

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630378

研究課題名(和文)有機溶媒浴からの卑金属および合金の電析

研究課題名(英文)Electrodeposition of less-noble metals and alloys from organic solvents

研究代表者

興戸 正純 (OKIDO, Masazumi)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：50126843

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)：Al、Mgなど卑金属は水溶液から電解採取やめっきをすることは不可能である。これら金属に対して各種非プロトン性溶媒中での電気化学挙動および電析挙動を調べた。ジメチルスルホン浴への金属塩化物の溶解性は、Al：40(mol%)以上、Zr：20、Mg、Li：10、Nd、La：1以下である。ジメチルスルホン浴からはAlの電析が確認できたが、他の卑金属は電析しない。Al、Mg、Liの塩化物を加えた浴からは選択的にAlのみ析出し、電解精製の可能性が示唆される。

研究成果の概要(英文)：The processing of electrowinning and electroplating for less noble metals as Al and Mg are impossible in aqueous solutions. Electrochemical and electrodeposition behaviors were examined in various aprotic solvents. Metal chloride solubility to dimethylsulfone bath is Al: more than 40 (mol%), Zr: 20, Mg, Li: 10, Nd, La: less than 1, respectively. It was confirmed that Al electrodeposited in dimethylsulfone bath. However, other less noble metals didn't deposit. Extraction of Al from the dimethylsulfone bath containing impurity such as Mg, Li is suggested.

研究分野：材料工学

キーワード：卑金属 アルミニウム 電解析出 ジメチルスルホン 電気化学 非水溶媒

1. 研究開始当初の背景

水溶液から電析できない卑金属は、高温の溶融塩電解法や常温のイオン液体電解法などから析出が可能である。最近、ジメチルスルホン(DMSO₂)などの有機溶媒に溶解させた塩化アルミニウム浴から Al めっきが可能であることが報告されている。国内外の研究でも、この溶媒からの卑金属の析出を行っている例は少なく、有機溶媒浴の電解はほとんど注目されていない。

一方、卑金属の電解採取は確立されたわけではないが、新プロセスの開発研究は数少ない。DMSO₂ などの有機溶媒はイオン液体に比べ取り扱いが容易であり、金属塩化物を多量に溶解する。これを利用すれば Al の電解採取を 150 以下で行うことができ、電解採取電量は減らせないが熱エネルギーが格段に節約できるものと考えられる。

他にも、Mg, Li, La, Ce, Nd, Sm などの金属採取法や分離精製法は多くのエネルギーと製造過程でプロセスが成立しているが、より低環境負荷の新たなプロセスの研究が望まれている。

2. 研究の目的

DMSO₂ などの有機溶媒浴への各種金属塩の溶解性と、Al, Mg, Li, RE (Rare Earth) などの単独金属浴あるいは混合金属浴からの電解析出挙動を把握し、浴中の金属イオンの賦存状態に関する情報を得る。アルミニウムは DMSO₂ 浴から電解析出が可能であることは既知である。しかし、十分な研究は進んでいない。水溶液から電解採取できない卑金属を DMSO₂ 浴などから電解析出の可否を調査することを研究目的とする。

3. 研究の方法

DMSO₂ 浴への各種金属塩の溶解性を酸化還元電位が卑な金属塩化物などについて調査する。混合浴中の含有水分の影響を、水分

をカールフィッシャー水分計で調整して調べる。

DMSO₂ 浴中での各種金属イオンの電気化学挙動をサイクリックボルタムグラム CV により実施する。真空チャンバー中で一定量の水分の除去を行い、浴中の水分量を制御する。

不溶性の白金電極や浴中金属イオンと同等の金属をアノード、参照電極、カソードに用いることで、金属のアノード溶解性、カソード析出性を評価する。温度は 100 ~ 150 の範囲で行う。また、銅電極をカソードとし、定電位あるいは定電流電解により一定の電気量のカソード電解を行う。析出物は XRD と SEM により同定とモフォロジーおよび膜厚の解析を行う。Al が電析可能であることは判明しているため、浴中に Al イオンと他の金属イオンを共存させた状態で電気化学挙動および電析実験を行う。これにより Al と合金化した析出物が得られるかどうかを調査する。

DMSO₂ 以外の浴について各種金属塩の電気化学挙動についても調査する。

4. 研究成果

金属塩の溶解性 DMSO₂ 浴等への卑金属塩（塩化物など）の溶解性を詳細に調べた。溶解性は、塩化アルミニウム 40 mol% 以上、塩化マグネシウム 10 mol%、塩化リチウム 10 mol%、塩化ネオジウム 5 mol%、塩化ジルコニウム 20 mol% であり、塩化ランタンやフッ化マグネシウムは 1 mol% 以下であった。

参照電極 参照電極として Al 線および 10 mol% AlCl₃ を含む DMSO₂ をルギン管に入れ、先端をアルミナ隔壁を塗布したものを作製し AE 電極とした。これはヒステリシスのない良い参照電極となった。

Al 塩の CV 挙動への水分の影響 十分脱水処理を行った 23 mol% AlCl₃ - DMSO₂ 浴 80 cm³ とこれに 0.1cm³ (0.13 vol%) の蒸留水を滴下した浴を調製し、Ar 雰囲気下で CV 挙動を測

定した．図1に20回目の曲線を示す．曲線は2回目以降ほぼ同じ挙動を示した．水分があると電位が貴側にシフトしカソード電流が大きくなった．これら浴中で-2 V, 1 h の定電位電解を施した．析出物の表面写真を図2に示す．無添加浴の膜厚は20 μm の金属光沢，水添加浴では10 μm の灰色析出物となった．析出物のICP分析から得られたAl電析への電流効率は無添加浴で107%，水添加浴で17%となった．水添加浴では，水の分解による水素発生により電流効率が低下したも

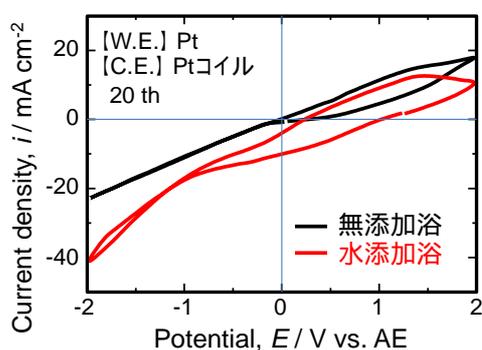


図1 Al電析・溶解挙動への水分の影響

のと考えられる．このようにAl電析は水分の影響が顕著であることがわかった．

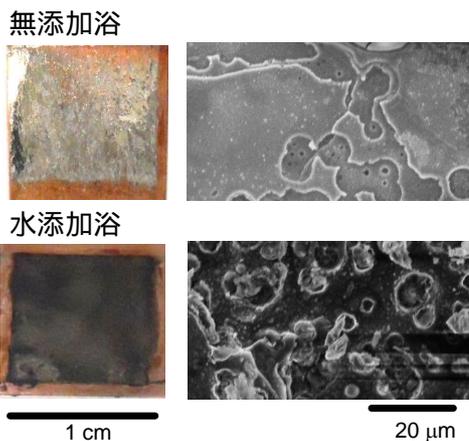


図2 Al電析への水分の影響

種々金属の電析 前述したように， AlCl_3 を含む DMSO_2 浴からはAlの電析は確認できた．しかし，Mg, Li, Nd の塩化物を含む浴からはそれぞれの金属は電析しなかった．同じ金

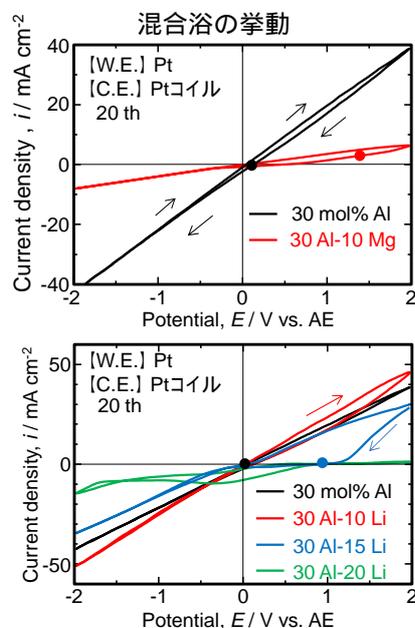


図3 Al電析への添加金属イオンの影響

属塩化物の溶質を用いているが，金属種により応答するカソード電流量が大きく異なった．Al, Li は大きな電流応答が確認できたが，Mg, Nd は応答した電流量が非常に小さかった． AlCl_3 浴に他の金属イオン種(Mg, Li)を添加しても，合金を作製することはできなかった．さらに，図3に示すようにMgやLiイオンの共存は，Alイオンの析出電流に影響することが明らかとなった．

10 mol% LiCl 浴に対してAl, Mg, AZ31(Mg合金)のアノード電流から Li^+ イオンと Mg^{2+} イオンは競合錯体を形成しないことがわかった．浴中に Al^{3+} が存在するかアノードの金属中にAlが混在しないとアノード電流が確認されないことから， Mg^{2+} イオンは Al^{3+} イオンとともに競合錯体を形成し溶解しているものと考えられた．

DMSO_2 以外の浴 各種非プロトン性溶媒(PC:炭酸プロピレン， DMSO_2 :ジメチルスルホン， DMSO :ジメチルスルホキシド，DMS:ジメチルスルフィド，DMF:ジメチルホルムアミド)を用いて，Alの電気化学挙動と電析を調べた．硫酸アルミを加えた浴からはAl電析は生じない．塩化アルミを DMSO

に加えると固化しアルミナが生成した .DMF, DMS 浴へは常温で塩化アルミが溶解するものの Al は電析しない . Al, Mg, Li の塩化物を加えた浴からは選択的に Al のみ析出し , 電解精製の可能性が示唆される . PC 浴からは LiPF_6 , NaPF_6 を添加し電析すると Li, Na が析出するが , 塩化物 , フッ化物の Al, Mg, Na 塩では溶解度が少ないか溶解しても析出しない . 金属カチオンの可数が大きいものは脱溶媒和が起きにくいものと推察される .

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)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 7 件)

小松真土, 鈴木優太, 黒田健介, 興戸正純, ジメチルスルホン浴中における Li, Mg, Nd 等卑金属塩の電気化学的挙動, 資源・素材 2014 (熊本), 9 月 15 日 -17 日, 熊本 (2014)

鈴木優太, 興戸正純, 黒田健介, 小松真土, ジメチルスルホン-Al, Mg, Li 塩化物の電気化学的挙動, 資源・素材 2014 (熊本), 9 月 15 日 -17 日, 熊本 (2014)

小松真土, 鈴木優太, 黒田健介, 興戸正純, ジメチルスルホン溶媒中における Li, Mg 等卑金属塩の電気化学的挙動, 表面技術協会第 130 回講演大会, 9 月 22 日 -23 日, 京都 (2014)

鈴木優太, 小松真土, 興戸正純, 黒田健介, ジメチルスルホン浴中における LiCl , MgCl_2 , AlCl_3 の電気化学的挙動, 軽金属学会第 127 回秋期大会, 11 月 15 日 -16 日, 東京 (2014)

小松真土, 興戸正純, 非水溶媒中の卑金属塩化物の電気化学的挙動の調査, 日本金属学会第 24 回学生による材料フォーラム, 11 月 20 日, 名古屋 (2014)

鈴木優太, 金相宰, 黒田健介, 興戸正純, ジメチルスルホン浴中における Al 等卑金属の電気化学的挙動, 軽金属学会東海支部特別講演会およびポスター講演会, 10 月 27 日, 名古屋 (2015)

鈴木優太, 金相宰, 黒田健介, 興戸正純, ジメチルスルホン系極性有機溶媒中における Li, Mg および Al の電気化学的挙動, 軽金属学会第 129 回秋期大会, 11 月 21 日 -22 日, 千葉 (2015)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :

権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等
<http://f2.numse.nagoya-u.ac.jp/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

興戸正純 (OKIDO, Masazumi) 名古屋大学・
未来材料・システム研究所・教授

研究者番号 : 50126843

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :