技術 トレンド寄稿

TREND INFORMATION

新しい電析・電気めっきにかかわる研究の紹介

京都府中小企業特別技術指導員／京都大学大学院 工学研究科 教授　邑瀬 邦明

電気化学があつかう現象に電析があります。金属イオン種を含む溶液を電解し、酸化還元反応を介して物質を析出させる手法です。電解のかわりに還元剤を用いたり、電極素地との置換反応を使って析出させたりすることもあります。いずれにせよ、電析は工学のさまざまな場面で活躍する要素技術です。多くの電析では水溶液を使います。一方で、電析しようとする物質が水を嫌う場合には非水溶液が選ばれます。本稿では、筆者の研究室で行っている電析研究を2つ紹介します。

はじめに

物理化学現象としての電析研究は、1800年にボルタが電池を発明してすぐに始まりました。1831年にファラデーが電磁誘導を見つけ、ダイナモを使う直流電源が開発された頃から、電析は工業技術としての歩みを始めます。21世紀の現在、電析技術の貢献は、金属製錬やリサイクリング（資源生産・再生）、電気めっきや防食（材料加工）、エレクトロニクス実装や化学電池への活用（機能材料）など、多岐にわたります。電析技術なしには、私たちの生活は成り立ちませんし、電析によって作られた製品を目にせず一日を終えることもできません。

アルミニウムの電析・電気めっき

すべての金属元素が水溶液から電析できるわけではありません（図1）。アルカリ金属をはじめ、1～5族の元素やアルミニウムなどは非常に標準電極電位が低い「卑な」元素です。これらの金属イオンを含む水溶液を電解しても、金属の還元析出には至らず、かわりに溶媒の水が還元分解され、水素が発生します。卑な金属の電析には、水よりも還元されにくい非水溶媒を使わねばなりません。例えば、アルミニウムの電解製錬には、高温の溶融塩を用います。リチウム（イオン）電池の電解液には、炭酸エステル系の有機溶媒が使われます。

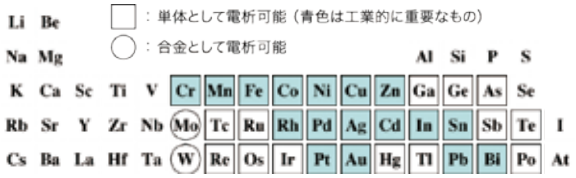


図1　水溶液から電析できる金属・半金属元素

アルミニウムは電気化学的に卑ですが、大気中では強固な不動態皮膜（酸化皮膜）が表面に生じるため、高い耐食性をもちます。耐食性に劣る素材の表面へアルミニウムを電気めっきできれば、新しい表面処理技術として役立つだろうと考えるのは自然です。高温溶融塩でない非水溶媒を使ってアルミニウムを室温で電析する研究は20世紀初めから行われています。第二次大戦後には、表面処理への応用をめざして、ジエチルエーテル（Et_2O）やテトラヒドロフラン（THF）のようなエーテル類、ベンゼンやトルエンのような芳香族炭化水素、現在は「イオン液体」と総称される常温溶融塩など、数多くの溶媒が試みられ、工業的な実証試験に至った例もあります。最近では、スルホン類も溶媒として検討され、アルミニウム電池用の電解液への展開も図られるようになりました。

Et_2OやTHFなどのエーテル類は、アルミニウムだけでなくリチウムやマグネシウムといったいわゆる活性金属を電析できる溶媒として知られ、とくにマグネシウムの電析は1900年にグリニャール試薬が発見された直後にも研究例があります。しかし、Et_2OやTHFは非常に揮発性が高く、引火性もあり、工業的な電析へ用いるには難があります。これに対し、グライム類（グリム類）と一般に呼ばれるグリコールジエーテル（図2）を溶媒とする活性金属の電析が、おもに金属電池への応用を目指して盛んに研究されるようになりました。グライム類もエーテル化合物の一種ですが、分子が大きいぶん、揮発性や引火性は小さく、比較的安全な電析溶媒といえます。筆者の研究室では、このグライム類をアルミニウム電析の溶媒として使うことに初めて成功しています。また、イオン液体へグライム類を添加することで、イオン液体ベースでは初めてとなる、マグネシウム電析も実現しました。

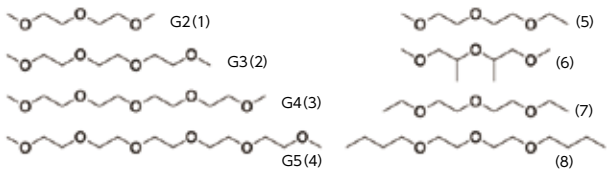


図2　グライム類の分子の例

グライム類を溶媒とするアルミニウム電析では、用いる分子の形状によって電析性（電析のしやすさ）が異なる興味深い結果がみられます。図2でいえば、ジグライムG2（1）や、その片端のメチル基がエチル基に変わった（5）を溶媒にしたときには、アルミニウムが電析します。ところが、それ以外の分子の多くでは金属源である塩化アルミニウムを溶解させて電解液をつくることはできても電析が起こりません。どのグライム類でもエーテル酸素が配位したアルミニウム錯体が電解液中に生じていることは分光学的に確認しています。それにもかかわらず電析性に違いがあることは、錯体の対称性など、微妙な配位構造の差を反映したものではないかと考え、それを解明すべく研究を続けています。

ジグライムを溶媒とするアルミニウム電析では、電解液の塩化アルミニウム濃度を飽和近くにすることで、得られるアルミニウム皮膜の耐食性や硬度が高まることがわかっています。このような硬化は、カーボンナノチューブとの複合化によっても達成できています。

超濃厚水溶液を使う金属電析

水溶液系の電気めっきには、濃度0.5～2.0mol/L程度の金属塩や支持塩を含む電解液を使うのが一般的です。容積1Lの水は約55molの物質量に相当するため、濃度1mol/Lの塩化カルシウム水溶液は図3(左)のようなイメージになります。極性を

もつ中性の水分子(楕円で表示)の大半はイオンとの相互作用がない「自由水」として存在しています。

一方、塩化カルシウムや塩化リチウムといったいくつかの塩には、水和物融体とよばれる液体状態があります。たとえば結晶水を6当量もつ塩化カルシウム$CaCl_2 \cdot 6H_2O$は約30℃以上の温度で融解し、水和物融体となります。その描像はといえば、図3(右)のような自由水がほぼない状態です。すなわち、水和物融体は究極に濃厚な電解質水溶液とみなすことができます。このような水和物融体は1960年代から連綿と研究されてきたものの、その技術的応用研究はこれまで限られたものでした。筆者のグループでは、自由水が枯渇した特殊な環境をもつ水和物融体を、金属電析のための新しい「溶媒」とみなして活用する研究を進めています。

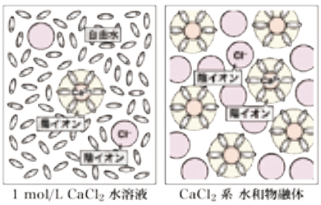


図3　塩化カルシウムの(左)通常濃度の水溶液と(右)水和物融体の概念図

クロムめっきは装飾用や工業用へと幅広く用いられる表面処理技術です。クロムめっきには6価クロムを含む電解液をよく使います。毒性をもつ6価クロムに代わり、環境負荷の小さな3価クロム塩を使うクロムめっきも開発されていますが、それが実用されるのは装飾用の薄いクロムめっきに限られています。3価クロムめっきでは一般に、有機系の配位子の一部が共析するため、炭素分を含んだ非晶質に近いクロム皮膜しか得られません。電流効率もきわめて低く、工業用のクロムめっきは不可能です。圧延ロール、機械部品、金型などの表面へ用いる工業用クロムめっきには、十分な厚さと結晶性をもち、耐熱性と耐摩耗性を兼ね備えていることが要求されます。

筆者の研究室では、3価の塩化クロム$CrCl_3$を加えた水和物融体(塩化カルシウム系や塩化リチウム系)をクロム電析に使ってみました。その結果、結晶性の厚い金属クロム皮膜が最大80%の高い電流効率で析出することがわかりました。世界初の工業用3価クロムめっきとして期待されています。自由水をなくし、副反応としての水素発生(水の還元分解)を低減させた従来にない電析系が構築できた例です。ここでは、塩化物イオンの濃度(活量)が高いことも電解液設計へと活かされています。3価の水和Cr^{3+}イオンは一般に、電析性に劣ることが知られています。水和物融体ではCr^{3+}イオンに水和した水分子が塩化物イオンへと部分的に置き換わり、電析しやすい状態になっていると考えています。

高い塩化物イオン活量を反映し、この水和物融体へは塩化銀や塩化鉛(II)など、本来であれば水に難溶な金属塩が塩化物錯体をつくって容易に溶解します。塩化銀を溶解させた電解液を使えば、銅素地の表面へ平滑な銀を置換めっきできることが明らかとなりました。塩化鉛(II)を溶解させれば、鉛の電析に使えます。銀や鉛は一般に、電析に際してデンドライト成長しやすい金属として知られ、それを抑えて平滑に電析させるには添加剤が必要です。一方、水和物融体を使った電解液からは、添加剤がなくてもある程度平滑に電析が起こります。ここでは、水和物融体の粘性が、一般的な水溶液と比べて1桁程度高いことが効果的に作用していると理解しています。

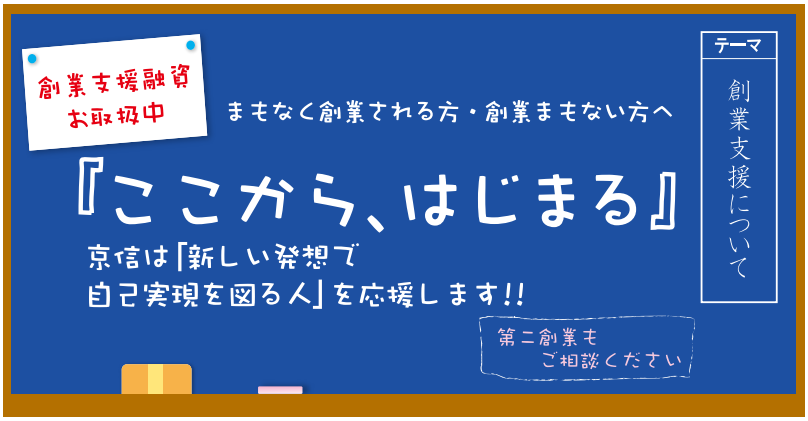
おわりに

電析は中学校の理科で初めて習います。義務教育であつかわれるのは、その現象が基礎的で、かつ、それだけ社会に役立つ技術であるためです。200年以上の歴史をもち、その一方で最先端の技術を支える電析の研究には、いまなお新しいシーズが潜んでいると思います。

本稿で紹介した内容は、筆者の研究室に所属する北田 敦助教、深見 一弘准教授、張 澤磊特定助教、ならびに学生諸氏との共同成果です。紙面を借りて深く感謝いたします。

邑瀬 邦明 氏
平成8年に大阪大学大学院工学研究科博士後期課程を修了。日本学術振興会特別研究員(PD)、京都大学大学院工学研究助手、助教授(准教授)を経て平成24年から現職。資源・素材学会、表面技術協会、電気化学会などに所属。

●お問い合わせ先／ 京都府中小企業技術センター 応用技術課 表面構造係　TEL：075-315-8634　E-mail：ouyou@kptc.jp



京信創業支援融資制度『ここから、はじまる』

■ご利用いただける方
当金庫の営業エリア内で、新たに事業を始める方、または事業開始後税務申告を２期終えていない方

■お申込時に必要な書類等
当金庫所定の事業計画書および申込書類

京都信用金庫

■商品概要
お客様の事業の進捗状況に合わせて、当初は当座貸越で、その後の事業の進展に伴い証書貸付で、創業を支援します。

●お使いみち　運転資金・設備資金
●ご融資金額　原則として所要資金の80%以内
●ご融資期間　当座貸越は、融資後1年目の応答日以降に迎える決算日の4ヵ月後まで(最短約16ヵ月、最長約28ヵ月)
証書貸付は、原則として10年以内
●ご返済方式　当座貸越は、元金任意返済方式
証書貸付は、元金均等分割返済方式
●ご融資利率　当座貸越　年1.20%(固定金利)
証書貸付　年2.00%(変動金利)
＊証書貸付は直前の決算の営業利益(注1)が当初の「事業計画書」通り達成されている場合は下記の通りといたします。
(注1) 個人の場合は青色申告書の経費差引金額とします。
返済期間 7年以内　年1.20%(変動金利)
返済期間 7年超　年1.50%(変動金利)
＊証書貸付のご融資利率は金利情勢の変化により変更することがあります。表示の利率は、2021年1月31日現在の当金庫短期プライムレート(年2.8%)を基準としたものです。ご融資後の融資利率は当金庫短期プライムレートに連動する変動金利です。
●保　証　人　法人：原則代表者1名　個人事業主：原則不要
●担　　保　原則不要。
ただし土地建物を購入する場合等は担保設定が必要です。
2021年2月26日現在

※審査の結果、融資をお断りすることがあります。
※くわしくはお近くの店舗までお問い合わせください。