

グライム類を用いた 室温アルミニウム 電析浴における 電気化学的活性種

アルミニウムは、百年は枯渇しないといわれるほど、地球上において資源豊富であることが知られている。その特徴は、軽量で自然酸化皮膜による耐食性などのメリットがあることから、新しい電気めっき材料として注目されるほか、単な標準電極電位と高い理論容量とから次世代二次電池材料として有望視される。

しかし一方で、アルミニウムの標準電極電位が水よりも卑であるため、水溶液からの電析は困難である。電解液として有機溶媒やイオン液体が研究されてきたが、揮発性、粘性、コストのいずれかに問題があり実用化には至っていない。

京都大学大学院 工学研究科材料工学専攻 材質制御学研究室では、これらの問題解決策として、低コストで沸点が150℃以上と室温において安全なグライム類に着目し、 AlCl_3 / ジグライム (G2) 系電解液から室温における金属アルミニウムの電析に成功している。同研究室の研究では AlCl_3 / グライム系電解液の電気化学的特性を調査し、また電解液における溶存化学種をラマン分光測定により調査することで、電気化学的活性種を検討したとしている。

今回は、その研究内容や研究対象、成果、今後の展開などについて、北田敦助教から話をうかがった。



京都大学
大学院工学研究科材料工学専攻
材質制御学研究室 助教
北田 敦 (Kitada Atsushi) 氏

資源豊富で安価な アルミニウムに着目

本誌でも、過去にアルミニウムの電析は取り上げたが、イオン液体に比べて材料コストが低い有機系電解液では、室温でのアルミニウムの電析は難しいとされる

だけでなく、揮発性が多少あるという課題も指摘されている。

そうしたことから、アルミニウムめっきとしては、熔融めっきや真空蒸着めっきなど、電気めっき以外のプロセスでは実用化されているものの、電気アルミニウム

めっきは実用化には至っていないのが現状だ。

そうした課題に対し、何らかの方法で改善できるのではないかと、ということで研究を始めたのがそもそものきっかけであると北田氏はいう。

実はアルミニウムに着目したのは、リチウムや石油で話題となる資源枯渇の心配がないとされる金属原料だから、ということではなかったようだ。

というのは、リチウムも枯渇の心配が話題になるが、逆の見解を示す意見もあり、ことに金属製錬に携わる研究者の多くは「絶対に無くならない」と信じている傾向があるからだ。石油の枯渇が騒がれたのと同じようなもので、少なくて枯渇するといわれながらも、採掘技術が向上するに従って埋蔵量が書き換えられるという可能性もある。

このような背景のなか、同研究室での研究内容のメリットは、比較的安価な材料を用いて室温でのアルミニウム電析を可能にしたということになる。溶媒の沸点が150℃以上であるため、室温で行う場合でも、溶媒自体の揮発性をかなり抑えることができる。そのため、有機溶媒の中では比較的揮発性が低く、引火性も低いことから、安全性の高い有機溶媒であるといえよう。

研究段階の現在はまだ解決すべき課題も大分あるようだが、従来の電解液における課

題をこのグライム類を用いた方法で改善できるのではないかと、ということで研究が続いていると北田氏は語る。

グライム類の構造

同研究室が用いているグライム類とは具体的にどのようなものなのか。分子構造としては、図1のような構造をしている。

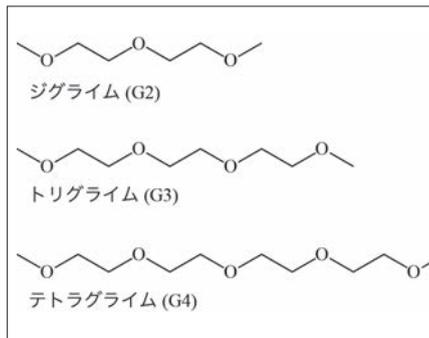
グライム類は、エーテル化合物に分類されるもので、エーテルの中で、エーテル酸素(図1中のOに対応)が1分子の中にいくつもあるような直鎖の化合物を総称して「グライム類」と呼ぶ。そのエーテル酸素の個数によって、さまざまな違いが出てくるという。

このグライム類というのは、めっき関連ではほとんど話題に上らないようで、あまり一般的ではないが、5年くらい前から二次電池の業界で安全性が比較的高いという特性を生かして、電解液としての報告が出始めた。

最初は、リチウムイオン電池の電解液としての研究報告がきっかけで、その報告からマグネシウムやアルミニウムなどの次世代二次電池の電解液としての研究が派生してきたという。最近、特に有望視される電解液であるという。

ここで特筆すべきは、グライム類からアルミが電析できることを発表したのは、同研究室が最初だということだ。

グライム類を研究



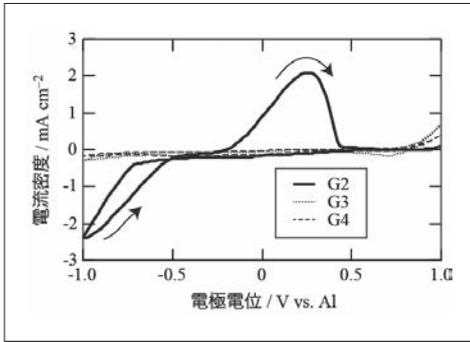
【図1】グライム類の構造式

スーパー わしみず 湧き水[®] は万能です。

全自動上向流式
急速濾過機
スーパー湧き水[®]

- 浮上濾材による上向流濾過方式を採用、濾過能力は実績が保証します。濾材洗浄に用いる水量は、水流攪拌式で同種、同規模の濾過機に比べ少なく済みます。
- ポンプ、濾材洗浄機構、制御装置等の付属機器を本体内に配置したコンパクト設計。また、軽量のため土木工事が簡単です。
- 濾過・洗浄もすべて全自動。維持管理が容易です。
- 同種・同規模の濾過機に比べ安価です。圧力式で能力が大幅アップ、高い所にも送水ができます。
- 工場排水の全量濾過機として
- 砂濾過装置の代替として
- イオン交換装置の前濾過機として
- 活性炭吸着塔の濾過寿命延長に
- 全量濾過脱水機の前濾過用に(濾紙の交換回数の減少)
- 放流水の再利用濾過機として
- 工水、用水設備用濾過機として
- 親費用池の循環濾過用として
- その他、各種用排水の濾過機としてご利用ください。

めっき材料総合商社
株式会社 **マミヤ**
〒131-0041 東京都墨田区八広1-31-11
TEL 03-3611-4121(代表)
製造元 株式会社 石垣



【図2】 AlCl₃ グライム系電解液の電気化学的特性

テーマとして掲げたきっかけを問うと、「マグネシウムでグライム類を使用する機会があった。マグネシウム電池やアルミニウム電池などは、次世代電池としてはひとつくりに扱われる候補物質だが、マグネシウムでうまくいったのでアルミニウムでもできたら面白いということで始めた」と北田氏は語っている。

まず、電池の方できっかけをつかんだということだが、マグネシウムで最初にうまくいったという経緯があって、この研究がスタートしている。シンプルに、「アルミニウムでもできるのではない

か」ということから、試してみてもうまいということになると語る。

実験方法

電解液の調製および電気化学測定は、すべてアルゴン雰囲気グローブボックス中で行っている。

作用極にはCu板、対極および参照極にはアルミを用い、電解液はモル比がAlCl₃：グライム＝1：3および1：5となるように調製している。

実験では、溶媒としてジグライム(G2)、トリグライム(G3)、テトラグライム(G4)の3種類を使用し、AlCl₃/グライム系電解液の電気化学的特性を調査するためサイクリックボルタンメトリーを行った。

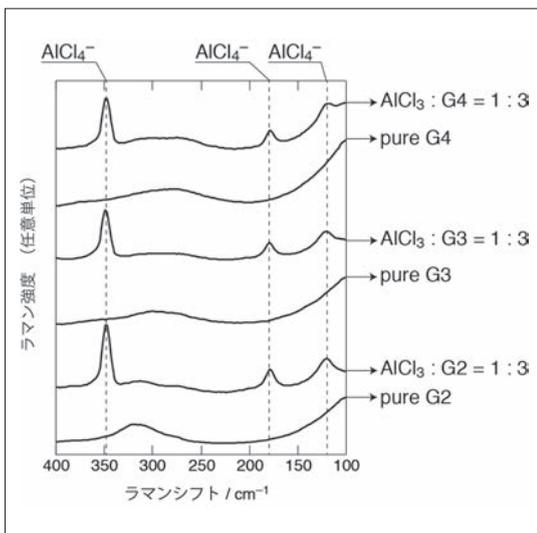
また、ラマン分光測定には電解液および、比較のためのpure G2、pure G3、pure G4を用いた。電解液については蛍光によるバック

グラウンドの増大を防ぐため、ラマン分光測定の前に予備電解を行っている。ラマン分光測定の結果は、図3と図4に示すとおりである。

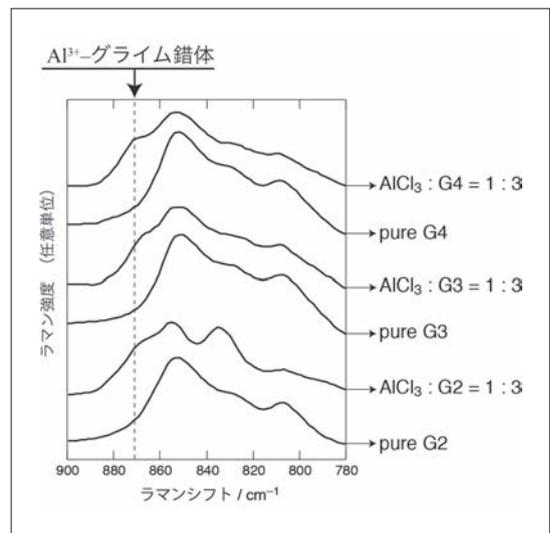
次世代二次電池として注目されているアルミニウムであるが、その前にすでにマグネシウムでの成功があり、その後でアルミニウムの研究に行き着いているのが経緯で、論文としても「電気化学的活性種」というタイトルで発表している。マグネシウムのときは、ここに述べたG2、G3、G4の3種類のグライム類どれでもうまく電析できたが、アルミニウムの場合は、G2でしか電析できなかったという。

G2でのみ活性化という結果

電気化学測定の結果、3種類の中でG2のみで酸化還元電流が観測され、電気化学的に活性であることがわかった。ところが、溶液中の溶存化学種をラマン分光法で調べるとどれも同じような化学種が含まれていることがわ



【図3】 ラマン分光測定結果・アニオン種



【図4】 ラマン分光測定結果・カチオン種

かったという。にもかかわらず活性に大きな差異が見られたその原因として、G2以外ではアルミニウムイオンとの結合が強すぎるからではないかと現在は考えているという。

「スペクトルの位置なども、どれも同じで、同じような化学種はいずれの溶液にも存在するが、活性になるのはG2だけということになっており、今のところシンプルに考えてエーテル酸素の数が関係しているのではないかと考えている」と北田氏はその要因を分析する。

この測定で一つわかったことは、図5のように電解液中の錯体というものは、塩素が2個とアルミニウムが1個で、残りの4つの部分を酸素が占めるような8面体型6配位構造をしていることだという。これは、G3でもG4でも変わらない構造だという。

この構造において、酸素で4つ分を占めないといけないのだが、G2とG3/G4との見た目

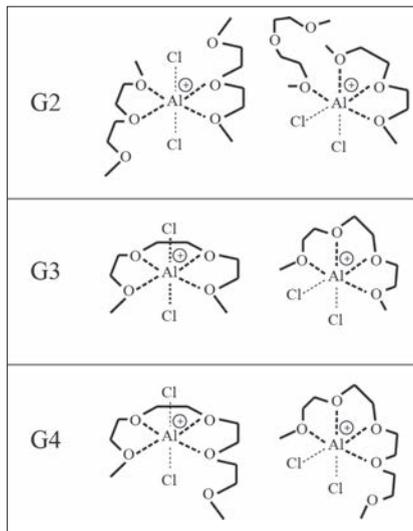
にも明らかな違いは、図5のようにG3/G4は1分子だけで囲うことができるが、G2は1分子内に3つしか酸素がないので、1分子だけではまかなえない。つまり、G2では絶対に2分子ないと、図5のような構造が作れないのだという。

1分子で囲うと配位能力が高くなるので、ガッチリと付くイメージになり、結合が強くなるという。それに比べて、2分子の場合は結合が弱くなる傾向にある。「つまり、G2が2分子で配位して錯体形成するのでG2は外れやすいのに対し、G3/G4が4座配位して錯体形成するので外れにくいということになる」と北田氏は説明する。

G3/G4は1分子で4つの場所に4つの手で結び付いているイメージだが、G2は2つの手のみで1分子当たりと結び付いていることになる。単純にいうと、洗濯ばさみで何かをはさんで引っ張るとき、2つだけ

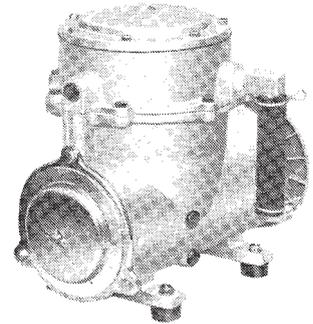
はさんで引っ張る方が強くなるが、逆にいうとはさんだものが取り外しにくくなるということになる。この結合の強さが、電析の邪魔をすることになっているようだ。

イオンの状態から電析されるときには、イオンに結合している溶媒が外れないとうまくいかない。外れてアルミニウムイオンだけになり、電子をもらって最終的に金属アルミニ

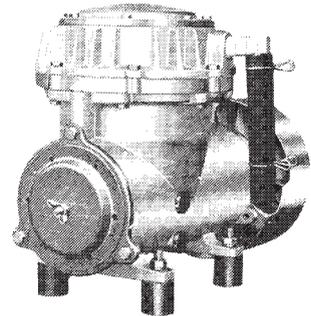


【図5】 AlCl₃ / グライム系電解液中の錯体の構造

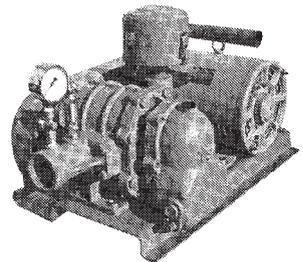
*Oil free
Maintenance free
Low Noise*



ダイヤモンドブロウ
MD-30, 40, 60型



ダイヤモンドブロウ
MD-80C, 100C型



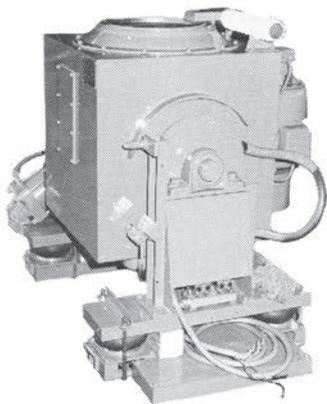
ロータリブロウ
TSS型, TSA型

めつき材料総合商社
株式会社 西山脩次商店
東京都墨田区立花5-1-3
TEL 03 (3613) 1621 (代)

鍍金製品の乾燥に、ヒーターを外し脱油機にも使えます。

あなたのアイデアを…

ヒロセの乾燥機に



AR型 特許第1093800号

- 筐の着脱等の人手不用。
- 完全自動化されており、自動ラインに組込めば最大の能力を発揮。
- 製品は完全に排出され混入の心配がない。
- キャップ状の製品等は完全乾燥。

株式会社 廣瀬脱水機製作所

本社・工場 / 埼玉県戸田市美女木東2-1-12
☎ 048-422-2822

ウムに変わるプロセスを経て、はじめて金属として電析できるので、溶媒が外れないと金属に変換できないということになる。

良い特徴が逆に足かせに

「強く結合しやすい性質から溶けやすいという特徴も現れるが、電析に関しては結合が強すぎると溶媒が外れにくくなるため、電気化学的には活性が下がってしまって、結果として電析ができているのではないかと」と、これまでの実験結果を踏まえて考えているという。

リチウムイオンやマグネシウムイオンは、1価もしくは2価なのに対して、アルミニウムイオンは3価で価数が高いため、余計に静電相互作用によって引き合いが強い。2価のときよりも3価のときの方がエーテル酸素を引きつける力は強くなっていて、2価のマグネシウムのときはG2/G3/G4のいずれでも電析ができたものが、3価になるとそれが難しくなって金属が析出できなくなり、結果G2でしか電析が起らないのであろうと語る。

「G3/G4の方が安全性が高いので、こちらで電析してくれる方がより安全な電解液、めっき液、電池材料用としては使えるので良いのだが、現在はまだ実現には至っていない」といい、「安全性が高いというのは、G2より沸点がさらに高くなるため、室温での揮発性が抑えられ、より安全な電池電解液を設計できることにつながる」としている。したがって、G3/G4で実用化できれば、揮発分

が少ないことから飽和蒸気圧も低くなり、従来よりも製造工程の作業環境を改善できると思われる。

G3/G4で、G2と同じような効果が出せる可能性

いまのところきっかけはつかめていないようで、金属アルミニウムを電気化学的に酸化溶解することはG3/G4でも普通にできるが、逆の電析のほうがうまくいかないという。つまり、溶解できるということは、金属アルミニウムをイオンに変換して、それを溶液中にばらまくことはできるが、逆の反応である電析は難しいということになる。

これを電池で例えると、放電することはできるが、逆の充電ができないということになる。したがって、充電ができないG3/G4は、一次電池と切り切ったの使用に限られてしまっている。

マグネシウムは、現在でも夜釣り用の浮きに使う一次電池としては実用化されているらしいが、海で使ったとき海水が染みこんで、それが電解液となって電気が流れるようになっている。しかし、マグネシウムは電位が低いので、水の場合には水素発生を起こして水を分解してしまい、ロスが発生する。

同じ理由から、リチウム電池でも通常の水溶液は使えない。そこで、もっと安定性の高い有機溶媒やイオン液体など、水以外の溶液を使わないと3V~4Vというような高い起電力を

出せない。そのような場合でも、同研究室が研究している溶媒を使用すれば、起電力を高くできるはずであると語る。電圧としては、アルミニウムなので、3V程度になると考えているという。

一方、アルミニウムにおいて現在学術的に高い電圧を実現しているのはイオン液体だけだが、それよりは低価格で実現できると考えられる。とある有機系電解液の場合、100℃以上でしか電気アルミめっきができないが、同研究室の溶媒の場合は室温で行うので、設備的には負担軽減につながると思われる。室温としては、15℃~25℃前後が想定され、ヒーターを用いることなくめっきが行える。この点でも設備にかかるコストを抑えることができよう。

研究成果と今後への期待

アルミニウムの通常のイメージは銀色だが、同研究室では黒色が発現するという。最初は不純物皮膜を疑ったが、物自体は通常の金属アルミニウムである。粒子が細かいことに加えて最表面にラフネス（凹凸）があるため、たまたま黒色に見えるテクスチャーとなっている。このラフネスや黒色を活用し、企業との間でコラボして実用化を目指す話もあるといい、現在はその構想段階であるという。

装飾性を考えたときにも自動車のボディで黒色のめっきができると用途が広がる。スマートフォンのディスプレイの下にある配線が光を反射するのを防ぐための黒色用途なども考えられる。また、カメラの内側は暗室状態でなければならないので、内部での光の

	導電性	耐食性	耐摩耗性
クロム	△	○	○
ニッケル	△	△	○
アルミ	○	○	?

【図6】 黒色めっき材料の特性

反射は完全にシャットアウトしなければならない。そのような箇所での活用なども視野に入っているようだ。

さらに、黒色めっきとして、クロム系やニッケル系などが使われているが、クロムは環境問題で使用が難しくなっていたりする。両方とも酸化物や硫化物が黒色の要因なので、導電性が劣る傾向にある。同研究室のアルミめっきは、金属なので導電性があり色も黒色、しかもアルミなので耐食性もあるということから、新しい使いみちを模索していると語る。

たとえば、クロムめっきが使用できなくなったことで問題になっている融雪剤対策などへの応用も考えられるのではないだろうか。課題があるとすれば「耐摩

耗性」ということになろう。「導電性」と「耐食性」に「黒色」という特徴を生かした、新しい活用法に期待したい。

同研究室が現時点で実現しているのは1cm角程度だが、設備にもよるとはいうものの、まずは大きさ10cm角程度を実現したいとしている。その上で、小物類での活用を進めていきたい考えのようだ。

水溶液や熔融塩の場合は、大きなマスプロダクションが可能だが、この研究の場合には現状で目指す点は小型の用途ということになろう。また、黒色かつ静電気の発生を忌避する部分や用途に対して、帯電しない黒色めっき材料としての新しい道が開ける可能性も秘めているといえよう。

めっき総合雑誌「鍍金の世界」編集部からのお知らせ

連載記事「アカデミアシリーズ」取材先募集・ご紹介のお願い

めっき総合雑誌『鍍金の世界』では、大学や公的な専門機関が研究しているアカデミックな新技術や研究テーマを取材し、その表面処理技術を紹介させていただく「アカデミアシリーズ」を、2008年から連載しています。現在、編集部では「アカデミアシリーズ」の取材先を広く募集しております。自薦・他薦は問いません。取材をお受けいただける研究機関の方、もしくは取材先をご紹介いただける方、ぜひ編集部までご連絡ください。

- 取材対象：大学もしくは公的な研究機関の研究者
- 取材内容：1時間程度の取材と撮影
- 掲載形態：6ページ（予定）
- 応募方法：メールもしくは電話でのご連絡をお願いします。

ご応募・ご紹介
 いただける
 場合の連絡先

日本鍍金材料協同組合 鍍金の世界 編集部
 TEL：03-3666-2416 mail: info@plama.or.jp
 担当：田井・相蘇・西山