

アノード酸化の未来を創る

The creation of the future of anodizing

菊地 竜也

Tatsuya KIKUCHI

北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 エコプロセス工学研究室
〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 Tel: 011-706-6340 E-mail: kiku@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

アルミニウム材料の表面処理として極めて重要な「アノード酸化」に関する本格的な研究開発と応用が始まっておよそ100年が経とうとしている。アノード酸化は、(1) 電解質水溶液を用いてアルミニウムをアノード分極することにより、(2) 酸化皮膜のナノ構造を制御するプロセスであるが、電解質やナノ構造設計にそれほど大きな変化は無いまま今日に至っている。著者らの研究室では、アノード酸化における電解質化学種をもう1度見つめ直し、新しいアルミニウムのアノード酸化を探求することにより、アノード酸化皮膜のナノ構造の再設計と革新的な機能を発現するための研究開発を行っている。本稿においては、著者らの研究グループの最近の研究成果をご紹介します。

2. 酸性水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化

アルミニウムを硫酸、シュウ酸およびリン酸の酸性水溶液に浸漬してアノード酸化すると、適切な電気化学的条件においてポーラス皮膜の細孔が高規則配列することが知られている(自己規則化)。それぞれの電解質水溶液には固有の自己規則化電圧およびセルサイズ(または細孔周期)があり、自由に変化させることはできない。すなわち、選択肢が少ない。この観点から、さまざまな電解質水溶液を探索することにより、自己規則化ポーラス皮膜のナノサイズの拡張を目指した。これまでに新規なアノード酸化電解質としてセレン酸¹⁾⁻³⁾、ホスホン酸⁴⁾、エチドロン酸⁵⁾⁻⁷⁾、スクアリン酸⁸⁾、アセチレンジカルボン酸⁹⁾、クロコン酸¹⁰⁾、ロジゾン酸¹⁰⁾、ホスホ酢酸¹¹⁾、ヒ酸¹²⁾などを見出し、幅広いナノスケールのセルサイズをもつポーラス皮膜の作製に成功している(図1a)。特に、エチドロン酸は高電圧アノード酸化を安定的に実現できるとともに、生成した規則的なナノ構造の周期が可視光の波長領域とよく一致することから、虹色の美しい構造色を呈する(図1b)。また、ピロリン酸を用いてアノード酸化を行うと、極初期のポーラス皮膜の形成を経て、シングルナノメータースケールのアルミナナノファイバーが大量生成し、アルミニウム表面がナノファイバーで覆われる¹³⁾⁻¹⁵⁾。アノード酸化条件によって、生成密度や長さを精緻に制御できる。

3. 塩基性水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化

アルミニウムのアノード酸化においては、塩基性水溶液を用いてもポーラス皮膜が生成することが知られていたが、アノード酸化により生成するアモルファスアルミナの化学溶解速度は酸性水溶液よりも塩基性水溶液の方がかなり速いこと、塩基性水溶液を用いる特段の理由に乏しかったことか

ら、工業的なアノード酸化はもっぱら酸性水溶液を用いて行

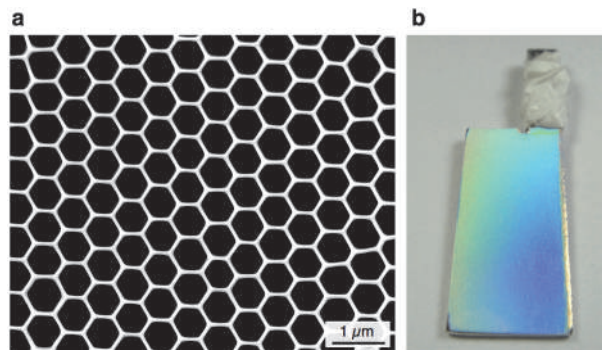


Fig. 1 a) An ordered porous alumina film fabricated by anodizing in etidronic acid. b) Structural coloration of an aluminum surface with periodic dimple structures.

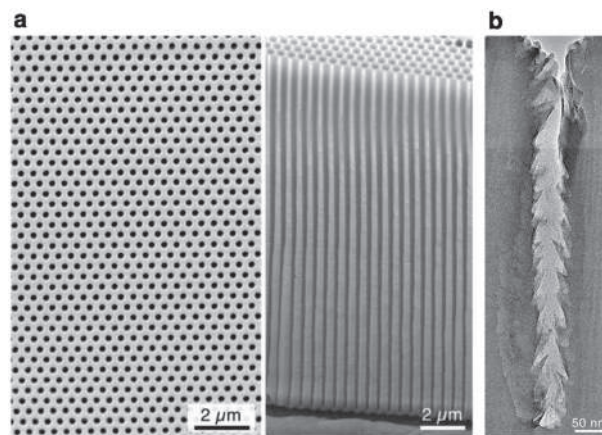


Fig. 2 a) SEM images of the ideal porous alumina structure. b) A TEM image of the nanopore. c) Relationships between the applied voltage and the inter pore distance.¹⁶⁾

われてきた。近年、著者らは、塩基性水溶液を用いてアノード酸化を行うと、酸性水溶液には見られない特徴的なアノード酸化挙動が生じ、それに伴って特異なナノ構造が生成することを見出した。図2aは弱塩基性である四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて作製した高規則ポーラス皮膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真であり、高いアスペクト比をもつナノスケールの細孔が高規則配列している様子が観察される¹⁶⁾。この細孔を透過型電子顕微鏡 (TEM) により高倍率観察すると (図2b)、従来の酸性電解質皮膜に見られる平滑な細孔表面では無く、数10 nmの凹凸 (スパイク) を無数にもつ表面積の大きな細孔が生成していることがわかった。塩基性水溶液を用いたアノード酸化により生成するポーラス皮膜のナノ形状は、従来報告されていた酸性水溶液の生成ルールとは異なること、幅広いナノ領域の周期構造が形成できることを見出した (図2c)。塩基性水溶液におけるアノード酸化挙動は大変興味深く、さらに研究を深めていきたいと考えている。

4. 新しいアノード酸化に基づく機能の発現

新しい電解質水溶液を用いてアノード酸化を行うと、アルミニウム表面に多くのユニークな機能が生じることを見出している。例えば、ピロリン酸を用いたアノード酸化によってナノファイバーを被覆したアルミニウム表面は高速の超親水性を示す^{17, 18)}。これに伴い、水の速乾性や湿った雪の高滑雪性が生じる。アルミナ表面に疎水性の単分子膜を形成すると、超撥水性や超撥油性を示すようになる^{19)–22)}。アルミナファイバーのナノ構造を精緻に制御すると、わずかな傾斜で水が容易に滑り落ちる滑落性超撥水から、180°反転させても液体が強固に付着する吸着性超撥水まで、液体の滑落性を高度に操ることができる。

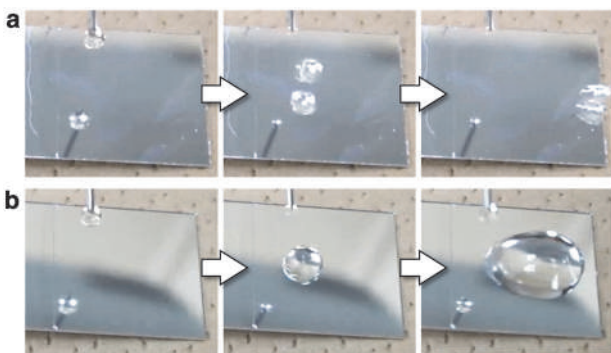


Fig. 3 Water-sliding behavior of the a) slippery and b) sticky superhydrophobic aluminum surfaces.

アモルファスアルミナ内部に適切な電解質アニオンを導入すると、ルミネッセンスによる発光現象が生じる²³⁾。高電圧アノード酸化により生成したポーラス皮膜は、厚いバリア層の形成や不純物アニオン量の低減により、塩化物水溶液や酸性・塩基性水溶液において高い耐食性をもつ^{24, 25)}。また、ポーラス皮膜のポロシティ (空壁率) の低減により、ピッカース硬度 $H_v = 600$ 以上の硬い皮膜を形成できる²⁶⁾。高規則配列ナノレンズや金属粒子など、各種ナノテクノロジーにおける基盤材料としての応用研究も行っている^{7, 27)}。

5. おわりに

本研究室において開発した新しいアルミニウムのアノード酸化法と、それらに基づく機能の発現について概説した。直感的ではあるが、今後の研究によって、さらに面白い、不思議な、アルミニウムの特徴を活かせるアノード酸化法を見いだせるのではないかと考えている。アルミニウムの表面処理のさらなる革新を目指す所存である。本研究の遂行にあたっては、公益財団法人軽金属奨学会から多大なるご援助を賜っている。関係各位に厚くお礼申し上げる。

参考文献

- O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Sci. Rep.*, **3** (2013), 2748.
- T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **137** (2014), 728-735.
- S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015), E244-E250.
- S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **190** (2016), 471-479.
- T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **156** (2015), 235-243.
- A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **211** (2016), 515-523.
- K. Kawahara, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Microelectron. Eng.*, **185-186** (2018), 61-68.
- T. Kikuchi, T. Yamamoto, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **123** (2014), 14-22.
- T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: *ECS Electrochem. Lett.*, **3** (2014), C25-C28.
- T. Kikuchi, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **313** (2014), 276-285.
- A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: *ECS Solid State Lett.*, **4** (2015), P55-P58.
- S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **403** (2017), 652-661.
- T. Kikuchi, O. Nishinaga, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: *Sci. Rep.*, **4** (2014), 7411.
- D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki: *ECS Electrochem. Lett.*, **4** (2015), H14-H17.
- D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **356** (2015), 54-62.
- M. Iwai, T. Kikuchi and R. O. Suzuki: *Sci. Rep.*, **11** (2021), 7240.
- D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **389** (2016), 173-180.
- D. Nakajima, T. Kikuchi, T. Yoshioka, H. Matsushima, M. Ueda, R. O. Suzuki, and S. Natsui: *Materials*, **12** (2019), 3497.
- R. Kondo, D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki: *J. Alloys Compd.*, **725** (2017), 379-387.
- D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **440** (2018), 506-513.
- D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki: *RSC Adv.*, **8** (2018), 37315-37323.
- T. Kikuchi, F. Onoda, M. Iwai, and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **546** (2021), 149090.
- T. Kikuchi, S. Akiya, K. Kunitomo, R. O. Suzuki and S. Natsui: *Mater. Trans.*, **61** (2020), 1130-1137.
- Y. Suzuki, K. Kawahara, T. Kikuchi, R. O. Suzuki and S. Natsui: *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2019), C261-C269.
- T. Kikuchi, Y. Suzuki, M. Iwai and R. O. Suzuki: *J. Electrochem. Soc.*, **167** (2020), 121502.
- T. Kikuchi, A. Takenaga, S. Natsui and R. O. Suzuki: *Surf. Coat. Technol.*, **326** (2017), 72-78.
- H. Ikeda, M. Iwai, D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, R. O. Suzuki and N. Sakaguchi: *Appl. Surf. Sci.*, **465** (2019), 747-753.