比も比較的大きな多孔体も形成できるが、電気化学現象における自己組織化を利用しているため、任意にポアの大きさ、間隔を制御することは容易ではなく、サイズの制御には限界があるのが現状である。

一方、数 100 $\mu\text{m}$  以上のマクロなポアを有した多孔体は多く製造されており多孔体の構造の制御も比較的可能である。しかし、この製造プロセスの改良ではミクロンからナノオーダーの多孔体を形成することはできない。また、非常に高いアスペクト比を有した多孔体は種々の応用が考えられるが、アスペクト比の高いポアの形成にも課題が多い。そこで、従来開発されている手法では困難な領域の多孔体を形成する方法を確立し、高アスペクト比ナノポーラス材料を目指している。

本研究では Al-In 合金を用いた単結晶 Al の超微細多孔体の形成を目指している。多孔体形成には、磁場中結晶成長を利用した初期組織形成、塑性加工による組織の微細化、電気化学的手法による特定物質の選択的溶解を組み合わせた手法を開発している。アスペクト比が高いポアを目指した初期組織の評価や電気化学プロセスで作製されたポアの評価には、ポアの均一性、連続性の評価が必要不可欠である。走査型電子顕微

鏡観察では、ポアは形成できているかどうかは確認できても、連続性などを評価することはできない。ミクロンオーダーのポアの連続性や均一性を評価できる手法は、SPring8 におけるマイクロ X 線 CT 以外にはない。さらに、CT の空間分解能の向上は多孔体の開発には大きく貢献できると考えられ、観察手法の発展と材料開発は密接にリンクしている。

## 実験方法

BL47XU のビームラインを利用し、X 線トモグラフィ観察を行った。このビームラインでは、15-30keV 付近の単色 X 線を安定して試料に照射することが可能であり、Al、In を含んだ試料観察が可能であった。

透過像の撮影は、可視光変換型の高分解能検出器を用いた。1000x1018 ピクセル (約 0.5 $\mu\text{m}$  角) の透過像をそれぞれ露光時間 0.5-2 秒で撮影した。プロジェクション数は 750 である。また、屈折コントラストを排除するために試料と X 線検出器はできる限り近接させている。スライス像の再構成には畳み込み逆投影法(Convolution Back-Projection method)を用いた。得られる CT 像は最大 1000 x 1000 ピクセルで、1 画素のサイズは高さ方向も含めて 0.5 x 0.5 x 0.5 $\mu\text{m}$  である。Al-In 合金およびその合金から作製した Al 多孔体の透過像を撮影した X 線のエネルギーは 15keV である。

## 結果および考察

多孔体を形成するための初期組織は Al-In 偏晶系合金を磁場中で結晶成長することにより得た。数ミクロンから 10 ミクロン程度のロッド状 In が配列した組織が形成されることを見いだした。マイクロ X 線

CT の測定条件や In ロッドの連続性は、2002B の研究課題で確認した。

図 1 は Al-10at%In 合金の一方方向凝固組織のマイクロ X 線 CT により得られた 3 次元像である。In ロッドが連続的に成長していることが CT より確認された。マイクロ X 線 CT を使用し、形成条件を詳細に決定できた。

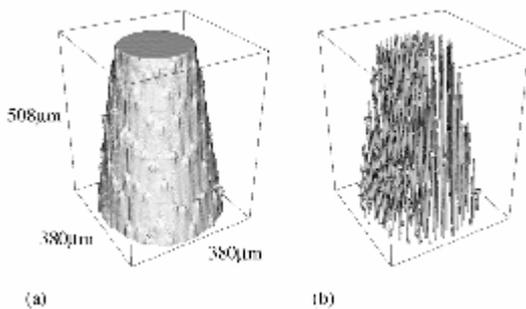


図 1 (a) outlook of the Al-In alloy and (b) In rods obtained by the micro X-ray CT.

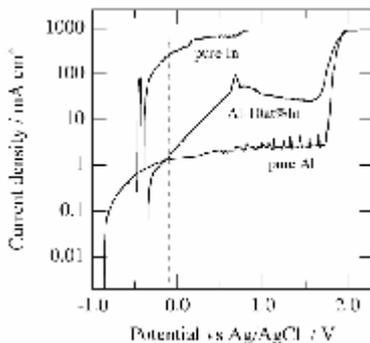


図 2 Polarization curves of pure Al, pure In and the Al-10at%In alloy.

図 2 は、図 1 で観察された In ロッドが配列した Al-In 合金の分極曲線である。参考のため、Al および In の分極曲線も示している。図から明らかなように、-0.1V 付近で Al 相と In 相に顕著な電流差が観察され、この条件で In の優先的な溶解が可能であることが明らかになった。

図 3 は Al-In 合金から図 2 で示した条件で In を除去した試料の 3 次元像である。この図ではポアを抽出している。図から明らか

なように数  $\mu\text{m}$  から 20  $\mu\text{m}$  径のポアが深さ 500  $\mu\text{m}$  程度形成できることが明らかになった。さらにポア径の深さ方向の変化を測定することにより、現状におけるアスペクト比の限界も評価できると期待され、現在解析を進めている。

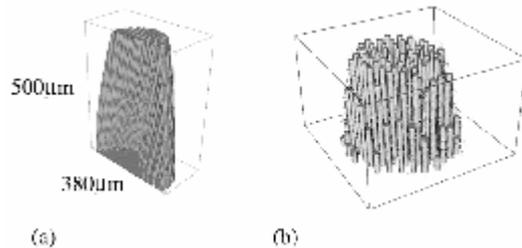


図 3 3D images of the porous Al produced by the electrochemical (a) Outlook, (b) pores in the Al matrix.

### 今後の課題

本課題において、磁場中凝固・塑性加工・電気化学処理を組み合わせた多孔体成形プロセスは可能であることが示された。今後、初期組織制御・電気化学処理の開発にはマイクロ X 線 CT との連携が不可欠である。さらに、塑性加工によるポアのナノレベルの微細化も行っており、このような組織の評価にも SPring8 の放射光施設の利用が期待される。

### 発表論文

- [1] H. Yasuda, I. Ohnaka, S. Fujimoto, A. Sugiyama, Y. Hayashi, M. Yamamoto, A. Tsuchiyama, T. Nakano, K. Uesugi, K. Kishio, Materials Letter, in press.
- [2] H. Yasuda, I. Ohnaka, S. Fujimoto, Y. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kishio, A. Tsuchiyama, T. Nakano, K. Uesugi, Proc. Electromagnetic Materials Processing (EPM2003), Lyon, (2003), in press.
- [3] 安田秀幸、林義則、竹澤伸洋、大中逸雄、藤本慎司、杉山明、岸尾光二、日本金属学会秋期大会、2003 年 10 月(口頭発表)