

Title	超純水のみによる電気化学的加工法の研究
Author(s)	小島, 巖貴
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42312
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	お ば い き 小 島 巖 貴		
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)		
学位記番号	第 1 6 1 9 7 号		
学位授与年月日	平成13年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科精密科学専攻		
学位論文名	超純水のみによる電気化学的加工法の研究		
論文審査委員	(主査) 教授 森 勇藏		
	(副査) 教授 青野 正和 教授 梅野 正隆 教授 片岡 俊彦 教授 広瀬喜久治 教授 森田 瑞穂 教授 芳井 熊安 助教授 後藤 英和		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、従来の電解液を用いた電気化学的加工法について、その加工現象の素過程がOH⁻イオンと被加工材料との化学的相互作用にあるとの見地から、超純水中での被加工材料の電気化学的加工現象の素過程を解明し、実用加工法としての可能性を立証することで、超精密・超清浄加工プロセスである超純水中での電気化学的加工法を確立することを目的として行った研究成果をまとめたものである。

第1章は緒論であり、まず、本研究を行うに至った経緯として、従来の電解液を用いた電気化学的加工法の素過程について、従来の電解質イオンと被加工材料との相互作用とする解釈と、本研究で提唱するOH⁻イオンと被加工材料との相互作用とする解釈との相違点について述べている。そして、この解釈に基づいた超純水中での電気化学的加工法の可能性及び本加工法の超精密加工技術に与える効果について述べることで、本研究の目的及び意義を明確にしている。

第2章及び第3章では、第1章で提唱した電気化学的加工現象の素過程について、超純水中での各種材料(Cu、Mo、Fe、Al、Si)の電極反応実験及び高温・高圧超純水中での加工実験、及び第一原理分子動力学シミュレーションによるOHと被加工材料表面原子との相互作用の電子論的考察を行い、超純水のみによる電気化学的加工法の可能性の立証を行っている。

第4章、第5章及び第6章では、超純水中での電気化学的加工法における反応種である、超純水中のOH⁻イオン密度を増加させる方法として、触媒反応により水分子の解離反応を促進させる方法を提案している。そして、触媒材料として強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維を使用することにより、Pt-Pt系における超純水の電気分解実験において、超純水自身を汚染することなく超純水の比抵抗値から求められる電解電流密度の理論値の約100万倍に相当するA/cm²オーダーの電解電流密度が得られることを明らかにしている。ここで、強酸性陽イオン交換材料による水分子の解離反応の促進機構については、第一原理分子動力学シミュレーションによる解析を行い、強酸性陽イオン交換材料の官能基と水分子との相互作用及び外部電界の効果により、水分子の解離反応に関する活性化エネルギーが低下し、解離反応が促進されることを明らかにしている。さらに、強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維を用いて、超純水中での各種材料(Cu、Mo、Fe、Al、Si)の電気化学的加工実験を行い、従来の電解液を用いた電気化学的加工法に匹敵するA/cm²オーダーの高電流密度領域での電気化学的加工が可能であることが確認されている。

第7章及び第8章では、H⁺イオンと被加工材料との相互作用による除去加工現象の可能性を考慮して、被加工材

料を陰極とした超純水中での電気化学的加工実験を行い、除去加工現象が生じる材料 (Al 及び Si) が存在することを明らかにしている。ここで、この除去加工現象の素過程について、陰極近傍において H 原子と水分子との相互作用により OH が生成されることを実験及び第一原理分子動力学シミュレーションの結果より明らかにしている。また、H 原子及び OH イオンと被加工材料表面原子との複合的な相互作用により、被加工材料表面原子が脱離することを第一原理分子動力学シミュレーションより明らかにしている。

第 9 章は結論であり、本研究で得られた成果がまとめられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、従来技術である電解液を用いた電気化学的加工の加工機構を考察し、その本質が OH⁻イオンと被加工材料との相互作用にあるとの見地から、電解質を一切使用しない超精密かつ超清浄加工プロセスである超純水のみによる電気化学的加工法の確立を目的として、電気化学的加工現象の素過程の解明及び実用加工法としての可能性の検討を行っている。

先ず、超純水中の OH⁻イオンを用いた電気化学的加工法の可能性について、超純水中での各種材料 (Cu、Mo、Fe、Al、Si) の電極反応実験及び高温・高圧超純水中での加工実験を行った結果、被加工材料 (電極反応実験では Cu 及び Mo、高温・高圧超純水中での加工実験では Si) に除去加工現象が生じることを見出している。また、OH と被加工材料 (Cu、Fe、Al、Si) との相互作用について、平面波展開法を用いた第一原理分子動力学シミュレーションによる電子論的考察を行った結果、相互作用の特性が実験結果と一致することから、この除去加工現象が OH⁻イオンと被加工材料との相互作用によることを明らかにしている。本成果は、電気化学的加工の本質が OH⁻イオンと被加工材料との相互作用であり、超純水のみによる電気化学的加工が可能であることを立証している。

次に、超純水のみによる電気化学的加工法の実用加工法としての確立への課題として、超純水中の OH⁻イオン濃度の増加方法について検討を行っている。これは、超純水中での電気化学的加工において、反応種である OH⁻イオン濃度が超純水中では極微量 (常温・常圧状態で 10^{-7} mol/l) であり、被加工材料によっては高電流密度を必要とするためである。本研究では、その方法として触媒材料により水分子の解離反応を促進させることで OH⁻イオンを増加させる方法を提案している。そして、触媒材料として強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維を使用することにより、超純水の電気分解実験及び各種材料の電気化学的加工実験において、超純水を汚染することなく、常温・常圧超純水の比抵抗値から求められる理論値の約 100 万倍に相当する A/cm² オードの高電流密度を得ることに成功している。これは、通常の電解液を用いた電気化学的加工における加工条件にほぼ匹敵するものである。また、強酸性陽イオン交換材料による水分子の解離反応の促進機構について、実空間差分法を用いた第一原理分子動力学シミュレーションによる電子論的考察を行った結果、強酸性陽イオン交換材料の官能基であるスルホン酸基 (-SO₃H) と水分子との相互作用及び外部電界の効果によって、水分子の解離反応における活性化エネルギーが低下することを明らかにしている。本成果は今後更に高効率に水分子の解離反応を促進させる触媒材料の開発にあたり、非常に重要な知見である。

また、被加工材料を陰極とした超純水中での電気化学的加工について検討を行っている。これは、従来の電気化学的加工では被加工材料を陽極にして行うのに対し、H⁺イオンと被加工材料との相互作用による除去加工の可能性を考えたものである。その結果、除去加工現象が生じる材料 (Al 及び Si: 陽極では酸化膜形成) が存在することを明らかにしている。また、この除去加工現象の素過程については、陰極近傍において H 原子と水分子との相互作用により、OH⁻イオンが生成されることが、陰極近傍における pH の測定結果及び第一原理分子動力学シミュレーションによる電子論的考察の結果より明らかになっている。また、H 原子及び OH と被加工材料との複合的な相互作用により、除去加工現象が生じることが平面波展開法を用いた第一原理分子動力学シミュレーションによる電子論的考察の結果より明らかになっている。本成果は、被加工材料の物性に対応して極性を選択することで、あらゆる導電性材料の除去加工の可能性を示唆しており、非常に重要な知見である。

以上のように、本研究は、これまでの常識を超えて、超純水のみにより金属材料の電気化学的加工を可能とするとともに、新しい加工現象の発見及び加工現象の原子・電子レベルでの解明に成功しており、学問的に大きく貢献し、

精密科学の発展に寄与している。また、加工表面を汚染しない、地球環境に優しい新しい加工法として工業的にも寄与するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。