

令和 6 年 4 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18885

研究課題名（和文）金属スカンジウムのグライム系常温電析

研究課題名（英文）Ambient-temperature electrodeposition of metallic scandium using glyme solutions

研究代表者

北田 敦（Kitada, Atsushi）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・准教授

研究者番号：30636254

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：非水溶媒を用いたスカンジウム電析に挑戦した。溶媒として安全性が高く安価なグライム類に注目した。塩化スカンジウムのグライム類への溶解度は、最大0.3 mol/L程度であることが明らかとなった。電気化学測定においてスカンジウム析出に対応すると思われる微小電流を観測したが、定常的に大きな電流を得るには至らなかった。金属スカンジウムのバルク析出に関してさらなる検討が必要である。また、金属電析における一般的課題として、排水処理や使用後の浴からの金属成分の相互分離回収があげられる。ケーススタディとして、濃厚塩化カルシウム水溶液をベースとしたスズ-銀合金電析浴を新規に設計し、金属成分の選択的回収に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属スカンジウムはアルミニウムに少量添加することで機械的強度や溶接性を飛躍的に高めることのできる大変有用な金属である。しかし現状の金属生産方法は高温乾式プロセスに限られ、中低温での湿式プロセスについての検討はほぼなされていなかったため、溶解度や電気化学特性に関する基礎データを収集できたことの学術的意義は大きい。

新しい電解液を考える上では、SDGsを念頭に置いた、配位子の分解を必要としない、より簡便かつ省エネルギーな廃液処理および有価金属回収に資する浴設計も必要である。この点で、濃厚塩化カルシウム水溶液をベースとするめっき液において分離回収が可能であることを示せたことは社会的に意義がある。

研究成果の概要（英文）：We made a challenge toward the electrodeposition of scandium using non-aqueous solvents. We focused on glymes, which are safe and inexpensive solvents. The solubility of scandium chloride was found to be about 0.3 mol/L. Small reduction currents were observed in the electrochemical measurements that appeared to correspond to scandium deposition, but steady, large currents were not obtained. Further studies on bulk deposition of scandium metal are needed. Another general problem in metal electrodeposition is the wastewater treatment and the mutual separation/recovery of metal components from the waste bath. As a case study, a new tin-silver alloy electrodeposition bath based on a concentrated calcium chloride solution was designed and selective recovery of metal components was successfully achieved.

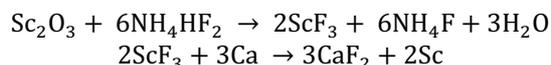
研究分野：材料工学

キーワード：金属電析 グライム スカンジウム 濃厚塩化カルシウム水溶液 分離回収 銀 スズ

1 研究開始当初の背景

スカンジウムはイットリウムやランタノイドとともに希土類に分類される。電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ で表され、他の希土類元素と同様に光学的、磁氣的、原子核的に独特の性質を持つが、希土類の中で最も軽くて原子半径が小さく電気陰性度は大きい等、希土類の中でも特異な位置を占める。金属スカンジウムの主たる用途としては、アルミニウム-スカンジウム合金がある。スカンジウムをアルミニウムに微量添加し、アルミニウムと合金を形成させることによって、アルミニウムの機械的強度および溶接性が飛躍的に向上する。

希土類金属は活性が強く、化合物から金属への還元は難しい。特に Sc_2O_3 を直接還元するのは難しく、現在金属 Sc は、 Sc_2O_3 を NH_4HF_2 を用いて還元が比較的容易な ScF_3 に変換し、金属 Ca を用いて温度 1600°C で還元する手法で製造されている。この方法では、金属 Ca を用いること、高温で還元すること、生じるフッ化物を処理する必要があること等の理由により、コストが非常に高い。



この問題を解決する方法として、岡部らは、金属熱還元法及び熔融塩電解法を利用して、フッ化工程を経ずに Sc_2O_3 を還元して金属スカンジウムを製造する方法を提案している[岡部 徹, 安田 幸司, Oeyvind Oestrem, 「電気化学的手法によるスカンジウムの新しい製造法に関する研究」, JFE 21 世紀財団 2008 年度技術研究報告書]。これらの方法では、 Sc_2O_3 をフッ化工程を経ることなく還元して、 Sc_2O_3 からアルミニウム-スカンジウム合金を直接製造することが可能である。しかし、いずれの方法においても、還元時の温度は 1173 K 以上であり、コスト削減が十分とはいえない。また、これらの方法で得られるのはアルミニウム-スカンジウム合金のみであり、単体の金属 Sc は得られていない。

2 研究の目的

そこで、フッ化工程を必要とせず、かつ従来の方法よりも低温のプロセスによって低コストで金属スカンジウムを製造することが可能な、スカンジウムの製造方法の確立が必要であるとの認識に至った。同時に、湿式プロセスについての検討はほぼなされておらず、基礎データを収集することの学術的意義が大きい点も、研究遂行の動機となった。

問題解決の手段として、スカンジウム塩を含む溶液からの電析法に着目した。ここで、スカンジウムの標準電極電位は $-2.03\text{ V vs. standard hydrogen electrode (SHE)}$ と、水素発生電位よりも卑であるため、水溶液からの電析は困難である。そのため、本研究では、非水溶媒を用いたスカンジウム電析を目的とした。

溶媒としては、アルミニウムの電析が報告されているグライム類及び尿素を選択した。アルミニウムもスカンジウムと同様に水の電位窓よりも卑な標準電極電位をもつ。グライム類は、エーテル系有機溶媒であるにもかかわらず沸点が 150°C 以上と高く、安全性が比較的高い。また、工業用原料として大量生産されているため比較的安価であり、コスト削減の面でも期待できる。

アルミニウム電析においては AlCl_3 を溶質に用いており、本研究でもこれに倣って、 ScCl_3 を溶質に選択した。 ScCl_3 は Sc_2O_3 と塩酸、濃アンモニア水溶液を用いて製造が可能であるため、 ScF_3 を用いるよりも安価で、かつ環境負荷の軽減にも繋がると考えられる。

3 研究の方法

溶媒には、ethyleneglycol dimethylether (G1, 日本乳化剤株式会社製), diethyleneglycol dimethylether (G2, 日本乳化剤株式会社製もしくは関東化学株式会社製), triethyleneglycol dimethylether (G3, 日本乳化剤株式会社製), tetraethyleneglycol dimethylether (G4, 日本乳化剤株式会社製), pentaethyleneglycol dimethylether (G5, 日本乳化剤株式会社製) の 5 種類を用いた。G2 については 2 社の製品を使用しており、各実験でどちらを使ったかは後述する。これらの試薬はアルゴン置換グローブボックス (株式会社美和製作所製 DBO-1KPLSKM) 内で保管した。なお、グライム類はグローブボックス中で、モレキュラーシーブ (孔径: 3 \AA , ナカライテスク製) の入ったスクリュウ管に移し替え、 10 ppm 程度まで脱水して用いた。

溶質には、 ScCl_3 (純度 99.9%, 高純度化学研究所製) を用いた。また、ルイス酸である ScCl_3 にルイス塩基である Cl^- を供給することで錯形成を促進できると考え、 LiCl (純度 98%, ナカライテスク製) を同時に加えた。各試薬は白色の粉末状である。

4 研究成果

塩化スカンジウム / グライム類の溶解度

Table 1 に、グライム類に ScCl_3 のみを加えた場合の溶解挙動を示す。 $\text{ScCl}_3 / \text{G5}$ のみ 0.3 mol dm^{-3} まで溶解を確認したが、他のグライムでは溶解は認められなかった。 $\text{ScCl}_3 / \text{G5}$ は、温度 130°C で溶解させた後常温に戻しても、沈澱等は生じなかった。

Table 1 塩化スカンジウム / グライム類 溶解挙動

溶媒	溶媒体積 / mL	ScCl ₃ 濃度 / mol dm ⁻³	溶解挙動
G1	3.33	0.046	不溶
G2	3.20	0.043	不溶
G3	3.03	0.041	不溶
G4	2.98	0.047	不溶
G5	2.98	0.049	完全に溶解, 無色～淡黄色透明 (Fig. 2.1 (a))
	2.98	0.300	完全に溶解, 黄色透明 (Fig. 2.1 (b))
	3.06	0.320	一部溶け残り有り, 黄色やや白濁 (Fig. 2.1 (c))

塩化スカンジウム / 塩化リチウム / グライム類の溶解度

Table 2 に, グライム類に ScCl₃ と LiCl を加えた場合の溶解挙動を示す. LiCl を加えることにより, ScCl₃ のみでは溶解が確認されなかった G1, G2, G3 の系でも溶解が認められ, 溶液は無色透明であった. 一方, G4 では溶解は確認されなかった. ScCl₃ のみで溶解が可能であった G5 では, LiCl を追加したところ, 1 晩～2 晩で白色のゲル状沈澱が生じた. この沈澱物は温度 80°C で融解した. 上澄みは, ScCl₃ 濃度の低いものでは淡黄色透明, ScCl₃ 濃度の高いものでは黄色透明であった.

Table 2 塩化スカンジウム / 塩化リチウム / グライム類 溶解挙動

溶媒	溶媒体積 / mL	ScCl ₃ 濃度 / mol dm ⁻³	LiCl 濃度 / mol dm ⁻³	LiCl / ScCl ₃	溶解挙動
G1	3.33	0.046	0.16	3.6	溶解
G2	3.20	0.043	0.17	3.9	溶解
G3	3.03	0.041	0.16	3.9	溶解
G4	2.98	0.047	0.16	3.4	不溶
G5	1.19	0.050	0.30	5.9	一部溶解, のちに多量の白色ゲル状沈澱を確認
	3 程度	0.3 程度	0.2	0.6～0.7	溶解, のちに多量の白色ゲル状沈澱を確認

塩化スカンジウム / 塩化リチウム / ジグライムの溶解度

G2 を溶媒とした溶解試験では, ScCl₃ : LiCl の比率を変更しても溶解が確認された. 条件 (i) ～ (v) での溶解試験の結果を Fig. 2.3 に示す. Fig. 2.3 の縦軸及び横軸はそれぞれ, 混合した G2 / ScCl₃ / LiCl について, 完全に溶解した場合の LiCl 及び ScCl₃ の濃度をプロットしたものである.

条件 (i) では, ScCl₃ 濃度が 0.22 mol kg⁻¹, LiCl 濃度が 0.17 mol kg⁻¹, ScCl₃ : LiCl = 1 : 0.88 となる点で沈澱の消失が確認された (図中点 A). この比率を保って濃度を上昇させたところ, ScCl₃ 濃度 0.27 mol kg⁻¹ まで溶解させることに成功した (点 B). さらに ScCl₃, LiCl を追加したが, これ以降で沈澱の消失は確認できなかった. 完全に溶解した場合の ScCl₃ 濃度が 0.38 mol kg⁻¹, LiCl 濃度が 0.33 mol kg⁻¹ となるよう溶質を加えると, 淡褐色の沈澱が生じた (点 C). これを, 注射針 (20 G, ニプロ株式会社製), ポリプロピレン製シリンジ (容量 3 mL, アズワン株式会社製), フィルター (孔径 0.2 μm, ADVANTEC 社製) を用いて濾過したところ, 溶液が屈折率の異なる 2 層に分離した. 上層, 下層ともに無色透明の液体であった.

ScCl₃ : LiCl = 1 : 4 とした条件 (ii) では, ScCl₃ が 0.09 mol kg⁻¹, LiCl が 0.36 mol kg⁻¹ 以下のいずれの濃度でも, ごく少量の白色沈澱を確認した. 溶質を加えた直後の様子と比較して, 大部分が溶解した (点 D). 完全に溶解した場合の ScCl₃ 濃度が 0.10 mol kg⁻¹, LiCl 濃度が 0.04 mol kg⁻¹ となるよう各溶質を追加したところ, 温度 60°C では多量の白色沈澱が生じた. この試料を常温で静置すると沈澱は全て消失した. ScCl₃ 濃度を 0.11 mol kg⁻¹, LiCl 濃度を 0.44 mol kg⁻¹ としても同様の結果が得られた (点 E). 常温で沈澱の消失を確認した溶液において, レーザー (コクヨ株式会社製, 波長 635 nm) を照射したところ, チンダル現象が認められたため, コロイドの存在が示唆された.

ScCl₃ : LiCl = 1 : 3 とした条件 (iii) では, ScCl₃ 濃度を 0.14 mol kg⁻¹, LiCl 濃度を 0.42 mol kg⁻¹ としたところ, 微量の白色沈澱が生じた (点 F). 少量の ScCl₃ を追加すると沈澱は消失した (点 G). それ以降では完全な溶解はなかった.

ScCl₃ : LiCl = 1 : 1とした条件 (iv) では, ScCl₃及びLiClをそれぞれ0.24 mol kg⁻¹まで溶解させることに成功した(点H). さらにScCl₃とLiClを追加し, 完全に溶解した場合の濃度がそれぞれ0.27 mol kg⁻¹となるように追加したところ, 淡褐色の沈澱が生じ, 液相の分離も確認された(点I).

ScCl₃ : LiCl = 2 : 1とした条件 (v) では, ScCl₃を0.05 mol kg⁻¹, LiClを0.02 mol kg⁻¹まで溶解させることに成功した(点J).

溶解度に関する考察

G1~G5の各種グライム類は, いずれも炭素原子と酸素原子のみからなる直鎖状エーテルである点で, 基本的な構造はほぼ等しいといえる. しかし, ScCl₃のみをグライム類と混合したところ, グライムの種類によって溶解挙動に差が現れた. これと類似した現象が, Alのグライム浴からの電析でも報告されている. AlCl₃はG2, G3, G4のいずれにも溶解するが, 電析が可能なのはG2のみである. これについてはエーテル中の酸素原子数に依る錯体の安定性に起因すると考えられ, Sc³⁺に配位する際のグライム分子の必要数や長さなど, 錯体の幾何学にもとづく安定性が溶解の可否に大きく影響したと考えられる.

グライム類に ScCl₃ と LiCl の両方を加えたところ, ScCl₃のみでは溶解しなかった G1, G2, G3 で溶解が確認された. これは, ルイス酸である ScCl₃ に LiCl からルイス塩基の Cl⁻が供給され, 錯体を形成したためであると考えられる.

G2を溶媒とした溶解試験において, ScCl₃ : LiCl = 1 : 0.88, 1 : 4付近, 1 : 3付近, 1 : 1, 2 : 1の5パターンで溶解が確認された. 1 : 0.88や1 : 4付近, 1 : 3付近といった整数比からのずれは, 複数の錯体種の混合によると考える. 特に, 液相の分離が確認された ScCl₃ : LiCl = 1 : 1付近の高濃度溶液では, 上層と下層で異なる錯体種が溶存している可能性が高い. Sc³⁺の配位数は6または8であり, ScCl₃ : LiCl = 1 : 4, 1 : 3, 1 : 1, 2 : 1で過不足なく錯体が形成していると仮定した時に考えられる錯体を Table 3 と Fig. 2 に示す. 実際は, [ScLi_xCl_y(G2)]^{(3+x-y)+}等の複雑な錯体が存在している可能性や, Cl⁻が過剰に存在し単独で溶存している可能性も考えられる.

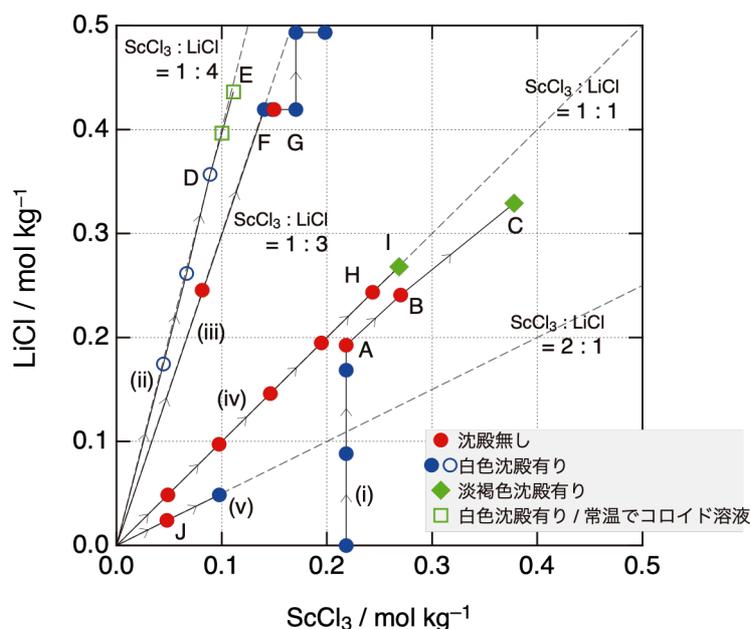


Fig. 1 ScCl₃ / LiCl / G2 の溶解挙動

Table 3 予想される Sc³⁺の塩化物 / グライム錯体

ScCl ₃ : LiCl	錯体種
1 : 4	2 ScCl ₃ + 8 LiCl = [ScCl ₈] ⁵⁻ + [ScCl ₆ (G2) _n] ³⁻ ScCl ₃ + 4 LiCl = [ScCl ₇ (G2) _n] ⁴⁻
1 : 3	ScCl ₃ + 3 LiCl = [ScCl ₆ (G2) _n] ³⁻
1 : 1	ScCl ₃ + LiCl = [ScCl ₄ (G2) _n] ⁻
2 : 1	2 ScCl ₃ + LiCl = [Sc ₂ Cl ₇ (G2) _n] ⁻ 2 ScCl ₃ + LiCl = [ScCl ₂ (G2) _n] ⁺ + [ScCl ₅ (G2) _n] ²⁺

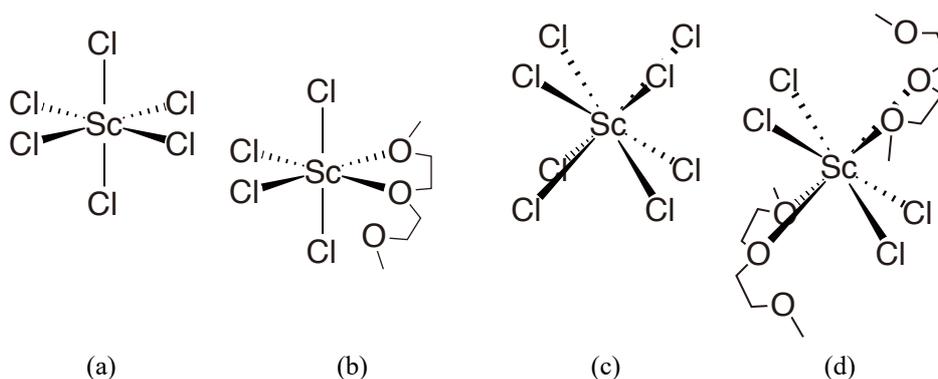


Fig. 2 予想される Sc³⁺の塩化物 / グライム錯体の一例

(a) [ScCl₆]³⁻ (b) [ScCl₄(G2)]⁻ (c) [ScCl₈]⁵⁻ (d) [ScCl₄(G2)₂]⁻

電析試験

塩化スカンジウムが溶解が確認された試料について行った電析試験データのうち、代表的なものを図3に示す。定電位電析では急激に電流が減衰した。ただし、溶質濃度の高い試料の方が電流密度の値は大きかった。電析試験後の溶液及び極板において、有意な重量変化は確認されなかった。

結言

本研究では、非水溶媒からのスカンジウム電析を目的に、溶媒としてグライム類、溶質として ScCl_3 および、ルイス酸である ScCl_3 の錯形成促進を目的とし、ルイス塩基である Cl^- の供給源として LiCl を ScCl_3 とともに使用
といったアプローチをとり、溶解度と電気化学的挙動を調べた。濃度は、グライム類を溶媒としたものでは最大で 0.3 mol dm^{-3} 程度であった。 $\text{ScCl}_3/\text{LiCl}/\text{G2}$ については、 $\text{ScCl}_3:\text{LiCl}$ の比率を変更しても溶解が確認された。これにより、複数種の錯体の存在が示唆される。

ScCl_3 単独では、G5 及び尿素にのみ溶解性を示したが、いずれの溶液においても、サイクリックボルタンメトリーにおいては Sc の還元に対応する電流は確認できなかった。定電位電析を試みたが、 $\text{ScCl}_3/\text{G5}$ 溶液では急速に電流が減衰した。 $\text{ScCl}_3/\text{尿素}$ 溶液では電位が制御不能となった。

一方、 ScCl_3 とともに LiCl を加えることにより、G1, G2, G3 に対して溶解させることに成功した。特に、G2 に対しては $\text{ScCl}_3:\text{LiCl}$ の比率を変化させても溶解が可能であった。上記の3種類のうち、常温で安定に溶解が可能であった G2, G3 を溶媒とした溶液で電気化学測定を行ったところ、サイクリックボルタンメトリーでは Sc の還元に対応するとみられる電流を確認した。しかし、定電位電析ではいずれも急速に電流が減衰し、肉眼で確認可能な電析物を得るには至らなかった。本実験では作用極として銅板にニッケルめっきを施したものを使用した。Sc や Al など他の金属の使用を検討する必要がある。また、対極や参照極としての Sc の使用も検討する。 ScCl_3 の溶解を促進する手段として、 ScCl_3 よりも強いルイス酸である AlCl_3 の混合も有効であると考えられる。

派生関連研究：濃厚塩化カルシウム水溶液からのスズ-銀合金電析および電析浴からの金属成分の選択的回収

上記ではスカンジウム電析の試みとして新たにグライム系電解液を検討し、基礎データを収集した。新しい電解液を考える上では、SDGs を念頭に置いた、配位子の分解を必要としない、より簡便かつ省エネルギーな廃液処理および有価金属回収に資する浴設計も必要である。

このケーススタディとして、シアン（青酸カリなど）や有機系配位子を含む電析浴が従来構築されてきたスズ-銀（ Sn-Ag ）合金電析について、新規浴として、濃厚塩化カルシウム（ CaCl_2 ）水溶液をベースとする浴を検討した。濃厚 CaCl_2 水溶液では、大半の水分子がカルシウムイオンに配位することで自由水の割合が減少し、通常濃度の水溶液とは異なる挙動が現れる。加えて、濃厚 CaCl_2 水溶液では高濃度の塩化物イオン（ Cl^- ）が配位子として機能するためシアンや有機系配位子が不要となり、シアンフリー、有機物フリーの置換銀めっきプロセスを構築することができる。同様に、通常は難溶性の塩化鉛（ PbCl_2 ）を用いた鉛電析浴や、高い電流効率を特徴とする硬質3個クロムめっきを研究代表者はこれまで発表してきた。しかし、合金電析に関する実績はこれまでにないことから、合金電析への展開を考えた。ここでは、前段落で述べた背景から、使用後の浴からの金属成分の相互分離も含めて検討した。

Sn-Ag 合金電析浴として、 $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ に $5 \text{ mM AgCl} + 195 \text{ mM SnCl}_2 + 12 \text{ mM HCl}$ を溶解した電解液を作製した。図4のように平滑な合金めっき物が得られた。さらに、pH 調整とその後の濾過という単純な操作により、銀の99%が沈殿物として分離回収され（図4）、溶液中にスズ成分が残留した。したがって、濃厚 CaCl_2 水溶液は、金属成分の選択的回収を可能にする Sn-Ag 合金めっき浴として利用できる可能性が示された。

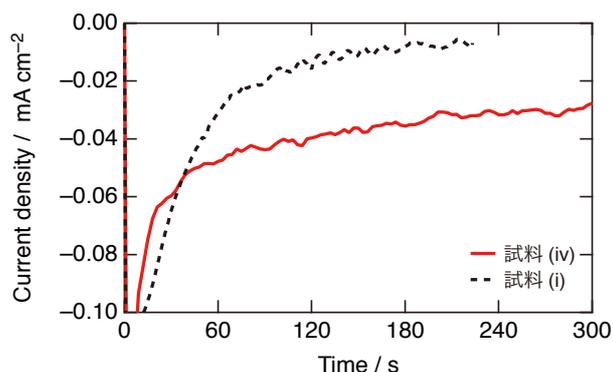


Fig. 3 電位+0.05 V vs. Li QRE で保持した際の電流密度-時間曲線。赤： $0.24 \text{ mol kg}^{-1} \text{ ScCl}_3 / 0.25 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiCl}$ in G2；黒： $0.046 \text{ mol kg}^{-1} \text{ ScCl}_3 / 0.18 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiCl}$ in G3



Fig. 4 (左) めっき物外観および(右)分離操作により得られた銀成分の黑色沈殿

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 KITADA Atsushi, KATORI Haruki, ISHIKAWA Kai, FUKAMI Kazuhiro, MURASE Kuniaki	4. 巻 75
2. 論文標題 Tin-Silver Alloy Electrodeposition from a Concentrated Calcium Chloride Aqueous Solution and Selective Recovery of Metal Components from The Electrodeposition Bath	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of The Surface Finishing Society of Japan	6. 最初と最後の頁 140 ~ 144
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4139/sfj.75.140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 北田敦
2. 発表標題 濃厚電解液を用いる金属めっき
3. 学会等名 第3回柔粘性結晶研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------