無声放電のバリアに用いる陽極酸化アルミナの作製

川崎敏之

(2007年3月22日受付; 2007年6月20日受理)

Manufacturing of Anodic Porous Alumina for Barriers in a Silent Discharge Reactor

Toshiyuki KAWASAKI

(Received March 22, 2007 ; Accepted June 20, 2007)

The simultaneous treatment of gaseous pollutants and suspended particle matter exhausted from a diesel engine is one of the most serious problems in our living environment. Non-thermal plasma skillfully combined with porous ceramics or/and catalysts is very attractive for the simultaneous treatment.

In this study, we focused on the silent discharge reactor with anodic porous alumina as barriers. A purity 99.99% Al substrate was electropolished after buffing. Then, anodization was carried out under a constant voltage condition in sulfuric acid solution. Spark voltage of the silent discharge reactor were studied using anodic porous alumina prepared under various conditions as barriers. Film thickness and relative dielectric constant were also studied. As a result, stable and uniform non-thermal plasma was able to generate under atmospheric pressure using the silent discharge reactor, of which electrodes and barriers are Al substrate and anodic porous alumina, respectively.

1. はじめに

大気圧非熱平衡プラズマ(以下 放電プラズマ),多孔質セ ラミック,および触媒等を併用した装置による,ディーゼル 排ガス中のガス状・粒子状汚染物質の同時除去に期待が寄せ られている.現在までに様々な反応器形態で実験が行われて いるが¹⁻³,本研究では多孔質セラミックとしてポーラス型陽 極酸化アルミナ(以下 陽極酸化アルミナ)に着目した.陽極 酸化アルミナのみを無声放電のバリア,さらには触媒の担体 として用いることによって,触媒を併用した無声放電型ディ ーゼル排ガス処理装置を開発しようとするものである.

アルミニウム (Al) を酸性電解溶液中で陽極酸化すること によって,自己組織化的に陽極酸化アルミナが形成されるこ とは古くから知られている⁴⁾. 陽極酸化アルミナの模式図を 図1に示す. 膜厚がマイクロオーダーで形成される陽極酸化

キーワード: 排ガス処理, 大気圧非熱平衡プラズマ, 無 声放電型反応器, 陽極酸化アルミナ, 多孔質材料 アルミナは, 孔径がナノオーダーで高アスペクト比を有する 細孔が規則的に配列したハニカム構造となる. このような陽 極酸化アルミナを用いたガス処理装置には多くの利点が挙げ られる. 陽極酸化アルミナの細孔は PM の一部捕集・酸化に 有効であると思われる. AI 基板をそのまま電極として利用す ることによりリサイクル性, 加熱放熱性に優れた軽量でシン プルな装置となりうる. AI 基板に陽極酸化アルミナが密着し ていることも加熱放熱性において有利である. 加熱放熱性に 優れることは触媒の担体, さらには PM 酸化において非常に 有効である. 電極-誘電体間における伝熱特性においてはパ ックドベッド型反応器より優れている⁵⁾. また陽極酸化アル ミナは様々な形状をした AI に形成が可能であるため, ガス処 理装置構造の最適化を広い範囲で行うことができる.



図1 ポーラス型陽極酸化アルミナの模式図

Fig.1 Schematic diagram of anodic porous alumina.

日本文理大学 工学部 電気・電子工学科 (870-0397 大分 県大分市一木 1727)

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Nippon Bunri University, 1727 Ichigi, Oita 870-0397, Japan kawasaki@nbu.ac.jp

陽極酸化アルミナに関しては多くの先行研究がある.細孔 の径、深さ、および間隔は陽極酸化時の電圧・時間、電解液 の種類・温度等により比較的自由に制御することが可能であ る ^{6,7)}. またその規則正しく配列された微細孔を利用したマイ クロ・ナノテクノロジーに関する研究⁸⁻¹⁰⁾や触媒の担体とし て利用する研究が多く行われている^{11,12)}.しかしながら無声 放電のバリアとして利用する研究は非常に少ない. Cho らは 照明、紫外線発生装置としての利用に関する研究を報告して いる¹³⁾. Ne (5torr) 雰囲気下で膜厚 2µm の陽極酸化アルミ ナのみをバリアとして、20kHzパルス電圧 460~510V でプラ ズマ (最短ギャップ長 5mm) を生成している. Park らはマイ クロ放電装置としての研究を報告している¹⁴. 膜厚 10μm の 陽極酸化アルミナのみをバリアとして、Ne (700torr), Air (大 気圧) 雰囲気下においてそれぞれ 20kHz 交流電圧 650V, 800 ~850V でプラズマ (\$100 µm の円筒内) を生成している. また Iwasaki らは水素生成に関する研究を報告している¹⁵⁾. 片方のバリアに焼成等の後処理を施した陽極酸化アルミナ を、もう一方には一般的なアルミナを用いて、主成分が Air (大気圧) である雰囲気下において 2kHz 交流電圧 3kV でプ ラズマ(最短ギャップ長1.5mm)を生成している.

一方、本研究では大気圧下でミリオーダーギャップ、かつ 陽極酸化アルミナのみをバリアとする条件下で放電プラズマ を生成させることを考えているが、そのような研究報告例は 検索した範囲内で見当たらないのが現状である.そこで、今 回はまず大気圧下におけるミリオーダーギャップ間に均一か つ安定に放電プラズマを生成させることを目的とした.様々 な実験条件下で作製した陽極酸化アルミナをバリアとし、放 電プラズマの生成が可能かどうか調べたので報告する.



図2 陽極酸化装置の概略図



2. 実験装置と方法

今回、陽極酸化により均一な膜が比較的容易に得られる純 度 99.99%の AI を基板として用いた. まず AI 基板 (20×60mm, 1.2mm 厚)の陽極酸化する面をバフ研磨した後、研磨剤や油 分を取り除くため超音波洗浄(アセトン中)を行った.その 後,60%過塩素酸/エタノール混合溶媒(体積比1:4,初期温 度約 3℃) 中において定電流 100mA/cm² (3 分) の条件で電 解研磨することによって表面を鏡面状に仕上げた. 陽極酸化 アルミナはその鏡面状に仕上げた表面に形成させた.図2に 陽極酸化を行う装置の概略図を示す.なお図2は片面に陽極 酸化を行う場合である.両面に行う場合は各面に対向するよ うに陰極を設置した. 今回, 電解液として代表的な硫酸を用 いて陽極酸化を行った. 電解研磨後の Al 基板を 550mL の硫 酸水溶液中にて間隔 10mm で対向させ, 直流電圧 24V 一定の 条件下で陽極酸化を行った. 陽極酸化される領域は 20× 40mm である. 硫酸の濃度(0.3, 0.5, 1.0M) と温度(3℃以 下, 10℃, 20℃), および陽極酸化時間(1~20h)を変化させ 陽極酸化アルミナを作製した. 陽極酸化中は常にマグネティ ックスターラーにて攪拌を行った.表1に各条件における陽 極酸化中の時間平均電流を示す.

本研究においては、広い印加電圧範囲で放電プラズマが得 られる方が最適化を行う上で好ましい.よって、まずは簡易 な装置によりギャップ間がスパークに至る電圧(以下 スパー ク電圧)と陽極酸化アルミナの作製条件との関係について全 体的な傾向を調べた.そして高いスパーク電圧を示した条件 により放電プラズマの生成を試みた.

スパーク電圧は同条件で作製した陽極酸化アルミナを大気 中にてギャップ長 1mm で対向させ、AI 基板を電極として 1kHz 正弦波交流電圧を印加することにより調べた.スパーク への移行は目視とオシロスコープ(LeCroy, LT374M)におけ る電圧波形の変化から判断した.この場合は陽極酸化アルミ

表1	陽極酸化における平均電流
Table 1	Average current in anodizing.

Sulfuric ac	A	
Concentration (mol/L)	Temperature (°C)	(mA)
	3	30
0.3	10	50
	20	100
	3	50
0.5	10	100
	20	190
	3	100
1.0	10	300
	20	870

ナ中心部の20×10mm が放電領域となる.ガスの流入出はない.そして図3に示すような平行平板タイプの無声放電型反応器を作製して放電プラズマの生成を試みた.高電圧側,接地側電極となるAI基板にはそれぞれ両面,片面に陽極酸化アルミナを形成しバリアとした.なお電極のエッジ部はAIが露出しているので,今回はその部分のみテフロンにて絶縁した. ギャップ長は1.16mm である.陽極酸化アルミナのみがバリアである領域は20×10mm である.放電領域へは流量1.0L/min にてN2を供給した.

交流高電圧は信号発生器(IWATSU, SG-4105)からの出力 信号を増幅器(TREK, 20/20C)で2000倍することによって 発生させた.印加電圧値は信号発生器の出力値に2000をかけ た値とした.放電電力は接地側に接続された100nFのコンデ ンサによりV-Qリサージュ図形を描きその面積から算出し た.放電電流波形の観察には電流プローブ(Pearson, Model 2878)を用いた.

陽極酸化アルミナの表面等を光学顕微鏡 (Nikon, ECLIPSE E600), 電界放出形走査電子顕微鏡 (日本電子, JSM-7400F) にて観察した.結晶構造を X 線回折装置 (リガク, RINT 2000) により調べた. 膜厚を渦電流式膜厚計 (サンコウ電子研究所, EDY-1000) により調べた. 比誘電率を LCR メータ (KEISEI, AR-490D) から求めた静電容量より算出した. 静電容量測定 用の電極 (5×5mm) はシール部も導電性を有するアルミテープにて作製した. 渦電流式膜厚計により求めた膜厚を測定 部の厚さとして用いた.

3. 実験結果および考察

図4に代表的なものとして 0.5M, 20℃, 2h の条件で作製 した陽極酸化アルミナ(膜厚約 60µm)の SEM 写真を示す.



図3 無声放電型反応器

Fig.3 Schematic diagram of the silent discharge reactor only with anodic porous alumina as barriers.

図4(a),(b),(c)はそれぞれ表面,表面に平行な断面,表 面に直角な断面を示す.図4(a)と(b)の比較から、表面 から見える孔は断面より比較的小さいことがわかる. これは 陽極酸化開始初期の過渡的な孔形成のため孔径が小さく塞が った状態になっているためである¹⁶. 図4(c)から孔は直線 的に成長しハニカム状の陽極酸化アルミナが形成されている ことがわかる.このようなアルミナ層が陽極酸化した領域全 体に形成されていることを確認した.他の条件で作製した陽 極酸化アルミナについても同様であった. また, 一般的に陽 極酸化アルミナは非結晶状態にあることが知られているが ^{17,18)},本実験における陽極酸化アルミナもX線回折パターン から全ての作製条件において非結晶状態にあることを確認し た. 補足ではあるが, 焼成によって γ 型や α 型の結晶性アル ミナに転移が可能であることも知られている¹⁹⁾.一方,表面 状態には違いが見られた. これについては後述することにす る.本研究ではこのような非結晶状態にあるポーラス型陽極 酸化アルミナを無声放電のバリアとして用いた.

図5に陽極酸化時間とスパーク電圧の関係を示す.図5(a), (b) はそれぞれ硫酸温度10℃,濃度1.0Mの場合である.図 5(a) より硫酸濃度0.5M,1.0Mの場合はスパーク電圧が最 大となる陽極酸化時間が存在することがわかる.通常,陽極 酸化アルミナは透明であるが,最大値を示す時間以上の陽極 酸化を行うと目視でも茶色または白色に変色するのが観察さ れる.これは最表面が酸性電解液によって化学溶解されるこ とによってセル構造の破壊が始まり,イオンの移動が阻害さ



(b) 両面 (表面に平行な面)

(c)断面 (表面に直角な面)

- 図4 代表的な陽極酸化アルミナ(0.5M, 20℃, 2h)の SEM 写真
- Fig.4 Typical SEM photographs of the anodic porous alumina prepared in 0.5M sulfuric acid at 20°C for 2 hours: (a) the surface, (b) the cross section parallel to surface and (c) the cross section perpendicular to surface.

れ正常な陽極酸化が行われなくなったためであると思われ る. これがスパーク電圧が低下した要因の1つであると思わ れる. 0.3Mの場合もさらに時間をかけて陽極酸化を行うと, ある時間でより低いスパーク電圧を最大値として示すと推測 される.しかし,他の濃度の場合と同時間で比較してスパー ク電圧は低い傾向にあったため、作製条件としては不適当で あるとの判断によりさらに長い時間での実験は行っていな い、また最大を示すまでの時間内における変化は、濃度が高 くなるほど急である傾向にあった.これは他の温度において も同じ傾向にあった. 図5(b)に硫酸濃度1.0M 一定におけ る温度依存性を示す. 10℃の特性は 3℃の特性が短時間側に シフトしているようである.20℃の場合ではさらに短時間で 高いスパーク電圧を示すと思われたが、他の条件と比較して 低い傾向にあった. この条件では短時間で陽極酸化アルミナ が変色する.よって、セル構造が破壊されるという同じ要因 でスパーク電圧は低下したと思われる.他の条件においても,



図5 陽極酸化時間とスパーク電圧の関係

Fig.5 The influence of the anodizing time on the spark voltage at (a) 10°C and (b) 1.0M.

その条件に依存する時間で最大値を示すことがわかった.

図6にスパーク後の陽極酸化アルミナ表面写真を示す.ス パークにより陽極酸化アルミナが損傷しており、そこからひ び割れが生じていることがわかる.

スパーク電圧に影響を与える陽極酸化アルミナ層の耐電圧 はその厚さと関係が深いため、本研究で作製した陽極酸化ア ルミナを厚さを調べた.

図7に陽極酸化時間と膜厚の関係を示す.時間の経過とと もにほぼ直線的に陽極酸化アルミナの膜厚は増加する傾向に あった.また成膜速度(傾き)は温度,濃度が高いほど早い が,それが図5に示すスパーク電圧の変化に対応していると 思われる.しかしながら,スパーク電圧には最大を示す時間 があるのに対して,それは膜厚の変化とは関係がないことが わかる.時間とともに膜厚は増加しスパーク電圧は高くなる が,条件よって決まるある時間を経過すると同時にセル構造 の破壊が始まり,それが要因となってスパーク電圧は低下し





(a) スパーク電圧 4.6kV(1.0M, 3°C, 3h)

(b) スパーク電圧 6.0kV(1.0M, 3°C, 10h)

図6 スパークにより損傷した陽極酸化アルミナ

Fig.6 Typical photographs of the arc spot. (a) Spark voltage : 4.6kV (1.0M, 3°C, 3h)





図7 陽極酸化時間と膜厚の関係

Fig.7 The influence of the anodizing time on the thickness of alumina film.

たと思われる.よって、高いスパーク電圧を得るためには陽 極酸化を長い時間行って厚い膜を形成させれば良いというわ けではなく,条件によっては上限が存在することがわかった.

図8に今回行った実験条件における膜厚とスパーク電圧の 関係を示す.この図から全体的な傾向がわかる.膜厚が100µm 以下の範囲では作製条件が及ぼすスパーク電圧への影響は少 ないと思われる.多少ばらつきはあるもののこの範囲におい ては作製条件ではなく膜厚に大きく依存すると思われる. 一 方, 膜厚が 150µm 以上になるとスパーク電圧は作製条件にも 依存する. 硫酸濃度 1.0M で温度 3℃と 10℃の場合は同様な



- 図 8 膜厚とスパーク電圧の関係
- The relationship between the thickness of alumina Fig.8 film and the spark voltage.

特性を示したが、20℃の場合は膜厚が同程度であるにかかわ らず全体的に低いスパーク電圧を示した. 今回, データを示 してはいないが, 硫酸濃度 2.0M, 温度 3℃の場合においても, 1.0M, 20℃の場合と同様な特性を示した. また全ての条件に おいて膜厚が 220µm 付近を超えると陽極酸化アルミナは変 色し始めスパーク電圧は低下する傾向にあった.

ここで,図9(a),(b),(c)に硫酸濃度1.0Mにおけるそ れぞれ 3℃ (12h), 10℃ (5h), 20℃ (2h) の条件で作製した 陽極酸化アルミナ表面の SEM 写真を示す. この条件ではい ずれも表面は変色していない. 孔径の違いなども観察された が,顕著な違いとして図9(c)に示す20℃の場合は孔と孔が つながっている箇所が面全体に多く観察された. このような 箇所が起点となって絶縁破壊を起こしやすい状態にあり、低 いスパーク電圧を示したと思われる.

今回の作製条件において,150µm以上の膜厚が比較的容易 に得られたのは硫酸濃度 1.0M の場合のみであった. 他の濃 度においては、非常に長い時間を要すると推測されたか、も しくは短い時間で変色するかのいずれかによって作製が困難 であった.

以上のことから、今回の実験範囲内では1.0Mで3℃または 10℃で作製した膜厚 150~220µm の陽極酸化アルミナを用い た場合が最も高いスパーク電圧を示すことがわかった. ここ で図5(b)に示される1.0Mの場合の陽極酸化時間とスパー ク電圧の関係から、10℃の場合のほうが短い時間で作製する ことが可能であることがわかる.よって、1.0M、10℃、5h の条件で作製した陽極酸化アルミナを用いて、図3に示す反







膜厚:165μm スパーク電圧:5.2kV

陽極酸化アルミナ表面の SEM 写真(硫酸濃度 1.0M) 図9

Fig.9 The surface SEM photographs of the anodic porous alumina prepared in 1.0M sulfuric acid.

> (a) 3°C, 12h (Thickness : 192µm, Spark voltage : 6.2kV) (b) 10°C, 5h (IJ IJ : 154µm, : 6.3kV) (c) 20°C, 2h (IJ : 165µm, IJ : 5.2kV)

応器により放電プラズマの生成を試みた. この条件で作製した陽極酸化アルミナの比誘電率(孔を含む)は約6.4 であった. その結果,図10に示すように N_2 中,5.4kV,2.2Wの条件で均一かつ安定に放電プラズマを生成することができた. 20mmの部分が陽極酸化アルミナのみがバリアの部分である. ただし、この放電電力にはテフロンがバリアになっている部分に発生している放電の電力も含まれている. 今後、放電特性、ガス処理特性、触媒塗布の効果および電極形状の最適化等を調べていく予定である.

4. まとめ

今回,大気圧下でミリオーダーギャップ,かつ陽極酸化ア ルミナのみをバリアとする条件下で放電プラズマを均一かつ 安定に生成させることを目的とした.様々な実験条件下で作 製した陽極酸化アルミナをバリアとし,放電プラズマの生成 が可能かどうかを調べた.その結果,硫酸濃度1.0M,温度3℃ (12~15h)または10℃(5~7h)の条件下で作製した膜厚150 ~220mm 程度の陽極酸化アルミナが今回の実験範囲内にお いては最も適当であることがわかった.それより薄くても厚 くても無声放電のバリアとしては不適当であった.そして, 1.0M, 10℃, 5hの条件で作製した膜厚約150µmの陽極酸化 アルミナをバリアとして,無声放電プラズマを均一かつ安定 に生成させることに成功した.

最後に,実験やデータ整理の補助をしていただいた佐藤秀 俊君(平成18年度本学大学院修了)に感謝いたします.日頃 からご指導,ご支援をいただく,大分大学工学部電気電子工 学科,大久保利一教授,金澤誠司准教授,および応用化学科, 滝田祐作教授,西口宏泰助教に深く感謝いたします.

参考文献

- S.Ibuki, Y.Liu, M.Okada, T.Nakamura, A.Kamal, T.Murakami, H.Sehata, K.Yasuoka and S.Ishii : Jpn. J. Appl. Phys., 40, 2B (2001) 1122.
- K.Hensel, S.Katsura and A.Mizuno : IEEE Trans. Plasma Sci., 33, 2 (2005) 574.



- 図10 陽極酸化アルミナのみをバリアとした無声 放電プラズマ
- Fig.10 The silent discharge plasma only with the anodic porous alumina as barriers.
- 吉田恵一郎,大久保雅章,黒木智之,山本俊昭:静電気 学会誌,30,6 (2006) 284.
- 4) 小野幸子:表面科学, 19, 12 (1998)20.
- 5) 亀山秀雄,村田究,寺井聡,豊島勇作:表面技術, 46, 5 (1995) 425.
- H.Asoh, K.Nishio, M.Nakao, A.Yokoo, T.Tamamura and H.Masuda : J. Vac. Sci. Technol., B19 (2001) 569.
- 7) 益田秀樹: 材料技術, 15, 10 (1997) 341.
- 高橋英明,坂入正敏,渡辺恵司,菊池竜也,山田雅史:表 面技術,54,7 (2003) 436.
- 9) K.Nishio, K.Iwata and H.Masuda : Electrochem. Solid-State Lett., 6, 10 (2003) H21.
- K.Yasui, Y.Sakamoto, K.Nishio and H.Masuda : Chemistry Lett., 34, 3 (2005) 342.
- 11) Y.Guo, M.Sakurai, H.Kameyama, A.Matsuyama and Y.Kudoh : 表面技術, **55**, 5 (2004) 366.
- L.Wang, V.D.Vien, K.Suzuki, M.Sakurai and H.Kameyama : J. Chem. Eng. Japan, 38, 2 (2005) 106.
- 13) J.H.Cho, K.W.Lee, S.J.Park and J.G.Eden : IEEE Trans. Plasma Sci., 33, 2 (2005) 378.
- S.J.Park and J.G.Eden : IEEE Trans. Plasma Sci., 33, 2 (2005) 572.
- Y.Iwasaki, J.Liu, J.Zhang, T.Kitajima, M.Sakurai and H.Kame yama : J. Chem. Eng. Japan, 39, 2 (2006) 216.
- 16) 益田秀樹, 馬場宣良:表面技術, 43, 2 (1992)78.
- 17)前嶋正受,猿渡光一,平田昌範,石禾和夫,高谷松文: 表面技術,46,9 (1995) 78.
- 18) 幅崎浩樹, 清水健一:表面技術, 57, 1 (2006) 51.
- 19) 水木一成, 森崎重喜, 馬場宣良:表面技術,40,12 (1989) 87.