

安全な電解液を用いる 金属 Mg および金属 Al の室温電析技術の開発 と次世代電池・将来めっきへの応用

北 田 敦^a

^a 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 (〒 606-8501 京都市左京区吉田本町 36-1)

Development of Room-Temperature Electrodeposition Techniques for Metallic Mg and Metallic Al Using Safe Electrolytes and Applications to Next-Generation Battery and/or Future Plating

Atsushi KITADA^a

^a Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (36-1, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

Keywords : Room-Temperature Electrodeposition, Glyme, Magnesium and Aluminum, Next-Generation Battery, Future Plating

1. はじめに

金属の電析プロセスは多岐にわたる要素技術であり、湿式製錬や電気めっきのほかに、広い意味で金属電池の充放電反応もカバーする。現行の Li イオン二次電池に替わる高エネルギー密度電池として金属 Mg 負極や金属 Al 負極を用いる多価カチオン二次電池が注目されている。耐食性に優れる金属 Al の電析は、電気めっき用途の可能性も秘めている。

卑な金属である金属 Mg や金属 Al を水溶液から電析することは不可能であり、不活性雰囲気(アルゴン雰囲気、窒素雰囲気など)のグローブボックス中で非水系電解液から電析する必要がある。非水系としてはこれまでに高温溶融塩、有機溶媒、イオン液体等が用いられてきた。しかし、電析温度、安全性、材料コストなどに課題が存在する。本稿では、エーテル系有機溶媒でありながら沸点が 160℃ 以上と比較的安全で、コストも安価なグライム類を用いての、デンドライトフリーな室温 Mg/Al 電析について述べる。パルス電解を用いた平滑 Al めっきについても述べる。

2. 二次電池用負極材料としての Li, Mg, Al

2019 年のノーベル化学賞はリチウムイオン電池の業績に対して Goodenough, Whittingham, Yoshino の 3 氏に与えられた。小型で軽量なりチウムイオン電池は、携帯電話、パソコン、自動車、航空機など幅広い電子・電気機器に搭載され、人々の生活に大きく貢献している。また自然エネルギーから得た電力貯蔵を可能にし、環境対策としても世界に大きく貢献している。

蓄電池市場では、電子・電気機器、電気自動車や航空宇宙などの先進分野で使用するために電池のさらなる高エネルギー密度化が要求されている。負極材料では、現行のリチウム二次電池のグラファイト負極の理論容量 (372 mAh g⁻¹ ;

833 mAh cm⁻³) より 1 桁大きい単体金属すなわちリチウム (Li ; 3860 mAh g⁻¹ ; 2060 mAh cm⁻³)、マグネシウム (Mg ; 2200 mAh g⁻¹ ; 3839 mAh cm⁻³)、アルミニウム (Al ; 2979 mAh g⁻¹ ; 8042 mAh cm⁻³) が候補である。

Mg や Al は、体積当たりでの理論容量が Li に比べて Mg は約 2 倍、Al は約 4 倍である。Li は bcc 構造のため密度が低いのにに対し、Mg は hcp 構造を、Al は fcc 構造をもち密度が高いこともその一因といえる。また、金属 Li 負極は、充電時のデンドライト状析出によるセパレータ破損やデッドリチウムの問題が指摘されている。Mg や Al は、Li に比べて安全性が高い金属であり、価格が数十分の一であることもメリットである。

なお、Li と比較して Mg や Al は資源として豊富であり、偏在性が少ないとよく主張されるが、事実上 Li は無尽蔵である¹⁾。したがって、Mg や Al を電池負極に用いる理由として、資源量をもちだすのにはいささか無理がある。Li, Mg, Al の資源的側面の現状を 10 章に補筆した^{2)~4)}。

3. Al および Mg 二次電池用電解液に関する最近の動向

最近の Al 電池および Mg 電池に関して Muldoon らのレビューがある⁵⁾。Mg 二次電池のプロトタイプは、2000 年に Aurbach が提案した、Grignard 試薬と呼ばれるハロゲン化アルキルマグネシウムのエーテル(テトラヒドロフラン)溶液である⁶⁾。この電解液は金属 Mg の析出溶解サイクルを示すが、溶質が水と激しく反応すること、溶媒の揮発性が高いこと、そして酸化側の電位窓が十分でないことの 3 点から実用的でない。

代替電解液の研究は、おそらく日本国内では Yoshimoto らによる Grignard 試薬-イオン液体混合系を契機に急激に広がっている⁷⁾。これは難揮発性かつ難燃性であるイオン液体を支持電解質(めっき現場では伝導塩とも呼ばれる)として Grignard 試薬と混合した系であり、Mg が析出溶解反応を示す。

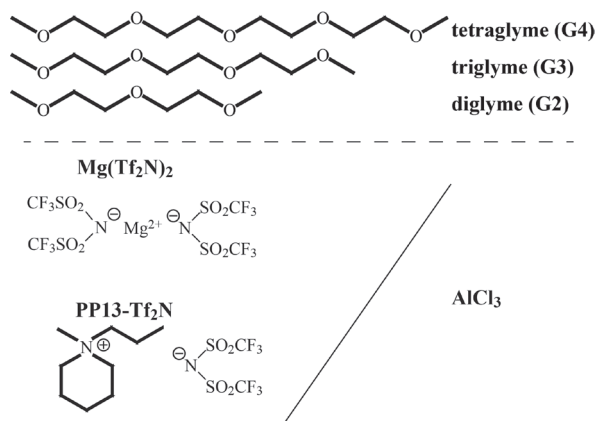


図1 筆者が検討したグライム系電解液の成分の構造式

しかしイオン液体の種類によっては、電解液特性が経時的に変化し、1日経過後にはMgの析出溶解を示さなくなるという経時劣化が起こることを筆者らは明らかにしている⁸⁾。

室温電解液の溶媒として2012年あたりから注目されているのがグライム類(図1)と呼ばれる、沸点が150℃以上で難揮発性の直鎖ポリエーテルである。グライム類とMg(Tf₂N)₂(図1; Tf = CF₃SO₂; Mg(TFSI)₂やMg(TFSA)₂とも呼称)やMgCl₂ + AlCl₃を用いた室温電解液が提案されている^{9),10)}。前者ではMgのアノード溶解が困難であり、後者ではハロゲン化物イオンの腐食性が課題である。

Al電池用電解液としてArcherはイミダゾリウム系クロロアルミネートイオン液体を用いた¹¹⁾。イオン液体はAl電析浴としてもよく知られ、析出溶解が可逆的であり、不揮発性である点で有望だが、ハロゲン化物イオンの腐食性や材料コストにやや問題がある。このほかに揮発性の高いエーテル系やスルホン系のものがAl電析浴として報告されており、電池用としてスルホン系電解液も提案されているが^{12),13)}、これまで難揮発性のグライム類を用いたAl電析の報告はなかった。このような背景のもと筆者は、金属Mgおよび金属Alを室温で電析できる難揮発性グライム電解液を検討してきた^{14)~18)}。

4. アミド塩を含むグライム-イオン液体混合電解液からの室温Mg電析

筆者は溶質としてMg(Tf₂N)₂を、溶媒としてグライム類を、さらに支持電解質としてアミド系イオン液体(PP13-Tf₂N)を選択することで揮発性や酸化分解耐性および導電率の改善を試みた^{14),15)}。電解液の揮発性には電解液中の「フリーグライム(図2左参照: 電解質イオンに配位していないグライム溶媒分子)」が大きく関わっている。そこで、モル比をMg(Tf₂N)₂: PP13-Tf₂N: グライム = 1: 7: 8とし、カチオン種の合計物質質量と、グライムの物質質量を等しくした混合電解液を作製した¹⁵⁾。これにより、従来の電解液におけるフリーグライム由来の揮発性と酸化分解耐性を改善し、安全性の向上が期待できる。なお非水系では参照極として、水溶液系でよく用いられる銀/塩化銀を塩化カリウム水溶液に浸漬しそれを寒天塩橋で液絡したものを使用できない。いくつか手法はあるが、還元したい塩の金属を電極として目的の電解液に直接浸漬して参照極として使用することが多い。しかしアミド塩を含む電解液に直接Mg棒を浸漬した場合、何らかの皮膜形成によって電極電位が安定しない。このため、図3のようにMg棒を(電極電位が安定する)Grignard電解液に浸漬し、

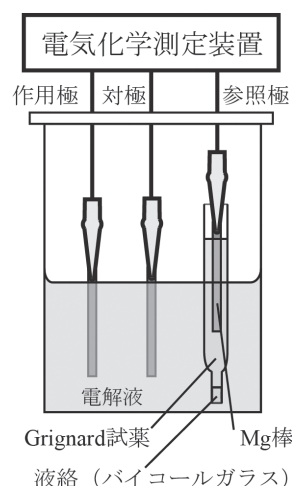


図3 グライム系Mg電析浴における電気化学実験のセットアップ

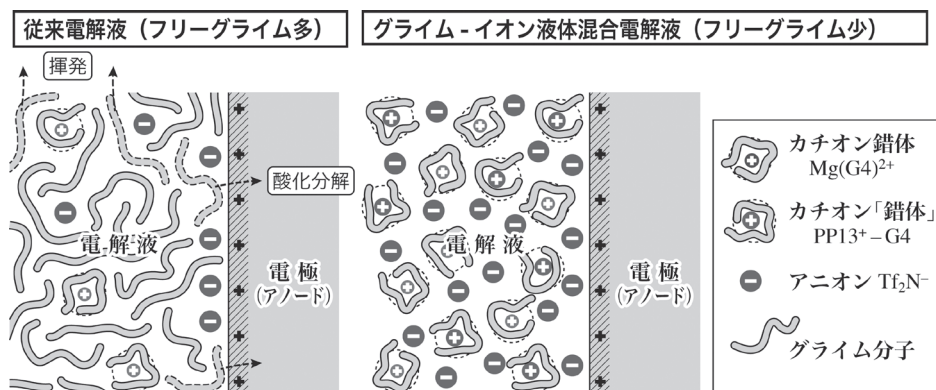


図2 (右)フリーグライムを多く含む従来電解液および
(左)フリーグライムの少ないイオン液体混合電解液の模式図

それをバイコールガラスで目的の電解液と液絡したものを参照極として使用した^{8),14),15)}。

分極測定の結果、図 4 のように 1 : 7 : 8 混合電解液において mA cm^{-2} オーダーのカソード電流が観測された。G4 を用いた電解液からは定電流電析で平滑で光沢をもつ金属 Mg の単相が得られた(図 4)。アノード溶解電流の立ち上がり電位は +0.6 V vs. Mg 程度であり、イオン液体を含まない $\text{Mg}(\text{TF}_2\text{N})_2$ + グライムの系と同様であった⁹⁾。電析 Mg 表面での何らかの皮膜形成によってアノード溶解が抑制されたと考えられる。なお図 4 の G2 および G4 の場合と異なり、G3 を用いた電解液は建浴後 1 日で酸化還元電流が 1 桁低下した。G3 混合電解液では建浴後 1 週間で浴が黄変したことから、微量分解物が電析を阻害したと思われる。

図 5 は、G4 に関する Raman 分光測定の結果である。先行文献によれば、 Li^+ イオンにグライムが配位すると $870 - 890 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを示す¹⁹⁾。 Li^+ と Mg^{2+} のイオン半径は類似しているため、図 5 a,b の 891 cm^{-1} 付近のピークは、 Mg^{2+} イオンにグライムが配位し $[\text{Mg}(\text{G4})_n]^{2+}$ 錯体が形成されたことを示唆する。この $[\text{Mg}(\text{G4})_n]^{2+}$ 錯体が電気化学活性種(金属 Mg の析出溶解に対して活性な化学種)であると考えられる。その根拠は、グライムを含まない電解液(例えば図 5 d でスペクトルを示した $\text{Mg}(\text{TF}_2\text{N})_2 : \text{IL} = 1 : 7$; $\text{IL} = \text{PP13-Tf}_2\text{N}$)においては、Mg の析出溶解に関する酸化還元電流が確認できなかったからである。

図 5 a の混合電解液の Raman スペクトルでは、図 5 b,c と同じくフリーグライムに起因する 852 cm^{-1} 付近に強度が見られる。しかし、イオン液体と混合していない図 5 b に比べてフリーグライムの活量(熱力学的有効濃度)は減少していると考えている。というのは、混合電解液の酸化側の電位窓(電解液の酸化分解が起こる電位；基準はすべて vs. Mg QRE)が、

G2 で +3.7 V, G3 で +3.95 V, 特に G4 は +4 V 以上であり、これはイオン液体を含まないグライム系電解液での電位窓(+3.4 V)よりも 0.3 V ~ 0.5 V 高いからである⁹⁾。よって図 2 右のように、 Mg^{2+} とグライムの間の強い相互作用だけでなく、イオン液体カチオンとグライムの間にも何らかの弱い相互作用があると考えている。これによりグライムの活量が低下したことで、酸化分解耐性が向上したと考えられる。

5. AlCl_3 - グライム電解液からの室温 Al 電析

電解液はモル比が AlCl_3 : グライム類 = 1 : 5 となるように調製した。 $\text{Mg}(\text{TF}_2\text{N})_2$ を含む電解液の場合金属 Mg を電解液に直接浸漬した電極は電極電位が安定しないと上述した。これに対して AlCl_3 - グライム系電解液では、金属 Al を電解液に直接浸漬した電極が、電極電位をモニターする役割を果たす。よってこれを擬似参照極(quasi reference electrode ; QRE)として使用した。ここでは 0 V vs. QRE が Al^{3+}/Al の平衡電位(金属 Al の析出溶解が起こる電位)よりも約 +0.2 V 貴である^{16),17)}。

図 6 のように、G2 電解液から金属 Al の析出溶解に対応する酸化還元電流を確認した。クーロン効率は 95% (10th cycle) と高く、 $\text{Mg}(\text{TF}_2\text{N})_2$ を用いた場合のような大きな溶解過電圧も見られなかった。酸化側の電位窓は約 +2.2 V であった。Mg 電析浴の場合と同様に、イオン液体成分の添加などによって電位窓を改善できれば面白い。

AlCl_3 -G2 電析浴を用いた電位 -1.0 V vs. Al QRE における室温電析の結果、Cu 作用極上に単相 Al が得られた(図 6)。析出物の表面 SEM 像は多孔質形状をしているが、断面 SEM 像では表面以外に空隙は見えず、緻密な電析物である(図 6)。電析物の厚さは 130 - 140 μm であり、電流効率 100% として Al が平滑に電析した場合の計算値(126 μm)とよく一致した。よってデンドライト状析出はしていないと考えられる¹⁶⁾。

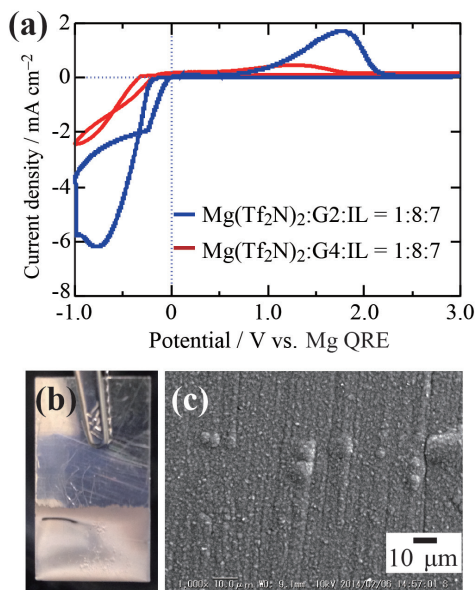


図 4 (a) 室温 Mg 電析浴(モル比 $\text{Mg}(\text{TF}_2\text{N})_2$: glyme : $\text{IL} = 1 : 8 : 7$; $\text{IL} = \text{PP13-Tf}_2\text{N}$)におけるサイクリックボルタモグラム、および G4 系を用いて電流密度 1.5 mA cm^{-2} で白板上に得られた金属 Mg 電析物の(b)外観写真および(c) SEM 像

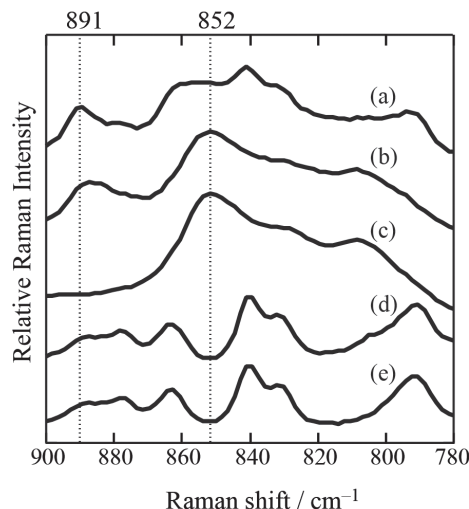


図 5 Mg 系電解液に関するラマンスペクトル：
(a) $\text{Mg}(\text{TF}_2\text{N})_2 : \text{G4} : \text{IL} = 1 : 8 : 7$ 電解液、
(b) $\text{Mg}(\text{TF}_2\text{N})_2 : \text{G4} : \text{IL} = 1 : 8$ 電解液、(c) pure G4、
(d) $\text{Mg}(\text{TF}_2\text{N})_2 : \text{IL} = 1 : 7$ 、および(e) pure IL

6. 溶解過電圧とクーロン効率について

2014 年の筆者の論文発表¹⁴⁾に次いで、含フッ素アルミニウム塩である $\text{Al}(\text{TfO})_3$ ($\text{Tf} = \text{SO}_2\text{CF}_3$) と高沸点有機溶媒(グライム, アセトアミド)を用いたクロライドフリー電解液が報告された²⁰⁾²¹⁾。しかしいずれも酸化還元電流が筆者の電解液より 1 桁以上小さく、かつ Mg 系電解液の場合のような溶解過電圧がある。金属 Al は Li イオン電池の正極集電体であるが、 LiTfO や LiPF_6 などの含フッ素系電解質を用いた場合フッ化物皮膜が形成されることで安定に利用できる。つまり、含フッ素系電解液は金属 Al のアノード溶解を妨げるため、電池負極として金属 Al を使う場合には都合が悪い。含フッ素系(TfO^- , TF_2N^-)アニオンを含む Al または Mg 電析浴では、

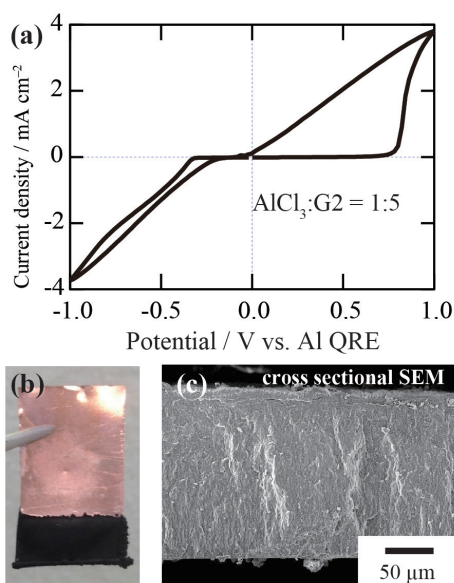


図 6 (a)室温 Al 電析浴(モル比 $\text{AlCl}_3 : \text{G2} = 1 : 5$)におけるサイクリックボルタモグラム、および電位 $-1.0 \text{ V vs. Al QRE}$ で銅板上に得られた金属 Al 電析物の (b)外観写真および (c)断面 SEM 像

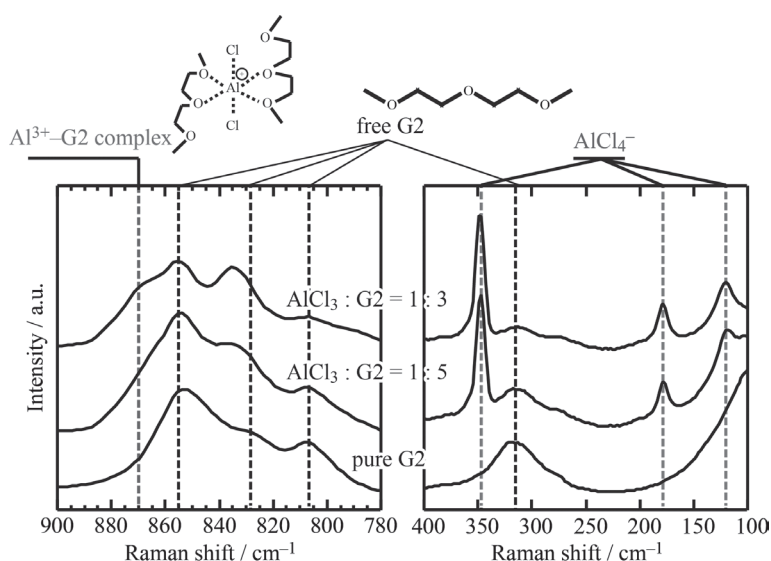


図 7 AlCl_3 -G2 系におけるラマンスペクトルおよび溶存化学種への帰属

電析物表面へのフッ化物皮膜形成によると思われる溶解過電圧がある。一方 Cl^- イオンや Br^- イオンを含む場合は溶解過電圧がみられない。塩化物または臭化物の添加量を抑え、 Cl^- または Br^- イオンの活量を下げることで正極分解を抑制する方法が考えられる。最近では Cl^- と TF_2N^- の混合アニオン系において TF_2N^- を含む系でもアノード溶解性が改善することも見出されている。 TF_2N^- 系への $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の添加によって電解液中の水分を極力減らすことでアノード溶解性が改善することも報告されている²³⁾。

7. グライム系室温 Al 電析浴における電気化学活性種

図 7 に AlCl_3 -G2 電解液における Raman 分光の結果を示す¹⁶⁾。pure G2 由来のピークに加えて 870 cm^{-1} に新たなピークが出現した。上述のように Li や Mg に G2 が配位した化学種は $870 - 890 \text{ cm}^{-1}$ にピークをもつ。よって 870 cm^{-1} のピークは G2 が Al イオンに配位したカチオン種であると考えられる。実際過去の NMR の報告によれば、 AlCl_3 -G2 電解液中のカチオン化学種はグライムが配位した 8 面体 6 配位の化学種 $[\text{AlCl}_2(\text{G2})_2]^+$ のみである²²⁾。一方 AlCl_4^- に由来する 120 cm^{-1} , 179 cm^{-1} , 347 cm^{-1} のピークは見られるが、 Al_2Cl_7^- に特徴的な 310 cm^{-1} の鋭いピークはなく、この波数にはフリーグライムによるブロードピークのみが観測された。アニオンが AlCl_4^- のみであるという結果は過去の NMR の報告とも一致している²¹⁾。 AlCl_4^- は無機溶融塩の場合を除いて電気化学活性種ではないとされている。よって G2 電解液中では $[\text{AlCl}_2(\text{G2})_2]^+$ が電気化学活性種であると考えられる。 $\text{AlCl}_3 : \text{G2} = 1 : 5$ の電解液では多量のフリー G2 により 870 cm^{-1} のピークが顕著にあらわれないと考えられる。

また G3, G4 電解液について Raman 分光および電気化学測定を行った¹⁷⁾。その結果、G3, G4 電解液においても $[\text{AlCl}_{3-x}(\text{G4})_x]^+$ など G2 と類似のカチオン化学種の存在が示唆されたが、G2 以外の電解液は電気化学的に不活性であった。G2, G3, G4 浴は導電率が $1.10 - 4.08 \text{ mS cm}^{-1}$ 、粘度が $2.71 - 6.24 \text{ mPa s}$ と同じオーダーであった。過去の NMR の結果に

においても類似濃度の $\text{AlCl}_3\text{-G3}$ 溶液中の溶存化学種はイオン性の $[\text{AlCl}_{3-x}(\text{glyme})_y]_x^+$ カチオン (大部分は $x = 1$ の $[\text{AlCl}_2(\text{glyme})_y]^+$) と AlCl_4^- アニオンであると指摘されている²²⁾。導電率がいずれも類似の値をとることから、G2, G3, G4 浴では電解液中のイオン性化学種の濃度は同様であると考えられる。にもかかわらず、G2 浴のみでしか金属 Al が電析しない理由については、次のように推察している。図 8 を参照されたい。8 面体 6 配位の錯カチオン $[\text{AlCl}_2(\text{glyme})_y]^+$ を形成しようとする場合、エーテル酸素で 4 つのサイトを占有せねばならない。よって 1 分子内に 3 つしか酸素をもたない G2 分子では、図 8 のように必ず 2 分子 ($y = 2$) が必要となる。これに対して G3, G4 では G2 の場合と異なりグリム 1 分子 ($y = 1$) のみで 8 面体 6 配位の錯カチオン $[\text{AlCl}_{3-x}(\text{glyme})_y]^+$ を形成することが可能である。このため溶媒和安定化エネルギーの大きい、脱溶媒和しにくい錯体種が形成されており、G3, G4 錯体は電気化学的に活性でなく、金属 Al 電析が起こらなかったと考えられる¹⁷⁾。

8. グライム系電解液からの室温 Al 電析における平滑性改善

グライム系室温 Al 電析浴の課題は平滑性である。定電位電析によって得られる金属 Al 電析物の外観は黒色で、SEM 像では刃状の粒子からなる表面形態を確認している^{16),17)}。平滑性を改善するため、パルス電析を行い、波形が外観と表面形態に及ぼす影響を調査した¹⁸⁾。

パルス電析の波形は図 9 a のように設定した。すなわち、(i) 電位 $-1.0 \text{ V vs. Al QRE}$ と電位 0 V vs. Al QRE での矩形波、いわゆる Pulse-reverse (PR 法; 0.5 s ずつ、計 6 h) と、(ii) 電位 $+0.1 \text{ V vs. Al QRE} \sim -1.0 \text{ V vs. Al QRE}$ 、掃引速度 20 mV s^{-1} 、100 サイクル (計 11000 s) の三角波、および (iii) 電位 $0 \text{ V vs. Al QRE} \sim -1.0 \text{ V vs. Al QRE}$ 、掃引速度 20 mV s^{-1} 、10 サイクル (計 600 s) の sawtooth 波である。ここで注意いただきたい

いのは 0 V vs. QRE が Al^{3+}/Al の平衡電位よりも約 $+0.2 \text{ V}$ 貴であり、結果この電位では Al の溶解が起きるということである^{16),17)}。

図 9 b,c に PR 法によって得た電析物の外観写真と SEM 像を示す。電析物の外観は黒色となり、SEM 像において刃状の粒子からなる表面形態が観察されたが、これまでの定電位電析の場合よりも粒子が密に電析されていた^{16),17)}。これに対して、(ii) の三角波パルス電析によって得た電析物の外観は図 9 b のように銀灰色となり、図 9 c の SEM 像において球状の粒子からなる表面形態が観察され、平滑性と均一性が改

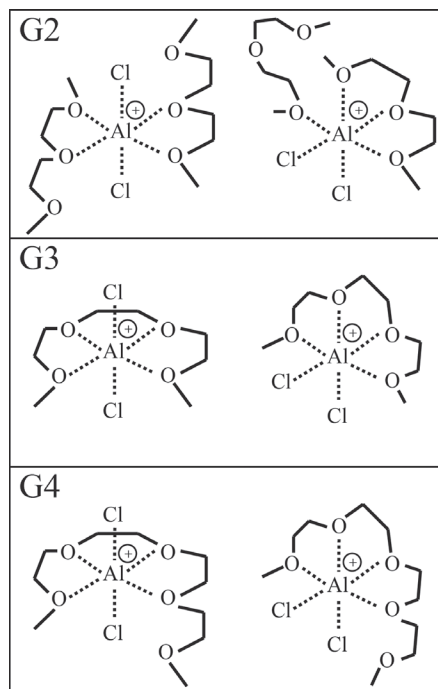


図 8 Al^{3+} -グライム錯体(左: トランス体, 右: シス体)の模式図

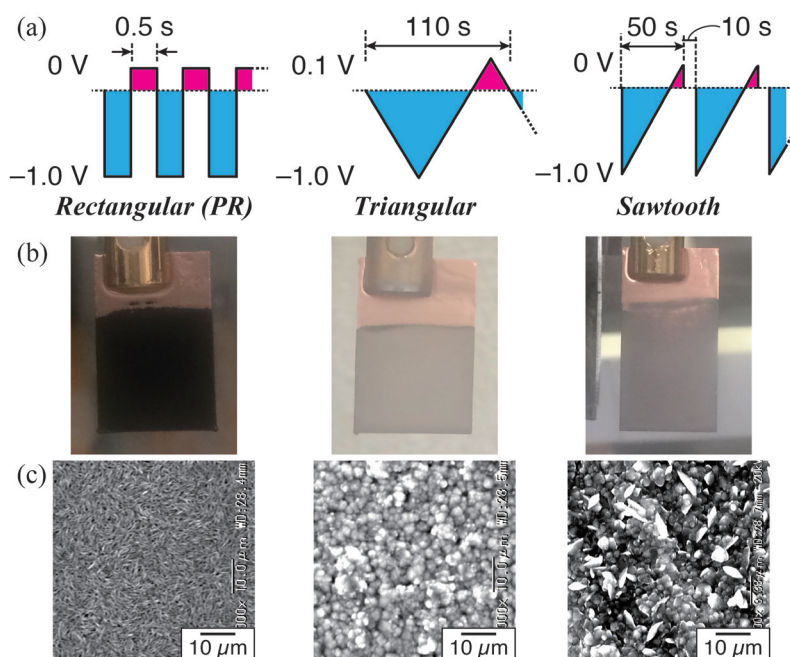


図 9 (a) パルス電析の電位波形および得られた電析物の (b) 外観写真と (c) SEM 像

善されていることがわかった。定電位電析と比較して、三角波パルス電析では電位の変化が緩やかで周期も長く、電極近傍の電気化学活性種の濃度が回復するためと考えられる。これを裏付ける結果として、(iii) の sawtooth 波形による電析では、図 9 c の SEM 像のように球状と刃状の両方の粒子がみられた。

9. おわりに

安全性の高いグライム系電解液からの金属 Mg および金属 Al の室温電析を紹介した。Te₂N 系をマグネシウムイオン二次電池用電解液として実用化するには、皮膜形成による溶解過電圧増大とクーロン効率の低下という問題を解決しなければならない。Al 電析では、G2 系のみで電析が可能であったが、類似のグライム溶媒を用いた試験によって電析の可否を決める熱力学的／速度論的因子を見極めることが必要である。平滑 Al 電析では、印加する電位の波形によって電極界面近傍の電気化学活性種濃度を回復させることで表面形状と外観を制御できることを示した。今後も新しい電解液を用いる金属電析技術をみがき、次世代電池・将来めっきへの応用を見据えた研究を展開していきたいと考えている。

10. 付録：Li, Mg, Al の資源的側面^{1)~4)}

Li 日本はリチウム資源の全量を輸入している。日本国内における需要は、リチウムイオン電池 (LIB) 向けの割合が高く約 8 割に達しており、それ以外の需要は窯業添加 (ガラス、コンクリートへの添加) などである。2017 年の炭酸リチウムの合計需要量は前年並みであったが、2013 年以降急増した水酸化リチウムは前年比 204% と大幅な増加を続けている。金属 Li も同 134% と大きく増加した。水酸化リチウム (日本の輸入量 3109 t; 2017 年) は電気自動車 (EV) 用の大型 LIB の正極材料である LiNiO₂ の原料であり、中国 (63%) と米国 (36%) が主な輸入先である。自動車向け LIB 需要の増加により、水酸化リチウムの国内使用量は伸びるとともに、価格も上昇している。塩湖かん水から生産される炭酸リチウム (3185 t; 2017 年) はモバイル電子機器向け小型 LIB の正極材料である三元型 Li (Mn, Co, Ni) O₂ の原料として 2068 t が、また 99.9% 以上の高純度のものが電解質の原料として 150 t が、チリ (81%), アルゼンチン (13%), 中国 (6%) から輸入されている。一次電池用負極材料としての金属 Li の国内需要は、大手企業の生産拠点が海外移転したため 61 t に減少している。日本が輸入する金属 Li の 97% は、中国と米国で占められ、輸入価格は kg あたり 78 ドル (2013 年) から 117 ドル (2017 年) に上昇している。2017 年の輸入量 107 t に対し、精製・加工後の輸出量は 1.7 t であるが、輸出価格は kg あたり 178 ドルから 394 ドルと上昇している。今後も Li 価格が上がれば、国内外で検討されている使用済み LIB からの Li 資源のリサイクル技術が事業化される可能性がある。

Mg 現在の主な用途は Mg 合金やダイカスト、鉄鋼脱硫剤、触媒や Grignard 試薬などの化学品、非鉄金属製錬時の還元剤である。マグネシウム合金は自動車や航空・宇宙用に欠かせない構造材料となっている。純 Mg は、ピジョン法と呼ばれるドロマイト (CaMg(CO₃)₂) の熱還元による生産が中国で、

MgCl₂ の熔融塩電解による生産が米国やイスラエルなどで行われている。日本は純 Mg 輸入量の実に 99% を中国 (26824 t; 2017 年) に依存している。これはコスト優位性のために他国の生産が淘汰された結果である。リサイクルに関する統計値の報告はないが、合金スクラップがリサイクルされている。

Al 金属 Al は構造材料や輸送機器のほか、熱交換器やヒートシンク、飲料缶や食品・医薬品の包装材として用いられる。酸化物や水酸化物は耐火材やファインセラミックスに利用される。2017 年は豪州、ロシア等から Al 地金を 159 万 t、中国、ロシア等から Al 合金地金を 126 万 t 輸入している。電気の缶詰とよばれる Al の一次電解製錬 (ホール・エルー法を用いた熔融塩電解) は、日本では 2014 年 3 月に終了したため、国内での Al 地金の生産はない。これに対して新地金の高純度化 (二次製錬) 事業や、リサイクル事業はエネルギーコストが低い (合金地金の場合、一次電解製錬のわずか 3%) ため活発である。近年の国内のスクラップ発生量の増加は、長年の努力でスクラップ回収システムを構築してきた結果である。2017 年の二次地金、二次合金地金の生産量は 135 万 t (純分) であった。リサイクル率は飲料缶では 92.5% に達している。

謝 辞

本稿は平成 31 年度表面技術協会進歩賞の受賞内容を紹介したものである。所属研究室の邑瀬邦明教授、深見一弘准教授に感謝の意を表す。Mg 系電解液の共同研究においてお世話になった内本喜晴教授 (京都大学大学院人間・環境学研究科)、萩原理加教授 (京都大学大学院エネルギー科学研究科)、松本一彦准教授 (京都大学大学院エネルギー科学研究科) にも深く感謝申し上げる。最後に、京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の技術職員の方々、そして邑瀬研究室の卒業生と在校生に心より御礼を述べる。

(Received October 28, 2019)

文 献

- 岡部 徹; まぐね *Magnetics Jpn.*, **11**, (1), 5 (2016).
- 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構; 鉱物資源マテリアルフロー 2014, (2014).
- 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構; 鉱物資源マテリアルフロー 2018 (2018).
- 西山 孝; レアメタル・資源 - 38 元素の統計と展望 (丸善, 2009).
- J. Muldoon, C. B. Bucur and T. Gregory; *Chem. Rev.*, **114**, 11683 (2014).
- D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi; *Nature*, **407**, 724 (2000).
- N. Yoshimoto, M. Matsumoto, M. Egashira and M. Morita; *J. Power Sources*, **195**, 2096 (2010).
- 北田 敦, 姜 唯宇, 深見一弘, 邑瀬邦明; 表面技術, **70**, 210 (2019).
- T. Fukutsuka, K. Asaka, A. Inoo, R. Yasui, K. Miyazaki, T. Abe, K. Nishio and Y. Uchimoto; *Chem. Lett.*, **43**, 1788 (2014).
- R. E. Doe, R. Han, J. Hwang, A. J. Gmitter, I. Shterenberg, H. D. Yoo, N. Pour and D. Aurbach; *Chem. Commun.*, **50**, 243 (2014).
- N. Jayaprakash, S. K. Das and L. A. Archer; *Chem. Commun.*, **47**, 12610 (2011).

- 12) Y. Zhao and T. J. VanderNoot ; *Electrochim. Acta*, **42**, 3 (1997).
- 13) M. Chiku, H. Takeda, S. Matsumura, E. Higuchi, and H. Inoue ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 24385 (2015).
- 14) A. Kitada, Y. Kang, Y. Uchimoto and K. Murase ; *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D102 (2014).
- 15) A. Kitada, Y. Kang, K. Matsumoto, K. Fukami, R. Hagiwara and K. Murase ; *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D389 (2015).
- 16) A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami and K. Murase ; *Electrochemistry*, **82**, 946 (2014).
- 17) A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami and K. Murase ; *Electrochim. Acta*, **211**, 561 (2016).
- 18) A. Kitada, Y. Kato, K. Fukami, and K. Murase ; 表面技術, **69**, 310 (2018).
- 19) J. C. Lassègues, J. Grondin and D. Talaga ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 5629 (2006).
- 20) T. Mandai and P. Johansson ; *J. Mater Chem. A*, **3**, 12230 (2015).
- 21) L. D. Reed, A. Arteaga and E. J. Menke ; *J. Phys. Chem. B*, **119**, 12677 (2015).
- 22) H. Nöth, R. Rurländer and P. Wolfgardt ; *Z. Naturforsch., B : Chem. Sci.*, **37B**, 29 (1982).
- 23) I. Shterenberg, M. Salama, H. D. Yoo, Y. Gofer, J.-B. Park, Y.-K. Sun, and D. Aurbach ; *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A7118 (2015).

~~~~~