

令和元年5月18日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04531

研究課題名(和文) 高速超親水・超撥水金属材料の創製と熱エネルギー交換デバイスへの応用

研究課題名(英文) Fabrication of fast superhydrophilic and superhydrophobic metals for thermal energy conversion devices

研究代表者

菊地 竜也 (Kikuchi, Tatsuya)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：60374584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウムのピロリン酸アノード酸化と自己組織化単分子膜(SAM)修飾により、超親水・超撥水アルミニウム表面を創製した。純アルミニウムおよびアルミニウム合金をピロリン酸溶液中に浸漬してアノード酸化すると、アルミニウム表面に無数のアルミナナノファイバーが生成した。ナノファイバー形成アルミニウム表面は超親水性を示した。アルミナナノファイバーにSAMを修飾すると、アルミニウム表面の濡れ性は超親水性から超撥水性へと、ドラスティックに変化した。ピロリン酸アノード酸化およびSAM修飾により、アルミニウム表面の濡れ性を容易に制御する技術を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミニウムの表面を高速で水が濡れ広がる超親水性から、水をよくはじく超撥水性まで、濡れ性をさまざまに制御できる新しい技術を確認しました。アルミニウムをピロリン酸によりアノード酸化すると、無数のアルミナナノファイバーがアルミニウム表面に生成し、超親水性を発現します。また、アルミナの表面を撥水性の分子によって修飾すると、超撥水性が発現します。アノード酸化および分子修飾の最適化によって、アルミニウム表面の濡れ性を容易に制御することができます。

研究成果の概要(英文)：The fabrication of superhydrophilic and superhydrophobic aluminum surfaces was achieved by anodizing aluminum in pyrophosphoric acid and subsequent self-assembled monolayer (SAM) modification. The anodizing of aluminum and its alloys in a pyrophosphoric acid solution caused the formation of numerous alumina nanofibers on the surface. The nanofiber-covered aluminum surfaces exhibited a superhydrophilic behavior. As the alumina nanofibers were modified with SAMs, the aluminum surface was drastically shifted to superhydrophobicity from superhydrophilicity. The wettability of the aluminum surface can be easily controlled via pyrophosphoric acid anodizing and SAM modification.

研究分野：材料表面科学

キーワード：アノード酸化 超親水 超撥水

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

アルミニウムは軽量で熱伝導性・電気伝導性に優れ、良好な加工性をもつ金属材料であり、大きなスケールの構造材料から小さな電子デバイスにいたるまで、幅広い工業分野に応用されている。アルミニウムに求められる表面特性の1つに「水の濡れ性」がある。水が良く濡れ広がる親水性から、水を良くはじく撥水性まで、アルミニウムの濡れ性を容易に制御することができれば、アルミニウム製の熱エネルギー変換材料の革新が期待できる。しかしながら、従来のアルミニウム表面改質技術は多段階の複雑なプロセスからなり、濡れ性の程度もそれほど高く無い問題点を抱えている。

### 2. 研究の目的

本研究においては、研究代表者が見いだした新規なアノード酸化電解質である「ピロリン酸」を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、アルミニウム表面に無数のアルミナナノファイバーを形成し、このナノ構造に基づいて高速の超親水性や超撥水性を発現するアルミニウム表面の構築を試みた。

### 3. 研究の方法

試料として高純度アルミニウム試料および各種アルミニウム合金試料を用いた。アルミニウム試料を電解研磨および化学研磨したのち、濃ピロリン酸溶液中に浸漬して定電圧アノード酸化を行い、アルミニウム試料表面にアルミナナノファイバーを形成した。アノード酸化ののち、アルミナナノファイバー表面にホスホン酸系の自己組織化単分子膜（SAM）を修飾した。それぞれの過程における試料の表面および断面を電解放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）および走査型透過電子顕微鏡（STEM）により観察するとともに、アルミニウム表面の濡れ性を静的および動的水接触角測定により検討した。

### 4. 研究成果

アルミニウム試料をピロリン酸によりアノード酸化すると、アノード酸化の極初期においては、従来のアノード酸化と同様、バリアー型およびポーラス型酸化皮膜が生成した。一方、さらなるアノード酸化により、それらの皮膜はただちに局所的な化学溶解を生じ、アルミニウム上に無数のアルミナナノファイバーが生成・成長した（図1）。アノード酸化電圧、アノード酸化時間およびピロリン酸溶液の温度を種々制御することにより、密度や長さの異なるアルミナナノファイバーを種々形成することができた。ナノファイバーがさらに成長すると、周囲のナノファイバー同士が絡み合った複雑なバンドル構造を形成した。ピロリン酸アノード酸化によって生成したナノファイバーは、電解質アニオンを含まない純粋なアルミナであることがわかった。

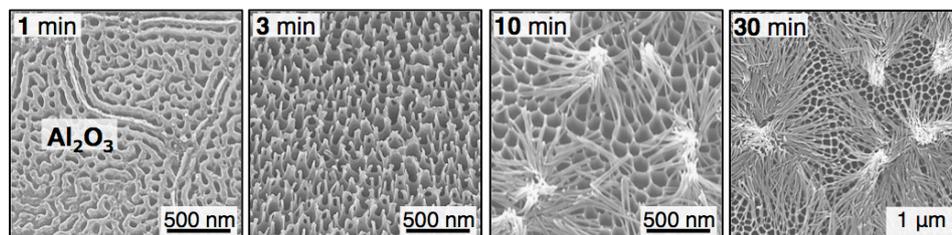


図1 純アルミニウムをピロリン酸（293 K）に浸漬して 75 V の定電圧アノード酸化を行った際の表面 SEM 写真

ナノファイバー形成表面に水を滴下すると、水はアルミニウム表面を高速で濡れ広がることわかった。ナノファイバー形成表面の静的水接触角測定より、最適なアノード酸化条件では、着滴後 0.1 s で水接触角 10.5°、2 s で 2.2° の高速超親水性が発現した。このような高速超親水性は、アルミナ本来の親水性の性質に加えて、無数のナノファイバー状のアルミナが表面を覆うことにより、みかけの表面張力が極めて大きくなったためと予想された。未処理のアルミニウム試料を大気中に放置すると、コンタミネーションの付着によって親水性は低下する。一方、ナノファイバー形成試料を大気中に 359 h 放置しても、接触角はわずかしこ増大せず、10°以下の超親水性が保持され、長時間の安定性をもつことがわかった。作製した高速超親水アルミニウム表面は、速乾性や滑雪性を示した。

アルミニウム合金を用いて同様のピロリン酸アノード酸化を行うと、アルミナナノファイバーが生成・成長するとともに、素地金属中に含まれる不溶性の不純物粒子が表面に多数析出し、アノード酸化時間とともに析出合金粒子量が増大した。析出粒子は周囲のアルミナナノファイバーと絡まり合い、非常に複雑な表面形態となった。一方、このようなナノファイバー形成試料においても、水接触角 10°以下の超親水性が容易に発現した。

ナノファイバー形成アルミニウム合金に SAM を修飾すると、水接触角は劇的に増大し、150°の超撥水性が発現した。SAM 修飾温度が高いほど、水接触角は増大した。しかしながら、過剰なアノード酸化によって不溶性合金粒子の析出量が増大すると、水接触角は減少に転じた。す

なわち、高い撥水性を発現するためには、ピロリン酸アノード酸化時間を適切に制御することが重要であることがわかった。このような高速超親水および超撥水性は、1000系、3000系および8000系など、さまざまなアルミニウム合金に発現することを確認した(図2)。また、長時間の大気暴露においても、超親水性や超撥水性が損なわれないことを確認した。

SAM修飾ナノファイバー形成アルミニウム合金上における水の滑落性を動的な接触角測定により評価した。アノード酸化時間の増大によってアルミニウム表面上に生成するアルミナナノファイバーの構造が変化すると、水の滑落性(接触角ヒステリシス)は吸着・滑落・吸着の順に変化した。

すなわち、アノード酸化時間によって超撥水アルミニウム表面の滑落性を幅広く制御できる可能性があることがわかった。本研究により得られた超親水・超撥水アルミニウム合金は、熱交換器など各種エネルギーデバイスへの応用が期待できる。

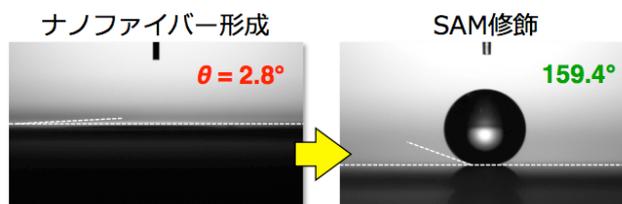


図2 1000系アルミニウム合金における超親水性および超撥水性の発現

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- (1) 菊地竜也、岩井愛、中島大希、夏井俊悟、鈴木亮輔、アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜、表面技術、査読有、**69**、554-561 (2018)  
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/sfj/-char/ja>
- (2) 菊地竜也、中島大希、池田大樹、近藤竜之介、河原魁、國本海斗、岩井愛、鈴木雄介、秋谷俊太、竹永章正、西長理、夏井俊悟、鈴木亮輔、表面ナノ構造に基づく新規機能性アルミニウム材料の開発、軽金属、査読有、**68**、211-218 (2018)  
 DOI: <http://doi.org/10.2464/jilm.68.211>
- (3) Ryunosuke Kondo, Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Superhydrophilic and superhydrophobic aluminum alloys fabricated via pyrophosphoric acid anodizing and fluorinated SAM modification, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, **725**, 379-387 (2017)  
 DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.183>
- (4) 菊地竜也、中島大希、夏井俊悟、鈴木亮輔、アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製と表面機能化、表面技術、査読有、**67**、527-532 (2016)  
 DOI: <https://doi.org/10.4139/sfj.67.527>
- (5) Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki, Superhydrophilicity of a nanofiber-covered aluminum surface fabricated via pyrophosphoric acid anodizing, *Applied Surface Science*, 査読有, **389**, 173-180 (2016)  
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.088>

[学会発表] (計17件)

- (1) 菊地竜也、ピロリン酸アノード酸化による高速超親水・滑落性制御型超撥水アルミニウム材料の創製、表面技術協会第139回講演大会、2019年
- (2) 國本海斗、塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いたポーラス皮膜の作製、表面技術協会ARS第35回浜名湖コンファレンス、2018年
- (3) Tatsuya Kikuchi, Hard Porous Alumina Coatings via Etidronic Acid Anodizing, AiMES 2018, 234th The electrochemical Society (ECS) Meeting, 2018
- (4) 國本海斗、四ホウ酸ナトリウムを用いたアルミニウムのアノード酸化、表面技術協会第138回講演大会、2018年
- (5) 菊地竜也、アルミニウムアノード酸化皮膜の基礎、表面技術協会ARS第99回例会、2018年
- (6) 近藤竜之介、ナノファイバー形成アルミニウム合金の超撥水性と動的接触角特性、平成29年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会、2018年
- (7) Tatsuya Kikuchi, Superhydrophilic and Superhydrophobic Aluminum Alloys Fabricated by Pyrophosphoric Acid Anodizing, 232nd The electrochemical Society (ECS) Meeting, 2017
- (8) 近藤竜之介、ピロリン酸アノード酸化によるアルミニウム合金の撥油性、表面技術協会第136回講演大会、2017年
- (9) 近藤竜之介、ナノファイバー形成アノード酸化法を用いた撥水性・撥油性アルミニウム合金の創製、日本金属学会第161回講演大会、2017年
- (10) 近藤竜之介、ピロリン酸アノード酸化によるアルミニウム合金の超親水化・超撥水化、日本金属学会第160回講演大会、2017年
- (11) 近藤竜之介、ナノファイバー形成アルミニウム合金の超親水化・超撥水化、化学系学協会北海道支部2017年冬季研究発表会、2017年
- (12) 中島大希、ピロリン酸アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製と超撥水化、

化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会、2017 年

- (1 3) 菊地竜也、新規な電解質を用いたアノード酸化によるアルミニウム表面の機能化、第 33 回 ARS 熱海コンファレンス、2016 年
- (1 4) 中島大希、ピロリン酸アノード酸化によるアルミニウムの超撥水化、第 33 回 ARS 熱海コンファレンス、2016 年
- (1 5) Daiki Nakajima, Growth Behavior of Anodic Alumina Nanofibers Fabricated By Pyrophosphoric Acid Anodizing and Their Hydrophilicity, PRiME 2016, 230th The electrochemical Society (ECS) Meeting and 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (ECSJ)
- (1 6) 中島大希、ピロリン酸アノード酸化によるアルミニウム表面の超親水化および超撥水化、表面技術協会第 134 回講演大会、2016 年
- (1 7) 中島大希、ナノファイバー被覆アルミニウム表面の濡れ性制御、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同夏季サマーセッション、2016 年

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 菊地竜也、中島大希、サイエンス&テクノロジー、超親水・親油性表面の技術 (アノード酸化アルミナナノファイバーによるアルミニウム表面の高速超親水化技術)、2018 年、97-106

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。