



化学工学会エレクトロニクス部会ニュース増刊号をお届けします。

内容は、2024年12月16日に開催されたエレクトロニクス部会主催 先端技術シンポジウムの概要です。

特殊溶媒を用いた電解技術の進展と応用最新事例

～エキゾチックな電気化学反応で広がる世界～

2024年度エレクトロニクス部会シンポジウム（エレクトロニクス先端技術シンポジウム）を、12月16日に会場・オンラインのハイブリッドで開催いたしました。参加登録者数は全国各地から89名（講演者6名を含む）で、うち現地参加は32名（講演者6名を含む）でした。今回のシンポジウムでは、特殊溶媒、すなわち水以外の溶媒を用いためっき技術に関する6件の講演をいただき、水溶液では起こりえない不思議な電気化学反応の魅力とその応用について熱く語っていただきました。

ご参加いただいた参加者の皆様方と講師の先生方、ならびに協賛いただいた各機関には、この場を借りて御礼申し上げます。

■シンポジウムプログラム

1. 塩化アルミニウム系イオン液体を用いた電解技術の最前線	千葉大学	津田 哲哉 教授
2. 非水溶液系、濃厚溶液系を用いる電気めっき	東京大学	北田 敦 准教授
3. ジメチルスルホンを溶媒とするアルミニウムの電析	(株)プロテリアル	松田 純一 様
4. 固体状電解質を用いたパターンめっき技術	東京理科大学	板垣 昌幸 教授
5. Power-to-Xにおける電解液設計の重要性：アンモニア電解合成・CO ₂ 資源化反応を例に	大阪大学	片山 祐 准教授
6. 東京化成工業（TCI）株式会社の製品等の紹介	東京化成工業(株)	田邊 太郎 様

開催日 2024年12月16日（月）

場所 会場（機械振興会館，東京都港区）＋オンライン（Zoom Meeting）

オーガナイザ 薦田 康夫（三井金属鉱業株式会社），宇井 幸一（岩手大学）

主催 化学工学会エレクトロニクス部会

協賛 エレクトロニクス実装学会(JIEP)，電子 SI 連絡協議会(ESIC)，表面技術協会，日本電子回路工業会(JPCA)，スマートプロセス学会エレクトロニクス生産科学部会(MSTE)，よこはま高度実装技術コンソーシアム(YJC)，NPO 法人サーキットネットワーク(C-NET)，IEEE EPS Japan Chapter，電気化学会，化学工学会環境部会，化学工学会エネルギー部会，溶液化学研究会，イオン液体研究会，資源・素材学会，触媒学会，軽金属学会，錯体化学会，日本金属学会，日本表面真空学会，日本化学会



■各講演の概要

以下は、シンポジウムの開催記録として事務局にて作成した講演概要です。非専門の担当者が書いていることもあり、一部内容が不正確な点や、要点を外している場合があるかもしれません。何とぞご容赦ください。

塩化アルミニウム系イオン液体を用いた電解技術の最前線

津田 哲哉 教授 (千葉大学大学院工学研究院 物質科学コース)

イオン液体とは、カチオンとアニオンからのみ構成される液体塩である。373K 以下で液体となるものをイオン液体、それ以上の温度で液体になるものを熔融塩と呼ぶことが多いが、明確に定義されたものではない。イオン液体は電気化学的な窓が広く、またイオン伝導度が比較的高い、使用温度が広い、更に難燃性・難揮発性・難帯電性といった特徴があり、機能性を有する液体材料として注目される。イオン液体の特性は使用するアニオンとカチオンの種類によって変わり、その用途もナノ粒子など機能性材料の合成や電池用途など、その電気化学的な特徴を活かし、幅広い分野で応用される。その中の一つに、アルミニウムの電解プロセスにイオン液体を利用するものがある。水溶液系では析出できないアルミニウムの電析は、塩化アルミニウム (AlCl_3) を深共晶溶媒、有機溶媒、熔融塩、イオン液体など種々の電解液と組み合わせた「めっき液」から行うことができる。従来、アルミニウムの新地金を得るためには、ボーキサイトから多量の電力を消費し、 CO_2 などの温暖化ガスと、処理の困難な赤泥を多量に排出するパイヤー法・ホールエルー法などの手法を採らざるを得なかったが、電析法はこれに変わる新たな Al 地金の製造法として期待される。塩化アルミニウムと組み合わせる溶媒系それぞれにメリット・デメリットがあるが、有機溶媒以外の系はグリーンソルベントと呼ばれ、環境に調和した材料として注目される。また電析技術を応用すると、アルミニウムのスクラップから新地金と同等の品質を持つリサイクルも可能となる。



津田教授らのグループでは、塩化アルミニウム系のルイス酸と塩基型イオン液体の組み合わせにより、無機塩のみから構成される新たな塩化アルミニウム系のイオン液体の開発を進めている。このイオン液体は、室温付近での電析の実現や、高い安全性を持ち廃液処理の容易な技術として注目を集めている。

非水溶液系、濃厚溶液系を用いる電気めっき

北田 敦 准教授 (東京大学工学系研究科 化学システム工学専攻)

めっき技術は、元々は装飾や表面保護のために発展したものであり、近年はエレクトロニクスをはじめ種々の応用がなされている。この中でクロムめっきは、装飾性に加え防食性、耐摩耗性に優れており、また耐候性も高いことから、水道の蛇口など水回りの配管の保護層の他、自動車やオートバイのマフラーなど各種の工業製品や装飾品に利用される。しかしながら、クロムめっきに通常用いられている六価クロムは劇物であり、また有害物質でもある。安全な三価のクロムを用いる手法もあるが、脱溶媒和（水溶液の場合は脱水和）が遅いなどの課題があり利用は限定的で、またその性能も六価のものに比べ大きく劣る。これは水和を促進するために添加する有機配位子が分解し混入してしまうためであり、このためクロムのめっきには、六価クロムを使用せざるを得ないのが現状である。



従来の三価のクロムめっきの課題を解決するために、北田准教授らのグループでは、濃厚 CaCl_2 系の溶媒を研究している。これは水和物の一部を塩化物イオンとすることで脱溶媒和を促進するものであり、有機物を含まないことから良好な結晶性が得られるなどの特徴がある。また濃厚水溶液であるため水の分解に起因した水素の発生が抑制され、その結果少ない電流で高効率にめっきを行うことが可能となる。これらの工夫により、三価のクロムを用いた場合であっても、良好なめっき皮膜が得られている。

講演では、この他に非水系のグライム電解液からの常温アルミニウム電析の紹介があった。1～5

族の元素やアルミニウムは水系の溶媒からは析出できず、非水系の溶媒が使用される。この中で、グライム分子（比較的高沸点のエーテル系の溶媒）を用いた有機溶媒によるアルミニウム電析に着目した。グライム分子に囲まれた金属イオンは比較的電極に近づきやすくなる点に着目し、計算化学的なアプローチにより還元電位や錯体構造、イオンの動きなど溶液の構造と物性の計算を行い、グライム溶液中の Al 錯体の挙動について解析した。その結果脱溶媒和と電子の授受におけるエネルギー収支を踏まえた還元メカニズムから、電析のメカニズムや失活の原因などを予測し、めっき液の設計指針に応用している。

ジメチルスルホンを用いたアルミニウムの電析

松田 純一博士（株式会社 プロテリアル）

アルミニウムは、軽量で高い耐食性、電気伝導性、反射率などの特徴を有しており、地金としての利用の他、被覆の用途にも多く利用されている。アルミニウムの被覆はそのターゲットとする膜厚により製法が異なる。10-100 μm 程度の膜厚のアルミニウムは主に電析法で形成され、腐食性材料の防食や外観の装飾に用いられる。アルミニウムの析出電位は水素の発生電位よりも低いいため、原理上水溶液からの電析はできない。このため非水系の溶媒を使用した電析法が必須となる。アルミニウムの電析に使用される溶媒として、深共晶溶媒であるジメチルスルホンに着目した。ジメチルスルホンは比較的安価であり、食品添加物として使用されるなど毒性が低く、また処理温度が低く、さらに高い電流密度による高速被覆が可能であるなど、工業面でも有利である。しかしルイス酸塩である AlCl_3 を添加した電解液は、混合モル比によりめっき特性（外観、不純物量）が大きく変わり、また AlCl_3 の混合モル比を高めると導電率が低下する（すなわちクーロン効率の低下による消費電力の増加）など、課題も指摘されている。そこで添加剤により高い導電率とクーロン効率の向上を検討した。添加剤の要件は、電荷キャリア密度及び移動度の増加、電解液イオン種の単純化である。検討の結果、 NH_4Cl と TMAC(塩化テトラメチルアンモニウム)の添加により電解液の導電率が向上すること、その理由は添加による電荷キャリア濃度の増加ではなく、電解液の粘度低下に起因することを見いだした。添加剤を添加した電解液のカソード分極特性評価により、TMAC と NH_4Cl のそれぞれの役割を分析して導電率とクーロン効率が両立される添加量を見いだした。

このめっき液により得られるアルミニウムは下地が金属であれば適用可能であり、樹脂など非導電性の下地であっても無電解めっきなどで表面を導電化すると、表面のアルミニウム化が可能である。同社ではこのめっき液を Alectro™ の商品名で技術供与を開始しており、導電性コーティングや耐食性コーティングの他、Al めっき後にアルマイト処理を行うことによる意匠性コーティングへの利用を想定している。



固体状電解質を用いたパターンめっき技術

板垣 昌幸教授（東京理科大学 創域理工学部 先端化学科）

固相電析（Solid Electro Deposition; SED）は、基板上に形成した金属イオンを含む固相電解層（ポリアミド酸）の上に電極をパターンニングし、電極パターンへの通電により基板上に電極層に対応した金属層を析出するものであり、トヨタ自動車株式会社で開発された手法である。この手法では後工程として電極のパターンニングとポリアミド酸層の除去が必要となるが、板垣教授らのグループでは、この工程を簡略化するために、めっき液を固体電解質とアノード電極で挟み、これを基板に押しつけて通電することにより、ドライ環境で基板上に電析膜を得る手法を開発した。この手法では、電解液に含まれるナフィオンの働きにより陽イオンを選択的に固体電解質膜に送り込む、すなわち固体電解質膜は陽イオンのみを通過するイオン交換膜として機能する点が特徴である。めっき液中の金属の陽イオンが、通電により固体電解質中を通過し、基板上に析出することで金属被膜が得られるため、SED では理論的には通電した量だけ電析する。このときめっき速度は理想的には固体電解質の導電率で決まるが、現実の系においては膜内に金属イオンが侵入する速度が律速となるため、最適な電解液の成分と固体電解質の組み合わせの探索が重要である。なお SED 自体は既にスタンプめっきとして実用化されており、商品化がされている。



講演では、この他にもゲル状の電解質を用いて、導電化したスキージによるスクリーン印刷で、印刷と併行してめっきを行う実験結果や、ゲル状の電解質をディスペンサでパターンングし、電解液中で対向電極を使用して金属層を析出する液中ゲルめっきについても紹介された。めっき液をゲル状とすると、印刷などのアディティブなパターンング技術を使用することが可能となり、従来の液体のめっき液を使用した場合と比べて、プロセスが大幅に簡略化される。めっき液をゲル状にするためには、PVCなどの合成高分子や、ゼラチンや寒天などの生体または天然の高分子材料をめっき液に添加し、ゲル化剤の分子ネットワーク中に水分子を捕縛させる。これらの技術は現在原理検証がされた段階で有り、まだまだ課題が多い。今後の進展が期待される。

Power-to-X における電解液設計の重要性：アンモニア電解合成・CO₂ 資源化反応を例に 片山 祐准教授（大阪大学 産業科学研究所 エネルギー・環境材料研究分野）

従来、人類は化石燃料を燃焼し酸化することによりエネルギーを得て発展してきたが、同時に地球環境への多大な影響を与えてきた。アンモニアは、同様に酸化する事によりエネルギーを得ることが可能であり、このときに CO₂ を排出しないため化石燃料に代わる次世代のエネルギー源として注目を集めている。しかしながら、工業的にアンモニアを得るために用いられるハーバーボッシュ法は、極めて効率の高い完成された手法として知られるものの、その反応には高温高压が必要で有り、また多量の CO₂ を排出する。ハーバーボッシュ法による工業的なアンモニアの合成のために排出される CO₂ 量は、世界で排出される CO₂ 総量の数%を占めると言われており、エネルギー源としてアンモニアを活用するためには、新たな合成技術が不可欠である。

アンモニアは、ごく単純には窒素と水を反応させることにより得られる。この反応を起こすためには窒素の三重結合を切断することが必要であるため、還元力の強いリチウムに着目した。リチウムイオンを含む電解液中に通電し、同時に窒素をバブリングにより供給



すると、電極上に析出したリチウム金属の還元作用により窒素の三重結合が切断される。このとき、分解された窒素が電解液中に存在するプロトンと反応するとアンモニアとなり、またリチウムは再び電解液中に溶解する。この反応は常温常圧で起こるため、ハーバーボッシュ法のような高温高压条件は必要としない。課題は反応効率で、この反応を起こすためには、析出したリチウムに確実に窒素を接触する必要がある点と、三重結合の切断された窒素に、確実にプロトンを接触させる必要のある点が上げられる。これらが不十分の場合、プロトンが水素として放出してしまい、またリチウム金属が電極上に析出し、アンモニアの合成に寄与しないまま堆積してしまう。この場合、通電してもアンモニアが生成されず、水素と金属リチウムが生成することになるため、効率（クーロン効率）が低下することになる。

この反応系において、窒素分子からアンモニアを生成する反応が起こる場所は電析により析出したリチウムの表面である。従い高効率で反応をすすめるためにはリチウムの活性、窒素の活性、プロトンの活性を満足する電解液を実現することが必要となる。そこで反応メカニズムを解明するために、析出したリチウム表面の被膜解析を実施した。その結果、電解液中の各種の成分の比率により、被膜層の成分や膜厚が異なることがわかった。この被膜層はリチウム金属電池という還元被膜層（SEI）であり、これがLiの保護層となっていると見られるが、被膜層が薄くなる添加条件で作成した電解液ではプロトンが生成されやすく、逆に厚い場合には窒素の分解がすすまないことがわかった。すなわちLiと窒素は、直接接触するのではなく、適度な厚さのリチウム表面被膜層を介して接触した場合に効率高く反応がすすむことがわかった。また反応には、Liイオンの活性（レドックス電位）とプロトンの電位は非常に重要となる。さらに窒素の溶解・拡散もこの反応の鍵となる。しかしながらこれらの機能をすべて電解液が担うことは現実的ではなく、窒素を確実にリチウムに届けるような反応セルの工夫など、電解液以外の反応系の設計も重要となる。講演では、ガス拡散セルを使用して電極裏側から窒素を供給する例が紹介された。

この他、講演では同様のメカニズムで、電解液中で析出した金属触媒にCO₂を接触させ、これを分解してエチレンを得る事例についても紹介があった。

東京化成工業（TCI）株式会社の製品等の紹介

田邊 太郎執行役員（東京化成工業株式会社 マテリアルサイエンス研究所）

東京化成工業（TCI）株式会社より、同社で扱う試薬や技術の紹介があった。

今回のシンポジウムテーマにも関連する電池に関連する研究用試薬だけを見ても、電解質や添加剤、溶媒、正負極材料、イオン液体など 200 種類以上を取りそろえている。その他の用途を含む現在の製品総数は 3 万を超えており、うち 1/3 は独自の（他メーカで扱っていない）製品である。

近年の材料科学の進化に伴い、化合物の構造に応じた物性の変化が理解されるようになってきた。さらに同じ材料であっても、たとえば不純物の含有により物性が異なる場合も多い。TCI 社の試薬は、合成した材料自体の機能性評価を行い、結果を材料合成や精製プロセスにフィードバックすることにより、高精度の合成としている。またこれにより、品質保証と安定供給を実現する。

上述のとおり同社の製品ラインナップは 3 万を越えるが、必要な材料は、ウェブ上からカテゴリや用途など様々な項目から検索できるようになっている。また目的の材料がない場合や、新たに合成を行いたい場合などの受託合成にも対応している。受託合成は、少量の合成にも対応可能であり、また既存の材料の精製など、顧客の研究開発が迅速に効率的に進められるよう、サポートを行う。まずは気軽に相談をいただきたい、とのところである。



■あとがき

シンポジウム「特殊溶媒を用いた電解技術の進展と応用最新事例 ～エキゾチックな電気化学反応で広がる世界～」、いかがでしたでしょうか。正直なところ、今回のシンポジウムテーマはある意味化学工学の原点に立ち返ったようなアカデミックなものであり、刺さる人にはピンポイントで刺さるだろうが、ここ数年実施していた半導体や自動車と比べると、必ずしも多くの人からの注目を集めないのではないかと、この懸念があったのは否めません。実際、私もこの分野は専門外であり、もし一般の立場で今回のシンポジウムの開催を知ったとしても、実際に参加したかどうかは極めて怪しいものがあります。しかしフタを開けてみれば全国各地から会場、オンライン合わせて 90 名の方にお申込をいただき、注目の高さに驚いたと同時に、実際にお話を聞いてみて、実は自分の専門とも関係しており、また知見も活かせるのだ、との新鮮な気づきを得たのも正直なところ。もちろん知らないことを知ることのできた喜びも大きかったと思いますが、普段如何に視野が狭まっているのか、また広く興味を持つことが重要なのか、その楽しさをあらためて認識した次第です。今回のシンポジウムもそうですが、あらためてこの手のシンポジウム・講演会は、宝の山だ、ということに気づかされました。このことに気づき、帰りに見上げた東京タワー（会場は東京タワーの目の前）がいっそう美しく感じられました。



今回のシンポジウムご参加の皆さま、ならびに講師の先生方に、あらためて御礼申し上げます。

★ご案内

今回、参加いただいた皆さまにおかれまして、講師の方にご挨拶やご質問・ご提案等のご希望がある場合には、事務局までメールにてご連絡ください。

化学工学会 エレクトロニクス部会 div_electro@scej.org
<https://scej-ele.org/>