アルミニウム材新製造プロセス技術開発

児島 洋一^{1*}・津田 哲哉²・宇井 幸一³
上田 幹人⁴・三宅 正男⁵

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 69, No. 1 (2019), 15–21
© 2019 The Japan Institute of Light Metals

Development of new production processes for aluminum

Yoichi KOJIMA^{1*}, Tetsuya TSUDA², Koichi UI³,
Mikito UEDA⁴ and Masao MIYAKE⁵

Keywords: aluminum; ionic liquid; smelting

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。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^{1),2)}。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 $3.3 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ (3.3 M) 程度まで高めることのできる塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）と1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（1-ethyl-3-methylimidazolium 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³⁾。[EtMeIm] Clを含め、 AlCl_3 系イオン液体を構成する代表的な有機塩の構造式を図1に示す。

AlCl_3 -[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^{4)–9)}。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

¹ 株式会社UACJ R&Dセンター（〒455-8670 愛知県名古屋市中区千代3-1-12） Research & Development Division, UACJ Corporation (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670)

² 大阪大学大学院工学研究科（吹田市） Graduate School of Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka)

³ 岩手大学理工学部（盛岡市） Faculty of Science and Engineering, Iwate University (Morioka-shi, Iwate)

⁴ 北海道大学大学院工学研究院（札幌市） Faculty of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido)

⁵ 京都大学大学院エネルギー科学研究科（京都市） Graduate School of Energy Science, Kyoto University (Kyoto-shi, Kyoto)

* 責任著者 E-mail: kojima-yoichi@uacj.co.jp

受付日：2018年11月2日 受理日：2018年11月27日

図1 塩化アルミニウム系イオン液体を構成する代表的な有機塩の構造式

図2 種々の AlCl_3 モル分率において AlCl_3 -[EtMelm]Cl イオン液体に含まれるアニオン種 (●: Cl^- , ○: $[\text{AlCl}_4]^-$, ▲: $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$) とその濃度の関係

の塩の混合比によって大きく変化する。図2に種々の AlCl_3 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 $[\text{AlCl}_4]^-$ が共存、 $[\text{AlCl}_4]^-$ のみが存在、 $[\text{AlCl}_4]^-$ と $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 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_3 のモル分率 (N_{AlCl_3}) が $0 < N_{\text{AlCl}_3} < 0.50$ (ルイス塩基性)、 $N_{\text{AlCl}_3} = 0.50$ (ルイス中性)、 $0.50 < N_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$ (ルイス酸性) の3つの領域である。 AlCl_3 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 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 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 N_{AlCl_3} が $0.50 < N_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$ 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・溶解反応は以下のものであり、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。

なお、 N_{AlCl_3} 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_3 -[EtMelm]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® 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 [EtMelm]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_3 -[EtMelm]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 [EtMelm]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_3 -[EtMelm]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、4-プロピルピリジンなどの極性有機分子 (Base) と AlCl_3 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^{9)~11)}、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。

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_3 が過剰量存在する組成域では、 $[\text{AlCl}_4]^-$ との反応によって、 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 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_3 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。

電解液のコストはどちらの系においても AlCl_3 -[EtMelm]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_3 -[EtMelm]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、攪拌、反応イオン種の濃度、および添加剤などが挙げられる¹²⁾。これらを適宜組み合わせ、目的とする電析物を得ることになる。例えば、Li 系は AlCl_3 -[EtMelm]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¹³⁾ことを報告している。

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_3 -[EtMelm]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¹⁴⁾。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 $10\mu\text{m}$ 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^{15), 16)}。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¹⁷⁾。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¹⁵⁾。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（図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^{15), 16)}。さらに、上田らは AlCl_3 -[EtMeIm]Cl浴を用いる

図3 1,10-フェナントロリン（OP）の構造式

定電流パルス電解において、OP添加浴の攪拌速度が平滑性に影響を及ぼし、無攪拌下では算術平均粗さ（Ra）の値が約26nmであったのに対し、攪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、400rpmにおける表面のRaは2.3nmであったと報告している（図4）¹⁸⁾。

さらに、イオン液体に添加剤を加えることで、電析物の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_3 と1-ブチルピリジニウムクロライド（1-butylpyridinium chloride ([BtPy]Cl))から構成される AlCl_3 -[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¹⁹⁾。その後、Husseyらもベンゼンを AlCl_3 -[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²⁰⁾。一方、津田らは環境負荷を考慮して、有機溶媒ではなく LaCl_3 を AlCl_3 -[EtMeIm]Cl浴に混合

図4 攪拌速度とアルミニウム電析物表面の算術平均粗さの関係¹⁸⁾

図5 アルミニウム電析物表面のAFM像²³⁾ 電流密度 10mAcm^{-2} 、電析量 50Ccm^{-2}
 (a) 50.0 mol% *m*-xylene-33.3 mol% AlCl_3 -16.7 mol% [EtMeIm]Cl 浴、
 (b) 50.0 mol% *p*-xylene-33.3 mol% AlCl_3 -16.7 mol% [EtMeIm]Cl 浴

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²¹⁾。

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²²⁾。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²³⁾。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(図5)。金属光沢を有する電析物の表面(図5(a))の最大高低差は100nm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(図5(b))の最大高低差が1000nm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。

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¹⁷⁾。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_3 含有のイオン液体、ジメチルスルホン (DMSO_2)- AlCl_3 系、 AlCl_3 - NaCl 系溶融塩を電解液として用い、この中に添加合金元素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^{24), 25)}、Al-Mn^{26), 27)}、Al-Ti²⁸⁾そしてAl-V合金²⁹⁾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^{30)~34)}。電解液は AlCl_3 -[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0.1MのNaCl溶液中において、純アルミニウムよりも最大で約0.2V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-0.05~0.4V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0.3V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0.3V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0.43V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0.4V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_3 -[EtMeIm]Clイオン液体中に ZnCl_2 を添加し、定電位電解によって形成されている³⁵⁾。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-0.2V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、-0.4V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_2 - AlCl_3 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_2 と AlCl_3 からなる有機系電解液を用いて110°CでAl-Zn-Mg合金層を形成した報告がある³⁶⁾。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_2 - AlCl_3 電解液に ZrCl_4 を添加してAl-Zr合金を電析しており、電解液中の ZrCl_4 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³⁷⁾。このAl-Zr合金めっきに対して0.1MNaCl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0.15V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、 AlCl_3 - NaCl 系と AlCl_3 - NaCl - KCl 系の溶融塩を用いた報告がある。上田らは AlCl_3 - NaCl - KCl 溶融塩を用いて各種組成のAl-Zr合金を電析し0.1MNaCl水溶液中において孔食電位を調べている³⁸⁾。Al-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0.3V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Al-Zr合金の値とも近く、Al-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_3 - NaCl - KCl 溶融塩への PtCl_2 添加によるAl-Pt合金の電析³⁹⁾、 SnCl_2 添加によるAl-Sn合金の電析⁴⁰⁾、 TaCl_5 添加によるAl-Ta合金の電析⁴¹⁾についても報告している。Al-Cr合金の電析に関しては、Moffat²⁴⁾、松永ら⁴²⁾や上田らによる報告がある⁴³⁾。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⁴⁴⁾、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⁴⁵⁾。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⁴⁶⁾。

三元系合金の電析については、上田らが $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 溶融塩に CrCl_2 と NiCl_2 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⁴⁷⁾。

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°C 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。

日立金属株式会社の岡本らは、 $\text{DMSO}_2\text{-AlCl}_3$ 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 $8\sim 30\mu\text{m}$ 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⁴⁸⁾。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ものに対して、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の正極集電体としての適正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⁴⁹⁾。 $\text{AlCl}_3\text{-[EtMeIm]Cl}$ 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、 $\text{AlCl}_3\text{-[EtMeIm]Cl}$ 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^{50)~52)}。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 40nm 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^{53), 54)}。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、 $\text{AlCl}_3\text{-トリメチルアミン塩酸塩}$ 浴を用い、テンプレートをかわず、電析によって直接形成する方法も報告されている^{55), 56)}。

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 $\text{AlCl}_3\text{-[EtMeIm]Cl}$ 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を得られることを報告している⁵⁷⁾。この方法により、径 600nm 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を得られている。

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、 $\text{AlCl}_3\text{-[EtMeIm]Cl}$ イオン液体を用いてアルミニウムを電析

表1 Al-SiC複合材アノードおよびカソード電析物の組成 (mass%)⁶²⁾

	Al	SiC	Si	Cu	Fe	Zn	Mg	Ni
Al-SiC複合材アノード	66.22	23	5.78	2.31	1.05	0.77	0.38	0.1
カソード電析物	98.15	—	—	1.26	0.04	0.31	0.13	0.1

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^{58), 59)}。

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^{60)~63)}。彼らの研究において、 $\text{AlCl}_3\text{-[EtMeIm]Cl}$ または AlCl_3 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 $\text{AlCl}_3\text{-[BtMeIm]Cl}$ イオン液体が電解液に用いられ、約100°C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⁶²⁾を、電解前のAl-SiC複合材の組成とともに表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1kgの製造あたり約5kWhと見積もられており、現在広く行われている温度800~950°Cでの三層式熔融塩電解のエネルギー消費量15~18kWh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、関連技術は発展著しく、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⁶⁴⁾。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

- 1) P. Wasserscheid and T. Welton: *Ionic Liquids in Synthesis*, Second Edition, ed. by Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2008).
- 2) 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).
- 3) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey: *Inorg. Chem.*, **21** (1982), 1263-1264.
- 4) C. L. Hussey: *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 5, ed. by G. Mamantov, Elsevier, New York, (1983), 185-230.
- 5) C. L. Hussey: *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, Current Progress, ed. by G. Mamantov and A. I. Popov, VCH Publisher, New York, (1994), 227-275.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 9) T. Tsuda, G. R. Stafford and C. L. Hussey: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017), H5007-H5017, and references therein.
- 10) A. Endo, M. Miyake and T. Hirato: *Electrochim. Acta*, **137** (2014), 470-475.
- 11) Y. Fang, K. Yoshii, X. Jiang, X.-G. Sun, T. Tsuda, N. Mehio and S. Dai: *Electrochim. Acta*, **160** (2015), 82-88.
- 12) M. Paunovic and M. Schlesinger: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, New York, NY, (1998), 250.
- 13) 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, 奥佳代子: 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) 宇井幸一, 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) M. Ueda, H. Hayashi and T. Ohtsuka: *Surf. Coat. Tech.*, **205** (2011), 4401–4403.
- 40) M. Ueda, R. Inaba and T. Ohtsuka: *Electrochim. Acta*, **100** (2013), 281–284.
- 41) K. Sato, H. Matsushima and M. Ueda: *J. Appl. Surf. Sci.*, **388** (2016), 794–798.
- 42) M. Matsunaga, M. Morimitsu, M. Nagano and T. Tsuda: *Molten Salt Chemistry and Technology*, **5** (1998), 601.
- 43) M. Ueda, D. Susukida, S. Konda and T. Ohtsuka: *Surf. Coat. Tech.*, **176** (2004), 202–208.
- 44) G. R. Stafford: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 945–953.
- 45) 内田淳一, 瀬戸宏久, 渋谷敦義: *表面技術*, **46** (1995), 1167–1172.
- 46) 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.
- 47) M. Ueda, H. Kigawa and T. Ohtsuka: *Electrochim. Acta*, **52** (2007), 2515–2519.
- 48) 岡本篤志, 森田昌行, 吉本信子: *表面技術*, **63** (2012), 641–645.
- 49) 岡本篤志, 丹羽直敏, 江頭 港, 森田昌行, 吉本信子: *Electrochemistry*, **81** (2013), 906–911.
- 50) M. B. Pomfret, D. J. Brown, A. Epshteyn, A. P. Purdy and J. C. Owrutsky: *Chem. Mater.*, **20** (2008), 5945–5947.
- 51) E. Perre, L. Nyholm, T. Gustafsson, P. L. Taberna, P. Simon and K. Edström: *Electrochem. Commun.*, **10** (2008), 1467–1470.
- 52) G. Oltean, L. Nyholm and K. Edström: *Electrochim. Acta*, **56** (2011), 3203–3208.
- 53) S. Z. El Abedin, A. Garsuch and F. Endres: *Aust. J. Chem.*, **65** (2012), 1529–1533.
- 54) S. Zein El Abedin and F. Endres: *ChemPhysChem*, **13** (2012), 250–255.
- 55) C. J. Su, Y. T. Hsieh, C. C. Chen and I. W. Sun: *Electrochem. Commun.*, **34** (2013), 170–173.
- 56) C. J. Su and I. W. Sun: *ECS Electrochem. Lett.*, **4** (2015), D21–D23.
- 57) L. H. S. Gasparotto, A. Prowald, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, A. Garsuch and F. Endres: *J. Power Sources*, **196** (2011), 2879–2883.
- 58) 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.
- 59) 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.
- 60) S. K. Kim and R. G. Reddy: *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **34** (2001), 553–567.
- 61) M. Zhang, V. Kamavarum and R. G. Reddy: *JOM*, **55** (2003), 54–57.
- 62) V. Kamavaram, D. Mantha and R. G. Reddy: *Electrochim. Acta*, **50** (2005), 3286–3295.
- 63) D. Pradhan, D. Mantha and R. G. Reddy: *Electrochim. Acta*, **54** (2009), 6661–6667.
- 64) 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.