



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	塩化アルミニウム系イオン液体を用いたアルミニウムスクラップの電解精製
Author(s)	布村, 順司
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15841号
Issue Date	2024-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15841
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93909
Type	doctoral thesis
File Information	Nunomura_Junji.pdf



学位論文

塩化アルミニウム系イオン液体を用いた アルミニウムスクラップの電解精製

北海道大学 大学院工学院 材料科学専攻
エコマテリアル講座 環境材料学研究室

布村 順司

目次

第1章 序論

1-1. アルミニウムの製造プロセス	1
1-1-1. アルミニウムのリサイクル	1
1-1-2. アルミニウム製錬	3
1-1-3. 高純度アルミニウムの製造	4
1-2. アルミニウムの電析技術	5
1-2-1. アルミニウム電析に用いられる電解液	5
1-2-2. 高温溶融塩およびイオン液体を用いた電解精製	7
1-2-3. イオン液体を用いたアルミニウム合金電析	8
1-3. アルミニウム合金の溶解挙動	8
1-3-1. アルミニウム合金の種類と金属組織	8
1-3-2. イオン液体中でのアルミニウム合金の溶解挙動	10
1-4. 本研究の目的と概要	10
参考文献	11

第2章 固体アノードを用いた電解精製におけるアノード溶解挙動

2-1. 緒言	22
2-2. 実験方法	23
2-3. 結果と考察	24
2-3-1. 純 Al のアノード分極挙動におよぼす電解液組成の影響	24
2-3-2. 合金元素 (Fe、Si、Cu、Mn、Zn) のアノード分極挙動	25
2-3-3. ADC12 アノードを用いた電解精製	26
2-4. 結論	28
参考文献	29

第3章 Al-Cu 合金の電解精製挙動

3-1. 緒言	39
3-2. 実験方法	39

3-3. 結果と考察	40
3-3-1. Al-Cu 合金中の金属間化合物 Al_2Cu のアノード溶解挙動	40
3-3-2. Al-Cu 合金アノードを用いた電解精製	44
3-3-3. Al-Cu 合金からの Cu イオンの溶解・析出機構	45
3-4. 結論	46
参考文献	47

第4章 Al-Mn 合金の電解精製挙動

4-1. 緒言	67
4-2. 実験方法	67
4-3. 結果と考察	68
4-3-1. 供試材の評価	68
4-3-2. Al-Mn 合金中の Mn 固溶体と Al-Mn 系および Al-Mn-Fe 系金属間化合物のアノード溶解挙動	69
4-3-3. Al-Mn 合金アノードを用いた電解精製	72
4-3-4. Al-Mn 合金からの Mn イオンの溶解・析出機構	77
4-4. 結論	78
参考文献	79

第5章 Al-Fe 合金および Al-Fe-Si 合金の電解精製挙動

5-1. 緒言	96
5-2. 実験方法	96
5-3. 結果と考察	97
5-3-1. Al-Fe 合金中の金属間化合物 Al_6Fe および Al-Fe-Si 合金中の金属間化合物 $\beta\text{-AlFeSi}$ のアノード溶解挙動	97
5-3-2. Al-Fe および Al-Fe-Si 合金アノードを用いた電解精製	102
5-3-3. Al-Fe 合金および Al-Fe-Si 合金からの Fe イオンの溶解・析出機構	104
5-4. 結論	105
参考文献	106

第 6 章 Al-Zn 合金の電解精製挙動

6-1. 緒言.....	123
6-2. 実験方法.....	124
6-3. 結果と考察.....	124
6-3-1. Al-Zn 合金中の Zn 固溶体のアノード溶解挙動.....	124
6-3-2. Al-Zn 合金アノードを用いた電解精製.....	128
6-3-3. Al-Zn 合金からの Zn イオンの溶解・析出機構.....	130
6-4. 結論.....	131
参考文献.....	131

第 7 章 総括..... 146

研究業績目録..... 150

謝辞..... 154

第1章 序論

1-1. アルミニウムの製造プロセス

1-1-1. アルミニウムのリサイクル

アルミニウムは鉄などの金属材料に比べて融点が低いため、使用済みのアルミニウムは容易に融点以上の温度で再溶解され、再生地金としてリサイクルされる[1]。再生地金は、電解工程を経て製造される新地金の5%以下のエネルギーで製造できるため、環境負荷が小さい[2-6]。さらに、アルミニウム新地金の1トンあたりのCO₂排出量は9.24トンとされているのに対し、再生地金の1トンあたりのCO₂排出量は0.309トンとされており、再生地金の使用により、CO₂の排出量を約97%削減可能となる[7]。したがって、アルミニウム産業において、これまで以上にリサイクルの促進が求められるが、これには大きな問題がある。

現行のアルミニウムのリサイクルフローをFig. 1-1に示す。アルミニウム材料は一般的に展伸材と鋳物材とに大別される。展伸材は要求される機械特性が高いため、不純物が少ない高品質の原料が必要となる[8,9]。そのため、展伸材には新地金が多く使用されている。一方、鋳物材は、不純物の許容量が大きく、低品質な原料で製造可能である。そのため、鋳物材には展伸材から排出された再生地金が多く使われている[10,11]。このような品質の低下を伴うリサイクルはカスケードリサイクルと呼ばれる。カスケードリサイクルが繰り返されると、不純物濃度が増加し、最終的にリサイクルが困難なアルミニウムスクラップとなり、埋め立て処分される。例外として、展伸材の中でも、アルミニウム製の飲料缶は、地方自治体を含めたアルミニウムスクラップの回収プロセスが確立し、そのプロセスが我々の生活に浸透していること、特定のアルミニウム合金種のみで構成されている製品であり、混入される不純物元素の種類等が把握できることから、高いリサイクル率が維持できるアルミニウム製品である。このような状況が成立しない場合、即ち他素材、他金属、特定できないアルミニウム合金の混合したアルミニウムスクラップのリサイクルには、多くの工程や過剰なコストが

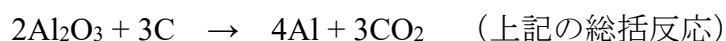
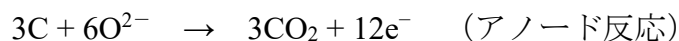
要求されるため、上述のカスケードリサイクルが優先して行われることとなる。特に、鉄鋼材料の使用量が多い自動車から排出されるアルミニウムスクラップ中には、鉄が多く混入するため、展伸材由来のアルミニウムスクラップから、Feの許容量が大きい鋳物材へのカスケードリサイクルが主流である。さらに、鋳物材の中で、自動車のエンジン部品などに使われる ADC12 は主要な鋳物材であり、合金成分として Fe、Si、Cu 等が多く含まれるため、カスケードリサイクルには好都合とされてきた[12]。

しかしながら、将来的に、電気自動車の普及により、これら鋳物材の需要が減少することが予測されている。その一方で、自動車の軽量化などの目的で、高品質な展伸材の需要が増加することも予測されている[8,9,13]。そのため、アルミニウムのリサイクルを促進させるためには、このような Fe や Si などの不純物を多く含むアルミニウムスクラップや、埋め立て処分されてきたアルミニウムスクラップを有効活用する必要がある。これら低品質のアルミニウムスクラップから、さらなるリサイクルが可能となれば、資源の有効活用や環境負荷の低減となり、アルミニウム資源の循環プロセスが成立するが、そのような手法は確立されていない。2019 年においては、国内の年間生産量約 345 万トンの内、約 180 万トンが輸入した新地金から製造され、残りの約 165 万トンが再生地金から製造されている。この再生地金も約 60 万トンは輸入した再生地金が使用されており、国内の再生地金から製造されているアルミニウム製品が約 100 万トンであることから、日本におけるアルミニウム地金の輸入依存度が高いことがわかる[7]。アルミニウム製品の約半分が再生地金から製造された低品質の鋳物材であるということは、これら鋳物材や鋳物材から排出される低品質のアルミニウムスクラップからリサイクル可能なプロセスが確立されれば、新地金で製造されている製品のほぼ全量をアルミニウムスクラップからも製造することが可能となる。また、新地金を輸入せず、再生地金のみを輸入して、新地金相当の純度へリサイクルしたとしても、環境負荷の低減や、一部の生産国のみからしか新地金を調達できないという、現在日本が抱える経済的なリスクを回避することが可能である。アルミニウム資源の日本国内での循環プロセスを成立させる新たなリサイクルプロセスの開発が望まれている。

1-1-2. アルミニウム製錬

アルミニウム資源は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含む鉱石のボーキサイトとして存在する。このボーキサイト中には 40～60%程度しか Al_2O_3 が含まれておらず、残りは二酸化ケイ素や酸化鉄などの不純物である。そのため、アルミニウム成分は、バイヤー法によって、高純度の Al_2O_3 になる。すなわち、ボーキサイトを NaOH 水溶液で高温処理し、 Al_2O_3 をアルミン酸ナトリウムとして抽出して $\text{Al}(\text{OH})_3$ を形成し、加熱脱水で Al_2O_3 となる。この Al_2O_3 は、ホール・エルー法の原料になり、電解採取法によって一次地金が製造されている[14]。

ホール・エルー法の原理は、氷晶石 (Na_3AlF_6)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、螢石 (CaF_2) などを混合した熔融フッ化物に Al_2O_3 を溶解させ、それを電気分解することにより、カソードで Al を、炭素アノード上で CO_2 を発生させ、熔融状態で Al を電析させる方法である。反応式を簡単に示すと以下のようなになる。



アルミニウムの製錬プロセスは、電解液に約 1273 K のフッ化物熔融塩、電極に炭素材料を使用しているため、二酸化炭素やフルオロカーボンの温室効果ガスの発生を排出している。また、アルミニウム地金 1 トンあたり 13000～16000 kWh もの膨大な電力を用いることと同時に、その膨大な電力を生み出す際に生じる二酸化炭素の量も膨大であることも問題視されている[3,15,16]。バイヤー法とホール・エルー法は、発明から今日に至るまで、工業的なアルミニウムの製錬に用いられる唯一の方法である。かつては日本でもアルミニウム製錬が行われていたが、1973 年と 1979 年の 2 度のオイルショックを経た電力価格の高騰により、国内でのアルミニウム製錬事業は 1987 年に日本軽金属の 1 社を残し撤退を余儀なくされ、その日本軽金属も設備老朽化により 2014 年に製錬事業から撤退した[17]。そのため、現在日本では、全てのアルミニウム新地金を海外から輸入

している。その状況下においても、日本国内では多くのアルミニウム製品が製造されており、日本のアルミニウム産業は、常に新地金の輸入依存度 100%というリスクを抱えたまま操業を続けている。前節で述べたような新たなリサイクルプロセスが確立されれば、国内でアルミニウムを自給できる量が増加し、輸入依存度を減少させることが可能となる。

1-1-3. 高純度アルミニウムの製造

ホール・エルー法で製造されるアルミニウム地金の純度は 99.7%程度であるため、さらに高純度のアルミニウム地金が必要な場合には精錬が行われる。アルミニウムの精錬は、熱力学的な手法を用いる偏析法と電気化学的な手法を用いる三層電解法が工業的に用いられている[18]。

偏析法は、ホール・エルー法で製造された新地金を融点以上で溶解し、局部的に冷却することで晶出した高純度のアルミニウムを回収する技術である。この方法によって 99.98%以上のアルミニウムが得られる。

三層電解法は、電解槽中でアルミニウム合金アノード層、熔融塩電解液層、アルミニウムカソード層を密度差で保持し、電解精製により高純度のアルミニウムを製造する技術である。陽極の合金層は 30~40%の銅を含有するアルミニウム合金であり、電解液は 1023~1273 K の高温の熔融塩である。アノード層に投入されたアルミニウム新地金が電解によってカソードで析出し、高純度のアルミニウムが回収される。この方法によって、99.999%以上のアルミニウムが得られる。三層電解法はホール・エルー法と同程度の膨大な電力を消費するため、国内では偏析法が主流である。これらの技術を用いて製造された高純度地金は電解コンデンサー用のアルミニウム箔、スパッタリング用のターゲット材、ハードディスク用のメモリーディスク材などに使用される。

いずれの技術にも共通することは、原料がアルミニウム新地金であり、アルミニウムスクラップのような低純度の原料を使用するのは困難なことである。偏析法の原料にアルミニウムスクラップを使用した場合、高純度のアルミニウムを得るために、偏析法を何度も繰り返す必要があり、回収の歩留まりが低下する。三層電解法の原料に鋳物材のような低純度のアルミニウムスクラップを使用し

た場合、アノードの組成を維持することができなくなること、シリコンの密度や電位がアルミニウムに近いこと、シリコンの分離が困難であることから、この手法では高純度のアルミニウムは製造できない。このことから、アルミニウムスクラップを原料として、従来技術で製錬することは困難である。スクラップアルミニウムから高純度のアルミニウムを回収する精錬手法は未だ確立されていない。

1-2. アルミニウムの電析技術

1-2-1. アルミニウム電析に用いられる電解液

アルミニウムの標準電極電位は、水素の標準電極電位よりも大きく卑 (-1.68 V vs. SHE) であるため、アルミニウムを電気化学的に得るためには非水溶媒が必須である[19]。アルミニウムの電析に用いられる電解液としては、有機溶媒、熔融塩、イオン液体が代表的である。有機溶媒については、Siemens 社によって開発された SIGAL (Siemens-Gaalvano-Aluminum) プロセス、Philips 社によって開発された REAL (Room-temperature Electroplated Aluminum) プロセスが実用化されている[20–22]。しかしながら、SIGAL プロセスはトルエンにトリエチルアルミニウムを添加した電解液、REAL プロセスはテトロヒドロフランに塩化アルミニウムと水素化リチウムアルミニウムを添加した電解液が用いられており、電解液の毒性、揮発性や引火性といった観点から取り扱いが難しい。ジメチルスルホンと塩化アルミニウムからなる $\text{DMSO}_2\text{-AlCl}_3$ 電解液は従来の有機溶媒よりも毒性が低く、良好なアルミニウム電析が可能であることが報告されている[22,23]。しかしながら、良好な電析を行うためには液温を 383 K 程度まで加熱する必要があること、有機溶媒由来の揮発性があることが短所である。熔融塩を用いたアルミニウム電析はホール・エルー法のようなアルミニウムの融点 (約 933 K) 以上の液温で用いられる高温系の熔融塩から、 423 K 程度の低温で用いられる NaCl-KCl-AlCl_3 熔融塩などが報告されている[24–26]。熔融塩は導電率が高く、高電流密度での電解が可能であるが、高温の熔融塩はその液温を維持するためのエネルギーが余分に必要であること、低温の熔融塩では塩化アルミニウムの蒸気圧付近で電析が行われるため、塩化アルミニウムの揮発による液組成の経時変化が起こることなどが短所として挙げられる。イオン液体は蒸気圧が低く、

有機塩の 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EmImCl) と塩化アルミニウムを混合して得られる EmImCl-AlCl₃ イオン液体などを用いて、室温付近で良好なアルミニウム電析が可能であることが報告されている[27,28]。イオン液体は電解液が高価であること、電解液を構成する成分の吸湿性が高いことなどが短所として挙げられる。

これら電解液を用いたアルミニウムの電析技術を工業的に応用しようとした例はいくつかあげられる。日立金属（現プロテリアル）は DMSO₂-AlCl₃ 電解液を用いた圧延プロセスの代替技術としての電解アルミニウム箔の開発[29,30]、住友金属工業は NaCl-KCl-AlCl₃ 熔融塩を用いた鉄鋼材料への Al-Mn めっき技術[31,32]、日新製鋼は EmImCl-AlCl₃ イオン液体または有機塩の 1-butylpyridinium chloride (BPC) を用いた BPC-AlCl₃ イオン液体を用いた鉄鋼材料へのめっき技術が報告されている[33-35]。いずれもパイロットラインを立上げ、工業レベルで生産可能な技術を確立したことが報告されているが、実用化には至っていない。いずれの技術にも共通することとして、電析されるアルミニウムの純度を高純度に維持するため、純アルミニウムがアノードとして使用されていることである。新地金由来の純アルミニウムをアノードに用いることは、ホール・エルー法で大量のエネルギーを消費して製錬されたアルミニウムを、もう一度電解液中に溶解させ、そこからアルミニウムを電析させるプロセスとなるため、プロセス全体で考えると、純アルミニウムをアノードとして用いることは、大量のエネルギーを消費する、環境負荷の高いプロセスといえる。これら既存技術の研究成果は、電解精製を行う上でも参考とすべき点があると考えられるが、従来アルミニウムの電析用の電解液として用いられてきた熔融塩やイオン液体中で、スクラップアルミニウムがアノードとして用いられた際のアノード溶解およびカソード上での電析挙動とは大きく異なる挙動を示すことが想定される。そのため、熔融塩、イオン液体中で、スクラップアルミニウムを想定したアノードを用いた際のアノード溶解挙動およびカソード上での不純物元素の電析挙動を調査することが電解精製挙動の解明に必要である。

1-2-2. 高温熔融塩およびイオン液体を用いた電解精製

熔融塩およびイオン液体を用いたアルミニウムの電解精製に関する研究例を Table 1 に示す。1990 年代には、スクラップアルミニウムを高温の熔融塩中で電解精製する試みが行われている[24,36]。973 K の LiCl-NaCl-AlCl_3 三元系の熔融塩と、不純物として Si、Cu、Mg、Zn、Fe を含むアルミニウム合金をアノードとして用いた電解精製、1023 K の $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-AlF}_3\text{-NaF}$ 四元系熔融塩と、不純物として Fe、Si、Mg を含むアルミニウム合金をアノードとし用いた電解精製が行われ、いずれも 99.9%相当の精製アルミニウムが得られることが報告されている。しかしながら、工業レベルで高温の熔融塩を用いるプロセスを考えた際は、電解槽の周囲を外から加熱する外部加熱方式で、その高い液温を維持するのは困難であり、電極間の液抵抗により発生するジュール熱が想定される。電解温度を保持するために電極間距離をより長くすると、電解電圧が上昇し、その結果、電力原単位が増加する。また、電解電圧が上昇することは、アノード電位が上昇することであり、スクラップアルミニウム中に含まれる他の金属元素のアノード溶解が促進され、精製アルミニウム中への不純物共析量の増加が考えられるため、高温熔融塩を用いた省エネルギーな電解精製プロセスの実現は困難である。

2000 年代にはスクラップアルミニウムをイオン液体中で電解精製する試みが行われている。353 K~413 K の BmImCl (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド)- AlCl_3 イオン液体と、A2020 (Al-Cu 合金)[37]または不純物として SiC、Si、Cu、Fe、Zn、Mg、Ni を含むアルミニウム合金をアノードとして用いた電解精製[38]、363 K の EmImCl-AlCl_3 イオン液体と、不純物として Si、Mg、Ti、Fe、Zn、Cu、Mn、Ni、Cr を含むアルミニウム合金をアノードとして用いた電解精製[39]が行われ、電力原単位が 3200~6300 kWh t⁻¹ まで削減できることが報告されている。この結果から、低温のイオン液体を用いることで、省エネルギーな電解精製が行える可能性が期待できる。

その一方で、低温のイオン液体を使用した場合、固体のスクラップアルミニウムがアノードとして使用されるため、アノード中のアルミニウム以外の金属元素が電解精製時にどのような挙動をするか考える必要がある。

1-2-3. イオン液体を用いたアルミニウム合金電析

アルミニウムは電気化学的に卑な金属元素であり、多くの金属族元素がアルミニウムより貴である。そのため、イオン液体電解液中にアルミニウムより貴な金属イオンが存在した際、アルミニウムが還元される電位において、電解液中の多くの金属イオンが容易にカソード上で Al と共析される。この現象を利用し、アルミニウム合金を電析させる技術が数多く報告されている。Al-Cu[40]、Al-Mn[41-43]、Al-Fe[44]、Al-Zn[45,46]といった工業用アルミニウム合金にもみられるものから、Al-Ti[47]、Al-Zr[48]、Al-Hf[49]、Al-V[50]、Al-Mo[51]、Al-W[52]、Al-In[53]、Al-La[54]の一般的な合金とは異なるアルミニウム合金も電析可能であると報告されている。さらに、Al-In-Sb、Al-Mo-Ti[55]、Al-Mo-Mn[56]、Al-W-Mn[57]といった三元系のアルミニウム合金も電析可能であることが報告されている。これらの知見から、固体のスクラップアルミニウムをアノードとして電解精製する際、アノードから上述のようなアルミニウムより貴な金属元素が電解液中に溶解すれば、容易にカソード上でアルミニウムと共析することになる。すなわち、電解精製において高純度のアルミニウムをカソードで回収するためには、アルミニウムスクラップアノードから合金元素を溶解させずに、アルミニウムのみを溶解させる条件、つまりはアノード溶解挙動を明らかにする必要がある。

1-3. アルミニウム合金の溶解挙動

1-3-1. アルミニウム合金の種類と金属組織

アルミニウムは使用環境で求められる物性や機械特性に応じて、Cu、Mn、Mg、Si、Zn などが添加されたアルミニウム合金として用いられるのが一般的である[58]。アルミニウムの分類を Fig. 1-2 に示す。アルミニウム合金は、板、箔、形材、管、棒、線、鍛造品などの展伸材と、鋳物、ダイカストなどの鋳物材に大別される。さらに、それぞれ非熱処理型合金と熱処理型合金に大別され、非熱処理型合金は製造まま、あるいは圧延、押出し、引抜きなどの冷間加工によって、熱

処理型合金は焼入れ、焼もどしなどによって、それぞれ所定の強度を得ることができる。これらの合金は合金添加元素の種類によって分類され、展伸材は 1000 系の工業用純 Al、2000 系の Al-Cu-Mg 系合金、3000 系の Al-Mn 系合金、4000 系の Al-Si 系合金、5000 系の Al-Mg 系合金、6000 系の Al-Mg-Si 系合金、7000 系の Al-Zn-Mg 系合金に分類される。その他、Al-Li 系合金、Al-Fe 系合金など 8000 系に分類される合金もある。鋳物材は Al-Si 系合金、Al-Mg 系合金、Al-Cu-Si 系合金、Al-Cu-Mg-Si 系合金、Al-Mg-Si 系合金に分類される。

添加された合金添加元素はアルミニウム母相中で固溶体または金属間化合物を含む金属組織を形成する。アルミニウム合金は成分だけではなく、どのような加工、熱処理が行われたかによって金属組織が変化し、アルミニウム合金の機械特性、耐食性などに大きく影響を与える。そのため、工業用のアルミニウム合金中は、合金添加元素の母相への固溶量、金属間化合物の種類やサイズなどが制御されている。

水溶液系において、アルミニウム合金中の金属組織が化学的または電気化学的に大きく異なる溶解挙動を示すことが報告されている。例えば、アルミニウム合金は、表面の酸化皮膜や汚れ、機械加工時に生じた傷の消失を目的に、10%程度の水酸化ナトリウム水溶液中で洗浄される。その際、アルミニウム素地と金属間化合物とでは反応性が異なる事が知られている[59]。洗浄工程は、表面処理の前処理工程として行われることが多いため、洗浄不足が表面処理の不良を引き起こす可能性がある。アルミニウムの代表的な表面処理の一つとして、硫酸水溶液中でのアノード酸化が挙げられる。アノード酸化においては、固溶体や金属間化合物の溶解、または皮膜中への混入が皮膜の欠陥、色調の変化、色ムラ、皮膜の均一性の低下などの原因となるため、金属組織の制御が重要となる[60–61]。

このような知見を元に、最適な金属組織の制御および、最適な前処理やアノード酸化が工業的に行われている。イオン液体中での電解精製に関しても、個々の金属組織に対するアノード溶解挙動を理解することで、最適なアノード材料と電解条件とで電解精製を行わなければならない。

1-3-2. イオン液体中でのアルミニウム合金の溶解挙動

1-2-2 節で述べたように、イオン液体を用いた電解精製に関する研究が報告されているが、基本的にカソード側の電析物の形態や組成に焦点をあてたものであり、アノードに用いたアルミニウム合金の金属組織やアノード溶解挙動に関する考察はほとんどみられない。これまで述べてきたように、電解精製を考える上では、まず初めにアノードから不純物元素がどのようにアノード溶解するかを明らかにし、その上で電解液中に溶解した不純物元素がどのようにカソード上で電析されるかを解明する必要がある。固体のスクラップアルミニウムをアノードとして用いた際の電解精製の概略図を Fig. 1-3 に示す。Al より卑な金属元素はイオン液体電解液中に溶解してもカソードで共析されないが、Al より貴な Fe、Cu などが溶解した際は容易にカソード上で Al と共析される。Al の主要な添加元素は、Si、Cu、Mn、Fe、Mg、Zn であり、Al より卑な Mg を除く 5 元素を含む、個々の金属組織のアノード溶解挙動とカソード電析挙動を理解することが最重要である。

1-4. 本研究の目的と概要

我々が提案する新プロセスを加えたアルミニウムリサイクルプロセスの概略図を Fig. 1-5 に示す。本研究は、イオン液体を電解液とした電解精製法を用いることで、従来技術ではリサイクル困難なスクラップアルミニウムから高純度のアルミニウムを回収することを目指し、アルミニウムの主要な合金添加元素を含む、各種二元系または三元系のアルミニウム合金を作製し、個々の金属組織に対するアノード溶解挙動を調査することで、電解精製に最適な金属組織を有するアノード材料の設計、電解条件の制御を可能にするための基礎的知見を得ることを目的とした。

第 1 章では、アルミニウムの製造プロセスにおける問題点について述べ、アルミニウムの電析技術と電解精製技術への応用に関する概要、イオン液体を用いた電解精製法におけるアノード溶解挙動を明らかにした上でカソード電析挙動を理解することの重要性について述べた。

第2章では、固体のAl合金アノードを用いた電解精製に向けた基礎実験として、純アルミニウムアノードと合金元素単体のイオン液体中でのアノード溶解挙動を調査した。また、先行研究として行われた、NaCl-KCl-AlCl₃ 溶融塩中でのADC12合金のアノード溶解挙動の調査結果から、AlCl₃系の電解液中におけるSiの電解精製挙動について考察した。

第3章では、主に金属間化合物を形成するAl-Cu合金をアノードとして、金属間化合物Al₂CuからのCuイオンのアノード溶解とカソード上での電析機構について調査した。

第4章では、固溶体、二元系や三元系の金属間化合物など、複雑な金属組織を形成するAl-Mn合金を対象に、Mn固溶量と金属間化合物の種類とを制御した各種Al-Mn合金を作製し、それら合金中の各金属組織に対する溶解開始電位を調査し、Mnイオンのアノード溶解とカソード上での電析を抑制するのに最適な金属組織を調査した。

第5章では、金属間化合物Al₆Feを有するAl-Fe合金またはβ-AlFeSiを有するAl-Fe-Si合金をアノードとして、金属間化合物中のSiがFeイオンのアノード溶解とカソード上での電析挙動に与える影響を調査した。

第6章では、主に固溶体を形成するAl-Zn合金をアノードとして、固溶体からのZnイオンのアノード溶解とカソード上での電析を抑制するのに最適な電解液組成を調査した。

参考文献

- [1] S. Capuzzi, G. Timelli, Preparation and Melting of Scrap in Aluminum Recycling: A Review, *Metals*, **8** (2018) 249.
- [2] J. Hirsch, Aluminium in Innovative Light-Weight Car Design, *Mater. Trans.*, **52** (2011) 818–824.
- [3] M. Mahinroosta, A. Allahverdi, Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review, *J. Environ. Manag.*, **223** (2018) 452–468.
- [4] S.K. Das, W.J. Long, H.W. Hayden, J.A.S. Green, W.H. Hunt, Energy implications of the changing world of aluminum metal supply, *JOM*, **56** (2004) 14–17.

- [5] J. Cui, H.J. Roven, Recycling of automotive aluminum, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, **20** (2010) 2057–2063.
- [6] S.K. Das, W. Yin, The worldwide aluminum economy: The current state of the industry, *JOM*, **59** (2007) 57–63.
- [7] 日本アルミニウム協会 HP, アルミニウム VISION2050 (2020 年 9 月)
<https://www.aluminum.or.jp/vision2050/>
- [8] A.N. Løvik, R. Modaresi, D.B. Müller, Long-Term Strategies for Increased Recycling of Automotive Aluminum and Its Alloying Elements, *Environ. Sci. Technol.*, **48** (2014) 4257–4265.
- [9] A. Gesing, R. Wolanski, Recycling light metals from end-of-life vehicle, *JOM*, **53** (2001) 21–23.
- [10] D. Bösch, S. Pogatscher, M. Hummel, W. Fragner, P.J. Uggowitzer, M. Göken, H.W. Höppel, Secondary Al-Si-Mg High-pressure Die Casting Alloys with Enhanced Ductility, *Metall. Mat. Trans. A*, **46** (2015) 1035–1045.
- [11] E. Cinkilic, C.D. Ridgeway, X. Yan, A.A. Luo, A Formation Map of Iron-Containing Intermetallic Phases in Recycled Cast Aluminum Alloys, *Metall. Mat. Trans. A*, **50** (2019) 5945–5956.
- [12] 大瀧光弘, 使用済み自動車スクラップからのアルミニウム素材選別技術の動向, *軽金属*, **59** (2009) 612–619.
- [13] H. Hatayama, I. Daigo, Y. Matsuno, Y. Adachi, Evolution of aluminum recycling initiated by the introduction of next-generation vehicles and scrap sorting technology, *Resour. Conserv. Recycl.*, **66** (2012) 8–14.
- [14] アルミニウム–現場で生かす金属材料アルミニウム, 日本アルミニウム協会, 丸善出版 (2007).
- [15] H. Kvande, P.A. Drabløs, The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies, *J. Occup. Environ. Med.*, **56** (2014) S23–S32.
- [16] G.M. Haarberg, (Invited) Electrodeposition of Aluminium Containing Alloys from Molten Fluoride Electrolytes Containing Metal Oxides, *ECS Trans*, **98** (2020) 181–187.
- [17] 松村造幸, アルミニウムの製錬, *まてりあ*, **60** (2021) 399–403.

- [18] 星河造介, 田中一郎, 恵智裕, 高純度アルミニウムの精製技術と低温物性, *住友化学*, **20** (2013) 10–19.
- [19] 渡辺正, 益田秀樹, 金村聖志, 渡辺正義, 井上晴夫, 電気化学(基礎コース), *丸善出版* (2001).
- [20] Q.X. Liu, S.Z. El Abedin, F. Endres, Electroplating of mild steel by aluminium in a first generation ionic liquid: A green alternative to commercial Al-plating in organic solvents, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 1352–1356.
- [21] W. Kautek, S. Birkle, Aluminum-electrocrystallization from metal—organic electrolytes, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 1213–1218.
- [22] 平藤哲司, 三宅正男, 有機溶媒からのめっき, *表面技術*, **71** (2020) 734–739.
- [23] 塩見卓, 三宅正男, 平藤哲司, 常温付近でのアルミニウム電析技術, *軽金属*, **63** (2013) 234–242.
- [24] 石川達雄, 上田幹人, アルミニウムスクラップの再生を目指した熔融塩電解, *表面技術*, **49** (1998) 347–351.
- [25] T. Ishikawa, S. Konda, T. Narita, A Design Principle of Bipolar Electrodes for Electrowinning Cell from Chloride Melts, *ECS Proceedings.*, **7** (1987) 734.
- [26] M. Ueda, K. Imasawa, S. Konda, T. Sasaki, T. Ishikawa, T. Ohtsuka, Improvement of Chlorine Electrode in Al-Cl₂ Cell in NaCl-KCl Melt by Rotation, *Electrochemistry*, **67** (1999) 695–699.
- [27] 上田幹人, 津田哲哉, 熔融塩 / イオン液体からのアルミニウム電析, *表面技術*, **71** (2020) 729–733.
- [28] T. Tsuda, G.R. Stafford, C.L. Hussey, Review—Electrochemical Surface Finishing and Energy Storage Technology with Room-Temperature Haloaluminate Ionic Liquids and Mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) H5007–H5017.
- [29] 岡本篤志, 丹羽直敏, 江頭港, 森田昌行, 吉本信子, 電解アルミニウム箔のリチウムイオン電池集電体への適用, *Electrochemistry*, **81** (2013) 906–911.
- [30] 岡本弘晃, 三宅正男, 平藤哲司, ジメチルスルホン浴からのアルミニウム電析に及ぼす水分濃度の影響, *J. MMIJ*, **130** (2014) 70–75.
- [31] 内田淳一, 津田哲明, 山本康博, 瀬戸宏久, 阿部賢, 澁谷敦義, 塩化物熔融塩浴からの非晶質 Al-Mn 合金電析, *鉄と鋼*, **77** (1991) 931–938.

- [32] 澁谷 敦義, 内田淳一, 溶融塩化学—今日までの流れと展望 3.溶融塩を用いためっき技術, *電気化学および工業物理化学*, **65** (1997) 280–284.
- [33] 高橋節子, 常温溶融塩浴からの電析—とくに Al コーティングを中心として—, *表面技術*, **49** (1998) 361–365.
- [34] 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯功, 常温型溶融塩電解浴を用いた電気 Al めっき, *表面技術*, **40** (1989) 134–135.
- [35] 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯功, 1-ブチルピリジニウムクロリド–AlCl₃ 系常温溶融塩浴からの電気 Al めっき, *表面技術*, **40** (1989) 548–552.
- [36] V. Schwarz, H. Wendt, Electrorefining of aluminium scrap from chloride melts, *J Appl. Electrochem.*, **25** (1995).
- [37] Y. Wang, R.G. Reddy, R. Wang, Dendrite-free Al recycling via electrodeposition using ionic liquid electrolytes: The effects of deposition temperature and cathode surface roughness, *J. Clean. Prod.*, **287** (2021) 125043.
- [38] V. Kamavaram, D. Mantha, R.G. Reddy, Recycling of aluminum metal matrix composite using ionic liquids:, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 3286–3295.
- [39] D. Pradhan, R.G. Reddy, Mechanistic study of Al electrodeposition from EMIC–AlCl₃ and BMIC–AlCl₃ electrolytes at low temperature, *Mater. Chem. Phys.*, **143** (2014) 564–569.
- [40] B.J. Tierney, W.R. Pitner, J.A. Mitchell, C.L. Hussey, G.R. Stafford, Electrodeposition of Copper and Copper-Aluminum Alloys from a Room-Temperature Chloroaluminate Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3110.
- [41] A. Ispas, E. Wolff, A. Bund, An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on Electrodeposition of Aluminum and Aluminum-Manganese Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) H5263–H5270.
- [42] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 3428–3430.
- [43] S. Ruan, C.A. Schuh, Electrodeposited Al–Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures, *Acta Mater.*, **57** (2009) 3810–3822.

- [44] P. Giridhar, B. Weidenfeller, S.Z.E. Abedin, F. Endres, Electrodeposition of iron and iron–aluminium alloys in an ionic liquid and their magnetic properties, *Phys. Chem.*, **16** (2014) 9317–9326.
- [45] S.-J. Pan, W.-T. Tsai, J.-K. Chang, I.-W. Sun, Co-deposition of Al–Zn on AZ91D magnesium alloy in AlCl₃–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 2158–2162.
- [46] S.-J. Pan, W.-T. Tsai, J.-C. Kuo, I.-W. Sun, Material Characteristics and Corrosion Performance of Heat-Treated Al–Zn Coatings Electrodeposited on AZ91D Magnesium Alloy from an Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) D320–D325.
- [47] T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, J.E. Bonevich, Electrochemistry of Titanium and the Electrodeposition of Al–Ti Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride–1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Melt, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) C234.
- [48] T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, O. Kongstein, Electrodeposition of Al–Zr Alloys from Lewis Acidic Aluminum Chloride–1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Melt, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) C447.
- [49] T. Tsuda, S. Kuwabata, G.R. Stafford, C.L. Hussey, Electrodeposition of aluminum–hafnium alloy from the Lewis acidic aluminum chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt, *J. Solid State Electrochem.*, **17** (2013) 409–417.
- [50] T. Tsuda, C.L. Hussey, Electrochemistry of vanadium(II) and the electrodeposition of aluminum–vanadium alloys in the aluminum chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt, *J. Min. Metall.*, **39** (2003) 3–22.
- [51] T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, Electrodeposition of Al–Mo Alloys from the Lewis Acidic Aluminum Chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) C379.
- [52] T. Tsuda, Y. Ikeda, T. Arimura, M. Hirogaki, A. Imanishi, S. Kuwabata, G.R. Stafford, C.L. Hussey, Electrodeposition of Al–W Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride–1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) D405.

- [53] T. Tsuda, C.L. Hussey, Electrodeposition of photocatalytic AlInSb semiconductor alloys in the Lewis acidic aluminum chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride room-temperature ionic liquid, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 6220–6225.
- [54] T. Tsuda, T. Nohira, Y. Ito, Nucleation and surface morphology of aluminum–lanthanum alloy electrodeposited in a LaCl₃-saturated AlCl₃–EtMeImCl room temperature molten salt, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 2817–2822.
- [55] T. Tsuda, S. Arimoto, S. Kuwabata, C.L. Hussey, Electrodeposition of Al–Mo–Ti Ternary Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride–1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Room-Temperature Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) D256.
- [56] T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, Electrodeposition of Al–Mo–Mn Ternary Alloys from the Lewis Acidic AlCl₃ - EtMeImCl Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) C620.
- [57] T. Tsuda, Y. Ikeda, A. Imanishi, S. Kusumoto, S. Kuwabata, G.R. Stafford, C.L. Hussey, Electrodeposition of Al–W–Mn Ternary Alloys from the Lewis Acidic Aluminum Chloride–1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) D405.
- [58] アルミニウムハンドブック第 6 版, 日本アルミニウム協会標準化総合委員会, 日本アルミニウム協会 (2001) .
- [59] 田端康三, 村川享男, アルミニウム合金表面の不均質性とその処理技術, *金属表面技術*, **24** (1973) 525–535.
- [60] J. Cote, E.E. Howlett, M.J. Wheeler, H.J. Lamb, during Sulfuric Acid Anodizing Part 1: Al–Mn, Al–Fe, Al–Mg₂Si, Al–Cr Alloys, *Plating*, **56** (1969) 386–394.
- [61] J. Cote, E.E. Howlett, H.J. Lamb, during Sulfuric Acid Anodizing Part 2: Al–Cu, Al–Mg, Al–Si, Al–Ti, Al–Fe–Si, Al–Zn–Mg Alloys, *Plating*, **57** (1970) 484–496.

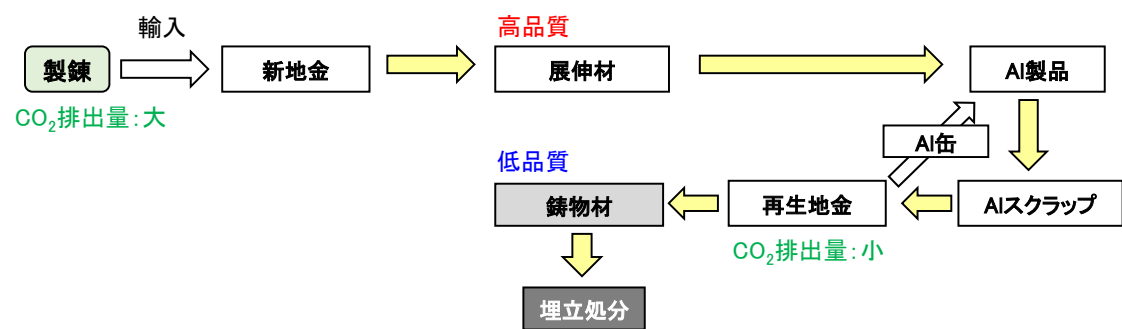


Fig. 1-1 Schematic diagram of currently recycling process for aluminum.

Table 1-1 Summary of previous research on electrorefining.

電解液	アノード合金組成 [mass%]	精製Al純度 [mass%]	電解液温度 [K]	電力原単位 [10 ³ kWh t ⁻¹]
48.1-39.4-5.0-7.5 mol% BaCl ₂ -NaCl-AlF ₃ -NaF	1.0Fe-0.2Si-0.3Mg-39.6Cu-58.9Al	99.96	1023	—
44.4-55.6 mol% LiCl-NaCl with 3.9M AlCl ₃	4.7Si-4.1Cu-0.9Mg-0.6Zn0.3Fe-89.0Al	99.86	973	—
66.7-33.3 mol% AlCl ₃ -BmImCl	Al-Cu scrap alloy	—	353~413	4.6~6.3
66.7-33.3 mol% AlCl ₃ -BmImCl	23.0SiC-5.78Si-2.31Cu-1.05Fe-0.77Zn- 0.38Mg-0.10Ni-66.22Al	98.15	376 ± 2	3.2~6.7
62.3-37.7 mol% AlCl ₃ -EmImCl	25.07Si-0.345Mg-0.130Ti-0.08Fe-0.03Zn- 0.02Cu-0.008Mn-0.007Ni-0.002Cr-74.25Al	—	363 ± 3	4.70~5.05

BmImCl: 1-buthyl-3-methylimidazolium; BmImCl: 1-ethyl-3-methylimidazolium.

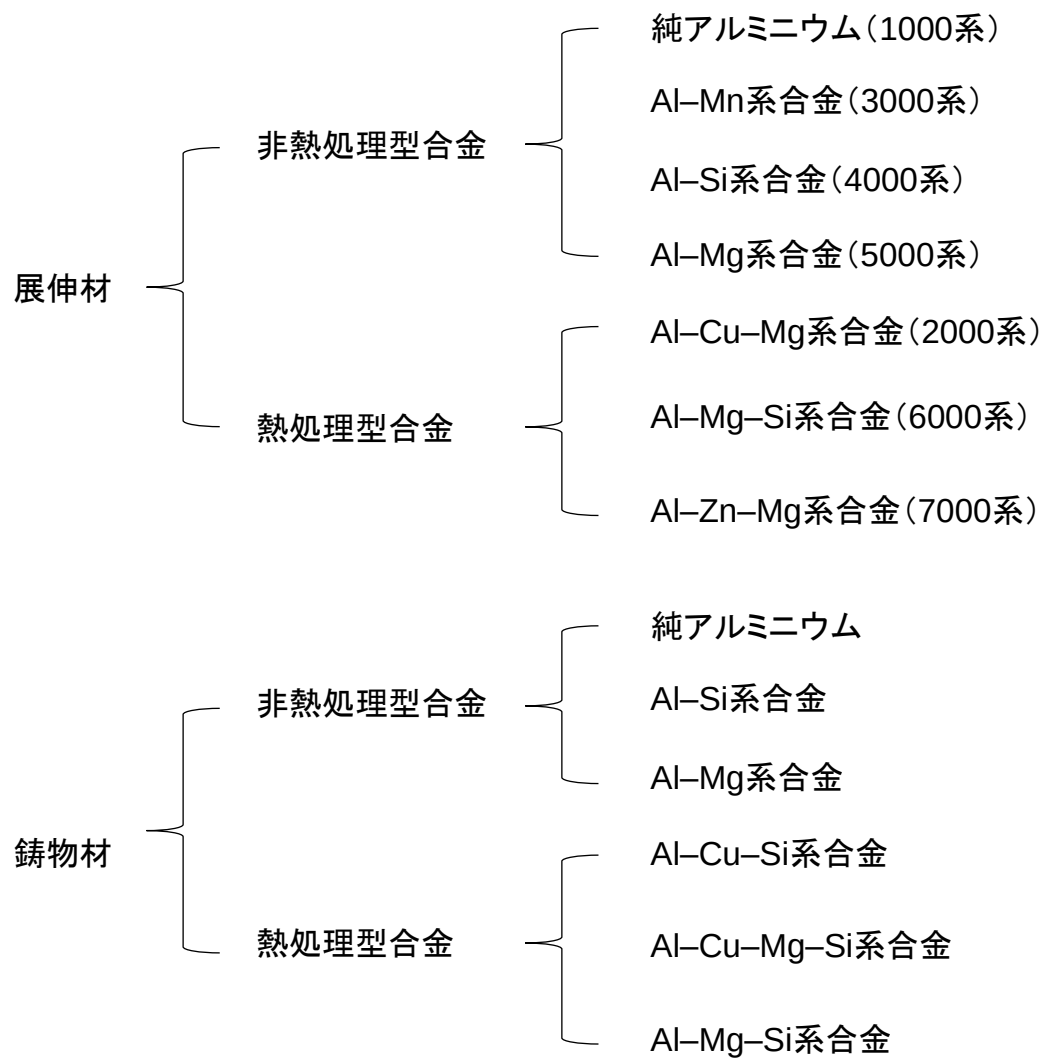


Fig. 1-2 Classification of aluminum alloy.

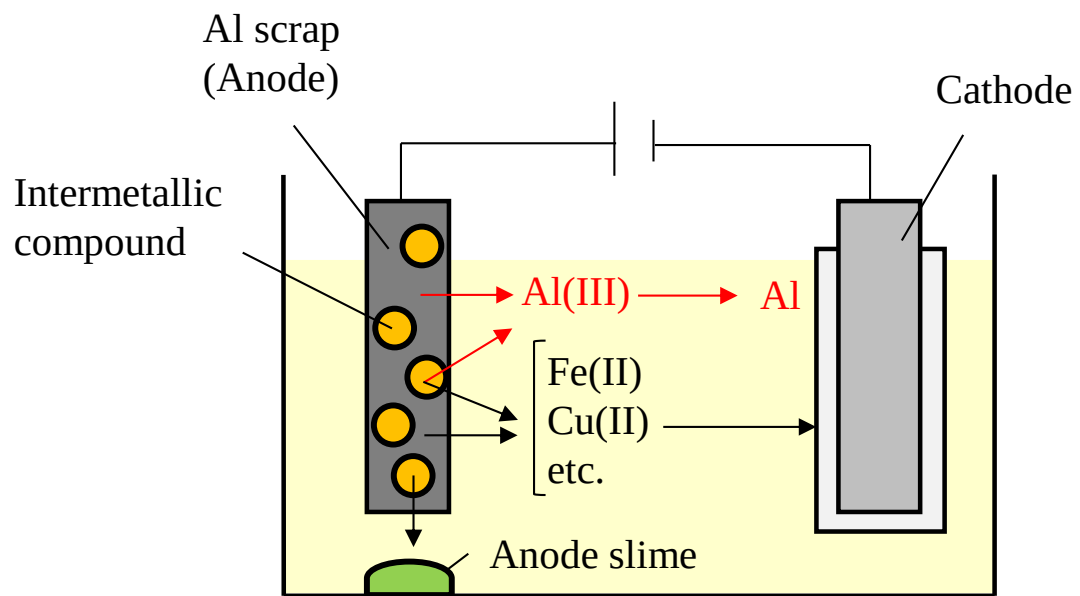


Fig. 1-3 Schematic diagram of electrorefining by using aluminum scrap anode in ionic liquid electrolyte.

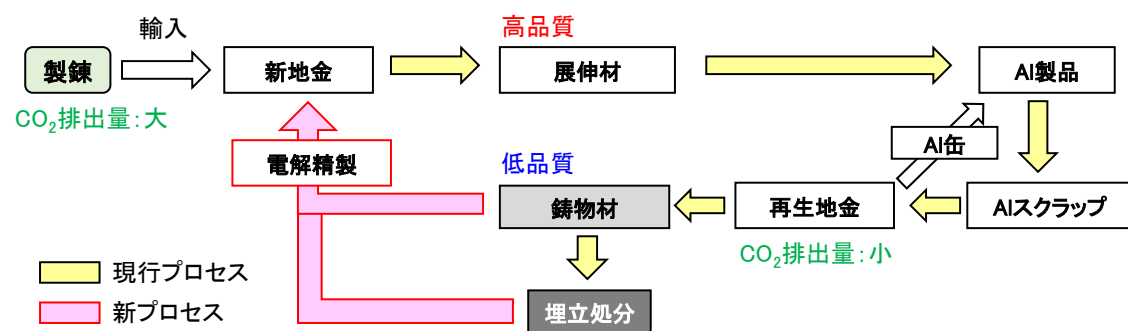


Fig. 1-4 Schematic diagram of current and new recycling process for aluminum.

第2章 固体アノードを用いた電解精製におけるアノード溶解挙動

2-1. 緒言

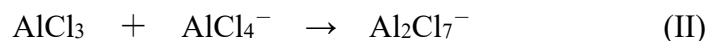
前章の1-2節で述べたように、アルミニウムの電解精製には非水溶媒が必須であり、電解液としては、アルミニウムの融点以上で、液体のアノードが用いられる高温溶融塩と、アルミニウムの融点より低い温度で固体のアノードが用いられる有機溶媒、低温溶融塩、イオン液体が電解液の候補となる[1-7]。これら数ある候補の中で、最も低温で使用でき、省エネルギーな電解精製が行える可能性に期待できるイオン液体[8-10]を本研究の電解精製の電解液として選定した。

イオン液体は、アニオンとカチオンの組み合わせからなる物質であり、組み合わせ次第で多数のイオン液体が考えられるため、デザイナー液体と呼ばれている[11]。代表的なカチオンとして Fig.2-1 に示すような、ジアルキルイミダゾリウムやアルキルピリジニウムといった芳香族系アミン由来のもの、テトラアルキルアンモニウムや環状のピリジニウムといった脂肪族系アミン由来のものがある。またアニオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- といったハロゲン化物や BF_4^- 、 CF_3SO_3^- といった含フッ素系アニオン、そして AlCl_4^- といったクロロアルミネート系アニオンがある。これらを組み合わせたイオン液体の中で、1-ethyl-3-methylimidazolium (EmIm) カチオンをもつイオン液体が室温で高い導電率を示す[12]。EmIm系のイオン液体の中で EmImCl と塩化アルミニウム (AlCl_3) との混合による EmImCl- AlCl_3 イオン液体は導電率が高く、また電位窓も約 4 V と広い。EmImCl 自体は融点が 80 °C と常温では固体だが、 AlCl_3 と混合することで融点が低下し、 AlCl_3 の混合比が 1:2 から 2:1 の範囲において融点が 20 °C 以下である特徴がある[13,14]。EmImCl- AlCl_3 イオン液体は混合比によって存在するイオン種が変化する。これは EmImCl と AlCl_3 を混合すると EmImCl が分解し、

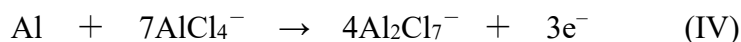


AlCl_3 の濃度が 50% になるまでは上記の(I)式の反応が進行し、液中にあるイオン種は EmIm^+ 、 Cl^- 、 AlCl_4^- となる。そのためにルイス塩基性である。 AlCl_3 の濃度がちょうど 50% では液中のイオン種は EmIm^+ と AlCl_4^- となる。このときは中性

である。AlCl₃ の濃度が 50%を超えると AlCl₄⁻が過剰になるので(II)式に示す通り、AlCl₃ と AlCl₄⁻より



の反応が進行するので、液中のイオン種は EmIm⁺、AlCl₄⁻、Al₂Cl₇⁻となる。このときはルイス酸である。(III)式に示す通り、アルミニウムの電析は Al₂Cl₇⁻の還元によってのみ進行することが知られているため、AlCl₃ のモル比が 50mol%を超えるルイス酸性の電解液が Al 電析に多く用いられる[6]。このときアノードに純アルミニウムを用いれば、(III)式の逆反応である IV 式の反応が進行する。



電解精製を目的とする本研究でもアルミニウムの溶解・析出反応が起こる電解液組成にする必要があるため、ルイス酸性液の EmImCl-AlCl₃ イオン液体電解液を用いることとした。

本章では、アルミニウム合金のアノード溶解挙動の調査に向けた基礎調査として、純アルミニウムと各種合金添加元素に用いられる材料(鉄、シリコン、銅、マンガン、亜鉛)をアノードとした際の EmImCl-AlCl₃ 中イオン液体電解液中での溶解挙動を調査した。また、先行研究として我々のグループで行われた工業用の鋳物合金 ADC12 をアノードとした際の AlCl₃-NaCl-KCl 熔融塩電解液中でのアノード溶解挙動の調査結果[15]を用いて AlCl₃ 系電解液中でのシリコンのアノード溶解およびカソード上での電析挙動を考察した。

2-2. 実験方法

実験装置の概略図を Fig. 2-2 に示す。供試材には、99.999%Al (0.5 mm thickness、Nilaco)、99.99%Fe (0.3 mm thickness、Nilaco)、n 型 (<0.02 Ωcm) および p 型 (<0.02 Ωcm) Si (φ100×0.5 mm、Nilaco)、99.96%Cu (0.4 mm thickness、Nilaco)、99.5%Mn

($\phi 6.35 \times 50$ mm、GoodFellow)、99.2%Zn (0.4 mm thickness、Nilaco) を作用極、Al 線 ($\phi 1.5$ mm、日本軽金属) を参照極、Pt 板 (0.2 mm thickness、Nilaco) 対極に用いた。電解液は 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EmImCl : 96%、東京化成) と AlCl_3 (99.99%、キシダ化学) とをモル比 1 : 1.5、1 : 1.75、1 : 2 で混合し、作製後のイオン液体中に Al 線を投入した後、323 K で 48 時間以上保持することで、イオン液体中の水分、不純物を除去した。イオン液体の調製と、全ての電気化学測定は、Ar 置換されたグローブボックス内で行った。作用極と参照極とを耐水研磨紙を用いて #220 から #800 番まで研磨、対極を #220 から #400 番まで研磨し、アセトン中で 10 min 超音波洗浄した後、作用極は PTFE テープ (ASF-110FR、中興化成工業) で 10×20 mm、対極は 10×10 mm の浸漬面積にマスキングした。作用極と対極との電極間距離は 20 mm とし、電解液温度はホットスターラーで 323 K に保持し、それぞれの電極をポテンショスタット (HZ-Pro, 北斗電工) に接続し、アノード分極測定を行った。アノード分極測定は、イオン液体中に 20 min 浸漬後、走査速度 1 mV s^{-1} で浸漬電位から 2000 mV まで、またはアノード電流密度 5 mA cm^{-2} まで行った。なお、次章以降でも Fig. 2-2 に示した装置を用いて実験を行った。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 純 Al のアノード分極挙動におよぼす電解液組成の影響

各種液組成の EmImCl- AlCl_3 イオン液体中における純 Al のアノード分極曲線を Fig. 2-3 に示す。いずれの電解液組成においても、浸漬電位から電流密度が直線的に増加し、極大値を示した後、電流密度が低下し、定常値を示した。また、電解液中の AlCl_3 のモル比が減少するにつれて、電流密度が極大値を示す電位は貴にシフトし、電流密度が増加した。この挙動は EmImCl- AlCl_3 イオン液体系における純 Al アノードの典型的なアノード分極挙動と一致しており、電流密度の極大値から極小値への変化は、アノード近傍での Al_2Cl_7^- の局所的な濃度の増加に伴い、局所的に融点が上昇し、溶解抵抗となる電解液由来の凝固層が形成するためであり、極小値を示した後の定常電流密度は、この凝固層を介した Al のア

ノード溶解に起因した電流密度であることが知られている[13]。そのため、 AlCl_3 のモル比が減少することで、イオン液体中の Al_2Cl_7^- の活量が減少し、アノード近傍での Al_2Cl_7^- の局所的な濃度変化が抑制され、電流密度が極大値を示す電位が貴にシフトし、電流密度が増加したと考えられる。Al 合金のアノード溶解挙動を調査する際は、この純 Al のアノード溶解挙動と比較することで各合金のアノード溶解挙動を解明できると考えられる。

2-3-2. 合金元素 (Fe、Si、Cu、Mn、Zn) のアノード分極挙動

モル比 1:2 の EmImCl-AlCl_3 イオン液体中における各種材料 (Al、Fe、Si、Cu、Mn、Zn) のアノード分極曲線を Fig. 2-4 に示す。Si 以外の材料は、いずれも浸漬電位から電流密度が直線的に増加し、溶解開始電位は Al、Mn、Zn、Fe、Cu の順であることがわかった。一方、Si は浸漬から電位を貴に走査してもアノード電流密度が観察されず、アノード溶解が生じないことがわかった。 EmImCl-AlCl_3 イオン液体中で得られた Mn、Zn、Fe、Si、Cu のアノード溶解電位に対して、水溶液中での標準電極電位[16]、NaCl 中での自然電位[17]、LiCl-KCl 熔融塩中でのアノード溶解電位[18]との比較結果を Table 2-1 に示す。水溶液系と非水溶液系とで電位の序列は変化しなかったがその値は電解液ごとに異なった。また、水溶液系では Si の自然電位は Al より大きく貴な電位 (1.66 V vs. Al/Al(III)) を示すが、 EmImCl-AlCl_3 イオン液体中および LiCl-KCl 熔融塩中では Si のアノード溶解は生じなかった。このことは、アノード溶解が生じる際に金属イオンとイオン液体を構成するイオンとの相互作用、つまりは形成される錯イオンが各電解液中で異なることためであると考えられる[19]。

前章 1-2-3 節で述べたように、イオン液体中でアルミニウム合金を電析させる技術が数多く報告されており、 EmImCl-AlCl_3 イオン液体、1-Buthylpyridinium chloride (BuPyCl)- AlCl_3 イオン液体を用いて Al-Mn[20-22]、Al-Zn[23,24]、Al-Fe[25]、Al-Cu[26]合金を電析させる技術も報告されている。これらは各種金属塩化物を添加したイオン液体が用いられており、その各電解液中でのボルタモグラムから各 Al 合金の酸化還元挙動が考察されている。Al よりも貴な各元素との合金化により、Al 合金のアノード溶解電位は純 Al よりも貴な電位を示すことが

報告されているが、その電位は純金属のアノード溶解挙動と異なる特異な挙動を示す場合もある。EmImCl-AlCl₃ イオン液体中でのアノード分極曲線 (Fig. 2-4) から Al と Mn の電位差は 0.11 V であるのに対し、電析 Al-Mn 合金のアノード溶解電位は 0.6 から 0.7 V 付近に電流密度のピークを示す[27]。電析 Al-Mn 合金は鑄造で製造され工業用の Al 合金とは異なり、過飽和固溶体を形成することや結晶性が変化する。このような特異性がアノード溶解挙動に影響を与えていると考えられる[20-22,27]。このようカソード上の電析物に対する考察は数多く報告されているものの、Al 以外の実用金属材料や工業用の Al 合金をアノードに用いた際のアノード溶解挙動を詳細に調査した例はほとんど見られない。特に工業用の Al 合金は各種添加元素の固溶体や金属間化合物を含む複雑な金属組織が形成されているため、それら金属組織に対するアノード溶解挙動を詳細に調査する必要がある。アノード分極曲線 (Fig. 2-4) より、電解液中にアノード溶解しない Si を電解精製で除去できる可能性、電解精製時のアノード電位を、除去したい金属元素より卑な電位に制御することで高純度の Al をカソード上で回収できる可能性が示唆されたが、アノードに用いる Al 合金中の金属組織が純金属のアノード溶解挙動と比較してどのような挙動を示すかは未解明であり、高純度の精製 Al をカソードに電析させるためには、個々の金属組織に対するアノード溶解挙動とカソード上での電析挙動の解明が必要である。次章以降で各種 Al 合金の電解精製挙動の調査の基礎となる、EmImCl-AlCl₃ イオン液体中での各種合金添加元素のアノード溶解挙動を説明する。

2-3-3. ADC12 アノードを用いた電解精製

先行研究として、鑄物合金の AC4C (Al-10.6mass%Si-2.8mass%Cu-1.3mass%Fe-0.9mass%Zn)、ADC12 (Al-7.4mass%Si-0.6mass%Mn-0.5mass%Fe) をアノードとし、AlCl₃-NaCl-KCl 熔融塩電解液中で電解精製を行った。純 Si および純 Al をアノードとした熔融塩中でのアノード分極曲線を Fig. 2-5 に示す。純 Al は 0 V vs. Al/Al(III) から直線的にアノード電流密度が増加するのに対し、純 Si はアノード電流密度が観察されなかった。このことから、AlCl₃-NaCl-KCl 熔融塩中で Si がアノード溶解しないことが示唆された。

各種 Al-Si 合金をアノードとして、電解精製した後のアノード断面の SEM 像と EDS 面分析結果を Fig. 2-6 に示す。鋳物合金はアノード表層に網目状の組織が観察され、EDS で Si が強く検出された。この網目状の組織は母材中の Si と同様の分布状態であったことから、電解精製時には母材中の Al のみが優先的に溶解し、アノード溶解しなかった Si がアノード表層に残存したものと考えられる。電解精製後のアノードとカソード上の電析物の Al と Si の濃度を XRF で分析した結果を Table 2-2 に示す。AC4C アノードを用いた際はアノード表面の Si 濃度が 31.7mass%である一方で、電析物中では 99.9mass%の Al と 0.05mass%の Si が検出された。ADC12 アノードを用いた際はアノード表面の Si 濃度が 60.7mass%である一方で、電析物中では 99.4mass%の Al と 0.23mass%の Si が検出された。アノード表面の Si 濃度の増加は、断面 SEM-EDS 分析結果 (Fig. 2-6) と一致する。Si のアノード溶解が生じなかったことから、電析物中で検出された Si は電解液中に溶解した Si からの電析ではなく、母材の Al の溶解に伴ってアノード表層から脱離した Si が、電解液の対流によってカソード近傍に輸送され、電析物中に物理的に巻き込まれたものと考えられる。鋳物合金のリサイクルを困難にしてきた要因の一つである Si[28,29]は、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔融塩を用いた電解精製法により、除去できることが明らかとなった[15]。物理的な脱離に対しては、電極間に脱離した Si をトラップするフィルターを設置するなど、電解槽の設計を工夫することで改善できると考えられる。アルミニウムの融点以上の高温の $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-AlF}_3\text{-NaF}$ 熔融塩を用いた電解精製法では Si がアノード溶解し、カソード上で Al と共析することが知られている[30]。低温の $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔融塩を用いることで Si が電解液中にアノード溶解せず、高純度の精製 Al がカソード上で回収できることを見出した。

$\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔融塩電解液中で Al の溶解、析出反応は 2.1 節の式 III、IV と同様であるため[6,14]、Si は低温の AlCl_3 系の電解液中で溶解しにくいと考えられる。上述の通り、 EmImCl-AlCl_3 イオン液体は室温付近のより低温で電解精製が可能であることから、省エネルギーな電解精製が行えることが期待できる。

Al-Si 系の二元系状態図から、Si はアルミニウム中にほとんど固溶せず、過剰な Si を含む鋳物合金中では、Si は単体で存在する[31]。そのため、Al 合金中の Si の電解精製挙動は純 Si のアノード溶解挙動と容易に比較、考察が可能であっ

た。しかしながら、他の合金添加元素は Al 合金中で、固溶体または金属間化合物を含む複雑な金属組織を形成するため、純金属とは異なる電解精製挙動を示すことが考えられる。そのため、各合金添加元素に対して、金属組織を制御した二元系または三元系の Al 合金を作製し、アノード溶解挙動およびカソード上での電析挙動を調査することで、個々の固溶体または金属間化合物に対する電解精製挙動を解明できると考えられる。

2-4. 結論

Al 合金のアノード溶解挙動の調査に向けた基礎調査として、純 Al と各種合金添加元素に用いられる材料 (Fe、Si、Cu、Mn、Zn) をアノードとした際の EmImCl-AlCl₃ イオン液体電解液中でのアノード溶解挙動の調査、鋳物合金 ADC12 をアノードとした際の AlCl₃-NaCl-KCl 熔融塩電解液中でのアノード溶解挙動の調査結果を用いた考察により、以下のことがわかった。

- ・ 純 Al のアノード分極曲線は典型的な EmImCl-AlCl₃ イオン液体電解液中でのアノード溶解挙動と一致した。Al 合金のアノード溶解挙動と比較することで各合金のアノード溶解挙動を解明できると考えられる。
- ・ EmImCl-AlCl₃ イオン液体中における各種材料 (Al、Fe、Si、Cu、Mn、Zn) のアノード分極曲線において、Si はアノード溶解が生じなかったが、その他の材料は溶解開始電位が Al、Mn、Zn、Fe、Cu の順で、浸漬電位から直線的に電流密度が増加した。各種固溶体や金属間化合物のアノード溶解挙動と比較することで各種 Al 合金のアノード溶解挙動を詳細に解明できると考えられる。
- ・ 純 Si および鋳物合金 ADC12 中の Si は AlCl₃-NaCl-KCl 熔融塩電解液中でアノード溶解が生じなかった。Si は低温の AlCl₃ 系の電解液中でアノード溶解しにくいと考えられる。

参考文献

- [1] 平藤哲司, 三宅正男, 有機溶媒からのめっき, *表面技術*, **71** (2020) 734–739.
- [2] 塩見卓, 三宅正男, 平藤哲司, 常温付近でのアルミニウム電析技術, *軽金属*, **63** (2013) 234–242.
- [3] 石川達雄, 上田幹人, アルミニウムスクラップの再生を目指した熔融塩電解, *表面技術*, **49** (1998) 347–351.
- [4] T. Ishikawa, S. Konda, T. Narita, A Design Principle of Bipolar Electrodes for Electrowinning Cell from Chloride Melts, *ECS Proceedings*, **7** (1987) 734.
- [5] M. Ueda, K. Imasawa, S. Konda, T. Sasaki, T. Ishikawa, T. Ohtsuka, Improvement of Chlorine Electrode in Al-Cl₂ Cell in NaCl-KCl Melt by Rotation, *Electrochemistry*, **67** (1999) 695–699.
- [6] 上田幹人, 津田哲哉, 熔融塩 / イオン液体からのアルミニウム電析, *表面技術*, **71** (2020) 729–733.
- [7] T. Tsuda, G.R. Stafford, C.L. Hussey, Review—Electrochemical Surface Finishing and Energy Storage Technology with Room-Temperature Haloaluminate Ionic Liquids and Mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) H5007–H5017.
- [8] Y. Wang, R.G. Reddy, R. Wang, Dendrite-free Al recycling via electrodeposition using ionic liquid electrolytes: The effects of deposition temperature and cathode surface roughness, *J. Clean. Prod.*, **287** (2021) 125043.
- [9] V. Kamavaram, D. Mantha, R.G. Reddy, Recycling of aluminum metal matrix composite using ionic liquids, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 3286–3295.
- [10] D. Pradhan, R.G. Reddy, Mechanistic study of Al electrodeposition from EMIC–AlCl₃ and BMIC–AlCl₃ electrolytes at low temperature, *Mater. Chem. Phys.*, **143** (2014) 564–569.
- [11] 西川恵子, General Remarks on Ionic Liquids, Which Are Applicable under Vacuum, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **56** (2013) 43–46.
- [12] A.A. Fannin, D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams, Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride–aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical

- conductivities, and viscosities, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 2614–2621.
- [13] R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund, Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids, *Electrochem. Commun.*, **115** (2020) 106720.
- [14] 上田幹人, 宇井幸一, 低温溶融塩・室温イオン液体を用いる Al および Al 合金電析, 表面技術, **60** (2009) 491–491.
- [15] S. Oya, J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Dissolution Characteristics of Al-Si Alloys in AlCl₃-NaCl-KCl Molten Salt at 423 K, *Electrochemistry*, **90** (2022) 127001–127001.
- [16] 渡辺正, 益田秀樹, 金村聖志, 渡辺正義, 井上晴夫, 電気化学(基礎コース), 丸善出版 (2001).
- [17] 「アルミニウム材料の基礎と工業技術」編集委員会, 軽金属協会 (1985).
- [18] X. Lu, Z. Zhang, T. Hiraki, O. Takeda, H. Zhu, K. Matsubae, T. Nagasaka, A solid-state electrolysis process for upcycling aluminium scrap, *Nature*, **606** (2022) 511–515.
- [19] Y. Katayama, イオン液体における電極反応と界面化学, *Electrochemistry*, **80** (2012) 585–590..
- [20] A. Ispas, E. Wolff, A. Bund, An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on Electrodeposition of Aluminum and Aluminum-Manganese Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) H5263–H5270.
- [21] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 3428–3430.
- [22] S. Ruan, C.A. Schuh, Electrodeposited Al–Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures, *Acta Mater.*, **57** (2009) 3810–3822.
- [23] S.-J. Pan, W.-T. Tsai, J.-K. Chang, I.-W. Sun, Co-deposition of Al–Zn on AZ91D magnesium alloy in AlCl₃–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 2158–2162.
- [24] S.-J. Pan, W.-T. Tsai, J.-C. Kuo, I.-W. Sun, Material Characteristics and Corrosion

- Performance of Heat-Treated Al-Zn Coatings Electrodeposited on AZ91D Magnesium Alloy from an Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) D320–D325.
- [25] P. Giridhar, B. Weidenfeller, S.Z.E. Abedin, F. Endres, Electrodeposition of iron and iron–aluminium alloys in an ionic liquid and their magnetic properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 9317–9326.
- [26] B.J. Tierney, W.R. Pitner, J.A. Mitchell, C.L. Hussey, G.R. Stafford, Electrodeposition of Copper and Copper-Aluminum Alloys from a Room-Temperature Chloroaluminate Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3110.
- [27] T. Tsuda, Y. Ikeda, A. Imanishi, S. Kusumoto, S. Kuwabata, G.R. Stafford, C.L. Hussey, Electrodeposition of Al-W-Mn Ternary Alloys from the Lewis Acidic Aluminum Chloride–1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) D405.
- [28] G. Gaustad, E. Olivetti, R. Kirchain, Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies, *Resour. Conserv. Recycl.*, **58** (2012) 79–87.
- [29] K. Nakajima, O. Takeda, T. Miki, K. Matsubae, S. Nakamura, T. Nagasaka, Thermodynamic Analysis of Contamination by Alloying Elements in Aluminum Recycling, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 5594–5600.
- [30] 上田幹人, 近田昭一, 佐々木健, 石川達雄, AlF₃-Na 含有 BaCl₂-NaCl 熔融塩における Al の電解精製 *DENKI KAGAKU*, **66** (1998) 164–170.
- [31] 北岡山治, 藤倉潮三, 神尾彰彦, Al-Si 系合金, *軽金属*, **38** (1988) 426–446.

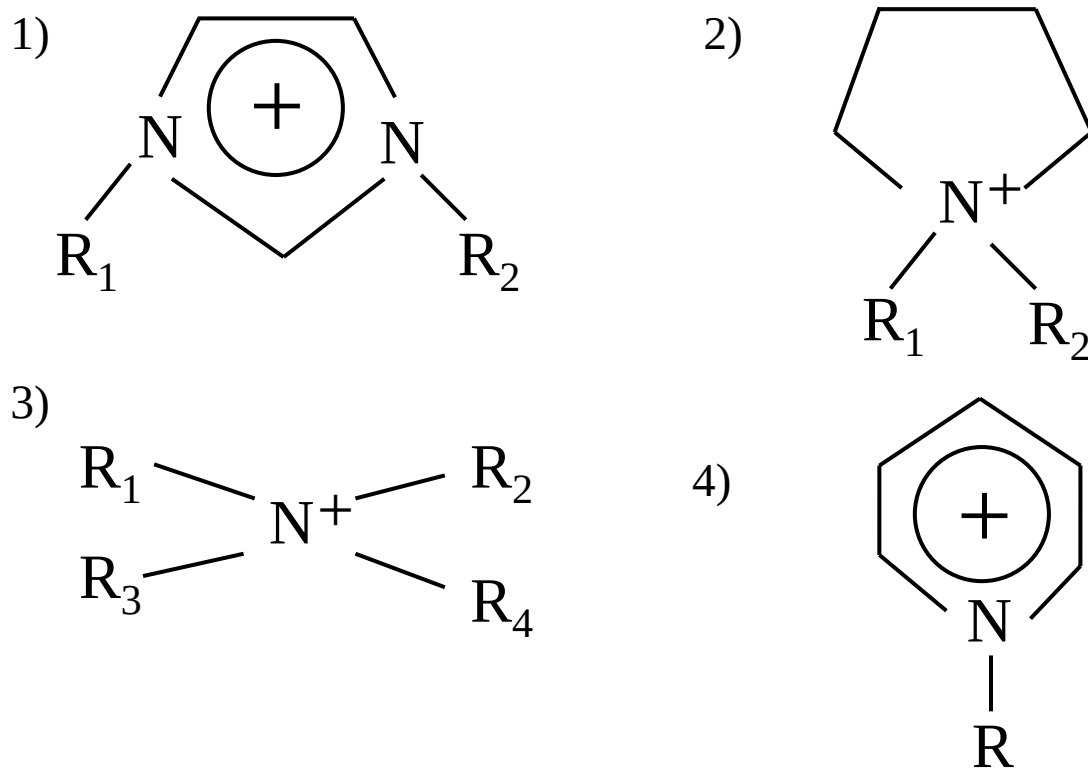


Fig. 2-1 The structure of cation in ionic liquid 1) 1,3-dialkyl imidazolium 2) N,N - dialkylpyrrolidinium 3) Tetra alkyl ammonium 4) N-alkyl pyridinium.

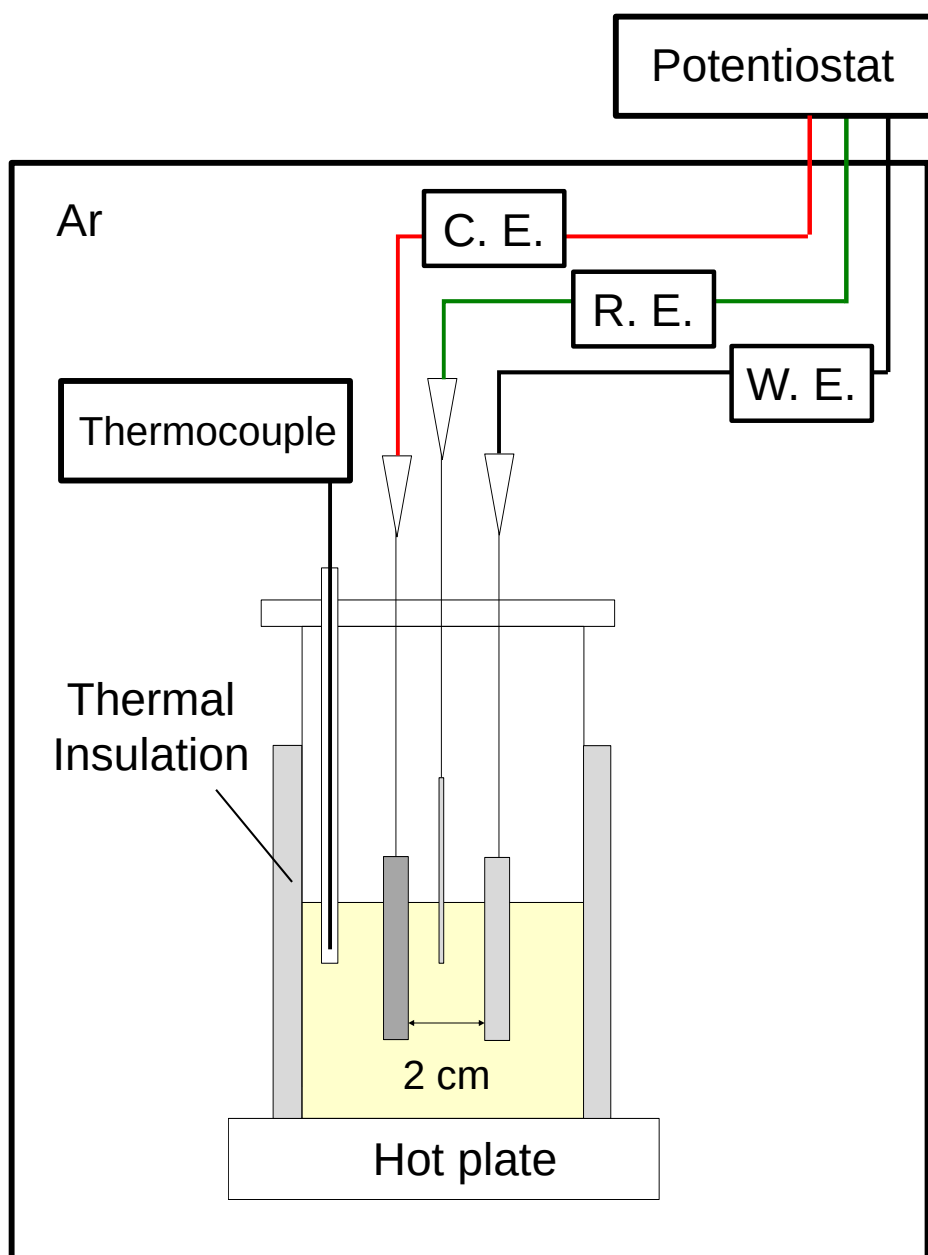


Fig. 2-2 Schematic diagram of electrochemical cell.

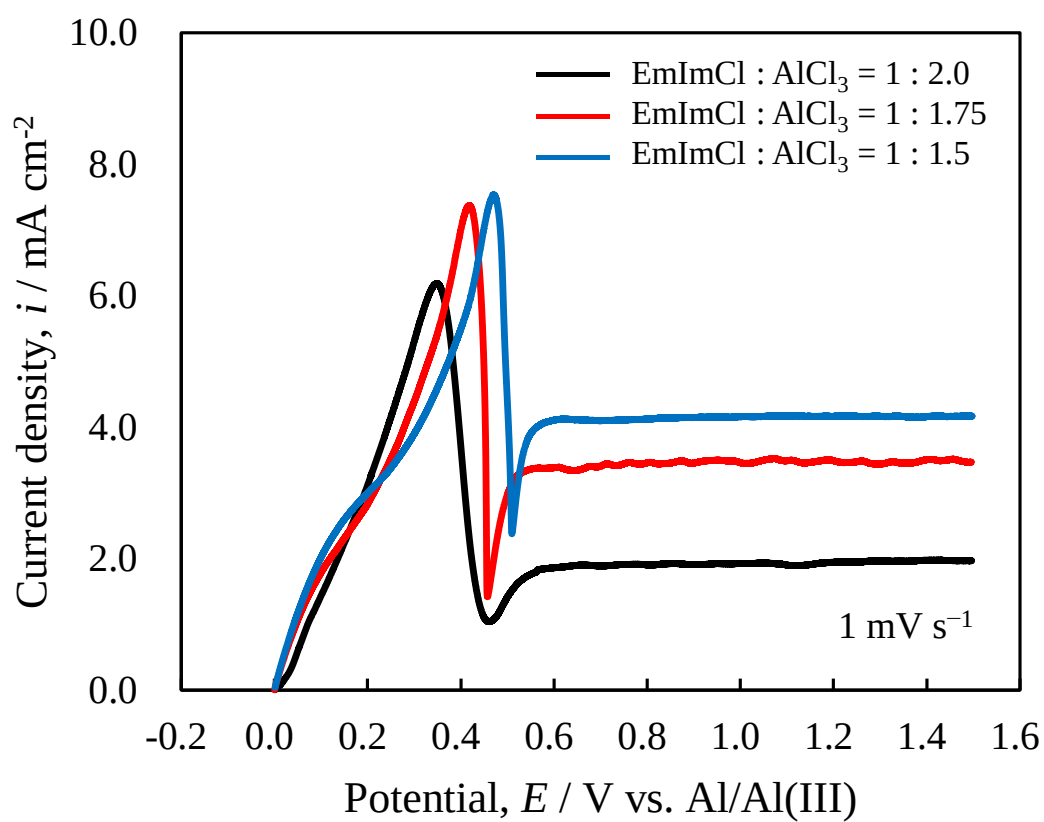


Fig. 2-3 Anodic polarization curves of the pure Al obtained in the EmIm–AlCl₃ ionic liquid with a molar ratio of 1 : 2, 1 : 1.75, and 1 : 1.5 at a scanning rate of 1 mV s⁻¹ and temperature of 323 K.

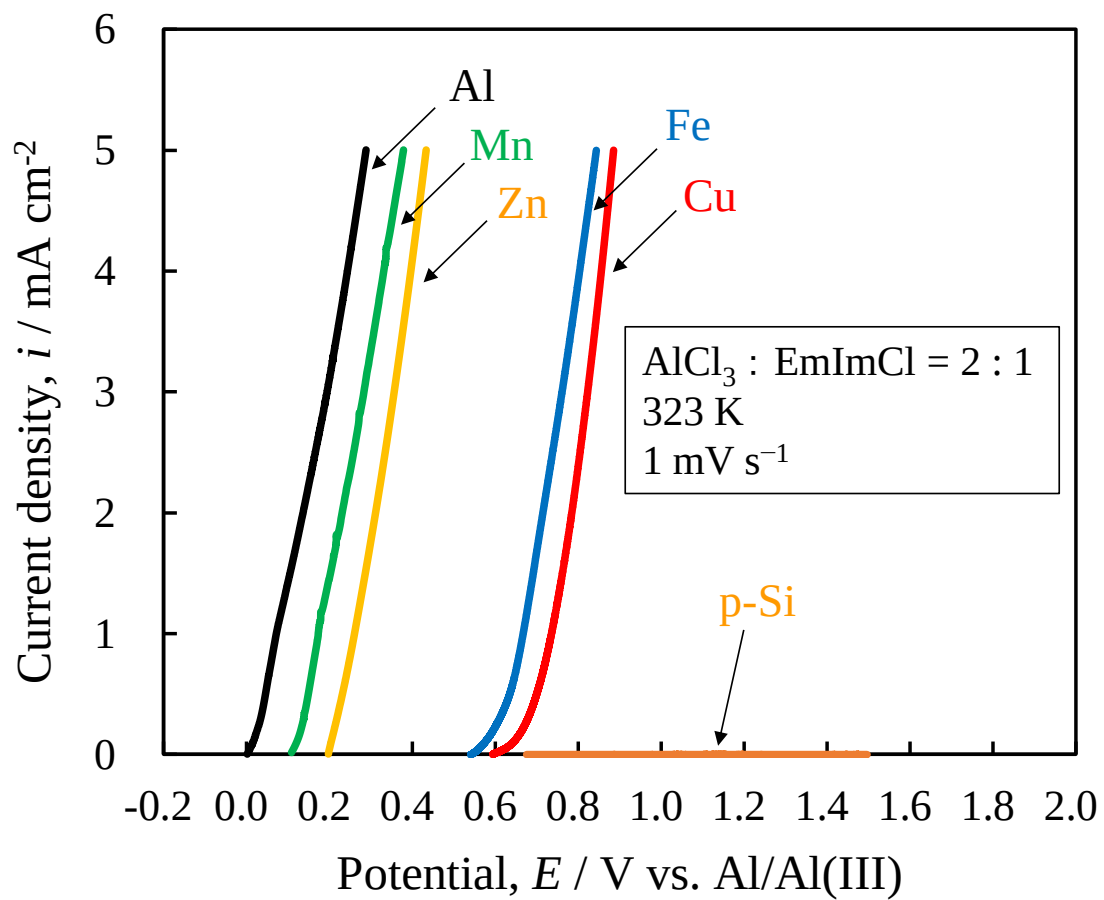


Fig. 2-4 Anodic polarization curves of the pure Al, Mn, Zn, Fe, Cu, Si obtained in the EmIm–AlCl₃ ionic liquid with a molar ratio of 1 : 2 at a scanning rate of 1 mV s⁻¹ and temperature of 323 K.

Table 2-1 Comparison of potential for standard hydrogen electrode potential in aqueous solution, open circuit potential in NaCl aqueous solution, anodic dissolution potential in EmImCl–AlCl₃ and LiCl–KCl electrolyte.

	Potential, E / V vs. Al/Al(III)				
	Mn	Zn	Fe	Si	Cu
E^0 in aqueous solution	0.50	0.92	1.24	-	2.02
Open circuit potential in NaCl aqueous solution	-	0.92	1.34	1.66	1.72
Anodic dissolution potential in EmImCl-AlCl ₃ electrolyte at 323 K	0.11	0.20	0.54	-	0.59
Anodic dissolution potential in LiCl-KCl electrolyte at 773 K	0.15	0.35	0.65	-	0.83

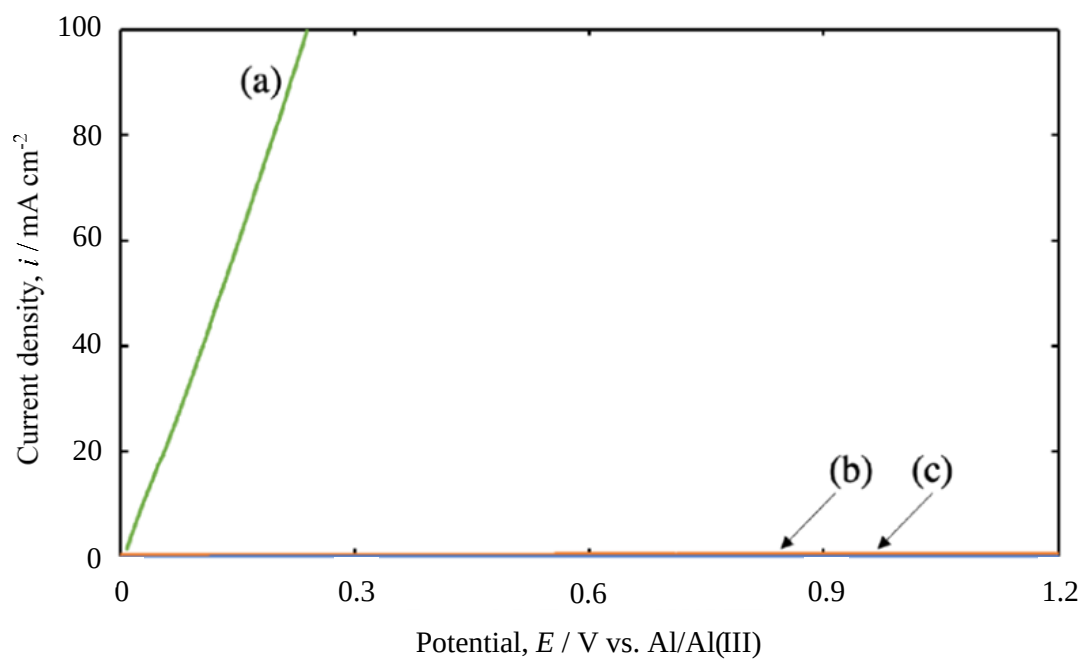


Fig. 2-5 Anodic polarization curves of (a) pure Al (b) n-type Si, and (c) p-type Si.

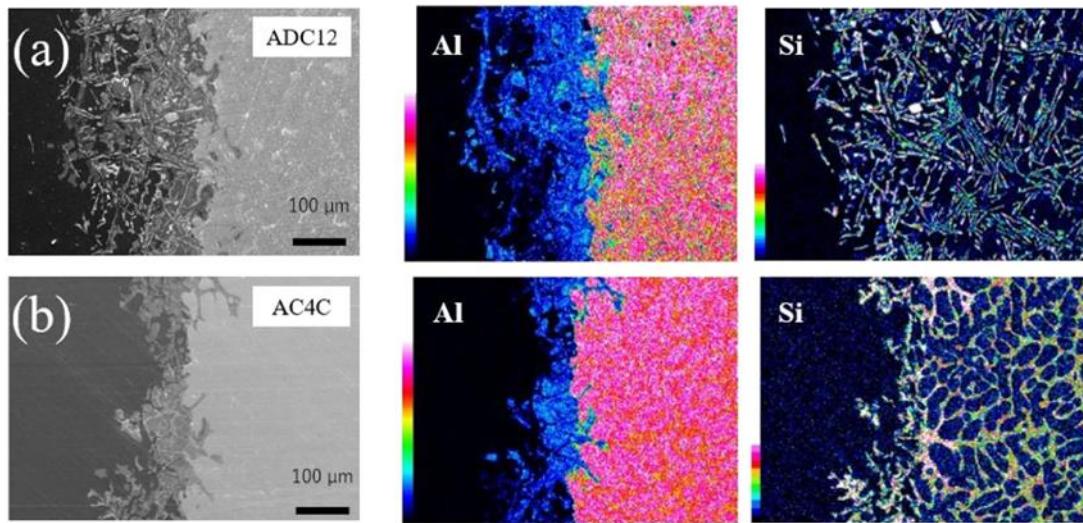


Fig. 2-6 Cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) images and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental profiles of Al and Si in the alloy anodes after electrorefining: a) ADC12 alloy, b) AC4C alloy

第3章 Al-Cu 合金の電解精製挙動

3-1. 緒言

Cu は Al の主要な添加元素の一つであり、Al 中で固溶体または Al_2Cu 、 Al_2CuMg 、 $(\text{Fe,Cu})_3\text{Al}$ などの金属間化合物を形成する[1–4]。Al-Cu 合金はジュラルミンと呼ばれる高強度材料として知られ、主に航空機の材料として使われる。この合金は粒界に析出した Al-Cu 系の金属間化合物を起点とした腐食が生じやすい[1,4]。そのため、精製された Al の耐食性の観点から、Al スクラップ中の Cu は可能な限り除去されることが望ましい。また、Cu はアルミニウムよりも貴な元素であるため、アノード電位の上昇により電解液中に銅が溶解すると、カソードで容易に Al と共析する[5]。電解精製により、Al スクラップ中の Cu を除去するためには、アノードの Al スクラップからの Cu の溶解、カソード上での Al と Cu の共析を避けなければならない。そこで、本研究では Cu の添加量、金属間化合物のサイズを制御した Al-Cu 二元系合金を用いて、Al-Cu 二元系合金の金属組織に対するアノード溶解挙動とカソード電析挙動を調査した。

3-2. 実験方法

供試材に Al-1.0、3.0、5.0mass%Cu (Al-1.0、3.0、5.0%Cu) 鋳物合金と冷延板とを用いた。Optical Emission Spectrometer (OES, ARL4460、Thermo Fisher SCIENTIFIC) で分析した鋳造後の各合金の組成を Table 3-1 に示す。鋳物合金は、99.9mass%地金と Al-40mass%Cu 母合金を用いて半連続鋳造 (DC : Direct-Chill casting) 法[6]で作製した。これら鋳物合金 (175×175×34 mm) の中心部から小片を切り出し、アノード用の鋳物合金試験片として使用した。同条件下で、DC 法で製造した鋳物合金の両面を面削し、厚さ 30 mm した後、電気炉で 773 または 823 K で、6 h 均質化処理した。その後、厚さ 3mm に熱間圧延し、さらに 623 K、1 h 中間焼鈍した後、厚さ 1mm に冷間圧延し、これらの冷間圧延板から小片を切り出しアノード用の冷延板試験片として使用した。電気化学測定は作用極に各種 Al-Cu 合金、参照極に Al 線、対極に Pt または Ti 板の 3 電極式で、モル比 1 : 2 の EmImCl-AlCl_3 電解液中で行った。電解液温度はホットスターラーで 323

K に保持し、それぞれの電極はポテンショスタットに接続し、アノード分極測定、定電位電解を行った。アノード分極測定は、走査速度 1 mV s^{-1} で浸漬電位から 1500 mV まで測定した。定電位電解は 0.3 、 0.8 、 $1.2 \text{ V vs. Al/Al(III)}$ の電位で、 30 、 100 C cm^{-2} の電気量密度で行った。定電位電解前後のアノード試験片は水洗、乾燥後、外観写真撮影、XRD (D2PHASER、Bruker) 測定、SEM (JSM-6610、日本電子)、FE-SEM (JSM-7200F、日本電子) 観察、EDS 分析を行った。定電位電解後のカソード上の電析物は、水洗、乾燥後、外観写真撮影、SEM 観察を行った。また、定電位電解前後の試料は冷間樹脂に包埋し、切断後、耐水研磨紙を用いて #220 から #2400 番まで研磨した後、 9 、 3 、 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドスプレー (DP-スプレー、Struers) を用いて、バフ研磨で鏡面に仕上げた。その断面は光学顕微鏡 (Eclipse LV150N、Nikon) と FE-SEM で観察し、EDS 分析した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. Al-Cu 合金中の金属間化合物 Al_2Cu のアノード溶解挙動

各 Al-Cu 合金の断面光学写真を Fig. 3-1 に示す。Al-1.0、3.0%Cu の冷延板は均一な組織が観察されたが、Al-1.0、3.0、5.0%Cu の鋳物合金、Al-5.0%Cu の冷延板では、数 μm ～数 $10 \mu\text{m}$ のサイズの黒色の粒子が観察された。鋳物合金では、Cu の添加量が増加するほど、断面光学写真の黒色の粒子が増加した。Al-5.0%Cu の鋳物合金と冷延板の表面 SEM 像および Al、Cu の EDS 面分析結果とを Fig. 3-2、XRD パターンを Fig. 3-3 に示す。SEM-EDS 分析結果 (Fig. 3-2) から、数 μm ～数 $10 \mu\text{m}$ のサイズの粒子が観察され、それら粒子からは Cu が検出された。Al-5.0%Cu の XRD 回折パターン (Fig. 3-3) からは、Al、金属間化合物 Al_2Cu と一致する回折ピークが観察された。以上のことから、断面組織写真で観察された黒色の粒子は EDS 分析で Cu が検出された粒子であると考えられる。さらに、それらの粒子は、Al-Cu 合金中の金属間化合物の Al_2Cu であると考えられる。鋳物合金の Al_2Cu は鋳造時に液相から晶出した金属間化合物、冷延板の Al_2Cu は晶出物が圧延によって細かく砕かれた金属間化合物と、均質化処理時に Al の母相から析出した金属間化合物とが考えられる。

各 Al-Cu 合金をアノードに用いて得られた分極曲線を Fig. 3-4 に示す。Al-1.0、

3.0%Cu の冷延板のアノード分極曲線では、初めに、電流密度が自然浸漬電位から 0.3 V vs. Al/Al(III) (V) まで直線的に増大した。電流密度は 0.3 V で極大値が示された後、急激に減少し 0.4 V で極小値が示された。次に、電流密度は 0.5 V まで再び増大した後、定常値が示された。一方、Al-1.0、3.0、5.0%Cu の鋳物合金、Al-5.0Cu の冷延板のアノード分極曲線では、上述の溶解挙動の他に、0.8 V 付近に電流密度のピークが観察された。Al-1.0、3.0%Cu の冷延板のアノード分極挙動は、前章 Fig. 2-3 で観察された EmImCl-AlCl₃ イオン液体における典型的な純 Al の溶解挙動と一致する。しかしながら、Al-1.0、3.0、5.0%Cu の鋳物合金、Al-5.0Cu の冷延板のアノード分極曲線では、上述の分極挙動に加えて、電流密度のピークが 0.8 V 付近に観察された。これら Al-Cu 合金中には金属間化合物 Al₂Cu が存在することから、アノード分極曲線の 0.8 V 付近の電流密度のピークは Al₂Cu のアノード溶解に由来すると考えられる。

次に、Al₂Cu のアノード溶解挙動を調査するため、Al-5.0%Cu の鋳物合金と冷延板とをアノードに用いて、0.3、0.8、1.2 V、30 C cm⁻² で定電位電解を行った。これらの電位は、アノード分極曲線 (Fig. 3-4) で、電流密度の極大値が示された 0.3 V、Al₂Cu 由来と考えられる電流密度のピークが示された 0.8 V、定常的な電流密度が示された 1.2 V の 3 点から選定した。定電位電解後の試料の外観写真を Fig. 3-5 a)-c) に示す。0.3 V では冷延板、鋳物合金共に電解後の試料表面が暗い色に変化し、0.8 V では、冷延板の表面の一部が暗い色に変化した。鋳物合金の表面は、電解直後は暗い色だったが、水洗によって黒色の生成物は洗い流され、その表面には凹凸が観察された。1.2 V では冷延板、鋳物合金共に電解前よりも光沢のある表面が観察された。

定電位電解前後の XRD パターンを Fig. 3-6 a)-b) に示す。定電位電解前後の冷延板の XRD 回折パターンでは、電解前後で回折パターンの変化はほとんどなかったが、鋳物合金の XRD 回折パターンでは、0.3 V の Al₂Cu の (110)、(220) 面のピーク強度が電解前より大きく増加し、0.8 V においても電解前よりわずかにピーク強度が増加した。1.2 V では、(100) 面のピーク強度が電解前と同等を示し、(220) 面のピークは消失した。

定電位電解後の表面 SEM 像を Fig. 3-7 a)-b) に示す。冷延板の 0.3 V の条件では、表面に数 μm の Al₂Cu が広い範囲で観察され、0.8 V では Al₂Cu が島状に偏

在していた。0.8 V における表面は、 Al_2Cu が溶解し、凹凸が形成された。一方、1.2 V では、0.8 V の時よりも凹凸の少ない表面が観察された。鋳物合金の 0.3 V では表面に粗大な網目状の Al_2Cu が観察された。0.8 V でも網目状の Al_2Cu が観察されたが、 Al_2Cu の一部は溶解していた。1.2 V では、0.8 V の時よりも凹凸の少ない表面が観察された。

定電位電解後の試料断面の FE-SEM 観察結果と Cu の EDS プロファイルとを Fig. 3-8 に示す。冷延板において、断面からも 0.3 V では表面に数 μm の Al_2Cu が多く観察された。一方、0.8 V では緻密な Cu の濃化層が Al_2Cu 粒子の上に観察された。この Cu の濃化層は Fig. 3-5 の黒色部に相当する。1.2 V では、このような皮膜は形成されていなかった。鋳物合金の 0.3 V では、断面からも粗大な Al_2Cu が表層で観察された。鋳物合金の 0.8, 1.2 V でも粗大な Al_2Cu が表面で観察されたが、これら粗大な Al_2Cu が表面で溶解していることも観察された。冷延板の 0.8 V で観察された Al_2Cu 粒子の上に形成された緻密な Cu の濃化層は鋳物合金では観察されなかった。0.8 V で定電位電解後の冷延板断面の拡大 FE-SEM 観察結果と Cu の EDS プロファイルを Fig. 3-9 に示す。複数の視野 (Fig. 3-9 a-c)) を EDS で面分析したところ、いずれの箇所からも表層で Cu の濃化層が観察されたことから、広い範囲で表層に緻密な Cu の濃化層が連続的に形成されていることがわかった。この濃化層断面の EDS 線分析結果を Fig. 3-10 に示す。母相中では大部分が Al であったが、金属間化合物中では Al と Cu がおよそ $\text{Al}:\text{Cu}=2:1$ (atomic ratio) で検出された。濃化層中では Cu の方が Al より多く検出された。

定電位電解後の表面の SEM 観察結果 (Fig. 3-7) より、0.3 V では Al_2Cu は溶解せず、表層に残った。このことから、0.3 V では Al_2Cu は溶解せず、母相の Al が優先的に溶解したと考えられる。また、深さのあるエッチング痕が多く観察されたことから、 Al_2Cu の周囲の母相の Al が溶解し、溶液中へ Al_2Cu が脱離したと考えられる。しかしながら、電解後の電解液を目視で観察したところ、脱離した Al_2Cu がアノード底部に沈殿しているようすは観察されなかった。定電位電解中のアノード近傍では、前章 2-3-1 節で述べた、アノード近傍での Al_2Cl_7^- の局所的な濃度の増加に伴う電解液由来の凝固層がアノード表面に形成されるため、電解中は Al_2Cu の電解液中への脱離が阻害され、大部分の Al_2Cu がアノード表面に堆積し、電解後の水洗工程によって電解液由来の凝固層と共にアノード表

面に堆積した Al_2Cu が脱離したと考えられる。0.8 V より貴な電位では Al_2Cu の溶解が観察されたことから、アノード分極曲線から予測された挙動と一致する。ただし、1.2 V で定電位電解した試料の表面は 0.8 V で溶解させたときよりも凹凸の少ない表面であった。0.8 V は Al_2Cu の溶解開始電位であり、母相の Al よりも Al_2Cu の溶解速度が遅いと考えられる。冷延板の 0.8 V では、表層に露出した Al_2Cu は母相よりも溶解速度が遅いため、表層の Al_2Cu が溶解しきる前に、材料内部の Al_2Cu が表層に露出すると考えられる。その結果として、溶解しきらなかった微細な Al_2Cu が緻密に蓄積された濃化層が表面に形成されたと考えられる。さらに、EDS による線分析結果 (Fig. 3-9) より、濃化層中の Cu の濃度は金属間化合物中よりも高かった。このことから、0.8 V では、 Al_2Cu 中の Al が優先的に溶解されると考えられる。その結果、Cu の濃化層が形成されたと考えられる。

優先溶解が生じる際の Al_2Cu のアノード溶解反応は式 (1) で表すことができる[7]。



Al_2Cu 中の Al の優先溶解が進むほど、(1) 式の x の値が大きくなり、最終的に x の値は 2 に近づき、 Al_2Cu 中の Cu が濃化する。また、Al-5.0%Cu の鋳物材と純 Cu のアノード分極曲線を Fig. 3-11 に示す。 Al_2Cu に由来するアノード電流密度は 0.5 V 付近から増加し始め、0.7 V 付近でさらに電流密度が増加し、0.8 V でピークを示した。式 (1) および純 Cu の溶解開始電位が 0.6 V であることから、0.5 V のアノード電流密度は Al_2Cu 中の Al の優先溶解に起因したものであり、0.7 V から 0.8 V にかけて観察されたアノード電流密度は Al_2Cu 中の Al の優先溶解が進んだ後に濃化した Cu のアノード溶解に起因したものと考えられる。水溶液系において、電気化学的に卑な Al (-1.68 V vs. SHE) と貴な Cu (0.34 V vs. SHE) からなる金属間化合物である Al_2Cu は、純 Al と純 Cu の間の電位 (-0.49 V vs. SHE) を示すことが知られている[8]。EmImCl-AlCl₃ イオン液体電解液中においても、純 Al と純 Cu の溶解開始電位の間で Al_2Cu からの Al の優先溶解が生じているものと理解できる。ただし、 Al_2Cu から Al や Cu が EmImCl-AlCl₃ イオン液体中に

溶解する際に形成される錯イオンは水溶液系とは大きく異なるため、 Al_2Cu の溶解開始電位は水溶液系と異なる値になったと考えられる。

3-3-2. Al-Cu 合金アノードを用いた電解精製

より多くの電気量密度が印加された際の Al-5.0%Cu のアノード溶解挙動とカソード電析挙動（電解精製挙動）を調査した。Al-5.0%Cu の冷延板と鋳物合金とを 0.3、0.8、1.2 V、 100 C cm^{-2} で定電位電解した後のアノードと Ti カソードの外観写真を Fig. 3-12 に示す。冷延板、鋳物合金共に 0.3 V では電解後の試料表面が暗い色に変化した。0.8 V では、電解直後は全面が暗い色だったが、水洗によって黒色の生成物の一部が洗い流された。1.2 V では電解前よりも光沢のある表面が観察された。カソード上では、デンドライト状の粗い電析物が観察された。

定電位電解後のアノード表面の SEM 観察結果と Al、Cu の EDS 分析結果とを Fig. 3-13、14 に示す。冷延板（Fig. 3-12）の 0.3 V の条件では、数 μm ～数 $10 \mu\text{m}$ の Al_2Cu が広い範囲で偏在して観察され、0.8 V では微細な凹凸のある表面が観察され、Al と Cu が全面で検出された。1.2 V では、0.8 V の時よりも凹凸の少ない表面が形成され、 Al_2Cu は電解前と同様に分散していた。鋳物合金（Fig. 3-13）の 0.3 V では表面に粗大な Al_2Cu が観察された。0.8 V でも粗大な Al_2Cu が観察されたが、0.3 V よりも凹凸が少かった。1.2 V では、0.8 V の時よりも凹凸の少ない表面が観察され、 Al_2Cu は電解前と同様に分散していた。

定電位電解前後のアノード表面とカソード上の電析物の Cu 濃度を Fig. 3-15 a)-b) に示す。Cu 濃度は EDS で検出された Al と Cu の合計を 100mass% として算出した。アノード表面は EDS で 3 箇所を面分析し、その平均を Cu 濃度とした。0.3、1.2 V では任意の箇所、0.8 V では Fig. 3-12 で観察された黒色部を分析した。また、カソードに析出された電析物は EDS で任意の 5 箇所を点分析し、その平均を Cu 濃度とした。冷延板の 0.3 V の条件では、電解前よりもアノード表面の Cu 濃度が増加したが、電析物からは Cu は検出されなかった。0.8 V では 0.3 V よりもアノード表面の Cu 濃度が増加し、電析物からは 1.9% の Cu が検出された。1.2 V では、アノード表面の Cu 濃度は電解前と同程度であったが、電析物からは 4.6% の Cu が検出された。鋳物合金の 0.3 V の条件では、電解前よりもアノ-

ド表面の Cu 濃度が増加したが、電析物からは Cu は検出されなかった。0.8 V では 0.3V よりもアノード表面の Cu 濃度が減少したが、電析物からは 2.5%の Cu が検出された。1.2 V では、アノード表面の Cu 濃度は電解前と同程度であったが、電析物からは 6.7%の Cu が検出された。

アノード表面の Cu 濃度は、冷延板においては 0.3V よりも 0.8 V の方が高く、鋳物合金は 0.3 V の方が 0.8 V よりも高く検出された。冷延板は粒径の小さな Al_2Cu が分散しているため、母相の Al のみが溶解される 0.3 V では Al_2Cu の周囲が溶解し、電解中および電解後の水洗工程で Al_2Cu の一部がアノード表面から脱離されたと考えられる。一方、0.8 V では Al_2Cu もわずかに溶解する。上述の通り、溶解しきらなかった濃化層は緻密なため、濃化層の部分では Cu 濃度が高くなったと考えられる。鋳物合金は粗大な Al_2Cu の金属組織が形成されているため、0.3 V では電解中および電解後の水洗工程での脱離が冷延板より少ないと考えられる。一方、この組織は隙間が多いため、0.8 V で電解後、冷延板のような緻密な濃化層は形成されにくいと考えられる。そのため、鋳物合金では 0.3 V の方が 0.8 V よりも Cu 濃度が高く検出されたと考えられる。1.2 V では母相の Al と Al_2Cu とが同程度の速度で強制的に溶解するため、電解前と同等の平滑な表面が保たれたと考えられる。

カソード上の電析物中の Cu 濃度の分析結果 (Fig. 3-15) より、0.3 V では電析物中から Cu が検出されなかった。しかしながら、0.8 V、1.2 V では電析物中から Cu が検出された。このことは 0.8 V より貴な電位で Al_2Cu が溶解するためであると考えられる。アノードから溶出した Al_2Cu 由来の Cu がカソードで Al と共析したと考えられる。上述の通り、1.2 V の方が 0.8 V より Al_2Cu が速く溶解される。そのため、イオン液体中に蓄積される Cu イオンの量が増加し、その結果、1.2 V の方が 0.8 V より共析される Cu が増加し、電析物中の Cu の濃度が高く検出されたと考えられる。

3-3-3. Al-Cu 合金からの Cu イオンの溶解・析出機構

以上のことから Al-Cu 合金のアノード溶解挙動の模式図を Fig. 3-16 に示す。 Al_2Cu が存在する Al-Cu 合金において、 Al_2Cu の溶解が生じない 0.3 V では Cu

イオンの電解液中への溶解が生じないため、アノードの母相の Al のみが優先的に溶解し、高純度の精製 Al がカソード上で得られる。0.8 V では、Al₂Cu のアノード溶解が生じるため、Cu イオンの電解液中への溶解が生じ、カソード上で Cu が Al と共析する。この際、0.8 V では溶解速度が Al 母相より遅く、さらに Al₂Cu 中の Al が優先溶解するため、微細な Al₂Cu が存在する冷延板ではアノード表面で Cu の濃化層が形成される。1.2 V では Al₂Cu の溶解が加速され、Cu イオンの電解液中への溶解量も増えるため、0.8 V よりもカソード上で Al と共析する Cu が増加し、精製 Al の純度が大きく低下する。

ここまで Al₂Cu からの Cu イオンの電解精製挙動について述べてきたが、Al-Cu 二元系状態図より、Al 母相中に Cu が固溶した α 固溶体も存在することがわかる[9]。上述の通り、0.3 V では母相の Al が優先的に溶解し、高純度の精製 Al がカソード上で得られた。そのため、0.3 V では母相に固溶した Cu の溶解は生じていないと考えられる。また、アノード分極曲線 (Fig. 3-4) より、Al-Cu 合金の溶解開始電位は純 Al の溶解開始電位とほぼ同等であることから、 α 固溶体中の Al は、純 Al の溶解開始電位付近でアノード溶解が生じると考えられる。この場合、 α 固溶体中の Cu も純 Cu の溶解開始電位付近でアノード溶解が生じると考えられるため、Al₂Cu 中の Cu のアノード溶解が生じる電位では α 固溶体中の Cu のアノード溶解も生じると考えられる。

このように、本章において、EmImCl-AlCl₃ イオン液体中での Al₂Cu のアノード溶解挙動およびカソード上での Cu 電析挙動における電位依存性が明らかとなった。アノード溶解電位の制御により、Al₂Cu 中の Cu の電解液への溶解が制御され、その結果、電解精製されるアルミニウムの純度の向上が期待できる。

3-4. 結論

EmImCl-AlCl₃ (モル比 1 : 2) イオン液体中で Al-Cu 合金のアノード溶解挙動およびカソード上での電析挙動を調査した結果、以下のことがわかった。

- ・ 表面に Al₂Cu が晶出あるいは析出している Al-Cu 合金は、アノード分極時に 0.8 V vs. Al/Al(III) 付近に Al₂Cu のアノード溶解に由来する電流密度のピー

クを示した。

- ・ Al-5.0%Cu の鋳物合金と冷延板の定電位電解では、0.3 V において母相の Al が優先的に溶解し、Al₂Cu が表面に露出した。一方、0.8 V より貴な電位で Al₂Cu が溶解することがわかった。また、定電位電解後のアノード断面の EDS 分析によって、Al₂Cu は 0.8 V の電位では、Al₂Cu から Al の優先溶解が生じた後、Cu の溶解が生じることが示唆された。
- ・ 0.8 V において定電位電解された Al-5.0%Cu 冷延板は、表層に Al₂Cu の緻密な Cu の濃化層が形成された。0.8 V では、Al₂Cu は母相の Al よりも溶解しにくく、溶解の電気量の増加によって、表層の Al₂Cu が完全に溶解される前に、材料内部の Al₂Cu が多く表面に現れるためであると考えられた。
- ・ Al₂Cu が溶解する電位ではカソード上に Cu が共析された。1.2 V では Al₂Cu の溶解が加速され、Cu イオンの電解液中への溶解量が増えるため、0.8V よりもカソード上で Al と共析する Cu が増加し、精製 Al の純度が大きく低下した。

参考文献

- [1] J.R. Galvele, S.M. de De Micheli, Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, *Corros. Sci.*, **10** (1970) 795–807.
- [2] K.S. Ghosh, Md. Hilal, S. Bose, Corrosion behavior of 2024 Al-Cu-Mg alloy of various tempers, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, **23** (2013) 3215–3227.
- [3] S.J. Ketcham, Polarization and stress-corrosion studies of an Al-Cu-Mg alloy, *Corros. Sci.*, **7** (1967) 305–314.
- [4] P. Süry, H.R. Oswald, On the corrosion behaviour of individual phases present in aluminium bronzes, *Corros. Sci.*, **12** (1972) 77–90.
- [5] B.J. Tierney, W.R. Pitner, J.A. Mitchell, C.L. Hussey, G.R. Stafford, Electrodeposition of Copper and Copper-Aluminum Alloys from a Room-

- Temperature Chloroaluminate Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3110.
- [6] R. Nadella, D.G. Eskin, Q. Du, L. Katgerman, Macrosegregation in direct-chill casting of aluminium alloys, *Prog. Mater. Sci.*, **53** (2008) 421–480.
- [7] 世利修美, 廣瀬史昌, CuAl₂ 系金属間化合物の選択除去と亜鉛めっき処理による 2024 アルミニウム銅合金の耐食性向上, *日本金属学会誌*, **70** (2006) 525–533.
- [8] 世利修美, アルミニウムの腐食の基礎, *軽金属*, **46** (1996) 404–409.
- [9] 里達雄, 北岡山治, 神尾彰彦, Al–Cu 系合金, *軽金属*, **38** (1988) 558–578.

Table 3-1 Elemental composition of the Al–Cu alloy specimens produced for this study.

Specimen	Composition[mass%]								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
Al–1.0%Cu	0.02	0.02	0.93	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	bal.
Al–3.0%Cu	0.02	0.02	2.78	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	bal.
Al–5.0%Cu	0.02	0.03	4.76	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	bal.

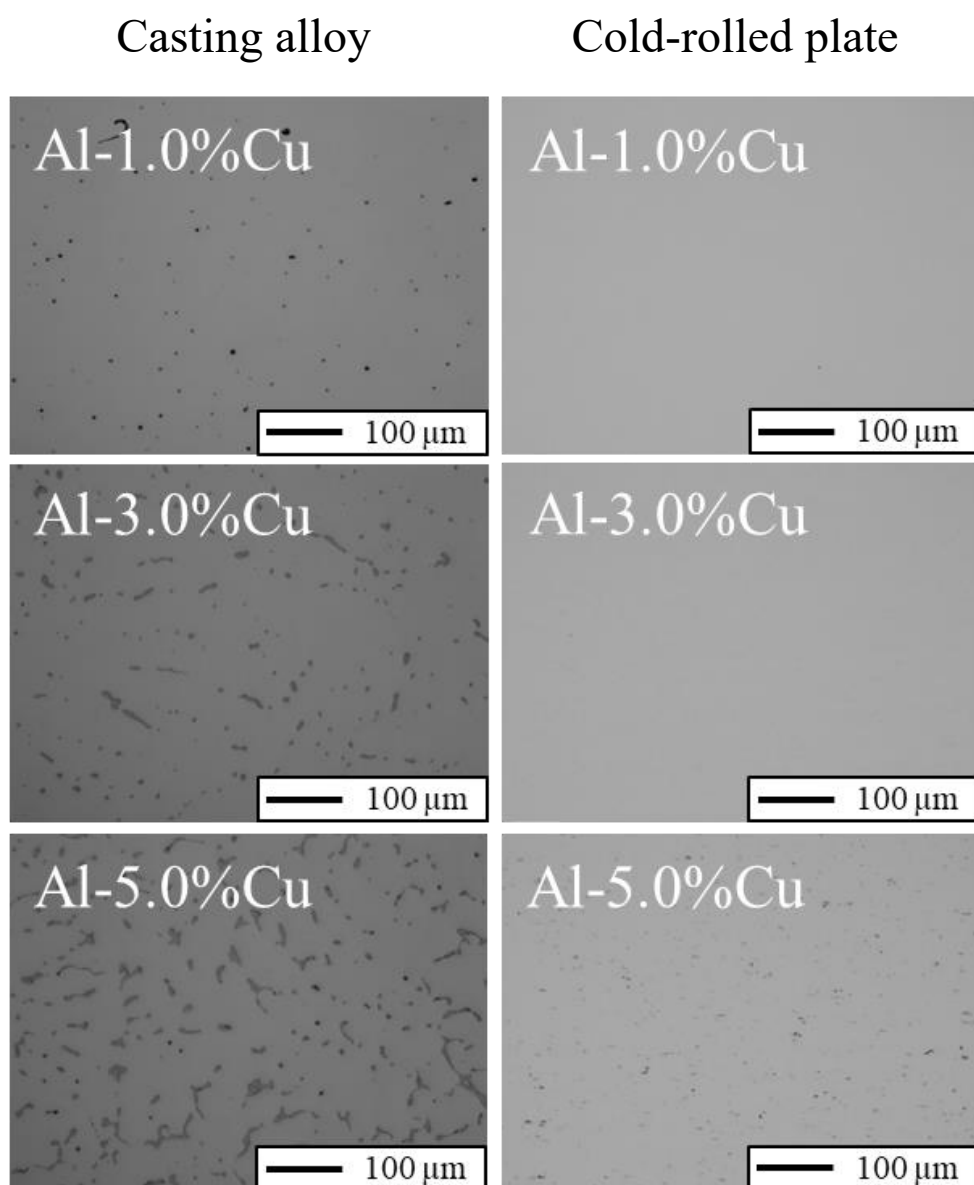


Fig. 3-1 Cross-sectional optical microscope photos of various Al–Cu binary alloys before electrolysis.

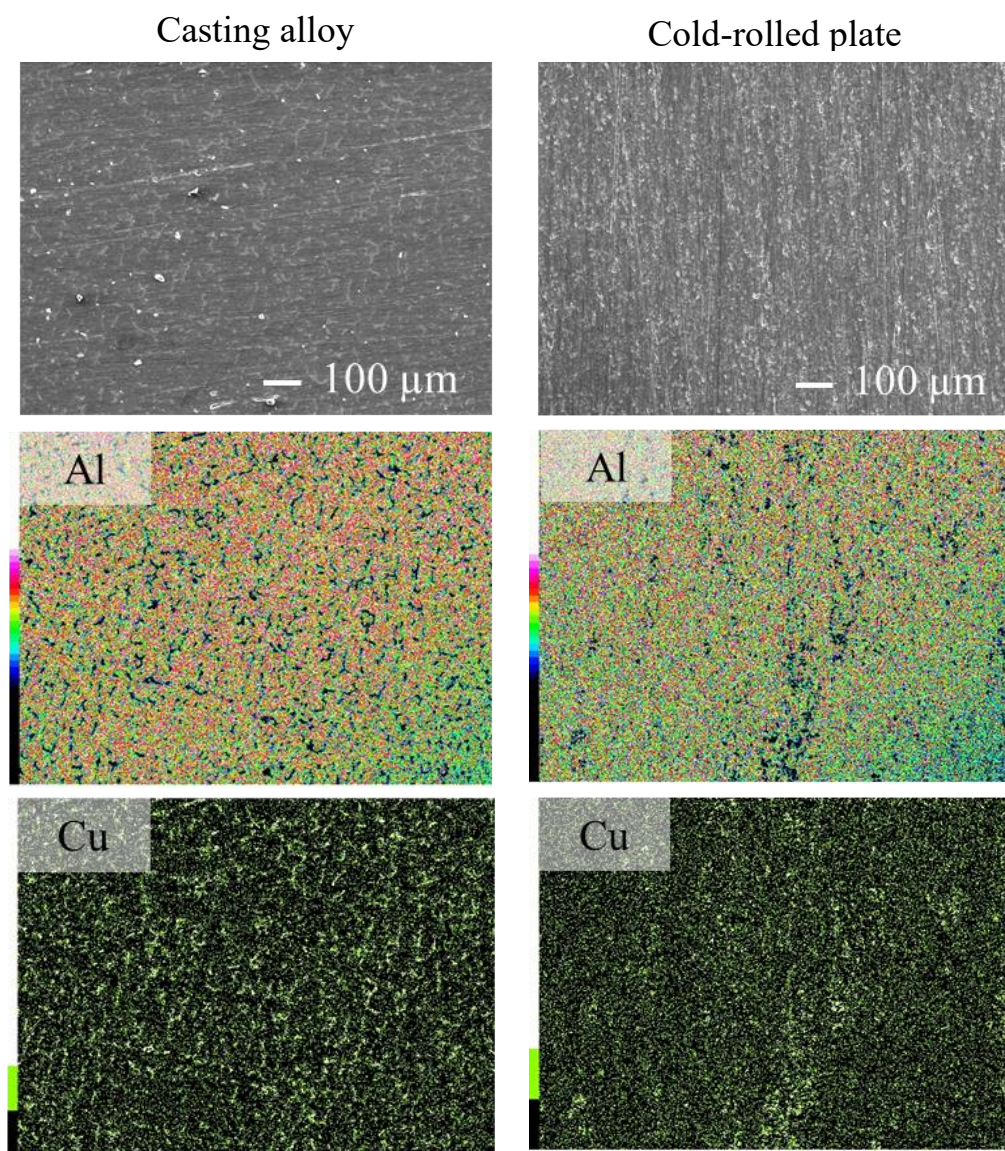


Fig. 3-2 SEM images and element profile of the Al-5.0%Cu casting alloy and cold-rolled plate surfaces before electrolysis.

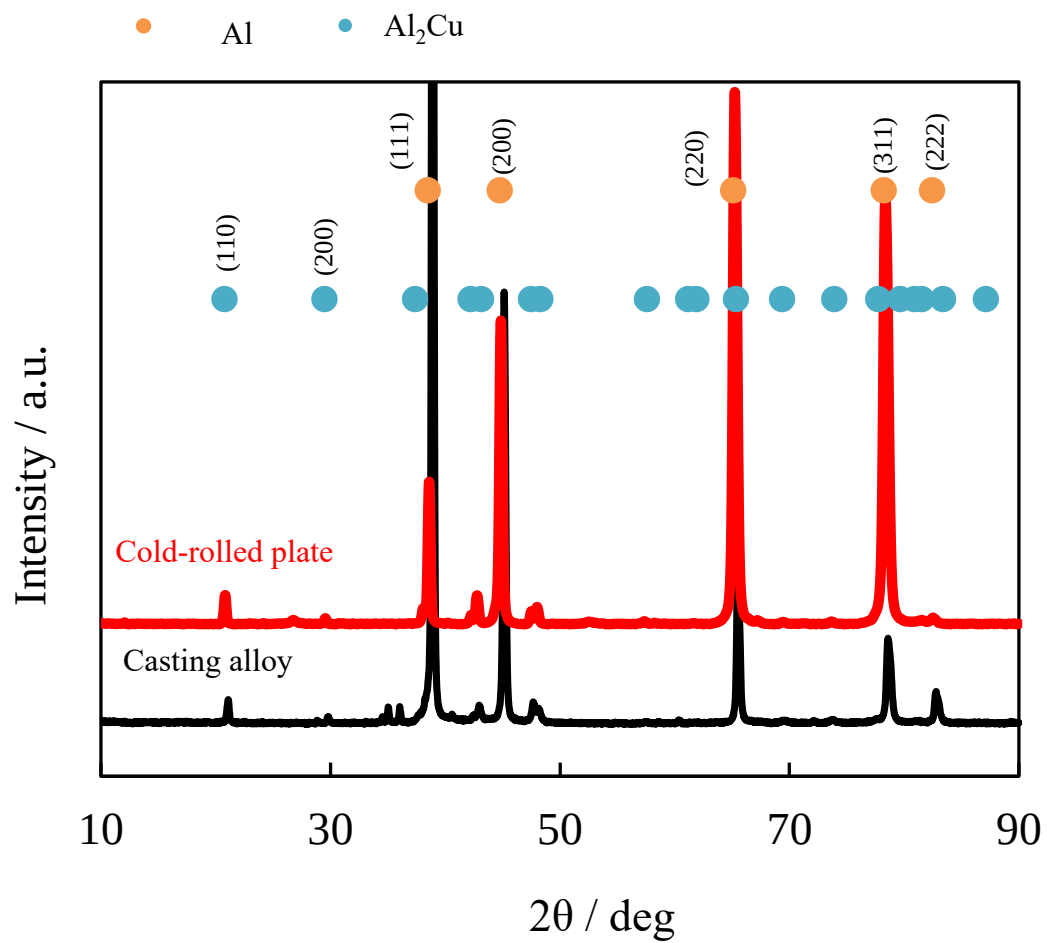


Fig. 3-3 XRD patterns of the Al–5.0%Cu casting alloy and cold-rolled plate surfaces before electrolysis.

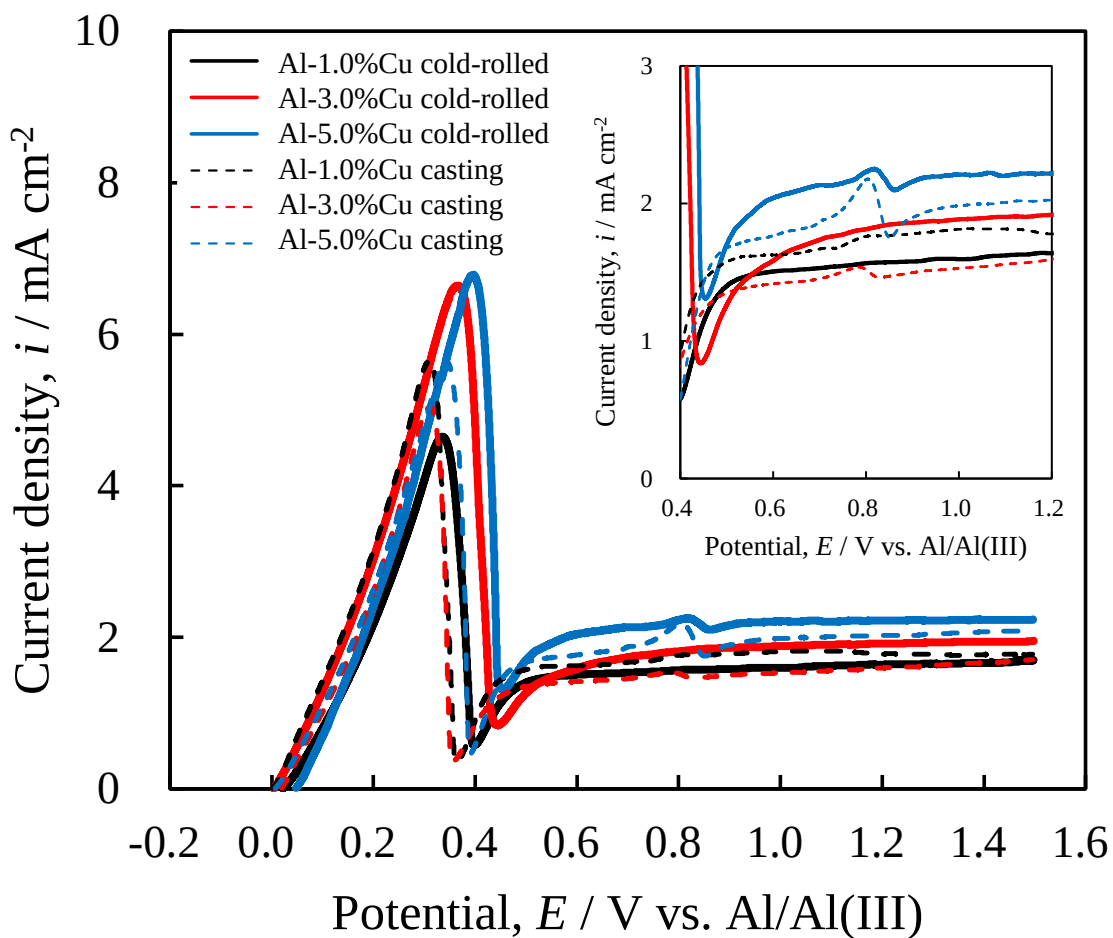


Fig. 3-4 Anodic polarization curves of the Al–Cu alloys obtained in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid with a molar ratio of 1 : 2 at a scanning rate of 1 mV s⁻¹ and temperature of 323 K. The dotted lines show the Al–1.0, 3.0, and 5.0%Cu casting alloys, and the solid lines represent the cold-rolled plates.

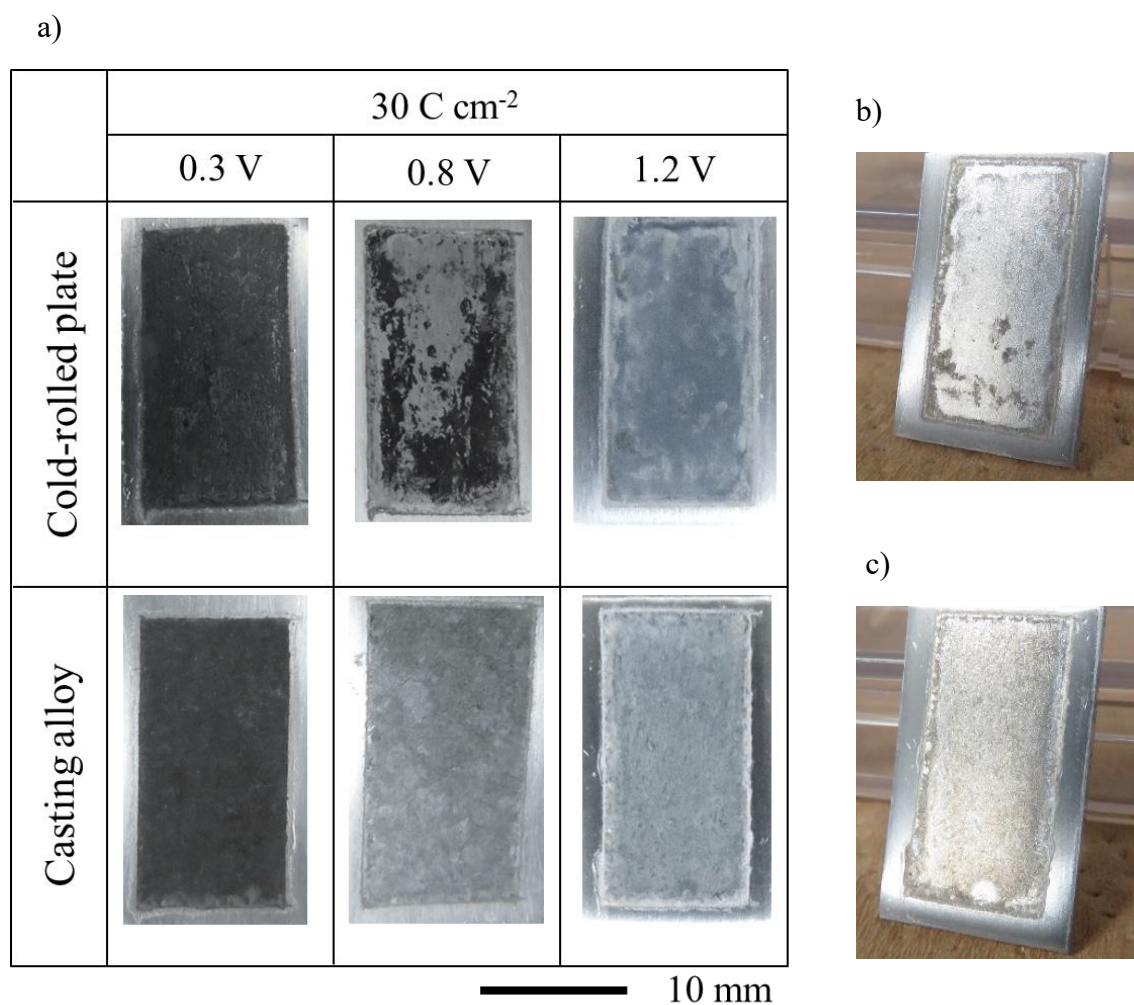


Fig. 3-5 a) Photographs of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate and casting alloy obtained after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K. Oblique views of the b) cold-rolled plate and c) casting alloys obtained after the electrolysis at 1.2 V.

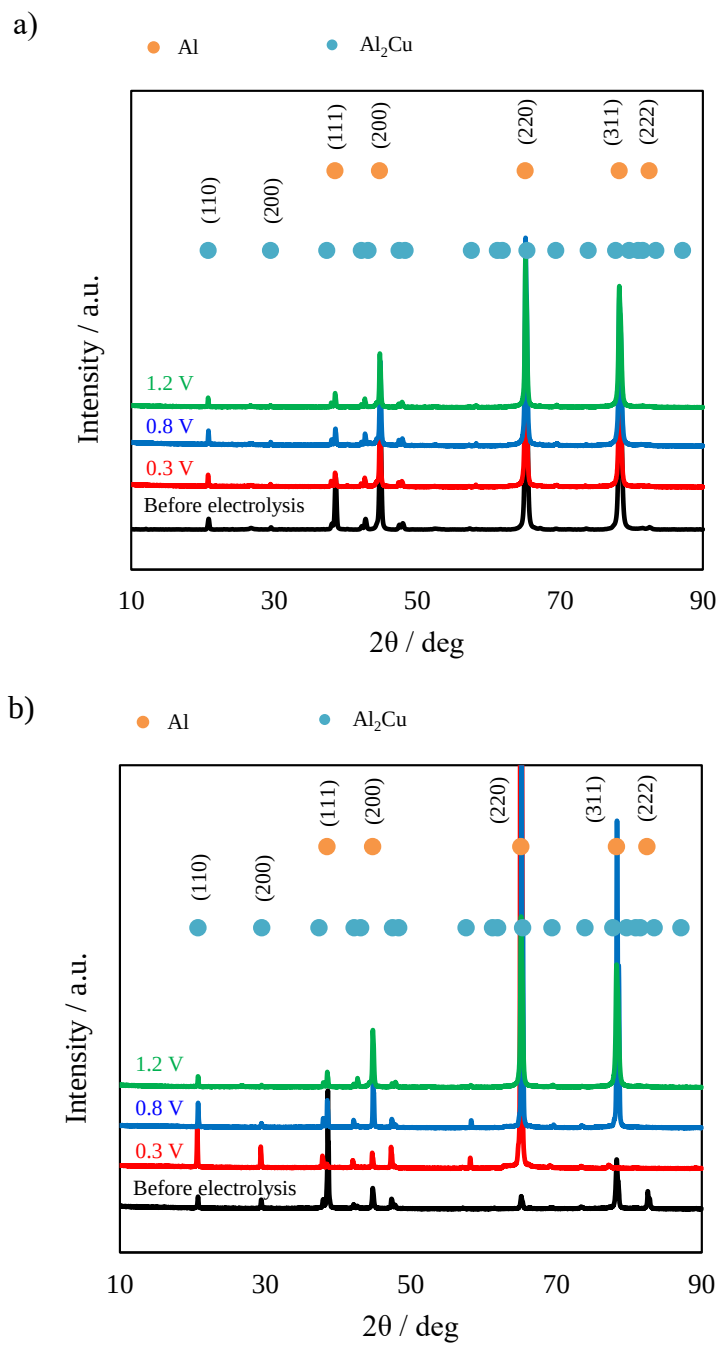
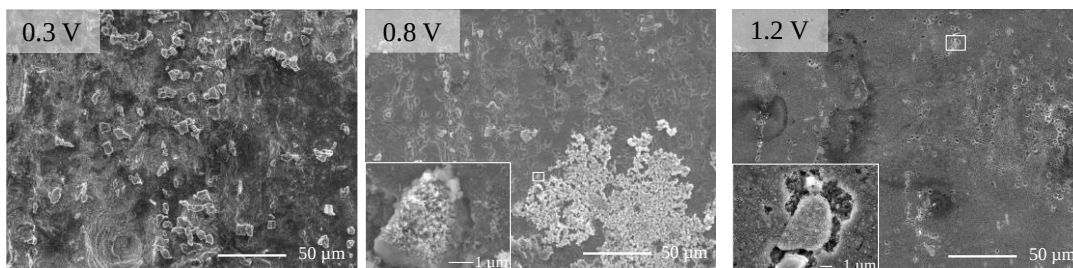


Fig. 3-6 XRD patterns of the a) Al-5.0%Cu cold-rolled plate and b) casting alloy recorded before and after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

a) Cold-rolled plate



b) Casting alloy

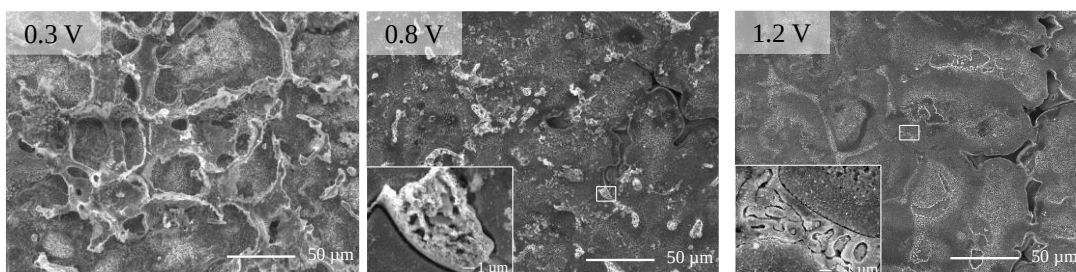


Fig. 3-7 FE-SEM images of the Al-5.0%Cu a) cold-rolled plates and b) casting alloy surfaces obtained after constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

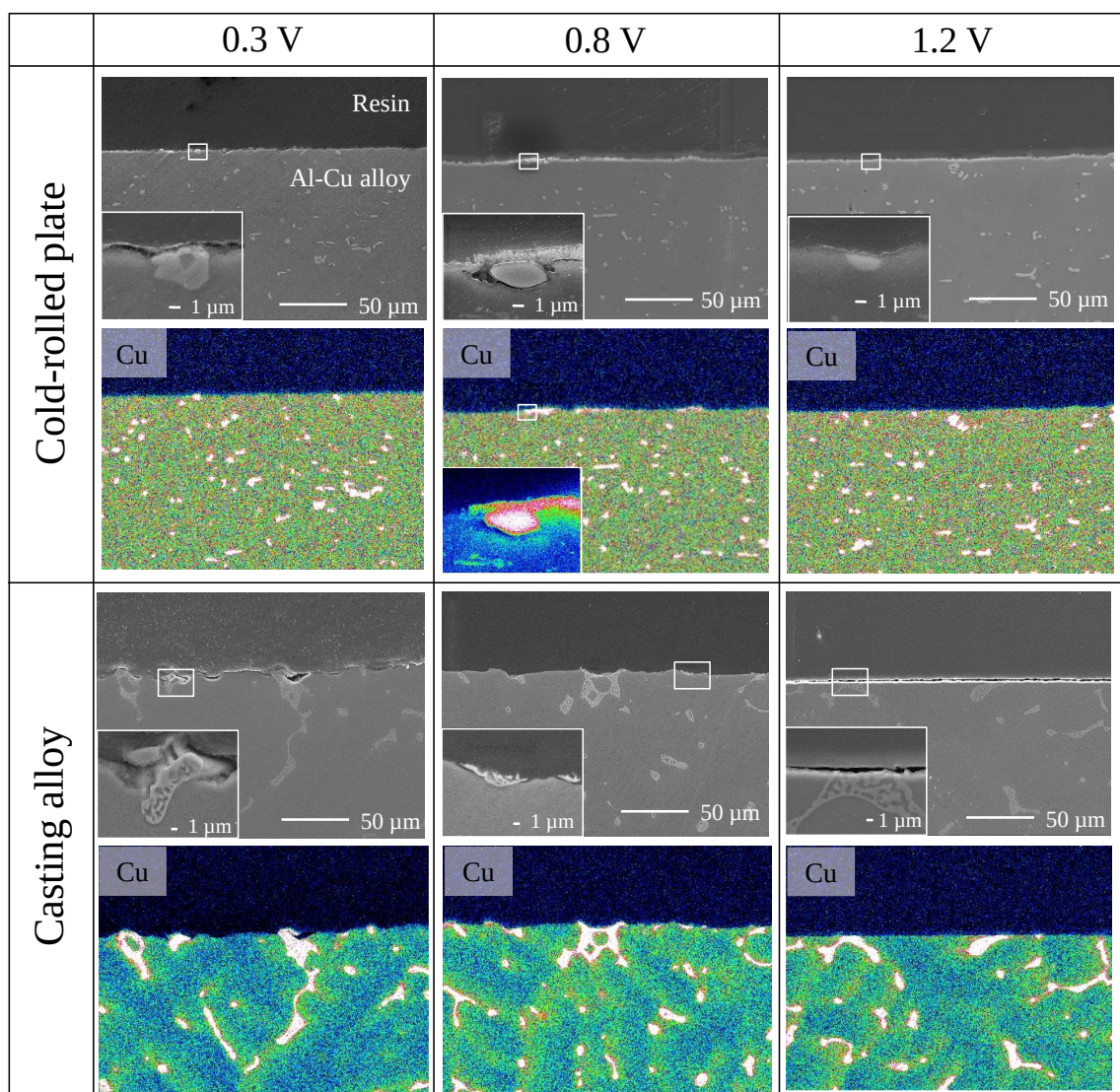


Fig. 3-8 FE-SEM images of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate and casting alloy cross-sections and the corresponding EDS profiles of Cu element obtained after constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

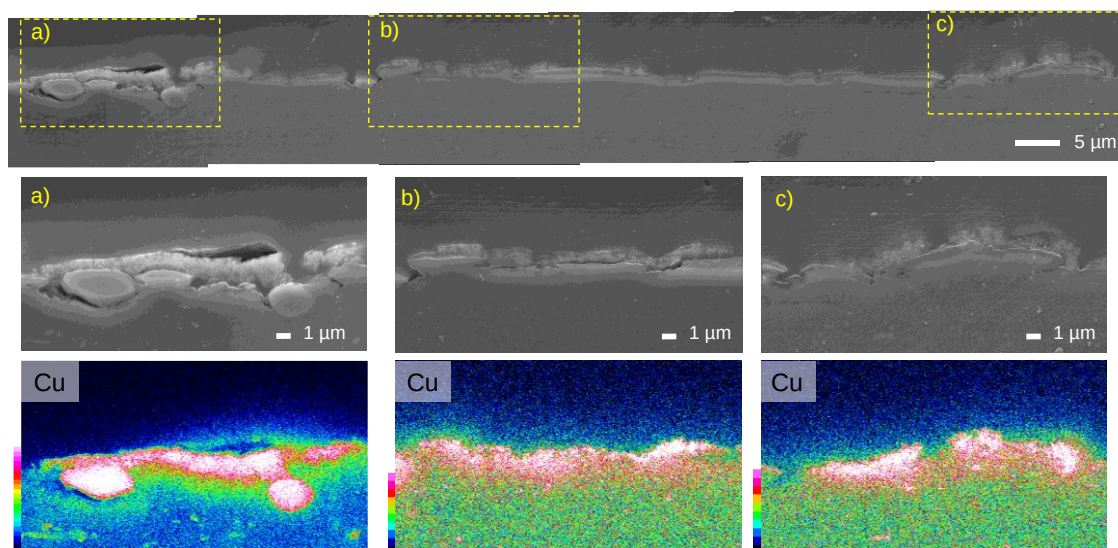


Fig. 3-9 Magnified FE-SEM images of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate cross-section and the corresponding Cu EDS mappings obtained after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at a potential of 0.8 V, charge density of 30 C cm⁻², and temperature of 323 K.

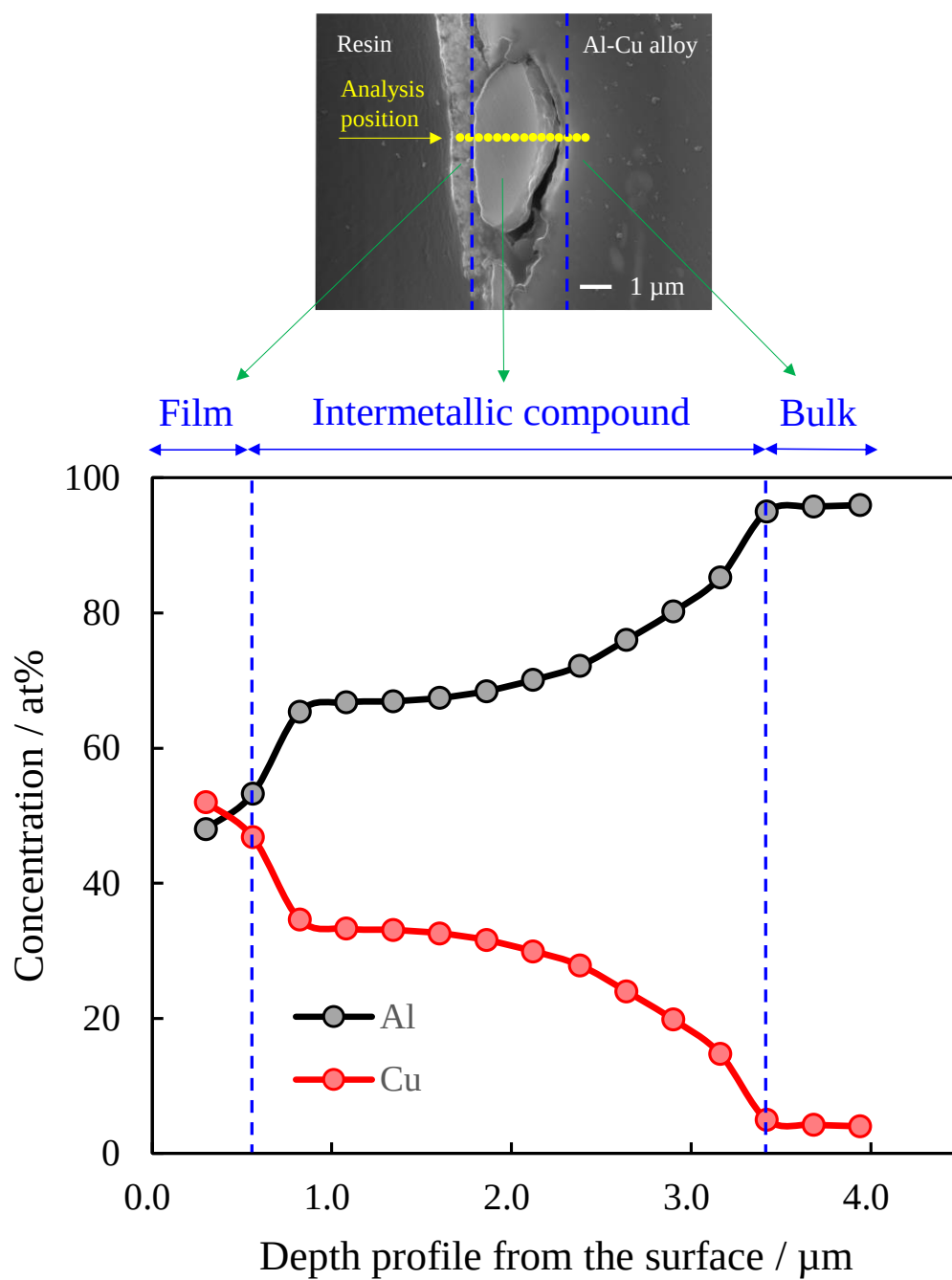


Fig. 3-10 Depth profile from the surface of Al and Cu concentration in the cross-section of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate obtained after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at a potential of 0.8 V, charge density of 30 C cm⁻², and temperature of 323 K.

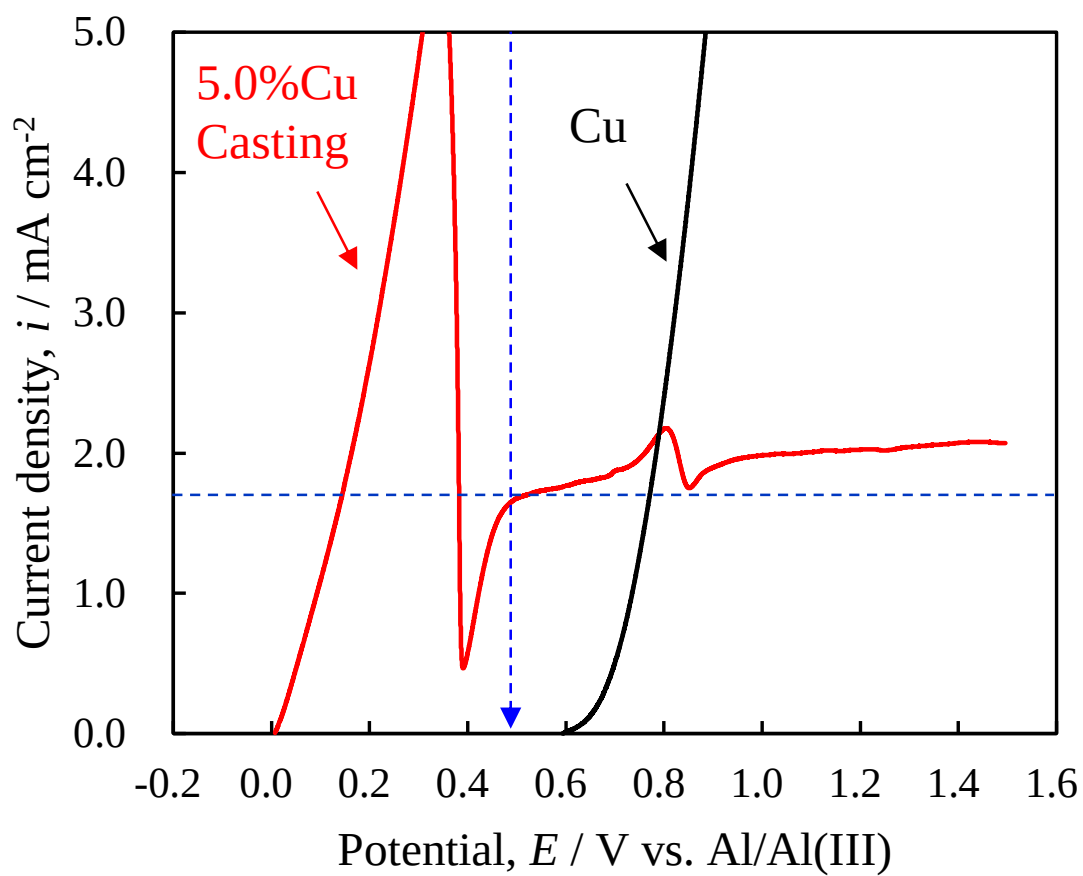


Fig. 3-11 Anodic polarization curves of the pure Cu and Al-5.0%Cu casting alloy obtained in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid with a molar ratio of 1 : 2 at a scanning rate of 1 mV s⁻¹ and temperature of 323 K.

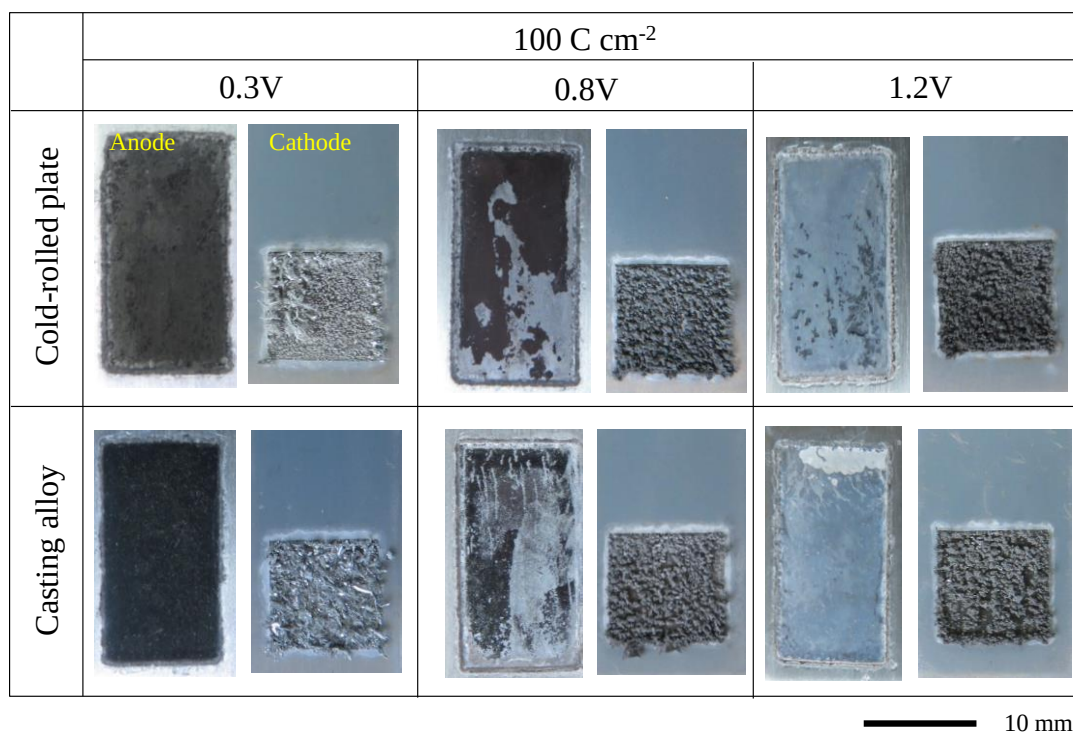


Fig. 3-12 Photographs of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate and casting alloy anodes and Ti cathode obtained after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

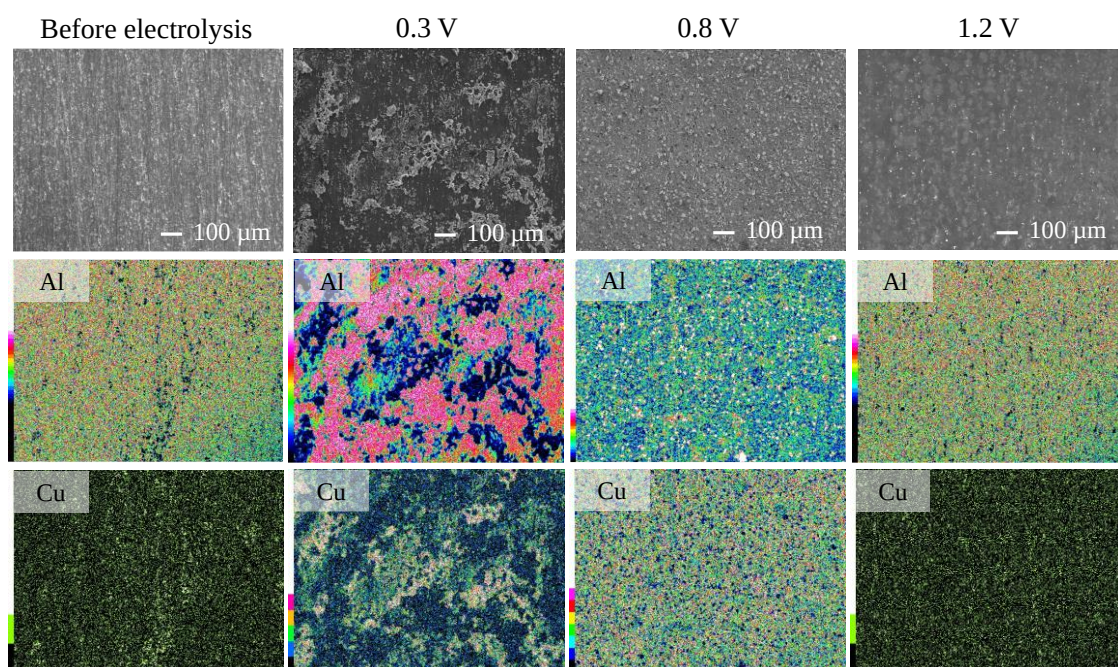


Fig. 3-13 FE-SEM images of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate surface and the corresponding Cu EDS mappings obtained before and after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8 V, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

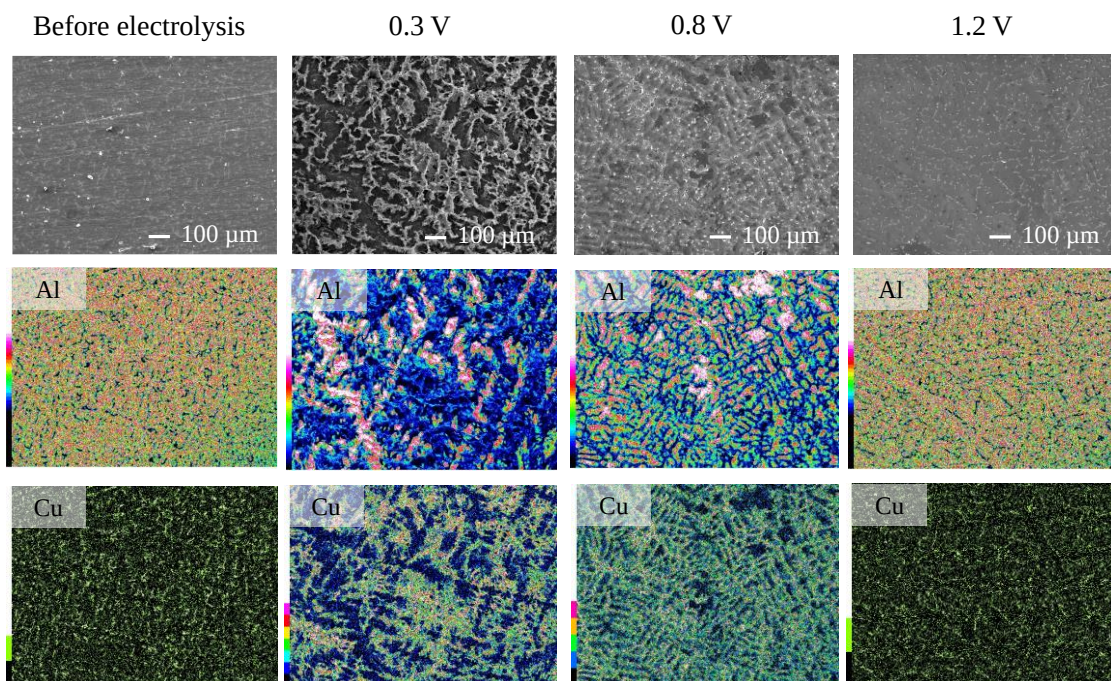
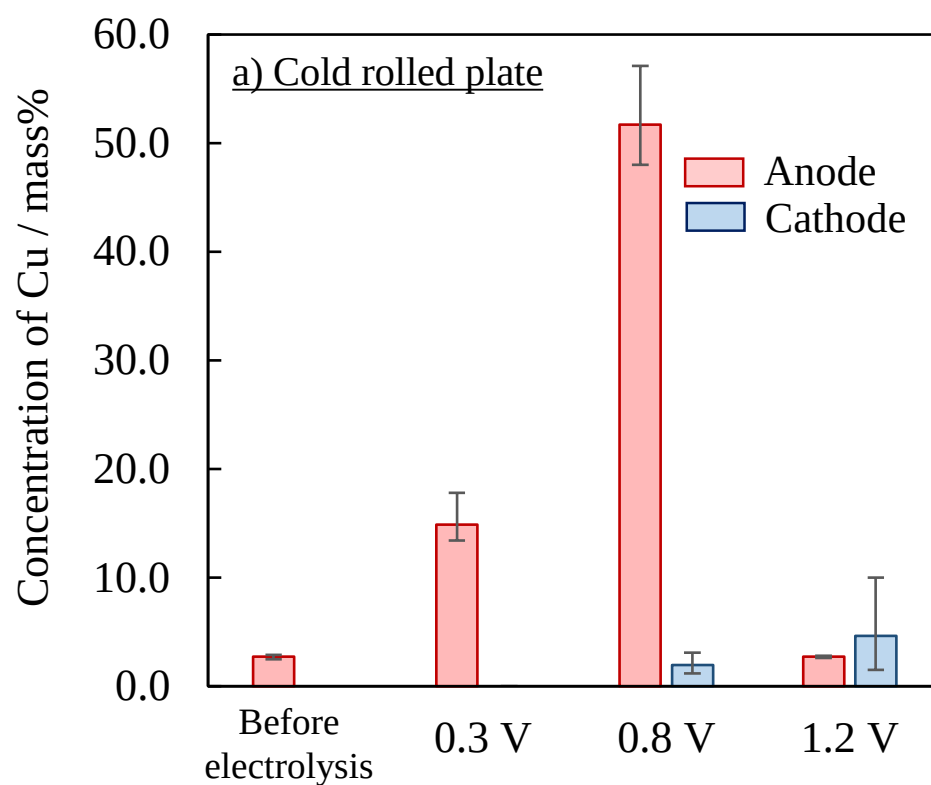
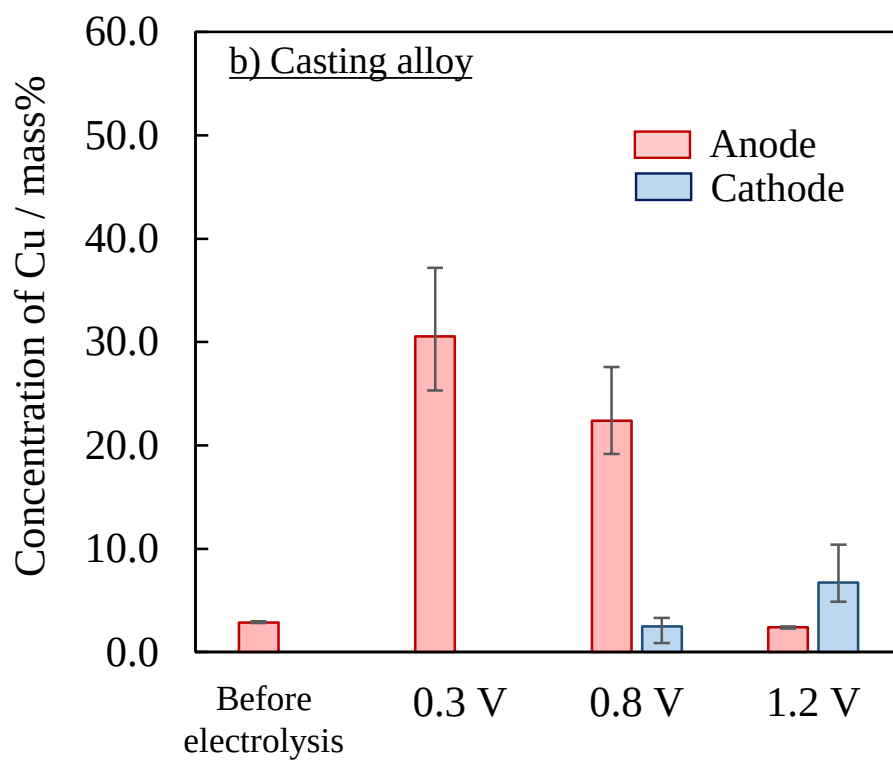


Fig. 3-14 FE-SEM images of the Al-5.0%Cu casting alloy surface and the corresponding Cu EDS mappings obtained before and after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8 V, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.



	Concentration of Cu / mass%		Purity of Al / mass%
	Anode	Cathode	
Before	2.7	-	-
0.3 V	14.9	0.0	100.0
0.8 V	51.7	1.9	98.1
1.2 V	2.7	4.6	95.4



	Concentration of Cu / mass%		Purity of Al / mass%
	Anode	Cathode	
Before	2.9	-	-
0.3 V	30.6	0.0	100.0
0.8 V	22.4	2.5	97.5
1.2 V	2.4	6.7	93.3

Fig. 3-15 Cu concentrations of anode surface and electrodeposits on the cathode before and after constant potential electrolysis, a) 5%Cu-Al cold-rolled plate and b) 5%Cu-Al casting alloy anode. The electrolysis condition were potentials of 0.3, 0.8 V, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm^{-2} , and a temperature of 323 K in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid.

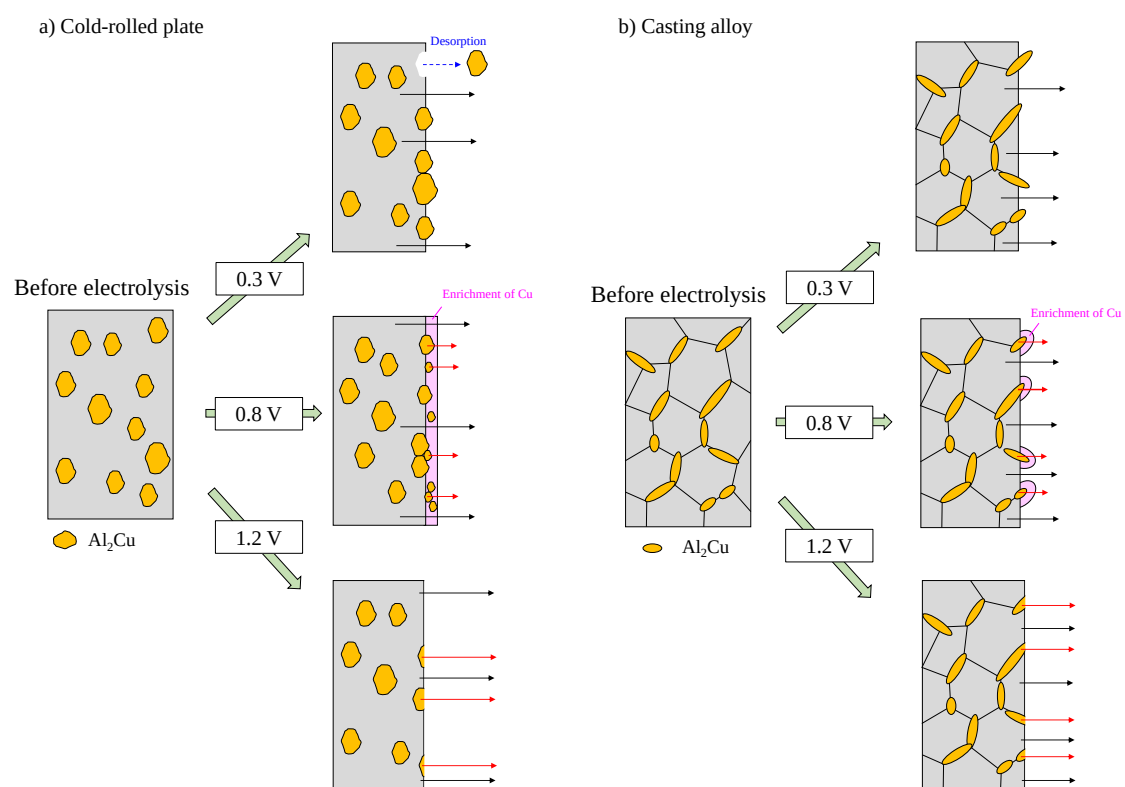


Fig. 3-16 Schematic illustrations of the anodic dissolution for a) the cold-rolled plate and b) casting alloy anodes in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid.

第4章 Al-Mn 合金の電解精製挙動

4-1. 緒言

アルミニウム中にマンガンが添加された合金は、純アルミニウムと同程度の加工性、耐食性がある一方で、機械特性に優れる。そのため、Al-Mn 合金は飲料缶、自動車部品、建材など、多くの用途で用いられる[1-4]。マンガンはアルミニウム中で固溶体または金属間化合物が形成され[5]、金属間化合物については、 Al_6Mn 、 Al_{12}Mn といった Al-Mn 系の二元系の金属間化合物の他に、不純物由来の Fe や Si を含む Al-Mn-Fe 系、Al-Mn-Fe-Si 系の金属間化合物[3,6-8]など、より複雑な金属組織が形成される。また、Mn イオンが電解液中に存在する際、容易に Mn と Al とがカソード上で共析されることが知られているため[9-12]、アルミニウムクラップ中の Mn を除去するためには、アノードからの Mn の溶出とカソード上での Al と Mn の共析を避けなければならない。そのため、アノードから Mn が電解液中に溶解されない電解条件や、アノード溶解されにくい金属組織の解明が必要である。そこで、本研究では複雑な金属組織を形成する Al-Mn 合金を対象に、Mn 固溶量と金属間化合物の種類とを制御した各種 Al-Mn 合金を作製し、それら合金中の各金属組織に対する溶解開始電位を調査し、Mn イオンのアノード溶解とカソード上での電析を抑制するのに最適な金属組織を調査した。

4-2. 実験方法

供試材に 99.5%Mn、99.999%Al、Al-0.5、1.0、1.5mass%Cu (Al-0.5、1.0、1.5%Mn) 鋳物合金と冷延板とを用いた。Optical Emission Spectrometer (OES, ARL4460, Thermo Fisher SCIENTIFIC) で分析した鋳造後の各合金の組成を Table 4-1 に示す。鋳物合金は、99.9mass%地金と Al-12mass%Mn 母合金を用いて、前章と同条件で、半連続鋳造 (DC : Direct-Chill casting) 法[13]で作製した。均質化処理時の温度を 773 または 823 K で行った以外は、前章と同条件で冷間圧延した試験片を冷延板として使用した。各鋳物合金と冷延板の導電率は、導電率計

(SIGMATEST2.069, FOERSTER) で測定した。電気化学測定は作用極に各種 Al-Mn 合金、参照極に Al 線、対極に Pt または Cu 板を用いて、液温 323 K、モル比 1 : 2 の EmImCl-AlCl₃ 電解液中で 3 電極式で行った。アノード分極測定は、走査速度 0.3、0.5、1、5、10 mV s⁻¹ で浸漬電位から 1500 mV まで測定した。定電位電解は 0.2、0.4、0.6、1.0 V vs. Al/Al(III) の電位で、1、3、5、10、20、30、100 C cm⁻² の電気量密度で行った。前章同様、定電位電解前後のアノード試験片とカソード上の電析物を水洗、乾燥後、表面に対しては、外観写真撮影、XRD 測定、SEM、FE-SEM 観察、EDS 分析を行い、断面に対してはバフ研磨で鏡面に仕上げた後、FE-EPMA (JXA-8530F、日本電子)、FE-SEM および EDS で分析した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 供試材の評価

Mn 添加量に対する Al-Mn 合金の導電率の変化と Al-1.5%Mn 合金の断面 EPMA 分析結果を Fig. 4-1 に示す。IACS (international annealed copper standard) 基準[14]の Al-Mn 固溶体合金の導電率 σ の理論値は、マティーンセンの法則を二元系合金の場合へ適用された式 (1)[15,16]および、式 (2) の換算式から算出した。ここで ρ_{ss} は温度 T での固溶体合金、すなわち Al-Mn 合金の比抵抗、 ρ_{pure} は温度 T での純金属、すなわち Al の比抵抗[17]、 C_{Mn} は Mn の Al 母相への固溶量、 $\Delta\rho_{Mn}$ は温度(T)での単位濃度当たりの比抵抗への寄与[17]、 $\rho_{Cu}(T)$ は温度 T での純銅の比抵抗[14]を示す。各定数は室温での値を用いて算出した。

$$\rho_{ss}(T) = \rho_{pure} + C_{Mn}\Delta\rho_{Mn}(T) \quad (1)$$

$$\sigma = (\rho_{Cu}(T)/\rho_{ss}(T)) \times 100 \quad (2)$$

得られた導電率の測定結果 (Fig. 4-1a)) から、鋳物合金は理論値に近い導電率が示されたのに対し、冷延板は Mn の添加量が増えるにつれて理論値より高い導電率を示した。Al-1.5%Mn の鋳物合金と冷延板の EPMA を用いた断面の面分

析結果 (Fig. 4-1b)) から、鋳物合金中には粒径 $10\mu\text{m}$ 程度の Al、Mn、Fe を含む粒子が検出されたことから、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物が Al 母相中に存在することがわかった。冷延板中には、粒径数 μm の Al、Mn、Fe を含む粒子と Al、Mn を含む粒子とが検出されたことから、Al-Mn-Fe 系と Al-Mn 系の金属間化合物とが Al 母相中に存在することがわかった。式 (1) より、Al-Mn 合金中の Mn の固容量の増加に伴い、式 (1) の C_{Mn} の値が増加し、 $\rho_{\text{ss}}(T)$ が増加する。そのため、式 (2) より、Al 合金中の Mn 固容量の増加に伴い、Al-Mn 合金の導電率が低下することがわかる。Mn が 1.5%含有する Al-Mn 合金の導電率は冷延板の方が鋳物合金よりも高かったが、EPMA 分析結果から、Al-1.5%Mn の冷延板中には鋳物合金中では観察されなかった、Al-Mn 系の金属間化合物が観察された。このことから、Al-1.5%Mn の冷延板は、Al 母相中に固溶されていた Mn が、鋳造後の熱処理によって Al-Mn 系金属間化合物として析出したと考えられる。その結果、Al-1.5%Mn の冷延板は Al 母相中の Mn 固容量が減少し、導電率が向上したと考えられる。一方、EPMA 分析結果 (Fig. 4-1b))から、Al-Mn 合金中に存在する金属間化合物は、粒径数 $\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の微細な粒子であることがわかる。また、これら金属間化合物が Al-Mn 合金表面に占める割合は、Al 母相の面積に比べてはるかに小さいため、Al 母相が主な導通部となり、これら金属間化合物が Al-Mn 合金の導電率に与える影響は Al 母相中の Mn 固容量の変化に比べて、はるかに小さいと考えられる。Al-1.5%Mn の冷延板と鋳物合金との間の導電率の差は、Al 母相中の Mn 固容量の差によるものと考えられる。

4-3-2. Al-Mn 合金中の Mn 固溶体と Al-Mn 系および Al-Mn-Fe 系金属間化合物のアノード溶解挙動

99.5%Mn、99.999%Al、Al-Mn 合金のアノード分極測定結果を Fig. 4-2a)-e) に示す。99.5%Mn、99.999%Al、Al-0.5, 1.0, 1.5%Mn の鋳物合金と冷延板とをアノードとした際に得られた分極曲線を Fig. 4-2a) に示す。99.5%Mn では、電流密度が浸漬電位から直線的に増大した。99.999%Al では、電流密度が自然浸漬電位から 0.4 V vs. Al/Al(III)まで直線的に増大した。電流密度は 0.4 V で極大値が示された後、急激に減少し、0.5 V で極小値が示された。次に、電流密度は 0.9 V まで

再び増大した後、定常値が示された。同様の傾向が Al-Mn 合金でも観測され、Al-0.5%Mn の鋳物合金と冷延板では、0.3 V で極大値、0.4 V で極小値が示された後、0.8 V より貴な電位で定常値が示された。同様の傾向が他の合金でも観測され、Al-1.0%Mn の鋳物合金と冷延板では、0.4 V で極大値、0.5 V で極小値が示された後、0.9 V より貴な電位で定常値が示された。Al-1.5%Mn の鋳物合金と冷延板では、0.5 V で極大値、0.6-0.7 V で極小値が示された後、1.0 V より貴な電位で定常値が示された。Mn の添加量が増加するにつれて電流密度が極大値を示す電位における電流密度の増加が観察された。一方、同濃度の Mn 添加量では鋳物合金と冷延板とで大きな差が観察されなかった。また、99.999%Al の電流密度が極大値を示す電位は、Al-1.0%Mn と Al-1.5%Mn の間にみられた。1.5%Mn の鋳物合金、冷延板に対し、走査速度 $0.3\text{--}10\text{ mV s}^{-1}$ の条件で得られた分極曲線を Fig. 4-2b)-e) に示す。図中には純 Mn の EmImCl-AlCl_3 イオン液体電解液中での溶解開始電位 (0.11 V) も示した。Al-1.5%Mn の鋳物合金を用いて得られた分極曲線 (Fig. 4-2b)) では、走査速度が速くなるにつれて極大値を示す電位が貴になり、その際の電流密度が増加した。また、走査速度が 5、 10 mV s^{-1} では、電流密度が極小値を示した後、その極小値が維持されたのに対し、走査速度が 0.3、0.5、 1 mV s^{-1} の際には極小値を示した後、約 2 mA cm^{-2} まで電流密度が増加し、定常値が示された。また、測定初期の分極曲線 (Fig. 4-2c)) からは、走査速度が遅くなるにつれて、Mn の溶解電位より卑な 50 mV 付近に傾きの変化点が観測された。同様の傾向が Al-1.5%Mn の冷延板を用いて得られた分極曲線 Fig. 4-2d)-e) からも得られた。

Al-1.5%Mn の鋳物合金、冷延板をアノードとして、0.2-1.0 V、 30 C cm^{-2} の条件で定電位電解後の表面 SEM 観察結果を Fig. 4-3a)-b) に示す。鋳物合金、冷延板ともに、電位が貴になるにつれて表面の凹凸が減少した。鋳物合金の表面 (Fig. 4-3a)) を高倍率で観察 (□で示された領域) し、表面に存在する線状の物質を EDS で分析した結果、EPMA 分析結果 (Fig. 4-1b) と同様に、Al、Mn、Fe が検出されたことから、これらは Al-Mn-Fe 系の金属間化合物であることがわかった。これら Al-Mn-Fe 系の金属間化合物は 0.6 V より貴な電位でその表面の溶解が観察された。同様に冷延板の表面 (Fig. 4-3b) を高倍率で観察 (□で示された領域) し、表面に存在する直径約数 $\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の粒子を EDS で分析した結果、EPMA 分析

結果 (Fig. 4-1b) と同様に、Al、Mn、Fe を含む粒子と Al、Mn を含む粒子とが検出されたことから、Al-Mn-Fe 系と Al-Mn 系の金属間化合物であることがわかった。鋳物合金と同様に、冷延板中の Al-Mn-Fe 系の金属間化合物は 0.6 V より貴な電位でその表面の溶解が観察されたが、Al-Mn 系の金属間化合物は 1.0 V で端部のわずかな溶解が観察された。Al-Mn の鋳物合金、冷延板のアノード分極挙動 (Fig. 4-2a)) は EmImCl-AlCl₃ イオン液体における典型的な純 Al の溶解挙動と一致する[18]。一方、前章で述べた Al-Cu 合金のアノード分極曲線中においては、金属間化合物 Al₂Cu に由来するアノード電流密度のピークが観察されたが[19]、Al-Mn 合金においては金属間化合物に由来する電流密度のピークは観察されなかった。しかしながら走査速度を変えたアノード分極曲線より (Fig. 4-2b)-c))、走査速度が遅くなるにつれて純 Mn の溶解電位よりわずかに卑な 50 mV vs. Al/Al(III) 付近に傾きの変化点が観察された。鋳物合金、冷延板いずれにおいてもこの変化点が観察されたことから、どちらの供試材にも存在する母材に固溶した Mn または Al-Mn-Fe 系の金属間化合物の影響によるものと考えられる。一方、定電位電解後のアノード表面の SEM 観察結果から (Fig. 4-3a)-b))、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物は 0.6 V より貴な電位で溶解した。そのため、アノード分極曲線における 50 mV 付近の変曲点は Al-Mn-Fe 系の金属間化合物によるものではなく、Al 母相に固溶した Mn に起因するものと考えられる。純 Mn の溶解電位が約 0.1 V であることから、0.1 V より卑な電位では、母相に固溶した Mn は溶解せず、母相の Al が優先的に溶解すると考えられる。しかしながら、0.1 V より卑な電位で、母相の Al が優先的に溶解することで、母相に固溶した Mn が表面に濃化すると考えられる。Al 表面における、このような Mn の濃化は、母相の Al の電解液中への溶解の抵抗になると考えられる。このことから、純 Mn の溶解電位より卑な 50 mV において、傾きの変化点が観察されたと考えられる。

また、アノード分極曲線における 99.999%Al の電流密度が極大値を示す電位は、Al-1.0%Mn と Al-1.5%Mn の間にみられた。電流密度の極大値から極小値へ変化は、アノード表面近傍での Al イオンの局所的な濃度の増加に伴う電解液由来の凝固層の形成に起因することが報告されている[18]。Al-1.5%Mn の表面には多くの金属間化合物が存在するため、溶解の抵抗となる緻密な凝固層が形成されにくいと考えられる。そのため Al-1.5%Mn のアノード分極曲線は 99.999%Al

よりも電流密度が極大値を示す電位が貴にシフトし、その電位における電流密度が増大したと考えられる。一方、Al-0.5%Mn、1.0%Mn の表面には金属間化合物が少なく、溶解の抵抗となる緻密な凝固層が形成されやすいと考えられる。さらに、Mn の添加量が増加するにつれて、母材に固溶した Mn 由来の濃化層の形成が考えられ、溶解の抵抗となる電解液由来の凝固層と Mn 由来の濃化層の形成により、Al-0.5%Mn、Al-1.0%Mn のアノード分極曲線では電流密度が極大値を示す電位が 99.999%Al よりも卑にシフトし、その電位における電流密度が減少したと考えられる。Al-0.5%Mn は Al-1.0%Mn よりもさらに金属間化合物少なく、より緻密な溶解の抵抗となる Mn 濃化層が表面に形成されたと考えられる。そのため、Al-0.5%Mn のアノード分極曲線は Al-1.0%Mn よりも電流密度が極大値を示す電位が卑にシフトし、その電位における電流密度が減少したと考えられる。

4-3-3. Al-Mn 合金アノードを用いた電解精製

次に、より多くの電気量密度が印加された際の Al-1.5%Mn 合金のアノード溶解挙動とカソード電析挙動（電解精製挙動）を調査した。Al-1.5%Mn 鋳物合金と冷延板とを 0.2、0.6、1.0 V、 100 C cm^{-2} の条件で定電位電解した後のアノードと Cu カソードの外観写真を Fig. 4-4 に示す。鋳物合金、冷延板共に 0.2 V では電解後のアノード試料表面が暗い色に変化し、鋳物合金の方が冷延板よりもさらに暗い色に変化した。0.6 V では、電解前よりもわずかに暗い色に変化した。1.0 V では電解前よりも平滑な表面が観察された。カソード上では、デンドライト状の粗い電析物が観察された。

0.2 V、 100 C cm^{-2} の条件で定電位電解前後の XRD 測定結果を Fig. 4-5a)-b) に示す。電解前の冷延板、鋳物合金それぞれの XRD 回折パターンから、合金中には Al、 $\text{Al}_6\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 、 Al_6Mn 、 Al_{12}Mn のいずれかに一致するピークが得られた。定電位電解後の鋳物合金の XRD 回折パターンでは、18 度付近に存在する $\text{Al}_6\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ または Al_6Mn の (110) 面のピーク強度が電解前より増加した。また Al の (220) 面のピーク強度が電解前より増加した一方で、その他の Al のピーク強度は電解前より減少した。冷延板の XRD 回折パターンでは、 Al_{12}Mn の

(110) 面、Al₆Mn の (135) 面のピーク強度が電解前より明瞭に増加した。また、Al の (111) 面のピーク強度は電解前より減少し、(222) 面のピーク強度は電解後に消失した。その他のピークは明瞭に同定することが困難であった。

0.2 V、100 Ccm⁻² の条件で定電位電解後のアノード表面および断面の SEM 観察結果と Al、Mn、Fe の EDS 分析結果を Fig. 4-6a)-d) 、点分析結果を Table 4-2 に示す。鋳物合金の表面(Fig. 4-6a)) からは EDS で Al が強く検出される箇所と、Mn が強く検出される箇所とが観察された。また、線状の Al-Mn-Fe 系の金属間化合物が全面に観察された。冷延板の表面 (Fig. 4-6b)) においても EDS で Al が強く検出される箇所と、Mn が強く検出される箇所とが観察された。また、直径数 μm ~10 μm の粒状の Al-Mn-Fe 系または Al-Mn 系の金属間化合物が全面に観察された。鋳物合金の断面(Fig. 4-6c)) からは表層に皮膜状の生成物が広い範囲で連続的に観察され、その皮膜からは Mn が検出された (青い□で囲まれた箇所)。表層の皮膜状の生成物が拡大して分析したところ (赤い□で囲まれた箇所)、厚さ数 μm の Mn の濃化層とその濃化層中に Al-Mn-Fe 系の金属間化合物が取り込まれている様子とが観察された。Mn の濃化層 (i) と濃化層と母材の Al との界面近傍(ii) とを EDS で点分析したところ、濃化層からは Mn が 16.4mass%、界面近傍からは Mn が 2.2mass%検出された。この値は EDS で検出された Al と Mn の合計が 100mass%として算出した。冷延板の断面 (Fig. 4-6d)) からは低倍率 (青い□で囲まれた箇所) では鋳物合金で観察された Mn の濃化層は観察されなかったが、拡大して分析 (赤い□で囲まれた箇所) したところ、厚さ約 1 μm の薄い皮膜状の生成物が観察され、その皮膜からは Mn が検出された。また、その濃化層中に Al-Mn-Fe 系と Al-Mn 系の金属間化合物が取り込まれている様子が観察された。鋳物合金と同様の方法で Mn の濃化層 (iii) と濃化層と母材の Al との界面近傍 (iv) とが EDS で点分析され、濃化層からは Mn が 10.8mass%、界面近傍からは Mn が 1.8mass%検出された。

定電位電解前後のアノード表面とカソード上の電析物の Mn 濃度を Fig. 4-7a)-b)、Table 4-3 に示す。Mn 濃度は EDS で検出された Al、Mn、Fe の合計が 100mass%として算出した。アノード表面は EDS で 3 箇所が面分析され、その平均値を Mn または Fe 濃度とした。0.6、1.0 V では任意の箇所、0.2 V では Fig. 4-4 で観察された黒色部を分析した。また、カソードに析出された電析物は EDS で任意の 5

箇所を点分析し、その平均を Mn または Fe 濃度とした。鋳物合金 (Fig. 4-7a) の 0.2 V の条件では、電解前よりもアノード表面の Mn 濃度が増加したが、電析物からは Mn は検出されなかった。0.6、1.0 V ではアノード表面の Mn 濃度は電解前と同程度であったが、電析物からは 0.6 V で 0.6mass%、1.0 V で 1.0mass%検出された。冷延板 (Fig. 4-7b)) の 0.2 V の条件では、電解前よりもアノード表面の Mn 濃度が増加したが、電析物からは Mn は検出されなかった。0.6 V では電解前よりもわずかにアノード表面の Mn 濃度が増加し、1.0 V ではアノード表面の Mn 濃度は電解前と同程度であったが、電析物からは 0.6 V で 0.2%、1.0 V で 1.2mass%検出された。また、Fe の挙動は鋳物合金と冷延板との間で大きな差はみられなかった。アノード表面では、0.2 V の条件でのみ 0.3 から 0.4mass%検出され、電析物からは 0.6 V で 0.1 から 0.2mass%、1.0 V で 0.6mass%検出された。

Al-1.5%Mn 冷延板アノードの 1.0 V、 100 C cm^{-2} の条件における定電位電解時の電気量密度-電流密度曲線と、電解前後の各電気量密度 ($1\text{--}100 \text{ C cm}^{-2}$) におけるアノード表面の外観写真が Fig. 4-8a)-h) に示される。電気量密度-電流密度曲線において、電気量密度 5 C cm^{-2} で電流密度の極大値が示され、その後わずかに電流密度が減少し、約 2 mA cm^{-2} で定常値が示された。アノード試料表面は電気量密度の増加に伴い平滑化した。

Al-1.5%Mn 冷延板アノードの 0.2 V、 $10\text{--}100 \text{ C cm}^{-2}$ の条件における定電位電解後の試料表面の SEM 像と EDS による Mn と Fe の面分析結果とを Fig. 4-9a)-f) に示す。Al-Mn 系の金属間化合物周辺の SEM 像と EDS 分析結果 (Fig. 4-9a)-c)) から、Al-Mn 系の金属間化合物は電気量密度 20 C cm^{-2} で、その表面にわずかな凹凸が生じ、 100 C cm^{-2} では端部の溶解も観察された。一方、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物周辺の SEM 像と EDS 分析結果 (Fig. 4-9d)-f)) から、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物は電気量密度 20 C cm^{-2} で、その表面が激しく溶解しており、 100 C cm^{-2} では表面全体の激しい溶解が観察された。Al-1.5%Mn 冷延板アノードの 0.2 V、 $5\text{--}100 \text{ C cm}^{-2}$ の条件で定電位電解後の試料表面が FE-SEM で観察され、その表面に存在する Al-Mn 系の金属間化合物中の Al と Mn の濃度または Al-Mn-Fe 系の金属間化合物中の Al、Mn、Fe 濃度を EDS で点分析した結果を Fig. 4-10a)-b) に示す。Al-Mn 系、Al-Mn-Fe 系金属間化合物共に電気量密度の増加に伴う Al、Mn、Fe それぞれの濃度の変化は観察されなかった。Al-1.5%Mn の 0.2 V、

100 C cm⁻² の条件で定電位電解後の断面の SEM-EDS 分析結果から (Fig. 4-6c)-d)、鋳物合金の表層では、冷延板よりも Mn 濃度の高い濃化層が厚く形成された。また、濃化層中には金属間化合物も観察された。Al-1.5%Mn の鋳物材の 0.2V、100 C cm⁻² で定電位電解前後の XRD 分析結果から (Fig. 4-5a))、18 度付近に存在する Al₆Fe_{0.5}Mn_{0.5} または Al₆Mn の (110) 面の回折強度は電解前より増加した。Al-1.5%Mn 鋳物合金中には金属間化合物として Al-Mn-Fe 系の金属間化合物しか存在しないため、この回折ピークは Al₆Fe_{0.5}Mn_{0.5} のものと考えられる。また、延板の XRD 回折パターンでは (Fig. 4-5b))、Al₁₂Mn の(110) 面、Al₆Mn の (135) 面のピーク強度が電解前より増加した。これらの結果から、0.2 V、100 C cm⁻² の条件では、金属間化合物が溶解せず、Mn が固溶した母相の Al が優先的に溶解した結果、表層に金属間化合物を含む Mn 濃化層が形成されたと考えられる。鋳物合金の方が冷延板よりも母相中の Mn 固容量が多いため、濃化層が厚く形成されたと考えられる。

これらの Al-Mn 合金のアノード溶解挙動の考察結果を元に、電解精製挙動について以下に考察する。電解精製後のアノード表面およびカソード上の電析物の Mn、Fe 濃度の分析結果より (Fig. 4-7)、0.2 V ではアノード表面で Mn、Fe の濃度が電解前より増加したが、電析物からはこれら元素は検出されなかった。この電位では金属間化合物中の Mn や Fe は溶解せず、母相の Al が優先的に溶解するため、母相に固溶した Mn と金属間化合物が表層で濃化したためと考えられる。鋳物合金の方が、Mn 固容量が多いため、アノード表面の Mn 濃度が高くなったと考えられる。0.6 V では鋳物合金のアノード表面は電解前と同程度であったが、電析物からは Mn とわずかな Fe が検出された。0.6 V では母相の Al と母相に固溶した Mn、加えて Al-Mn-Fe 系の金属間化合物の溶解が生じたためと考えられる。冷延板の 0.6 V では、母相に固溶した Mn の一部が、この電位では溶解しない Al-Mn 系の金属間化合物として析出した。そのため、冷延板の表面では Al-Mn-Fe 系と Al-Mn 系の金属間化合物が存在するため、鋳物合金のアノード表面よりも Mn 濃度が高く検出され、電析物中の Mn 濃度も鋳物合金の電析物より低く検出されたと考えられる。1.0 V では、母相と金属間化合物とが同程度の速度で溶解するため、アノード表面の Mn、Fe の濃度は電解前と同程度になった一方で、1.0 V の方が 0.6 V よりも金属間化合物の溶解が加速され、電解液

中に蓄積される Mn、Fe イオンの量が増加する。その結果、電析物中への Mn、Fe の共析量は 1.0 V の方が 0.6 V より増加したと考えられる。金属組織によらず、電位によって溶解が促進させられるため、アノード表面は平滑化され、電析物中の Mn、Fe の共析量は鋳物合金と冷延板とで同程度になったと考えられる。

Al-1.5%Mn 冷延板アノードの 0.2 V、10–100 C cm⁻² の条件における定電位電解後の試料表面の SEM-EDS 分析結果から (Fig. 4-9)、電気量密度が増加するにつれて、金属間化合物が溶解する様子が観察された。一方で、20 C cm⁻² 以上の電気量密度では、Al-Mn 系の金属間化合物よりも、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物の方が、表面の形態が激しく変化した。そのため、Al-Mn 系の金属間化合物の方が、溶解しにくい金属間化合物であると考えられる。さらに、各電気量密度における Al-Mn 系と Al-Mn-Fe 系金属間化合物の元素分析結果から (Fig. 4-10)、電気量密度が増加しても各元素の変化は観察されなかった。このことから、Al-Mn-Fe 系と Al-Mn 系の金属間化合物が溶解する際、化合物中の一部の元素の優先溶解は生じないと考えられる。

このような金属組織に対する溶解挙動の変化は、硫酸水溶液中での陽極酸化においても報告されている。電位-pH 図において、Al と Mn は酸性領域でそれぞれ Al(III)、Mn(II)として溶解することが知られているが[20]、硫酸中での陽極酸化時には、Al-Mn 系の金属間化合物は溶解せず、陽極酸化皮膜中に取り込まれることが報告されている[21]。一方、本イオン液体中においては、金属組織の違いに加え、印加されるアノード溶解電位や電気量密度によっても、アノード溶解挙動が変化するため、反応機構の解明は、より複雑である。しかしながら、今回、EmImCl-AlCl₃ イオン液体中での、Al-Mn 二元系合金の金属組織に対するアノード溶解挙動が詳細に調査されたことで、これらの複雑な溶解機構が初めて明らかとなった。

また、純 Al と純 Mn の溶解電位差は約 0.1 V と小さかった。それに対し、Al-Mn 合金の場合は、母相に固溶した Mn、Al-Mn-Fe 系金属間化合物、Al-Mn 系金属間化合物の順で、イオン液体中に溶解しにくい金属組織へと変化した。このことは、電解精製において、高純度の精製 Al を得ることが可能なアノード電位の領域が拡大されることになる。具体的には、Mn の固溶体を含む場合は 0.2V 以下のアノード電位、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物を含む場合は 0.6V より卑なア

ノード電位、Al-Mn 系の金属間化合物を含む場合は 1.0 V より卑なアノード電位で電解精製を行うことで、電解液中への Mn の溶解が制御され、その結果、電解精製されるアルミニウムの純度の向上が期待できる。そのため、Mn を含む Al 合金をアノードとした電解精製を行う際は、アノードに用いる Al-Mn 合金を熱処理し、母相への Mn 固容量を減らし、Al-Mn 系の金属間化合物への析出を促進させることがカソード上で高純度の精製 Al を得るのに効果的であると考えられる。

4-3-4. Al-Mn 合金からの Mn イオンの溶解・析出機構

以上のことから考えられる、Al-Mn 合金のアノード溶解挙動の模式図を Fig. 4-11 に示す。Mn の固溶体と Al-Mn-Fe 系の金属間化合物を有する鋳物材は、0.2 V では母相の Al が優先的に溶解し、表層に Mn の濃化層が形成され、0.6 V 以上で Al-Mn-Fe 系の金属間化合物が溶解するため、Mn イオンおよび Fe イオンが電解液中に溶解し、カソード上で Al、Mn、Fe が共析する。また、固溶体由来の Mn 濃化層は、溶解抵抗の増加となるため、アノード分極曲線中で傾きの変化点として観察される。冷延材では、Mn の固溶体と Al-Mn-Fe 系の金属間化合物、Al-Mn 系の金属間化合物が存在するため、鋳物材の溶解挙動に加え、1.0 V での Al-Mn 系の金属間化合物の溶解が起こる。冷延材では Mn 固容量が低下するのに伴い 0.6 V でアノード溶解しない Al-Mn 系の金属間化合物が形成されるため、0.6 V での電解精製後の電析物中の Mn 濃度は鋳物合金アノードを用いる時よりも低く、精製 Al 純度が向上する。

このように、本章において、Mn 固溶体、Al-Mn-Fe 系および Al-Mn 系金属間化合物を含む、複雑な金属組織を有する Al-Mn 合金の EmImCl-AlCl_3 イオン液体中での Mn イオンのアノード溶解挙動とカソード上での電析挙動を調査し、Mn を含む金属間化合物のアノード溶解開始電位が純 Mn のアノード溶解開始電位より大きく貴であること、これら金属間化合物を有するアノード材料を用いて電解精製を行うのが最適であることを明らかにした。

Mn を含む Al 合金をアノードとした電解精製を行う際は、アノードに用いる Al-Mn 合金を熱処理し、母相への Mn 固容量を減らし、Al-Mn 系の金属間化合

物への析出を促進させることがカソード上で高純度の精製 Al を得るのに効果的であると考えられた。

4-4. 結論

EmImCl-AlCl₃（モル比 1:2）イオン液体中で Al-Mn 合金のアノード溶解挙動およびカソード上での電析挙動を調査した結果、以下のことがわかった。

- ・ Al-1.5%Mn 合金のアノード分極時に、掃引速度を遅くするにつれて、50 mV vs. Al/Al(III)付近に母相に固溶した Mn 由来の電流密度の傾きの変化点が示された。
- ・ Al-1.5%Mn 鋳物合金と冷延板の定電位電解では、0.2 V において、母相の Al が優先的に溶解し、母相に固溶した Mn 由来の濃化層が表層に形成された。Mn の濃化層は固容量の多い鋳物合金の方が厚く形成された。
- ・ Al-Mn-Fe 系の金属間化合物は 0.6 V、Al-Mn 系の金属間化合物は 1.0 V より貴な電位で溶解が観察された。これら金属間化合物は電気量密度の増加に伴い、溶解が促進された。固溶した Mn および金属間化合物が溶解する電位ではカソード上で Al と Mn が共析された。
- ・ Mn の固溶体を含む場合は 0.2V 以下のアノード電位、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物を含む場合は 0.6V より卑なアノード電位、Al-Mn 系の金属間化合物を含む場合は 1.0 V より卑なアノード電位で電解精製を行うことで、電解液中への Mn の溶解が制御され、その結果、電解精製されるアルミニウムの純度の向上が期待できる。

参考文献

- [1] S. Tierce, N. Pébère, C. Blanc, C. Casenave, G. Mankowski, H. Robidou, Corrosion behaviour of brazed multilayer material AA4343/AA3003/AA4343: Influence of coolant parameters, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 4581–4593.
- [2] S. Tierce, N. Pébère, C. Blanc, C. Casenave, G. Mankowski, H. Robidou, Corrosion behaviour of brazing material AA4343, *Electrochim. Acta*, **52** (2006) 1092–1100.
- [3] J. Liu, S.W. Banovic, R.J. Fields, J.G. Morris, Effect of intermediate heat treatment on microstructure and texture evolution of continuous cast Al-Mn-Mg alloy sheet, *Metall. Mat. Trans. A*, **37** (2006) 1887–1898.
- [4] L. Huang, G. Huang, L. Cao, X. Wu, Z. Jia, M. Xia, Q. Liu, Influence of pre-recovery on the subsequent recrystallization and mechanical properties of a twin-roll cast Al-Mn alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, **682** (2017) 63–72.
- [5] K.R.V. Horn, Aluminum - Vol 1, 1st edition, *American Society for Metals*, 1967.
- [6] A.M.F. Muggerud, E.A. Mørtzell, Y. Li, R. Holmestad, Dispersoid strengthening in AA3xxx alloys with varying Mn and Si content during annealing at low temperatures, *Mater. Sci. Eng. A*, **567** (2013) 21–28.
- [7] Y.J. Li, A.M.F. Muggerud, A. Olsen, T. Furu, Precipitation of partially coherent α -Al(Mn,Fe)Si dispersoids and their strengthening effect in AA 3003 alloy, *Acta Mater.*, **60** (2012) 1004–1014.
- [8] K. Liu, X.-G. Chen, Development of Al-Mn-Mg 3004 alloy for applications at elevated temperature via dispersoid strengthening, *Mater. Des.*, **84** (2015) 340–350.
- [9] G.R. Stafford, B. Grushko, R.D. McMichael, The electrodeposition of Al-Mn ferromagnetic phase from molten salt electrolyte, *J. Alloy. Compd.*, **200** (1993) 107–113.
- [10] A. Ispas, E. Wolff, A. Bund, An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on Electrodeposition of Aluminum and Aluminum-Manganese Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) H5263–H5270.
- [11] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**

- (2003) 3428–3430.
- [12] S. Ruan, C.A. Schuh, Electrodeposited Al–Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures, *Acta Mater.*, **57** (2009) 3810–3822.
- [13] R. Nadella, D.G. Eskin, Q. Du, L. Katgerman, Macrosegregation in direct-chill casting of aluminium alloys, *Prog. Mater. Sci.*, **53** (2008) 421–480.
- [14] C.S. Çetinarslan, Effect of cold plastic deformation on electrical conductivity of various materials, *Mater. Des.*, **30** (2009) 671–673.
- [15] 小松伸也, 系合金の加工と熱処理による比抵抗変化, *軽金属*, **60** (2010) 511–529.
- [16] K. Matsumoto, S. Komatsu, M. Ikeda, B. Verlinden, P. Ratchev, Quantification of Volume Fraction of Precipitates in an Aged Al-1.0 mass%Mg₂Si Alloy, *Mater. Trans. JIM.*, **41** (2000) 1275–1281.
- [17] 小松伸也, 藤川辰一郎, 軽金属材料の電気比抵抗–その測定, 解釈および応用, *軽金属*, **47** (1997) 170–181.
- [18] R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund, Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids, *Electrochem. Commun.*, **115** (2020) 106720.
- [19] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Anodic Dissolution Behavior in the Electrefining of Al–Cu Alloys Using an EmImCl–AlCl₃ Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **169** (2022) 082518.
- [20] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Second English Edition, *National Association of Corrosion, Houston, Tex.*, (1974).
- [21] 鈴木義和, 村松俊樹, 松尾守, 前嶋正受, 猿渡光一, 岡田健三, 陽極酸化した Al–Mn 合金の皮膜色調と遠赤外線放射特性, *軽金属*, **50** (2000) 598–602.

Table 4-1 Elemental composition of the Al–Mn alloy specimens produced for this study.

Specimen	Composition[mass%]								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
Al–0.5%Mn	0.02	0.02	0.01	0.47	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	bal.
Al–1.0%Mn	0.02	0.03	0.01	0.94	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	bal.
Al–1.5%Mn	0.03	0.04	< 0.01	1.48	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	bal.

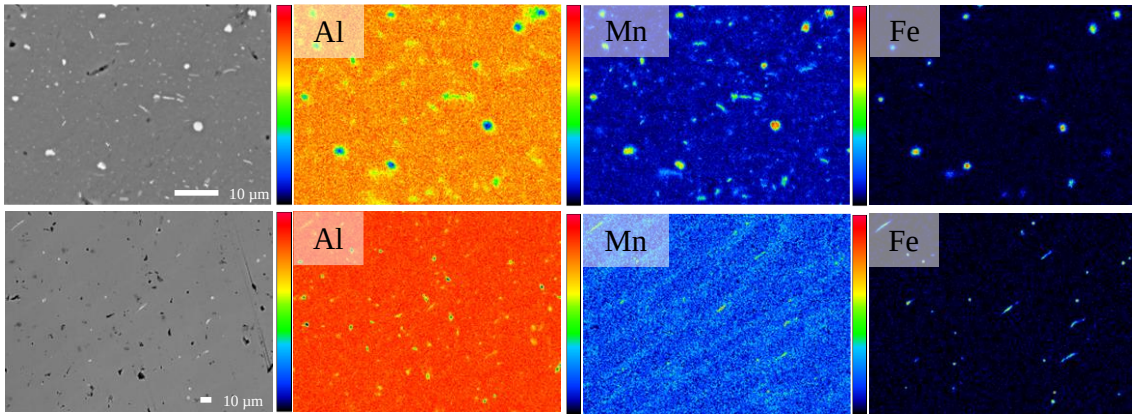
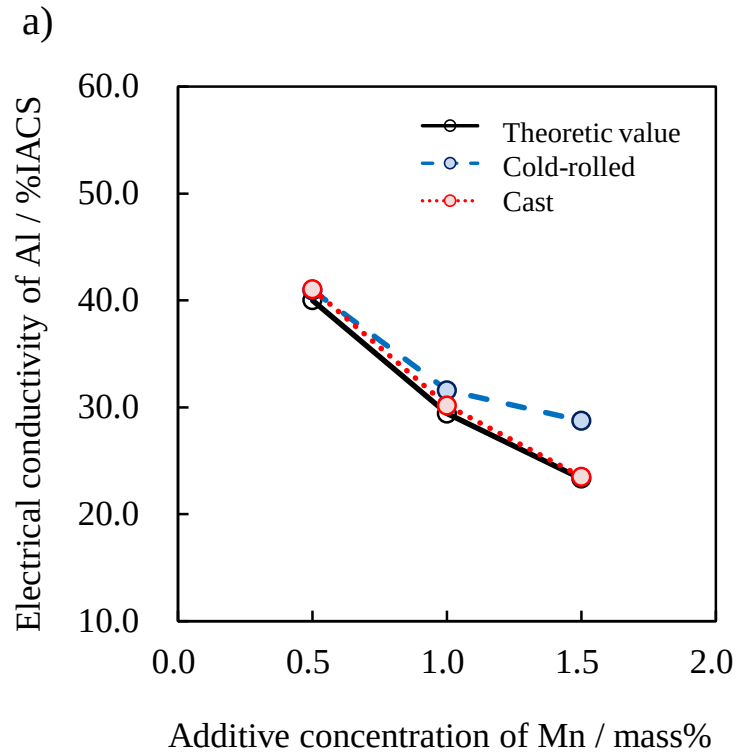
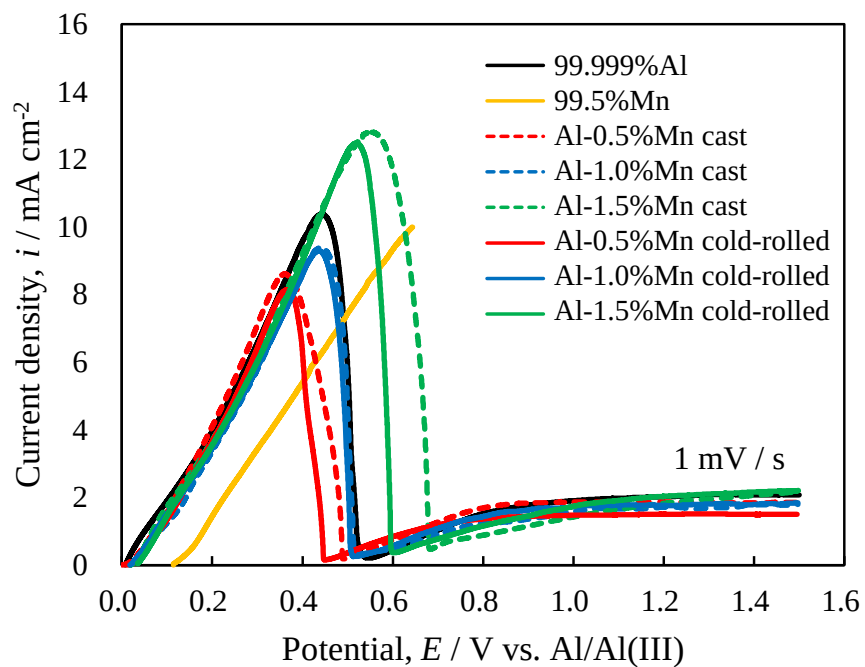
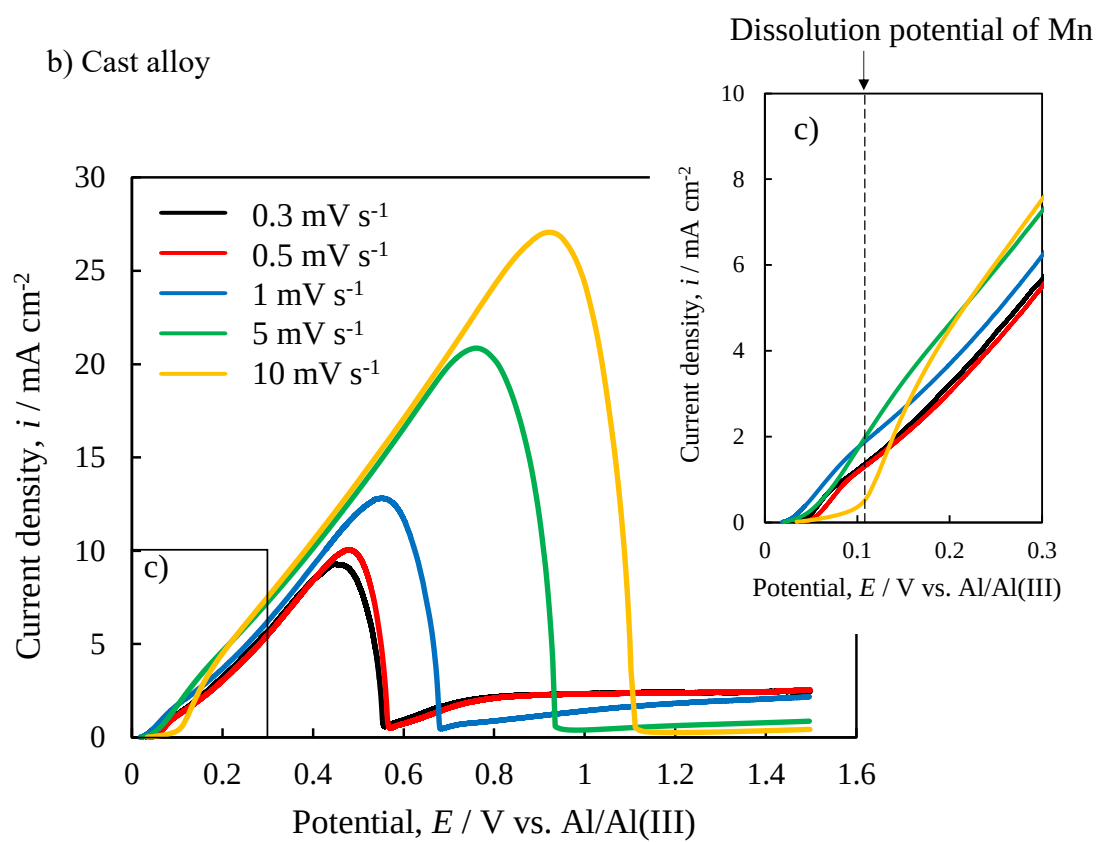


Fig. 4-1 Electrical conductivity and cross-sectional analysis of Al-Mn alloys, a) theoretic and measured electrical conductivities of Al-Mn binary alloys, b) cross-sectional SEM images and FE-EPMA profiles of Al, Mn, and Fe of the Al–1.5%Mn casting alloy and cold-rolled plate specimens.

a) Al-Mn alloys



b) Cast alloy



d) Cold-rolled alloy

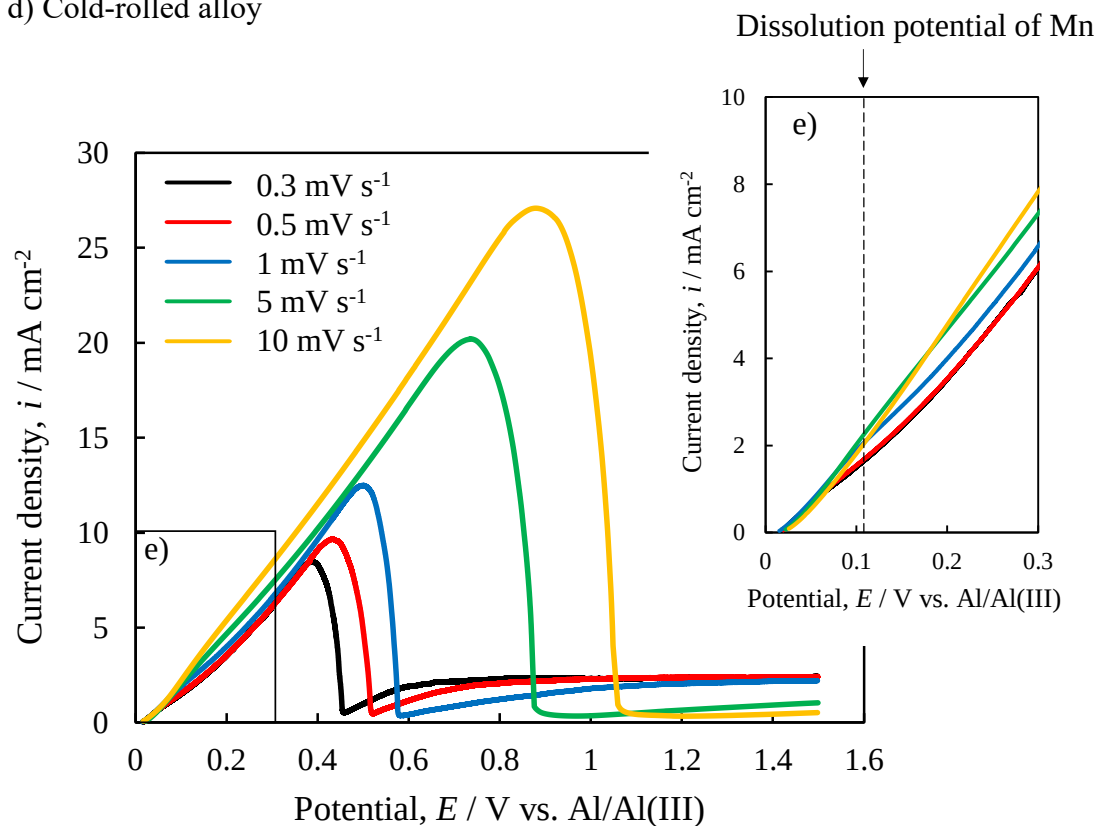
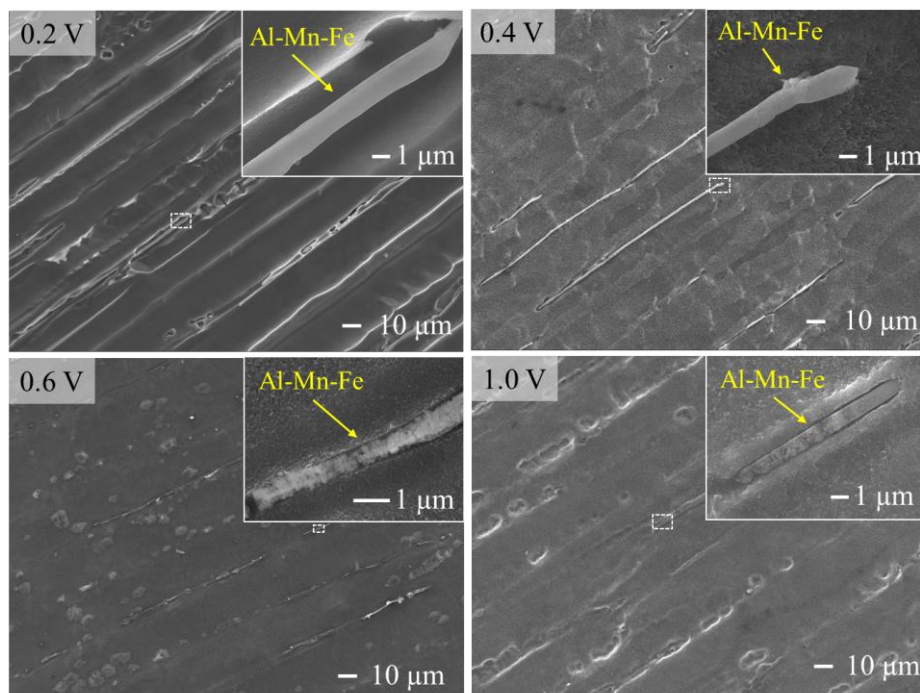


Fig. 4-2 Anodic polarization curves, a) 99.999% Al, 99.5% Mn, and various Al-Mn alloys; b), c) the Al-1.5%Mn cast alloy at various scanning rates; d), and e) the Al-1.5%Mn cold-rolled plate alloy at various scanning rates. All measurements were conducted in a 1 : 2 EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at a temperature of 323 K.

a) Cast alloy



b) Cold-rolled alloy

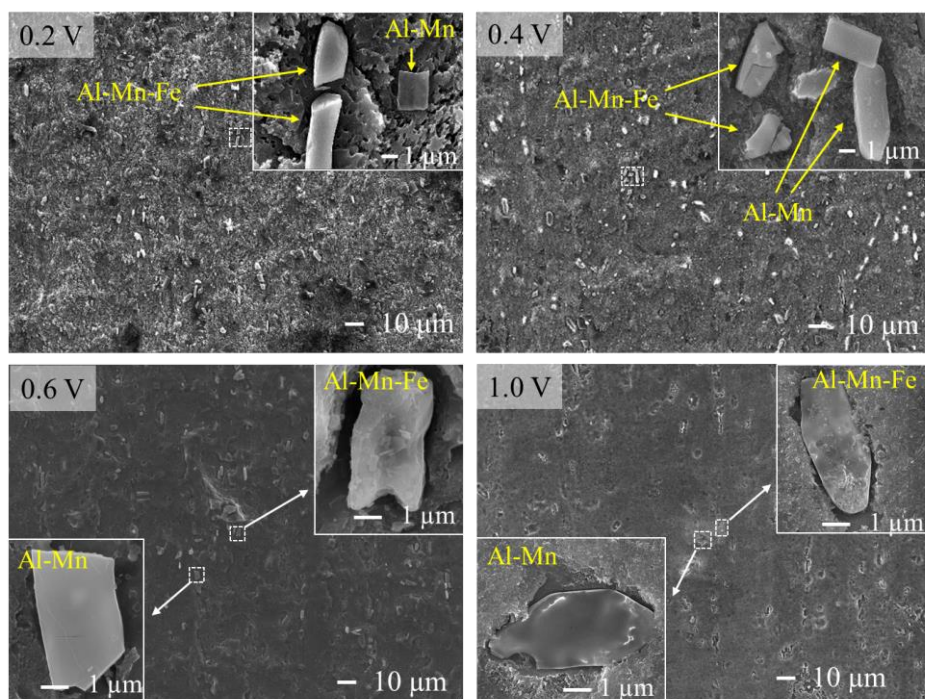


Fig. 4-3 FE-SEM images of the Al-1.5%Mn, a) cast alloy and b) cold-rolled plate surfaces obtained after constant potential electrolysis in EmImCl-AlCl₃ at potentials of 0.2, 0.4, 0.6 and 1.0 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

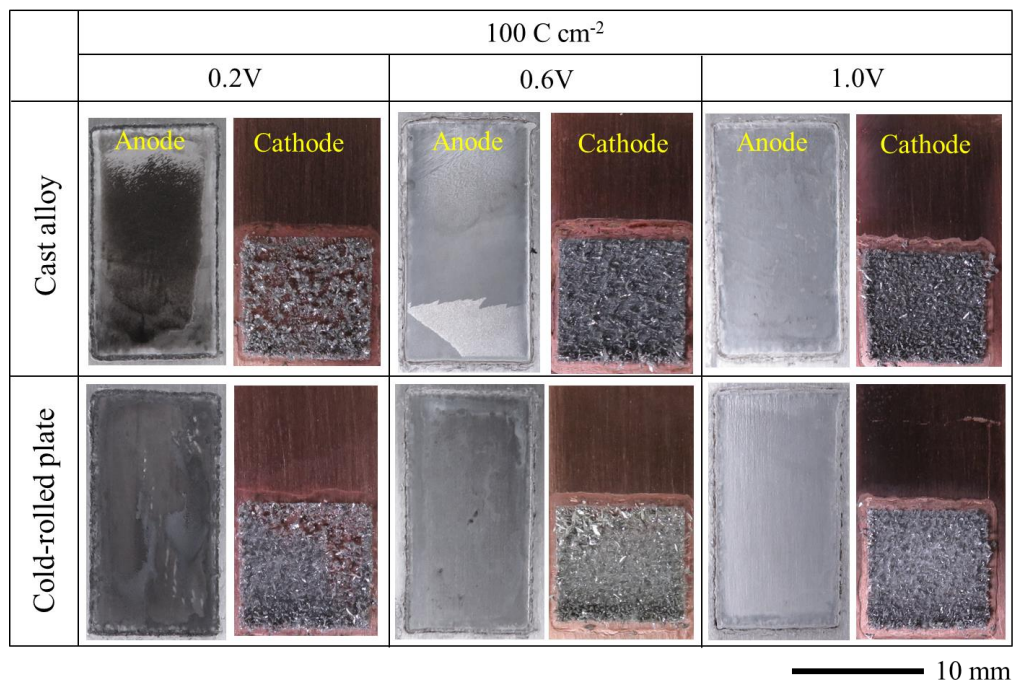


Fig. 4-4 Optical photographs of the Al–1.5%Mn cast alloy and cold-rolled plate anodes and a Cu cathode after constant-potential electrolysis in EmImCl–AlCl₃ at potentials of 0.2, 0.6, and 1.0 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

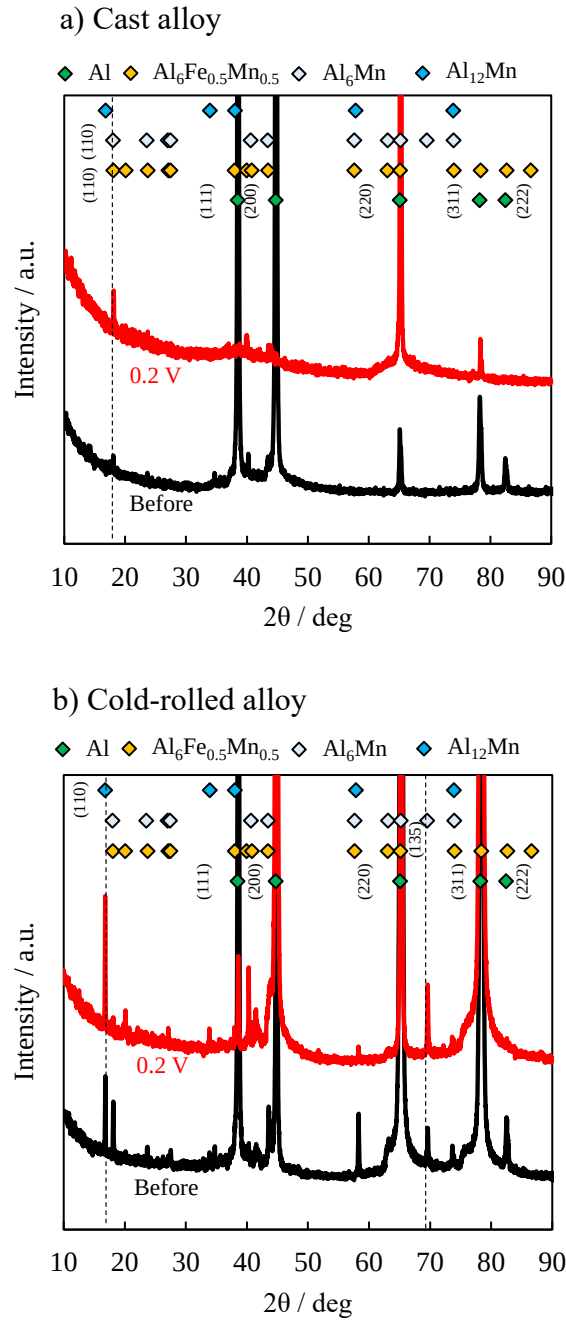


Fig. 4-5 XRD patterns of the Al–1.5%Mn, a) cast alloy and b) cold-rolled plate before and after constant-potential electrolysis EmImCl-AlCl_3 at a potential of 0.2 V with a charge density of 100 C cm^{-2} , and a temperature of 323 K.

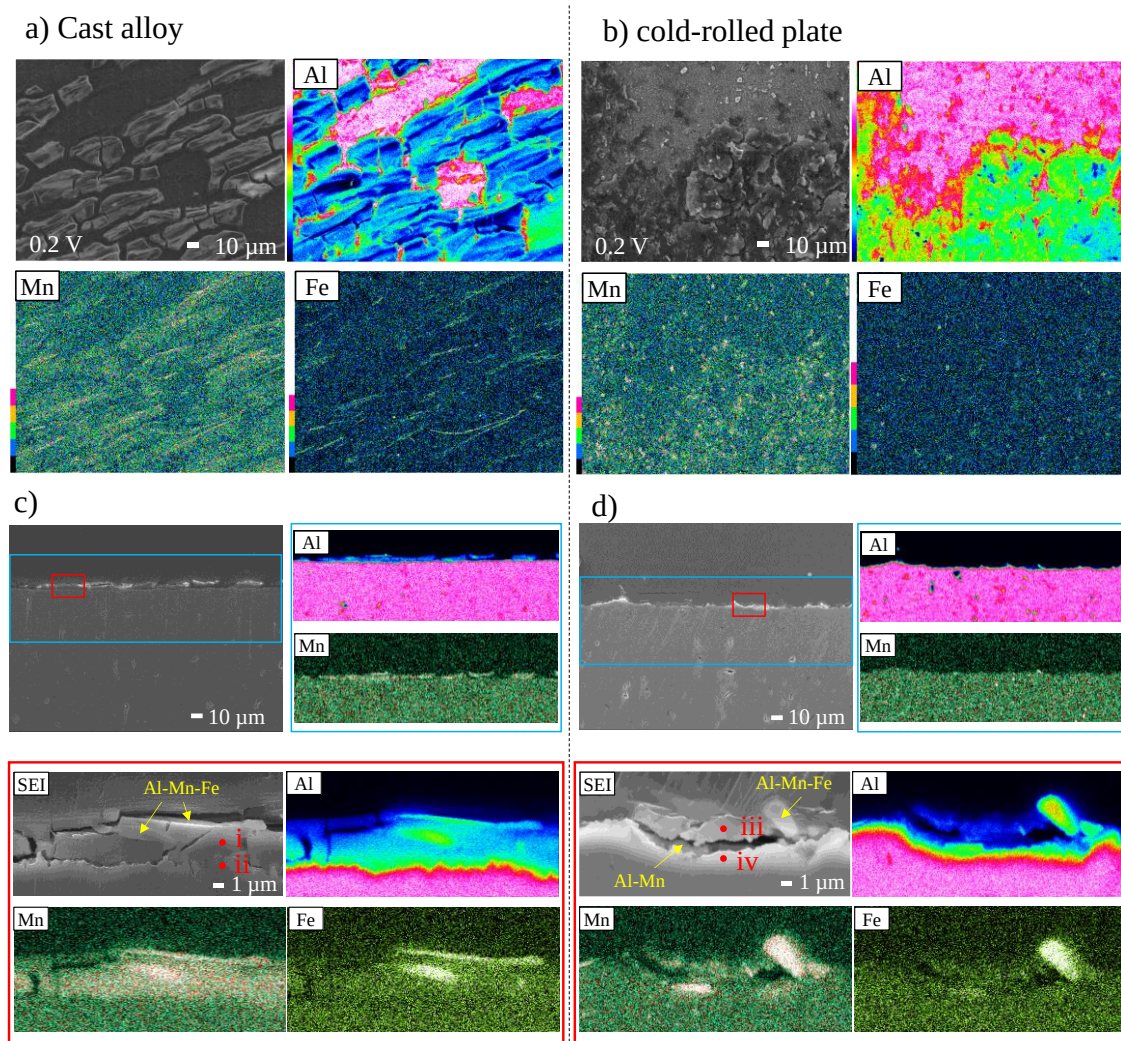
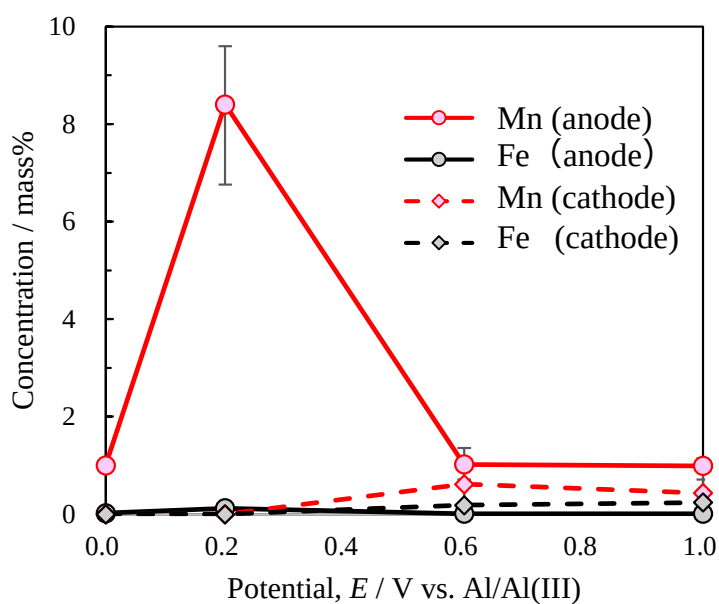


Fig. 4-6 FE-SEM images and corresponding Al, Mn, and Fe EDS profiles of Al–1.5%Mn specimens after constant-potential electrolysis EmImCl-AlCl_3 at a potential of 0.2 V, a charge density of 100 C cm^{-2} , and a temperature of 323 K: a) cast alloy surface; b) cold-rolled plate surface; c) cast alloy cross-section; d) cold-rolled plate cross-section.

Table 4-2 Composition of Al, Mn corresponding Al, Mn measured by EDS for the Al–1.5%Mn specimens after constant-potential electrolysis EmImCl-AlCl_3 at a potential of 0.2 V, a charge density of 100 C cm^{-2} , and a temperature of 323 K: (i)-(ii) cast alloy; (iii)-(iv) cold-rolled plate.

Analysis point	Concentration [mass%]	
	Al	Mn
i	83.6	16.4
ii	97.8	2.2
iii	89.2	10.8
iv	98.2	1.8

a) Casting alloy



b) Cold-rolled plate

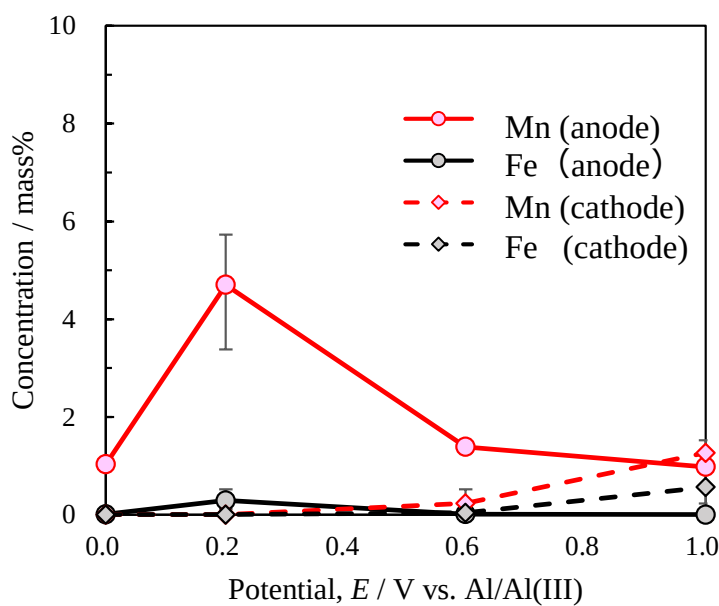


Fig. 4-7 Mn concentrations in the Al–1.5%Mn, a) cast alloy and b) cold-rolled plate anode surfaces and the cathodic electrodeposits before and after constant-potential electrolysis in EmImCl–AlCl₃ at potentials of 0.2, 0.6 V, and 1.0 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

Table 4-3 Concentrations in the Al–1.5%Mn a) cast alloy and b) cold-rolled plate anode surfaces and the cathodic electrodeposits before and after constant-potential electrolysis in EmImCl–AlCl₃ at potentials of 0.2, 0.6 V, and 1.0 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

a) Cast alloy

	Concentration of Mn / mass%	
	Anode	Cathode
Before	1.0	-
0.2 V	8.4	0.0
0.6 V	1.0	0.6
1.0 V	1.0	1.0

b) Cold-rolled alloy

	Concentration of Mn / mass%	
	Anode	Cathode
Before	1.0	-
0.2 V	4.7	0.0
0.6 V	1.4	0.2
1.0 V	1.0	1.2

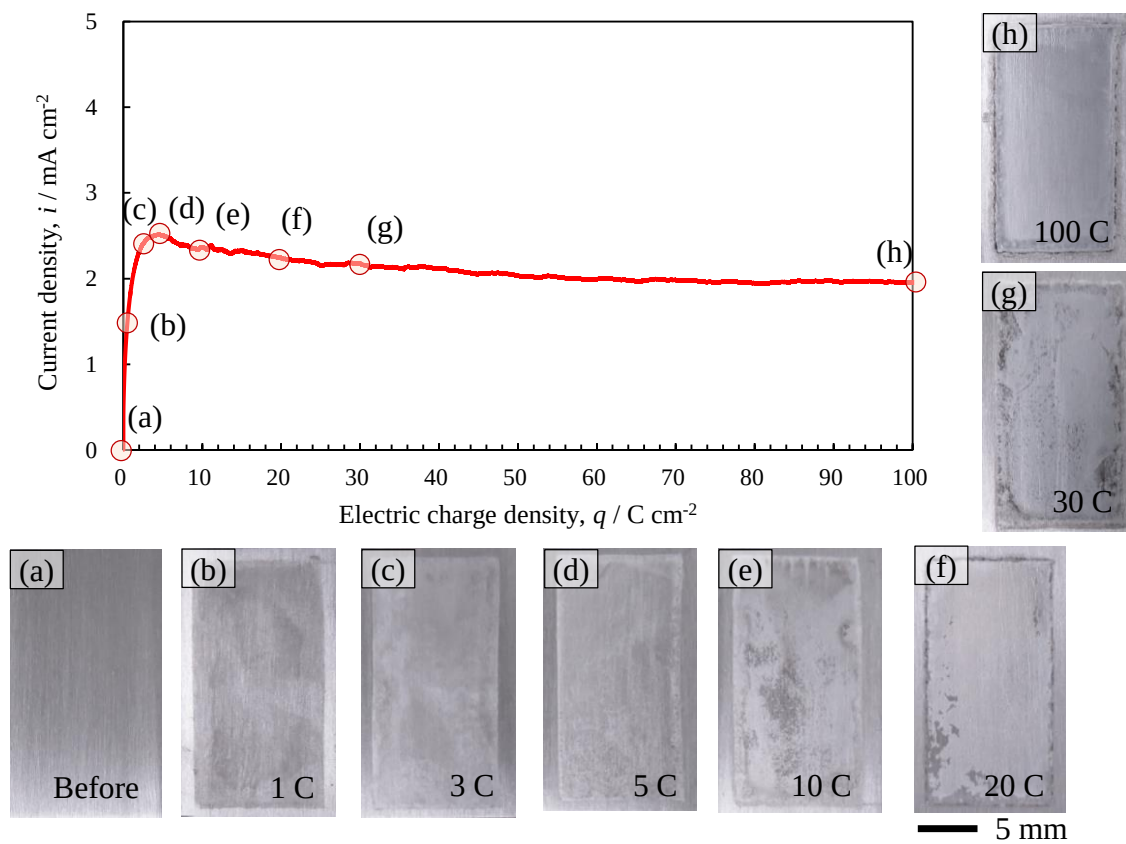


Fig. 4-8 The changes in the current density and surface appearances for Al-1.5%Mn cold-rolled plate anode with electric charge density during the constant potential electrolysis at potential of 1.0V using Al-1.5%Mn cold-rolled plate anode and photographs of the anode surface at each electric charge density, a) before electrolysis, b)1, c) 3, d)5, e) 10, f) 20, g) 30, and h)100 C cm^{-2} .

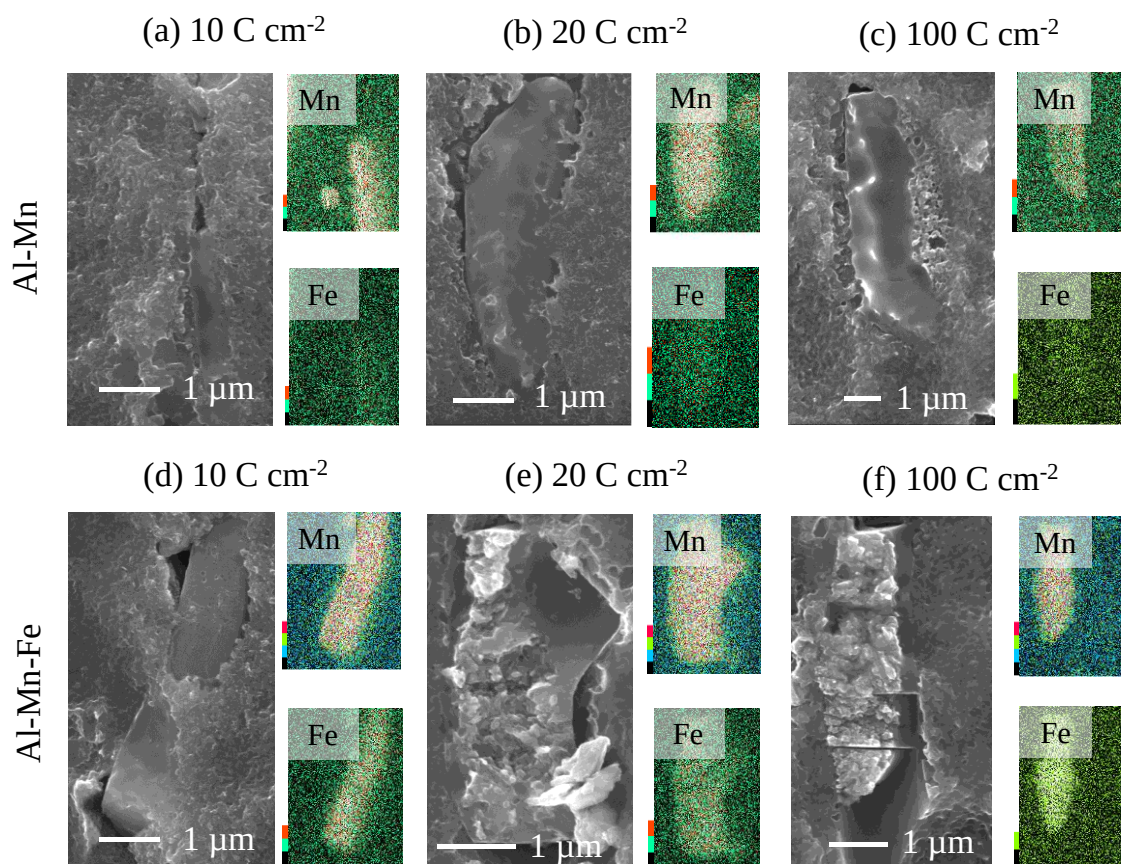
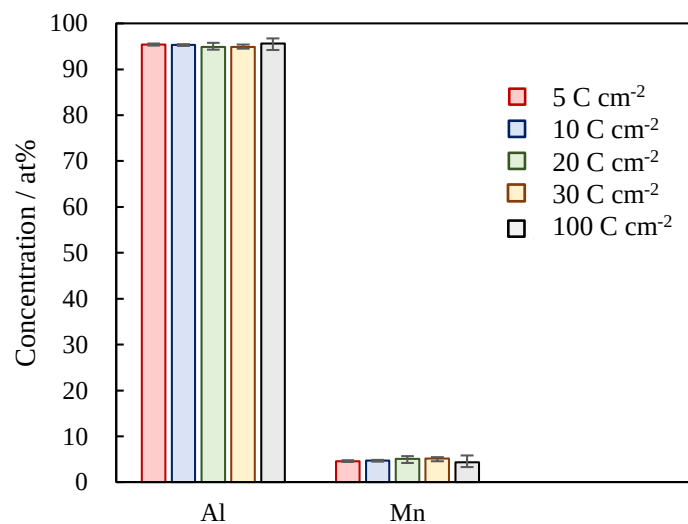


Fig. 4-9 FE-SEM images of the Al-1.5%Mn cold-rolled plate surface and the corresponding Mn and Fe EDS mappings obtained after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 1.0 V, for Al-Mn intermetallic compound at a charge density of a) 10, b) 20, c) 100 C cm⁻², and for d)-f) Al-Mn-Fe intermetallic compound, and a temperature of 323 K.

(a) Al-Mn



(b) Al-Mn-Fe

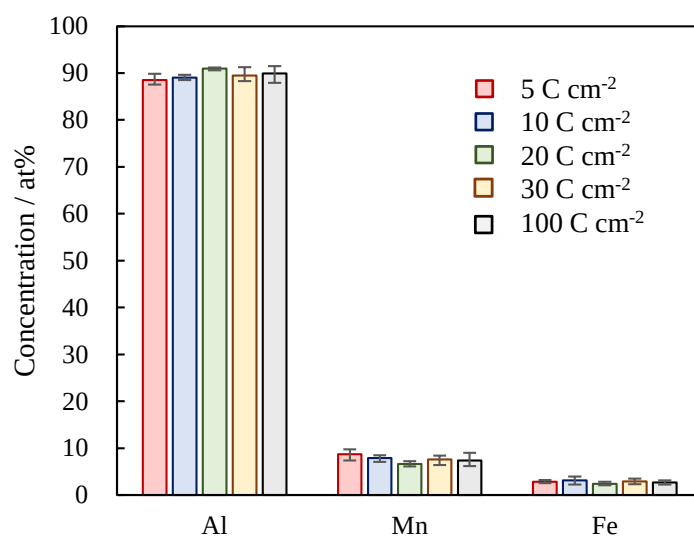
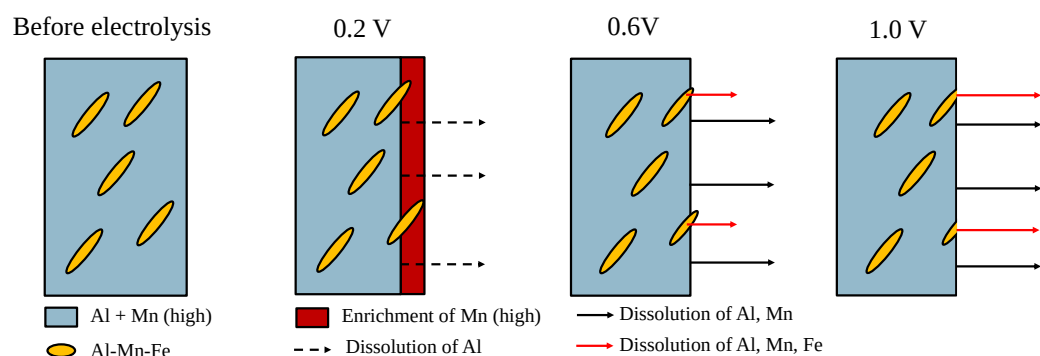


Fig. 4-10 EDS profiles for a) Al-Mn intermetallic compounds, and b) Al-Mn-Fe intermetallic compounds observed on the Al-1.5%Mn cold-rolled plate anode surfaces via FE-SEM after the constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 1.0 V, a charge density of 5, 10, 20, 30, 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

a) Cast alloy



b) Cold-rolled plate

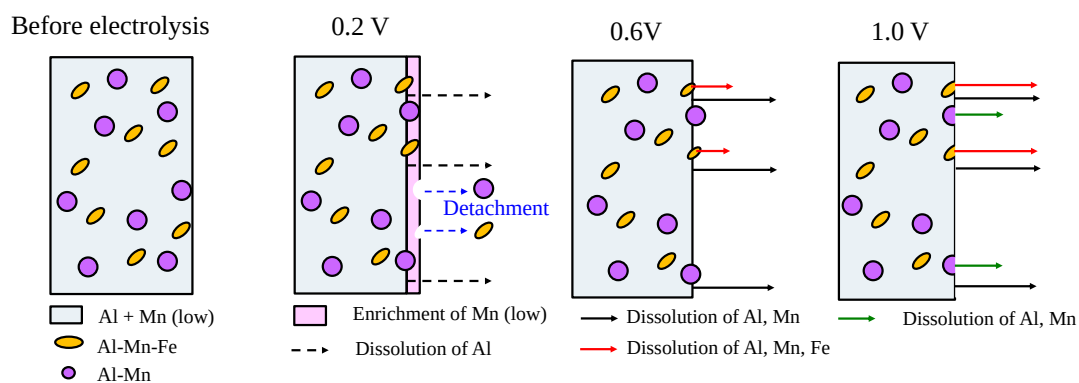


Fig. 4-11 Schematic illustrates of the anodic dissolution for a) the cast alloy and b) cold-rolled plate anodes in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid.

第5章 Al-Fe 合金および Al-Fe-Si 合金の電解精製挙動

5-1. 緒言

鉄がアルミニウム中に混入した際、Al-Fe 系の脆い金属間化合物が形成され、靱性が著しく低下する[1-3]。鉄が多く含まれる Al-Fe 合金は 8000 系の展伸材に分類されるが、アルミニウム箔などに用途が限定され、他の Al 合金に比べて使用量は少ない[4,5]。そのため、鉄を含むアルミニウムスクラップは不純物の許容量が大きく、低品質な原料で製造可能な鋳物材としてリサイクルされる[6,7]。鉄はアルミニウム中にほとんど固溶しないため、 Al_6Fe 、 Al_3Fe などの二元系の Al-Fe 系の金属間化合物が形成される[2,4,8]。また、展伸材中では不純物由来、鋳物材中では添加元素由来のシリコンと $\alpha\text{-AlFeSi}$ 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ などの三元系の金属間化合物が形成される[9,10]。また、Fe イオンが電解液中に存在する際、容易に Fe と Al とがカソード上で共析することが知られている[11-13]。アルミニウムスクラップ中の鉄を除去するためには、アノードとして用いるアルミニウム合金中の鉄を含む金属間化合物からの鉄の溶出を防ぐ必要がある。そのため、金属間化合物から鉄が電解液中に溶解しない電解条件や、アノード溶解されにくい金属組織の解明が必要である。そこで、本研究では金属間化合物の種類やサイズを制御した Al-Fe 二元系合金と Al-Fe-Si 三元系合金が用いられ、各合金の金属組織に対するアノード溶解挙動とカソード電析挙動が調査された。

5-2. 実験方法

供試材に 99.99mass%Fe (99%Fe、0.3 mm thickness, Nilaco)、99.999mass%Al (99.999%Al、0.5 mm thickness, Nilaco)、Al-1.5mass%Fe (Al-1.5%Fe)、Al-1.5mass%Fe-3.5mass%Si (Al-1.5%Fe-3.5%Si)の鋳物合金と冷延板を用いた。OES で得られた Al-Fe と Al-Fe-Si 合金組成を Table 5-1 に示す。鋳物合金は純度 99.9mass%のアルミニウム新地金と Al-25mass%Si、Al-10mass%Fe 母合金を用いて 3 章、4 章と同様に DC 法[14]で作製した。冷延板は 4 章と同条件で作製した。電気化学測定は作用極に各種 Al-Fe、Al-Fe-Si 合金、参照極に Al 線、対極に Pt

または Cu 板の 3 電極式で、液温 323 K、モル比 1 : 2 の EmImCl-AlCl₃ 電解液中で行った。アノード分極測定は、走査速度 1 mV s⁻¹ で浸漬電位から 1500 mV まで測定した。定電位電解は 0.4、0.7、0.9、1.4 V vs. Al/Al(III) の電位で、100 C cm⁻² の電気量密度で行った。3 章、4 章と同様に、定電位電解前後のアノード試験片とカソード上の電析物を水洗、乾燥後、表面に対しては、外観写真撮影、XRD 測定、SEM、FE-SEM 観察、EDS 分析を行い、断面に対してはバフ研磨で鏡面に仕上げた後、FE-SEM および EDS で分析した。

5-3. 結果と考察

5-3-1. Al-Fe 合金中の金属間化合物 Al₆Fe および Al-Fe-Si 合金中の金属間化合物 β -AlFeSi のアノード溶解挙動

99.999%Al、99.99%Fe、Al-1.5%Fe 合金および Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金のアノード分極測定結果を Fig. 5-1a)-d) に示す。99.99%Fe では、電流密度が浸漬電位 0.5 V vs. Al/Al(III) から直線的に増大した。99.999%Al では、電流密度が自然浸漬電位から 0.4 V まで直線的に増大し、電流密度の極大値が示された後、急激に減少し 0.5 V で極小値を示した。その後、電流密度は 0.9 V まで再び増大した後、定常値になった。一方、Al-1.5%Fe 合金の鋳物合金と冷延板のアノード分極曲線では、上述の溶解挙動の他に、0.7 V 付近に電流密度のピークが観察された。Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金の鋳物合金と冷延板のアノード分極曲線では、上述の溶解挙動の他に、0.9 V 付近と 1.4 V 付近に電流密度のピークが観察された。純 Al アノードの分極挙動 (Fig. 5-1) は、EmImCl-AlCl₃ イオン液体における典型的な溶解挙動と一致する[15]。しかしながら、Al-1.5%Fe、Al-1.5%Fe-3.5%Si のアノード分極曲線では、上述の分極挙動に加えて、電流密度のピークが Al-1.5%Fe 合金では 0.7 V 付近、Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金では 0.9 V と 1.4 V 付近に観察された。Al-Cu 合金のアノード分極曲線中においては、金属間化合物 Al₂Cu に由来するアノード電流密度のピークが観察されたため[16]、これら Al-1.5%Fe アノードと Al-1.5%-3.5%Si アノードで観察されたアノード電流密度のピークも金属間化合物のアノード溶解に由来するピークと考えられる。

これら金属間化合物の同定と溶解挙動およびカソード上での電析挙動を調査するため、定電位電解を行った。Al-1.5%Fe 合金に対しては、0.4、0.7 および 1.4 V の電位、Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金に対しては、0.4、0.9、1.4 V の電位でそれぞれ電気量密度 100 C cm^{-2} の条件で定電位電解した。これらの電位は、アノード分極曲線 (Fig. 5-1) で、電流密度の極大値付近の 0.4 V、各合金特有の電流密度のピークが示された 0.7 V、0.9 V、1.4 V から選定した。定電流電解時の電気量密度-アノード電流密度曲線を Fig. 5-2a)-d) に示す。Al-1.5%Fe の鋳物合金 (Fig. 5-2a)) と Al-1.5%Fe-3.5%Si (Fig. 5-2c)) の鋳物合金は電位が貴になるにつれて、電解初期の電流密度が増加したが、電気量が増加するにつれて電流密度は減少し、電位によらず約 2 mA cm^{-2} の定常値が示された。Al-1.5%Fe の冷延板 (Fig. 5-2b)) と Al-1.5%Fe-3.5%Si (Fig. 5-2d)) の冷延板は電位が貴になるにつれて、電解初期の電流密度が増加した。電気量の増加に伴い電流密度は減少したが、電位が貴になるほど高い定常電流密度が示された。

定電位電解後のアノードの外観写真を Fig. 5-3 に示す。Al-1.5%Fe 合金の鋳物合金と冷延板の 0.4 V ではアノード試料表面が黒色に変化し、0.7、1.4 V では平滑な表面が観察された。Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金の鋳物合金と冷延板の 0.4 V ではアノード試料表面が Al-1.5%Fe 合金よりも黒色に変化した。鋳物合金の 0.9 V では試料表面が濃淡のある黒色に変化し、1.4 V では表面の一部が黒色に変化した。冷延板の 0.9 V では試料表面が灰色に変化し、1.4 V では平滑な表面が観察された。

定電位電解前後の XRD 測定結果を Fig. 5-4a)-d) に示す。電解前の鋳物合金、冷延板それぞれの XRD 回折パターンから、Al-1.5%Fe 合金中には Al、Al₆Fe に一致する回折パターンが得られた。Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金中には Al、 β -AlFeSi、Si に一致する回折パターンが得られた。Al-1.5%Fe 鋳物合金の XRD 回折パターン (Fig. 5-4a)) では、0.4 V の Al₆Fe の (110)、(131) 面のピーク強度が電解前より大きく増加し、0.7、1.4 V ではこれら回折ピークは電解前と同等の強度を示した。Al-1.5%Fe の冷延板の XRD 回折パターン (Fig. 5-4b)) は電解前後で大きな変化は観察されなかった。Al-1.5%Fe-3.5%Si 鋳物合金の XRD 回折パターン (Fig. 5-4c)) では、0.4 V の β -AlFeSi の (400)、(-111) 面と Si の (111)、(220)、(311) 面のピーク強度が電解前より大きく増加し、0.7、1.4 V では β -AlFeSi の (400) 面

の回折ピークは電解前より減少し、(-111)面の回折ピークは電解前と同等の強度を示したが、Si の (111)、(220)、(311) 面の回折強度は電解前より増加した。Al-1.5%Fe-3.5%Si 冷延板の XRD 回折パターン (Fig. 5-4d)) では、0.4 V の β -AlFeSi の (600) 面と Si の (111)、(220) 面の回折強度が電解前より大きく増加した。0.7、1.4 V では β -AlFeSi の (600) 面の回折ピークは電解前と同等の強度を示したが、Si の (111)、(220) 面の回折パターンは電解前より増加した。

定電位電解後のアノード表面の FE-SEM 観察結果を Fig. 5-5a)-d) に示す。Al-1.5%Fe の鋳物合金 (Fig. 5-5a)) の 0.4 V では、表面に粗大な組織が観察され、0.7、1.4 V ではその粗大な組織が溶解していた。Al-1.5%Fe の冷延板 (Fig. 5-5b)) の 0.4 V では、表面に直径数 μm の粒子が島状に偏析しているのが観察された。0.7、1.4 V ではそれら粒子が溶解し、表面が平滑になった。Al-1.5%Fe-3.5%Si の鋳物合金 (Fig. 5-5c)) の 0.4 V では、表面全体に粗大な組織が観察された。0.9、1.4 V ではその粗大な組織が溶解し、凹凸が形成されていた。Al-1.5%Fe-3.5%Si の冷延板 (Fig. 5-5d)) の 0.4 V では、表面全体に直径数 μm の粒子が観察された。0.9、1.4 V ではそれら粒子が溶解し、凹凸のある表面が形成されていた。Fig. 5-5 の FE-SEM 像と同視野の Al-1.5%Fe-3.5%Si の鋳物合金表面の EDS 面分析結果を Fig. 5-6a)-c) に示す。0.4 V (Fig. 5-6a)) では表面の粗大な組織から Al、Fe、Si が検出された。0.9 V (Fig. 5-6b)) では表面の粗大な組織から Fe、Si、1.4 V (Fig. 5-6c)) では Si が強く検出された。定電位電解後の Al-1.5%Fe-3.5%Si の鋳物合金断面の EDS 面分析結果を Fig. 5-7 に示す。表面観察結果と同様に、0.4 V での表面の粗大な組織から Al、Fe、Si、0.9 V では Fe、Si、1.4 V では Si が検出された。これら表層の粗大な組織中の Al、Fe、Si 濃度の EDS プロファイルを図 5-8 に示す。各電位に対して EDS で 3 点分析した平均値を示しており、Al と Fe と Si の合計が 100at%として算出した。Al の濃度は電位が貴になるほど減少し、Si 濃度は電位が貴になるほど増加した。Fe 濃度は 0.9 V まで徐々に増加したが、1.4 V で大きく減少した。

ここまでの結果から、Al-Fe および Al-Fe-Si 合金のアノード溶解挙動を考察する。Al-1.5%Fe の XRD 回折パターン (Fig. 5-4a)-b)) からは、 Al_6Fe の金属間化合物が確認された。Al-1.5%Fe-3.5%Si の XRD 回折パターン (Fig. 5-4c)-d))からは、 β -AlFeSi の金属間化合物と結晶性の Si が確認された。Si は電解液中で溶解

しにくいため[17]、アノード分極曲線 (Fig. 5-1) で観察された電流密度のピークに関与していないと考えられる。そのため、アノード分極曲線における Al-1.5%Fe 合金アノードの 0.7 V における電流密度のピークは Al_6Fe 、Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金アノードの 0.9、1.4 V における電流密度のピークは $\beta\text{-AlFeSi}$ に由来するピークと考えられる。

また、定電位電解後のアノード表面の SEM 観察結果から (Fig. 5-5)、鋳物合金では粗大な組織、冷延板では直径数 μm の粒子が観察された。Al-1.5%Fe では、これら組織と粒子から Al と Fe、Al-1.5%Fe-3.5%Si では Al と Fe と Si が EDS 分析で検出された。そのため、これら組織や粒子は Al_6Fe 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ と考えられる。 Al_6Fe と $\beta\text{-AlFeSi}$ の XRD 回折ピーク強度は、0.4 V で増加し、 Al_6Fe は 0.7V 以上、 $\beta\text{-AlFeSi}$ は 0.9 V 以上でそれぞれ XRD の回折ピーク強度が電解前と同程度になった。SEM 観察結果からも Al_6Fe は 0.4 V で表層に Al_6Fe が表層に露出し、0.7V 以上で溶解した。この挙動は、アノード分極挙動、電位に対する XRD 回折パターンの変化と一致する。

$\beta\text{-AlFeSi}$ は 0.4 V で表層に $\beta\text{-AlFeSi}$ が表層に露出し、0.9V 以上で溶解した。定電位電解後の Al-1.5%Fe-3.5%Si の鋳物合金アノード表面および断面の EDS 分析結果 (Fig. 5-6 から 5-8) から、0.9 V では $\beta\text{-AlFeSi}$ 中の Al の濃度が減少し、Fe と Si の濃度が増加、1.4 V では Al と Fe の濃度が減少し、Si の濃度が増加した。このことから、 $\beta\text{-AlFeSi}$ は 0.9 V で Al、1.4 V で Al と Fe が優先溶解し Si はどの電位でも溶解しないと考えられる。この挙動は、アノード分極挙動、電位に対する XRD 回折パターンの変化と一致する。

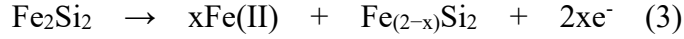
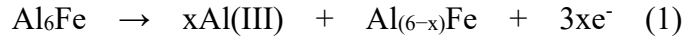
定電位電解後のアノード表面の外観観察結果から (Fig. 5-3)、Al-1.5%Fe の 0.4 V では表層に露出した Al_6Fe により、表面が黒色に変化したと考えられる。0.7 V 以上で Al_6Fe の溶解と表面の平滑化が SEM で確認されたことから、電位が貴になるほど、母材の Al と Al_6Fe が同程度の速度で強制的に溶解するようになり、表面の平滑化も促進されたと考えられる。Al-1.5%Fe-3.5%Si では、0.4 V では表層に露出した $\beta\text{-AlFeSi}$ により、表面が黒色に変化したと考えられる。0.9 V 以上で $\beta\text{-AlFeSi}$ の溶解が SEM で確認されたことから、電位が貴になるほど、 $\beta\text{-AlFeSi}$ の溶解が促進され、表面が明るくなったと考えられる。鋳物合金の方が冷延板よりも粗大な $\beta\text{-AlFeSi}$ が存在するため、貴な電位で $\beta\text{-AlFeSi}$ の溶解が進行するこ

とで、凹凸の激しい表面が形成されたと考えられる。この表面状態の違いが、鋳物合金と冷延板の表面の明るさの違いになったと考えられる。

上述のように、 Al_6Fe と $\beta\text{-AlFeSi}$ とでアノード溶解挙動に違いがみられた。硫酸水溶液中でのアノード酸化において、金属間化合物の種類によってアノード酸化挙動が変化することが知られている[18,19]。 Al_6Fe はアノード酸化初期に Al が優先的に酸化され、 Al_6Fe と Al_6Fe 上のアノード酸化皮膜との界面で Fe の濃化層が形成される。また、 Al_6Fe のアノード酸化速度は Al 母材よりも遅い[20,21]。 Si 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ はアノード酸化されにくく、そのままアノード酸化皮膜中に取り込まれることが報告されている[18,22,23]。本研究で用いられた低温の AlCl_3 系の電解液中では、純 Al と純 Fe はアノード溶解された (Fig. 5-1) が、 Si は溶解されにくかった[17]。さらに、 $\beta\text{-AlFeSi}$ は Al_6Fe よりもアノード溶解されにくかった。硫酸水溶液中でアノード酸化挙動が変化したように、低温の AlCl_3 系の電解液中でもアノード溶解挙動が変化したと考えられる。

$\beta\text{-AlFeSi}$ は層状の安定な結晶構造をとることが報告されている [24,25]。また、 $\beta\text{-AlFeSi}$ と Al_6Fe を含む、各種 Al-Fe および Al-Fe-Si 系の金属間化合物の安定性を示す形成エネルギー変化 (ΔE) が第一原理計算を用いて算出されており、その結果を Table 5-2 にまとめる[25]。 ΔE は結晶格子の歪みの大小を表す指標であり、 ΔE の値が小さいほど安定な構造、すなわち結晶中の原子間の結合が強いことを示しており[26]、Table 5-2 においては各金属間化合物中の Fe 原子を結晶の中心位置とした $\Delta E(\text{eV}/\text{Fe})$ として示す。各種 Al-Fe 系の金属間化合物中の Al 原子の一部が Si に置換された Al-Fe-Si 系の金属間化合物の ΔE は $\beta\text{-AlFeSi}$ が最も低く、安定な金属間化合物であることがわかる。さらに、 $\beta\text{-AlFeSi}$ の ΔE は Al_6Fe よりも低いことから、 $\beta\text{-AlFeSi}$ の方がより結晶構造が安定な金属間化合物であることがわかる。このことから、 Al_6Fe と $\beta\text{-AlFeSi}$ では、 Si が存在して結晶構造が安定することで、 $\beta\text{-AlFeSi}$ は Al_6Fe よりも溶解電位がより貴側に変化したものと考えられる。

優先溶解が生じる際の Al_6Fe のアノード溶解反応は式 (1)、 $\beta\text{-AlFeSi}$ ($\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$) のアノード溶解反応は式 (2) (3) で表すことができる[27,28]。



Al₆Fe 中の Al の優先溶解が進むほど、(1) 式の x の値が大きくなり、最終的に x の値は 6 に近づき、Al₆Fe 中の Fe が濃化する。β-AlFeSi 中の Al の優先溶解が進むほど、(2) 式の x の値が大きくなり、最終的に x の値は 9 に近づき、β-AlFeSi 中の Fe と Si が濃化する。その後 Fe の優先溶解が進むほど、(2) 式の x の値が大きくなり、最終的に x の値は 2 に近づき、β-AlFeSi 中の Si が濃化する。Al-1.5%Fe 合金および Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金のアノード分極曲線 (Fig. 5-1) より、Al-1.5%Fe 合金中の Al₆Fe に由来するアノード電流密度は 0.5 V 付近から増加し始め、0.6 V 付近でさらに電流密度が増加し、0.7 V 付近でピークを示した。式 (1) および純 Fe の溶解開始電位が 0.54 V であることから、0.5 V のアノード電流密度は Al₆Fe 中の Al の優先溶解に起因したものであり、0.6 V から 0.7 V にかけて観察されたアノード電流密度は Al₆Fe 中の Al の優先溶解が進んだ後に濃化した Fe のアノード溶解に起因したものと考えられる。Al-1.5%Fe-3.5%Si 合金中の β-AlFeSi に由来するアノード電流密度は 0.6 V 付近から増加し始め、0.9 V 付近と 1.4 V 付近でピークを示した。式 (2) より 0.6 V から 0.9 V にかけて観察されたアノード電流密度は β-AlFeSi 中の Al の優先溶解に起因したものであり、1.4 V にかけて観察されたアノード電流密度は β-AlFeSi 中の Al の優先溶解が進んだ後に濃化した Fe のアノード溶解に起因したものと考えられる。水溶液系において電気化学的に電位差の大きい Al (-1.68 V vs. SHE) と Fe (-0.44 V vs. SHE) からなる金属間化合物である Al₆Fe は純 Al と純 Fe の溶解開始電位の間に Al₆Fe からの Al の優先溶解が生じる電位が存在することがわかった。しかしながら、β-AlFeSi 中の Al の優先溶解が生じる電位は、純 Fe よりも貴な 0.6 V で生じ、β-AlFeSi 中の Fe の優先溶解が生じる電位は、さらに貴な 1.4 V で生じた。β-AlFeSi が Al₆Fe よりも金属間化合物中の Fe のアノード溶解電位が貴になる要因は先述の通り、β-AlFeSi は Al₆Fe よりも結晶構造が安定でありになることが考えられる。β-AlFeSi 中の Si は Al-Si 合金中の Si と同様に [17]、低温の AlCl₃ 系電解液中では Si の導電性が低く、アノード溶解しないものと考えられる。

5-3-2. Al-Fe および Al-Fe-Si 合金アノードを用いた電解精製

定電位電解前後のアノード表面とカソード上の電析物の Fe、Si 濃度を Fig. 5-9 a)-d)、Table 5-3 に示す。Fe、Si 濃度は EDS で検出された Al と Fe と Si の合計を 100mass%として算出した。アノード表面は EDS で 3 箇所を面分析し、その平均を Fe、Si 濃度とした。カソードに析出された電析物は EDS で任意の 5 箇所を点分析し、その平均を Fe 濃度とした。Al-1.5%Fe 鋳物合金 (Fig. 5-9a)) の 0.4 V の条件では、電解前よりもアノード表面の Fe 濃度が増加したが、電析物からは Fe は検出されなかった。0.7、1.4 V ではアノード表面の Fe 濃度は電解前と同程度であったが、電析物からは 0.7V では 0.2mass%の Fe、1.4 V では 0.4mass%の Fe が検出された。Al-1.5%Fe 冷延板 (Fig. 5-9b)) では、電解前後でアノード表面の Fe 濃度は同程度であったが、電析物からは 0.7V では 0.3mass%の Fe、1.4 V では 0.4mass%の Fe が検出された。Al-1.5%Fe-3.5%Si 鋳物合金 (Fig. 5-9c)) の 0.4 V の条件では、電解前よりもアノード表面の Fe、Si 濃度が増加したが、電析物からは Fe、Si は検出されなかった。0.9 V では 0.4 V よりもアノード表面の Fe、Si 濃度が減少したが、電析物からは Fe、Si は検出されなかった。1.4 V では 0.9 V よりもアノード表面の Fe、Si 濃度が減少したが、電析物からは 0.2mass%の Fe が検出された。Al-1.5%Fe-3.5%Si 冷延板 (Fig. 5-9d)) の 0.4 V の条件では、電解前よりもアノード表面の Fe、Si 濃度が増加したが、電析物からは Fe、Si は検出されなかった。0.9 V では 0.4 V よりもアノード表面の Fe、Si 濃度が減少したが、電析物からは Fe、Si は検出されなかった。1.4 V では電解前と同程度のアノード表面の Fe 濃度、0.9 V と同程度のアノード表面の Si 濃度であったが、電析物からは 0.3mass%の Fe が検出された。

Al-1.5%Fe アノードを用いた定電位電解後のカソード電析物の Fe 濃度の分析結果 (Fig. 5-9a)-b)) より、0.4V では電析物中から Fe が検出されなかった。しかしながら、0.7V、1.4V では電析物中から Fe が検出された。このことは 0.7V より貴な電位で Al_6Fe が溶解するためであると考えられる。アノードから溶出した Al_6Fe 由来の Fe がカソードで Al と共析したと考えられる。上述の通り、1.4 V の方が 0.7 V より Al_6Fe が速く溶解される。そのため、イオン液体中に蓄積される Fe イオンの量が増加し、共析される Fe が増加し、電析物中の Fe の濃度が高く

検出されたと考えられる。Al-1.5%Fe-3.5%Si アノードを用いた定電位電解後のカソード電析物の Fe、Si 濃度の分析結果 (Fig. 5-9c-d)) より、1.4V で電析物中から Fe のみが検出された。Si はどの電析物中からも検出されなかった。このことは 1.4 V で β -AlFeSi から Fe が溶解するためであると考えられる。アノードから溶出した β -AlFeSi 由来の Fe がカソードで Al と共析したと考えられる。 β -AlFeSi 中の Si は、晶析出物の Si と同様に[17]、低温の AlCl_3 系の電解液中に溶解しにくいと考えられる。そのため、どの電位においても電析物中から Si が検出されなかったと考えられる。また、定電位電解後の Al-1.5%Fe-3.5%Si アノード表面の Fe、Si 濃度の分析結果 (Fig. 5-9c-d)) より、Si と Fe の濃度は 0.4 V で最大値が示された。定電位電解後のアノード表面の EDS 面分析結果 (Fig. 5-6) より、0.4 V ではアノード表面全体で β -AlFeSi が観察されたが、0.9 V 以上で β -AlFeSi から Al または Fe が溶解することによって、Al が強く検出される母材表面が露出し、表面に占める β -AlFeSi の割合が減少した。そのため、Fig. 5-9c-d) において、アノード表面の Fe、Si 濃度は 0.4 V で最大値が示されたと考えられる。

5-3-3. Al-Fe 合金および Al-Fe-Si 合金からの Fe イオンの溶解・析出機構

以上のことから考えられる、Al-Fe 合金と Al-Fe-Si 合金のアノード溶解挙動の模式図を Fig. 5-10 に示す。Al₆Fe を有する Al-Fe 合金は、0.4 V では Fe イオンの電解液中への溶解が生じないため、アノードの母相の Al のみが優先的に溶解し、高純度の精製 Al がカソード上で得られる。0.7 V では、Al₆Fe のアノード溶解が生じるため、Fe イオンの電解液中への溶解が生じ、カソード上で Fe が Al と共析する。1.4 V では Al₆Fe の溶解が加速され、Fe イオンの電解液中への溶解量も増えるため、0.7V よりもカソード上で Al と共析する Fe が増加し、精製 Al の純度が大きく低下する。 β -AlFeSi を有する Al-Fe-Si 合金は、Al₆Fe よりも貴な 0.9 V で Al イオンの電解液中への溶解が生じ、高純度の精製 Al がカソード上で得られる。1.4 V では、 β -AlFeSi の Fe のアノード溶解が生じるため、Fe イオンの電解液中への溶解が生じ、カソード上で Fe が Al と共析する。Si はどの電位においてもアノード溶解しなかった。

このように、本章において、EmImCl-AlCl₃ イオン液体中での、Al-Fe 合金および Al-Fe-Si 合金の金属組織に対するアノード溶解挙動の電位依存性があきらかにされた。Al₆Fe と β -AlFeSi のアノード溶解挙動を比較した際、Al-Fe 合金中の Al₆Fe からの Fe イオンのアノード溶解は 0.7 V で生じるのに対し、Al-Fe-Si 合金中の β -AlFeSi は Si が Fe イオンのアノード溶解を抑制するため、Fe イオンのアノード溶解する電位が Al₆Fe よりも貴な 1.4 V にシフトし、電解精製可能な領域が広がった。スクラップアルミニウムの電解精製を考える際、Fe が含まれたアルミニウムスクラップに対しては、Si を添加し、 β -AlFeSi を形成させたアノード材料を用いて電解精製することで電解精製されるアルミニウムの純度の向上が可能になる。

5-4. 結論

EmImCl-AlCl₃ (モル比 1 : 2) イオン液体中で Al-Fe 合金と Al-Fe-Si 合金のアノード溶解挙動およびカソード上での電析挙動を調査した結果、以下のことがわかった。

- ・ Al-Fe 合金では 0.7 V vs. Al/Al(III)付近に Al₆Fe に由来するアノード電流密度のピーク、Al-Fe-Si 合金では 0.9 V と 1.4 V 付近に β -AlFeSi に由来するアノード電流密度のピークが示された。
- ・ β -AlFeSi は、0.9 V で Al、1.4 V で Al と Fe の優先溶解が生じ、Si は電位によらず溶解しなかった。 β -AlFeSi は Al₆Fe よりも結晶構造が安定であり、 β -AlFeSi 中の Fe 原子と Si 原子との間の結合力が Al₆Fe 中の Al と Fe との間の結合力よりも強く、溶解電位を変化させたものと考えられる。 β -AlFeSi 中の Si は Al-Si 合金中の Si と同様に、低温の AlCl₃ 系電解液中では Si の導電性が低く、アノード溶解しにくかったと考えられる。
- ・ Al₆Fe が溶解する電位または β -AlFeSi が溶解する電位ではカソード上に Fe が共析された

- ・ Al₆Fe より溶解開始電位が貴な β-AlFeSi を形成させることで、電解液中への Fe の溶解が抑制された。Si は電解精製において Fe の溶解を抑制する金属間化合物 β-AlFeSi を形成させるのに効果的な添加元素であることがわかった。

参考文献

- [1] P.R. Goulart, V.B. Lazarine, C.V. Leal, J.E. Spinelli, N. Cheung, A. Garcia, Investigation of intermetallics in hypoeutectic Al–Fe alloys by dissolution of the Al matrix, *Intermetallics*, **17** (2009) 753–761.
- [2] P.R. Goulart, J.E. Spinelli, N. Cheung, A. Garcia, The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al–Fe alloys, *Mater. Chem. Phys.*, **119** (2010) 272–278.
- [3] R.K. Shiue, S.K. Wu, Y.L. Lee, Transient microstructural evolution of infrared brazed Fe₃Al intermetallics using aluminum foil, *Intermetallics*, **13** (2005) 818–826.
- [4] Z.M. Shi, K. Gao, Y.T. Shi, Y. Wang, Microstructure and mechanical properties of rare-earth-modified Al–1Fe binary alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, **632** (2015) 62–71.
- [5] P. Moldovan, G. Popescu, F. Miculescu, Microscopic study regarding the microstructure evolution of the 8006 alloy in the plastic deformation process, *J. Mater. Process. Technol.*, **153–154** (2004) 408–415.
- [6] D. Bösch, S. Pogatscher, M. Hummel, W. Fragner, P.J. Uggowitzer, M. Göken, H.W. Höppel, Secondary Al–Si–Mg High-pressure Die Casting Alloys with Enhanced Ductility, *Metall. Mat. Trans. A*, **46** (2015) 1035–1045.
- [7] E. Cinkilic, C.D. Ridgeway, X. Yan, A.A. Luo, A Formation Map of Iron-Containing Intermetallic Phases in Recycled Cast Aluminum Alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, **50** (2019) 5945–5956.
- [8] B.L. Silva, A. Garcia, J.E. Spinelli, The effects of microstructure and intermetallic phases of directionally solidified Al–Fe alloys on microhardness, *Mater. Lett.*, **89** (2012) 291–295.
- [9] S. Onurlu, A. Tekin, Effect of heat treatment on the insoluble intermetallic phases present in an AA 6063 alloy, *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 1652–1655.

- [10] S. Zajac, B. Hutchinson, A. Johansson, L.-O. Gullman, Microstructure control and extrudability of Al–Mg–Si alloys microalloyed with manganese, *Mater. Sci. Technol.*, **10** (2013) 323–333.
- [11] P. Giridhar, B. Weidenfeller, S.Z.E. Abedin, F. Endres, Electrodeposition of iron and iron–aluminium alloys in an ionic liquid and their magnetic properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 9317–9326.
- [12] R.T. Carlin, H.C. De Long, J. Fuller, P.C. Trulove, Microelectrode Evaluation of Transition Metal-Aluminum Alloy Electrodepositions in Chloroaluminate Ionic Liquids, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1598–1607.
- [13] H. Yamamoto, Y. Koma, R. Kishino, A. Nozaki, M. Morishita, Preparation of Fe–Al Binary Thermoelectric Conversion Films by Electrodeposition in AlCl₃–NaCl–KCl–FeCl₂ Quaternary Molten Salts, *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 012503.
- [14] R. Nadella, D.G. Eskin, Q. Du, L. Katgerman, Macrosegregation in direct-chill casting of aluminium alloys, *Prog. Mater. Sci.*, **53** (2008) 421–480.
- [15] R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund, Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids, *Electrochem. Commun.*, **115** (2020) 106720.
- [16] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Anodic Dissolution Behavior in the Electrefining of Al–Cu Alloys Using an EmImCl–AlCl₃ Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **169** (2022) 082518.
- [17] S. Oya, J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Dissolution Characteristics of Al–Si Alloys in AlCl₃–NaCl–KCl Molten Salt at 423 K, *Electrochemistry*, **90** (2022) 127001–127001.
- [18] J. Cote, E.E. Howlett, H.J. Lamb, during Sulfuric Acid Anodizing Part 2: Al–Cu, Al–Mg, Al–Si, Al–Ti, Al–Fe–Si, Al–Zn–Mg Alloys, *Plating*, **57** (2015) 484–496.
- [19] J. Cote, E.E. Howlett, M.J. Wheeler, H.J. Lamb, during Sulfuric Acid Anodizing Part 1: Al–Mn, Al–Fe, Al–Mg₂Si, Al–Cr Alloys, *Plating*, **56** (2015) 386–394.
- [20] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, Selective oxidation of aluminium and interfacial enrichment of iron during anodic oxide growth on an Al₆Fe phase, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 831–840.

- [21] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, Direct evidence for interfacial enrichment of iron during anodic oxide growth on an Al₆Fe phase, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1783–1790.
- [22] G. Scampone, G. Timelli, Anodizing Al–Si Foundry Alloys: A Critical Review, *Adv. Eng. Mater.*, **24** (2022) 2101480.
- [23] F. Zhang, J.-O. Nilsson, J. Pan, In Situ and Operando AFM and EIS Studies of Anodization of Al 6060: Influence of Intermetallic Particles, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) C609–C618.
- [24] C. Rømming, V. Hansen, J. Gjønnes, Crystal structure of β -Al_{4.5}FeSi, *Acta Crystallogr.*, **B50** (1994) 307–312.
- [25] C.M. Fang, Z.P. Que, Z. Fan, Crystal chemistry and electronic structure of the β -AlFeSi phase from first-principles, *J. Solid State Chem.*, **229** (2021) 122199.
- [26] 末岡 浩治, 芝 世式, 福谷 征史郎, Si 単結晶における Si 酸化物の析出機構に関する第一原理解析, *日本機械学会論文集 A 編*, **72** (2006) 369-376.
- [27] 世利修美, アルミニウム腐食の基礎, *軽金属*, **46** (1996) 404–409.
- [28] 世利修美, 渡部賢, 真保良吉, ピット模擬溶液中における金属間化合物 FeAl₃ の電気化学的性質, *軽金属*, **66** (2002) 1067–1072.

Table 5-1 Elemental composition of the Al–Fe and Al–Fe–Si alloy specimens produced for this study.

Specimen	Composition[mass%]								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
Al–1.5%Fe	0.02	1.42	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	bal.
Al–1.5%Fe–3.5%Si	3.27	1.47	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	bal.

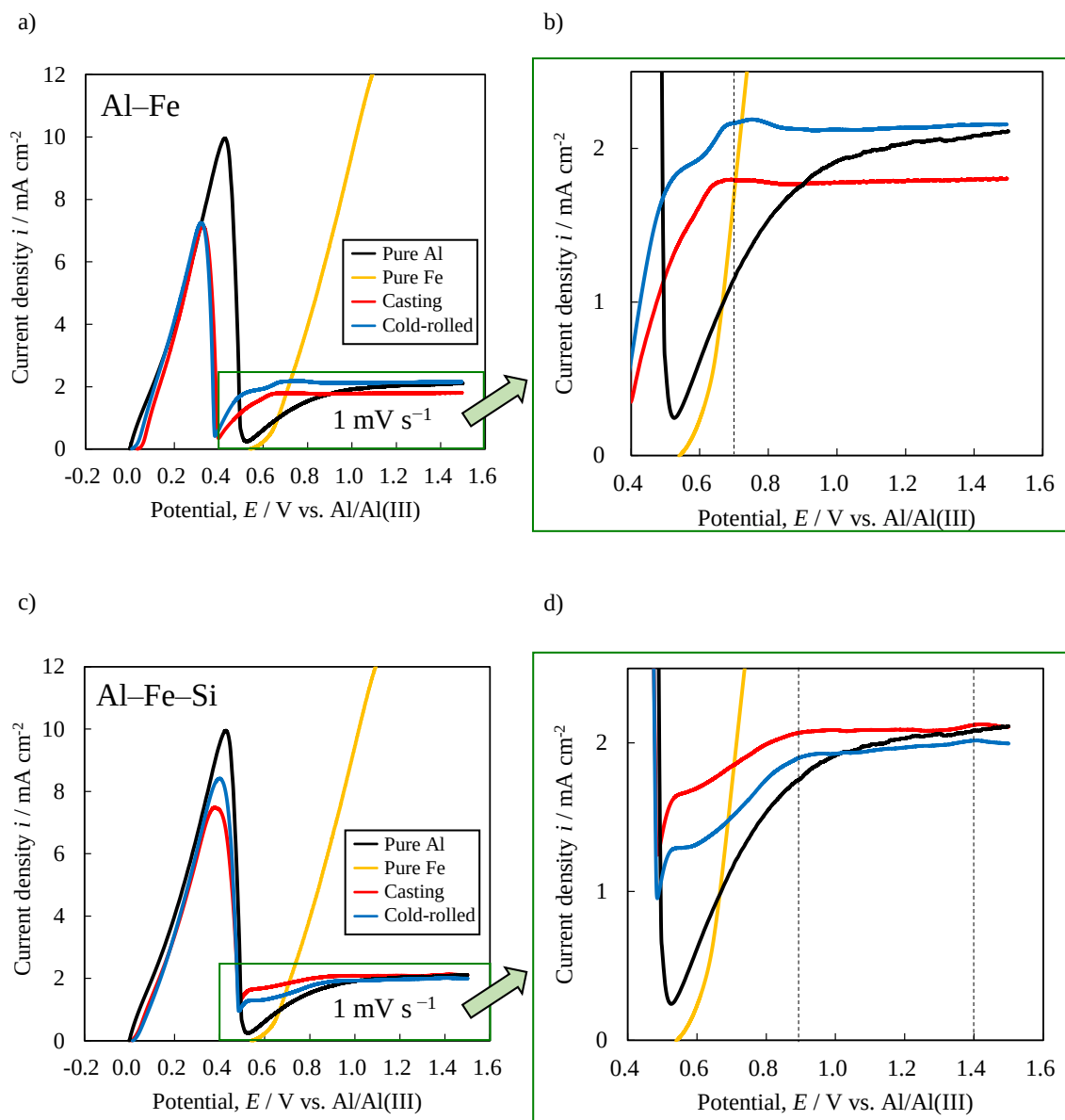


Fig. 5-1 Anodic polarization curves, a), b) 99.99% Fe, 99.999% Al, and Al-1.5%Fe casting alloy and cold-rolled plate; c), and d) the 99.99% Fe, 99.999% Al, and Al-1.5%Fe-3.5%Si alloy and cold-rolled plate. All measurements were conducted in a 1 : 2 EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at a scan rate of 1 mV s⁻¹, and a temperature of 323 K.

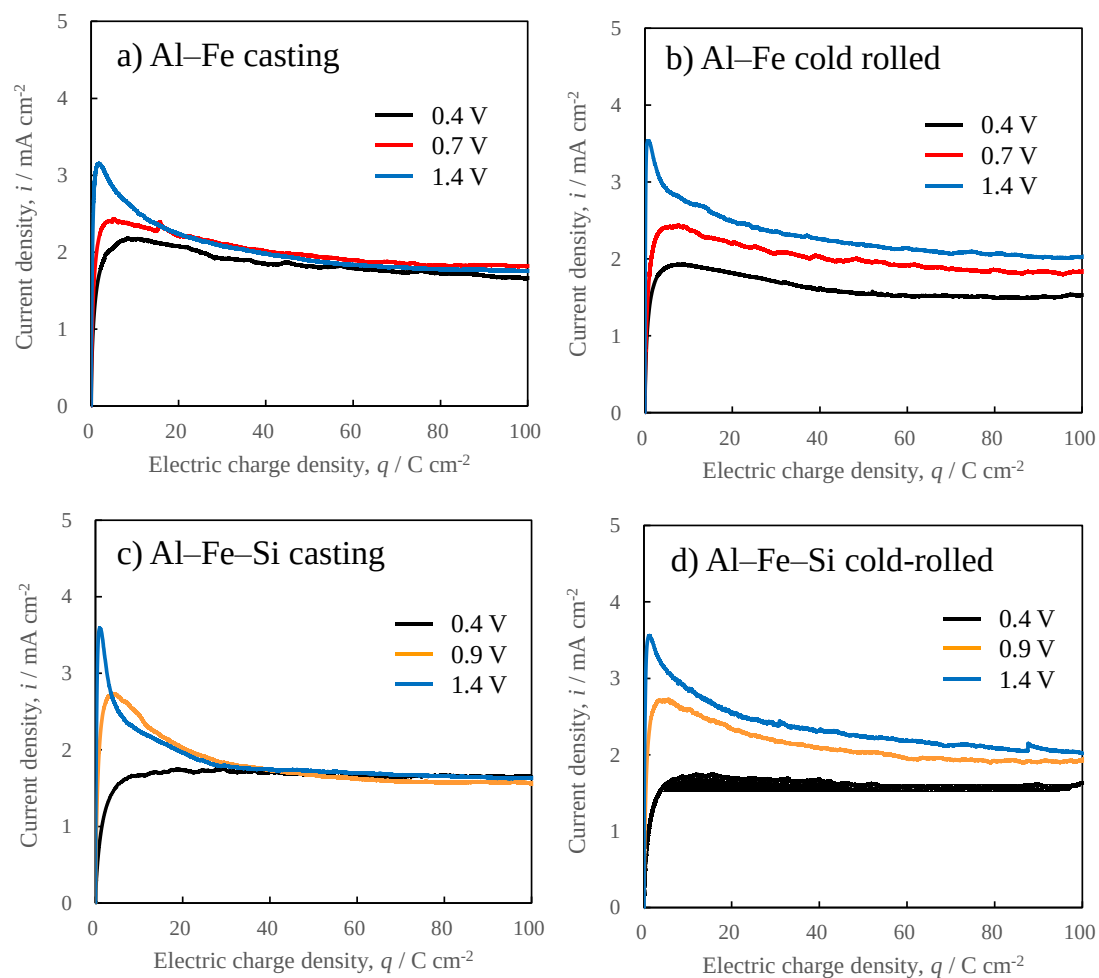


Fig. 5-2 Changes in the electric charge density with changing current density during constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid for the Al-1.5%Fe a) casting alloy, b) cold-rolled plate and those of the Al-1.5%Fe-3.5%Si, c) casting alloy, and d) cold-rolled plate at 0.4, 0.7, and 1.4 V, with a charge density of 100 C cm⁻².

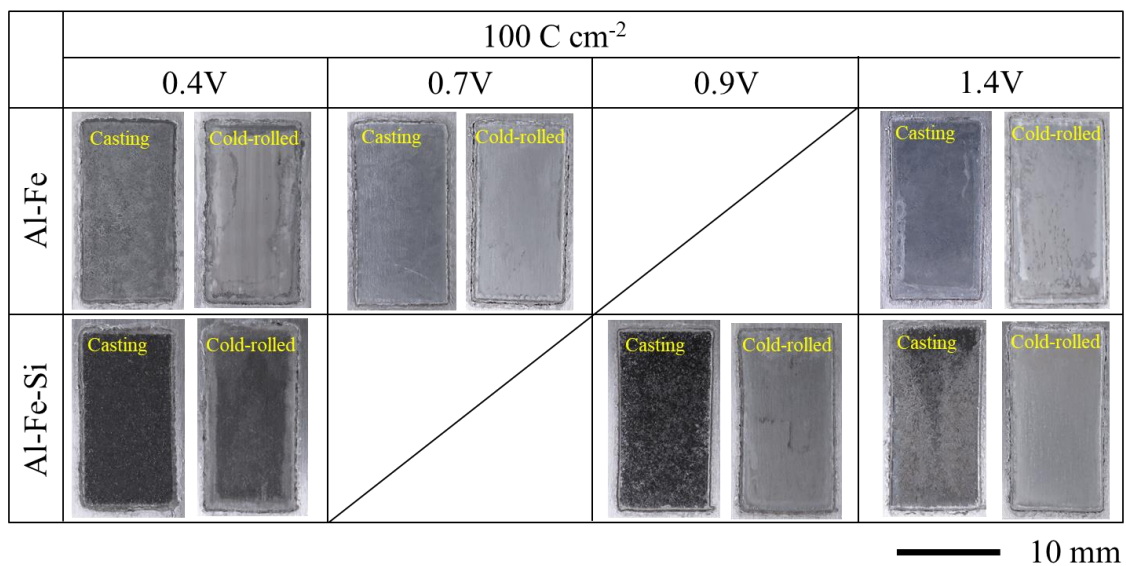


Fig. 5-3 Photographs of the Al–1.5%Fe and Al–15%Fe–3.5%Si casting alloy and cold-rolled plate after constant potential electrolysis in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid at 0.3, 0.8, and 1.2 V, with a charge density of 100 C cm⁻² at 323 K.

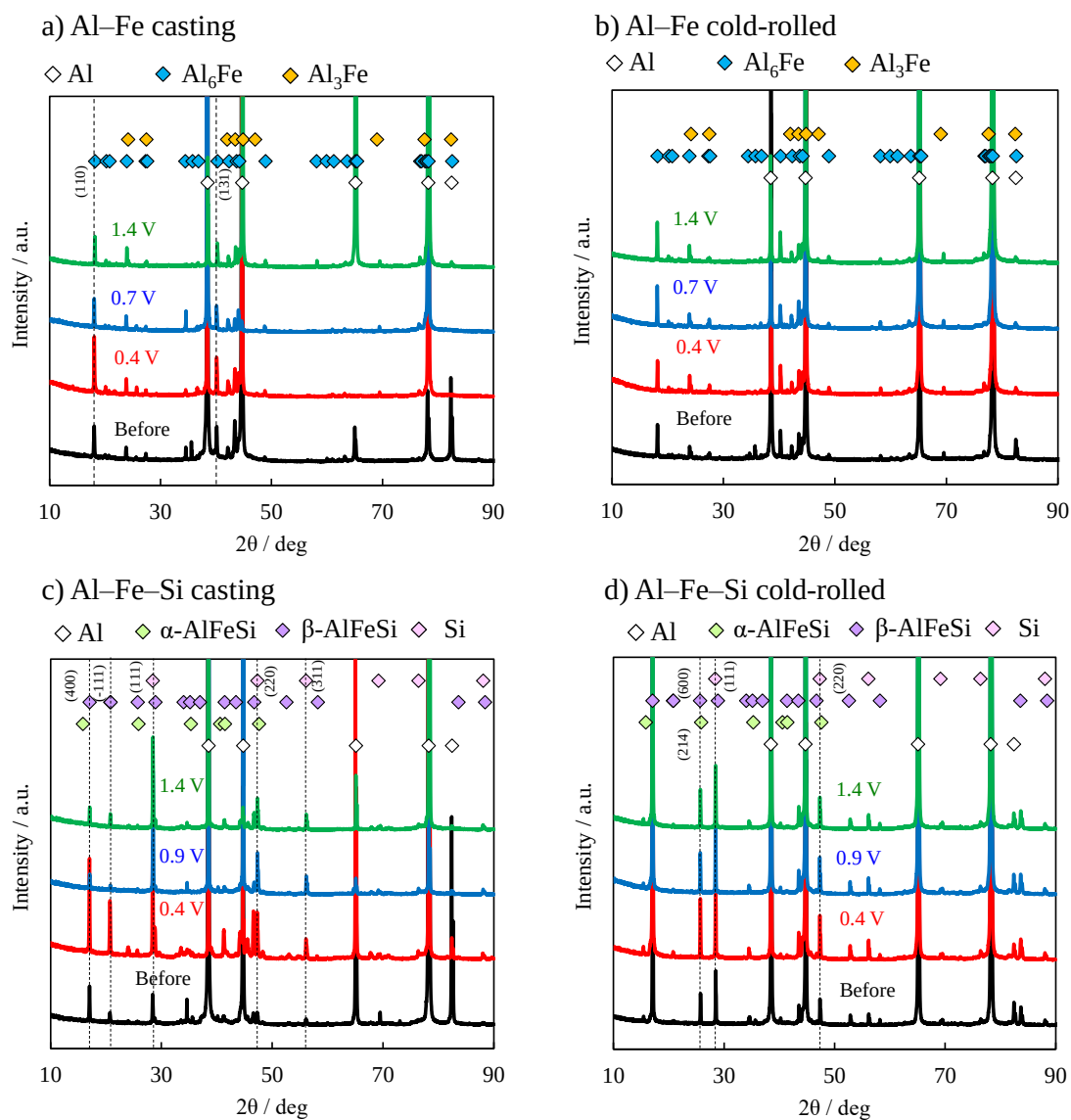


Fig. 5-4 XRD patterns of the Al–1.5%Fe a) casting alloy and b) cold-rolled plate and those of the Al–1.5%Fe–3.5%Si c) casting alloy and d) cold-rolled plate before and after constant potential electrolysis in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid at 0.4, 0.7, and 1.4 V, with a charge density of 100 C cm⁻² at 323 K.

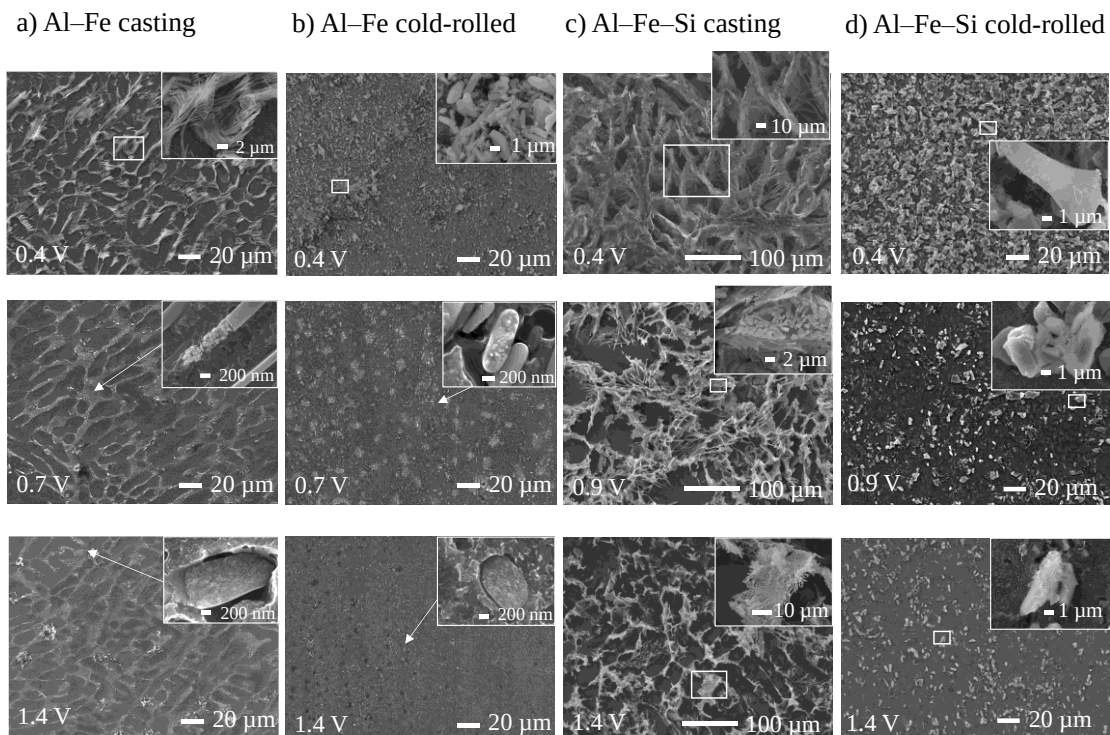


Fig. 5-5 FE-SEM images of the Al-1.5%Fe, a) casting alloy and b) cold-rolled plate and those of the Al-1.5%Fe-3.5%Si, c) casting alloy, and d) cold-rolled plate before and after constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at 0.4, 0.7, and 1.4 V, with a charge density of 100 C cm⁻² at 323 K.

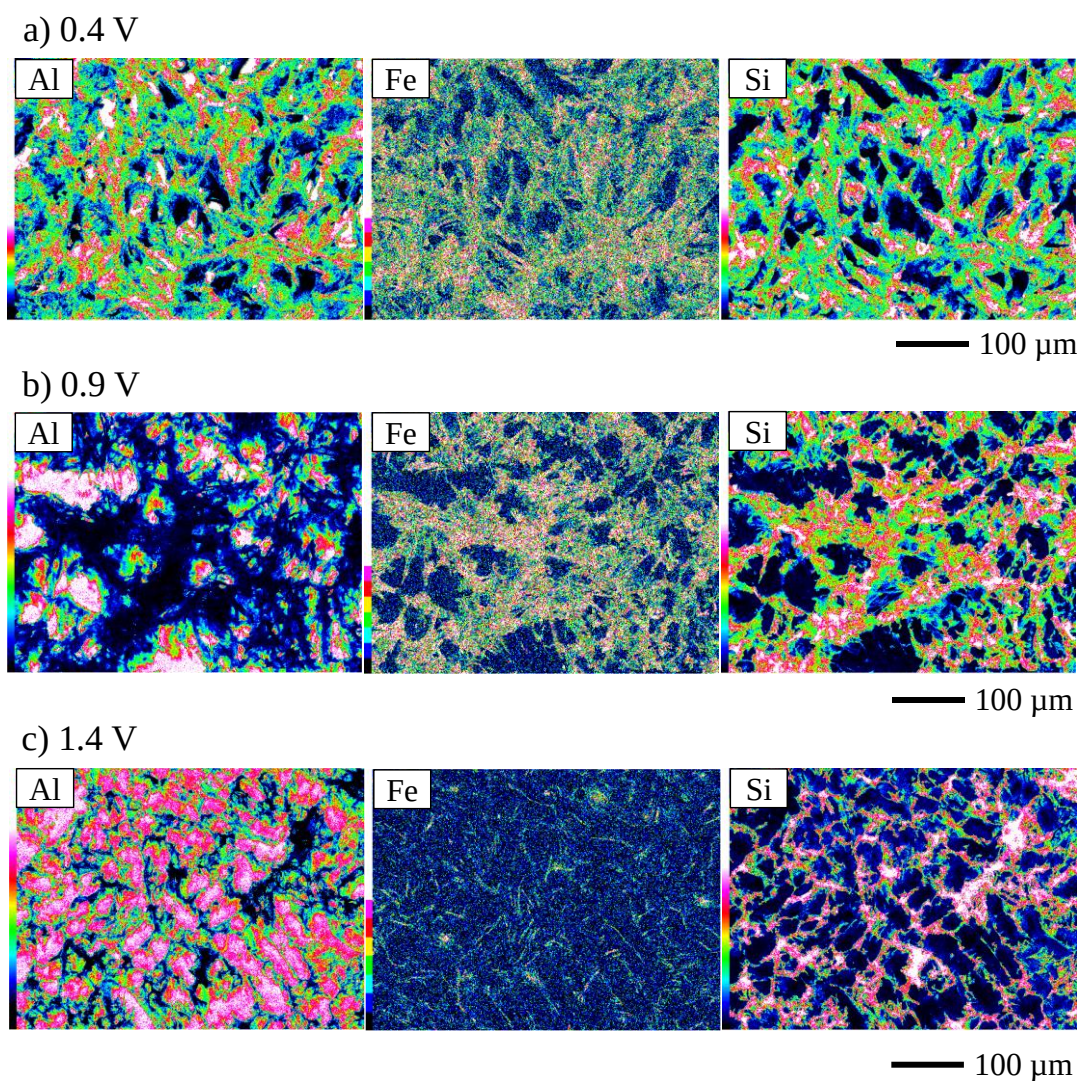


Fig. 5-6 EDS mapping of Al, Fe, and Si in the Al–1.5%Fe–3.5%Si casting alloy obtained after constant potential electrolysis in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid at 0.4, 0.9, and 1.4 V, with a charge density of 100 C cm^{–2} at 323 K.

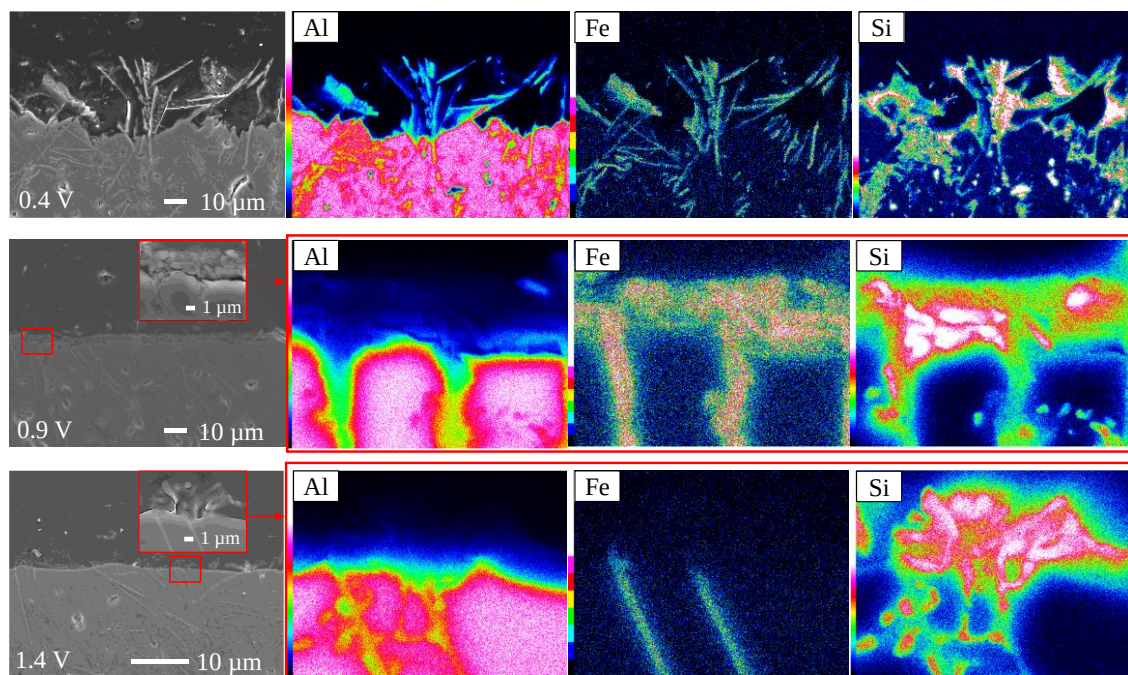


Fig. 5-7 FE-SEM images and the corresponding Al, Fe, and Si EDS profiles of the cross-sections of the Al–1.5%Fe–3.5%Si casting alloy after constant potential electrolysis in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid at 0.4, 0.9, and 1.4 V, with a charge density of 100 C cm^{–2} at 323 K.

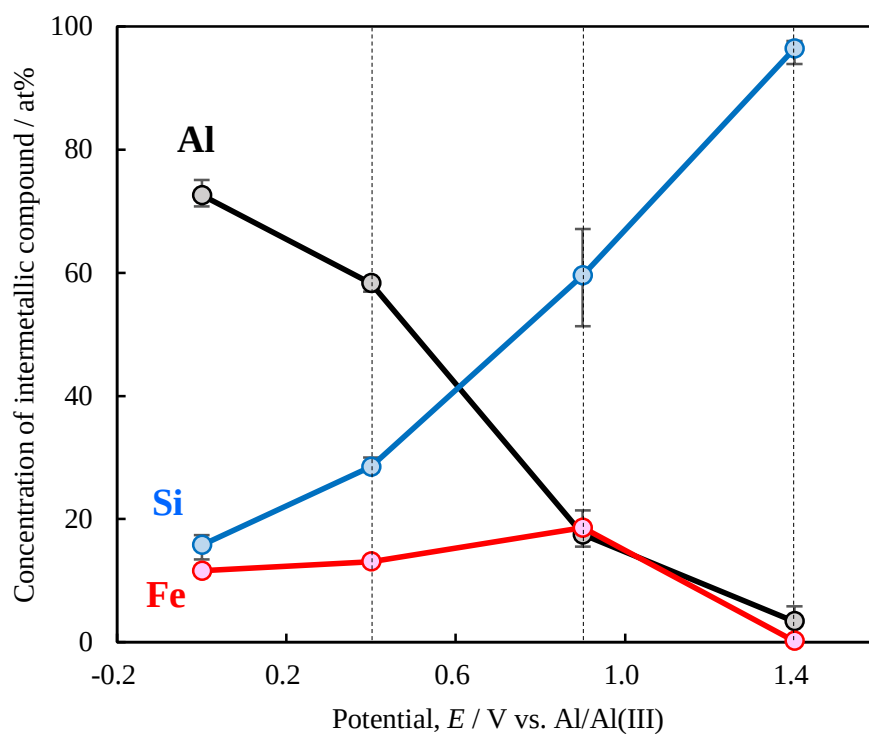
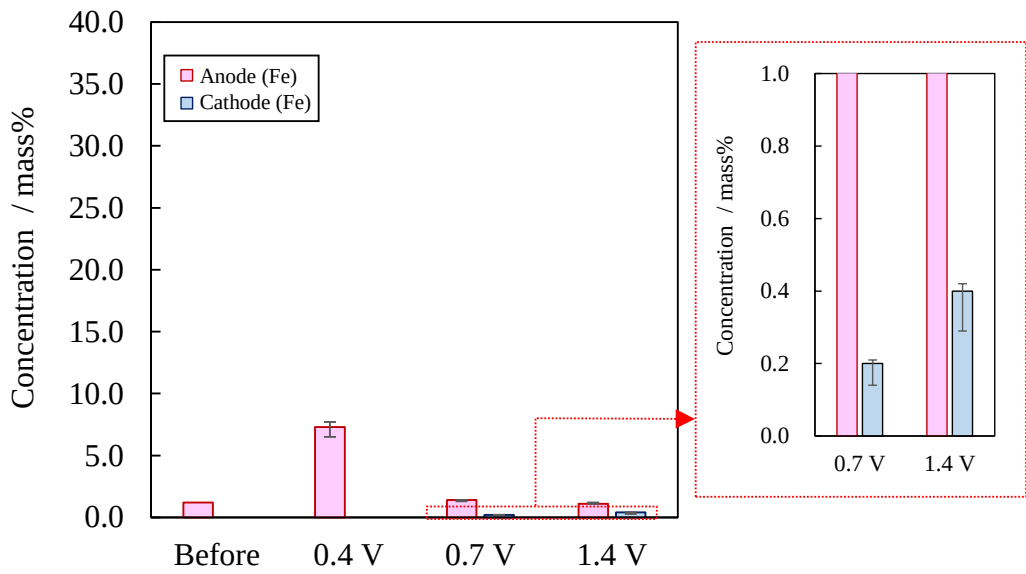


Fig. 5-8 Al, Fe, and Si concentrations of β -AlFeSi in the Al-1.5%Fe-3.5%Si casting alloy anode surfaces estimated using EDS profiles obtained before and after constant potential electrolysis in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at 0.4, 0.9, and 1.4 V, with a charge density of 100 C cm⁻² at 323 K.

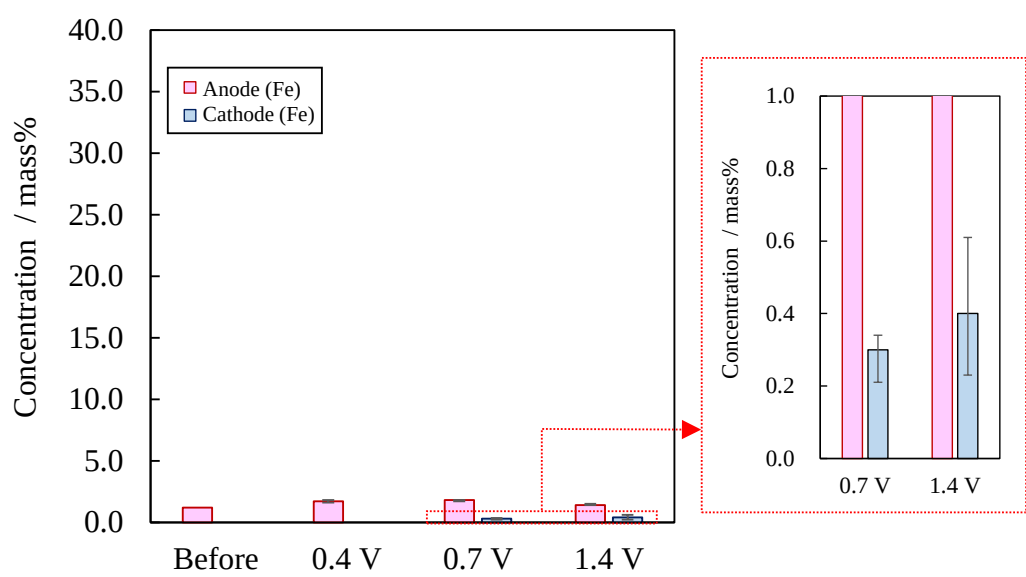
Table 5-2 The comparison of the formation energies per Fe in the related phases with/without Si solute [25].

Formula	ΔE (eV / Fe)	Formula	ΔE (eV / Fe)
Al_6Fe	-1.373	$(\text{Al}_{0.983}\text{Si}_{0.0417})_6\text{Fe}$	-1.286
$\beta\text{-Al}_{5.5}\text{Fe}$	-1.267	$\beta\text{-Al}_{4.5}\text{FeSi}$	-1.554
$\theta\text{-Al}_{13}\text{Fe}$	-1.403	$\theta\text{-(Al}_{0.949}\text{Si}_{0.051})_{13}\text{Fe}_4$	-1.410

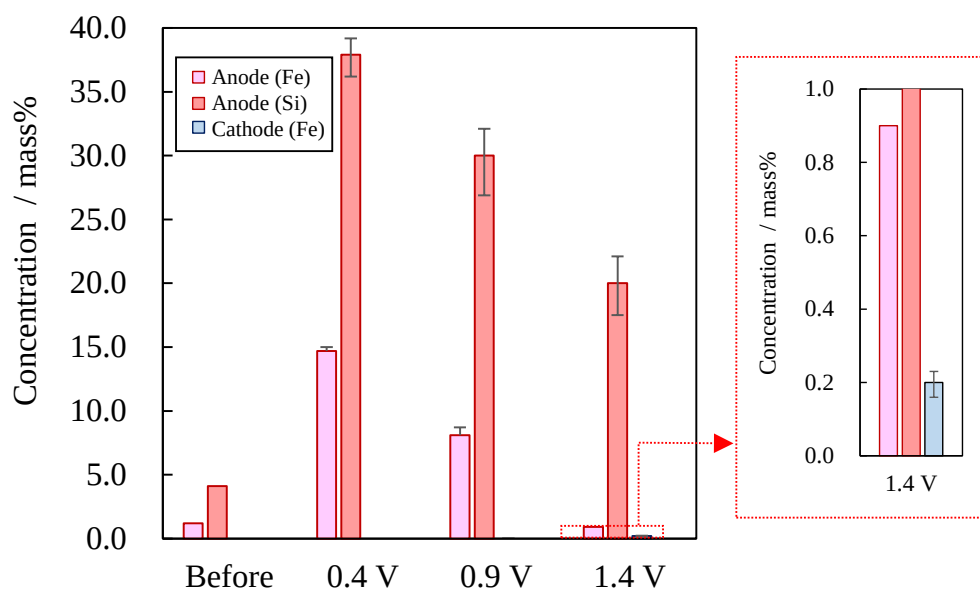
a) Al-Fe casting alloy



b) Al-Fe cold-rolled plate



c) Al–Fe–Si casting alloy



d) Al–Fe–Si cold-rolled plate

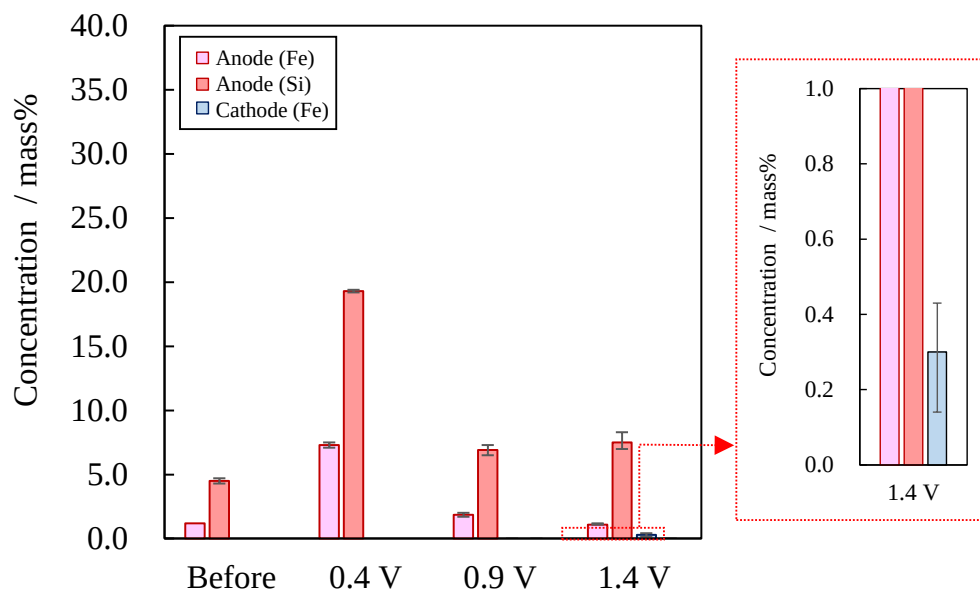
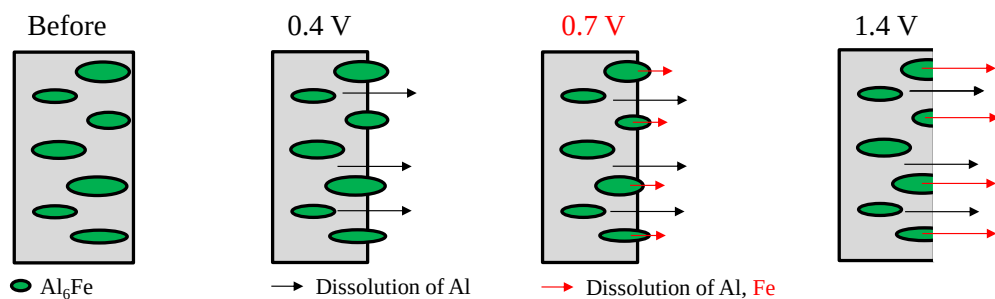


Fig. 5-9 Fe and Si concentration of anode surface and electrodeposits on the cathode before and after constant potential electrolysis, a) Al–1.5%Fe casting alloy and b) Al–1.5%Fe cold-rolled plate and c) Al–1.5%Fe–3.5%Si casting alloy and d) Al–1.5%Fe–3.5%Si cold-rolled plate anode. The electrolysis conditions were charge density of 100 C cm⁻² in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid at 323 K.

Table 5-3 Fe and Si concentrations in anode alloys and electrodeposits on the cathode before and after constant potential electrolysis in the EmImCl–AlCl₃ ionic liquid at 0.4, 0.9, and 1.4 V with a charge density of 100 C cm⁻² and at 323 K.

Potential [V vs. Al/Al(III)]	Fe [mass%]		Fe : Si [mass%]	
	Al–Fe (casting)	Al–Fe (cold-rolled)	Al–Fe–Si (casting)	Al–Fe–Si (cold-rolled)
0.4	0.0	0.0	0.0 : 0.0	0.0 : 0.0
0.7	0.2	0.3	-	-
0.9	-	-	0.0 : 0.0	0.0 : 0.0
1.4	0.4	0.4	0.2 : 0.0	0.3 : 0.0

a) Al-Fe alloy



b) Al-Fe-Si alloy

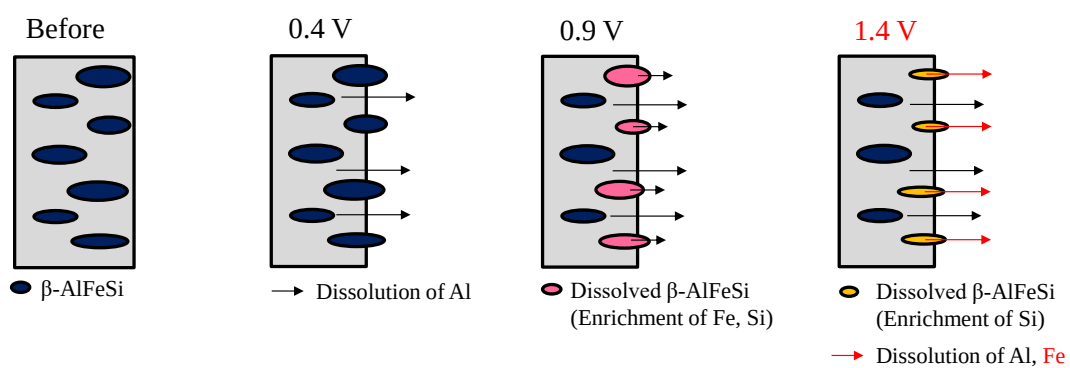


Fig. 5-10 Schematic illustration of the anodic dissolution of a) Al-Fe and b) Al-Fe-Si alloy anodes in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid.

第 6 章 Al-Zn 合金の電解精製挙動

6-1. 緒言

亜鉛は日本で開発された超々ジュラルミンとして知られる高強度 7000 系アルミニウム合金 (Al-Zn-Mg 合金、Al-Zn-Mg-Cu 合金) の主要な添加元素である [1,2]。実用アルミニウム合金の中で最高強度を有する 7000 系合金は航空機、鉄道車両、自動二輪車等の構造材として広く用いられ、輸送機器に必須の材料である [2,3]。また、亜鉛が添加された Al-Zn 合金は亜鉛の添加量の増加に伴い電位が卑になることが知られている [4]。この性質は自動車用熱交換器の防食技術に応用されており、防食したいアルミニウム材を、それより腐食しやすい Al-Zn 合金と接合させたクラッド材 [5]、亜鉛溶射したアルミニウム合金を、ろう付け時の熱を利用して表面に Al-Zn 合金層を形成させた材料 [6,7] が用いられている。この場合、アルミニウム素地がカソード、表面の Al-Zn 合金層がアノードとなって防食されることから、犠牲陽極材と呼ばれる [8]。Al-Zn 二元系状態図より、アルミニウム中への亜鉛の最大固溶限はアルミニウム基二元系合金中で最も大きく、約 50at% に達する [1]。そのため、Al-Zn 二元系合金では亜鉛の固溶体が形成される。

7000 系アルミニウム合金の Al-Zn-Mg 合金では $MgZn_2$ 、 $Mg_3Zn_3Al_2$ 、Al-Zn-Mg-Cu 合金ではさらに Al_2Cu 、 Al_2CuMg が存在し、結晶粒組織の制御のために添加される Mn、Cr、Zr によって Al_6Mn 、 Al_7Cr_2Fe 、 Al_3Zr も形成される [1,2]。このような複雑な金属組織を有する 7000 系合金を対象に電解精製挙動を調査することは、各元素の基礎的な電解精製挙動を確立できていない状態では困難である。そこで、本研究では Al-Zn 二元系合金を対象に、亜鉛の固溶体に焦点を当てて調査することとした。

Zn イオンが電解液中に存在する際、容易に Zn と Al とがカソード上で共析することが知られている [9,10]。アルミニウムクラップ中に固溶した Zn を除去するためには、アノードとして用いるアルミニウム合金中の亜鉛の溶出を防ぐ必要がある。そのため、亜鉛が電解液中に溶解しない電解条件や、電解液組成の解明が必要である。そこで、本研究では亜鉛濃度を変えた Al-Zn 合金を用いて、

各種電解液組成のイオン液体電解液中でのアノード溶解挙動とカソード電析挙動を調査した。

6-2. 実験方法

供試材に 99.2mass%Zn (99.2%Zn、0.4 mm thickness、Nilaco)、99.999mass%Al (99.999%Al、0.5 mm thickness、Nilaco)、Al-1.0、3.0、5.0mass%Zn (Al-1.0、3.0、5.0%Zn) の鋳物合金と冷延板を用いた。Optical Emission Spectrometer (OES, ARL4460, Thermo Fisher SCIENTIFIC) で分析した鋳造後の各合金の組成を Table 6-1 に示す。鋳物合金は純度 99.9mass%のアルミニウム新地金と 99.99mass%Zn 地金を用いて 3 章から 5 章と同様に、DC 法で作製した。冷延板は 4 章または 5 章と同条件で作製した。電気化学測定は作用極に各種 Al-Zn 合金、参照極に Al 線、対極に Pt または Cu 板を用いた 3 電極式で、液温 323 K、モル比 2 : 1 (67 : 33) または 1.5 : 1 (60 : 40) の $\text{AlCl}_3\text{-EmImCl}$ 電解液中で行った。アノード分極測定は、走査速度 0.3、0.5、1、5、10 mV s^{-1} で浸漬電位から 1500 mV まで測定した。定電位電解は 0.2、0.3、0.7、1.1 V vs. Al/Al(III) の電位で、100 C cm^{-2} の電気量密度で行った。前章同様、定電位電解前後のアノード試験片とカソード上の電析物を水洗、乾燥後、表面に対しては、外観写真撮影、XRD 測定、SEM、FE-SEM 観察、EDS 分析を行い、断面に対してはバフ研磨で鏡面に仕上げた後、FE-SEM および EDS で分析した。

6-3. 結果と考察

6-3-1. Al-Zn 合金中の Zn 固溶体のアノード溶解挙動

各 Al-Zn 合金の XRD 測定結果を Fig. 6-1 に示す。いずれの Al-Zn 合金においても、Al と一致する回折ピークのみが得られたため、Zn は Al 母相中に固溶していると考えられる。99.999%Al、99.2%Zn、Al-1.0、3.0、5.0%Zn 合金のアノード分極測定結果を Fig. 6-2a)-c) に示す。各材料のアノード分極曲線 (Fig. 6-2a)) において、99.2%Zn では、電流密度が浸漬電位 0.2 V vs. Al/Al(III) から直線的に増

大した。99.999%Al では、電流密度が自然浸漬電位から 0.3 V まで直線的に増大し、電流密度の極大値が示された後、急激に減少し 0.4 V で極小値を示した。その後、電流密度は 0.8 V まで再び増大した後、定常値になった。Al-Zn 合金においても 99.999%Al と同様のアノード分極曲線が得られたが、Zn の添加量が増加するにつれて 0.3 V におけるピーク電流密度の値は減少した。Al-5.0%Zn の冷延板に対し、走査速度 0.3 から 10 mV s⁻¹ の条件で得られた分極曲線を (Fig. 6-2b)) において、走査速度が速くなるにつれて極大値を示す電位が貴になり、その際の電流密度が増加した。また、走査速度 5、10 mV s⁻¹ では電流密度が極小値を示した後、電流密度がほとんど増加しなかったのに対し、走査速度 0.3、0.5、1 mV s⁻¹ では極小値を示した後、約 2 mA cm⁻² まで電流密度が増加し、定常値が示された。また、測定初期の分極曲線からは、走査速度 0.3 mV s⁻¹ では 0.3 V 付近に傾きの変化点が観測された。走査速度 0.3 mV s⁻¹ でモル比 67 : 33 または 60 : 40 の AlCl₃-EmImCl 電解液 (67mol%AlCl₃-33%EmImCl、60mol%AlCl₃-40%EmImCl) 中で 99.2%Zn と Al-5.0%Zn の冷延板をアノードとした分極曲線 (Fig. 6-2c)) において 99.2%Zn、Al-5.0%Zn とともに、60mol%AlCl₃-40%EmImCl (以降 60%AlCl₃ と記載) 電解液中では溶解開始電位が 67%AlCl₃-33%EmImCl (以降 67%AlCl₃ と記載) 電解液中よりも貴にシフトした。さらに、Al-5.0%Zn は 67%AlCl₃-33%EmImCl では 0.3 V で傾きの変化点が観察されたのに対して、60%AlCl₃ 電解液中では傾きの変化点が 0.7 V で観察された。その後、60%AlCl₃ 電解液中では 0.8 V より貴な電位で約 10 mA cm⁻² の定常電流密度を示した。アノード分極曲線中の傾きの変化点は 4 章で述べた Al-Mn 合金においても観察されており、Al-Mn 合金においては Mn 固溶体に由来する挙動であることを述べた[11]。そのため、Al-Zn 合金のアノード分極曲線中で観察された傾きの変化点も Al-Zn 合金中の金属組織に由来すると考えられるため、3 章から 5 章までと同様に、電解精製挙動を調査した。

Al-Zn 合金をアノードとした際の、各種電解液中でのアノード溶解挙動およびカソード上での電析挙動を調査するため、定電位電解を行った。Al-5.0%Zn 合金の冷延板に対して、0.2、0.3、0.7、1.1 V の電位で電気量密度 100 C cm⁻² の条件で定電位電解した。定電流電解時の電気量密度-アノード電流密度曲線を Fig. 6-3a)-b) に示す。60%AlCl₃ 電解液中では電位が貴になるにつれて、電流密度が増

加した。一方、67%AlCl₃ 電解液中では電位が貴になるにつれて、電解初期の電流密度が増加したが、電気量が増加するにつれて電流密度は減少し、0.2 V では 1.5 mA cm⁻²、0.3 V 以上では 2 mA cm⁻² の定常値が示された。

定電位電解後のアノードの外観写真を Fig. 6-4 に示す。60%AlCl₃ 電解液中では 0.3 V ではアノード試料表面全体が黒色に変化、0.7 V では表面の一部が黒色に変化し、1.1 V では平滑な表面が観察された。67%AlCl₃ 電解液中では、0.2 V においてアノード表面の一部が黒色に変化し 0.3、0.7 V ではアノード試料表面が灰色に変化し、1.1 V では平滑な表面が観察された。

定電位電解前後のアノード表面の XRD 測定結果を Fig. 6-5a)-b) に示す。電解後の外観写真 (Fig. 6-4a)-b)) で表面が黒色に変化した、60%AlCl₃ の 0.3 V および 0.7 V、67%AlCl₃ の 0.2 V では Al と Zn に一致するピークが観察された。表面全体が黒色に変化した 60%AlCl₃ の 0.3 V では Zn の最も大きな回折面の (101) 面の回折ピークが 67%AlCl₃ の 0.2 V よりも強くなった。60%AlCl₃ の 0.7 V では Al と一致する回折パターンと、わずかに Zn の (101) 面の回折ピークが得られた。60%AlCl₃ の 1.1 V では Al と一致する回折パターンのみが観察された。

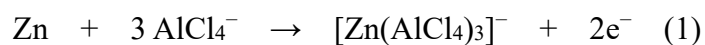
定電位電解後のアノード表面の FE-SEM 観察結果と EDS 面分析結果とを Fig. 6-6a)-b) に示す。電解前の外観写真 (Fig. 6-4a)-b)) で表面が黒色に変化した、60%AlCl₃ の 0.3、0.7 V、67%AlCl₃ の 0.2 V では凹凸のある多孔質な表面が観察され、EDS で Zn が強く検出された。その他の条件では、凹凸が少なく、Zn は表面全体で均一に検出された。表面で Zn が強く検出された 60%AlCl₃ の 0.3、0.7 V、67%AlCl₃ の 0.2 V で定電位電解後のアノード断面の FE-SEM 観察結果と EDS 面分析結果とを Fig. 6-7a)-b) に示す。断面からも表層に Zn の濃化層が観察され、60%AlCl₃ の 0.3 V の条件では厚さ 5 μm 程度の濃化層が観察された。

定電位電解後に外観が黒色に変化した 60%AlCl₃ の 0.3、0.7 V および 67%AlCl₃ の 0.2 V の条件の試料 (Fig. 6-4) の表面から、Zn の回折ピークが XRD (Fig. 6-5)、表層での Zn の濃化層が FE-SEM (Fig. 6-6、Fig. 6-7) で観察された。これらの結果から、試料表面の黒色化の要因は Zn の濃化層の形成に由来すると考えられる。黒色化の要因が Zn の濃化層に由来することは、XRD 測定において、(101) 面に強く検出され、Zn の濃化層が FE-SEM で最も厚く観察された 60%AlCl₃ の 0.3 V の試料表面が最も黒く変色したこととも一致する。また、FE-SEM 観察結果よ

り、Zn の濃化層は粗く、多孔質であることから、このような表面形状の変化も黒色化に寄与していると考えられる。

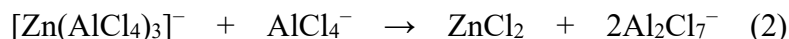
ここまでの結果より Al-Zn 合金のアノード溶解挙動を考察する。60%AlCl₃ の 0.3 V および 0.7 V、67%AlCl₃ の 0.2 V で定電位電解後のアノード表面は黒色に変化 (Fig. 6-4a-b)) し、XRD 回折パターン (Fig. 6-5a-b))からは Zn が観察された。さらに、アノード表面と断面の FE-SEM 観察および EDS 分析結果 (Fig. 6-5、Fig. 6-6) から、表層に Zn の濃化層が観察された。特に、60%AlCl₃ の 0.3 V、67%AlCl₃ の 0.2 V で定電位電解後のアノード断面では 3~5 μm 程度の厚い Zn の濃化層が観察された。それぞれの電解液組成におけるアノード分極曲線 (Fig. 6-3c)) と比較すると、60%AlCl₃ の 0.3 V、67%AlCl₃-33%EmImCl の 0.2 V はアノード分極曲線の傾きの変化点より卑な電位である。この傾きの変化点より貴な電位では Zn の濃化層の形成が生じにくくなっていることから、この傾きの変化点は Zn の固溶体の溶解に起因するものと考えられる。Zn の固溶体の溶解が生じる電位よりも卑な電位では母相の Al の優先溶解が生じ、表面で Zn の濃化が生じると考えられる。電位が貴になるほど、Zn の溶解が進行し、表面の平滑化も促進されたと考えられる。

上述のように、Zn のアノード溶解挙動が 60%AlCl₃ 電解液と 67%AlCl₃ 電解液とで違いがみられた。本実験で用いた AlCl₃-EmImCl 電解液中には AlCl₄⁻、Al₂Cl₇⁻、EmIm⁺が存在しており [12,13]、この電解液中に Zn がアノード溶解する際、式 (1) に示す [Zn(AlCl₄)₃]⁻ の錯イオン形成が考えられる。

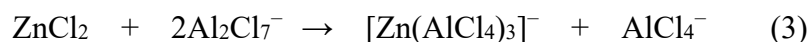


Al の電析技術においては、金属塩化物を添加した電解液がよく用いられており、67%AlCl₃ 電解液中に ZnCl₂ を添加した電解液では [Zn(AlCl₄)₃]⁻ を形成することが報告されている [14]。また、Al-Ti 合金の AlCl₃ 電解液中での電析機構は詳細に議論されており、Ti アノードは 67%AlCl₃ 電解液中では AlCl₄⁻ と [Ti(AlCl₄)₃]⁻ の錯イオンを形成することが報告されており、60%AlCl₃ 電解液中では電解液中の過剰な AlCl₄⁻ と [Ti(AlCl₄)₃]⁻ が反応し、Ti アノード表面に TiCl₃ が析出することが報告されている [15]。Zn アノードにおいても同様の反応が進行すると仮定すれば、式

(2) に示す Zn アノード表面における ZnCl_2 の形成が考えられる。



そのため、67% AlCl_3 電解液中では純 Zn の溶解開始電位である 0.2 V よりわずかに貴な 0.3 V で Al-Zn 合金中の Zn のアノード溶解が観察されたのに対し、60% AlCl_3 電解液中では Al-Zn 合金中の Zn のアノード溶解と同時に電解液中の過剰な AlCl_4^- によって、アノード表面での ZnCl_2 が形成され、Zn イオンの電解液中への溶解が抑制されたと考えられる。アノード表面に形成した ZnCl_2 はアノード近傍での局所的な Al_2Cl_7^- 濃度の増加に伴い、式 (2) の逆反応である 式 (3) によって電解液中に溶解すると考えられる。



このことは、60% AlCl_3 電解液中での Al-Zn 合金のアノード分極曲線 (Fig. 6-2c)) において、Zn の固溶体に起因する傾きの変化点が、アノード近傍の局所的な濃度変化に伴う凝固層の形成後に観察されることと一致する。そのため、Al-Zn 合金中の Zn 固溶体は、67% AlCl_3 電解液中では上述の式 (1) に示した通り、直接 $[\text{Zn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ としてアノード溶解するのに対して、60% AlCl_3 の電解液組成では、式 (1) から (3) に示した通り、アノード表面で ZnCl_2 を形成した後に、 $[\text{Zn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ として電解液中にアノード溶解すると考えられる。このことから、Zn 固溶体が存在する Al-Zn 合金においては、60% AlCl_3 の液組成の電解液を用いることで、電解液中への Zn のアノード溶解の進行を抑制できると考えられる。

6-3-2. Al-Zn 合金アノードを用いた電解精製

定電位電解前後のアノード表面とカソード上の電析物の Zn 濃度を Fig. 6-8 a)-b)、Table 6-2 に示す。Zn 濃度は EDS で検出された Al と Zn の合計を 100mass% として算出した。アノード表面は EDS で 3 箇所を面分析し、その平均を Zn 濃度とした。カソードに析出された電析物は EDS で任意の 5 箇所を点分析し、そ

の平均を Zn 濃度とした。60%AlCl₃ の 0.3、0.7 V の条件では、電解前よりもアノード表面の Zn 濃度が増加したが、電析物からは Zn は検出されなかった。1.1 V では、アノード表面の Zn 濃度は電解前と同程度であったが、電析物からは 0.2mass% の Zn が検出された。67%AlCl₃ の 0.2 V の条件では、電解前よりもアノード表面の Zn 濃度が増加したが、電析物からは Zn は検出されなかった。0.3、0.7 および 1.1 V の条件ではアノード表面の Zn 濃度は電解前と同程度であったが、電析物からは 0.3 V で 0.5mass%、0.7 および 1.1 V で 0.9mass% の Zn が検出された。

この結果は前節の電解液組成の違いによる Zn のアノード溶解機構の変化と一致しており、アノード表層で Zn の濃化層が観察された 60%AlCl₃ 電解液の 0.7 V まで、67%AlCl₃ の 0.2 V まではカソード上の電析物中からは Zn が検出されず、Zn の溶解が進行した 60%AlCl₃ 電解液の 1.1 V、67%AlCl₃ の 0.3 V 以上ではカソード上の電析物中から Zn が検出された。Zn がアノード表層で濃化し、電解液中にアノード溶解しない電解液組成およびアノード電位で電解精製することで、カソード上で高純度の精製 Al を回収できることがわかった。

電解精製後の 60%AlCl₃ および 67%AlCl₃ 電解液の外観写真を Fig. 6-9a)-b) に示す。67%AlCl₃ 電解液は 0.7 V で電解液は赤みを呈していた。一方、60%AlCl₃ 電解液は 1.1 V で赤みを呈した。前節で述べたように、60%AlCl₃ 電解液中で 0.7 V で電解精製中のアノード表面は ZnCl₂ に覆われていると考えられる。ZnCl₂ で覆われたアノード表面のアノード溶解には Al₂Cl₇⁻が必要であるが、67%AlCl₃ では Al₂Cl₇⁻の活量が約 0.4 であるのに対し、60%AlCl₃ では Al₂Cl₇⁻の活量が半分の約 0.2 に減少する[16]。そのため、60%AlCl₃ 電解液では、1.1 V のアノード電位で電解精製し、アノード近傍の局所的な Al₂Cl₇⁻濃度が増加した際に、アノード表面に覆われている ZnCl₂ が溶解し、溶解した Zn イオンによって電解液が赤みを呈したと考えられる。以上のことから、60%AlCl₃ で Al-Zn 合金アノードを電解精製する際は、Zn イオンが電解液中に溶解しない 0.7 V 以下のアノード電位がよいと考えられる。

6-3-3. Al-Zn 合金からの Zn イオンの溶解・析出機構

以上のことから考えられる、Al-Zn 合金のアノード溶解挙動の模式図を Fig. 6-10 に示す。60%AlCl₃ 電解液中では、0.7 V まで母相の Al の優先溶解が生じ、表層に Zn の濃化層が形成される。Zn の濃化層は純 Zn の溶解電位の 0.2 V より貴な電位で、電解精製中に[Zn(AlCl₄)₃]⁻として溶解すると考えられるが、電解液中の過剰な AlCl₄⁻と反応してアノード表面で ZnCl₂ を形成するため、電解液中への Zn イオンの溶解は 0.7 V まで抑制される。1.1 V ではアノード近傍の局所的な Al₂Cl₇⁻濃度の増加に伴い ZnCl₂ と Al₂Cl₇⁻が反応し、[Zn(AlCl₄)₃]⁻として電解液中にアノード溶解し、カソード上で Al と共析する。67%AlCl₃ 電解液中では、0.2 V まで母相の Al の優先溶解が生じ、表層に Zn の濃化層が形成される。純 Zn の溶解電位の 0.2 V よりわずかに貴な 0.3 V で Zn の濃化層は[Zn(AlCl₄)₃]⁻として電解液中に溶解し、カソード上で Al と共析する。

このように、本章において、AlCl₃-EmImCl イオン液体中での、Al-Zn 合金中の Zn の固溶体に対するアノード溶解挙動の電位依存性が明らかになった。Zn のアノード溶解挙動は電解液組成によって変化し、67%AlCl₃ では純 Zn の溶解電位の 0.2 V までしか Al-Zn 合金中の Zn 固溶体のアノード溶解を抑制できなかったが、60%AlCl₃ 電解液を用いることで 0.7 V まで Zn のアノード溶解を抑制し、カソード上で高純度を精製 Al が得られることがわかった。

6-4. 結論

電解液組成を変えた AlCl₃-EmImCl イオン液体中で Al-Zn 合金のアノード溶解挙動およびカソード上での電析挙動を調査した結果、以下のことがわかった。

- ・ アノード分極曲線において、67mol%AlCl₃-33%EmImCl 電解液中では 0.3 V vs. Al/Al(III)付近に Al-Zn 合金中の固溶体の Zn に由来する電流密度の傾きの変化が観察されたが、60mol%AlCl₃-40%EmImCl 電解液中ではその傾きの変化点が 0.7V にシフトした。

- ・ 60%AlCl₃ 電解液中では 0.7 V、67%AlCl₃ 電解液中では 0.2 V まで電解精製後のアノード表面に Zn の濃化層が観察され、高純度の精製 Al が得られた。60%AlCl₃ 電解液中では Al-Zn 合金中の Zn のアノード溶解と同時に電解液中の過剰な AlCl₄⁻によって、アノード表面での ZnCl₂ が形成され、Zn イオンの電解液中への溶解が抑制されたと考えられる。
- ・ Zn が固溶した Al-Zn 合金をアノードとして電解精製する際は、アノード表面層で Zn が濃化し、電解液中にアノード溶解しない電解液組成およびアノード電位で電解精製することで、カソード上で高純度の精製 Al を回収できることがわかった。67%AlCl₃ 電解液よりも AlCl₃ 濃度の低い 60%AlCl₃-40%EmImCl を用いることで、カソードで高純度の Al が得られるアノード電位を、0.2 V から 0.7 V に向上させることができた。

参考文献

- [1] 伊藤吾郎, 江藤武比古, 宮木美光, 菅野幹宏, Al-Zn-Mg 系合金, *軽金属*, **38** (1988) 818-839.
- [2] 小椋智, 里達雄, Al-Zn-Mg 系合金, *軽金属*, **62** (2012) 32-43.
- [3] 竹内桂三, 磯部保明, 外山猛敏, 自動車用アルミニウム熱交換器材料とろう付に関する現状と動向, *軽金属*, **48** (1998) 446-453.
- [4] 世利修美, アルミニウムの腐食の基礎, *軽金属*, **46** (1996) 404-409.
- [5] 田中宏和, 池田洋, 自動車ラジエータ用アルミニウム合金製クラッド材の冷却水側の腐食挙動, *軽金属*, **70** (2020) 268-273.
- [6] 岡崎恵一, 磯部保明, 自動車用熱交換器材料の現状と動向, *軽金属*, **56** (2006) 240-246.
- [7] 梶形剛, 藤原和雄, 高谷泰之, 新開光一, 椿野春繁, 低温食塩中の Al-2mass%Zn 合金溶射皮膜の腐食挙動と腐食速度, *材料と環境*, **54** (2005) 520-525.
- [8] 大谷良行, 小山高弘, 兒島洋一, アルミニウムの腐食のやさしいおはなし～酸化皮膜と腐食との関係～, *UACJ Technical Reports*, **3** (2016) 52-56.

- [9] Y. Lin, I. Sun, Electrodeposition of Zinc from a Mixture of Zinc Chloride and Neutral Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1054–1059.
- [10] Y. Sato, K. Azumi, Al–Zn co-electrodeposition by a double counter electrode electrodeposition system from an AlCl₃–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid bath, *Surf. Coat. Technol.*, **286** (2016) 256–261.
- [11] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Clarification of the anodic dissolution behavior of metallurgical structures during electrorefining of Al–Mn alloys in a 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride-AlCl₃ ionic liquid, *Electrochimica Acta*, **460** (2023) 142601.
- [12] R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund, Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids, *Electrochemistry Communications*, **115** (2020) 106720.
- [13] 上田幹人, 津田哲哉, 熔融塩/イオン液体からのアルミニウム電析, *表面技術*, **71** (2020) 729–733.
- [14] R. Böttcher, S. Mai, N. Borisenko, A. Ispas, A. Bund, F. Endres, A Raman Study on the Speciation of Different Metal Ions in an AlCl₃-Based Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **170** (2023) 072503.
- [15] T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, J.E. Bonevich, Electrochemistry of Titanium and the Electrodeposition of Al–Ti Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride–1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Melt, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) C234–243.
- [16] 上田幹人, 宇井幸一, 低温熔融塩・室温イオン液体を用いる Al および Al 合金電析, *表面技術*, **60** (2009) 491–496.

Table 6-1 Elemental composition of the Al–Zn alloy specimens produced for this study.

Specimen	Composition [mass%]								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
Al–1.0 %Zn	0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	0.01	0.97	< 0.01	< 0.01	bal.
Al–3.0 %Zn	0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	2.90	< 0.01	< 0.01	bal.
Al–5.0 %Zn	0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	4.80	< 0.01	< 0.01	bal.

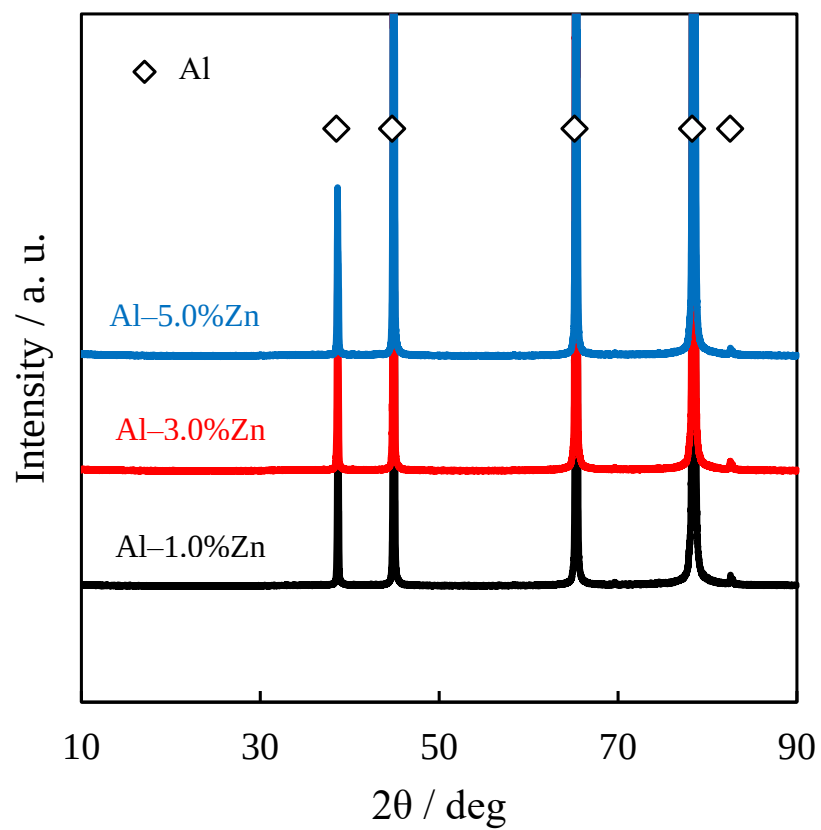
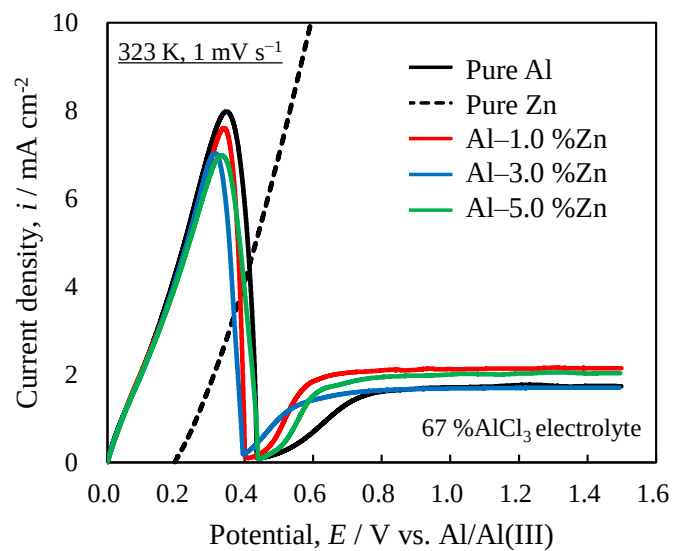
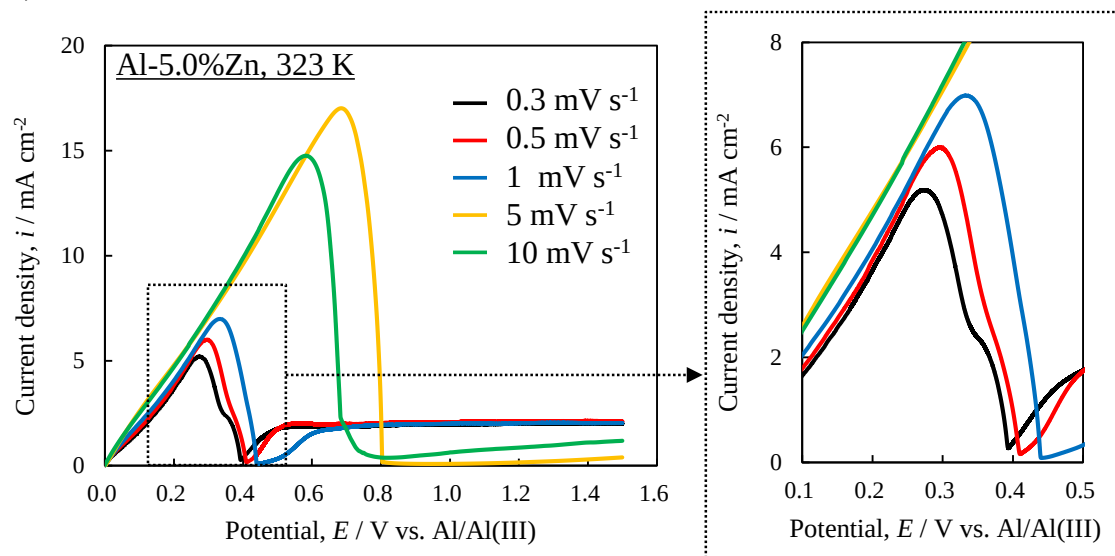


Fig. 6-1 XRD patterns of the Al-1.0, 3.0, 5.0%Zn cold-rolled alloys surfaces before electrolysis.

a)



b)



c)

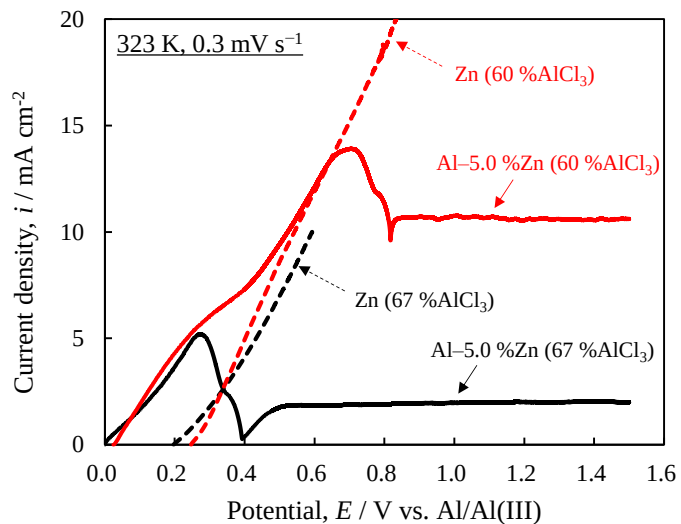


Fig. 6-2 Anodic polarization curves, a) pure Al, pure Zn and Al-1.0, 3.0, 5.0%Zn alloys at a scanning rate of 1 mV s^{-1} ; b) Al-5.0%Zn alloy at a scanning rate of $0.3\text{--}10 \text{ mV s}^{-1}$ obtained in the 67%AlCl₃–33%EmImCl ionic liquid; and c) pure Zn and 5.0%Zn alloy at a scanning rate of 0.3 mV s^{-1} obtained in the 60%AlCl₃–40%EmImCl, and 67%AlCl₃–33%EmImCl ionic liquid. All measurements were conducted at a temperature of 323 K.

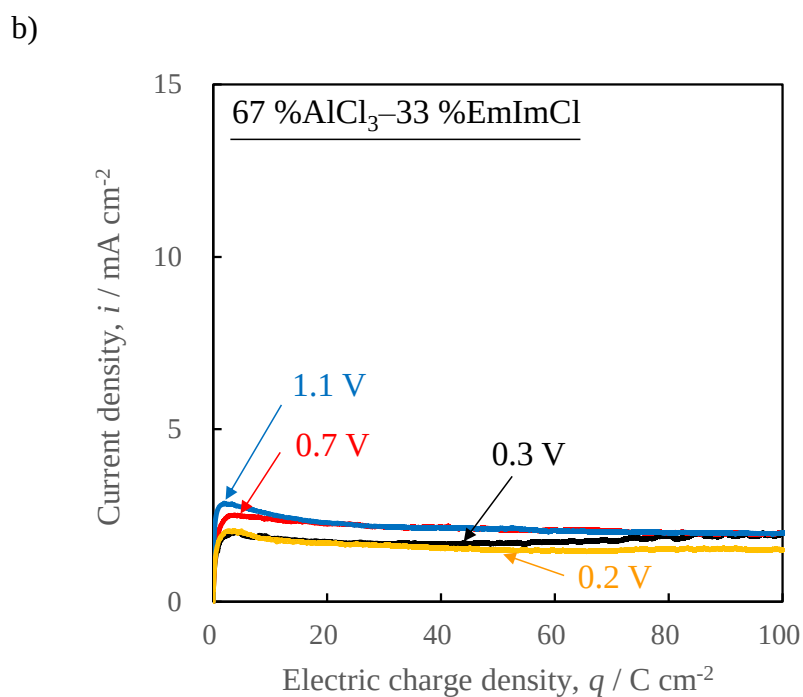
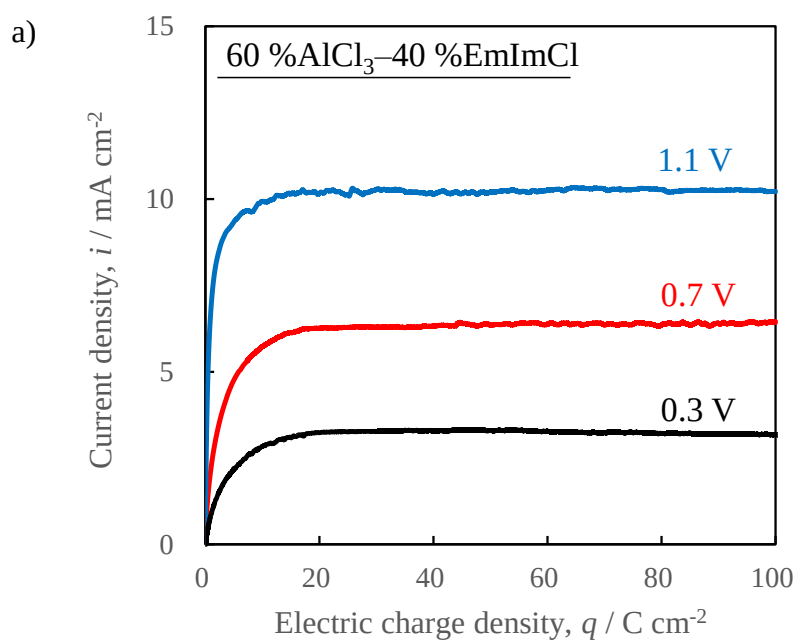


Fig. 6-3 Changes in the electric charge density with changing current density during constant potential electrolysis in the a) 60%AlCl₃-40%EmImCl and b) 67%AlCl₃-33%EmImCl ionic liquid for the Al-5.0%Zn cold-rolled plate at 0.2-1.1 V, with a charge density of 100 C cm⁻².

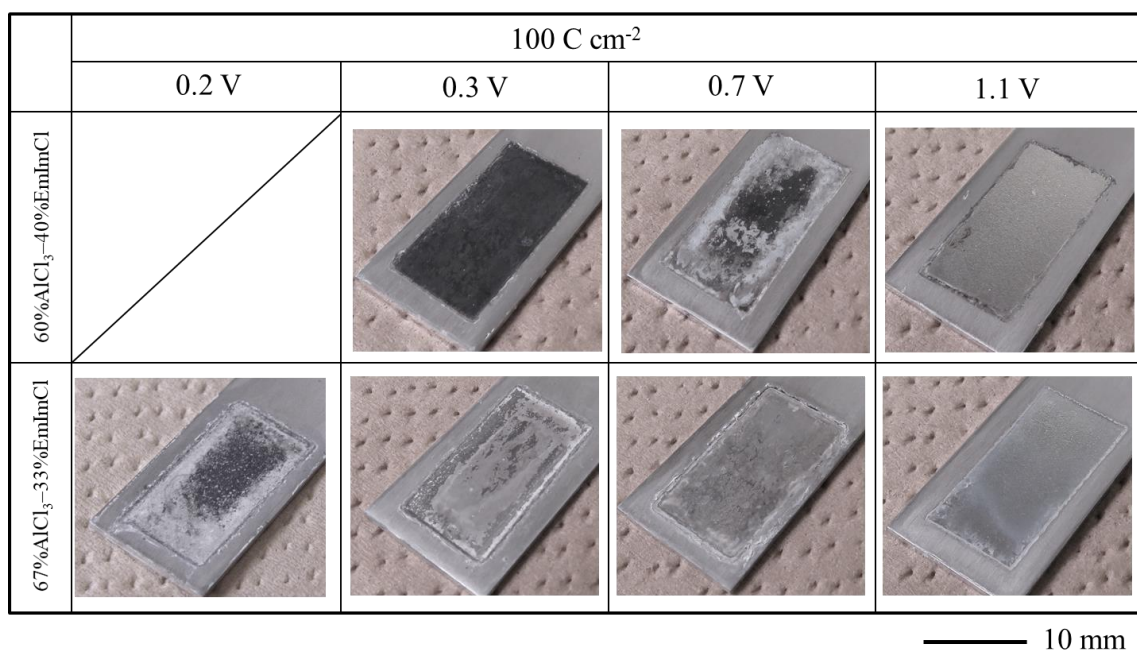


Fig. 6-4 Photographs of the Al-5.0%Zn cold-rolled plate after constant potential electrolysis in the 60%AlCl₃-40%EmImCl and 67%AlCl₃-33%EmImCl ionic liquid at 0.2-1.1 V, with a charge density of 100 C cm⁻² at 323 K.

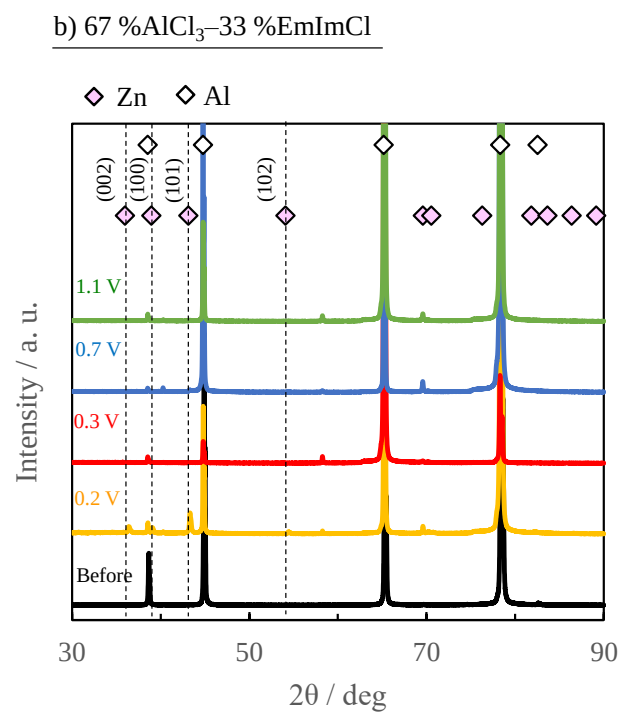
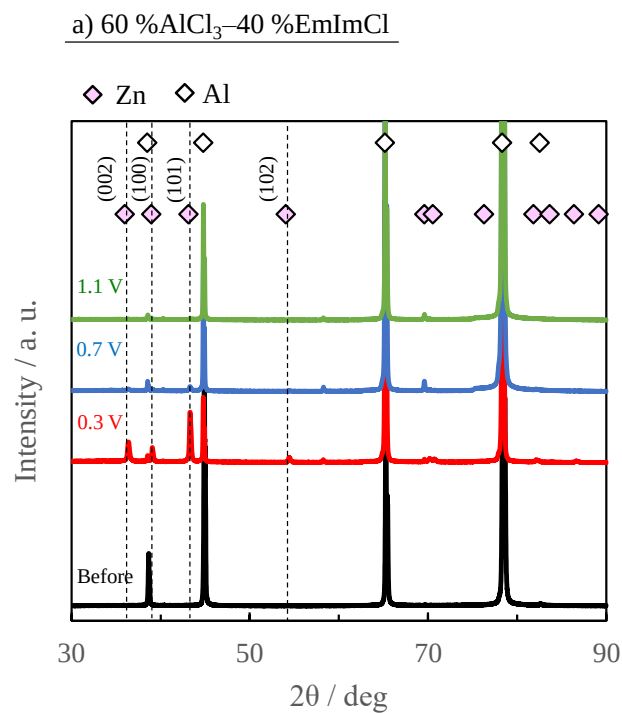
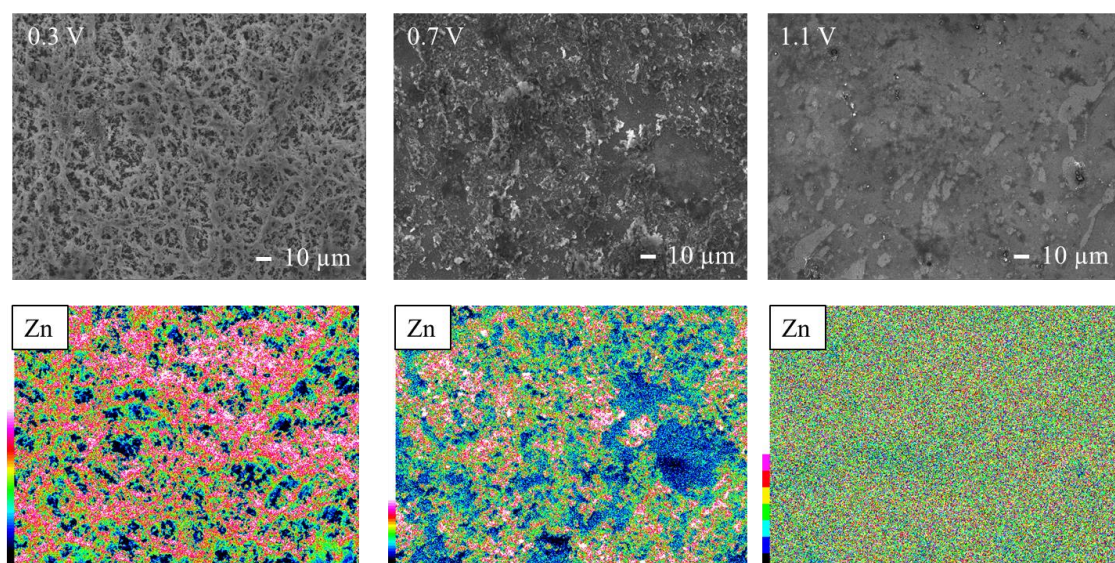


Fig. 6-5 XRD patterns of the Al–5.0%Zn cold-rolled plate after constant potential electrolysis in the a) 60%AlCl₃–40%EmImCl and b) 67%AlCl₃–33%EmImCl ionic liquid at 0.2–1.1 V, with a charge density of 100 C cm^{–2} at 323 K.

a) 60%AlCl₃-40%EmImCl



b) 67%AlCl₃-33%EmImCl

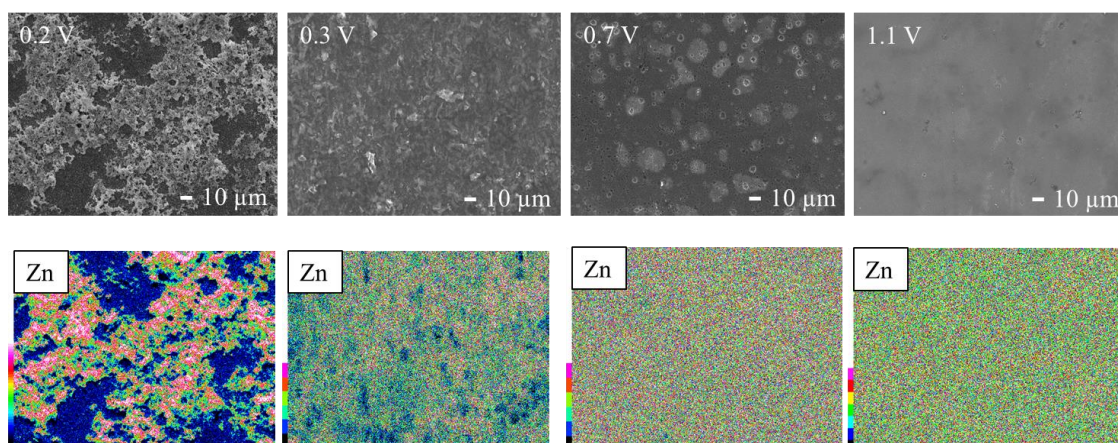
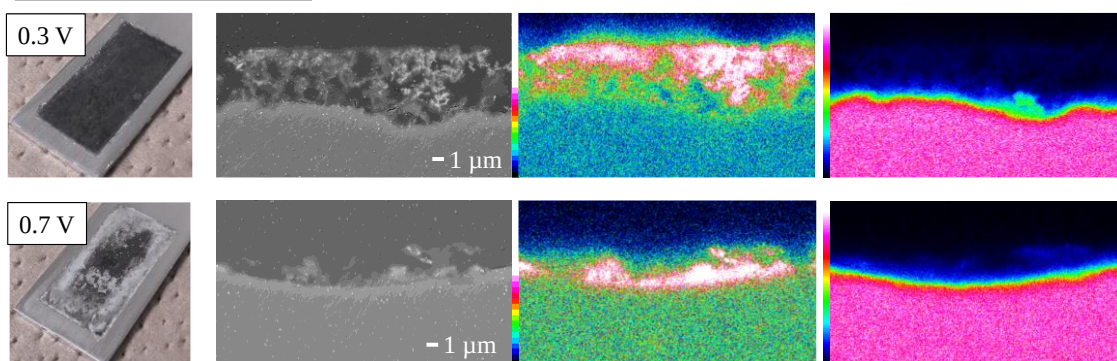


Fig. 6-6 FE-SEM images and the corresponding Zn EDS profiles of the surfaces of the Al-5.0%Zn cold-rolled plate after constant potential electrolysis in the a) 60%AlCl₃-40%EmImCl and b) 67%AlCl₃-33%EmImCl ionic liquid at 0.2-1.1 V, with a charge density of 100 C cm⁻² at 323 K.

a) 60 %AlCl₃–40 %EmImCl



b) 67 %AlCl₃–33 %EmImCl

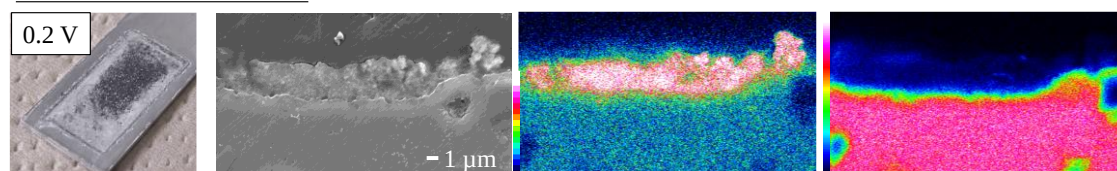


Fig. 6-7 FE-SEM images and the corresponding Zn EDS profiles of the cross-section of the Al–5.0%Zn cold-rolled plate after constant potential electrolysis in the a) 60%AlCl₃–40%EmImCl and b) 67%AlCl₃–33%EmImCl ionic liquid at 0.2-0.7 V, with a charge density of 100 C cm^{–2} at 323 K.

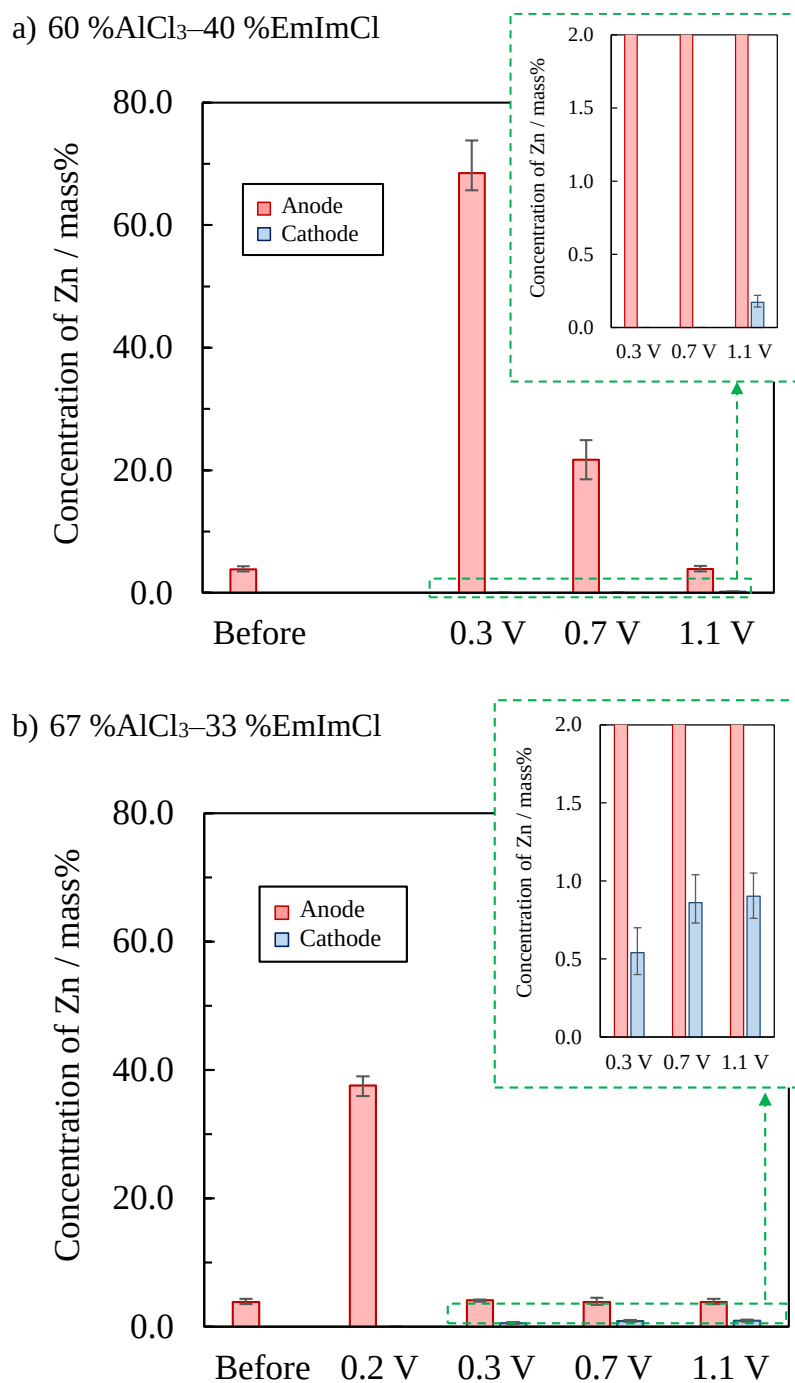


Fig. 6-8 Zn concentrations of anode surface and electrodeposits on the cathode before and after constant potential electrolysis for Al–5.0%Zn anode. The electrolysis condition were potentials of 0.3, 0.8 V, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm^{-2} , and a temperature of 323 K in the a) 60%AlCl₃–40%EmImCl and b) 67%AlCl₃–33%EmImCl ionic liquid

Table 6-2 Zn concentrations in anode alloys and electrodeposits on the cathode before and after constant potential electrolysis in the a) 60%AlCl₃–40%EmImCl and b) 67%AlCl₃–33%EmImCl ionic liquid at 0.2-1.1 V, with a charge density of 100 C cm⁻² at 323 K estimated via EDS.

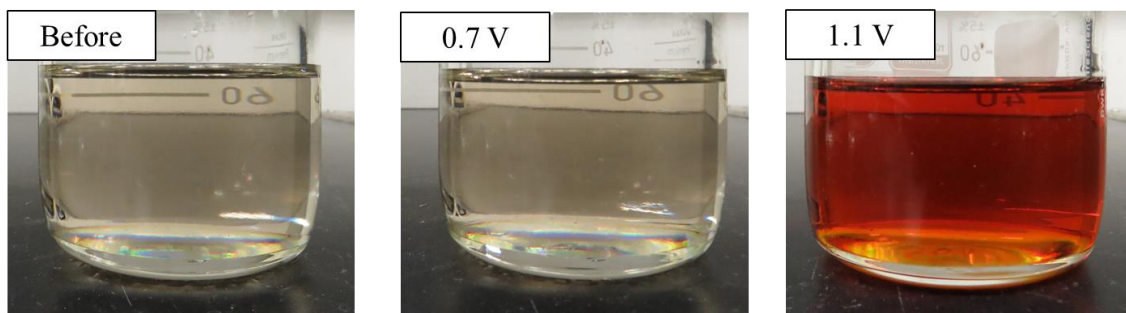
a) 60%AlCl₃–40%EmImCl

Potential [V vs. Al/Al(III)]	Concentration of Zn / mass%	
	Anode	Cathode
Before	3.8	-
0.2	-	-
0.3	68.5	0.0
0.7	21.7	0.0
1.1	3.9	0.2

b) 67%AlCl₃–33%EmImCl

Potential [V vs. Al/Al(III)]	Concentration of Zn / mass%	
	Anode	Cathode
Before	3.8	-
0.2	37.6	0.0
0.3	4.1	0.5
0.7	3.8	0.9
1.1	3.8	0.9

60 %AlCl₃–40 %EmImCl



67 %AlCl₃–33 %EmImCl

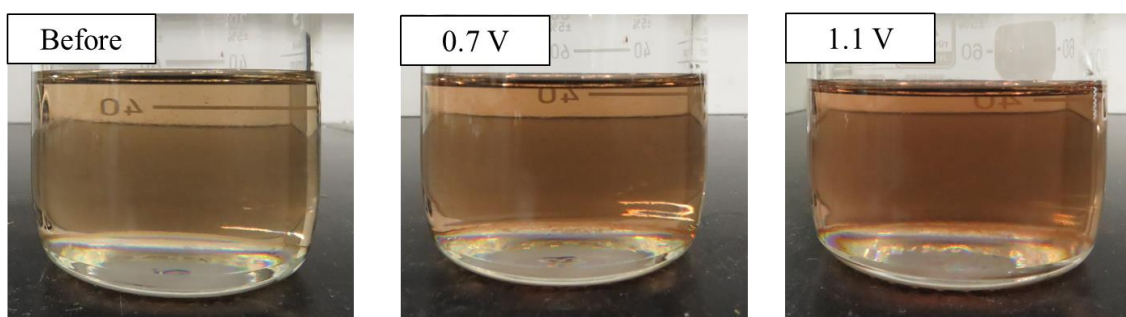
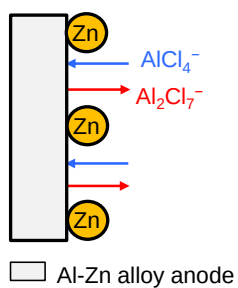


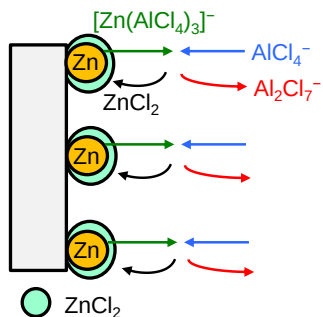
Fig. 6-9 Photographs of the a) 60%AlCl₃–40%EmImCl and b) 67%AlCl₃–33%EmImCl ionic liquid before and after constant potential electrolysis at 0.7-1.1 V, with a charge density of 100 C cm⁻² at 323 K.

a) 60%AlCl₃–40%EmImCl

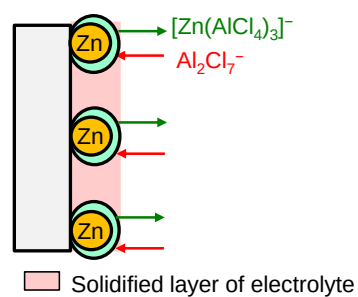
Enrichment of Zn



Formation of ZnCl₂

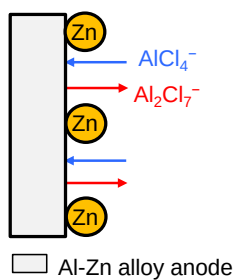


Dissolution of ZnCl₂



b) 67%AlCl₃–33%EmImCl

Enrichment of Zn



Dissolution of Zn

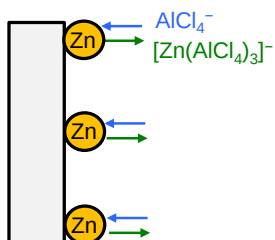


Fig. 6-10 Schematics illustration of the anodic dissolution for Al–Zn alloy in the a) 60%AlCl₃–40%EmImCl and b) 67%AlCl₃–33%EmImCl ionic liquid

第7章 総括

本論文は、アルミニウムスクラップの新規リサイクル手法の確立を目指し、現行のホール・エルー法や三層電解法で用いられる高温の溶融塩よりもはるかに低温の室温付近で使用可能な、 EmImCl-AlCl_3 イオン液体を用いた電解精製法を適用するために必要な基礎検討を行った。

使用済みのアルミニウムを融点以上の温度で再溶解し、再生地金としてリサイクルする現行のプロセスは、アルミニウム純度の低下を伴うカスケードリサイクルが主流であり、最終的にリサイクル困難なアルミニウムスクラップを排出し、埋め立て処分される。これら低品質のアルミニウムスクラップから、さらなるリサイクルが可能となれば、資源の有効活用や環境負荷の低減となり、アルミニウム資源の循環プロセスが成立する。

ホール・エルー法や三層電解法といった高温の電解プロセスはアルミニウム地金 1 トンあたり 13000～16000 kWh もの膨大な電力を用いることと同時に、その膨大な電力を生み出す際に生じる二酸化炭素の量も膨大であることが問題視されている。低温の EmImCl-AlCl_3 イオン液体を用いることで、このような問題を解決できる省エネルギーな電解精製プロセスの実現可能性がある。

しかしながら、従来アルミニウムめっき等の電解液として検討されてきた EmImCl-AlCl_3 イオン液体に対して、スクラップアルミニウムをアノードにした際のアノード溶解およびカソードでの電析挙動を詳細に研究した例はほとんど見られない。アルミニウム合金は、添加元素がアルミニウム母相中で固溶体または金属間化合物を含む複雑な金属組織を形成する。そのため、固体のアルミニウムスクラップをアノードとして用いる場合、これら金属組織の、アノード溶解挙と、 EmImCl-AlCl_3 イオン液体中にアノード溶解した不純物元素の、カソード上での電析挙動を解明する必要がある。Al の主要な添加元素は、Si、Cu、Mn、Fe、Mg、Zn であり、Al より卑な Mg を除く 5 元素を含む、個々の金属組織のアノード溶解挙動とカソード電析挙動を理解することが最重要であると考え、各種二元系または三元系のアルミニウム合金を作製し、個々の金属組織に対する電解精製挙動を調査することで、電解精製に最適な電解条件、金属組織を設計するための基礎的知見を得ることを目的に本研究を行った。

第2章では、固体のAl合金アノードを用いた電解精製に向けた基礎実験として、各種純金属（Al、Fe、Si、Cu、Mn、Zn）をアノードとした分極測定を行い、SiがEmImCl-AlCl₃イオン液体電解液中にアノード溶解しないこと、その他の材料は溶解開始電位がAl、Mn、Zn、Fe、Cuの順でアノード溶解することがわかった。この結果から、電解液中にアノード溶解しないSiを電解精製で除去できる可能性、電解精製時のアノード電位を、除去したい金属元素より卑な電位に制御することで高純度のAlをカソード上で回収できる可能性が示唆された。純金属のアノード溶解挙動とAl合金中に存在する各金属組織のアノード溶解挙動とを比較するための基礎的知見を得た。

また、先行研究として鋳物合金のAC4C（Al-10.6mass%Si-2.8mass%Cu-1.3mass%Fe-0.9mass%Zn）、ADC12（Al-7.4mass%Si-0.6mass%Mn-0.5mass%Fe）をアノードとし、AlCl₃-NaCl-KCl熔融塩電解液中で電解精製を行った。その結果、電解精製時には母材中のAlのみが優先的に溶解し、アノード溶解しなかったSiがアノード表層に残存し、99.4mass%以上の精製Alがカソード上で回収できることを見出した。AlCl₃-NaCl-KCl熔融塩電解液中でAlの溶解、析出反応はEmImCl-AlCl₃イオン液体と同様であることから、Siは低温のAlCl₃系の電解液中で溶解しにくいことを明らかにした。

第3章では、主に金属間化合物を形成するAl-Cu合金をアノードとして、金属間化合物Al₂CuからのCuイオンのアノード溶解挙動と、アノード溶解したCuイオンのカソード上での電析機構について調査した。Al₂Cuが存在するAl-Cu合金はアノード分極時曲線において、0.8 V vs. Al/Al(III)付近にAl₂Cuのアノード溶解に由来する電流密度のピークを示し、0.8 Vで定電位電解後のアノード表面および断面のSEM-EDS分析により、Al₂Cuは電位に依存してCuイオンが電解液中にアノード溶解することを解明した。そのため、Al₂Cuの溶解が生じない0.3 Vではアノードの母相のAlのみが優先的に溶解し、高純度の精製Alがカソード上で得られ、0.8 V以上の電位では、Al₂Cuのアノード溶解が生じるため、カソード上でCuがAlと共析し、精製Alの純度が低下した。電解精製時のアノード溶解電位の制御により、Al₂Cu中のCuの電解液への溶解が制御でき、電解精製されるアルミニウムの純度を向上できることを見出した。

第4章では、Mn固溶体、Al-Mn-Fe系およびAl-Mn系の金属間化合物を有す

る Al-Mn 合金のアノード溶解挙動を調査し、アノード分極測定時の走査速度を 0.3 mV s^{-1} にすることで、Mn 固溶体に由来する分極曲線中のアノード電流密度の傾きの変化をとらえることができた。さらに、定電位電解により、各組織のアノード溶解電位を調査した結果、Mn 固溶体は 0.2 V で表層に Mn の濃化層が形成されるのに対し、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物形成は 0.6 V 、Al-Mn 系の金属間化合物は 1.0 V でアノード溶解が生じた。Al-Mn 合金は金属組織によって電解精製挙動が変化することが明らかとなり、純 Al と純 Mn の溶解電位差は約 0.1 V と小さいのに対し、Mn の固溶体を含む場合は 0.2 V 以下、Al-Mn-Fe 系の金属間化合物を含む場合は 0.6 V より卑、Al-Mn 系の金属間化合物を含む場合は 1.0 V より卑なアノード電位で電解精製することで、電解液中への Mn の溶解が制御され、その結果、電解精製されるアルミニウムの純度が向上できることを見出した。そのため、Mn を含む Al 合金をアノードとした電解精製を行う際は、アノードに用いる Al-Mn 合金を熱処理し、母相への Mn 固溶量を減らし、Al-Mn 系の金属間化合物への析出を促進させることがカソード上で高純度の精製 Al を得るのに効果的であると考えられた。

第 5 章では、金属間化合物 Al_6Fe を有する Al-Fe 合金または $\beta\text{-AlFeSi}$ を有する Al-Fe-Si 合金をアノードとして、金属間化合物中の Si が Fe イオンのアノード溶解とカソード上での電析挙動に与える影響を調査した。アノード分極測定、電位電解により、 Al_6Fe 、 $\beta\text{-AlFeSi}$ 共に、アノード電位に依存して Fe のアノード溶解とカソード上での Al と Fe の共析が確認されたが、その溶解・析出挙動は両者で大きく異なった。 Al_6Fe からの Fe イオンのアノード溶解・析出は 0.7 V で生じるのに対し、 $\beta\text{-AlFeSi}$ は 0.9 V で Al イオンのアノード溶解、 1.4 V で Fe イオンのアノード溶解・析出が生じ、Si はいずれの電位でも不溶であることが明らかとなった。Si は電解精製において Fe の溶解を抑制する金属間化合物 $\beta\text{-AlFeSi}$ を形成させるのに効果的な添加元素であり、Fe を含む Al 合金の電解精製可能な領域を広げられることを見出した。

第 6 章では、固溶体を形成する Al-Zn 合金をアノードとして、固溶体からの Zn イオンのアノード溶解とカソード上での電析を抑制するのに最適な電解液組成を調査した。アノード分極曲線において、 $67\%\text{AlCl}_3\text{-}33\%\text{EmImCl}$ 電解液中では 0.3 V に Al-Zn 合金中の固溶体の Zn に由来する電流密度の傾きの変化が観察

されたが、60%AlCl₃–40%EmImCl 電解液中ではその傾きの変化点が 0.7 V にシフトした。60%AlCl₃–40%EmImCl 電解液中では 0.7 V、67%AlCl₃–33%EmImCl 電解液中では 0.2 V まで電解精製後のアノード表面に Zn の濃化層が観察され、高純度の精製 Al をカソード上で回収できた。60%AlCl₃–40%EmImCl 電解液中では Zn のアノード溶解と同時に電解液中の過剰な AlCl₄⁻によって、アノード表面で ZnCl₂ が形成され、Zn イオンの電解液中への溶解が抑制されたと考えられた。アノード表層で Zn が濃化するアノード電位、電解液中に Zn がアノード溶解しにくい AlCl₃ 濃度の低い 60%AlCl₃–40%EmImCl 電解液で電解精製することで、カソード上で高純度の精製 Al を回収できることを見出した。

以上をまとめると、Al 合金中に存在する固溶体、金属間化合物は、純金属のアノード溶解挙動とは必ずしも一致せず、各金属組織に対するアノード溶解挙動を理解することで初めて、高純度の精製 Al 得られるようになることを明らかにした。本研究により、基本的な合金添加元素である Si、Cu、Mn、Fe、Zn を含む各金属組織の電解精製挙動が解明し、これらの知見を基に電解条件、電解液組成および金属組織を設計することで EmImCl–AlCl₃ イオン液体中で高純度の精製 Al を得られる手法を見出した。より複雑な金属組織や他の合金添加元素を有する Al 合金に対しても、本研究で得られた知見や見出した手法を用いることで、電解精製挙動の解明・推定が可能になった。

その一方で、工業化に向けては、電解液の長期耐久性の調査、電解液中に蓄積される不純物成分の除去技術の確立、アノード材料の供給方法の調査、精製 Al の連続的な回収技術の確立など多くの課題が挙げられる。また、工業的な電解槽では二電極式かつ定電流電解での操業が一般的である。スクラップ中から不純物成分がアノード溶解するのを抑制するため、可能な限り低電圧での操業が望ましく、そのためには電極間距離を短い距離で一定に保つ必要がある。これら工業化に向けた要素技術を明らかにすること、それら要素技術の研究成果を踏まえた電解槽の設計と大型化が今後求められる。

本研究で得られた成果は、電解精製法による新規リサイクルプロセスにおける基礎となる知見であり、上述の工業化に向けた課題を解決する上でも必須の基盤技術である。本論文での成果によって、近い将来の社会実装に向けたさらなる開発の促進を期待する。

研究業績目録(2021 年度～2023 年度, 博士後期課程在籍期間の業績)

【原著論文 (博士論文関係)】

- [1] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Anodic dissolution behavior in the electrorefining of Al-Cu alloy using an EmImCl-AlCl₃ ionic liquid, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 082518 (2022).
- [2] S. Oya, J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Dissolution Characteristics of Al-Si Alloys in AlCl₃-NaCl-KCl Molten Salt at 423 K, *Electrochemistry*, **90**, 127001 (2022).
- [3] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Clarification of the anodic dissolution behavior of metallurgical structures during electrorefining of Al-Mn alloys in a 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride-AlCl₃ ionic liquid, *Electrochim. Acta*, **460**, 142601 (2023).
- [4] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Anodic dissolution behavior of Al alloys containing Al₆Fe or β -AlFeSi in EmImCl-AlCl₃ electrolyte during electrorefining, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 122501 (2023).

【原著論文 (その他)】

- [1] K. Ui, S. Kobayashi, K. Sasaki, T. Takeguchi, T. Tsuda, M. Ueda, J. Nunomura, Y. Honkawa, Y. Kojima, Influence of operating conditions on deposition rate and smoothness of electrolytic aluminum foil using chloroaluminate ionic liquids, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 056510 (2021).
- [2] B. Shen, T. Hamazaki, S. Hidaka, K. Takahashi, Y. Takata, J. Nunomura, A. Fukatsu, Y. Betsuki, Persistent reduction of boiling incipience of ethanol on biphilic porous textured surfaces, *Int. J. Multiph. Flow*, **142**, 103739 (2021).
- [3] T. Kikuchi, M. Sato, M. Iwai, D. Nakajima, J. Nunomura, Y. Oya, S. Natsui, Formation of Bright White Plasma Electrolytic Oxidation Films with a Uniform Maze-Like Structure by Anodizing Aluminum in Ammonium Tetraborate Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 043505 (2022).

【総説・解説論文（博士論文関係）】

- [1] 布村順司, 児島洋一, イオン液体を用いたアルミニウム地金の新製造技術開発, *化学工学*, **88** (2024) [3 月号掲載].

【総説・解説論文（その他）】

- [1] 布村順司, 児島洋一, 微細な皮膜構造の制御による白色アルミニウムアノード酸化皮膜の作製, *アルトピア*, **53**, 19-23 (2023).

【著書】

- [1] 津田哲哉, 上田幹人, 宇井幸一, 三宅正男, 布村順司, 大谷良行, 児島洋一, イオン液体の実用展開へ向けた最新動向, 第 10 章第 4 節 イオン液体を用いたアルミニウムハイアップグレードリサイクル技術, シーエムシー出版 (2022).
- [2] 児島洋一, 布村順司, 上田幹人, 宇井幸一, 津田哲哉, 三宅正男, 革新構造材料とマルチマテリアル<下> プロジェクト成果総覧-輸送用機器の軽量化のための材料・接合・設計技術, 第 6 章第 1 節第 3 項 アルミニウム材新製造プロセス技術開発, オーム社 (2023).

【Proceedings】

- [1] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Characteristics of anodic dissolution for Al-Cu Alloys in EmImCl-AlCl₃ ionic liquid, *ECS Transactions*, **109**, 55-64 (2022).

【学会発表（国内：博士論文関係）】

- [1] 大宅翔貴, 松島永佳, 上田幹人, 布村順司, 大谷良行, 児島洋一, Al 鋳物材の塩化物溶融塩へのアノード溶解における表面変化, 2021 年電気化学秋季大会, 1M01 (2021).
- [2] 大宅翔貴, 松島永佳, 上田幹人, 布村順司, 大谷良行, 児島洋一, 各種 Al-Si 合金の溶融塩電解精製におけるアノード表面の溶解挙動, 第 53 回溶融塩化学討論会, 1B07 (2021).

- [3] 布村順司, 松島永佳, 京良彦, 兒島洋一, 上田幹人, Al-Cu 二元系合金の EmImCl-AlCl₃ イオン液体中でのアノード溶解挙動, 電気化学会第89回大会, 3Q02 (2022).
- [4] 大宅翔貴, 松島永佳, 上田幹人, 布村順司, 京良彦, 兒島洋一, Al-Si 合金の熔融塩電解精製における電解電圧の変化, 2022 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会量北海道支部合同サマーセッション (2022).
- [5] 大宅翔貴, 松島永佳, 上田幹人, 布村順司, 京良彦, 兒島洋一, AlCl₃-NaCl-KCl 熔融塩における Al および Al-Cu 金属間化合物のアノード溶解, 2022 年電気化学秋季大会, 1O07 (2022).
- [6] 布村順司, 松島永佳, 京良彦, 兒島洋一, 上田幹人, イオン液体中での Al-Cu 合金のアノード溶解電位における精製 Al 純度, 第 54 回熔融塩化学討論会, 1A01 (2022).
- [7] 布村順司, 松島永佳, 京良彦, 兒島洋一, 上田幹人, EmImCl-AlCl₃ イオン液体中における Al-Mn 金属間化合物のアノード溶解, 2023 電気化学会秋季大会, G1G2_1_05 (2023).

【学会発表（国内：その他）】

- [1] 宇井幸一, 日比野稜平, 竹口竜弥, 津田哲哉, 上田幹人, 布村順司, 京良彦, 兒島洋一, AlCl₃ 系イオン液体を用いる Al 電析の析出形態に及ぼす電析条件の影響, 表面技術第148回講演大会, 05E-24 (2023).
- [2] 菊地竜也, 佐藤美羽, 中島大希, 布村順司, 大谷良行, 表面技術第148回講演大会, 05A-04 (2023).

【学会発表（国際会議：博士論文関係）】

- [1] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Characteristics of anodic dissolution for Al-Cu alloys in EmImCl-AlCl₃ ionic liquid, 242nd ECS Meeting, L02-2085 (2022).
- [2] J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda, Anodic dissolution behavior of Al-Mn alloy controlled metallurgical structure in EmImCl-AlCl₃ ionic liquid, 2023 Joint Symposium on Molten Salts (MS12), 1B05 (2023).

【学会発表（国際会議：その他）】

- [1] K. Ui, R. Hibino, T. Takeguchi, T. Tsuda, M. Ueda, J. Nunomura, Y. Kyo, Y. Kojima, Effect of deposition conditions on deposition morphology of Al electrodeposition from chloroaluminate ionic liquids, *2023 Joint Symposium on Molten Salts (MS12)*, P54 (2023).

【依頼講演】

- [1] 布村順司, アルミニウムのハイアップグレードリサイクル, 第 51 回溶融塩化学講習会 (2022).

【受賞（博士論文関係）】

- [1] 布村順司, 公益社団法人 電気化学会, 2022 年度溶融塩奨励賞 (2022).

【受賞（その他）】

- [1] Shen Biao, 高田保之, 布村順司, 戸次洋一郎, 2021 年度日本伝熱学会 学術賞 (2022).
- [2] 布村順司, 一般社団法人 表面技術協会, 2024 年度表面技術協会 進歩賞 (2024).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大なご助力を賜りました、北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 エコマテリアル講座 環境材料学研究室の上田幹人教授、松島永佳准教授、熊谷剛彦助教には心より感謝の意を表すとともに、厚く御礼申し上げます。特に直接ご指導してくださいました上田幹人教授には親身になって面倒を見ていただき、大変感謝しております。学術論文の書き方、さらには学術論文として成果をまとめることの重要性を学ばせていただきました。心より感謝の意を表します。

学位論文審査において、本論文に対して有益な助言および指導をいただいた、北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門の林重成教授、菊地竜也教授、千葉大学大学院工学研究院 物質科学コースの津田哲哉教授に厚く御礼申し上げます。

また、社会人博士課程への進学之机と研究を遂行するための環境を与えてくださった株式会社 UACJ の児島洋一フェロー、箕田正部長、大谷良行室長、京良彦室長にも心より感謝の意を表すとともに、厚く御礼申し上げます。

最後に、環境材料学研究室の皆さん、UACJ の表面改質研究室の皆さん、私の両親、家族など、多くの方々からの温かいご支援、ご協力をいただき、本論文をまとめることができました。心より御礼申し上げます。