

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22462

研究課題名（和文）高効率な金属アノード溶解のための濃厚水溶液の利用可能性

研究課題名（英文）Application of Concentrated Aqueous Solutions for Highly-efficient Anodic Dissolution of Metals

研究代表者

安達 謙（Adachi, Ken）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10880057

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：塩化物浴を中心とした濃厚水溶液における金属クロムのアノード溶解挙動を調査した。電極の不動態化を抑制し高効率なアノード溶解を可能にする電解液の開発に取り組み、対反応であるカソードでのクロム電析と組み合わせることで、濃厚水溶液を用いる高度な新規電析プロセスの構築を目指した。濃厚塩化物浴においては表面皮膜が不安定化することでアノード溶解が可能であることを確認した。溶解イオンの価数は2価および3価であると考えられる。通常の希薄な水溶液中では、金属クロムは電気化学的に不活性であるが、濃厚塩化物浴においては可溶性のアノードとして利用することが可能であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属クロムは不動態化皮膜のために水溶液中では電気化学的に不活性であり、アノードとして使用することはこれまで不可能であった。金属クロムめっきプロセスのアノードとしては、浴分解をアノード反応とする不溶性のカーボンやチタンなどの電極が用いられており、高いセル電圧のために電力源単位が高いという課題を抱えていた。本研究で示された可溶性の金属クロムアノードの使用可能性はこれらの課題を解決し得ると考えられ、濃厚塩化物浴のもう一つの特徴である、3価クロムを用いた金属クロムめっきが可能であることと組み合わせることで、環境負荷の小さいクロムめっきプロセスの構築が期待される。

研究成果の概要（英文）：The anodic dissolution behavior of chromium metal in concentrated aqueous chloride baths was investigated. We worked on the development of an electrolyte that suppresses passivation of the electrode and enables highly efficient anodic dissolution, and combined it with chromium electrodeposition at the cathode as a counter reaction, we aimed to construct an advanced new electrodeposition process using concentrated aqueous solutions. It was confirmed that anodic dissolution is possible in concentrated chloride baths due to the destabilization of the surface film. The valence of the dissolved ions is considered to be divalent and trivalent. Chromium metal is electrochemically inert in ordinary dilute aqueous solutions, but it can be used as a soluble anode in concentrated chloride baths.

研究分野：電気化学

キーワード：クロムめっき 濃厚水溶液 アノード溶解 電気化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属めっきや湿式製錬などの、水溶液での金属電析プロセスで用いられるアノード電極は消耗型と非消耗型に大別される。消耗型では電析対象となる金属の酸化溶解がアノード反応となり、非消耗型では浴成分の酸化によるガス発生等がアノード反応となる。運用コストの観点では消耗型アノードが有利であるものの、消耗型アノードは表面に形成される化学的に安定な皮膜のためにしばしば不動態化し、アノード不動態化を回避できるか否かが消耗型アノードの使用の可否を分ける。最近では消耗型アノードが使用できなければ採算の取れないプロセスが顕在化しており、とくに、電極材の改質に制約がある場合には、アノード不動態化を抑制できる電解液の開発が求められる。そのような課題を解決し得る電解液として、濃厚水溶液に着目した。

金属塩化物などの特定の金属塩を高濃度で含む濃厚水溶液は、水分子と溶質イオンとの相互作用に由来する特異な電気化学的性質を有する。この系では、溶質が希薄な場合に成り立つ Debye-Hückel 則が適用されず、溶質の活量係数が 1 から大きく外れた値を示す。とくにプロトン( $H^+$ )の活量係数は数千に至るまで異常に大きくなり、 $H^+$ の实在濃度が小さい場合でも高濃度の塩酸や硝酸に匹敵する負の pH が得られる。加えて、溶質イオンが多量に存在するために優れた錯体形成能も併せ持つ。[1, 2] このような系で金属材をアノード溶解する場合は、表面の酸化皮膜などが不安定となるため不動態化が抑制されると考えられる。

濃厚水溶液における金属材のアノード溶解挙動が、希薄水溶液での挙動とどのように異なるかは未解明である。申請者らはこれまでに濃厚水溶液におけるクロム電析を研究し、濃厚水溶液中でのみ達成できる電析反応を報告した。[1] 希薄水溶液中では不可能な電析が濃厚水溶液中において可能となる理由の一つは、カソード表面での不動態皮膜の形成が抑制されるためと推察される。このことは、濃厚水溶液が高効率な金属のアノード溶解を可能とすることを示唆する。

### 2. 研究の目的

消耗型アノードが使用できる金属電析プロセスを拡大するため、塩化物浴を中心とした濃厚水溶液における金属クロムのアノード溶解挙動を調査することで、電極の不動態化を抑制し高効率なアノード溶解を可能にする電解液の開発に取り組む。カソード電析と組み合わせることで、濃厚水溶液を用いる高度な新規電析プロセスの構築を目指す。

### 3. 研究の方法

全ての試薬は購入したものを精製等を行わずにそのまま使用した。様々な組成の  $H_2O-LiCl-CrCl_3$  系電解浴を作製するため、まず  $LiCl$  (純度 98.0%, 富士フィルム和光純薬株式会社) を脱イオン水に加えて溶解させ、ついで、塩化クロム(III)六水和物(純度 93.0%, 富士フィルム和光純薬株式会社)をこれに加えて溶解させた。浴温  $50^\circ C$  とし、20 min の窒素ガスのバブリングを行い溶存酸素を除去した後に電解試験を行った。

電気化学測定として、三電極法によるリニアースweepボルタンメトリー(LSV)および定電位電解(CA)を行った。ポテンショスタット / ガルバノスタット (Bio-Logic Science Instruments, sp-50) を用いて測定を行い、作用極には金属クロム棒、対極にはグラッシーカーボン電極(東洋炭素株式会社製)、参照極には  $KCl$  塩橋を介した  $KCl$  水溶液(3.33 M)に浸漬した銀-塩化銀電極(堀場製作所株式会社製 2565A)をそれぞれ用いた。作用極に用いた金属クロム棒は、試験の直前に希塩酸による洗浄を行った。

### 4. 研究成果

LiCl と CrCl<sub>3</sub> を様々な濃度で含む濃厚塩化物浴における金属クロムのアノード溶解に関するリニアースイープボルタメトリーの結果を図 1 に示す。掃引範囲は金属クロムの OCP から+1.5 V とした。H<sub>2</sub>O/LiCl モル比=10 の LiCl 濃度が比較的小さい条件では、Cr<sup>3+</sup>濃度により OCP が異なり、1.00, 0.25 mol kg<sup>-1</sup> では比較的貴な OCP を示し、掃引範囲では+1.0 V あたりからの Cl<sup>-</sup>還元由来する浴分解のアノード電流のみがみられる。一方で、Cr<sup>3+</sup>濃度が 0.75, 0.50 mol kg<sup>-1</sup> の条件では卑な OCP を示し、分極により-0.5 V あたりからアノード電流が立ち上がったのちピークとなり、その後は浴分解発生電位までアノード電流はみられなかった。OCP が卑な電位を示したのは、濃厚塩化物浴により金属クロムの表面皮膜が不安定化され、破壊されたためと考えられる。分極によりアノード溶解由来の電流が立ち上がるが、活性溶解と皮膜の生成の競合によりアノード電流はピークを迎えたのちに消失し、不動態化したと考えられる。Cr<sup>3+</sup>濃度ごとにアノード溶解挙動が異なるため、表面皮膜を有効に破壊するための適した Cr<sup>3+</sup>濃度範囲が存在することがわかる。H<sub>2</sub>O/LiCl モル比 = 5 とした LiCl 濃度が高い条件では、Cr<sup>3+</sup>濃度が 1.00, 0.75, 0.50 mol kg<sup>-1</sup> の条件で卑な OCP を示し、分極によりアノード電流が発生した。+0.25 V より貴な電位では金属クロムは不動態化し浴分解ピークしか見られないが、アノード溶解電流が得られる電位範囲は H<sub>2</sub>O/LiCl モル比 = 10 の場合よりも広く+0.25 V までアノード電流が発生した。とくに、Cr<sup>3+</sup>濃度が 0.50 mol kg<sup>-1</sup> の場合は明確に 2 つのピークをもつ分極曲線が得られ、1.00, 0.75 mol kg<sup>-1</sup> の場合もショルダーのある立ち上がりが見られることから複数のピークが重なっていると考えられる。より LiCl 濃度の高い条件で行った H<sub>2</sub>O/LiCl モル比 = 3 とした電解液では、H<sub>2</sub>O/LiCl モル比 = 5 の場合と同様に Cr<sup>3+</sup>濃度が 1.00, 0.75, 0.50 mol kg<sup>-1</sup> の条件で OCP が卑な電位を示し複数のピークを持つアノード電流が広い電位範囲で発生したが、アノード電流の大きさは小さいものになった。アノード電流の大きさは、前述のように表面皮膜の生成と破壊のバランスで決定され、LiCl 濃度が高い場合では金属クロム電極表面から電解液沖合への Cr イオンの散逸が不利になり、活性溶解を抑制すると考えられる。

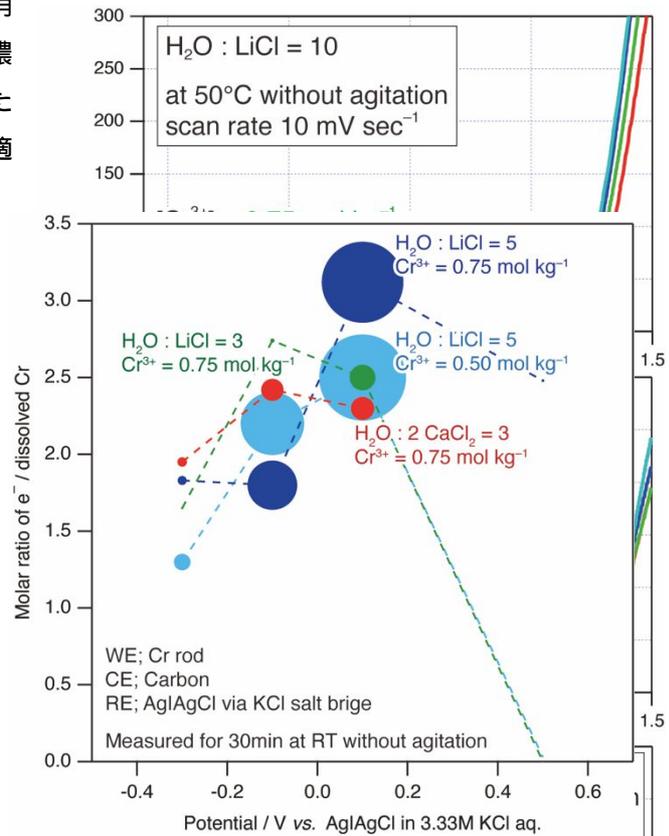


図 2 LiCl-CrCl<sub>3</sub> 水溶液中での金属クロムの定電位電解における電位と溶解価数の検討

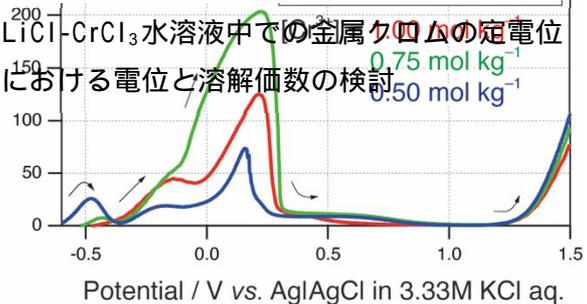


図 1 LiCl-CrCl<sub>3</sub> 水溶液における金属クロムのアノード分極曲線

図 1 に示したように、LiCl-CrCl<sub>3</sub> 系の濃厚塩化物浴における金属クロムのアノード溶解挙動は LiCl および CrCl<sub>3</sub> 濃度とアノード電位により異なり、溶出するクロムイオンの価数も異なると考えられる。そこで、それぞれの溶液組成と電位ごとに 30 分の定電位での電解試験を行い、電解

前後の金属クロム電極の重量変化と通電量から溶出クロムイオンの価数を調べ、その関係を図2に示した。プロットしたマーカーの大きさは、電解における平均電流密度に比例し、小さい円の条件ではほとんどアノード電流が流れず、大きい円の条件では大きなアノード電流が得られた。アノード電流密度の大きさは電位条件よりも溶液組成に強く依存し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{LiCl}$  モル比 = 5 の条件のほうが3の条件よりも金属クロムの溶解が進行し、図1の分極曲線から予想される傾向と一致した。溶出するクロムイオンの価数は主に1.5~3.0の値をとる。水溶液中におけるクロムイオンは+2, +3, +6を取ることが知られており、この電位範囲では $\text{Cr}/\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}$ ,  $\text{Cr}/\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$ の半電池反応により金属クロムが溶出していると考えられる。2.0以下の数値は、外部電源を通じたアノード溶解以外に、金属クロムが溶液に酸化されることによるアノード溶解が生じているために、溶出イオン価数を低く見積もられ、実際は2価あるいは3価イオンでの溶解が進行していると考えられる。

これらの結果から、一般的なめっき浴とは異なる高い濃度で溶質イオンを含む濃厚塩化物浴においては、金属クロム表面の皮膜が不安定化することで、2価あるいは3価のクロムイオンとして金属クロムをアノード溶解させることが可能であることがわかった。金属クロムは不動態化皮膜のために水溶液中では電気化学的に不活性であり、アノードとして使用することはこれまで不可能であった。金属クロムめっきプロセスのアノードとしては、浴分解をアノード反応とする不溶性のカーボンやチタンなどの電極が用いられており、高いセル電圧のために電力源単位が高いという課題を抱えていた。本研究で示された可溶性の金属クロムアノードの使用可能性はこれらの課題を解決し得ると考えられ、濃厚塩化物浴のもう一つの特徴である、3価クロムを用いた金属クロムめっきが可能であることと組み合わせることで、環境負荷の小さいクロムめっきプロセスの構築が期待される。

#### 参考文献

1. K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami and K. Murase, "Crystalline Chromium Electroplating with High Current Efficiency Using Chloride Hydrate Melt-based Trivalent Chromium Baths", *Electrochim. Acta*, **338**(1), 135873/1-8 (2020).
2. K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, "Cyanide-Free Displacement Silver Plating Using Highly Concentrated Aqueous Solutions of Metal Chloride Salts", *J. Electrochem. Soc.*, **166**(10), D409-D414 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究で得られた成果は論文発表予定であり、現在は投稿のための準備中である。

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
---------	---------