

## 最近の話題

FTIR によるアルミニウム表面  
水和酸化物皮膜の分析高橋 英明・山上 雅昭  
古市隆三郎・永山 政一\*

北海道大学工学部工業分析化学第一講座

〒060 札幌市北区北13条西8丁目

\* 日本ケミコン(株) 〒105 東京都港区虎の門 1-22-14

(1987年5月8日受理)

FTIR Analysis of Hydroxide  
Films on AluminumHideaki TAKAHASHI, Masaaki YAMAGAMI,  
Ryusaburo FURUICHI and  
Masaichi NAGAYAMA\*Analytical Chemistry Laboratory, Faculty  
of Engineering, Hokkaido University  
Kita 13 Nishi 8 Kita-ku, Sapporo 060

\* Nippon Chomi-con Co.

1-22-14, Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105

(Received May 8, 1987)

## 1. はじめに

アルミニウムを熱水中に浸漬処理することにより生成する水和酸化物皮膜は、Al 電解コンデンサーの製造工業<sup>1,2)</sup> および腐食防食を目的とした化成処理<sup>3)</sup> と関連して重要であるが、この皮膜は比較的薄く ( $>1\mu\text{m}$ <sup>1)</sup>), 多量の水 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>) を含むため、X線回折および電子線回折による結晶構造の解析は一般に困難である。

近年、高感度で測定できる FTIR-RAS (reflection absorption spectroscopy) による金属表面の分析が数多く見られるが<sup>4,5)</sup>, 著者らは最近、アルミニウム表面に生成する水和酸化物皮膜の構造解析に、この方法の適用を試みた<sup>6)</sup>。本稿においては、得られた二、三の興味ある結果を紹介する。

## 2. 水和酸化物皮膜の FTIR スペクトル

Fig. 1(a) は、電解研磨のち沸騰蒸留水中に 30 min 浸漬して表面に水和酸化物皮膜 (厚さ約  $0.6\mu\text{m}$ ) を形成させた Al 試料から得られた FTIR-RAS スペクトルである。(測定は、Digilab 社 FTS-15B の装置を用い、乾燥空气中、入射角  $70^\circ$ , 1,000 回積算の条件

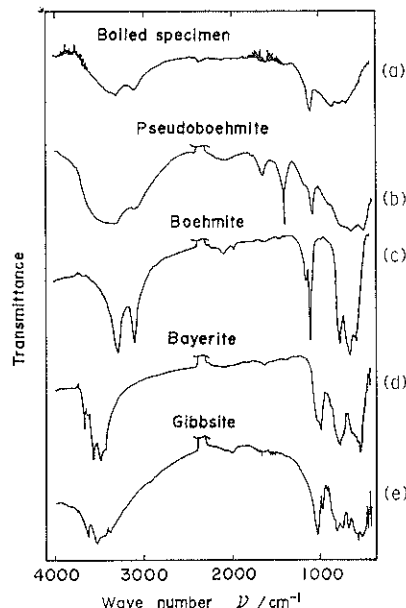


Fig. 1 FTIR spectra for (a) Al-specimen immersed in boiling distilled water for 30 min, and for Al-hydroxide powders of (b) pseudoboehmite, (c) boehmite, (d) bayerite, and (e) gibbsite.

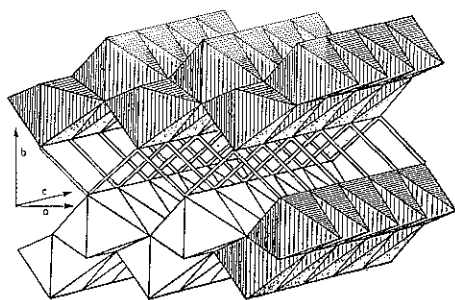


Fig. 2 Crystalline structure of boehmite after Ewing<sup>7)</sup>. The double lines connecting oxygen octahedra represent hydrogen bonds.

で行なった)。水和酸化物皮膜は、 $3300\sim 3100$ ,  $1550$ ,  $1400$ ,  $1100$  および  $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$  に吸収ピークを示す ( $2350\text{ cm}^{-1}$  に観察される吸収ピークは、測定経路中の  $\text{CO}_2$  によるものである)。これを各種のアルミニウム水和酸化物の粉末試料のスペクトル (KBr 透過法, 1,000 回積算, Fig. 1(b)~(e)) と比較すると、水和酸化物皮膜のスペクトルは、擬似ベーマイトのそれに極めて類似していることがわかる。

擬似ベーマイト [ $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x=1\sim 0.4$ ] は基本的にはベーマイト [ $\text{AlO}(\text{OH})$ , Fig. 2<sup>7)</sup>] と同じ結晶構造を有し、 $\text{AlO}_6$ -八面体が稜を共有してジグザグに

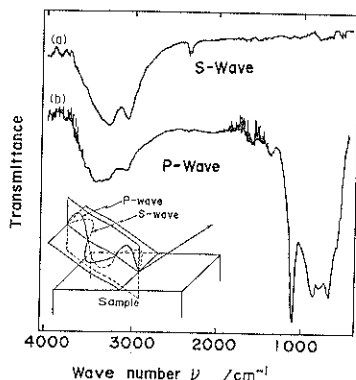


Fig. 3 FTIR-spectra obtained for hydroxide-covered-Al with (a) s-polarizing, and (b) p-polarizing.

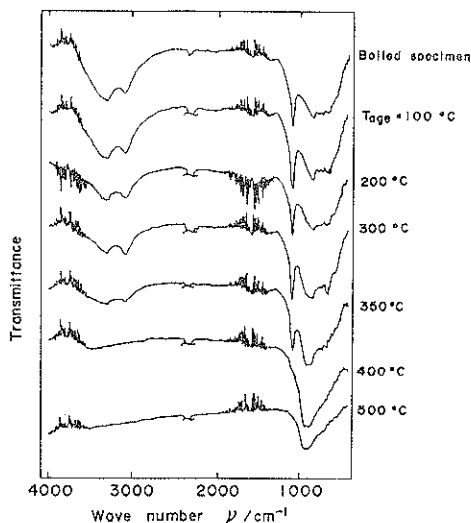


Fig. 4 Changes in the FTIR spectra for hydroxide-covered-Al with heat treatment temperature.

連なって巨大な平面層を形成している<sup>8)</sup>。この巨大平面層は、プロトンを経介として水素結合で結合しており、その水素結合層中に過剰の水が存在する。3300~3100  $\text{cm}^{-1}$  における吸収は、過剰に存在する水の伸縮振動 ( $\nu_{\text{HO-H}}$ ) と水素結合を形成しているプロトンの伸縮振動 ( $\delta_{\text{AlO-H}}$ ) に対応する<sup>9)</sup> が、本研究における水和酸化皮膜は比較的多量の水を含む ( $x \approx 0.8$ ) ので、吸収に占める  $\nu_{\text{HO-H}}$  の割合が大きいと考えられる。1550 および 1400  $\text{cm}^{-1}$  における吸収は、水素結合層中の過剰の水の変角振動 ( $\delta_{\text{HO-H}}$ ) に対応するが、本研究においては皮膜が薄く、測定経路中の水蒸気による吸収が無視できないため、はっきりとした吸収ピークが得られない。

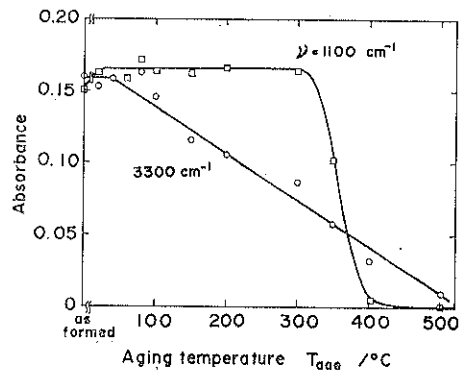


Fig. 5 Changes in absorbance at (a) 3300 and (b) 1100  $\text{cm}^{-1}$  with heat treatment temperature.

1100  $\text{cm}^{-1}$  における吸収は、水素結合を形成しているプロトンの変角振動 ( $\delta_{\text{AlO-H}}$ ) に対応し、この吸収ピークの存在により (擬似) ペーマイトを他の水和酸化皮膜と容易に区別することができる (Fig. 1 参照)。800~600  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は、 $\text{AlO}_6$ -八面体の骨格振動 ( $\nu_{\text{AlO}_6}$ ) に対応する。

Fig. 3 は、上述の水和酸化皮膜化成試料に偏光をあてることにより得られた FTIR スペクトルである。 $\delta_{\text{AlO-H}}$  (1100  $\text{cm}^{-1}$ ) および  $\nu_{\text{AlO}_6}$  (800~600  $\text{cm}^{-1}$ ) に対応する吸収ピークは、入射面に平行 (試料表面に垂直) な P-偏光 (Fig. 3 挿入図参照) をあてて測定すると増大し、S-偏光 (P-偏光に垂直) をあてると逆にほとんど観察されない。この測定結果は、水和酸化皮膜の結晶構造がある特定の配向をもつことを示唆しており、 $\delta_{\text{AlO-H}}$  に対応する吸収ピークの挙動から判断すれば、巨大平面層をつなぐ水素結合は入射面に平行に並んでいると考えられる\*。すなわち、擬似ペーマイトの結晶構造を有する水和酸化皮膜は、結晶軸の a 軸あるいは c 軸 (Fig. 2 参照) が素地金属に垂直になるように配向していることを意味し、これは水和酸化皮膜の成長機構を考える上で興味のある事実である。

次に水和酸化皮膜の結晶構造が、加熱処理によりどのように変化するかを簡単に述べる。Fig. 4 は、水和酸化皮膜を上述の方法で形成したのち、種々の温度 ( $T_{\text{age}}$ ) の電気炉中に 24 hrs 保持した試料について得られた FTIR スペクトルである。加熱温度の上昇とともに、皮膜の脱水が進行し、 $\nu_{\text{HO-H}}$  および  $\delta_{\text{AlO-H}}$  に対応する吸収が減少することがわかる。この変化を定量的に取り扱うために 3300 および 1100  $\text{cm}^{-1}$  における吸

\*  $\nu_{\text{HO-H}}$  に対応する吸収ピークの高さは偏光の種類によりほとんど変化しないが、これは、水素結合層中に存在する過剰の水が特定の方向に配向をもたないためと考えられる。

光度 ( $Abs$ ) を  $T_{age}$  に対してプロットすると, Fig. 5 が得られる。Fig. 5 から明らかのように  $Abs_{3300}$  は  $T_{age}$  に対してほぼ直線的に減少するのに対し,  $Abs_{1100}$  は  $T_{age} \leq 300^\circ\text{C}$  でほとんど変化せず, この温度を越えると急激に減少して  $T_{age} = 400^\circ\text{C}$  でほぼゼロとなる。すなわち, 擬似ベーマイトからなる水和酸化皮膜は, 加熱により過剰に存在する水が離脱し, 構造がベーマイト的となるが,  $T_{age} > 300^\circ\text{C}$  では, ベーマイト構造が壊れて無水の酸化物へと変化してゆくことが明らかである。擬似ベーマイト粉体の DTA 曲線は, 脱水に伴う吸熱ピークを  $395^\circ\text{C}$  に示し<sup>10)</sup>, 本研究の結果とよく一致する。

### 3. おわりに

本研究の遂行にあたり, 工業技術院北海道工業開発試験所日野雅夫博士, 奥谷猛博士, 北海道大学工学部土田猛博士, 同大学触媒研究所国松敬二博士には, 有益な助言・討論をいただいた。ここに記して深く感謝致します。

す。また本研究は, (財)軽金属奨学会より資金の援助を得て行なわれた。ここに記して謝意を表します。

### 文 献

- 1) 高橋英明, 梅原康敏, 宮本 武, 藤本紀文, 永山政一: 金属表面技術 **38**, 67 (1987).
- 2) 高橋英明, 梅原康敏, 永山政一: 金属表面技術 **38**, 138 (1987).
- 3) 内山利光, 磯山永三, 大塚達雄: 軽金属 **80**, 592 (1980).
- 4) 田中誠之: ふんせき **1987**, 67 (1987).
- 5) 末高 洽: 表面科学 **7**, 243 (1986).
- 6) 高橋英明, 山上雅昭, 古市隆三郎, 永山政一: 金属表面技術協会第 75 回講演大会要旨集, p. 120 (1987).
- 7) F. J. Ewing: J. Chem. Phys. **3**, 420 (1935).
- 8) 山口悟郎: 化学と工業 **17**, 1326 (1964).
- 9) J. J. Fripiat, H. Basmans and P. G. Rouxhet: J. Phys. Chem. **71**, 1097 (1967).
- 10) 土田猛: 北海道大学博士論文, p. 109 (1985).

### Book Stand

#### Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis

Leonard C. Feldman and James W. Mayer 著

North-Holland 352 頁 Dfl. 125.00

本書は, コーネル大学の学生, 院生への講義テキストをもとに, ラザーフォード後方散乱法, 二次イオン質量分析法, チャンネリング, EXAFS, X線光電子分光法, 電子マイクロプローブ分析, 粒子励起X線分光法, オージェ電子分光法, 放射化分析など各種の表面分析法を幅広く解説したものである。したがって, 各章では, まず各分析法の基本原理を物理的に平易に述べたのち, その方法に関連をもつ物理現象を詳細に解説し, 最後実際の表面や薄膜の分析への応用例が示される。理解度を確かめるための問題と, 巻末付録の各種データも便利である。

単に表面科学を学ぶ学生だけでなく, 表面, 薄膜の研究にたずさわっている第一線の研究者, 技術者にも表面分析技術を幅広く理解し, 頭のなかを再整理するために是非一読をおすすめしたい好書である。

(大坪孝至)