# 技術展望・技術解説

# アルミニウム材新製造プロセス技術開発\*

兒島 洋一\*\*, 布村 順司\*\*\*, 津田 哲哉\*\*\*\*, 宇井 幸一\*\*\*\*\* 上田 幹人\*\*\*\*\*, 三宅 正男\*\*\*\*\*\*

# Development of New Production Processes for Aluminum\*

Yoichi Kojima<sup>\*\*</sup>, Junji Nunomura<sup>\*\*\*</sup>, Tetsuya Tsuda<sup>\*\*\*\*</sup>, Koichi Ui<sup>\*\*\*\*\*</sup> Mikito Ueda<sup>\*\*\*\*\*\*</sup> and Masao Miyake<sup>\*\*\*\*\*\*\*</sup>

#### 1. はじめに

題目として掲げた「アルミニウム材新製造プロセス技 術開発」は、新構造材料技術研究組合 (Innovative Structural Materials Association, ISMA)の研究開発体 制における「革新的アルミニウム材の開発」での研究テ ーマの1つである。ISMAは経済産業省の委託事業であ る「未来開拓型研究プロジェクト」に位置づけられて平 成23年に発足し、平成24年度からは新エネルギー・産 業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業として継続さ れている。本研究テーマはISMA発足時にスタートし, 目下,6年目を迎えている。ISMA 組合員である株式会 社UACJと、再委託先の北海道大学、岩手大学、京都 大学および大阪大学との産学協業で、基盤技術の確立 から事業化までを視野に遂行中である。本テーマでは 最終目的をアルミニウムの製錬法として、現行のホー ル・エルー法よりエネルギー消費量のはるかに少ない 革新的製錬プロセスの開発としている。

研究成果の詳細については未だ公表の段階に至って いないため、本報では本研究テーマの技術的背景につ いて解説する。

#### 2. 電解液

アルミニウムの析出電位は水素発生よりもかなり卑 (-1.66 V vs. NHE)であるため、金属アルミニウムを電 気化学的に得ることのできる電解液は必然的に非水系 に限られてしまう。アルミニウム電解製錬で使われて いるホール・エルー(Hall-Héroult)プロセスの電解浴 (フッ化物系溶融塩(操作温度が1000℃程度))も言うま でもなく非水系である。アルミニウムの電気めっきで は、ドイツのSiemens社が開発したSigal®プロセスが 代表的なプロセスとして知られており、有機アルミニ ウム化合物、芳香族系溶媒、アルカリハライド塩(また はアルカリ水素化物)、4級オニウム塩などから構成さ れる発火性の非水電解液が用いられている。

上記のプロセスはどちらも環境負荷が大きく,これ らに代わる低環境負荷型プロセスの構築が期待されて いる。これを現実のものとするための鍵となるのが電 解液である。その電解液に求められる条件として,室 温または室温付近で利用できる,環境へ大きなダメー ジを与える揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds)を含まない,難燃性である,物理化学安 定性が高い,イオン伝導度が高いなどが挙げられる。

*	本稿の主要部分は,軽金属, 69 (2019), 15-21 に掲載。
**	The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, <b>69</b> (2019), 15-21. 株式会社UACJ R&Dセンター 第一研究部,博士 (工学)
***	Research Development I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D. 株式会社 UACJ R&Dセンター 第二研究部
****	Research Development II, Research & Development Division, UACJ Corporation 大阪大学大学院工学研究科,博士(エネルギー科学)
****	Graduate School of Engineering, Osaka University, Ph. D. 岩手大学理工学部,博士 (工学)
*****	Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Ph. D. 北海道大学大学院工学研究院,博士(工学)
*****	Faculty of Engineering, Hokkaido University, Ph. D. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、博士(工学)
	L-raduate School of Hinergy Science, Kyoto University, Ur. Hing

近年、多くの分野で利用されているイオン液体はこれ らの条件を満たす可能性のある唯一の溶媒系と言え る。イオン液体には数多くの種類が存在し、大気雰囲 気下で利用可能なものも少なくない<sup>1),2)</sup>。しかしなが ら、大気雰囲気下で安定なイオン液体はアルミニウム イオン源として添加するアルミニウム塩の溶解度が低 いため、高い生産効率を期待することができない。以 上のような背景から、本プロジェクトでは取り扱いや すさの点においてやや劣るものの、豊富な熱力学的デ ータが存在し、アルミニウム金属析出に寄与するイオ ン種の濃度を3.3×10<sup>3</sup> mol m<sup>-3</sup> (3.3×10<sup>3</sup> M) 程度まで 高めることのできる塩化アルミニウム (AlCl<sub>3</sub>) と1-エチ ル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (1-ethyl-3methylimidazolium chloride ([EtMeIm]Cl)) から構成さ れるイオン液体を標準電解液としている<sup>3)</sup>。[EtMeIm]Cl を含め、AlCl<sub>3</sub>系イオン液体を構成する代表的な有機塩 の構造式を**Fig.1**に示す。

AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clイオン液体はアルミニウム電析の 際に用いられることの多い電解液であり、これまでに 数多くの論文が報告されている<sup>4)~9)</sup>。このイオン液体 は2つの固体塩を室温で混ぜるだけで液体塩が得られ, その物性は2つの塩の混合比によって大きく変化す る。Fig. 2に種々のAlCl<sub>3</sub>モル分率におけるアニオン種 の存在比を示しているが、このイオン液体はCl-と [AlCl4]<sup>-</sup>が共存, [AlCl4]<sup>-</sup>のみが存在, [AlCl4]<sup>-</sup>と[Al2Cl7]<sup>-</sup> が共存する3つの領域に大きく分類することができる。 つまり、AlCl<sub>3</sub>のモル分率 (N<sub>AlCl<sub>3</sub></sub>) が0<N<sub>AlCl<sub>3</sub></sub><0.50 (ル イス塩基性), N<sub>AICl3</sub>=0.50 (ルイス中性), 0.50<N<sub>AICl3</sub>≤0.67 (ルイス酸性)の3つの領域である。AlCl<sub>3</sub>のモル分率に よって、イオン液体を構成するイオン種やその組成は 大きく変化することから、それに伴い、このイオン液 体の物理化学的性質も大きく変化する。このイオン液 体系での金属アルミニウムの析出は[Al2Cl7]-の還元反 応によってのみ起こるため、アルミニウム電析には



Fig. 1 Structural formulas of the typical organic salt composing chloroaluminate ionic liquids.

N<sub>AICl<sub>3</sub></sub>が0.50<N<sub>AICl<sub>3</sub></sub>≤0.67の範囲にあるルイス酸性浴を 用いる必要がある。このときのアルミニウム析出・溶 解反応は以下のようであり,適切な電解条件を用いれ ば,その電流効率は100%に近い値となる。

$$4[Al_2Cl_7] + 3e \rightleftharpoons Al + 7[AlCl_4]$$
(1)

なお、NAICI<sub>3</sub>が0.67を超えると液相温度は急激に上昇するため、この領域が研究対象となることはほとんどない。

ルイス酸性 AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clを電解液に用いると, 後述するように良好なアルミニウムめっき膜を得るこ とができるため,技術的にはSigal<sup>®</sup>プロセスの代替プ ロセスになりうるレベルに到達している。

しかし、その実用化を阻む最も大きな要因になって いるのが[EtMeIm]Clの合成コストであり、その課題を クリアするためのアプローチも本プロジェクトの検討課 題の1つとなっている。ここではAlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clに 代わる電解液の探索の現状について紹介する。これま でに報告されているアルミニウムめっき用電解液は大 きく2つに分類することができる。1つは[EtMeIm]Cl よりも安価な塩を用いたイオン液体・溶融塩の合成であ り、古くから行われている。カチオンの種類は組み合わ せる塩の種類によって変化するものの、アルミニウムの 電析プロセスに関与するアニオン種はAlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl 系と基本的に同じであるため、アルミニウムの電析反 応自体に変化はない。これに対し、尿素やジメチルス ルホン、グライム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、





Fig. 2 Relationship between the molar fraction of AlCl<sub>3</sub> and the anion (●: Cl<sup>-</sup>, ○: [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, ▲: [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>) concentration in the AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl ionic liquid.

4-プロピルピリジンなどの極性有機分子 (Base) と AlCl<sub>3</sub> を混合した系は溶媒和イオン液体, Deep Eutectic Solvent (DES) などと呼ばれ,近年,アルミニウムめっ き用電解液として注目されている。これらの電解液で は次の反応式 (2) または (3) によって2種類のアルミニ ウムイオンが得られ<sup>9)~11)</sup>,生成したアルミニウム錯カ チオンをアルミニウム電解に利用した研究も多く存在 する。

$$2AlCl_3 + nBase \rightleftharpoons [AlCl_2 \cdot nBase]^+ + [AlCl_4]^-$$
(2)

$$4\text{AlCl}_3 + 3\text{Base} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{Base})_3]^{3+} + 3[\text{AlCl}_4]^-$$
(3)

アルミニウムの析出に関与するイオン種が(1)式とは 異なるため、これが析出物の形態や電流効率に与える 影響については、より詳細に検討する必要がある。ま た、フリーな極性分子が存在する組成域においては、 これが電解液の物性や電析物に与える影響についても 考慮する必要がある。逆にAlCl<sub>3</sub>が過剰量存在する組成 域では、[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>との反応によって、[Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>が生成す るため((4)式)、そのような条件下においては、前述 のAlCl<sub>3</sub>系イオン液体や溶融塩系と同様、(1)式による アルミニウムの析出・溶解反応が進行する。

$$[AlCl_4]^- + AlCl_3 \rightleftharpoons [Al_2Cl_7]^- \tag{4}$$

電 解 液 の コ ス ト は ど ち ら の 系 に お い て も AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl系と比較して,5分の1以下に抑える ことができるが,現時点ではハンドリングの容易性や 物性の面において AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl系には及ばず,更 なる研究開発が望まれる。

#### 3. 電析条件と表面形態の関係

電析条件は電析物の結晶構造および表面形態に影響 を及ぼす。一般的な電析条件として,電流密度,過電圧, 温度,撹拌,反応イオン種の濃度,および添加剤など が挙げられる<sup>12)</sup>。これらを適宜組み合わせて,目的と する電析物を得ることになる。例えば,Liらは AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl浴を用いる定電流パルス電解におい て,電析浴の浴温が上昇すると,電析物の結晶粒の大 きさのみではなく,結晶形態も変化することを報告して いる<sup>13)</sup>。

アルミニウムの電析物の機能化を目的として,様々な 研究がなされてきた。その中でも,表面の平滑化に着 目した研究が四半世紀前からなされてきたので,いく つかを紹介する。通常,電析物の平滑性には結晶粒の 大きさが関係し、結晶粒が小さければ、平滑性の良好 な電析物が得られると考えられる。AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl 浴を用いるアルミニウム電析でもこの傾向がみられ、 Bakkarらは定電位電解において、電析物の結晶粒およ び結晶子径が過電圧に依存し、過電圧が大きいほど結晶 粒および結晶子径は小さくなることを報告している<sup>14</sup>。 そのため、より卑な電位をかけて電解することで、平 滑な電析物が得られるものと考えられる。

有機系カチオンを含むイオン液体を用いるアルミニ ウムの電析の場合,後述する無機系溶融塩とは異なり, 皮膜の厚さが10 µm以下では、表面の凹凸もそれほど 問題とならないが、皮膜の厚さがより厚くなると凹凸 が激しくなる<sup>15),16)</sup>。そこで、平滑性を向上させること を目的として、電析浴に添加剤を加えることが検討さ れてきた。電析浴(めっき浴)に添加剤を加える目的は, ①電析物(めっき膜)の均一電着性の改善,②樹枝状晶 の防止, ③平滑化, ④光沢化, ⑤結晶粒の微細化, ⑥ 残留応力の低減, ⑦ピット防止などであり, 特に①~ ③の効果のあるものを平滑剤, ④~⑥の効果のあるも のを光沢剤と呼ぶ<sup>17)</sup>。通常,溶融塩電解における添加 剤は一般的に無機物が用いられるが、常温で溶融する イオン液体には有機溶媒を使用できる。有機溶媒には 多種多様のものがあるが、アルコール、ケトン類はイ オン液体と反応するため適切ではない<sup>15)</sup>。有機溶媒添 加の一例として, 高橋らは1,10-フェナントロリン (Fig. 3, 以下, OPと略す)を微量添加することで、電析物表面の 平滑化が可能であることを報告している<sup>15),16)</sup>。さらに, 上田らは AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl浴を用いる定電流パルス電 解において、OP添加浴の撹拌速度が平滑性に影響を及 ぼし、無撹拌下では算術平均粗さ(Ra)の値が約26 nm であったのに対し、 撹拌速度の上昇に伴い、 電析物の 表面の凹凸が徐々に小さくなり、400 rpmにおける表 面のRaは2.3 nmであったと報告している (Fig. 4)<sup>18)</sup>。

さらに、イオン液体に添加剤を加えることで、電析 物のある特定の結晶面が優先的に成長する、優先配向 が報告されている。アルミニウムの配向電析に関する 報告例として、高橋らがAlCl<sub>3</sub>と1-ブチルピリジニウム



Fig. 3 Structural formula of the 1,10-phenanthroline (OP).

クロライド (1-butylpyridinium chloride ([BtPy]Cl))か ら構成される AlCl<sub>3</sub>-[BtPy]Clイオン液体にベンゼンや トルエンを混合することにより,電析物の表面状態を制 御でき,しかも面配向できることを見出している<sup>19)</sup>。 その後,Husseyらもベンゼンを AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl浴 に混合し,(110)面への配向度が2.0 ~ 3.25に優先配向 した電析物を得ている<sup>20)</sup>。一方,津田らは環境負荷を考



Fig. 4 Relationship between the stirring rate and the average arithmetic roughness on the aluminum electrodeposits<sup>18</sup>.

慮して,有機溶媒ではなくLaCl<sub>3</sub>をAlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Cl 浴に混合し,(100)面への配向度が2~2.5程度に優先 配向した電析物を得ている<sup>21)</sup>。

宇井らも, 混合する芳香族化合物の種類がその配向 性に及ぼす影響を検討してきた。トルエンを混合した 浴からのアルミニウムの電析では、(100) 面への配向度 が4程度に優先配向する<sup>22)</sup>。また、キシレン(o-, m-, p-) 異性体を混合した浴からのAlの電析では、 すべてのキ シレン異性体において、(110) 面へ優先配向し、しかも 混合率の増加に伴い,(110)面への配向が強まる傾向が みられた<sup>23)</sup>。しかし, m-キシレン混合浴は他の異性体 とは異なり、50mol%混合浴のみ、金属光沢を有する (100)面に配向した電析物が得られた。AFMを用いて, それらの電析物の表面を観察した(Fig. 5)。金属光沢を 有する電析物の表面 (Fig. 5(a)) の最大高低差は100 nm 程度であったのに対し、金属光沢を示さない電析物の 表面 (Fig. 5 (b)) の最大高低差が1000 nm であった。こ のように、有機溶媒を混合すると電析浴の粘度が低下 するので操作性が向上するとともに、配向性が変化す るのみならず平滑な電析物が得られやすくなる利点を 発現する。



Fig. 5 AFM images on the surface of the aluminum electrodeposits obtained from in (a) 50.0mol% m-xylene-33.3mol%AlCl<sub>3</sub> -16.7mol% [EtMeIm]Cl electrolyte, and in (b) 50.0mol% p-xylene-33.3mol% AlCl<sub>3</sub>-16.7mol% [EtMeIm]Cl electrolyte both at 10 mA cm<sup>-2</sup>, 50 C cm<sup>-2 23</sup>).

平滑剤による平滑化機構は,主として反応イオン種の拡散の制御によるものである<sup>17)</sup>。他の電析条件も含めて,電析機構との関係を明らかにできれば,平滑性のみならず,より高付加価値をもつ電析物を見出せると考えられる。

### 4. アルミニウム合金電析

前述のアルミニウムの電析では、その電析アルミニ ウムの耐食性や硬さは、圧延されたアルミニウムや鋳 造されたアルミニウムと大きく違うことはないものと 予想される。しかしアルミニウム合金を考えると、そ の特性は合金添加元素によって大きく変化することに なる。

電析法によるアルミニウム合金の形成では、AlCl<sub>3</sub>含 有のイオン液体、ジメチルスルホン (DMSO<sub>2</sub>)-AlCl<sub>3</sub>系、 AlCl<sub>3</sub>-NaCl 系溶融塩を電解液として用い、この中に添 加合金元素源となる金属の塩を溶解させて共電析して いる。この際、合金系は二元系が一般的であり、三元 系合金の電解による組成制御は容易ではなく報告例は 少ない。以下に各種電解液を用いてのアルミニウム合 金を電析した研究を紹介する。

イオン液体を用いたアルミニウム合金めっきについ ての報告は、例えば1990年以降のAl-Cr<sup>24),25)</sup>, Al-Mn<sup>26),27)</sup>, Al-Ti<sup>28)</sup>そしてAl-V合金<sup>29)</sup>などの報告があ るが、ここではまずアルミニウムの耐孔食性の改善に着 目した津田らのAl-Hf, Al-W, Al-Zr, Al-W-Mn, および Al-Mo-Tiの合金系の電析について紹介したい<sup>30)~34)</sup>。

電解液はAlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clイオン液体を用い,この中 に各種金属塩を溶解させて電析層を形成している。 Al-Hf合金の電析では、定電流電解によって各種組成の Al-Hf合金が得られ、XRD測定から金属間化合物の形 成はなく、アルミニウムのマトリックスにHfが固溶し ていると報告している。また、このAl-Hf合金の孔食電 位測定について0.1 MのNaCl溶液中において、純アル ミニウムよりも最大で約0.2 V貴な電位までシフトする ことが示されている。Al-W合金の電析では、アルミニ ウム参照電極に対し-0.05~0.4 Vの範囲で定電位電解 を行った結果,ほぼアルミニウムのみの電析物からW が96at.%含まれるAl-W合金を得ている。Al-W合金の 孔食電位測定では、97.7at.%Al-W合金の時に純アルミ ニウムよりも0.3 V貴側にシフトすると報告している。 Al-Zr 合金では、定電流電解によって1.4~16.6at.%のZr 濃度のAl-Zr合金が得られ、10at.%以上のZr濃度にお いて、純アルミニウムの時よりも孔食電位が約0.3 V貴 側にシフトすることを報告している。アルミニウムを含 む三元系合金については、孔食電位測定に着目して紹介 すると、Al-W-Mn合金では、89.3at.%Al-6.1%W-4.6%Mn 合金のときに純アルミニウムよりも0.43 V貴側にシフ トし、Al-Mo-Ti合金では、92.4at.%Al-9.0%Mo-0.7%Ti 合金が最も貴な電位で合金の溶解が始まっており、測 定結果からは、約0.4 V貴な電位へのシフトと読み取れ る。津田らは以上のように、二元系合金よりも三元系 合金にすることで耐孔食性がさらに改善される結果を 示している。

このほかにマグネシウム合金の表面処理としてS. J. PanらがAZ91D合金上にAl-Zn合金のめっきを試みて いる。このめっきはAlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clイオン液体中に ZnCl<sub>2</sub>を添加し、定電位電解によって形成されている<sup>35)</sup>。 亜鉛はアルミニウムよりも貴な金属であるので、電解 の電位がより貴になるのに伴い亜鉛の含有割合が増加 する。各種電位で形成されためっき膜の断面SEM像か らは、アルミニウム参照電極に対して-0.2 Vの電位で 形成されたAl-Zn合金めっきは下地のマグネシウムと の密着性があまりよくなく、-0.4 Vで形成されたもの の方がより密着しためっき膜になっている。

DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>電解液を用いた研究では、三宅らの報 告でジンケート処理後のAZ61合金上にDMSO<sub>2</sub>と AlCl<sub>3</sub>からなる有機系電解液を用いて110℃でAl-Zn-Mg 合金層を形成した報告がある<sup>36)</sup>。そのアルミニウム層 は断面SEM像より、20 µm程度の緻密でフラットなも のであった。また塩見らはDMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>電解液にZrCl<sub>4</sub> を添加してAl-Zr合金を電析しており、電解液中の ZrCl<sub>4</sub>量によって光沢になる条件と光沢にならない条件 があることを報告している<sup>37)</sup>。このAl-Zr合金めっき に対して0.1 M NaCl水溶液中で孔食電位を調べた結 果、Al-3.5at.%Zr合金における孔食電位は、純アルミ ニウムのときよりも0.15 V貴側にシフトする結果であ った。この組成における電位シフトは、イオン液体を 用いて形成した津田らの結果に近いものになっている。

溶融塩系によるアルミニウム合金の電析では, AICl<sub>3</sub>-NaCl系とAICl<sub>3</sub>-NaCl-KCl系の溶融塩を用いた報 告がある。上田らはAICl<sub>3</sub>-NaCl-KCl溶融塩を用いて各 種組成のAI-Zr合金を電析し0.1 M NaCl水溶液中にお いて孔食電位を調べている<sup>38)</sup>。AI-23at.%Zr合金の際の 孔食電位は純アルミニウムよりも貴側に0.3 Vシフトす る結果を報告している。この結果は、イオン液体を用 いてのAI-Zr合金の値とも近く、AI-Zr合金系に関して は、各種電解液で形成することが可能で、それらの組 成では耐孔食性も近いものになると考えられる。

また、上田らはAlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl溶融塩へのPtCl<sub>2</sub>添加 によるAl-Pt合金の電析<sup>39)</sup>、SnCl<sub>2</sub>添加によるAl-Sn合 金の電析<sup>40)</sup>, TaCl<sub>5</sub>添加による Al-Ta合金の電析<sup>41)</sup>につ いても報告している。Al-Cr合金の電析に関しては, Moffat.<sup>24)</sup>, 松永ら<sup>42)</sup>や上田らによる報告がある<sup>43)</sup>。 Al-Mn合金では, Staffordがガラス状の Al-Mn合金が 得られることを報告しており<sup>44)</sup>, 大きな規模での Al-Mn 合金めっきとして内田らの報告がある<sup>45)</sup>。Al-Ti合金で は,内田らはTi含有量が40mass%の Al-Ti合金の平滑 電析について報告をしている<sup>46)</sup>。

三元系合金の電析については、上田らがAlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 溶融塩にCrCl<sub>2</sub>とNiCl<sub>2</sub>を溶解させ、Al-Cr-Ni合金を電 析させた報告がある。合金組成の制御は定電位電解で は限界があるため、電析物の一部を溶解させるような 電位パルス電解によって、各種成分の濃度をある程度 変化させることができるとしている<sup>47)</sup>。

以上のようにアルミニウム膜を電解で形成するには, 電解液と電極と直流電源があれば可能であり,比較的 安価にできるものである。合金系を考えると高融点系 のものや非平衡なものも室温から100℃程度で電析さ せることができるため,今後さらに発展するものと考 えられる。

### 5. アルミニウム電析の応用展開

上述のアルミニウム電析の応用技術が,めっき分野 に留まらず様々な分野で研究されている。ここではア ルミニウム電析の応用例として,アルミニウム箔の製 造,マイクロ・ナノ構造体の形成および電解精錬の研 究開発について紹介する。

### 5.1 アルミニウム箔の製造

リチウムイオン電池の正極集電体としてアルミニウ ム箔が使用されている。電池の小型化や高容量化のニ ーズが年々高まっており,これに応えるため,アルミ ニウム箔をさらに薄箔化することが求められている。 現在アルミニウム箔は圧延によって製造されているが, 薄箔の製造では圧延工程の回数を多くする必要がある ため,コストが割高になる問題がある。圧延に代わる アルミニウム箔の製造法として,電析法の利用が考え られる。古くから工業利用されている電解銅箔の製造 プロセスと同様の原理により,アルミニウム箔につい ても,基材上に電析させたアルミニウム膜を剥離する ことで製造することができる。

岡本らは、DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>電解液に添加剤としてトリ メチルアミン塩酸塩を加えた浴を用い、チタン板上に アルミニウムを電析させ、そのアルミニウム膜を基板 から引き剥がすことで、厚さ8~30 μmのアルミニウ ム箔が作製可能であることを報告している<sup>48)</sup>。圧延に よって得られるアルミニウム箔は,箔面に平行な方向 に引き伸ばされた結晶組織をもつのに対して,電解ア ルミニウム箔では,箔面垂直方向に成長した柱状結晶 が並ぶ組織となる。引張強度やその温度安定性を評価 すると,電解アルミニウム箔は従来の圧延箔に比べて, 優れた特性を示したことが報告されている。電解アル ミニウム箔の、リチウムイオン電池正極集電体として の適性についての評価も行われており,電解アルミニ ウム箔がもつ表面の微細な凹凸形状や優れた濡れ性が, 集電体用途において優位に作用することが報告されて いる<sup>49)</sup>。AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clイオン液体を用いても,同 様に電解アルミニウム箔を得ることができる。

#### 5.2 マイクロ・ナノ構造体の形成

アルミニウム電析を利用すると、アルミニウム薄膜 だけでなく、金属アルミニウムからなる様々なマイク ロ・ナノ構造体を形成することができる。マイクロ・ ナノ構造体の形成においては、多くの場合、目的の構 造のテンプレート(鋳型)を用い、その内部にアルミニ ウムを電析した後、テンプレートを除去することで、 アルミニウムからなる構造体を得る方法が採られる。 テンプレートの空隙が大きい場合には、アルミニウム の溶湯を流しこむことも可能であるが、孔径がミクロ ンオーダー以下になると、表面張力の関係から、テン プレートの空隙を溶湯で充填することは困難である。 しかし電析法を用いれば、複雑な細孔内にもアルミニ ウムを析出させることができる。

多数の細孔が直線状に貫通するメンブレンをテンプ レートに用い、その中にアルミニウムを電析した後、 テンプレートを除去すれば、アルミニウムのナノロッ ドまたはナノワイヤーが得られる。基板上にアルミ ナ・メンブレンを載せ、AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clイオン液体 を用いてアルミニウム電析を行うと、メンブレンの細 孔内にアルミニウムが成長し、その後アルミナ・メン ブレンをリン酸とクロム酸を使って溶解除去すれば、 アルミニウムのナノロッドが得られる<sup>50)~52)</sup>。ナノロッ ドの径はメンブレンの孔径によって制御が可能であり、 最小で40 nm程度の径のナノロッドの形成が報告され ている。同様のナノロッドまたはナノワイヤーは、ポ リカーボネート・メンブレンをテンプレートに用いて も形成することができる<sup>53),54)</sup>。ポリカーボネートは、 ジクロロメタンによって溶解除去可能である。

アルミニウムナノワイヤーについては AlCl<sub>3</sub>-トリメ チルアミン塩酸塩浴を用い,テンプレートを使わず,電 析によって直接形成する方法も報告されている<sup>55),56)</sup>。

the electrodeposit on the cathode $^{62}$ .								
	Al	SiC	Si	Cu	Fe	Zn	Mg	Ni
Al-SiC composite	66.22	23	5.78	2.31	1.05	0.77	0.38	0.1
Electrodeposit	98.15	_	-	1.26	0.04	0.31	0.13	0.1

Table 1Chemical compositions of the Al-SiC composite anode and<br/>the electrodeposit on the cathode $^{62}$ .

直線状の細孔内にだけでなく、三次元的な複雑な形 状をもつ細孔内にアルミニウムを電析することも可能 であり、これにより、アルミニウム多孔体を形成する 研究も行われている。Endresらは、ポリスチレン・コ ロイド粒子の自己組織化によって形成されるコロイド 結晶をテンプレートとして用い、この空隙内に AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clイオン液体を用いてアルミニウムを 電析し、その後有機溶剤によってコロイド結晶テンプ レートを溶解除去することで、アルミニウム多孔体が 得られることを報告している<sup>57)</sup>。この方法により、径 600 nm 程度の空孔が三次元的に連通する構造をもつア ルミニウム多孔体が得られている。

住友電気工業株式会社では、従来からニッケルの多 孔体を製造販売している。このニッケル多孔体は、導 電化処理を施したウレタン発泡体にニッケルめっきを 施し、その後ウレタン発泡体を熱分解除去するプロセ スにより製造されている。同様のプロセスを用い、ニ ッケルめっきの代わりに、AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]Clイオン液 体を用いてアルミニウムを電析することで、平均孔径 450 ~ 900 μm、気孔率95%程度のアルミニウムの多孔 体が得られることが示されている<sup>58),59)</sup>。

以上に述べた様々な形状のアルミニウムマイクロ・ ナノ構造体は、主に、リチウムイオン電池の電極また は集電体としての応用が検討されている。電析を利用 することで、多様な形状のマイクロ・ナノ構造体の形 成が可能であり、今後より広範な用途への応用が期待 される。

## 5.3 電解精錬

イオン液体を用いたアルミニウムの電解精錬が検討さ れている。Reddyらは、Al-Si-Mg系合金またはAl-SiC 複合材のスクラップをアノードに用いて電解を行うこ とで、高純度のアルミニウムをカソード上に析出させ る試みを報告している<sup>60)~63</sup>。彼らの研究において、 AlCl<sub>3</sub>-[EtMeIm]ClまたはAlCl<sub>3</sub>と1-ブチル-3-メチルイ ミダゾリウムクロライド (1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BtMeIm]Cl))から構成されるAlCl<sub>3</sub>-[BtMeIm]Cl イオン液体が電解液に用いられ、約100℃の温度で電解 が行われている。スクラップには、シリコン、銅、亜鉛、 鉄、マグネシウムなどの不純物が含まれるが、これら の不純物濃度が大幅に低減されたアルミニウムがカソ ード上に電析されることが確認されている。一例とし て、Al-SiC複合材をアノードに用いて電解を行った結 果、得られたアルミニウム電析物の組成<sup>62)</sup>を、電解前 のAl-SiC複合材の組成とともに**Table 1**に示す。彼ら の報告によれば、この電解の消費電力量はアルミニウ ム1 kgの製造あたり約5 kWhと見積もられており、現 在広く行われている温度800 ~ 950℃での三層式溶融塩 電解のエネルギー消費量15 ~ 18 kWhと比べて大幅に 少ない。イオン液体を用いる電解では、操業温度が低 いことが、エネルギー消費量の低減の要因と考えられ る。

#### 6. おわりに

各種金属の水溶液からの電解析出・めっき技術は19 世紀後半から発展してきた。しかしながらアルミニウ ムについては、その析出電位が水素発生よりもかなり 卑であるため、こうした発展の蚊帳の外にあった。

1980年頃になってイオン液体を用いたアルミニウム の電解析出に関する公知文献が増え始めてからは、関 連技術の発展が著しく,活況を呈した。軽金属学会に おいても平成23年から26年にかけて,研究部会でこう した技術の調査検討を実施した<sup>64)</sup>。

本報に詳述したとおり、イオン液体を用いた電解プ ロセス技術はアルミニウム産業にとって多くの魅力的 な可能性を秘めている。それらの具現化事業化を目指 し、著者一同、今後も「アルミニウム材新製造プロセス 技術開発」の完遂に取組む所存であることを最後に記 し、本稿を終えることとする。

#### 謝 辞

「アルミニウム材新製造プロセス技術開発」は、国立 研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の委託業務として実施中であることを付記し、 謝意を表する。 参考文献

- P. Wasserscheid and T. Welton: Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition, ed.by Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2008).
- F. Endres, A. Abbott and D. MacFarlane: Electrodeposition from Ionic Liquids, Second, Completely Revised and Enlarged Edition, ed.by Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2017).
- J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey: Inorg. Chem., 21 (1982), 1263-1264.
- C. L. Hussey: Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 5, ed. by G. Mamantov, Elsevier, New York, (1983), 185-230.
- C. L. Hussey: Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress, ed. by G. Mamantov and A. I. Popov, VCH Publisher, New York, (1994), 227-275.
- R. T. Carlin and J. S. Wilkes: Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress, ed. by G. Mamantov and A. I. Popov, VCH Publisher, New York, (1994), 277-306.
- S. Takahashi, N. Koura, S. Kohara, M. L. Saboungi and L. A. Curtiss: Plasmas & Ions, 2 (1999), 91-105.
- 8) M. Ueda: J. Solid State Electrochem., 21 (2017), 641-647.
- T. Tsuda, G. R. Stafford and C. L. Hussey: J. Electrochem. Soc., 164 (2017), H5007-H5017, and references therein.
- A. Endo, M. Miyake and T. Hirato: Electrochim. Acta, 137 (2014), 470-475.
- Y. Fang, K. Yoshii, X. Jiang, X.-G. Sun, T. Tsuda, N. Mehio and S. Dai: Electrochim. Acta, 160 (2015), 82-88.
- M. Paunovic and M. Schlesinger: Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, New York, NY, (1998), 250.
- B. Li, C. Fan, Y. Chen, J. Lou and L. Yan: Electrochim. Acta, 56 (2011), 5478–5482.
- 14) A. Bakkar and V. Neubert: Electrochim. Acta, 103 (2013), 211-218.
- 15) 高橋節子,赤間良三,倉沢章,奧佳代子:日新製鋼技報, 63 (1990), 44-51.
- 16) 高橋節子:電気化学, 59 (1991), 14-21.
- 17) 春山志郎:表面技術者のための電気化学,丸善,(2001).
- 18) 高橋久留美,行方千賀,菊地竜也,松島永佳,上田幹人: 表面技術, 68 (2017), 208-212.
- 19) 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯功:表面技術, 40 (1989), 134-135.
- 20) Q. Liao, W. R. Pitner, G. Stewart and C. L. Hussey: J. Electrochem. Soc., 144 (1997), 936-943.
- 21) T. Tsuda, T. Nohira and Y. Ito: Electrochim. Acta, 46 (2001), 1891-1897.
- 22) 小浦延幸, 松本太, 田代洋介, 二村昌樹, 井手本康: 表面 技術, 52 (2001), 791-792.
- 23) 字井幸一,八代高士,二村昌樹,井手本康,小浦延幸:表面 技術,55 (2004),409-416.
- 24) T. P. Moffat: J. Electrochem. Soc., 141 (1994), L115-L117.
- 25) M. R. Ali, A. Nishikata and T. Tsuru: Electrochim. Acta, 42 (1997), 2347-2354.
- 26) G. R. Stafford: J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 635-639.
- 27) T. P. Moffat, G. R. Stafford and D. E. Hall: J. Electrochem. Soc., 140 (1993), 2779-2786.
- 28) T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford and J. E. Bonevich: J. Electrochem. Soc., 150 (2003), C234-C243.
- 29) T. Tsuda and C. L. Hussey: J. Min. Met., **39** (1-2)B (2003), 3-22.
- 30) T. Tsuda, S. Kuwabata, G. R. Stafford and C. L. Hussey: J. Solid State Electrochem., 17 (2013), 409-417.

- 31) T. Tsuda, Y. Ikeda, T. Arimura, M. Hirogaki, A. Imanishi, S. Kuwabata, G. R. Stafford and C. L. Hussey: J. Electrochem. Soc., 161 (2014), D405-D412.
- 32) T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford and O. Kongstein: J. Electrochem. Soc., 151 (2004), C447-C454.
- 33) T. Tsuda, Y. Ikeda, A. Imanishi, S. Kusumoto, S. Kuwabata, R. Gery Stafford and C. L. Hussey: J. Electrochem. Soc., 162 (2015), D405-D411.
- 34) T. Tsuda, S. Arimoto, S. Kuwabata and C. L. Hussey: J. Electrochem. Soc., 155 (2008), D256-D262.
- 35) S.-J. Pan, W.-T. Tsai, J.-K. Chang and I.-W. Sun: Electrochim. Acta, 55 (2010), 2158-2162.
- 36) M. Miyake, H. Fujii and T. Hirato: Surf. Coat. Tech., 277 (2015), 160-164.
- 37) S. Shiomi, M. Miyake and T. Hirato: J. Electrochem. Soc., 159 (2012), D225-D229.
- 38) M. Ueda, T. Teshima, H. Matsushima and T. Ohtsuka: J. Solid State Electrochem., 19 (2015), 3485-3489.
- 39) ibid.; J. JILM, 69 (2019), 21.
- M. Ueda, H. Hayashi and T. Ohtsuka: Surf. Coat. Tech., 205 (2011), 4401-4403.
- M. Ueda, R. Inaba and T. Ohtsuka: Electrochim. Acta, 100 (2013), 281-284.
- 42) K. Sato, H. Matsushima and M. Ueda: J. Appl. Surf. Sci., 388 (2016), 794-798.
- 43) M. Matsunaga, M. Morimitsu, M. Nagano and T. Tsuda: Molten Salt Chemistry and Technology, 5 (1998), 601.
- 44) M. Ueda, D. Susukida, S. Konda and T. Ohtsuka: Surf. Coat. Tech., 176 (2004), 202-208.
- 45) G. R. Stafford: J. Electrochem. Soc., 141 (1994), 945-953.
- 46)内田淳一,瀬戸宏久,渋谷敦義:表面技術,46 (1995), 1167-1172.
- 47)内田淳一,渋谷敦義,津田哲郎,山本康博,瀬戸宏久:表 面技術,42 (1991),200-205.
- 48) M. Ueda, H. Kigawa and T. Ohtsuka: Electrochim. Acta, 52 (2007), 2515-2519.
- 49) 岡本篤志,森田昌行,吉本信子:表面技術, 63 (2012), 641-645.
- 50) 岡本篤志, 丹羽直敏, 江頭港, 森田昌行, 吉本信子: Electrochemistry, **81** (2013), 906-911.
- 51) M. B. Pomfret, D. J. Brown, A. Epshteyn, A. P. Purdy and J. C. Owrutsky: Chem. Mater., **20** (2008), 5945-5947.
- 52) E. Perre, L. Nyholm, T. Gustafsson, P. L. Taberna, P. Simon and K. Edström: Electrochem. Commun., 10 (2008), 1467-1470.
- 53) G. Oltean, L. Nyholm and K. Edström: Electrochim. Acta, 56 (2011), 3203-3208.
- 54) S. Z. El Abedin, A. Garsuch and F. Endres: Aust. J. Chem., 65 (2012), 1529-1533.
- 55) S. Zein El Abedin and F. Endres: ChemPhysChem, 13 (2012), 250-255.
- 56) C. J. Su, Y. T. Hsieh, C. C. Chen and I. W. Sun: Electrochem. Commun., 34 (2013), 170-173.
- 57) C. J. Su and I. W. Sun: ECS Electrochem. Lett., 4 (2015), D21-D23.
- 58) L. H. S. Gasparotto, A. Prowald, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, A. Garsuch and F. Endres: J. Power Sources, 196 (2011), 2879-2883.
- 59) 西村淳一,奥野一樹,木村弘太郎,後藤健吾,境田英彰, 細江晃久,吉川竜一:SEI テクニカルレビュー,182 (2013), 34-38.
- 60)境田英彰,後藤健吾,木村弘太郎,奥野一樹,西村淳一, 細江晃久:SEIテクニカルレビュー,190 (2017), 78-83.

- 61) S. K. Kim and R. G. Reddy: J. Korean Inst. Surf. Eng., **34** (2001), 553-567.
- 62) M. Zhang, V. Kamavarum and R. G. Reddy: JOM, **55** (2003), 54-57.
- 63) V. Kamavaram, D. Mantha and R. G. Reddy: Electrochim. Acta, 50 (2005), 3286-3295.
- 64) D. Pradhan, D. Mantha and R. G. Reddy: Electrochim. Acta, 54 (2009), 6661-6667.
- 65) 軽金属学会 研究委員会 新機能発現・化学プロセス部会:研究部会報告書No. 61, 軽金属学会, (2015), 22-27.



津田 哲哉 (Tetsuya Tsuda)
大阪大学大学院工学研究科
博士(エネルギー科学)



宇井 幸一 (Koichi Ui) 岩手大学理工学部 博士(工学)



兒島 洋一 (Yoichi Kojima) (株) UACJ R&Dセンター 第一研究部 博士 (工学)



上田 幹人 (Mikito Ueda) 北海道大学大学院工学研究院 博士 (工学)



布村 順司 (Junji Nunomura) (株) UACJ R&Dセンター 第二研究部



三宅 正男 (Masao Miyake)
京都大学大学院エネルギー科学研究科
博士(工学)