

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2014～2014
課題番号：26630380
研究課題名(和文) アルミニウムの製錬、電気めっき、電池負極化にむけた室温低粘性DES電解液の設計

研究課題名(英文) Design of Less-viscous DES Electrolytes for Room-temperature Aluminium Electrodeposition for Metallurgy, Plating, and Battery Anode

研究代表者
邑瀬 邦明 (Murase, Kuniaki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30283633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機スルホン(ジメチルスルホン)とグライム類を混合することで、両者の特徴、すなわち低粘性や低揮発性をあわせもつ新規なDES(deep eutectic solvent)を創製し、室温付近で金属アルミニウムを電析可能な浴を得ることを目指した。その結果、試みた範囲内ではいずれのスルホン類を用いた場合もジメチルスルホンとの複合化が粘性の増大と伝導度の低下をもたらすことを明らかにした。ジグライムのみからなる溶媒に塩化アルミニウムを加えた電解浴からは、室温で緻密な結晶性の金属アルミニウム薄膜を電析することに成功した。一方、これ以外のグライム類を用いた浴からはアルミニウムは電析しなかった。

研究成果の概要(英文)：Novel deep eutectic solvents (DES) consisting of organic sulfone, i.e. dimethyl sulfone, and glymes (glycol ethers) were investigated as electrolytes for room-temperature aluminium electrodeposition for metallurgy, plating, and battery anodes. It turned out, however, that the examined solvents containing both dimethyl sulfone and glymes were always more viscous and less electroconductive than corresponding glymes without the sulfone. Among the glyme-based electrolytes without the sulfone, only AlCl₃-diglyme mixture can electrodeposit compact and crystalline Al layers at room temperature. Other glymes tried were not suitable for Al electrodeposition.

研究分野：材料工学

キーワード：アルミニウム 電析 電気めっき 電池負極 非水溶媒 グライム類 ジグライム

1. 研究開始当初の背景

電析プロセスは、湿式製錬のような金属・資源生産、電気めっきのような材料加工・組織制御など、材料工学に不可欠な要素技術である。アルミニウム (Al) は熱力学的に水溶液から電析できない。しかし、リチウムやマグネシウムほど卑ではない。そのため、適当な非水溶媒を用いる Al 電析プロセスが国内外で検討されてきた (Y. Zhao, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **42**, 3 (1997))。Hurley らを端緒とするイオン液体からの Al 電析、LiAlH₄ のエーテル溶液を用いる NBS 法、有機アルミニウムを使う Sigal 法などは、いずれも室温 Al めっき法としてパイロットプラント化された。しかし、浴が大気と反応するため不活性雰囲気を用意することや浴粘性が高く電析が拡散限界になりやすいことが障害となり実用に至らなかった。また、高温溶融塩を使う Al 電解製錬は唯一実用化された Al 電析プロセスだが、めっきには不向きな上、エネルギーコスト問題を抱えており、その国内操業は 1 社を残すのみとなっている。

本研究の代表者は水溶液系に加え、20 年近くにわたりイオン液体を使う金属電析や電池において成果を挙げてきた。イオン液体は室温で液体状態を保つイオン性物質の総称で、難揮発性、難燃性、広い電位窓など、卑な金属電析に適するユニークな溶媒だが、粘性が大きい欠点がある。そこで代表者は、イオン液体をあえて中低温 (100 ~ 200 °C) で使う合金形成 (K. Murase, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D335 (2011)) など、粘性問題の回避策を提案してきた。また最近、イオン液体へのグライム類 (図 1) の添加が粘性を改善し、高電流密度の金属 Mg 電析が可能なることを発見した (A. Kitada, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D102 (2014))。

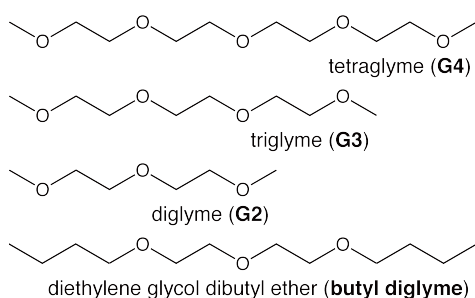
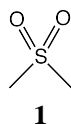


図 1 本研究で用いたグライム類の構造

Al 電析研究のトレンドは、ジメチルスルホン (DMSO₂; **1**) と AlCl₃ の混合融体を用いる



手法である (L. Legnand, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **40**, 1711 (1995))。これら個々の化合物は中性だが、反応：



が混合時に起こり、AlCl₃-DMSO₂ 融体は「イオン性」をもつようになる。そのため低揮発性で、AlCl₃ 特有の高い反応性も緩和されるが、粘性は高い (室温では固体)。そこで、ここへさらにグライム類を加えれば低粘性や低揮発性を兼ね備えた電解液が設計可能と着想した。

このように、イオン性の融体に弱配位性の添加剤 (ここではグライム類) を加えて融点と粘性を下げる試みは、塩化コリン - 尿素系の 1 : 2 混合物 (モル比) など、最近研究例が増えつつある (A. P. Abbott, *et al.*, *Chem. Commun.*, **70** (2003))。いわば、共融混合物の形成を利用した低融点化であるが、このように一方がイオン性物質の場合は外圏配位によるクーロン相互作用の緩和によって、大きなエントロピー効果が得られ、融点が劇的に低下する。この種の共融混合溶媒は DES (deep eutectic solvent) と呼ばれ、イオン液体でも一般有機溶媒でもない新しいタイプの溶媒群として着目されつつある。

2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究ではスルホン類とグライム類からなる Al 電析用の新規な多元系溶媒を検討し、低粘性や低揮発性 (特に前者) を実現できる分子の組み合わせと混合比を最適化し、Al の電析挙動の最大到達点を明らかにすることを目的とした。新しい浴は、電解製錬、電気めっき、電池など多方面への利用につながると期待される。

3. 研究の方法

本研究では、DES 構築による低粘性電解液の開発と、それを用いた Al 電析を試みた。アルミニウム塩として AlCl₃、スルホン類としてジメチルスルホン (DMSO₂) を用い、図 1 に示した 4 種類のグライム類を加えて電解液を調製した。AlCl₃ と DMSO₂ の混合モル比は、上に記した反応式を考慮し、は 4 : 3 に固定した。調製した浴について、振動式粘度計による粘性評価、電気伝導度計による導電性評価を行った。ここでは比較のため、DMSO₂ を含まない、AlCl₃ とグライム類の混合物についても評価した。グライム類と Al³⁺ イオンとの相互作用は、エーテル基の振動スペクトル (ラマンスペクトル) による考察を試みた。なお、各溶媒はモレキュラーシーブ (3A) による乾燥後に用いた。溶液の調製はグローブボックス中で行った。

電析試験には通常の 3 電極セルを使用した。電析素地 (カソード) には銅板、対極ならびに疑似参照極には金属アルミニウムをそれぞれ用いた。浴は室温、もしくは必要に応じて 70 °C まで加温した。電析物は X 線回折 (XRD) による化合物同定に加え、その表面ならびに断面形状を走査型電子顕微鏡

(SEM)により観察した。また電析時の電流効率も算出した。

4. 研究成果

上で述べたように、本研究では AlCl_3 と DMSO_2 からなる既存のアルミニウム電析浴 ($\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2$ 浴) に、さらにグライムを添加する、すなわち DMSO_2 とグライム類の混合溶媒を用いることでさらなる低粘性電解液を得ることを目的とした。しかしながら、 $\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2$ 浴にグライム類を添加した電解浴は、低揮発性ではあるものの期待したほどの低粘性にはならなかった。表 1 に $\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2/\text{G2}$ ならびに $\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2/\text{G4}$ 浴 (モル比 4 : 3 : 17) の粘度ならびに電気伝導度をまとめる。一方、 AlCl_3 とグライム類のみからなる浴のほうがかえって低粘性であることも明らかとなった。表 1 には 4 つの異なるグライム類を用いた浴 (モル比 1 : 5) の粘度ならびに電気伝導度も示すが、なかでも $\text{AlCl}_3/\text{G2}$ 浴は粘度 2.7 mPa s、電気伝導度 4.1

表 1 調製した主な浴の物性値

成分	電気伝導度 (mS cm^{-1})	粘度 (mPa s)
$\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2/\text{G2}$	3.1	3.3
$\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2/\text{G4}$	1.3	9.4
$\text{AlCl}_3/\text{G2}$	4.1	2.7
$\text{AlCl}_3/\text{G3}$	2.1	4.5
$\text{AlCl}_3/\text{G4}$	1.1	6.2
$\text{AlCl}_3/\text{butyl diglyme}$	0.16	5.4

mS cm^{-1} と、目標には遠いものの最良の浴物性を示した。そこで、以後は $\text{AlCl}_3/\text{G2}$ 浴を中心に AlCl_3 とグライム類のみからなる浴を用いて電気化学試験を行った。

図 2 には $\text{AlCl}_3/\text{G2}$ 浴について測定したサイクリックボルタモグラムを示す (青線)。電気化学的な可逆性は完全ではないものの、金属 Al のカソード析出 ($\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$) ならびにそのアノード溶解 ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) に対応する電流が明瞭に観測された。一方、 $\text{AlCl}_3/\text{G3}$ 、 $\text{AlCl}_3/\text{G4}$ 、 $\text{AlCl}_3/\text{butyl diglyme}$ の各浴についても同様にボルタモグラムを測定したものの、アルミニウムの酸化還元に伴う電流はまったく観測されなかった。 $\text{AlCl}_3/\text{G4}$ 浴では AlCl_3 とグライム類の混合比を変えた実験も行ったが、電析は起こらなかった。

$\text{AlCl}_3/\text{butyl diglyme}$ 浴は他の 3 つに比べて伝導度が 1 桁小さいが、これ以外の 3 つの浴は同じオーダーの電気伝導度ならびに粘度をもつ (表 1)。しかし、アルミニウムの電析が可能なのは $\text{AlCl}_3/\text{G2}$ 浴のみであった。すなわち、アルミニウムの酸化還元の可否は、浴の粘性など物質移動をつかさどる因子によって支配されているのではなく、浴中に存

在する Al(III) 化学種の本質的な電気化学的活性によって決まっているものと推察される。Nöth らは AlCl_3 とグライムを混合すると Al(III) 種が $[\text{AlCl}_2(\text{glyme})_n]^+$ と AlCl_4^- に部分的に“不均化”しイオン性をおびることを指摘している (H. Nöth et al., *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **37B**, 29 (1982))。このようなイオン性化学種の活量の違いが電析挙動に影響している可能性がある。

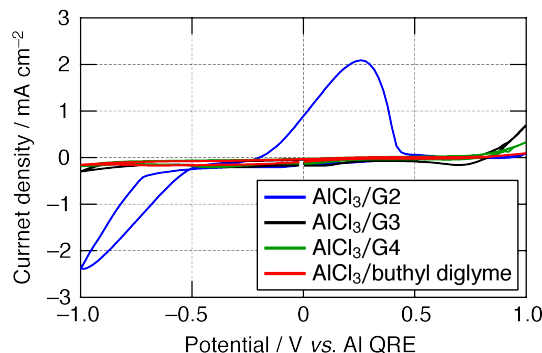


図 2 AlCl_3 /グライム類浴のサイクリックボルタモグラム (測定温度: 室温、掃引速度 20 mV s^{-1})

Al(III) 種の溶存状態を考察するため、ラマンスペクトル測定を行ったが、残念ながら蛍光 (バックグラウンド) が強く振動バンドが観測されなかった。しかし、この問題に関しては最近になって、浴を適切に前処理すれば蛍光を低減できることが明らかとなっている。[学会発表] の 1 において、その詳細を発表する予定である。

図 3 は $\text{AlCl}_3/\text{G2}$ 浴について電気化学反応を促進する目的で、温度 70°C まで昇温して測定したボルタモグラムである。浴温 60°C において酸化還元にもなう電流値は最大になり、 70°C では逆に低下した。 60°C における電気伝導度は 6.5 mS cm^{-1} 、粘度は 2.0 mPa s であった。温度 70°C では浴が次第に褐色になり、溶媒の分解が起こっていることが示唆された。また、室温においてアルミニウム電析が起こらなかった $\text{AlCl}_3/\text{G4}$ 浴についても昇温時の挙動を調べたが、浴温 60°C においても電析は見られなかった。

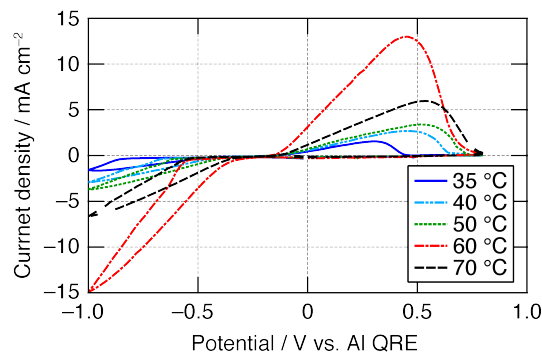


図 3 $\text{AlCl}_3/\text{G2}$ 浴のサイクリックボルタモグラム (掃引速度 20 mV s^{-1})

以上のように、本研究ではこれまで $\text{AlCl}_3/\text{G}2$ 浴からのみアルミニウムの電析に成功している。図4に $\text{AlCl}_3/\text{G}2$ 浴(室温)を電位 $-1.0 \text{ V vs. Al QRE}$ で24時間電解して得られた析出物の写真およびX線回折パターンを示す。電析物は結晶性の金属 Al であった。通電電気量と析出物(Al)の質量から概算した電流効率はほぼ100%であった。析出物の外観は黒く、これは粗い表面に由来することが図5の表面SEM像からわかる。一方、断面のSEM像からは電析物内部は緻密であることがわかった。

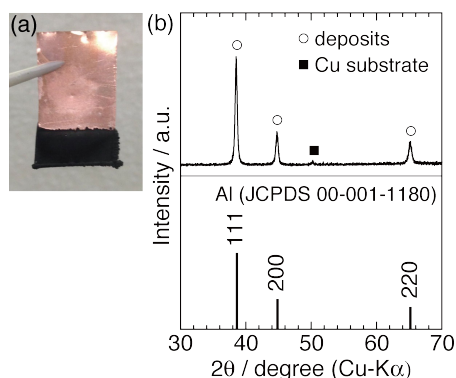


図4 $\text{AlCl}_3/\text{G}2$ 浴から得られた電析物の (a) 実体写真と (b) X線回折図形

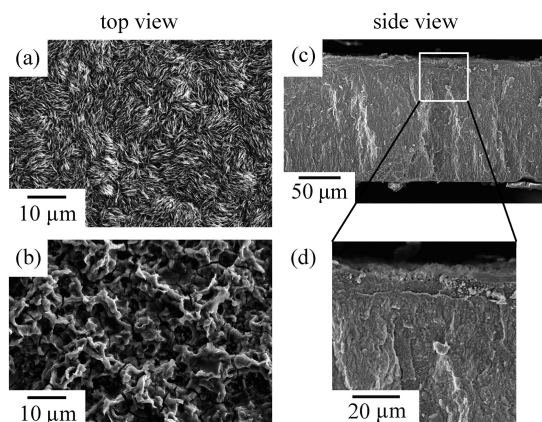


図5 $\text{AlCl}_3/\text{G}2$ 浴から得られた電析物の (a, b) 表面および (c, d) 断面の電子顕微鏡写真

電析アルミニウムの平滑性改善を目的に、浴にイオン液体成分(支持電解質)を加える試みや、めっき添加剤(triethylenetetramine, 1,10-phenanthroline, dimethylamine hydrochloride)を加える試みを行っているものの、現在までに成果は得られていない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

1. Atsushi Kitada, Kai Nakamura, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase, AlCl_3 - dissolved Diglyme as Electrolyte for Room-

Temperature Aluminum Electrodeposition, *Electrochemistry* (電気化学および工業物理化学), **82**(11), 946-948 (2014), 査読あり, DOI: 10.5796/electrochemistry.82.946

〔学会発表〕(計5件)

1. Kai Nakamura, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase, Characterization of $\text{AlCl}_3/\text{Diglyme}$ Solution for Aluminum Electrodeposition, Oct. 4-9, 2015, Taipei, Taiwan (発表予定)
2. 北田 敦, 難揮発性電解浴を用いた金属マグネシウムとアルミニウムの室温電析 (Room Temperature Electrodeposition of Metallic Magnesium and Aluminum Using Less Volatile Electrolytes), 資源・素材2015(松山), 2015年9月8日~10日, 愛媛大学城北キャンパス(依頼講演)
3. 中村 佳, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明, グライム-塩化アルミニウム浴における金属Alの電気化学挙動, 電気化学会第82回大会, 2015年3月15日~17日, 横浜国立大学
4. 中村 佳, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明, 高沸点エーテル電解液からの金属アルミニウム電析, 平成26年度第3回関西電気化学研究会, 2014年12月13日, 関西大学千里山キャンパス
5. 中村 佳, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明, グライム類を用いた室温アルミニウム電析浴の検討, 表面技術協会第130回講演大会, 2014年9月22日~23日, 京都大学吉田キャンパス
6. Kai Nakamura, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase, Electrodeposition of Aluminum from $\text{AlCl}_3/\text{Glyme}$ Solutions at Room Temperature, 226th Meeting of the Electrochemical Society, Oct. 5-9, 2014, Cancun, Mexico

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
邑瀬 邦明 (Kuniaki MURASE)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30283633
- (2) 連携研究者
北田 敦 (Atsushi KITADA)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 30636254
- (3) 研究協力者
中村 佳 (Kai NAKAMURA)
京都大学・大学院工学研究科・修士課程学生

深見一弘 (Kazuhiro FUKAMI)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 60452322