

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04156

研究課題名(和文)グローブボックス不要の新規常温アルミニウム電析浴の開発

研究課題名(英文) Development of novel baths for electrodeposition of aluminum at ambient temperatures without glove box

研究代表者

平藤 哲司(Hirato, Tetsuji)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：70208833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウムの低コスト製膜法として、非水溶媒浴を用いた常温付近での電析法が精力的に研究されている。しかし、従来のアルミニウム電析浴は、強い吸湿性を持つため、大気中で扱うことができない。このため、従来のアルミニウム電析は、グローブボックスなどを用い、不活性雰囲気内の密閉系内で行なわれてきた。このような密閉系での操作は生産性が低く、高コストに直結するため、アルミニウム電析プロセスの工業化の障害となっている。そこで本研究では、より大気開放に近い乾燥空気中において安定的なアルミニウム電析が可能な浴を開発した。

研究成果の概要(英文)：Electrodeposition of aluminum at near room temperatures using non-aqueous baths has been extensively studied. However, since conventional baths are strongly hygroscopic, they cannot be used in the ambient atmosphere. For this reason, electrodeposition of aluminum has been carried out in a closed system of an inert atmosphere using a glove box. Operation in such stringent systems leads to low productivity and high cost, which hamper the industrialization of the aluminum electrodeposition process. In this study, we developed a bath capable of being used for the electrodeposition of aluminum in dry air.

研究分野：材料プロセス科学

キーワード：めっき

1. 研究開始当初の背景

金属製膜法として、電析法(電気めっき法)には、一般的に、コストが低い、常温付近での製膜が可能、複雑な形状の基板のコーティングが可能などの多くのメリットがある。このため電析法は、Au, Cu, Ni, Crなどの多くの金属および合金の製膜法として広く工業利用されている。しかし、アルミニウム(Al)に関しては、水溶液からの電析が不可能であるため、その電析技術は十分に確立されていない。Alは、電気・熱伝導性や光反射率が高く、耐食性にも優れるなどの多くの特長をもつ金属である。したがって、Al電析技術が確立できれば、非常に多くの用途への応用展開が期待できる。このため、有機溶媒やイオン液体などの非水溶媒を用い、常温付近でAlを電析する技術の開発が世界中で活発に行われている。

しかし、これまでに開発されてきたAl電析浴は、全て、高い吸湿性を示すなどの理由から、大気中では扱うことができない問題がある。このため、従来のAl電析は、不活性ガスに置換されたグローブボックス等を用い、外気から遮断された密閉系内で実施する必要がある。しかし、このような密閉系でのプロセスは、作業効率が悪く、高コストであるため、大規模な工業利用には適していない。Al電析を一般的な技術として普及させるためには、より大気に近い開放系の環境下においても、安定的な電析の実施が可能な浴の開発が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究では、より大気に近い開放系の環境下においても、安定的にAl電析を行うことができる電析浴系の開発を目的とする。

従来のAl電析は、水分の混入を避けるため、不活性ガス雰囲気下で行われてきた。しかし、除湿さえされていれば不活性ガスは必ずしも必要でなく、乾燥空気中でも金属Alの電析が可能な浴は存在すると考えられる。そこで、露点 $-60\sim-70^{\circ}\text{C}$ に除湿された空気中において非水溶媒浴からのAl電析を試み、電析の可否を明らかにする。乾燥空気中での電析が可能であれば、厳密な密閉系内で電析を行う必要はなくなり、大気に対して半開放の環境で電析を行うことができるため、Al電析の作業性が格段に向上するメリットがある。

3. 研究の方法

Al電析浴に、ジメチルスルホン(DMSO₂)および無水塩化アルミニウム(AlCl₃)を混合したものを用い、露点 $-60\sim-70^{\circ}\text{C}$ に除湿された乾燥空気中でのAl電析の可否を調べた。

種々の添加剤が乾燥空気中でのAl電析に及ぼす影響を調べ、性状の良いAl膜が形成される条件を明らかにした。

一ヶ月に渡って、乾燥空気中で同一のAl

電析浴を使い続け、乾燥空気下における浴の耐久性について調べた。

4. 研究成果

4-1. 乾燥空気雰囲気下におけるAl電析の影響

乾燥空気中でAl電析を行う場合、アルゴン中で行うAl電析とはどのような違いが生じるかを検証した。

まず、アルゴン中および乾燥空気中において、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により、DMSO₂/AlCl₃浴中でのAl電析の電気化学的挙動を調べた。いずれの雰囲気におけるCV測定も、浴組成をDMSO₂:AlCl₃=10:2(mol比)、浴温度を 110°C として行った。これは、アルゴン中において良質なAl電析膜の得られる浴条件である。また、作用極にはグラッシーカーボン(GC)電極、対極には白金(Pt)線、参照極にはガラス隔膜付きサンプルホルダー内部にDMSO₂とAlCl₃をmol比が10:2となるように入れて溶解させ、そこにAl線を浸漬させたものを用いた。電位の走査範囲は $-1.0\sim 1.8\text{ V}$ 、開始電位は自然電位、走査速度は 50 mV s^{-1} とした。

得られたサイクリックボルタモグラムを図1に示す。アルゴン中では、電位 -0.3 V 付近よりカソード電流が立ち上がり、電位 0 V 付近よりアノード電流が立ち上がっている。これは、それぞれAlの還元析出および酸化溶解に対応するものである。乾燥空気中でも、立ち上がり電位や電流の大きさに若干の違いは見られるものの、アルゴン中と同様に、電位 -0.3 V 付近よりカソード電流が立ち上がり、電位 -0.2 V 付近よりアノード電流が立ち上がっていることが読み取れる。このことから、乾燥空気中においてもアルゴン中と同様にAlの電析が可能であることが予想される。

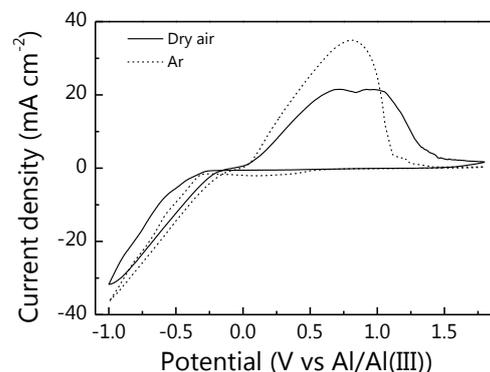


図1. 乾燥空気中およびアルゴン中で建浴したDMSO₂/AlCl₃浴中で測定したサイクリックボルタモグラム

そこで、実際に各雰囲気中で銅基板上に電析を行った。浴組成をDMSO₂:AlCl₃=10:2(mol比)、浴温度を 110°C 、電流密度を40

mA cm^{-2} とした。得られた電析膜の外観写真を図 2 に示す。アルゴン中では白く平滑で均一な電析膜が得られた。一方で、乾燥空気中では電析物は得られたものの、電析面中央部には数 $100 \mu\text{m}$ オーダーの筋状の凹凸が生じ、外周部には黒いヤケが生じた。定電流電析においては、電析面の中心部の電流密度が低く、外縁部の電流密度が高くなる傾向にある。このため、外縁部生じたヤケは、Al 電析に参与する $\text{Al}(\text{DMSO}_2)_3^{3+}$ イオンの供給が不足し、過大な過電圧が与えられたことによるものと考えられる。

乾燥空気中で得られた電析物の同定を行うため、電析膜の X 線回折分析を行った。その結果を図 3 に示す。アルゴン中および乾燥空気中で得られた電析物はいずれも、Cu 基板の回折ピークを除けば Al の回折ピークのみが得られた。よって、いずれの雰囲気中でも Al が電析されることがわかる。

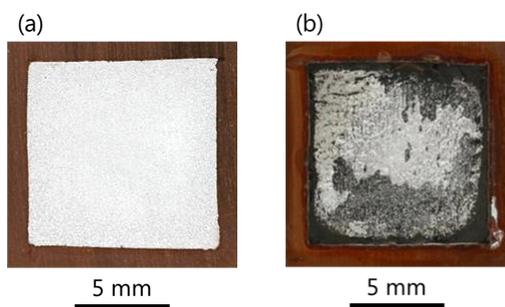


図 2. (a) アルゴン中および (b) 乾燥空気中で電析した Al 電析膜の外観写真

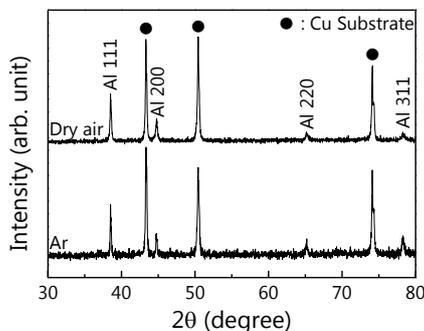


図 3. アルゴン中および乾燥空気中で電析した Al 電析膜の X 線回折分析結果

4-2. AlCl_3 濃度の変更

乾燥空気中で作製した Al 電析膜に生じたヤケや凹凸のようなデンドライト状の表面の形成は、還元されるイオンの拡散律速が原因の一つだと考えられる。そこで、浴温度を 110°C で一定のまま、電析浴中の AlCl_3 濃度を $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 2$ (mol 比) から $10 : 3$ および $10 : 4$ に増加させ、ヤケおよび筋のない電析膜の作製を試みた。

作製した Al 電析膜の外観写真を図 4 に示す。図 4 (a), (b), (c) は浴組成が $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 3$ (mol 比)、(d), (e), (f) は浴組成が

$\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 4$ (mol 比) である。同じ浴組成で比較すると、電流密度の増加にともない、中心部分の筋状の凹凸が減少するものの外周部のヤケが増加することがわかる。また、同じ電流密度で比較すると、 AlCl_3 濃度が高いほうが中心部分の筋状の凹凸が少ない一方で、外周部のヤケが多いことがわかる。面積の大小はあるが、いずれの試料においても中心付近に未析出部分が存在した。

また、 $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 5$ (mol 比) の浴組成での電析を試みたが、電解液が固化してしまい電析を行えなかった。

以上から、 AlCl_3 濃度を変更するだけでは、ヤケおよび筋のない電析膜は得られないと考えられる。

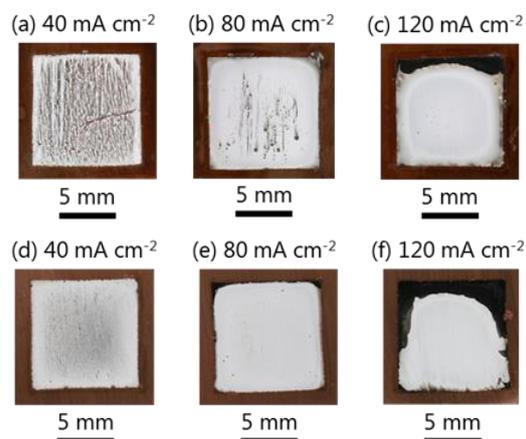


図 4. AlCl_3 濃度および電流密度を変化させ電析した Al 電析膜の外観写真

4-3. 乾燥空気中での Al 電析の電流効率

乾燥空気中で作製した Al 電析膜は、アルゴン中で作製した Al 電析膜と比較して未析出部分が多いため、電流効率が低いことが予想される。そこで、雰囲気、組成、および電流密度の異なる条件で行った Al 電析の電流効率を測定した。その結果を表 1 に示す。

乾燥空気中では、組成および電流密度が変化しても電流効率に大きな差はないことが読み取れる。その一方で、乾燥空気中での Al 電析はアルゴン中での Al 電析に比べ、電流効率が約 2% 低いことがわかる。これは Al 電析以外の副反応に電流が使われていることを意味する。このことから、乾燥空気中で Al 電析を行う場合、カソード上での副反応が電析物の析出形態に影響を及ぼしていることが推察される。

表 1. 雰囲気、浴組成、および電流密度を変化させたときの Al 電析の電流効率

雰囲気	浴組成	電流密度 (mA cm^{-2})	電流効率 (%)
	$\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3$		
アルゴン	10 : 3	40	96
乾燥空気	10 : 3	40	94
乾燥空気	10 : 3	80	95
乾燥空気	10 : 4	80	94

4-4. 添加剤の効果

乾燥空气中で作製した Al 電析膜には筋状の凹凸が多数存在する。種々の添加剤を $\text{DMSO}_2/\text{AlCl}_3$ 浴に添加することにより、Al 電析膜の平滑化を試みた。

不活性雰囲気中で $\text{DMSO}_2/\text{AlCl}_3$ 浴から複雑形状を持つ基材上に Al 電析を行うとき、ジメチルアミン塩酸塩を添加することによりつきまわり性が向上するという報告がある。乾燥空气中での Al 電析で電析膜表面に生じる筋状の凹凸が、ジメチルアミン塩酸塩を浴に添加することにより、改善するのではないかと考えた。

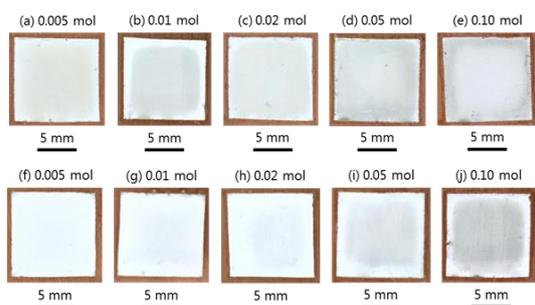


図 5 ジメチルアミン塩酸塩添加量および電流密度を変化させアルゴン中で電析した Al 電析膜の外観写真

ジメチルアミン塩酸塩添加量および電流密度を変化させ、 $\text{DMSO}_2/\text{AlCl}_3$ 浴から Al 電析を行った。浴組成を $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 3$ (mol 比)、浴温度を 110°C 、電流密度を 40 および 80 mA cm^{-2} とした。アルゴン中で得られた電析膜の外観写真を図 5 に、乾燥空气中で得られた電析膜の外観写真を図 6 に示す。いずれの図においても (a), (b), (c), (d), (e) は電流密度 40 mA cm^{-2} 、(f), (g), (h), (i), (j) は電流密度 80 mA cm^{-2} で電析したものである。

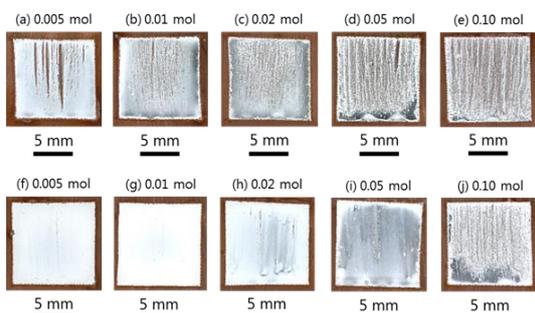


図 6. ジメチルアミン塩酸塩添加量および電流密度を変化させ乾燥空气中で電析した Al 電析膜の外観写真

図 5 より、アルゴン中ではジメチルアミン塩酸塩添加量および電流密度によらず平滑で均一な Al 電析膜が得られていることがわかる。また、同じ添加量であれば電流密度が小さい方が、同じ電流密度であれば添加

量が多い方が、電析膜中央部に半光沢が生じやすいことがわかる。

乾燥空气中 (図 6) では、電流密度 40 mA cm^{-2} のときはいずれの添加量でも筋状の凹凸が生じていることがわかる。その一方で、電流密度 80 mA cm^{-2} では添加量 0.005 mol では電析膜中央部にわずかな筋が見られるものの、添加量 0.01 mol ではアルゴン中で作製した電析膜と同様の白く平滑で均一な電析膜が得られた。電流密度 80 mA cm^{-2} でさらに添加量を増やすと、表面が半光沢を帯びると同時に筋状の凹凸の生じる面積も拡大した。

乾燥空气中におけるジメチルアミン塩酸塩を添加した $\text{DMSO}_2/\text{AlCl}_3$ 浴からの Al 電析の電流効率を測定した。その結果を表 2 に示す。表 2 より、ジメチルアミン塩酸塩添加量の増加に伴い電流効率が下がることがわかる。ジメチルアミン塩酸塩添加量と電流効率の減少量がほぼ比例しているため、電流損失分はジメチルアミン塩酸塩の還元に使われたと考えられる。

表 2. ジメチルアミン塩酸塩添加量を変化させたときの乾燥空气中での Al 電析の電流効率

DMACl 添加量	電流効率 (%)
0	94
0.01	93
0.1	85

4-5. 長時間の Al 電析

乾燥空气中で、同一の浴を用いて Al 電析を断続的に行い、時間の経過による Al 電析への影響を調べた。用いた浴の初期組成および初期重量はそれぞれ $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{DMACl} = 10 : 3 : 0.01$ (mol 比)、 281.03 g である。浴成分の補給は行っていない。電流密度は 80 mA cm^{-2} とした。電析時の浴温度は 110°C とし、電析を 24 h 以上中断する場合は、浴を室温で保管した。

図 7 に各通電時間終了時点での Al 電析膜の外観写真を示す。なお、以下では表記を簡略にするために例えば 50 h 分の通電を終了した時点での電析膜を「 50 h の電析膜」と表記することにする。

6.5 h の電析膜には左半分には縦に筋が入っていた。この筋は熱電対が電析面に接触していた、もしくは電極を深く入れすぎたことで攪拌子が電極に接触し、浴の攪拌を妨げたために生じたと考えられる。そこで、 6.5 h の電析膜が得られた以降の電析では電析不良を起こす可能性のあるこれら二つの要因が起きていないことを確認してから電析を行った。その結果、以降の電析において縦に筋の入った電析膜は確認されなかった。そのため、 6.5 h の電析膜中の筋は上記のいずれかの要因によるものと考え、以下では 6.5 h の電析膜の外観は右半分で評価することにする。

る。(a)~(h)のすべてにおいて白く平滑な電析膜が得られた。通電時間が増加しても電析膜に筋が入る・ヤケが生じるなどの外観上の変化は見られなかった。このことから、DMSO₂ 浴に 100 h 通電しても外観が良好な電析膜が得られることがわかった。(a)~(h)のすべての電析膜に平滑でない部分が存在するのは DMSO₂ 浴中に浮遊するアノードスライムが電析面に付着して Al の析出が阻害されたためであると考えられる。

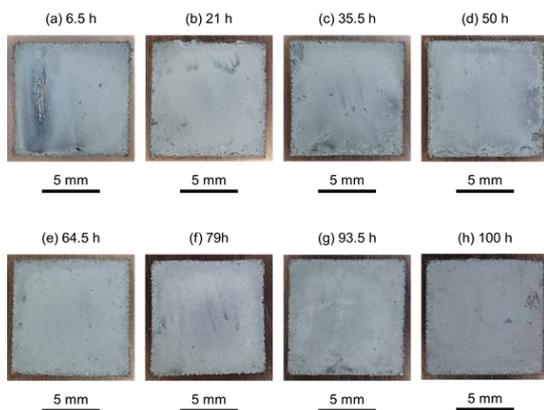


図 7. 各通電時間終了時点での Al 電析膜の外観写真

図 8 に各通電時間終了時点での Al 電析膜の表面 SEM 像を示す。すべての電析膜において粒径が 10 μm 程度の角ばった結晶粒が形成されている。

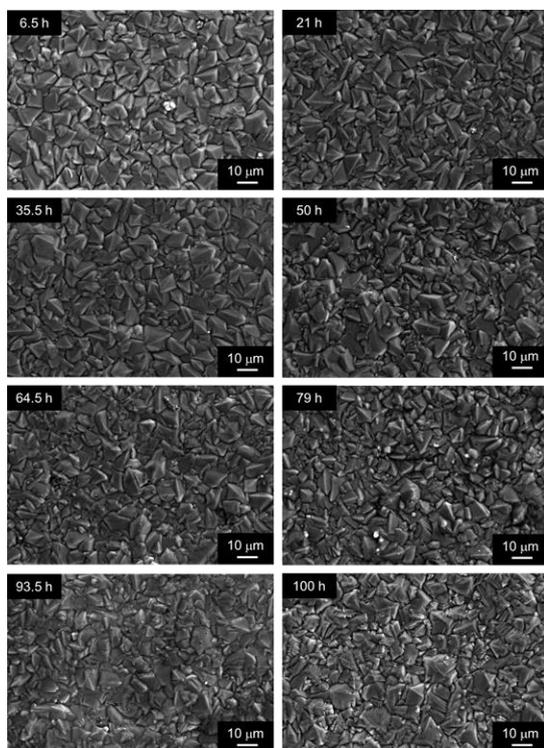


図 8. 各通電時間終了時点での Al 電析膜の表面 SEM 像

図 9 に、同一の DMSO₂ 浴からの Al 電析における、通電時間の増加による電流効率の変化を示す。電流効率は 100 h を通じて 94% 以上を維持しており、電流効率に減少傾向は見られなかった。

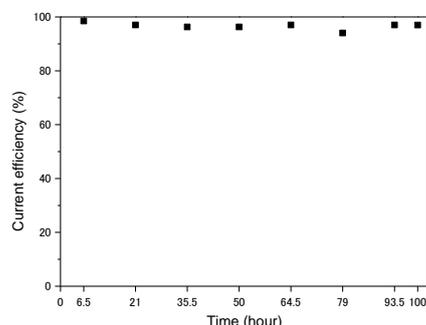


図 9. 通電時間の増加による電流効率の変化

まとめ

本研究では、DMSO₂/AlCl₃ 浴からの Al 電析を乾燥空気雰囲気下で行うと電析にどのような影響を及ぼすかを検証し、以下の知見を得た。

乾燥空气中で DMSO₂/AlCl₃ 浴から電析を行うと、中央部には筋状の凹凸が存在し、外縁部にはヤケが存在する電析物が得られた。この電析物は金属 Al であり、アルゴン中で電析される Al よりも不純物濃度が高いことがわかった。また、乾燥空气中での Al 電析時には、カソード反応の副反応として気体の発生が生じており、アルゴン中での Al 電析と比較して約 2% 電流効率が低いことがわかった。

ジメチルアミン塩酸塩を添加すると、乾燥空气中においても平滑な Al 電析膜が得られることがわかった。

同一の DMSO₂ 浴に 100 h の通電を行ったところ、100 h を通じて外観が良好な Al 電析膜が得られた。100 h の電析で、電析膜中の不純物濃度は硫黄・塩素ともに 0.1 at% 程度しか増加せず、電流効率は 94% 以上を維持し続けた。

以上より、DMSO₂/AlCl₃ にジメチルアミン塩酸塩を添加した浴を用いることで、乾燥空气中においても、良好な Al 電析が得られることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- ① Masao Miyake, Ayumu Takahashi, Tetsuji Hirato, Electrodeposition and Anodization of Al-TiO₂ Composite Coatings for Enhanced Photocatalytic Activity, International Journal of Electrochemical Science, 12 (2017) 2344-2352. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol12/120302344.pdf> / DOI: 10.20964/2017.03.41

② Shota Higashino, Masao Miyake, Hisashi Fujii, Ayumu Takahashi, Tetsuji Hirato, Electrodeposition of Al-W alloy films in a 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride-AlCl₃ ionic liquid containing W₆Cl₁₂, Journal of The Electrochemical Society, 164 (4) D120-D125 (2017).

<http://jes.ecsdl.org/content/164/4/D120.short> / DOI: 10.1149/2.0131704jes

③ Shota Higashino, Masao Miyake, Ayumu Takahashi, Yuya Matamura, Hisashi Fujii, Ryuta Kasada, Tetsuji Hirato, Evaluation of the hardness and Young's modulus of electrodeposited Al-W alloy films by nano-indentation, Surface and Coatings Technology, 325 (2017) 346-351. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897217306783>

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.064

[学会発表] (計 10 件)

① 平藤哲司, 非水溶媒を用いる電気めっき, 日本金属学会 第 162 回講演大会, 千葉工業大学新習志野キャンパス, 2018.3.20, 基調講演

② Shota Higashino, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, and Tetsuji Hirato, Electrodeposition and Anodization of Al-W Alloy Films, 232nd ECS Meeting National Harbor, MD, USA, October 3, 2017 (Poster).

③ Masao Miyake, Hiroaki Okamoto, Mizuki Hirata and Tetsuji Hirato, Electrodeposition of Al film from Dimethyl Sulfone-Aluminum Chloride Baths Under Dry Air, 232nd ECS Meeting National Harbor, MD, USA, October 2, 2017 (Oral).

④ Shota Higashino, Ayumu Takahashi, Ryuta Kasada, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato, Mechanical Properties of Electrodeposited Al-W Alloy Films and the Effects of Subsequent Heat Treatment, PRiME 2016, Honolulu, Hawaii, USA, October 5, 2016 (Oral).

⑤ Shota Higashino, Ayumu Takahashi, Masao Miyake, Ryuta Kasada, and Tetsuji Hirato, Nano-indentation study of electrodeposited Al-W alloy films, The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Yoshida Campus, Kyoto University, September 5-6, 2016 (Poster).

⑥ 平藤哲司, 非水溶媒を用いるアルミニウム電気めっきとその応用, 表面技術協会 第 133 回講演大会, 早稲田大学, 2016.3.23, 依頼講演

⑦ 東野昭太, 高橋歩, 藤井久史, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, 2 価のタングステンイオン源を添加したイオン液体からのアルミニウム-タングステン合金電析, 表面技術協会 第 133 回講演大会, 早稲田大学, 2016.3.22, 口頭

⑧ 形部聖, 三宅正男, 池之上卓己, 平藤哲司, DMSO₂ 溶媒における Al イオンの溶存状態

の分子動力学計算による予測, 材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会 合同研究会, 大阪府立大学, 2015.12.7, ポスター

⑨ 寄村麻子, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, ジメチルスルホン浴からの Al 電析に及ぼす複数の添加剤の同時添加の影響, 表面技術協会 第 132 回講演大会, 信州大学, 2015.9.10, 口頭

⑩ Ayumu Takahashi, Shota Higashino, Masao Miyake, Ryuta Kasada, Tetsuji Hirato, Evaluation of mechanical properties of electrodeposited Al-W films, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, Uji Campus, Kyoto University, September 1-3, 2015, (Poster)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平藤 哲司 (HIRATO, Tetsuji)
京都大学・エネルギー科学研究科・教授
研究者番号: 70208833

(2) 研究分担者

三宅 正男 (MIYAKE, Masao)
京都大学・エネルギー科学研究科・准教授
研究者番号: 60361648

池之上 卓己 (IKENOUE, Takumi)
京都大学・エネルギー科学研究科・助教
研究者番号: 00633538

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

岡本 弘晃 (OKAMOTO, Hiroaki)
京都大学・エネルギー科学研究科・院生
平田 瑞樹 (HIRATA, Mizuki)
京都大学・エネルギー科学研究科・院生
東野 昭太 (HIGASHINO, Shota)
京都大学・エネルギー科学研究科・院生
高橋 歩 (TAKAHASHI, Ayumu)
京都大学・エネルギー科学研究科・院生
寄村 麻子 (SAKIMURA, Asako)
京都大学・エネルギー科学研究科・院生
形部 聖 (Gyobu, Satoshi)
京都大学・エネルギー科学研究科・院生