

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630364

研究課題名(和文)水溶液からのアルミニウム電析への挑戦

研究課題名(英文)A challenge to the electrodeposition of aluminum from aqueous solutions.

## 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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウムが水溶液から電析できないことは、電気化学を専門とするものにとっては常識とされている。本研究はその常識に挑戦し、水溶液からのアルミニウム電析の可能性を検討したものである。まず単体Alより析出の可能性が高いAl-Ni合金電析を試みた。AlとNiの同時電析に有効と判断した有機酸を添加し電析試験を行った。得られた電析物の組成分析ではAlの存在が確認された。電析物の相同定を行ったところ、金属Ni相は検出されたが、Al単体およびAl化合物は検出されなかった。水溶液からAlを含有する電析物を得ることができた。しかし、Alの析出形態の解明には、さらなる解析が必要である。

研究成果の概要(英文)：It is believed that aluminum cannot be electrodeposited from aqueous solutions. In this study we sought a possible way to explode the established theory. Electrodeposition experiments were conducted under various conditions. Deposits containing Al and Ni could be obtained from aqueous solutions by adding an organic acid. Although metallic nickel was identified in the deposits, metallic aluminum or aluminum compounds were not found. Further investigation is required to determine how aluminum exists in the deposits and to elucidate the deposition mechanism.

研究分野：材料プロセス科学

キーワード：アルミニウム 電析 水溶液 合金析出

### 1. 研究開始当初の背景

アルミニウムは、その高い電気・熱伝導性、光反射性、緻密な酸化皮膜の生成による耐食性、装飾性など優れた特性を有し、基体表面にアルミニウム皮膜が形成できれば、様々な機能を付与することができ、大変魅力的な表面処理法となる。しかしながら、最も簡単な皮膜形成法である水溶液からの電析法、いわゆる電気めっき法はアルミニウムには適用できない。この理由として、アルミニウムは水素に比べてその電析電位が大きく低く、卑であることがあげられる。一方、同様に卑な金属である亜鉛やマンガンは、水素ガスの共析を伴うものの、純金属が析出することが知られている。この事実から、アルミニウムが卑な金属であることだけでは、アルミニウムが水溶液から電析できないことを、科学的に説明できていないことは明らかである。

### 2. 研究の目的

アルミニウムが水溶液から電析できないことは、電気化学を専門とするものにとっては“常識”である。本研究はその常識に挑戦し、水溶液からのアルミニウム電析の可能性を検討するものである。アルミニウムが水溶液から電析できない理由として、水素に比べて卑であることがあげられるが、同様に卑な亜鉛やマンガンは、水素ガスの共析を伴うものの、純金属が析出することから、これだけでは電析できない理由を説明できないことは明らかである。本研究では、水素に比べて卑であること以外の、電析できない理由を明らかにし、その結果に基づきアルミニウム電析の可能性のある電解液組成を設計し、さらにその電解液を用いて実際にアルミニウム電析を試みることにより、新たなアルミニウム電析プロセスを開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

Al と同様に水溶液から電析することができないとされているサマリウム (Sm) やモリブデン (Mo) などの金属は、誘起共析によって水溶液から電析できることが報告されている。誘起共析とは、単独では電析が不可能である卑金属が、鉄族遷移金属 (Fe、Ni、Co) と合金化して共析する現象のことである。しかし、詳細な反応機構については未だ不明である。M.Schwartz らは、錯形成剤としてグリシンを添加した水溶液から Sm と鉄族遷移金属との合金が電析されたと報告している。Sm と鉄族遷移金属が誘起共析を起こしたのは、グリシンが双性イオンとして機能して Sm と鉄族遷移金属の異種複核錯体が形成されたことが原因としている。

Sm などと同様に Al も水溶液から電析により誘起共析する可能性があると考えられる。そこで、本研究では、Al イオン、Ni イオンおよび錯形成剤アスパラギン酸を添加

した水溶液から、Al-Ni 合金の誘起共析の可能性をハルセル試験により調査した。ハルセル試験は、ハルセルと呼ばれる台形の電解槽を用いるのが特徴であり、カソードをアノードに対して斜めに設置する。カソード上における電流密度は、アノードとカソードとの距離が近い場所では高くなり、アノードとカソードとの距離が遠い場所では低くなる。すなわち、カソード上に電流密度分布が生じる。そのため、一度の電析で幅広い電流密度範囲の電析状態を確認することができる。

走査型電子顕微鏡を用いて得られたハルセル試験片の表面観察を行った。同時に、SEM に併設されている電子線マイクロアナライザー (EDX) を用いて電析物の組成分析を行った。X 線回折装置 (XRD) を用いて、X 線回折パターンを測定した。

### 4. 研究成果

電解浴の pH、物質濃度、温度の各条件を一つずつ個別に変化させて電析を行い、Al-Ni 合金が電析可能な条件を調べた。

#### (1) pH による影響

本節では電解浴の pH を 0.4 ~ 1.6 で変化させてハルセル試験を行い、pH が電析物に及ぼす影響を調べた。AlCl<sub>3</sub> 1 M、NiCl<sub>2</sub> 0.1 M、アスパラギン酸 0.5 M を混合した後、NaOH 溶液を用いて pH がそれぞれ 0.4、1.0、1.6 になるよう浴を調製した。浴温は 60 に設定した。

pH 0.4 および 1.0 の浴で電析した場合、電流密度約 600 mA cm<sup>-2</sup> 以下の領域では半光沢の銀灰色の電析物が得られた。電流密度 600 mA cm<sup>-2</sup> 以上の領域では、電析物は黒色になり、焦げが生じた。pH 1.6 の浴で電析した場合も、高電流密度域で焦げがみられ、低電流密度域では半光沢の電析物が得られた。pH 1.6 の浴で得られたハルセル試験片では、pH 0.4 および 1.0 の浴で得られたハルセル試験片を比べて半光沢の電析物が得られる領域が狭くなった。

得られたハルセル試験片の各電流密度における Al 含有率を EDX で分析した結果を図 1 に示す。pH および電流密度の増大

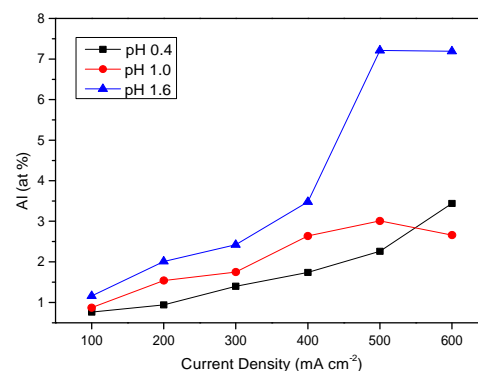


図 1 電流密度と Al 含有率の関係 (pH の影響)

とともに、Al 含有率が增加する傾向がみられた。pH 1.6 の浴で得られた試料では電流密度が  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  を超えると Al 含有率が急激に増加している。この Al 含有率が 7 % 以上の高い部分では、焦げが生じた。またすべての試料において Al、Ni に加えて O を多く含んでいることが EDX 分析により確認された。

### (2) 各物質濃度の影響

電解浴中の Ni イオン濃度およびアスパラギン酸濃度が電析物に与える影響を調べた。

#### Ni イオン

$\text{AlCl}_3$  1 M、アスパラギン酸 0.5 M を混合し、 $\text{NiCl}_2$  0.05 M ~ 0.3 M 加えた後、NaOH 溶液を用いて pH が 1.6 になるよう浴を調製した。浴温は 60 に設定した。浴中の Ni イオン濃度が増加するにしたがって、得られたハルセル試験片の光沢のある領域は狭くなった。得られたハルセル試験片の各電流密度における Al 含有率を EDX で分析した結果を図 2 に示す。電流密度  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  以下の領域では、Ni イオン濃度 0.05 M の浴から電析された試料は Ni イオン濃度 0.1 M の浴から電析された試料と同程度の Al を含有している。電流密度  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  以上では Ni イオン濃度 0.05 M の浴から電析された試料の Al 含有率は下がった。また、Ni イオン濃度 0.3 M の浴から電析された試料はほとんど Al を含有していなかった。すべての試料において Al、Ni に加えて O を多く含んでいることが EDX 分析によって確認された。

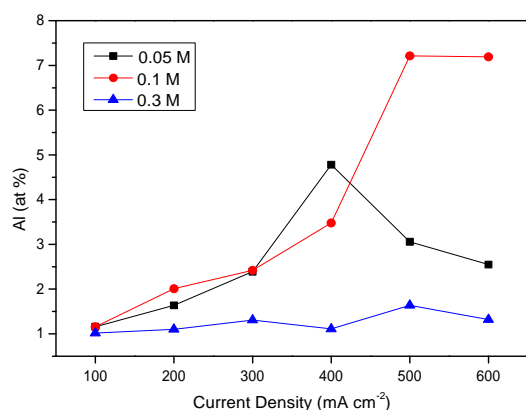


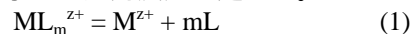
図 2 電流密度と Al 含有率の関係 (Ni イオン濃度の影響)

#### アスパラギン酸

$\text{AlCl}_3$  1 M、 $\text{NiCl}_2$  0.1 M を混合し、アスパラギン酸を 0 ~ 0.5 M 加えた後、NaOH 溶液を用いて pH が 1.6 になるよう調製した。浴温は 60 に設定した。浴中のアスパラギン酸の濃度が増加するにつれて、得られたハルセル試験片の光沢のある領域が広がった。アスパラギン酸を浴に添加すると、Ni の

遊離金属イオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) はアスパラギン酸と錯形成するため、 $\text{Ni}^{2+}$  濃度は減少する。

一般的に、錯体浴から金属電析する場合は、式 (1) に示す錯体の解離反応を経た後、式 (2) に示した還元反応が起こる。



錯体解離反応を経ることで、過電圧が増大し電析される結晶粒が微細化するため、アスパラギン酸濃度の高い浴から得られたハルセル試験片では光沢のある領域が広くなると考えられる。

得られたハルセル試験片の各電流密度における Al 含有率を EDX で分析した結果を図 3 に示す。アスパラギン酸濃度および電流密度の増加とともに、Al 含有率が增加する傾向が見られた。アスパラギン酸を全く添加しなかった試料においても電流密度  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  を超えたあたりから Al が含有されていることが確認できる。これはカソード表面で水素発生反応が激しく起こりカソード近傍の pH が著しく上昇した結果、水酸化アルミニウムが発生し、Ni めっき膜中に水酸化アルミニウムが不純物として共析したことが原因と考えられる。同様の反応はアスパラギン酸濃度 0.3 および 0.5 M の浴で電析した場合にも起こり、得られたハルセル試験片中に水酸化アルミニウムが存在する可能性がある。すべての試料において Al、Ni に加えて O を多く含んでいることが EDX 分析により確認された。

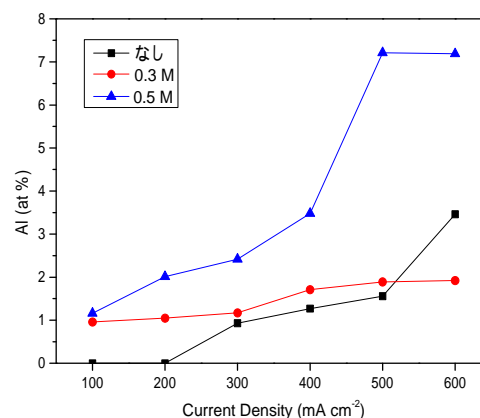


図 3 電流密度と Al 含有率の関係 (アスパラギン酸濃度の影響)

各アスパラギン酸濃度の浴で得られハルセル試験片の電流密度  $600 \text{ mA cm}^{-2}$  における XRD パターンを図 4 に示す。いずれのアスパラギン酸濃度の浴で得られたハルセル試験片においても、基板の Cu 回折ピーク以外には Ni の回折ピークのみが検出された。Al 単体または Al を含む化合物の回折ピークは検出されなかった。

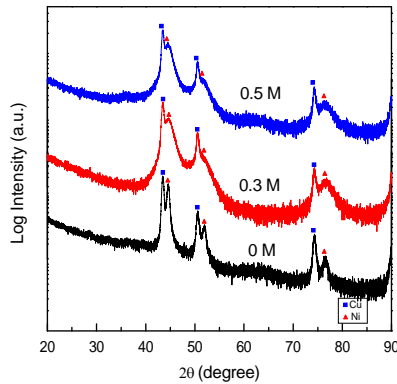


図4 電析物の電流密度  $600 \text{ mA cm}^{-2}$  における XRD パターン

以上の結果より、アスパラギン酸濃度の増大とともに Al 含有率の高い電析物が得られることが明らかとなった。しかし、アスパラギン酸濃度を  $0.5 \text{ M}$  以上にすると、浴が凝固してしまい電析が不可能であった。以降は電解浴に添加するアスパラギン酸濃度を  $0.5 \text{ M}$  に固定して実験を行った。

### (3) 温度の影響

$\text{AlCl}_3$   $1 \text{ M}$ 、 $\text{NiCl}_2$   $0.1 \text{ M}$ 、アスパラギン酸  $0.5 \text{ M}$  を混合した後、 $\text{NaOH}$  溶液を用いて pH が  $1.6$  になるよう浴を調製した。浴温は  $40 \sim 80$  に設定した。浴温  $60$  の浴で得られたハルセル試験片と比較すると、浴温  $40$  の浴で得られたハルセル試験片では、銀灰色の半光沢のある領域が狭くなった。電流密度  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  以上の領域ではほとんど金属が析出しておらず、銅基板が透けて見えた。これは浴温が低下したことにより、Ni の限界電流密度が著しく低下し、相対的に水素発生が激しく起こったことが原因であると考えられる。浴温  $60$  の浴で得られたハルセル試験片と比較すると、浴温  $80$  の浴で得られたハルセル試験片では、黒色の焦げた領域が広がっており、光沢のある電析物は得られなかった。

得られたハルセル試験片の各電流密度における Al 含有率を EDX で分析した。浴温  $40$  の浴で得られた試験片にはほとんど電析されておらず基板由来の Cu 以外には Al と O がわずかに検出された。これは、水酸化アルミニウムが基板上にわずかに析出したことが原因と考えられる。

浴温  $60$  および  $80$  の浴で得られた試料の Al 含有率を電流密度に対してプロットしたものを図 5 に示す。いずれの試料においても焦げの生じた領域において高い Al 含有率を示している。浴温  $60$  および  $80$  の浴で得られたすべての試料において Al、Ni に加えて O を多く含んでいることが EDX 分析によって確認された。

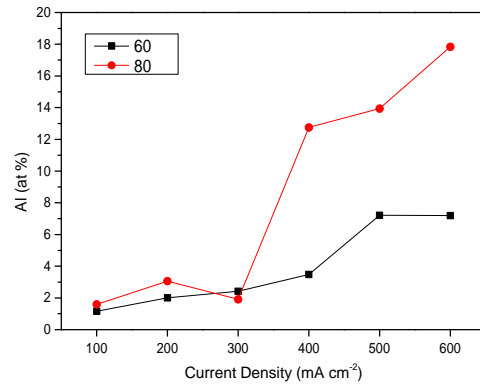


図5 電流密度と Al 含有率の関係 (温度の影響)

浴温  $60$  および  $80$  の浴で得られた試料の電流密度  $600 \text{ mA cm}^{-2}$  における XRD パターンを図 6 に示す。いずれの浴温で得られたハルセル試験片においても基板の Cu 回折ピーク以外には、ブロードな Ni の回折ピークのみが確認できた。また、回折角  $2\theta = 60^\circ \sim 67^\circ$  付近でわずかにバックグラウンドの盛り上がり確認できた。このことは、非晶質の電析物が存在していることを示していると考えられる。Al 単体および、Al 化合物のピークは確認できなかった。

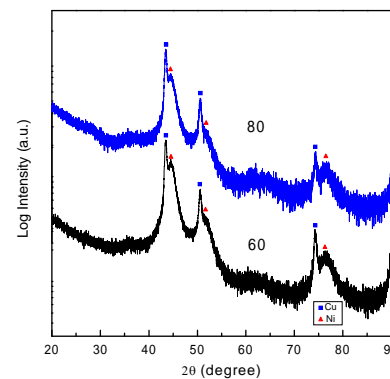


図6 電析物の電流密度  $600 \text{ mA cm}^{-2}$  における XRD パターン (温度の影響)

### (4) 熱処理

前節までに述べたように、Al を含有する電析物は得られたが、電析物の XRD 回折では、Al の存在を示す相は検出されなかった。この原因として、Al は非晶質相を形成し、電析物に含まれる可能性が考えられる。そこで本節では、前節で得られた電析物に対して真空中で熱処理を施し、結晶化を試みた後に、XRD を用いて解析を行った。

$\text{AlCl}_3$   $1 \text{ M}$ 、 $\text{NiCl}_2$   $0.1 \text{ M}$ 、アスパラギン酸  $0.5 \text{ M}$  を混合した浴において、pH  $1.6$ 、浴温  $80$ 、電流密度  $600 \text{ mA}$  の条件で電析した

試料に対して、真空中、450 の条件で熱処理を施した。昇温時間および保持時間はそれぞれ 3 時間ずつとし、その後室温まで冷却した。熱処理後、ハルセル試験片の外観に変化は見られなかった。試料の熱処理前後の XRD パターンを図 3-19 に示す。熱処理後の XRD パターンには、基板の Cu の回折ピークに加え、熱処理前に検出された Ni の回折ピークが依然として表れている。この Ni ピークの回折ピークは熱処理によってシャープになるとともに、強度が増大した。このことは熱処理によって Ni の結晶性が向上したことを示している。また、熱処理後の回折パターンには、新たに NiO の回折ピークが現れた。

このことは、カソード表面近傍の pH 上昇により、電析時にアモルファス  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  が共析した可能性を示している。このアモルファス相が、熱処理の際に、式 (3) によって NiO に変化したと考えられる。



熱処理後の X 線回折パターンにも、Al 単体または Al 化合物のピークを確認することはできなかった。

#### (5) まとめ

単体 Al より析出の可能性が高い Al-Ni 合金電析を試みた。Al と Ni の同時電析に有効と判断した有機酸を添加し電析試験を行った。得られた電析物の組成分析では Al の存在が確認された。電析物の相同定を行ったところ、金属 Ni 相は検出されたが、Al 単体および Al 化合物は検出されなかった。電析物に対して、熱処理を行い結晶化を試みたが、熱処理後も Al を含む化合物の回折ピークは検出されなかった。

水溶液から Al を含有する電析物を得ることができた。しかし、Al の析出形態の解明には、さらなる解析が必要である。

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表](計1件)

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, 東京, 2016/03/23.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

平藤 哲司 (HIRATO, Tetsuji)  
京都大学・大学院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・大学院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・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号: 00633538