

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K14193

研究課題名(和文) 常温での高電流密度希土類電析を可能にする“イオン液体添加”グライム浴の創製

研究課題名(英文) Study on the Possibility of Rare Earths Electrodeposition Using Glymes-based Electrolytes Containing Ionic Liquid Component

研究代表者

邑瀬 邦明 (MURASE, KUNIAKI)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30283633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気化学安定性・低粘性・低揮発性をあわせもつ希土類電析浴の可能性を、主溶媒にグライム類、副溶媒(支持電解質)にイオン液体成分を用いて調べた。希土類塩化物を塩とした場合、希土類イオン濃度50 mM程度の浴を建浴できたが、伝導性が不十分であった。希土類アミド塩R(Tf2N)3を用い、副溶媒にTMPA-Tf2N(トリメチルプロピルアンモニウムのアミド塩)を加えた場合、浴の導電性は改善されたが、電析により結晶性の希土類金属を得るには至らなかった。そこで、水溶液からの多孔質シリコン(メソポーラスシリコン)電極への希土類合金電析に視点を移し、CoとTbからなる化合物皮膜を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Solutions made from glymes as main solvents and an ionic liquid ingredient as a co-solvent were investigated in order to clarify if they offer a possibility of electrochemically stable, low viscous, and low volatile baths for rare earth electrodeposition. When RCl3 (R = rare earth ions) were chosen as rare earth salts, baths with the concentration of approximately 50 mmol dm<sup>-3</sup> were able to be prepared, but their conductivities were poor. In the case of rare earth amide salts R(Tf2N)3 and TMPA-Tf2N (a trimethyl-n-propylammonium amide salt) co-solvent, conductivity was improved while crystalline, metallic rare earth electrodeposits had not been obtained. Because of that, electrodeposition of rare earths was tried using the combination of aqueous solutions and (meso)porous silicon electrodes. As a result, a film compound consisting of Co and Tb was successfully obtained.

研究分野：材料電気化学

キーワード：希土類 電析 電気めっき 非水溶媒 水溶液 グライム類 イオン液体 多孔質シリコン

## 1. 研究開始当初の背景

電析プロセスは、湿式製錬のような金属・資源生産、電気めっきのような材料加工・組織制御など、材料工学に不可欠な要素技術である。希土類 (*R*; rare earths) はマグネシウムと同程度の単な電極電位 (例:  $E^{\circ}_{\text{La}^{3+}/\text{La}} = -2.52 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}_{\text{Y}^{3+}/\text{Y}} = -2.48 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}_{\text{Lu}^{3+}/\text{Lu}} = -2.26 \text{ V vs. SHE}$ ) をもち、熱力学的に水溶液から電析できない。そのため、適当な非水溶媒を使う電析が国内外で試みられてきた (W. Shimka, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **54**, 5307 (2009))。近年はイオン液体も溶媒として試されているが (A.-V. Mudring, *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2569 (2010))、希土類が 3d 遷移金属や典型金属との合金として、ごく限られた条件でのみ共析する (例えば T. Tsuda, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **47**, 2817 (2002)) など、成功例は少ない。析出した希土類が「金属状態」であることを、X線回折 (XRD) や X線光電子分光 (XPS) によって実証した報文は皆無である。実用に適した高い電流密度で希土類を電析するには、使う溶媒の電位安定性 (広い電位窓) だけではなく、低粘性と高導電性、加えて溶存する希土類錯体のデザインが不可欠である。

研究代表者は過去 19 年、水やイオン液体を溶媒とする金属電析に成果を挙げてきた。イオン液体とは、室温でも液体状態を保つイオン性物質の総称で、難揮発性や難燃性に加え、卑な金属電析に適した広い電位窓を特長とする一方、粘性が大きい致命的短所をもつ。そこで研究代表者は、イオン液体をあえて中低温 (100~200 °C) で使う合金形成 (K. Murase, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D335 (2011)) など、粘性問題の回避策を例示してきた。また最近、イオン液体へのグライム (グリコールエーテル) 類の添加が粘性を水溶液なみに改善し、高電流密度の金属 Mg 電析が室温でも可能になることを明らかにした (A. Kitada, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D102 (2014))。さらに、グライム類単独が溶媒でも、 $\text{AlCl}_3$  を含む浴から金属 Al が室温電析することを見いだした (A. Kitada, *et al.*, *Electrochemistry*, **82**, 946 (2014))。

イオン液体中の金属イオンは、複数のアニオンによって「溶媒和」され、全体としてアニオン錯体となる。しかし、アニオン錯体が関わるカソード反応は一般に遅い。これに対し、中性のグライム類は金属イオンとカチオン錯体を形成する。グライム類添加が溶存  $\text{Mg}^{2+}$  イオン種の電荷を逆転させたことも、室温 Mg 電析を可能にした要因と思われる。

これらの知見を総合し、グライム類を主溶媒とし、イオン液体成分を支持電解質として添加するような浴が、マグネシウムと同程度に卑な希土類電析にも利用可能であると着想した。

## 2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究ではグライム類とイオン液体からなる、希土類電析向け多元系溶

媒を検討し、低粘性と高導電性を目標に分子の組み合わせと混合比を最適化し、希土類電析挙動の最大到達点を明らかにすることを目的とした。ここにはイオン液体成分を新しいコンセプトで用いる非水溶媒設計と、溶存状態の視点から希土類電気化学を探索する学術的意義がある。新しい浴は、電解製錬や電気めっきなど多方面への利用につながると期待される。

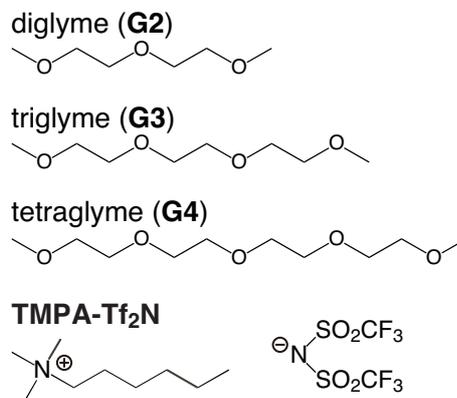


図1 本研究で検討したグライム類およびイオン液体の構造

## 3. 研究の方法

本研究では、グライム類とイオン液体の混合溶媒を用いた希土類電析を試みた。ここで複数の安定価数が存在する希土類元素を電析研究のターゲットに選択すると反応が複雑になり、解析が困難になると考えた。そこで本研究では3価の陽イオンとしてのみが安定に存在すると考えられるランタン (La)、イットリウム (Y)、ガドリニウム (Gd) の金属塩を使用することにした。

希土類塩として  $\text{RCl}_3$  または  $\text{R}(\text{Tf}_2\text{N})_3$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ;  $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$ ) を使い、図1に示した3種類のグライム類と、イオン液体トリメチルプロピルアンモニウムビストリフルオロスルホンアミド (TMPA-Tf<sub>2</sub>N) を溶媒として電解液を調製した。溶質に使用した  $\text{R}(\text{Tf}_2\text{N})_3$  は  $\text{R}_2\text{O}_3$  と  $\text{H}(\text{Tf}_2\text{N})$  を水溶液中で等モル混合したものをろ過し、ろ液を 120 °C で減圧乾燥することで得た。これら以外にも必要に応じて  $\text{LiCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  を添加した。塩および溶媒を混合したのち、50~90 °C で 12~24 時間加熱して調製した浴について、電気伝導度計による導電性評価を行った。なお、各グライム類およびスルホンはモレキュラーシーブ (3A) による乾燥後に用いた。イオン液体はグローブボックス中で一晩以上 90 °C で加熱することで水分を除去した。溶液の調製はグローブボックス中で行った。

電気化学測定には通常の3電極セルを使用した。電析素地 (カソード) には銅板、対極ならびに疑似参照極には白金をそれぞれ用いた。掃引速度は  $10 \text{ mV s}^{-1}$  とした。浴は室温~90 °C まで加温した。電析物はX線回折

(XRD; CuK $\alpha$ ) による化合物同定に加え、組成を走査型電子顕微鏡 (SEM) 付属のエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析により調べた。

#### 4. 研究成果

本研究では、電気化学安定性に優れ、低粘性と低揮発性をあわせもつ非プロトン性のグライム類を主溶媒、イオン液体成分を副溶媒 (支持電解質) とする希土類電析浴の可能性を探った。

グライム類として、ジグライム (G2)、トリグライム (G3)、テトラグライム (G4) の 3 種類、希土類塩として  $RCl_3$  (LaCl $_3$ , YCl $_3$ , GdCl $_3$ ) を選び溶解性を調査した。

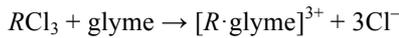


表 1  $RCl_3$  のグライム類に対する溶解性

$RCl_3$	建浴温度 (°C)			
	G2	G3	G4	
LaCl $_3$	50	難溶	難溶	難溶
YCl $_3$	85	難溶	難溶	難溶
GdCl $_3$	90	可溶	難溶	難溶

その結果、表 1 のように GdCl $_3$  と G2 の組み合わせにおいてのみ溶解を確認した。溶解度はおよそ 50 mmol dm $^{-3}$  であり、電析浴の濃度としては不足していた。それを反映してボルタモグラムは図 2 のように Ohmic すなわち電位に対して電流が直線的に立ち上がるボルタモグラムが得られた。すなわち溶液中の IR drop による電圧降下が大きく、電気二重層に十分な電圧がかかっていないことが示唆された。溶液抵抗が大きい原因として、GdCl $_3$  が十分に電離せず中性分子に近い形で G2 に溶存していることが考えられる。以上より、この浴からの Gd 電析は難しいと結論付けた。

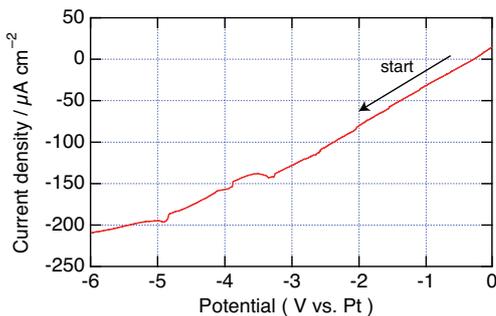
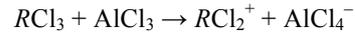


図 2 50 mmol dm $^{-3}$  GdCl $_3$ /G2 浴のリニアスイープボルタモグラム (測定温度: 90 °C)

上記のように塩化物のみではグライム類中での電離度が不足していることが明らかとなった。希土類塩の溶解を促進させるため、以下の反応による強制的なイオン化を目的とした強いルイス酸である AlCl $_3$  の添加を試みた。アルミニウムは希土類より貴な元素であるが、塩化物イオンが四面体配位した

AlCl $_4^-$  アニオンは非常に安定で還元されにくい化学種と知られ、上記のように AlCl $_3$  を加えて建浴してもイオン化した希土類化学種のみが還元されると期待した。



$RCl_3$  50 mmol dm $^{-3}$  を投入したグライム浴にさらに AlCl $_3$  を 50 mmol dm $^{-3}$  投入し、溶解性を調べた。その結果を表 2 に示す。AlCl $_3$  の添加によって、LaCl $_3$  / AlCl $_3$  / G4, YCl $_3$  / AlCl $_3$  / G2, YCl $_3$  / AlCl $_3$  / G4, GdCl $_3$  / AlCl $_3$  / G3, および GdCl $_3$  / AlCl $_3$  / G4 の 5 種類において溶解性が向上した。

表 2  $RCl_3$ +AlCl $_3$  のグライム類への溶解性

$RCl_3$	建浴温度 (°C)			
	G2	G3	G4	
LaCl $_3$	50	難溶	難溶	可溶
YCl $_3$	85	可溶	難溶	可溶
GdCl $_3$	90	可溶	可溶	可溶

GdCl $_3$  / AlCl $_3$  / G4 溶液のボルタモグラムを測定した結果、図 2 と同様、直線的で Ohmic な立ち上がりの波形が得られた。導電率が低く Gd の電析が進行しにくい浴であると判断できる。YCl $_3$  / AlCl $_3$  / G2, YCl $_3$  / AlCl $_3$  / G4, および GdCl $_3$  / AlCl $_3$  / G3 溶液においても Ohmic な立ち上がりの波形が得られた。

一方、LaCl $_3$  / AlCl $_3$  / G4 溶液においては、直線形状でないボルタモグラムが得られ、導電率も 315.9  $\mu\text{S cm}^{-1}$  と比較的高い値となった。電位 0 V vs. Al 付近から電流の立ち上がりが見られたため、これは金属 Al の還元析出電流であると思われる。La の標準電極電位はアルミニウム基準に換算すると  $E^\circ_{La^{3+}/La} = -0.86 \text{ V vs. Al}$  となる。しかし電位 0 V から -4 V までの掃引においても La の析出に対応する還元電流の立ち上がりは見られなかった。

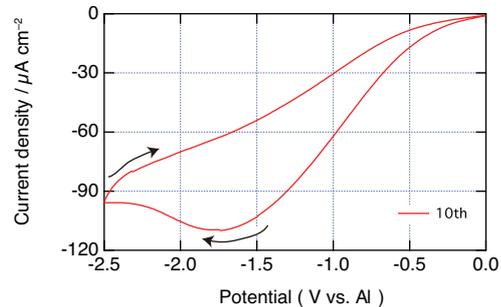
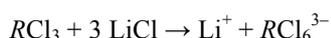


図 3 50 mmol dm $^{-3}$  LaCl $_3$  / AlCl $_3$  / G4 浴のサイクリックボルタモグラム (測定温度: 50 °C)

グライム溶媒はリチウムイオンに配位し安定な化学種を形成する。そこで次に塩化リチウムをグライム溶媒に加え、溶媒中に強いルイス塩基である塩化物イオンを遊離させ

た後、希土類塩化物を加えることで以下の反応を進行させ、イオン化を促進することを試みた。



塩化リチウムと希土類塩化物をそれぞれ  $50 \text{ mmol dm}^{-3}$  ずつグライム類に混合したが、すべての溶液において白色沈殿が確認された。溶液の導電率を表 3 にまとめる。この結果より、電析浴としてのイオン化学種濃度が不足していることが示唆された。

表 3  $RCl_3+LiCl$  / グライム溶液の導電率 (測定温度：室温、単位： $\mu\text{S cm}^{-1}$ )

$RCl_3$	建浴			
	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	G2	G3	G4
$\text{LaCl}_3$	80	1.25	2.77	4.72
$\text{YCl}_3$	80	8.0	1.56	11.7
$\text{GdCl}_3$	80	2.84	2.31	14.0

以上の結果より希土類塩化物を用いるグライム溶液は希土類電析浴には適していないと結論付け、別の希土類塩としてアミド塩を検討した。アミドイオンはサイズが大きく、電荷密度の小さなアニオンであるため、塩化物イオンに比べて希土類イオンとの間のクーロン力による結合が弱く、次式に従って電離すると考えた。

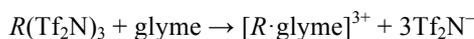


表 4  $R(\text{Tf}_2\text{N})_3$  のグライム類に対する溶解性

R	建浴			
	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	G2	G3	G4
La	80	可溶	可溶	難溶
Y	室温	可溶	難溶	可溶
Gd	80	難溶	no data	no data

希土類アミド塩について溶解性を調べた結果を表 4 に示す。幾つかの組み合わせでは濃度  $50 \text{ mmol dm}^{-3}$  の溶液を調整することが可能であった。特に  $\text{La}(\text{Tf}_2\text{N})_3 / \text{G2}$  溶液において、 $100 \text{ mmol dm}^{-3}$  の溶解度が達成できた。また塩として  $\text{La}(\text{Tf}_2\text{N})_3$  および  $\text{Gd}(\text{Tf}_2\text{N})_3$  を用いた場合は、建浴温度  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  においてはじめて溶解が確認されたが、 $\text{Y}(\text{Tf}_2\text{N})_3$  の場合ではいずれも室温で溶解が確認された。

溶解が確認された全ての溶液に対しサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、流れた電流値はいずれも数十~百数十  $\mu\text{A}$  であった。電流が小さいのは導電率が低いためであると考え、支持電解質としてイオン液体である  $\text{TMPA-Tf}_2\text{N}$  ( $\text{TMPA}^+ = \text{trimethyl-}n\text{-propylammonium}$ ) を、 $5 \text{ mL}$  のグライム溶液に対して  $0.1 \text{ mL}$  添加した。その結果得られたボルタモグラムのうち代表的なものを図 4、

5 に示す。なお、サイクリックボルタンメトリーを行った後のすべての溶液において、作用極に黒い付着物を確認したが、通電量が小さいため XRD による同定は出来なかった。

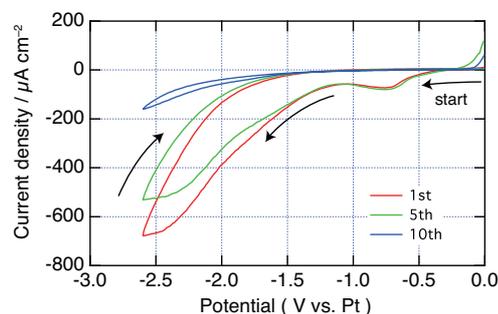


図 4  $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{La}(\text{Tf}_2\text{N})_3 / \text{TMPA-Tf}_2\text{N} / \text{G2}$  浴のサイクリックボルタモグラム (測定温度： $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

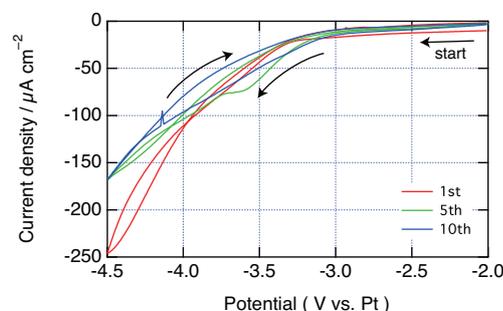


図 5  $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{Y}(\text{Tf}_2\text{N})_3 / \text{TMPA-Tf}_2\text{N} / \text{G2}$  浴のサイクリックボルタモグラム (測定温度： $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

サイクリックボルタモグラムの結果を受けて、 $\text{Y}(\text{Tf}_2\text{N})_3 / \text{G2}$  および  $\text{La}(\text{Tf}_2\text{N})_3 / \text{G2}$  溶液についてそれぞれ電位  $-4.5 \text{ V vs. Pt}$ 、 $-4.0 \text{ V vs. Pt}$  にて定電位電解を 16 時間行った。その結果、いずれの場合においても作用極上に黒色の電析物が得られた。 $\text{Y}(\text{Tf}_2\text{N})_3 / \text{G2}$  溶液の電解後の作用極の写真を図 6 に示す。



図 6  $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{Y}(\text{Tf}_2\text{N})_3 / \text{TMPA-Tf}_2\text{N} / \text{G2}$  浴の電析後の作用極

$\text{Y}(\text{Tf}_2\text{N})_3 / \text{G2}$  浴の作用極について、XRD 測定結果を図 7 に示す。基板の  $\text{Cu}$  の回折線 ( $44^{\circ}$  および  $51^{\circ}$  付近) の他に、回折角  $20^{\circ}$  付近に見られるブロードな回折は試料板の大気暴露を防ぐために使用したセロハンテープに起因する。セロハンテープは析出物に比べ分

厚いためバックグラウンドが大きくなり析出物の同定には至らなかったと思われる。

La(Tf<sub>2</sub>N)<sub>3</sub> / G2 浴の作用極について、XRD 測定結果を図 8 に示す。基板の Cu の回折線以外に、30°付近にブロードなピークが観測された。これはゼロハンテープ由来ではなく、電析物由来であると考えられる。SEM-EDX 測定においても La に由来するスペクトルを検出した。このように、結晶性の希土類金属を得るには至らなかった。

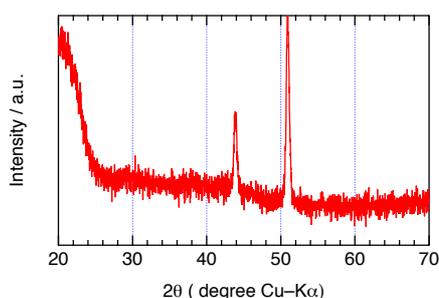


図 7 Y(Tf<sub>2</sub>N)<sub>3</sub> / TMPA-Tf<sub>2</sub>N / G2 浴の定電位電解後の作用極の XRD

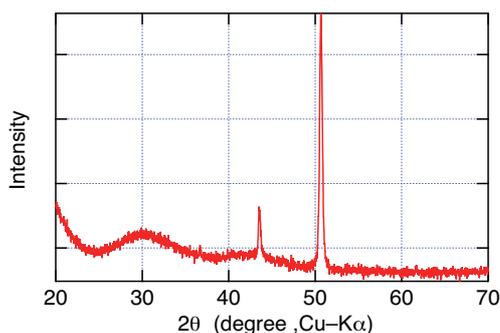


図 8 La(Tf<sub>2</sub>N)<sub>3</sub> / TMPA-Tf<sub>2</sub>N / G2 浴の定電位電解後の作用極の XRD

なお R(Tf<sub>2</sub>N)<sub>3</sub> / G2 (R = La, Y) 浴以外の作用極では、付着物がエタノール洗浄により剥れ落ちたため、同定には至っていない。加えて、建浴から電析に用いるまでの時間は数時間~二日間と試料によって異なり、浴の経時変化が結果に与える影響は、もしそれがあつたとしても考慮されていないことを付記しておく。また、スルホン類の 1 つである EiPS (エチルイソプロピルスルホン) を溶媒に用いることも試みているが、現在までに電析物は得られていない。

以上の結果を受け、グライム系有機溶媒は希土類電析に適していないと判断し、別の系を探索することにした。ここでは Podlaha らの研究 (*Electrochim. Acta*, **9**, C199 (2006)) をヒントに、水溶液からの多孔質シリコン (メソポーラスシリコン) 電極への希土類合金電析を探索した。その結果、現時点で、多孔質電極上に Co と Tb からなる化合物皮膜を得ることに成功している (図 9)。今後は XPS 測定による酸化状態の調査や、浴の最適化が

今後の課題である。ポーラス電極を使った電析は、平成 28 年度採択の基盤研究 (A) 「非水電析の高度化に向けた反応場制御~3つの速度論的アプローチ~」(課題番号 16H02411) として現在展開している。

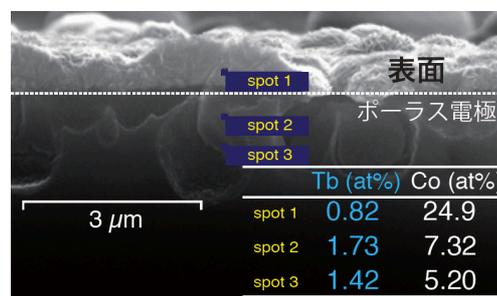


図 9 Co-Tb 化合物を電析したポーラスシリコン電極の断面 SEM 像と EDX 点分析の結果

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

1. 八十嶋珠仁, 深見一弘, 北田 敦, 邑瀬邦明, 多孔質シリコンを用いた水溶液系からの希土類電析の試み, 第 32 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 姫路コンファレンス, 2015 年 11 月 5 日~6 日, サンピア姫路ゆめさき
2. 八十嶋珠仁, 深見一弘, 北田 敦, 邑瀬邦明, ポーラスシリコン電極における Tb<sup>3+</sup>-Co<sup>2+</sup>系水溶液の電気化学, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月 29 日~31 日, 大阪大学吹田キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

邑瀬 邦明 (Kuniaki MURASE)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 30283633

### (2) 研究分担者

北田 敦 (Atsushi KITADA)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 30636254

### (3) 研究分担者

深見 一弘 (Kazuhiro FUKAMI)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 60452322

### (4) 研究協力者

八十嶋 珠仁 (Juni YASOSHIMA)  
京都大学・大学院工学研究科・修士課程  
学生