石井健斗*·藤 正督*,**

* 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 〒 507-0033 岐阜県多治見市本町 3-101-1 クリスタルプラザ

** 名古屋工業大学大学院 工学研究科 生命・応用化学専攻 〒 507-0033 岐阜県多治見市本町 3-101-1 クリスタルプラザ

Ceramic Film Formation by Electrophoretic Deposition Method and its Applications

Kento Ishii*, Masayoshi Fuji*, **

*Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, 3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan

**Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, 3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan

Electrophoretic deposition method (EPD) can accumulate colloidal particles and form a deposited film or coating on an electrode substrate. In this method, charged particles in the slurry are electrophoresed by applying an electric field and then deposited on the target substrate. It is a highly versatile and flexible ceramic multilayer coating method that can be used multi-scale in various fields, from minute electronic components that are becoming lighter, thinner, and smaller to giant structural materials. The EPD method is expected to be used as an environmentally friendly coating method, deepened as a precise structure control method, and further developed as an unique method for creating novel functional materials. This paper provides an overview of the colloidal process and EPD method and introduces their applications from the perspective of microstructural control.

Keywords: Colloidal processing, Electrophoretic Deposition, Microstructure Control

1. はじめに

電気泳動はチンダル現象、ブラウン運動、透析、塩析、 凝析といったコロイド化学の代表的な性質の一つであ る。液体中の分子や粒子などが電界に従って泳動する現 象である。粉体工学の分野では馴染みのある用語である かと思われるが、その歴史は古く、1807年にロシアの 物理学者フェルディナント・フリードリヒ・ロイス (Ferdinand Friedrich von Reuss) が水中の粘土粒子に この現象を見出したことに端を発するとされる^[1,2]。 1930年にタンパク質の電気泳動法に関する研究によっ て博士号を取得した生化学者のウィルヘルム・ティセリ ウス (Arne Wilhelm Kaurin Tiselius) は 1948 年に電気 泳動による血清中のタンパク質の分析研究が認められ ノーベル化学賞を受賞している^[3,4]。1940年にハマカー (Hugo Christiaan Hamaker) が電気泳動を利用したセラ ミックス粒子の堆積が可能であることを報告している^[5]。 米国自動車会社のフォード・モーター社が、1960年代 初頭より研究開発を行い、自動車ボディ下塗り工程での 電着塗装法(Electrodeposition coating、Electrocoating) として工業的に実用化した^[6,7]。電気泳動がそれまでに 生化学分野において DNA やタンパク質等の分子量の違 いを分離・検出するためのクロマトグラフィーとして利 用されてきたのに対して、工業的にスプレー塗装に代わ る塗膜・コーティング技術として広く活用され始めた。 今日では塗装分野のみならず、様々な分野で応用が試み られており、電気泳動堆積法(EPD: Electrophoretic deposition method)という名称で呼ばれている。

メカニズムの詳細は後述することとするが、簡潔には スラリーに電場を与えることにより液中帯電粒子を電気 泳動させ、目的基板上に集積堆積させる方法である。複 雑形状の基板上にも均一に堆積が可能であるつきまわり 性に優れ、分散性の制御による堆積膜の粗密の制御や、 印加する電流・電圧の制御による膜厚の制御も容易であ る。また、装置のセットアップが単純であり、スケール アップが容易であることなどの特徴を有する。スラリー の濃度は希薄・濃厚に関わらず、ナノーサブミクロンオー ダーの粒子まで使用できる。EPD 法は無機有機材料に 関わらず液中コロイド粒子を集積・成膜が可能である。 軽薄短小化が精力的に進められている微細な電子部品か ら一方で巨大な構造材料までマルチスケールで幅広い分 野に活用できる、汎用性・自由度の高いセラミックス積 層成膜技術である。本稿では、EPD プロセスの基礎に ついて概説し、その応用例について紹介する。

2. セラミックスプロセッシング

2.1. パウダープロセス

従来の粉体プロセスによるセラミックス製造は粉体を 出発材料として、粉砕・混合、成形、脱脂・焼成といっ た主たる工程を経て、最終製品のバルク体を得る^[8-14]。 粉砕・混合工程では、粒子の大きさや粒子形状などが調 整され、添加剤など含めた粉体の均一化が図られる。次 の成形工程では、保形性を有する巨視的な粒子集合体が 目的物に近い形状に形作られ、粉体粒子の配置および充 填構造が決定される。焼成工程では、成形体の粒子同士 が互いに接合し粒子間の空隙が減少するとともに組織が 強固に緻密化されていく。焼結の進行度合いの如何に よって組織の粗密とともに機械的強度が決定づけられる こととなる。焼成後の固化・緻密化したセラミックス製 造物は有機系材料に比べて機械的強度が非常に高く、加 工が容易ではない。そのため、成形時に目的物に近い形 状にニアネット成形されている状態が望ましい。

また、材料の組織構造は機能性の発現および特性向上 を左右する重要な因子である。粉体プロセスによる組織 制御において、操作が可能な最小単位は一粒の粒子であ る。成形後では、粒子の配置は既に固定化されているた め、粒子操作の自由度は成形段階までにある。つまり、 組織制御において目的組織の実現のためには焼成工程の 組織変化も考慮しなければならないが、混合・成形工程 は特に重要であり、これらを考慮したプロセス設計を行 うことが重要となる。

2.2. コロイドプロセス [15. 16. 25. 17-24]

ドライプロセスは、乾燥粉体を用いて一連の製造工程 を行う手法である。乾燥粉体は保形性が低く、流動性を 有する粒子集合体としてみることができる。粒子は互い に近接しており、混合および成形は容器回転式の混合や 金型を用いた圧粉成形などの機械的手法により行われ る。空気中の水分を吸湿した状態の粉体は容易に凝集し、 粒子一個単位での混合均一化が困難であり、成形時には 凝集粒子間に空隙として構造欠陥を生じることとなる。 凝集性を逆手にとり、ある程度の大きさの顆粒状とする ことで粉体の操作性を向上させることが可能である。成 形は金型を用いた加圧成形法により行われるため形状や 厚さには制限があるものの、脱溶媒のための乾燥工程を 必要とせず、その簡便さから大量生産に適したプロセス

ウェットプロセスは液中で粉体を操作する手法であ る。たとえば粒子を取り巻く環境について比重の違いを 考えた場合、水の比重は空気の比重のおよそ800倍も 異なる。沈降速度はストークスの式から粒子と溶媒の比 重の差に比例するため、空気中より液中のほうが粒子は 直ちに落下することなく、ある程度自由に漂うことがで きる空間と猶予が生じることが理解される。沈降速度は 比重より粒径の寄与が大きく、粒径がサブミクロンオー ダー以下まで小さくなると、粒子表面の効果が顕著とな り、粒子の沈降が熱攪乱により阻害され、粒子が沈降せ ずに液が懸濁したスラリーとよばれる状態となる。この ような分散状態にある粒子はコロイド粒子と呼ばれ、分 散質であるコロイド粒子が分散媒に均一に懸濁している 状態をコロイド分散系という。固体を分散質とし、液体 を分散媒とする場合、このようなコロイド系はスラリー またはサスペンションと呼ばれる。粒子が分散状態にあ り個々の粒子は近接していないため粒子の表面処理や混 合均一化操作が容易であり、セラミックス組織制御に有 利なプロセスといえる。鋳込み成形や濾過成形などバル ク体の生産性はドライプロセスに劣るものの、ペースト 状とすることでテープキャスト法など成膜が行うことが できる。しかし、液中操作であるがゆえに、脱溶媒のた めの乾燥過程に課題がある。

3. コロイド粒子の界面物性

3.1. 粒子表面の帯電性 [26-31]

スラリーの分散安定性を決定づける因子として粒子 個々の表面状態と粒子間の相互作用が挙げられる。水系 溶媒における酸化物粒子表面の帯電状態を図1に示す。



図1. pH 変化による表面水酸基の構造変化

一般的に、酸化物粒子のような疎水コロイドを水系溶 媒に添加したときに、水和反応によって表面に水酸基が 形成され、この水酸基へのプロトンの吸着・解離によっ て、酸化物粒子の表面は正か負に帯電する。そのため、 酸化物粒子の帯電状態は、溶液の水素イオン指数である pH に大きく依存する。次式のように pH が酸性側では、 水酸基にプロトンが付加され、正に帯電する。一方、 pH が塩基性側ではプロトンが引き抜かれ、負に帯電す る。また、粒子表面の電荷が正か負のどちらにも帯電し ていないとき、その pH を等電点(IEP: Isoelectric Point) ないし電荷零点(PZC: Point Zero Charge)という。

 $(M - OH)_{surface} + H^+ \leftrightarrow (M - OH_2)^+_{surface}$ (at low pH) $(M - OH)_{surface} + OH^- \leftrightarrow (M - O)^-_{surface} + H_2O$ (at high pH)

さらに固液界面をより大きなスケールでみたときの粒 子表面の状態を図2の上部に示す。スラリー中には粒 子に加えて、粒子と同符号の副イオンと反対符号の対イ オンが存在する。粒子の最表面には表面電荷と反対に帯 電した対イオンが多く存在する。これは溶媒中のイオン と粒子の表面電荷との間にクーロン力が作用するためで ある。しかし、最表面で粒子の表面電荷が完全に打ち消 されるわけではなく、最表面の対イオンは粒子表面から 沖合にかけて勾配をもって存在することとなる。対イオ ンは粒子表面に引き寄せられて、粒子の電荷を中和する が、副イオンによる干渉やイオンの熱運動によりクーロ ン力が妨げられるため、対イオンは広がりを持った分布 を形成する。これを拡散電気二重層という。対イオン、副 イオンの種類や拡散の度合いは溶媒の種類や添加材の量、 pH 調整に使用した酸や塩基などの電解質に起因する。



図2.シュテルンモデルによる粒子表面の拡散電気二重層

対イオン、副イオンといった電解質イオンの拡散の度 合いを示す量は、拡散電気二重層の厚さを示す *l/k* (Debye 長さ)で表現される。この厚さは、表面電荷と 対イオンとの間の引力がそれをかき乱す熱運動と釣り合う距離である。κは Debye-Huckel のパラメーターと呼ばれ、次の式で表現される。

$$\kappa = \sqrt{\frac{(2\pi n z^2 e^2)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k T}}$$

ここで、z は対称型電解質の価数、k はボルツマン定数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は溶媒の比誘電率、T は絶対温度、 e は単位電荷、n は電解質の数密度である。 κ は、後述 のゼータ電位や分散安定性に関わる因子である。

図2の下部は粒子表面が正に帯電している場合の電気二重層の構造と、対応する電位の分布を模式的に示したものである。粒子表面近くに表面電荷とは逆に帯電した対イオンが最も強く引き寄せられて固定された第一層目にStern層と、対イオンと副イオンが混在したイオン 雲が形成している第二層目である拡散層が存在する。粒子は、Stern層と拡散層の一部を伴って移動するが、この際に取り残されたイオンとの間に生じた面をすべり面という。粒子から遠く離れた電気的中性である領域の電位を0としたとき、すべり面の電位をゼータ(ζ)電位という。多くの場合、Stern面の電位(Ψ_{δ})は、すべり面の電位であるゼータ電位に近似して扱われている。このゼータ電位は粒子の分散安定性において重要な因子である。

水系では、純水でも水の解離によって生成したプロト ンや水酸化物イオンが存在するので、イオン強度はプロ トンや水酸化物イオンによる強度以下(10^{-7} 以下)にす ることはできない。非水系溶媒は一般に誘電率の小さい ものが多く、したがってそれらの溶媒を用いた溶液では イオン強度は小さい。Debyeパラメーター κ を表した 式において、水系と非水系で異なる因子は、nと比誘電 率 ε_r である。 ε_r の変化と比較してnの変化は一般的に桁 数で異なるため、 κ は非水系では非常に小さくなり、電 気二重層は溶液の沖合まで広がる。したがって非水系の 電気二重層は図の(a)、(b)のようになる。またイオン 強度が大きいとき、曲線は(c)のようになる。

3.2. 粒子間の相互作用 水系溶媒におけるコロイド 粒子の分散と凝集(DLVO 理論)^[32-35]

Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論は、 粒子間距離に対する粒子間にはたらく静電相互作用から スラリーの分散安定性を理解する理論である。液中の2 つの粒子間距離と電気二重層の相互作用のポテンシャル の関係を図3に示す。ここで、一つの粒子表面を原点 にとり、もう一方の粒子を無限遠方より近づけたときに イオンの拡散層の重なりによる斥力が V_R 、分子間引力 の総和であるファンデルワールス引力が V_d である。表 面間最短距離がDで、半径がの2個の同種球状粒子間 のvan der waals引力エネルギー V_d は次の式で示される。



Distance (nm)

図3. 帯電粒子間に働く相互作用

$$V_A(D) = -\frac{Aa}{12D}$$

また、2 粒子間に働く静電斥力は Derjaguin 近似 ($D \ll a$) により、次式で示される。

$$V_R(D) = \frac{64\pi ankT\gamma^2}{\kappa^2} \exp\left(-\kappa D\right)$$

全粒子間に働く相互作用 *V*_Tは、引力と斥力の和で以下 の式のように示される。

$$V_T = V_R + V_A$$

 V_T にはポテンシャル障壁 E_B が存在するが、この V_{max} を 越えて一次極小に至ることで粒子は凝集する。そのため、 分散性を向上するためには、表面電位を大きくする必要 がある。

ゼータ電位や等電点は物質の種類のみで決まらず、粒 子表面の清浄度やスラリーのイオン濃度や pH によって 異なる^[36-41]。スラリーの pH 調整によるゼータ電位の 制御はよく行われるスラリー分散安定化手法である。図



図 4. ゼータ電位の pH 依存性

4のように pH が等電点よりも酸性側もしくは塩基性側 に調整することで正ないし負にゼータ電位を向上させる ことが可能である。また、物質によっては等電点が強酸 性や強塩基にある場合や pH 調整だけで十分に高いゼー タ電位が得られない場合、界面活性剤を添加することで 所望の正負に帯電した安定なスラリーを得ることが可能 である。

3.3. 電気泳動現象 [42-47]

電気泳動は、溶液中の帯電物質が電場により移動する 現象である。溶液側に電気二重層を持つ固 - 液界面に、 外部より直流電場 E を界面に対して平行に印加したと する。固体面からみて、溶液側には相対的に層流が発生 し、界面から沖合に向かって速度の分布が生じる。溶液 中の微小立方体領域に注目すると、定常状態では立方体 に作用する電気引力と粘性抵抗力は等しい。立方体中の 平均電荷密度を ρ としたとき、電気力 ρE は、定常状態 において粘性力 ($\eta d^2 u/dx^2$) に等しいので次式で示される。

$$\rho E = \eta \frac{d^2 u}{dx^2}$$

ここで、*u*は粒子と溶液の相対速度もしくは電気泳動移動度である。この関係に Poisson の式を代入し両辺2回積分すると次式のように電気泳動速度 *V*が得られる。

$$V = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta}\right) \Phi_0 E$$

したがって、電気泳動移動度 u = V/E は

$$u = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta}\right) \zeta$$

で表される。ここで η は粘度を示す。また、表面電荷 Φ_0 はすべり面のゼータ電位 ζ に近似される。電気移動度uの 単位は (μ mV⁻¹s⁻¹cm) である。この式は、Smoluchowski の式と呼ばれ、広く用いられている電気泳動の式である。 Smoluchowski の式は平板モデルを対象にして導かれて いるが、粒子半径aが電気二重層の厚さ ($1/\kappa$) に比べて 大きい $a \gg 1/\kappa$ ときや、球状粒子、半径の大きな円筒 粒子にも適用可能である。さらに、任意の形状の大きな 粒子に適用できる有用な式である。

また外部電場が、点電荷に作用した場合、Smoluchowski 式の適用極限と逆の極限、つまり小さな粒子半径aまた は二重層が厚い極限、 $a \ll 1/\kappa$ で適用できる式で、 Hückel の式と呼ばれている。

$$u = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \right) \zeta$$

ここで、Hückel 式の電気移動度 *u* は、Smoluchowski の 式と同様、粒子の半径*a*に依存しないが、Smoluchowski の式と比べると、2/3 の定数が加わっている点が異なる。 Hückel の式を用いた場合、Smoluchowski の式により 算出した電気移動度 u に対して 1.5 倍のゼータ電位を示 すこととなる。この差に対して、Henry は、Smoluchowski 式では粒子の存在による電場の歪みが考慮されている が、Hückel 式では粒子が非常に小さく、その存在によ る外部電場の歪みが無視されているためであると考え た。Henry は、この電場の歪みをKaの関数として取り 扱った。Henry はさらに、粒子は静止した液中を泳動す るのではなく、液中を動くための効果(遅延効果)を考 慮にいれて、次式を導いた。

$$u = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta}\right) \zeta \cdot f(\kappa a)$$

関数 $f(\kappa a)$ を Henry 係数と呼び、粒子の存在による外部 電場の歪みの度合いを表し、 $\kappa a \rightarrow 0$ でf = 2/3となり Henry 式は、Hückel の式となる。逆に、 $\kappa a \rightarrow \infty$ で f = 1となり Henry 式は、Smoluchowski の式になり、 この極限では外部電場が完全に歪んでいる。コロイド粒 子の分散・凝集状態の評価に重要な因子であるζ電位は 溶液内に一定の直流電場をかけ、その電場内を泳動する 粒子の速度 uを測定する。測定した電気泳動移動度から 任意の式を用いてゼータ電位ζは算出される。

4. 電気泳動堆積法 Electrophoretic Deposition Process (EPD)^[44, 48-55]

EPD法は電気泳動現象(集積)と堆積現象(固化成形) の主に2つの現象からなる。図5(i)-(iii)に EPD プロセスにおける正帯電粒子の電気泳動から堆積までの 各素過程を示す。液中の帯電粒子は外部から与えられた 電圧と電極間距離により電界 *E*(V/cm)のとき、電気 泳動速度vは次式(2)で示される。

v = uE

uは単位電場当たりの泳動速度であり、電気泳動移動度 である。溶液のイオン分極を伴いながら等速度で電気泳 動する。同じ電場をかけても電極間距離が離れている場 合、液中には電気浸透流や粒子の動きに応じて流れが生 じているためより大きな影響を受けることとなる。

もう一つの堆積現象は図5(iv)-(v)の素過程から なり、いくつかのモデルが提案されており、その中の一 つにpHローカリゼーションモデルがある^[48,56-58]。pH ローカリゼーションモデルによる詳細な堆積過程を図6 に示す。液中に浸漬させた電極基板間に印加された電場 により、液中の水分が電気分解しイオン分極が生ずる。 酸化反応が生じるアノード基板近傍ではプロトン(H⁺) が生成し、低pH領域が形成される。一方、還元反応が 生じるカソードでは、水酸化物イオン(OH⁻)が生成し



図5. EPD プロセスにおける電気泳動から堆積までの各過程



図 6. pH ローカリゼーションによる電気泳動粒子の堆積メカ ニズム

高 pH 領域が形成される。粒子の泳動とともに電気二重 層に含まれる対イオンも輸送される。粒子が堆積し、失 活することにより堆積電極近傍に対イオン成分は取り残 されることとなる。このような対イオンの存在も電極近 傍の pH 変化に少なからず寄与していると考えられる。 正帯電の粒子はカソード基板方向に電気泳動し、クーロ ン力により電極基板へ押し付けられる。この際、電極近 傍の高 pH 領域に粒子が接近し、電極に達するまでに粒 子は等電点を達するため表面電荷を失い、ファンデル ワールス力により凝集堆積する。類似の堆積機構として、 粒子と電気二重層が双極子を形成することによる玉突き の堆積機構もある^[44]。以上のように電気泳動堆積法は 印加された電場による帯電粒子の電気泳動と電極近傍の pH ローカリゼーション現象による電荷の失活を伴う堆 積現象の 2 つの素過程から説明される。

EPD 法の特徴として、装置が簡便、膜厚の制御が容易、 複雑形状の基板に密着性の高い高密度の成膜が可能、バ インダーが不要など、が挙げられる。絶縁性基板には導 電性を付与するためにスパッタリングやカーボンコー ティングを施す必要がある。EPD 法は装置が単純であ るため簡便に実施でき、溶媒、電流・電圧の値、電極間 距離、堆積時間、スラリー濃度、乾燥条件などの複数の パラメーターを最適化できれば再現性の高い堆積膜を作 製可能である。電気泳動堆積法による成膜条件の他に EPD後の乾燥、焼結過程の影響も無視できない問題で ある^[52, 59-63]。例え、高密度の堆積体を形成できたとし ても、乾燥過程が適した条件でないとクラックや剥離な ど様々な構造欠陥の形成を招くことになる。ディップ コート法と同じく堆積基板の引き上げ速度等も重要とな る。焼結過程においても同様に、基板と共に堆積膜の焼 結を行う際には、基板との熱応力が生じるため、適切な 組織構造と焼結条件の最適化が必要である。一連の EPDプロセスを最適化することで目的の組織構造を有 する焼結組織を得ることが可能である。一方で、その過 程には明文化し難い多くのプロセスパラメータとノウハ ウが多く含まれていることを留意せねばならない。以上 を踏まえて EPD の最近の動向について紹介する。

5. 電気泳動堆積法の応用例

一般的なコロイドプロセスでは、コスト、環境への負 荷の低減、分散・凝集状態の容易さから、水系溶媒が多 く用いられている。電気泳動プロセスにおいて、水系溶 媒を用いることは可能であるが、溶媒の電気分解で発生 するガスによる堆積物の多孔化を避けるために、多くの 場合、非水溶媒としてアルコール系の溶媒が用いられて いる。前述したとおり、電気泳動プロセスでは、粒子表 面を正か負に帯電させる必要がある。溶媒に単に粒子を 投入、撹拌するだけでゼータ電位の高い安定なスラリー を調製できる場合もあるが、一般的には粉体を溶媒に投 入後、適量の酸、アルカリあるいは高分子電解質を添加 して、粒子を帯電させる必要がある。いかに物質自体の 分散性が良かろうとも表面状態は合成法や表面清浄状態 に大きく影響を受けるため一概には説明しがたい。粒径 が大きすぎる場合、重力による影響が顕著であり、沈降 が生じてしまうと無重力下でない限りにおいては現実的 に EPD を行うことは困難であろう。その具体的な指標 としてはゼータ電位が±30mV以上で、粒径がサブミ クロンオーダー以下であることが好ましいとされる。ナ ノ粒子の場合は、凝集粒子であってもサブミクロン程度 の粒径を維持できれば、複合ナノ粒子を EPD すること が可能である^[64,65]。また、サブミクロンオーダーの異 種粒子を共堆積する場合は分散剤などを用いて十分に高 く同程度のゼータ電位のもと EPD を行うことで材料の 比重の違いに関係なく、均一な複合組織を得ることが可 能である^[66-70]。多成分系になると、ゼータ電位を必ず しも一致させることは困難となってくるが、帯電の無い 粒子でも攪拌力によって液中に浮遊させた状態で帯電粒 子の堆積に巻き込ませることも可能である。各成分の ゼータ電位に意図的に差をつけることにより傾斜構造を 形成することも同様に可能である。

EPD には直流電場が一般的に用いられるが、パルス 矩形波や交流電源を用いた事例も報告されている。水系 スラリーに直流電場を適用した場合、水の電気分解によ

り堆積基板上に発生した気泡が堆積を阻害する。パルス 電場を用いることで水の電気分解により発生した微小な 気泡が会合して堆積を阻害することなく緻密な堆積膜が 形成できる^[56,71-73]。また、先に述べたように EPD 直後 の湿潤成形体は乾燥過程で収縮し、堆積時のわずかな不 均一性や欠陥に由来したひずみやクラックが生じる。こ れに対して交流電場を適用することにより堆積時の粒子 の再配列及び規則化を促進し、クラックを抑制すること が可能である^[74-77]。また、シリカやポリスチレンなど 単分散粒子を EPD することにより粒子が最密充填し構 造色を発するコロイド結晶ないしフォトニック結晶堆積 膜を得ることができる^[78-81]。近年、セラミックス製造 プロセスでは低温化や無焼成固化プロセスが話題となっ ているが、EPD においても無焼成コーティング法とし ての研究が進められている。硝酸塩やジオポリマーは無 機バインダーとして、堆積膜の乾燥クラックを抑制する とともに、焼成工程なしに堆積粒子と電極基板を強固に 接着することが可能となる^[82-88]。金属イオンや前駆体 となるイオンを正帯電粒子とともに泳動させ、電極近傍 で粒子が堆積するとともに電極の高 pH 領域でゾルゲル 反応を生じさせることにより粒子間に架橋が形成され る。EPD 法は外場として電場を用いる手法であるが、 磁場と併用することで粒子の有する結晶方位を制御しつ つ堆積できる^[89-91]。磁場中 EPD により多結晶体ではあ るものの擬単結晶状態の組織を得ることが可能であり、 イオン伝導体の伝導経路の制御や機械的特性に優位な結 晶方向に組織を制御することなど各特性の向上が可能で ある。

その他、触媒担持^[92-97]、積層セラミックスコンデン サ(MLCC)^[51, 98-100]、固体酸化物形燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)^[49, 101-104]、Liイオン電池(LiB: Lithium ion Battery)^[105-109]、などの電子デバイスの積 層成膜、構造材料へのサーマルバリアコーティング (TBC)^[110-114]、などに適用されている。

ここで、酸素分離膜を EPD 法の適用例として得られ た研究結果の一部を紹介する^[68,115]。多孔質支持体上に EPD 法による堆積膜を形成し、共焼結することで緻密 膜 / 多孔質支持体からなる非対称構造膜を得た。EPD 法と重力沈降法により作製された非対称膜の微構造組織 を図7に示す。本研究では電極は垂直方向に対向させ ており、電圧を印加していないとき、粒子は重力沈降に よって基板となる多孔質支持体上に堆積することとな る。印加電圧0V、堆積時間24hの成膜条件で作製さ れた非対称膜は多孔質支持体上には膜厚も不均一で緻密 膜は形成できていない。一方で、印加電圧150V、堆積 時間10 minの成膜条件で作製された非対称膜は多孔質 支持体上には膜厚が均一で緻密膜が形成できている。こ れは、電場に由来する粒子のつきまわり性や粒子の再配 列によるものである。 さらに、酸素透過性の向上を図るために緻密膜上に多 孔質膜を EPD 法により形成した。母材と造孔剤を共堆 積することにより、焼成後に造孔剤は焼失し気孔が形成 される。均一に異なる成分を堆積させるために、電気泳 動速度に関わる因子であるゼータ電位の一致を図り、多 孔質膜を形成した結果を図8に示す。焼成後の組織で あるため造孔剤が焼失し、代わりに焼失痕として気孔が 形成されている。気孔は均一に存在していることから、 電気泳動移動度の式に則って二成分が同様に堆積したこ とが伺える。最終的に酸素分離に適した微構造組織および 積層構造を EPD 法により実現し、3.7 ml (STP) min⁻¹cm⁻² の高い酸素透過速度を有する酸素分離膜を得ることに成 功している。

EPD: 0V, 24h





図7. 異なる条件により EPD 成膜された非対称構造



図8. EPD 法により積層化された酸素分離膜

6. まとめ

コロイドプロセスは液中粒子の分散・凝集状態を制御 することで、個々の粒子に対して均一な操作が可能であ る。さらに、EPD 法により液中に単一粒子の状態で浮 遊している良分散状態のスラリーから粒子集積および固 化成形を直接行うことが可能となる。コロイドプロセス そのものの操作因子が多いことに加えて、EPD 法も操 作因子が多く、条件の最適化が困難である一方で、プロ セスの自由度が高いことも EPD プロセスによる組織制 御に自由度を与える魅力的な点である。組織設計に対し て、これを実現するためのプロセス設計もまた重要とな る。対象物のサイズや成膜厚さに依らずマクロスケール に適用できる汎用性のある成膜法であり、使用するスラ リーも希薄・濃厚問わずバインダーフリーで電場のみで 成膜することが可能である。そのため、環境負荷の少な いコーティング法として将来的にさらに EPD 法が活用、 精緻な組織制御法として深化、新奇機能性材料創出のた めの独自手法としてより一層の発展を期待する。

謝辞

本報では研究で国立研究開発法人物質・材料研究機構 打越 哲郎氏をはじめ、多くの研究者の方にご指導ご協力いただいた筆者らの成果を紹介させていただいている。ここに関係者各位に感謝の意を表する。

参考文献

- [1] 福士恵一,豊田純也,高木俊夫,電気泳動の原点: Ruessの 実験再訪,化学と教育.53 (2005) 633-636. https://doi.org/ https://doi.org/10.20665/kakyoshi.53.11 633.
- [2] 中村和行, 電気泳動法のトリロジー, 生物物理化学. 56
 (2012) 1-4. https://doi.org/10.2198/sbk.56.1.
- [3] A.W.K. Tiselius, Electrophoresis and adsorption analysis as aids in investigations of large molecular weight substances and their breakdown products, Nobel Lect. December (1948) 416. https://www.nobelprize.org/ uploads/2018/06/tiselius-lecture.pdf.
- [4] K.G. Stern, the Moving Boundary Method for Studying Electrophoresis, Ann. N. Y. Acad. Sci. 39 (1939) 147–186. https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1939.tb55374.x.
- [5] H. C. Hamaker, FORMATION OF A DEPOSIT BY ELECTROPHORESIS, Trans. Feaday Soc. 35 (1940) 279–287. https://doi.org/https://doi.org/10.1039/ TF9403500279.
- [6] Y. OYABU, N. FURUNO, Y. HIRASAWA, H. OMORI, Electrodeposition Coating Process for Automobile Bodies, Trans. ISIJ. 23 (1983) 994–1008.
- [7] H.-J. Streitberger, K.-F. Dossel, eds., Automotive Paints and Coatings, Sercond, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [8] 桑原好孝, 鈴木和夫, 神崎修三, ファインセラミックスと粉 体工学, 粉体工学会誌. 20 (1983) 301-307.
- [9] 藤正督,山川智弘,渡辺秀夫,遠藤健司,高橋実,セラミック ス粉体成形の壁,セラミックス基盤工学研究センター年報. 7 (2007) 29-43.
- [10] M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, 2nd ed., MARCEL DEKKER, Inc., 2003. https://doi. org/10.1201/9781315274126.
- [11] D. Sarkar, ed., Ceramic processing, CRC Press, 2017. https://doi.org/10.1201/9781315276045.
- [12] J.S. Reed, Principles of Ceramics Processing, 2nd ed.,

John Wiley & Sons, Inc., 1995.

- [13] 高橋実, セラミックス粉体成形の基礎的解明と材料創製への展開, Hunsai. (2010) 3–14. https://doi.org/https://doi.org/10.24611/micromeritics.2010003.
- [14] 北條純一,セラミックスパウダープロセシング:粒子構造 制御による焼結組織と機能開発,粉体および粉末冶金.63
 (2016) 801-810. https://doi.org/10.2497/jjspm.63.801.
- [15] 椿淳一郎, 新たな処女地, ファインセラミックス製造プロ セス, 粉体工学会誌. 32 (1995) 180-186.
- [16] 椿淳一郎, 粉体技術者のための粉体入門講座 36 スラリー 徒然草 -1, 粉体技術. 4 (2012) 1026–1027. https://jglobal. jst.go.jp/detail?JGLOBAL_ID=201202280609180170& rel=1.
- [17] 坂下摂, 粉体プロセスの問題点と解決策, 材料. 21 (1972) 1-7.
- [18] 島井駿蔵, セラミック粉体の成形, 溶接学会誌. 59 (1990) 179.
- [19] 濱野健也, セラミックスと微構造, 窯業協会誌. 94 (1986) 11-14.
- [20] 荒川正文, 粉体の基礎知識, 色材. 43 (1970) 603-611.
- [21] W.M. Sigmund, N.S. Bell, L. Bergström, Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1557–1574. https://doi. org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01432.x.
- [22] 目義雄, 鈴木達, 打越哲郎, コロイドプロセスの高度化によ る高次構造セラミックスの創製, 粉砕. 54 (2011) 28–35.
- [23] 安達直己, 桜田修, 橋場稔, 水系懸濁液を用いたセラミック スプロセッシング, J. Soc. Inorg. Mater. Japan. 12 (2005) 463–471.
- [24] J.A. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2341–2359.
- [25]小林幹佳,水中に懸濁した微粒子の凝集分散:基礎理論と その適用性,塗装工学.45 (2010) 419-432.
- [26] 近澤正敏, 粉体の表面科学, 日本化粧品技術者会誌. 27 (1993) 103–118.
- [27] 藤正督, 白井孝, 渡辺秀夫, 無機微粒子の表面状態とその キャラクタリゼーション, J. Japan Soc. Colour Mater. 82
 (2009) 403–410. https://doi.org/10.4011/shikizai.82.403.
- [28] 北原 文雄, 古澤 邦夫, 尾崎 正孝, 大島 広行, ゼータ電位 微 粒子界面の物理化学, サイエンティスト社, 1995.
- [29] 蓮精, ζ 電位について, 色材. 38 (1965) 523–528. https:// doi.org/https://doi.org/10.4011/shikizai1937.38.523.
- [30] 古澤邦夫, ゼータ電位の測定, ぶんせき. 5 (2004) 247-254. https://doi.org/10.1038/ni.3772.
- [31] 田里伊佐雄, 非水系のく電位について, 色材協会誌. 45
 (1972) 657-662. https://doi.org/https://doi.org/10.4011/ shikizai1937.45.657.
- [32] W.M. Sigmund, N.S. Bell, L. Bergström, Novel Popwder-Processing Methods for Advanced Ceramics, J. Am.

Ceram. Soc. 87 (2000) 1557-1574. https://doi. org/10.1007/s00595-015-1265-5.

- [33] 足立泰久,小林幹佳, L. Feng, 辻本陽子,山下裕司, 電気二 重層とコロイド分散系の凝集,オレオサイエンス.13
 (2013) 299–307. https://doi.org/10.5650/oleoscience. 13.299.
- [34] 臼井進之助, 水中コロイドの分散と凝集, 粉体工学会誌. 24 (1987) 798-804.
- [35] 神谷秀博, 飯島志行, ナノ粒子の分散挙動制御とその応用, 粉砕. 55 (2012) 12–18.
- [36]小口寿彦,粉体の帯電とその応用,粉体工学会誌.24 (1987) 816-821.
- [37] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and points of zero charge. V. Update, J. Colloid Interface Sci. 353 (2011) 1–15. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010. 08.023.
- [38] E. Cristiano, Y.J. Hu, M. Siegfried, D. Kaplan, H. Nitsche, A comparison of point of zero charge measurement methodology, Clays Clay Miner. 59 (2011) 107–115. https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201.
- [39] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach, J. Colloid Interface Sci. 337 (2009) 439–448. https://doi. org/10.1016/j.jcis.2009.04.072.
- [40] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and the points of zero charge, J. Colloid Interface Sci. 253 (2002) 77–87. https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8490.
- [41] Z. Xia, V. Rozyyev, A.U. Mane, J.W. Elam, S.B. Darling, Surface Zeta Potential of ALD-Grown Metal-Oxide Films, Langmuir. 37 (2021) 11618–11624. https://doi. org/10.1021/acs.langmuir.1c02028.
- [42] N. Petrova, A. Zhukov, F. Gareeva, A. Koscheev, I. Petrov,
 O. Shenderova, Interpretation of electrokinetic measurements of nanodiamond particles, Diam. Relat.
 Mater. 30 (2012) 62–69. https://doi.org/10.1016/j.
 diamond.2012.10.004.
- [43] C. Felix, A. Yaroshchuk, S. Pasupathi, B.G. Pollet, M.P. Bondarenko, V.I. Kovalchuk, E.K. Zholkovskiy, Electrophoresis and stability of nano-colloids: History, theory and experimental examples, Adv. Colloid Interface Sci. 211 (2014) 77–92. https://doi.org/10.1016/ j.cis.2014.06.005.
- [44] P. Sarkar, P.S. Nicholson, Electrophoretic deposition (EPD) : Mechanisms, kinetics, and application to ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1987–2002. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x.
- [45] 大島広行, 界面動電現象理論からの発展: Smoluchowski から ELKINへ, オレオサイエンス. 13 (2013) 291–297.
- [46] 大島広行, 濃厚コロイド分散系の電気泳動, オレオサイエ

ンス.1 (2001) 735-742.

- [47] 武田真一, 濃厚コロイド系の界面導電現象, オレオサイエンス. 13 (2013) 315-320. https://doi.org/10.5650/ oleoscience.13.315.
- [48] D. De, P.S. Nicholson, Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition, J. Am. Ceram. Soc. 382 (1999) 3031–3036.
- [49] I. Aznam, J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, A review of key parameters for effective electrophoretic deposition in the fabrication of solid oxide fuel cells, J. Zhejiang Univ. Sci. A. 19 (2018) 811–823. https://doi.org/10.1631/jzus.A1700604.
- [50] P.M. Biesheuvel, H. Verweij, Theory of Cast Formation in Electrophoretic Deposition, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1451–1455. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999. tb01939.x.
- [51] J. Van Tassel, C.A. Randall, ELECTROPHORETIC DEPOSITION : FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS Potential for integration of electrophoretic deposition into electronic device manufacture ; demonstrations using silver / palladium, J. Mater. Sci. 39 (2004) 867–879.
- [52] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Prog. Mater. Sci. 52 (2007) 1–61. https://doi.org/10.1016/j. pmatsci.2006.07.001.
- [53] J.H. Dickerson, A.R. Boccaccini, eds., Electrophoretic Deposition of Nanomaterials, Springer Science+Bussiness Media, 2013. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7.
- [54] Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H. Kim, P.S. Nicholson, ELECTROPHORETIC DEPOSITION : FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS Electrophoretic deposition — mechanisms, myths and materials, J. Mater. Sci. 39 (2004) 787–801.
- [55] B. Ferrari, R. Moreno, EPD kinetics: A review, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 1069–1078. https://doi.org/10.1016/ j.jeurceramsoc.2009.08.022.
- [56] B. Neirinck, O. Van Der Biest, J. Vleugels, A current opinion on electrophoretic deposition in pulsed and alternating fields, J. Phys. Chem. B. 117 (2013) 1516– 1526. https://doi.org/10.1021/jp306777q.
- [57] M. Mishra, Y. Sakka, T. Uchikoshi, L. Besra, pH localization: a case study during electrophoretic deposition of ternary MAX phase carbide-Ti3SiC2, J. Ceram. Soc. Japan. 121 (2013) 348–3545.
- [58] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD), J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 1187–1193. https://

doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.004.

- [59] S. Dor, S. Rühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis, A. Zaban, The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO2nanoparticle agglomerates, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 342 (2009) 70-75. https://doi.org/10.1016/j. colsurfa.2009.04.009.
- [60] H. Negishi, Power efficiency of electrophoretic deposition of silica using non flammable ethyl perfluorobutyl ether, J. Ceram. Soc. Japan. 122 (2014) 876–880.
- [61] H. Sa, B. Raissi, R. Riahifar, M.S. Yaghmaee, Journal of the European Ceramic Society How preparation of suspensions affects the electrophoretic deposition phenomenon, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 299–305. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.005.
- [62] 濱上寿一, 金村聖志, 電気泳動法を用いた材料プロセスの 新展開, 粉体工学会誌. 39 (2002) 587-594.
- [63] M. Diba, D.W.H. Fam, A.R. Boccaccini, M.S.P. Shaffer, Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals, Prog. Mater. Sci. 82 (2016) 83–117. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.03.002.
- [64] A.R. Boccaccini, J. Cho, T. Subhani, C. Kaya, F. Kaya, Electrophoretic deposition of carbon nanotube-ceramic nanocomposites, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 1115– 1129. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.016.
- [65] J.H. Jang, K. Machida, Y. Kim, K. Naoi, Electrophoretic deposition (EPD) of hydrous ruthenium oxides with PTFE and their supercapacitor performances, Electrochim. Acta. 52 (2006) 1733–1741. https://doi.org/10.1016/j.electacta. 2006.01.075.
- [66] 林滋生,小栗史裕,加賀谷史,酸化チタンナノ粒子と酸化ア ルミニウムサブミクロン粒子の同時電気泳動堆積による複 合膜の作製,粉体工学会誌.51 (2014) 686-693.
- [67] C. Part, P. Sarkar, P.S. Nicholson, Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition, Compos. Part B. 28B (1997) 49–56.
- [68] K. Ishii, C. Matsunaga, K. Kobayashi, A.J. Stevenson, C. Tardivat, T. Uchikoshi, Fabrication of BSCF-based mixed oxide ionic-electronic conducting multi-layered membrane by sequential electrophoretic deposition process, J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 2709–2715. https://doi. org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.024.
- [69] A. Bo, R. Herbig, A. Bo, ESA measurement for electrophoretic deposition of ceramic materials, Colloid Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 159 (1999) 439–447.
- [70] H. Hadraba, K. Maca, J. Cihlar, Electrophoretic deposition of alumina and zirconia: II. Two-component systems, Ceram. Int. 30 (2004) 853–863. https://doi.org/10.1016/

j.ceramint.2003.09.020.

- [71] M.N. Naim, M. Kuwata, H. Kamiya, I.W. Lenggoro, Deposition of TiO₂ nanoparticles in surfactant-containing aqueous suspension by a pulsed DC charging-mode electrophoresis, J. Ceram. Soc. Japan. 117 (2009) 127– 132. https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.127.
- [72] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, Bubble-free aqueous electrophoretic deposition (EPD) by pulsepotential application, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3154– 3159. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02591.x.
- [73] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD), J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 1837–1845. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc. 2008.07.031.
- [74] D.H. Sung, S.M. Doshi, A.N. Rider, E.T. Thostenson, Innovative Alternating Current Electrophoretic Deposition for Micro/Nanoscale Structure Control of Composites, ACS Appl. Electron. Mater. (2023). https://doi. org/10.1021/acsaelm.3c00447.
- [75] A. Chávez-Valdez, A.R. Boccaccini, Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods, Electrochim. Acta. 65 (2012) 70– 89. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.015.
- [76] V. Ozhukil Kollath, Q. Chen, R. Closset, J. Luyten, K. Traina, S. Mullens, A.R. Boccaccini, R. Cloots, AC vs. DC electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 2715–2721. https://doi. org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.030.
- [77] T. Yoshioka, A. Chávez-Valdez, J.A. Roether, D.W. Schubert, A.R. Boccaccini, AC electrophoretic deposition of organic-inorganic composite coatings, J. Colloid Interface Sci. 392 (2013) 167–171. https://doi.org/10. 1016/j.jcis.2012.09.087.
- [78] 濱上寿一, 電気泳動法による微粒子集積体の作製 コロイ ド結晶のマイクロドットとマイクロパターンの形成, 粉体 学会誌. 45 (2008) 229–235.
- [79] G.T.H. Tran, M. Koike, T. Uchikoshi, H. Fudouzi, Rapid Growth of Colloidal Crystal Films from the Concentrated Aqueous Ethanol Suspension, Langmuir. 36 (2020) 10683–10689. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir. 0c01048.
- [80] G.T.H. Tran, M. Koike, T. Uchikoshi, H. Fudouzi, Fabrication of polystyrene colloidal crystal film by electrophoretic deposition, Adv. Powder Technol. 31 (2020) 3085–3092. https://doi.org/10.1016/j.apt.2020. 05.029.
- [81] E. Kumacheva, R.K. Golding, M. Allard, E.H. Sargent,

Colloid crystal growth on mesoscopically patterned surfaces: Effect of confinement, Adv. Mater. 14 (2002) 221–224. https://doi.org/10.1002/1521-4095 (20020205) 14:3<221::AID-ADMA221>3.0.CO;2-V.

- [82] M.J. Shane, J.B. Talbot, E. Sluzky, K.R. Hesse, Zeta potential of phosphors, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 96 (1995) 301–305. https://doi.org/10.1016/0927-7757 (94) 03057-7.
- [83] C. Zhang, T. Uchikoshi, Novel synthesized aluminosilicate geopolymer suitably used for electrophoretic deposition process (EPD) as an inorganic binder, Adv. Powder Technol. 34 (2023) 104236. https://doi.org/ 10.1016/j.apt.2023.104236.
- [84] J.D. Goossen, A. Alizade, M. Bredol, Electrophoretic deposition of carbon/ZnS composite electrode layers, Mater. Chem. Phys. 239 (2020) 122083. https://doi. org/10.1016/j.matchemphys.2019.122083.
- [85] K. Iwanami-Kadowaki, T. Uchikoshi, M. Uezono, M. Kikuchi, K. Moriyama, Development of novel bone-like nanocomposite coating of hydroxyapatite/collagen on titanium by modified electrophoretic deposition, J. Biomed. Mater. Res. Part A. 109 (2021) 1905–1911. https://doi.org/10.1002/jbm.a.37182.
- [86] I. Zhitomirsky, Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects, Adv. Colloid Interface Sci. 97 (2002) 279–317. https://doi. org/10.1016/S0001-8686 (01) 00068-9.
- [87] B.E. Russ, J.B. Talbot, An analysis of the binder formation in electrophoretic deposition, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1253–1256. https://doi.org/10.1149/1.1838447.
- [88] B.E. Russ, J.B. Talbot, A Study of the Adhesion of Electrophoretically Deposited Phosphors, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1245–1252. https://doi.org/10.1149/ 1.1838446.
- [89] Y. Sakka, Fabrication of Highly Microstructure Controlled Ceramics by Novel Colloidal Processing, J. Ceram. Soc. Japan. 114 (2006) 371–376.
- [90] T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, Control of texture in alumina by colloidal processing in a strong magnetic field, Sci. Technol. Adv. Mater. 7 (2006) 356–364. https://doi. org/10.1016/j.stam.2006.01.014.
- [91] T.S. Suzuki, S. Takahashi, T. Uchikoshi, T. Ishigaki, K. Kobayashi, Anisotropic Electric Conductivity and Battery Performance in C-axis Oriented Lanthanum Silicate Oxyapatite Prepared by Slip Casting in a Strong Magnetic Field, Mater. Trans. 60 (2019) 1949–1953. https://doi. org/10.2320/matertrans.Y-M2019832.
- [92] A. Taniguchi, K. Ishii, T.K.N. Nguyen, T. Uchikoshi, Y. Kubota, N. Matsushita, Y. Suzuki, Two-step electrochemical

deposition of Ni (OH)₂/FeOOH bilayer electrocatalyst for oxygen evolution reaction, Mater. Lett. 317 (2022) 132118. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132118.

- [93] M. Nuño, R.J. Ball, C.R. Bowen, R. Kurchania, G.D. Sharma, Photocatalytic activity of electrophoretically deposited (EPD) TiO₂ coatings, J. Mater. Sci. 50 (2015) 4822–4835. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9022-0.
- [94] M. Chahkandi, M. Zargazi, New water based EPD thin BiVO₄ film: Effective photocatalytic degradation of Amoxicillin antibiotic, Elsevier B.V., 2020. https://doi. org/10.1016/j.jhazmat.2019.121850.
- [95] S. Obregón, G. Amor, A. Vázquez, Electrophoretic deposition of photocatalytic materials, Adv. Colloid Interface Sci. 269 (2019) 236-255. https://doi. org/10.1016/j.cis.2019.05.003.
- [96] A. Pozio, F. Bozza, N. Lisi, F. Mura, Electrophoretic deposition of cobalt oxide anodes for alkaline membrane water electrolyzer, Int. J. Energy Res. 46 (2022) 952–963. https://doi.org/10.1002/er.7215.
- [97] C.C. Chen, C.S. Jwo, T.P. Teng, Decomposition of formaldehyde by EPD photocatalyst filters in HVAC, Particuology. 9 (2011) 497–501. https://doi.org/10.1016/ j.partic.2011.02.008.
- [98] J. Zhang, B. Lee, Electrophoretic Deposition and Characterization of Micrometer-Scale BaTiO₃ Based X7R Dielectric Thick Films, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2417–2422. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000. tb01570.x.
- [99] K. Yamashita, Motohide Matsuda, Y. Inda, T. Umegaki, M. Ito, T. Okura, Dielectric Deposition and Dispersion in Electrophoretically Fabricated BaTiO₃ Ceramic Films, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1907–1909.
- [100] S.C. Wang, Y.H. Cheng, J.L. Huang, Fabrication of insulating micropatterns for inner electrode of multilayer ceramic capacitor by electrophoretic deposition based on SiO₂ nanopowder, Procedia Eng. 36 (2012) 528–533. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.077.
- [101] H.T. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Kobayashi, T.S. Suzuki, M. Matsuda, Y. Sakka, F. Munakata, Fabrication of GDC / LSGM / GDC tri-layers on polypyrrole-coated NiO-YSZ by electrophoretic deposition for anode-supported SOFC, J. Ceram. Soc. Japan. 117 (2009) 1246–1248.
- [102] M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, T. Fukui, M. Miyake, Direct EPD of YSZ electrolyte film onto porous NiO-YSZ composite substrate for reduced-temperature operating anode-supported SOFC, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) 8–11. https://doi.org/10.1149/ 1.1828342.
- [103] K. Ishii, C. Matsunaga, F. Munakata, T. Uchikoshi,

Effect of A-site ion nonstoichiometry on the chemical stability and electric conductivity of strontium and magnesium-doped lanthanum gallate, J. Am. Ceram. Soc. 103 (2020) 790–799. https://doi.org/10.1111/jace.16767.

- [104] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, Thin films for micro solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 173 (2007) 325–345. https://doi.org/10.1016/j. jpowsour.2007.04.070.
- [105] S. Yao, S. Kalami, S. Nam, J.B. Goodenough, H. Khani, Development of an Electrophoretic Deposition Method for the In Situ Fabrication of Ultra-Thin Composite-Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium-Metal Batteries, Small. 19 (2023) 1–10. https://doi.org/10.1002/ smll.202208252.
- [106] N. Tolganbek, N. Zhalgas, Y. Kadyrov, N. Umirov, Z. Bakenov, A. Mentbayeva, Facile Deposition of the LiFePO₄ Cathode by the Electrophoresis Method, ACS Omega. 8 (2023) 8045-8051. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07937.
- [107] J. Hagberg, H.A. Maples, K.S.P. Alvim, J. Xu, W. Johannisson, A. Bismarck, D. Zenkert, G. Lindbergh, Lithium iron phosphate coated carbon fiber electrodes for structural lithium ion batteries, Compos. Sci. Technol. 162 (2018) 235–243. https://doi.org/10.1016/j.compscitech. 2018.04.041.
- [108] B.K. Chakrabarti, M. Gençten, G. Bree, A.H. Dao, D. Mandler, C.T.J. Low, Modern practices in electrophoretic deposition to manufacture energy storage electrodes, Int. J. Energy Res. 46 (2022) 13205–13250. https://doi. org/10.1002/er.8103.
- [109] G. Bree, C. Tong John Low, Full Cell Lithium-Ion Battery Manufacture by Electrophoretic Deposition, Batter. Supercaps. 6 (2023). https://doi.org/10.1002/ batt.202200441.
- [110] C. Ren, Y. He, D. Wang, High-temperature cyclic oxidation behavior of Al₂O₃-YAG composite coating prepared by EPD and microwave sintering, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 5739–5745. https://doi.org/10.1016/j. apsusc.2012.02.081.
- [111] M. Bai, F. Guo, P. Xiao, Fabrication of thick YSZ thermal barrier coatings using electrophoretic deposition, Ceram. Int. 40 (2014) 16611–16616. https://doi. org/10.1016/j.ceramint.2014.08.021.
- [112] O. Van Der Biest, E. Joos, J. Vleugels, B. Baufeld, Electrophoretic deposition of zirconia layers for thermal barrier coatings, J. Mater. Sci. 41 (2006) 8086–8092. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0635-1.
- [113] M. Noroozpour, A. Akbari, YSZ-Al₂O₃ thermal barrier

nanocomposites coatings: Electrophoretic deposition and characterization, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 21 (2024) 888–899. https://doi.org/10.1111/ijac.14567.

- [114] K. Mondal, L. Nuñez, C.M. Downey, I.J. Van Rooyen, Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries, Ind. Eng. Chem. Res. 60 (2021) 6061–6077. https://doi.org/10.1021/ acs.iecr.1c00788.
- [115] K. Ishii, C. Matsunaga, K. Kobayashi, A.J. Stevenson, C. Tardivat, T. Uchikoshi, Fabrication of BSCF-based mixed ionic-electronic conducting membrane by electrophoretic deposition for oxygen separation application, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 5292–5297. https://doi.org/10.1016/ j.jeurceramsoc.2019.07.051.