

令和 6 年 5 月 25 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04722

研究課題名（和文）バイポーラ電気化学を応用した軽金属の表面処理技術の開発

研究課題名（英文）Surface treatment of light metals based on bipolar electrochemistry

研究代表者

阿相 英孝（Asoh, Hidetaka）

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：80338277

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：電気化学的手法に基づくアルミニウムの表面処理は、被処理物であるアルミニウムと対極を外部電源に接続し、直流や交流電圧を印加することで一般には実施されるが、バイポーラ電気化学を応用した本手法では無接続（直接通電なし）の被処理物に対しても、従来法同様に酸化膜を形成することができる。これまでは板状のアルミニウム試料を用いて基礎データを収集してきたが、本手法の有用性を示すために試料形状を板からミリメートルサイズの球に変更した場合でも、試料形状によらずバイポーラ電気化学の原理に基づき酸化膜を形成できることを確認した。また、本手法はアルミニウム以外の金属材料に対しても適用できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ここ20年における表面処理技術に関わる研究は、環境、エネルギー、生命・医療分野など幅広い分野に拡大し、学際領域、融合領域での研究として新たな局面を迎えている。社会・産業のニーズに応える基礎研究の継続は重要であり、既定路線の延長ではなく本申請課題のように新たな発想に基づく新しい表面処理技術を提案し、周辺技術を検討・確立することは、当該分野の発展・活性化において大きな意義があると考えている。

研究成果の概要（英文）：Surface treatment of aluminum based on electrochemical methods is generally performed by connecting the aluminum and the counter electrode to an external power supply under DC or AC electric field. However, the present method based on bipolar electrochemistry can also form an oxide film on an unconnected (no direct energization) specimen as in the conventional method. Until now, although basic data have been collected using plate-shaped aluminum specimens, it was confirmed that this method is useful regardless of the specimen shape, even if the specimen shape is changed from plate to millimeter-size sphere. It was also demonstrated that this method can be applied to metals other than aluminum.

研究分野：表面処理

キーワード：表面処理 バイポーラ電気化学 アノード酸化 酸化皮膜 軽金属 アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

アルミニウムをアノード酸化することで形成される多孔質の酸化アルミニウム皮膜 (Al_2O_3 , アノード酸化ポーラスアルミナ, 通称アルマイト) は, 金属のアルミニウムの価値を高め, 装飾や防食に加え様々な機能を付与できる。この表面処理は, 1923 年に理化学研究所で開発された世界に誇る我が国発祥の技術であり, 広く工業利用されている。

アルマイトへの関心, 特にナノポーラス材料としての注目度は, ここ約 20 年の間に世界中で高まり, その機能化ならびにデバイス応用を目指した研究は多くの研究者によって精力的に行われてきた。アルマイトの機能化を進める上で, ポーラス酸化皮膜の生成機構の理解, 微細構造の精密な制御, 構造評価技術の確立など, 基礎研究は常に重要な役割を果たしてきた。アルマイトの機能化は, これまでも様々なアルミニウム製品を実用化する上で重要な課題と位置付けられ, 基礎・応用の両面で研究・開発が進んできたが, 被処理物に直接接点を取る直接給電が常識であり, 無接点のワイヤレスなアプローチの潜在的な可能性は研究されてこなかった。膨大な情報が蓄積され, 周辺技術の発展が目覚ましい今日においても, アルマイトの機能化, アルマイト処理の効率化に対する社会的要求, 期待は依然として大きい。これは解決すべき技術課題が今なお山積していることに加え, 時代と共に新しい技術, アイデアが生まれ, 当該分野が今後もさらに発展する余地があることを意味し, 新しいシーズ(技術)が科学技術イノベーション創出の要となると考えられる。

ここ 20 年における表面処理技術に関わる研究は, 環境, エネルギー, 生命・医療分野なども含め幅広い分野に拡大し, 学際領域, 融合領域での研究として新たな局面を迎えている。社会・産業のニーズに応える基礎研究の継続は重要であり, 種々の課題に戦略的に取り組むことは急務である。さらには, 既定路線の延長ではなく本申請課題のように新たな発想に基づき, 世界に先駆けて関連技術の総合開発に取り組むことが肝要である。

2. 研究の目的

基幹技術は, 我が国で生まれたアノード酸化(陽極での酸化反応)であるが, 直接給電ではなく, バイポーラ電気化学に基づく間接的な給電法に新たに取り組むことは, 国内外を見ても前例がない新奇な研究課題である。以下に具体的な研究目的を示す。

課題 バイポーラ電気化学を応用したアルミニウムの表面処理技術(バイポーラアノード酸化)の確立

一般に, 電気化学的手法に基づくアルミニウムの表面処理(アルミニウム表面への酸化膜形成)は, 被処理物であるアルミニウムと対極を外部電源に接続し, 直流や交流電圧を印加することで実施される。一方, 無接続(直接通電なし)の被処理物に対して, 酸化還元反応の制御を試みる“バイポーラ電気化学”や, その概念を利用した表面処理が近年注目を浴びている。申請者は, バイポーラ電気化学をアルミニウムのアノード酸化に初めて適用し, 反応に直接関与しない二つの駆動電極間に配置した無接続のアルミニウムの表面に対して酸化膜の形成を検討してきた。その中でも, 外部の駆動電極間に交流を印可することで, 直接通電が困難な直径 3 mm のアルミニウム球であっても, 複数同時に処理が可能で, 均一に皮膜形成が行えることを実証し, 学術雑誌に論文公表した(H. Asoh ら, RSC Adv., 2016 ほか)。新たな酸化還元反応場を提供し, 機能性表面や機能性材料を創製する技術として, 幅広い分野で発展することを期待している。しかし, 鍵となる交流電場下での現象に関しては不明点が多く, 本研究では, 外部電場の効果を本質的に理解し, 本手法の応用可能性を提案すると共に, 実用技術としての基礎を確立することを目的とした。

課題 バイポーラアノード酸化の他材料への適用

先行研究における基礎検討を継続し, 電解液種, 電解波形, 周波数の影響に関する基礎データを収集し, 金属酸化物の生成効率, 酸化皮膜の構造に与える電解因子の影響を系統的に調査・把握する。処理対象としては, アルミニウム以外にチタンに着目し, 機能性金属酸化物(チタニア)の構造制御への適用可否を判断することを目的とした。

3. 研究の方法

基本的には既に論文公表している電解セルを利用し, バイポーラアノード酸化によって生成される酸化皮膜の量や構造に及ぼす電解液種, 電解波形などの基本的な電解パラメータの影響を調査した。

4. 研究成果

1) バイポーラ電気化学を用いたヤヌス型アルミニウム球の作製(直径 3 mm のアルミニウム球を利用した表面処理・表面修飾)

ここではアルミニウム(Al)球に対してバイポーラ電気化学を適用し, 位置選択的に皮膜を付与することでヤヌス型 Al 球を作製した事例を報告する。駆動電極(炭素板)間に Al 球(3/16 inch) 10 個をメッシュ状の袋(ポリエステル製)に入れ, 電解セルの中央に配置し, シュウ酸水

溶液を電解液として、例えば 60 V の電圧を印可した。Al 上に生成したポーラス型アルミナ皮膜の有無を評価するには、処理後の試料を染色液に浸漬し、その染色状況を目視で観察した。さらに、未酸化の Al 露出部を確認するために、試料を塩化銅水溶液に浸漬し、銅の析出分布から、酸化領域 / 未酸化領域を評価した。

電解セルの中央に試料を固定した状態で直流バイポーラ電解を行い、その後染色液に浸漬したところ、駆動電極のカソードに対向する試料面のみが染色された。駆動電極間に挟まれた領域に存在する Al 球は、それぞれ独立したバイポーラ電極 (BPE) として作用し、一回の処理で複数の試料に対して位置選択的な酸化膜形成が実現する。酸化膜は、の領域で一番厚く、円周上に沿って連続的に膜厚は減少した。一方、電解セルの中央に試料を固定した状態で、直流ではなく交流を印加し、バイポーラ電解を行った後、染色した試料は、駆動電極に対向する球の両端で染色が見られたが、試料中央はリング状に染色されない領域が観察された。各処理を施した試料を、塩化銅水溶液に浸漬した場合、直流バイポーラ電解を施した試料の半面は銅の置換めっきが進行し、茶色に変化した。この試料の場合、半面は酸化膜に覆われているが、残りの半面は銅で覆われているため、絶縁面 / 導電面の二面性を持つヤヌス型 Al 球と言える。Al 球の両端に酸化膜が形成された試料の場合では、両端は塩化銅水溶液中の塩化物イオンに対して保護膜として作用し、Al 球の中央の円周上にのみ銅がリング状に析出した。この試料の場合には、異なる三面を持つヤヌス型 Al 球と言える。位置選択的に酸化膜形成や金属析出を行う場合、通常はマスクングを行うが、本手法の場合には、電場の異方性を活用することで、マスクレスかつワイヤレスで、複数同時に処理が行えるメリットがある。H. Asoh, K. Mizota, Y. Kokubo ; *Advanced Materials Interfaces*, **10**, 2201835 (2023).

2) バイポーラ電気化学を用いたヤヌス型チタン基複合材料の創製

バイポーラ電気化学の異方性を利用した研究の一例として、同一試料 (BPE) の表面と裏面で異なる化学的・物理的性質を持つ、ヤヌス型試料の作製が挙げられる。本研究では、BPE の表裏で進行する酸化還元反応を活用し、板状あるいは球状の Ti を基材とした、多様なヤヌス型 Ti 複合材料の創製を試みてきた。例えば、駆動電極 (炭素板) の間に、Ti 板 (2 cm×2 cm) を電解セルの中央に垂直に配置し、リン酸水溶液を電解液として、駆動電極間に直流電圧を印加するバイポーラ電解を行った。

垂直に配置した Ti 板に対して処理を施すと、駆動電極のカソードに対向した BPE の表面では酸化反応により酸化皮膜が生成し、酸化膜の厚さに依存した干渉色を呈した。一方、駆動電極のアノードに対向した BPE の表面は金属光沢を維持し、同電極面では還元反応により水素が発生した。つまり、処理後の Ti 板は、TiO₂ (酸化皮膜) / Ti (金属) の二面性を持つ、言い換えれば観察方向に応じて物質が異なるヤヌス型試料と言える。処理時の印加電圧を変えることで酸化膜の厚さを調整することができ、呈する干渉色の色も変化する。同プロセスを応用すれば、Ti 板の表裏で酸化皮膜の厚さが異なるヤヌス型試料を作製することもできる。従来のアノード酸化においては、試料の表裏に異なる厚さの酸化皮膜を付与する場合、マスクングなどを施し多段階で高い電圧から順番に処理する必要がある。一方、本手法を用いれば、マスクフリーかつ印加する電圧の順番を問わず、二面性を付与できるメリットがある。BPE の形状を板から球に替えた場合でも、電極形状の違いによらず、二面性を持つヤヌス球を作製できた。Y. Kokubo, H. Asoh ; *Electrochem. Commun.*, **142**, 107376 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kokubo Yuuka, Asoh Hidetaka	4. 巻 8
2. 論文標題 Detection of the Oxidation Area by Spectrophotometry: Regional and Temporal Changes in Anodic Oxidation on Titanium in Bipolar Electrochemistry	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 27024 ~ 27029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.3c01957	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Asoh Hidetaka, Mizota Kanako, Kokubo Yuuka	4. 巻 10
2. 論文標題 Design of Multiphase Metal Balls via Maskless Localized Anodization Based on Bipolar Electrochemistry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2201835 ~ 2201835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202201835	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kokubo Yuuka, Asoh Hidetaka	4. 巻 142
2. 論文標題 Two-step bipolar anodization: Design of titanium with two different faces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107376 ~ 107376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2022.107376	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 R. Takeuchi, H. Asoh	4. 巻 11
2. 論文標題 Effects of size and position of an unconnected aluminum electrode on bipolar anodization in an AC electric field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 22496
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-01633-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 A. Kamimura, H. Asoh
2. 発表標題 Bipolar Anodization of Aluminum: Effect of Conductivity of Electrolyte
3. 学会等名 International Conference on Surface Engineering (ICSE2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐竹竜乃介, 萩原健太, 阿相英孝
2. 発表標題 上下に配置した駆動電極を用いたアルミニウムのバイポーラアノード酸化
3. 学会等名 表面技術協会第149回講演大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 阿相英孝
2. 発表標題 バイポーラ電気化学を応用した表界面制御技術
3. 学会等名 表面技術協会第149回講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 阿相英孝
2. 発表標題 バイポーラ電気化学を用いたヤヌス型軽金属材料の創製
3. 学会等名 表面技術協会ヘテロ界面制御部会第14回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 稲川和希, 阿相英孝
2. 発表標題 バイポーラ電解によるアルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色における実効電圧
3. 学会等名 軽金属学会第144回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 國母優香, 阿相英孝
2. 発表標題 チタンバイポーラ電極上におけるレドックス領域の経時変化
3. 学会等名 表面技術協会第147回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上村葵, 阿相英孝
2. 発表標題 アルミニウムバイポーラ電極上の酸化膜成長: 硫酸とシュウ酸の比較
3. 学会等名 アノード酸化皮膜の機能化部会 第37回ARSコンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 國母優香, 阿相英孝
2. 発表標題 バイポーラアノード酸化時の実効電圧に及ぼす金属種の影響
3. 学会等名 アノード酸化皮膜の機能化部会 第37回ARSコンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 國母優香, 阿相英孝
2. 発表標題 高誘電率金属酸化物の干渉色を利用したバイポーラ電極上の酸化領域の可視化
3. 学会等名 日本化学会第12回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村葵, 阿相英孝
2. 発表標題 シュウ酸-エチレングリコール中でのアルミニウムの直流バイポーラアノード酸化における実効電圧の評価
3. 学会等名 日本化学会第12回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 國母優香, 阿相英孝
2. 発表標題 バイポーラ電気化学を用いたヤヌス型チタン基複合材料の創製
3. 学会等名 2022年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 稲川和希, 阿相英孝
2. 発表標題 交流バイポーラ電解によるアルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色
3. 学会等名 2022年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村葵, 阿相英孝
2. 発表標題 アルミニウムの直流バイポーラアノード酸化における硫酸電解液濃度の影響
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 國母優香, 上村葵, 阿相英孝
2. 発表標題 複数のアルミニウム球に対するバイポーラアノード酸化
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 國母優香, 阿相英孝
2. 発表標題 間接陽極酸化によるニオブのカラーリング技術：単色からオイルスリック模様まで
3. 学会等名 日本色彩学会第53回全国大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 國母優香, 阿相英孝
2. 発表標題 間接通電法を利用したチタン上での位置選択的な酸化膜形成
3. 学会等名 軽金属学会第142回春期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 國母優香, 阿相英孝
2. 発表標題 干渉色を用いたバイポーラ電極上での酸化領域の可視化
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 溝田奏子, 阿相英孝
2. 発表標題 バイポーラ電気化学を用いたヤヌス型アルミニウム球の作製
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村葵, 阿相英孝
2. 発表標題 シュウ酸・エチレングリコール中でのアルミニウムの直流バイポーラアノード酸化
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿相英孝, 石塚風羽, 竹内遼
2. 発表標題 アルミニウムのバイポーラ電解に及ぼす直流電場の影響
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿相英孝
2. 発表標題 古くて新しいバイポーラ電気化学を利用したアルミニウムの表面処理
3. 学会等名 表面技術協会・腐食防食学会北海道支部主催北海道夏期セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関