

イオン液体の基礎(第3回) ～イオン液体を使った金属電析～

京都大学 工学研究科
邑 瀬 邦 明

1. はじめに

イオン液体(ionic liquids)とはいったい何か、初心者向けに書き進めてきた誌上セミナーも本稿が最終回である。これまで2回のセミナーを通し、イオン液体がもつ特徴、とりわけ水や一般有機溶媒のような中性の分子からなる「分子性溶媒」との違いについて、実際にイオン液体を扱った経験がない方にもおおむねイメージをつかんでいただけたと思う。最後となる今回は、「めっき技術」誌の読者が関心をおもちと思われる、イオン液体からの金属電析(電気めっき)、すなわちイオン液体中の金属イオンを還元して金属や合金を析出させるプロセスに焦点をあててみたい。

電析プロセスにイオン液体を使う動機は、もちろんその電気化学的安定性(広い電位窓)にある。電位窓(electrochemical window)とは、溶媒そのものが還元分解する電位と酸化分解する電位の差である。水溶液の場合、溶媒(すなわち水)の還元分解は水素発生($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$)、酸化分解は酸素発生($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$)であり、2つの反応の標準電位の差は1.23Vである。すなわち、水の熱力学的な電位窓は1.23Vとなり、その外側の電位域で何らかの電気化学反応を起こさせようとするれば、水の分解が進行する可能性がある。ニッケルや亜鉛の電気めっきにおいて、水素発生(水の還元分解)が同時に起こり、電析電流効率が100%にならないのがこれである。アルミニウムやマグネシウムのような金属を水溶液から電気めっきできないのは、これらの金属が還元析出($\text{M}^{n+} + n\text{e} \rightarrow \text{M}$; $\text{M}^{n+} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$)する電位が水の電位窓に対して著しく卑なため、電解を行っても水の分解しか実質的に起こらないためである。リチウムイオン電池の電解液に水溶液が使えないのも同様の理由による。これに対し、イオン液体の多くは水に比べて電位窓が広く、陽イオンと陰イオンの組み合わせによっては5Vを超えるものもある。電析や電池の溶媒としてイオン液体を用いようとするのは当然といえよう。もちろん、イオン液体ではなく分子性の一般有機溶媒にも電位窓が広いものはたくさんある。しかし、先般のリチウムイオン電池の発火事故にみられるように、有機溶媒の多くは可燃性である。難燃性を兼ね備えたイオン液体を電析や電池に使うことができれば、安全性向上や環境対策(VOC抑制)面でのメリットもある。

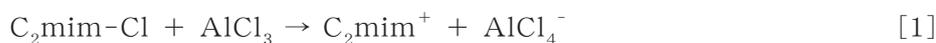
なお、イオン液体を使う金属電析に関しては、既に多くの成書^{1, 2)}や総説^{3~11)}が出版されており、金属や合金ごとに実施例が整理されている。本稿では紙面の都合もあり、各論をあらためて羅列することは避け、一般論を中心に筆者の経験や意見を交え、イオン液体を用いるメリットと問題点を水溶液系と対比させつつ整理するにとどめる。個々の金属電析に興味のある方は、各自で文献をあたっていただきたい。

2. イオン液体を用いる電析

2.1 クロロアルミネートイオン液体からの金属電析

第1回のセミナーでふれたように、最近では水分に対して安定なイオン液体の研究が主流となっている。その一方、100年にわたるイオン液体研究の歴史の大部分は塩化アルミニウム AlCl_3 や臭化アルミニウム AlBr_3 由来の陰イオンをもつイオン液体に関するものである。これらのイオン液体はステンレスなどの材料に対して腐食性があり、水にも弱い。それにもかかわらず、特に、 AlCl_3 を成分とするクロロアルミネート(chloroaluminate)イオン液体は電池電解液やアルミニウム電析浴として精力的に応用研究が展開されてきた。日本国内での研究例も多く^{8, 12~14)}、日新製鋼(株)がアルミニウムめっきのパイロットプラントを立ち上げたのをご記憶の方もおられるだろう¹⁵⁾。単体Alの電析に限らず、クロロアルミネートイオン液体にさらに他の金属塩化物を加え、アルミニウム合金を電析する試みも広く行われてきた^{8, 9, 14)}。検討されている合金系は2元系だけでもAl-Mg, Al-La, Al-Ti, Al-Zr, Al-Hf, Al-V, Al-Nb, Al-Cr, Al-Mo, Al-W, Al-Mn, Al-Fe, Al-Co, Al-Ni, Al-Cu, Al-In, Al-Sbなど多岐におよんでいる^{10, 16, 17)}。

クロロアルミネートイオン液体の最大の特徴は、その酸-塩基特性である。ここでの酸-塩基とはルイス酸(電子対受容体)とルイス塩基(電子対供与体)を意味する。第1回で既に述べたように、例えば $\text{C}_2\text{mim-Cl}$ と AlCl_3 を混合した場合(イオン液体の略称は第1回セミナーの図1を参照)、 AlCl_3 のモル分率に応じて以下の逐次反応が起こり、 AlCl_4^- や Al_2Cl_7^- 、 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ のようなクロロアルミネートイオンが生じる。



ここでは、 $\text{C}_2\text{mim-Cl}$ はほぼ完全解離してルイス塩基である Cl^- イオンが放出され、それが AlCl_3 に配位してまず AlCl_4^- イオンとなる(式[1])。すなわち AlCl_3 がルイス酸として働いている。 AlCl_3 の分率が50mol%未満の場合、 AlCl_3 に比べて Cl^- イオンが過剰なので反応[1]が完全に右に進んだとしてもフリーの Cl^- イオンが浴中に残っている。このようにルイス塩基の Cl^- イオンが残った状態の浴は「塩基性浴」と呼ばれる。これに対し、 AlCl_3 の分率が50mol%を超える場合、 Cl^- イオンはほぼすべて AlCl_4^- イオンとなり、さらには式[2]や式[3]の平衡によって Al_2Cl_7^- や $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ のような多量体陰イオンが生成している。このようにルイス酸の AlCl_3 の分率が50mol%より大きな浴は「酸性浴」と称する。また、 AlCl_3 の分率がちょうど50mol%の浴は「中性浴」と表現されている。ここで重要なのは、アルミニウムの電析が酸性浴、すなわち Al_2Cl_7^- (や $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$)が存在する浴からしか起こらないことである。塩基性浴の場合、熱力学的に AlCl_4^- イオンが還元されてよい電位以下でも金属Alが析出することはない¹⁸⁾。

以上を踏まえ、クロロアルミネートイオン液体からの単体Alやアルミニウム合金の電析は一般に酸性浴を使って行われる。逆に、Alを電析させずに他の金属(特にアルミニウムよりさらに卑な金属)を電析させたいければ、中性浴や塩基性浴を使えばよいとの考えがでてくるが、ここには新たな問題

が立ち上がる。金属塩の溶解性である。例えば、リチウムやナトリウムを電析させようと、塩基性浴にLiClやNaClを加えても溶解しない。そこで、このときはまず酸性浴を用意し、そこにLiClやNaClを加える。酸性浴に加えたLiClやNaClはほぼ全解離しつつ溶解し、生じたCl⁻イオンは浴中のAl₂Cl₇⁻(やAl₃Cl₁₀⁻)イオンに作用してこれらをAlCl₄⁻イオンにかえていく。



いいかえれば、酸性浴ではCl⁻イオンが消費されることでLiClやNaClの溶解が進み、Al₂Cl₇⁻(やAl₃Cl₁₀⁻)がすべてAlCl₄⁻になってCl⁻イオンが消費されなくなった時点、すなわち浴が中性になった時点でそれ以上の溶解は止まる。これは、酸性浴に過剰のLiClやNaClを加え、固体のLiClやNaClとの共存状態にしてやれば、浴を常に中性に保つことができることを示している。固体LiClやNaClが浴を中性に保つための緩衝剤(buffer)の役割をするのである。このようにして得たLi⁺やNa⁺イオンを含む中性浴から、単体Alを電析させることなく金属Liや金属Naが還元析出することが示されている^{19, 20)}。

以上のように、浴中のイオン種の違いに起因し、酸性浴、中性浴、塩基性浴で電位窓が大きく異なることがクロロアルミネートイオン液体の特徴である。図1は、C₂mim-ClとAlCl₃からなるイオン液体について、Al₂Cl₇⁻からのアルミニウム電析電位を基準とし、電位窓の違いを模式的に示したものである²¹⁾。中性浴や塩基性浴ではAlCl₄⁻イオンの還元が事実上起こらず、還元方向の限界はC₂mim⁺イオンの還元分解となる。また、酸化方向の限界は塩素Cl₂の発生だが、塩素発生源(還元体)がCl⁻イオンかクロロアルミネートイオンかによってその電位は変化し、結局のところ中性浴の電位窓が最も広くなる。このようにAlCl₄⁻イオンが還元されにくい現象は、C₂mim⁺以外の有機陽イオンをもつクロロアルミネートイオン液体でも広く見られる。また、C₂mim-Clにアルミニウムと同族のGaCl₃を組み合わせたイオン液体(GaCl₄⁻が生ずると考えられる)でも同じような現象が観察されている²²⁾。AlCl₄⁻イオンやGaCl₄⁻イオンが安定な正四面体(T_d)の対称性をもつことと、あとで述べるように、これらが陰イオン種であるためカソード最表面への接近が困難であることが原因として考察されている。しかし陰イオン種であることが原因ならばAl₂Cl₇⁻イオンなども還元されにくいはずであり、陰イオン種であることがとりもなおさず還元されにくい原因というわけではない。余談だが、エーテル系溶媒中のMg(AlCl₂BuEt)₂(Bu=ブチル基, Et=エチル基)など、マグネシウムの有機ハロアルミネートからのマグネシウム電析研究が、電池の分野で近年盛んになっている²³⁾。ここでもアルミニウムの電析は起こらず、教科書的にはそれよりも卑なマグネシウムの電析のみが進行する。

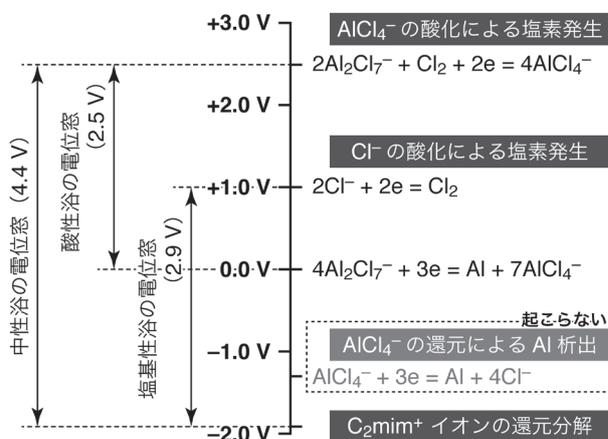


図1. C₂mim-ClとAlCl₃からなるクロロアルミネートイオン液体の電位窓の比較

上記と類似の現象といえよう。一般論をいえば、水溶液中の半電池反応($M^{n+} + ne = M$)の平衡電位の序列が、そっくりそのまま非水溶媒に当てはまると考えるのは危険である。

筆者はクロロアルミネートイオン液体を扱った経験があまりないが、よく耳にする取扱上の注意点を書いておこう。クロロアルミネートイオン液体を構成する、例えば $C_2mim-Cl$ と $AlCl_3$ はどちらも常温常圧で固体の化合物である。第1回の図3に示したように、これらの固体をある組成範囲で混合するとイオン液体が得られる。混合するところで、イオン間相互作用が弱い新たな陽イオンと陰イオンのペアが形成され、それによって室温で液体状態の化合物になることから容易に想像できるように、混合は大きな発熱を伴う。場合によっては、この熱によって有機陽イオンなどが分解してしまうことがある。これを防ぐため、グローブボックスなど不活性雰囲気を利用することに加え、(a)反応を冷却下で行う、(b)一方の反応物を少しずつ加える、(c)強攪拌下で反応させる、(d)固体同士を直接混合せずに溶媒(無水アルカンなど)を使うといった工夫をする(文献¹⁾の第2章参照)。前回のセミナーで述べたように、イオン液体は基本的に難揮発性なので、用いた溶媒は反応後に減圧除去すればよい。また、できあがったイオン液体自体は蒸留によって精製できないため、原料の段階であらかじめ精製しておくことも肝要である。例えば $C_nmim-Cl$ の精製法などは文献²⁾に詳しい。 $AlCl_3$ については、最近では高純度のものが市販されているが、鉄を含んで黄色に着色しているものを用いようとする場合は、前もって昇華精製が必要である。精製していない原料をそのまま用いたり、反応中に部分的な分解が起こったりすると、イオン液体は着色する。うまく精製、合成されたイオン液体の多くは無色透明になる。

2.2 非クロロアルミネートイオン液体からの金属電析

塩化アルミニウム由来の取り扱いにくさを克服するため、 BF_4^- や PF_6^- 、 Tf_2N^- 、 TfO^- といったフッ化物系の陰イオンをもつイオン液体が1990年代になって次々に開発されたことを第1回4.2節で述べた。その結果、イオン液体に関する応用研究は、こうした「大気や水に対して安定な」イオン液体を用いるものへとシフトしていった。この傾向は金属電析の研究でも同様である。ただし、クロロアルミネート以外のイオン液体を用いる電析研究には、フッ化物系の陰イオンをもつイオン液体を使わない別の「流れ」もある。その一つは、水との反応性の低い $AlCl_3$ 以外の金属塩化物^{2, 9)}を C_4py-Cl や $C_2mim-Cl$ と組み合わせたイオン液体からの金属電析である。例えば、 $C_2mim-Cl$ は $AlCl_3$ の他に $CuCl$ ²⁴⁾、 $ZnCl_2$ ^{24, 25)}、 $SnCl_2$ ^{24, 26)}など、いくつかの金属塩化物と室温近辺で熔融混合物を形成することが知られており、なかでも $C_2mim-Cl$ と $ZnCl_2$ の混合物の酸性浴($ZnCl_2$ 分率が33mol%より大きな浴)を使った単体Znやその合金電析($Zn-Mg$ 、 $Zn-Fe$ 、 $Zn-Co$ 、 $Zn-Ni$ 、 $Zn-Cu$ 、 $Zn-Pd$ 、 $Zn-Cd$ など^{2, 9)})が研究されている。もう一つの流れは塩化コリン $ChCl$ やその誘導体 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $FeCl_3$ などの金属塩化物を組み合わせたイオン液体²⁷⁾を用いる電析で、Abbottらが開発した手法である^{1, 28)}。天然物である $ChCl$ をベースにしたこのイオン液体は安価で環境負荷が少ない。AbbottらはScionixというベンチャー企業を設立し、3価クロムめっき^{29, 30)}やスーパーアロイとステンレス鋼の電解研磨³¹⁾など多くの技術を売り出している。Scionix社のwebsite(www.scionix.co.uk)

によれば、同社のChClベースの3価クロムめっき浴は、電流効率90%以上、アルミニウムやチタン表面へのめっきが可能と宣伝されている。また、Abbottらは融点を下げる目的でChClに尿素³²⁾、カルボン酸類³³⁾、エチレングリコール³⁴⁾、グリセロール(グリセリン)³⁵⁾を加えることもしている。中性分子を加えたこれらの浴はもはや「イオン液体」と呼ぶべきものではなく、deep eutectic solvent(DES)¹⁾やroom temperature melt(RTM)²⁾などと表現されているが、調製が簡単で水分とも反応せず、金属塩化物のみならず一部の金属酸化物(Cu₂O, PbO₂, ZnOなど)³⁶⁾もよく溶かすことから実用に向いており、種々の金属や合金電析の溶媒として研究が進みつつある^{2, 9)}。Tsudaらは最近、C₂mim-Clに尿素を加えることでもDESが得られることを示した³⁷⁾。なお、ChClに尿素を加えることで融点が下がるのは、塩化物イオンに尿素(TU)が2配位して[Cl·2TU]⁻のような大きな1価の複合陰イオンが生じるためと説明されている。いいかえれば、ChClと尿素を1:2のモル比で混合した融体は、Ch⁺陽イオンと[Cl·2TU]⁻陰イオンからなる一種の「イオン液体」と見なすこともできよう。DESはLi, Mg, 希土類などの著しく卑な金属が電析できるほど電位窓は広くないが、水溶液と比較すれば電気化学安定性は優れる。DESはこれからの発展が望める分野である。

フッ化物系の陰イオンをもつイオン液体の話に戻ろう。フッ化物系陰イオンを有するイオン液体からの金属電析が最初に試みられたのは1990年代末頃である³⁸⁾。国内ではKatayamaらによるC₂mim-BF₄浴からのAg電析³⁹⁾、C₂mim-Tf₂N浴からのAg, Cu, Co電析⁴⁰⁾、筆者らによるN_{6,1,1,1}-Tf₂N浴からのCu, Ni, Zn, Mg電析⁴¹⁾などが初期の研究例である。海外では台湾のSunのグループがC₂mim-Cl-BF₄浴からのCuやCd電析を⁴²⁾、EndresらがC₄mim-PF₆にGeI₄を溶かした浴からのGe電析を⁴³⁾同時期に報告している。また、OsteryoungらがC₄mim-PF₆浴から⁴⁴⁾、MatsumotoらがN_{3,1,1,1}-Tf₂N浴から⁴⁵⁾アルカリ金属、特にリチウムの電析が可能なが示したのもこの時期で、これがSakaebeとMatsumotoによるフッ化物系イオン液体電解質(ここではPip_{1,3}-Tf₂N)を使った初めてのリチウムイオン電池⁴⁶⁾の報告につながっている。これ以後、フッ化物系の陰イオンをもつイオン液体を使った電析研究例が雨後のタケノコのように増え、多くの金属元素や合金がこれまでに電析によって得られている^{1, 2)}。次節では、筆者の経験を踏まえ、フッ化物系イオン液体からの電析プロセスを考える上で頭においておくべきポイントを述べる。

2.3 フッ化物系イオン液体からの金属電析

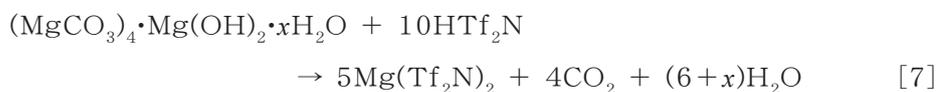
金属塩の溶解性

フッ化物系イオン液体からの電析を試みる際、まず問題となるのが原料となる金属塩の溶解性である。電析プロセスでは一般に、電析させようとする金属をイオン(酸化体)の形で浴に供給する。したがって金属塩の溶解性は建浴する上で重要である。たとえ当該金属をアノードとして使い、電析で減った分の金属イオンをアノード溶解によって補給しようとする場合でも、最初は金属塩をある程度溶かして建浴せねばならない。水溶液系の電気めっきでは、当該金属の硫酸塩、硝酸塩、塩化物などのいわゆる「汎用塩」を建浴に使うことが多い。しかし、フッ化物系イオン液体にはこういった汎用塩のうち特に硫酸塩や硝酸塩を溶解させて建浴している例はほとんどみられない。整理され

た報告は少ないが、おそらくほとんど溶けないためと考えられる。汎用塩の中でフッ化物系イオン液体に対して比較的使用されるのは塩化物(もしくは他のハロゲン化物)である。だがこの場合も溶解性は低く、筆者の知る限り金属イオン濃度が 1 mol dm^{-3} を超える浴を建浴できている例はほとんどない(調べ尽くされているわけではないので、溶けるかどうかまず試してみる価値はあるが……)。

一般に、ある溶媒に対して固体の金属塩が溶けるかどうかは、金属塩の格子エネルギーと、金属塩を構成する陽イオン(や陰イオン)への溶媒和エネルギーのバランスで決まる。格子エネルギーを溶媒和によって補償することができれば金属塩の溶解性は増す。金属イオンは多くの場合陽イオンなので、イオン液体中で金属イオンに溶媒和するのは、イオン液体を構成する陰イオンと考えてよい。何度も述べたように、イオン液体とはサイズの大きな1価の陽イオンや陰イオンを設計することで、融点を下げた物質群である。したがってイオン液体を構成する陽イオンや陰イオンは、他のイオンとのイオン間相互作用が本質的に小さい。その結果、イオン液体中において金属イオンへの陰イオンの強い溶媒和はそもそも期待できない。これがフッ化物系イオン液体に汎用塩が溶けにくい理由の一つである。すなわち、イオン液体を構成する陰イオンのルイス塩基性が不足しているのである。前節で述べたCuやCd電析⁴²⁾においてSunらが $\text{C}_2\text{mim-BF}_4$ ではなく、 $\text{C}_2\text{mim-Cl}$ と $\text{C}_2\text{mim-BF}_4$ の混合物である $\text{C}_2\text{mim-Cl-BF}_4$ イオン液体を用いているのは、浴にルイス塩基性をもたせ、加えた塩化物(CuCl や CdCl_2)がクロロ錯イオン(CuCl_2^- や CdCl_4^{2-})となって溶けるのを助ける目的がある。

金属塩の溶解度を高めるため、イオン液体と共通の陰イオン(例えば Tf_2N^- イオン)をもつ金属塩を調製してから溶かすこともよく行われる。あらかじめ格子エネルギーの小さい金属塩を作っておこうとの戦略である。筆者は $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ や $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ といった種々の金属のビズ[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミド塩(単に「アミド塩」と呼ばれる場合が多い)を調製した⁴⁷⁾。ここでは、対応する金属酸化物、金属炭酸塩、金属水酸化物などを濃度 1 mol dm^{-3} 程度のビズ[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミン(HTf_2N)の水溶液に過剰に加え、酸-塩基反応によって「アミド塩」を得る。例えば $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ や $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ の調製には、酸化銅 CuO や塩基性炭酸マグネシウム(MgCO_3) \cdot $\text{Mg}(\text{OH})_2$ \cdot $x\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ用い、反応は以下ようになる。



反応後、未反応の金属酸化物や金属炭酸塩を濾別し、濾液から水を留去した後、温度 120°C 程度で真空乾燥すれば目的の「アミド塩」が得られる。しかし、こうした面倒な手順で調製したアミド塩も、溶解度が常に大きいとはいえない。筆者の経験では、温度 50°C のイオン液体 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ に対して $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ は 0.5 mol dm^{-3} 以上溶けるのに対し、 $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ は 0.02 mol dm^{-3} 程度の溶解度であった。

金属塩の溶解度が小さく、電析浴中の金属イオン濃度を大きくできなければ、電析反応は拡散限界に達しやすくなり、高い電流密度での電析が難しくなる。前回のセミナーに書いたようにイオン液体は水溶液に比べて一般に粘性が大きく、このことも電析反応が拡散限界になりやすい状況をつくっている。金属塩を溶かすことで粘性がさらに増す可能性についても述べた。一方で、温度を高

くすれば粘性が改善されると述べたが、同じことが金属塩の溶解性にも言える。室温で溶解しにくい金属塩も温度を上げれば溶解することがある。つまるところ、粘性や金属塩の溶解性の観点から、室温のイオン液体は電気めっきなど、比較的大きな電流密度が必要な電析プロセスに向いていないことが多い。もしフッ化物系イオン液体が電気めっきの溶媒として実用化されるとすれば、それは温度100℃あるいはそれ以上の「中低温域」における電気めっきか、もしくは真空下での電気めっきする必要があるような特殊な用途になろう。クロロアルミネートイオン液体は一般に、フッ化物系イオン液体よりも粘性が低い上、浴の酸-塩基特性に注意すれば金属塩(特に金属塩化物)の溶解性にも優れる。取り扱いにくさがあるにもかかわらずクロロアルミネートイオン液体からの電析研究がおとろえない理由は、慣れればこちらのほうが電析用溶媒として現実的なためと思われる。

析出過電圧と電気二重層

金属イオンの溶媒和の話が出たついでに、金属イオンの溶存状態と電析過電圧についても触れておこう。Katayamaらは $\text{Pyr}_{1,4}\text{-Tf}_2\text{N}$ に $\text{Co}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を溶解させてCoの電析溶解を調べ、特に室温(25℃)付近においてCoのカソード析出に1V以上の大きな過電圧を要することを示した⁴⁸⁾。筆者が $\text{N}_{6,1,1,1}\text{-Tf}_2\text{N}$ に $\text{Ni}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ や $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を加えて行ったNiやZnの電析実験でも、水溶液に比べて比較的大きな析出過電圧が観測されている。この現象は金属イオンの溶存状態と関連づけて説明することができる。図2は金属塩の水溶液とイオン液体溶液についての、カソード分極時の電極-電解液界面の模式図である。どの教科書にも載っているように、水溶液系では負に帯電した電極表面に相対して水和した金属陽イオンがOHP(outer Helmholtz plane)を構成し、いわゆる電気二重層が形成されている。イオン液体においても電気二重層が形成されるのは同じだが、そこに参加する陽イオンはイオン液体を構成する陽イオンである。イオン液体中において金属イオンは複数の陰イオン(Tf_2N^- イオンなど)によって溶媒和され、陰イオン性の錯体となっているため、OHPに対してはその一歩沖合までしか近づくことができない。

$\text{Pyr}_{1,4}\text{-Tf}_2\text{N}$ 浴でもCo(II)イオン種は Tf_2N^- 陰イオンによって溶媒和され、 $\text{Co}(\text{Tf}_2\text{N})_n^{(n-2)-}$ のような陰イオン錯体となっており、結果として電極からCo(II)種に電子が移動して、還元電析が起こりにくい状況になっているのである。この大きな析出過電圧は浴温を高くすることで緩和される⁴⁸⁾。また、アセトン⁴⁸⁾やチオ尿素⁴⁹⁾のような中性の配位子をイオン液体に添加し、Co(II)イオン種を陽イオン錯体にするでも析出過電圧

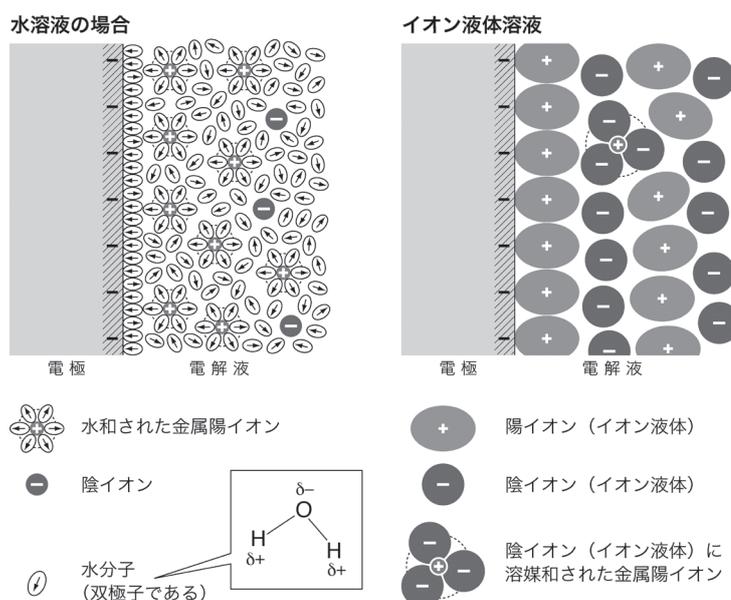


図2. 水溶液(左)とイオン液体溶液(右)の電気二重層

は小さくなる。こういった中性分子の添加には、析出過電圧を下げるだけでなく、金属イオンに配位して金属塩の溶解性を高める効果や、粘性を下げる効果もある。

なお、陰イオン種の還元反応が速度論的に遅い(すなわち交換電流密度が小さい)現象は、水溶液でも見られる。筆者の経験では、亜テルル酸イオン TeO_3^{2-} を還元して金属Teを電析する場合、平衡電位によりもかなり卑にしないと実際に析出しなかった。また、モリブデン酸 MoO_4^{2-} やタングステン酸 WO_4^{2-} からの金属MoやWの電析が非常におそく、実質的には誘起共析でしか析出が起らないこともよく知られている。

イオン液体に含まれる水分

フッ化物系のように「疎水性」と銘打ったイオン液体でも、1wt%あるいはそれ以上の水分を含み得ることを以前述べた(第1回)。フッ化物系イオン液体は、水溶液を使ったメタセシス法によって合成することが多く(第2回)、試薬メーカーから購入したばかりのイオン液体でも1,000ppm近く水分が残留していることがある。また、よく乾燥させたフッ化物系イオン液体も、大気中でフタを開けて放置するとある程度吸湿する。さらに、金属塩を溶かしたイオン液体は、何も溶かしていないイオン液体に比べてより多くの水を含み得ることがわかっている。例えば、イオン液体 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ は温度30°Cで最大1.1wt%の水を溶解するのに対し、濃度 0.05mol dm^{-3} の $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を含む $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ は1.8wt%まで水を溶解する⁵⁰⁾。金属イオンの配位圏に水が集まることで、その分だけ多くの水を溶解できるようになるためである。増分から概算すると Mg^{2+} イオン1個あたり約10個の水分子が「配位」していることになる。

イオン液体 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ の場合、1wt%の水分は容量モル濃度で約 0.7mol dm^{-3} に相当する。10分の1の0.1wt%(= 1,000ppm)でも 0.07mol dm^{-3} になる。金属塩が 0.5mol dm^{-3} 溶けるかどうかの問題のイオン液体で、0.1wt%の水分量がもはや「少量の不純物」ではすまされなず、その管理がいかに重要かわかりいただけるだろう。水を含んだままのイオン液体を使って電析しようとするれば、水の還元分解(水素発生)が先行したり、金属でなく金属酸化物が析出したりする。筆者の研究室では、イオン液体や金属塩をよく真空乾燥させてから使うのはもちろんのこと、イオン液体に金属塩を溶かしたあとで、液体窒素トラップをつけて温度120°C程度でもう一度真空乾燥してから電析浴として使うことがある。真空乾燥後の残留水分はKarl-Fischer滴定によって常にチェックしている。

前項で述べたように、中性分子の添加にはイオン液体の粘性を下げる働きがある。図3は、イオン液体 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ の温度や水分量を変化させた場合のイオン液体のモル伝導率である⁴⁷⁾。温度を高くすれば粘性が下がってイオンが動きやすく(イオンの移動度が大きく)なり、伝導度が向上するのはもちろん

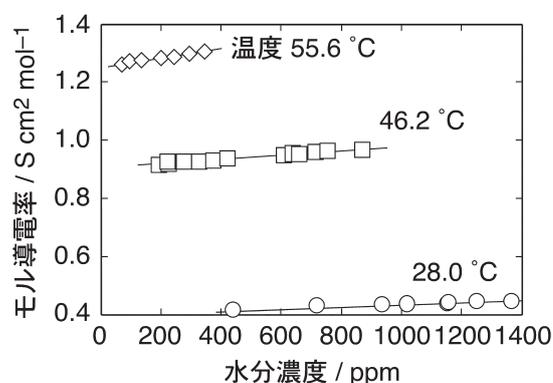


図3. イオン液体 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ の導電率におよぼす温度と水分含量の影響⁴⁷⁾

のこと、水分含量の増大によっても伝導度が上昇する。これは、水分すなわち中性分子の添加によってイオン間相互作用がさらに弱まって粘性が下がるためである。このような粘性や伝導度のみならず、融点や金属塩の溶解度など、イオン液体の諸物性はわずかな残留水分の違いにより大きく変わるので注意が必要である。文献を読み比べると、同一のイオン液体に複数の異なる物性値が報告されていることがあり、その多くは水分管理に問題があるものと見られている。

溶媒(イオン液体)の分解反応

最後に、イオン液体浴を用いて金属析出を設計する場合に注意を払うべきこととして対極での反応について書いておく。水溶液からの電気めっきにおいて、可溶性のアノードを使えば文字通りアノード金属の溶解が対極での反応になる。不溶性のアノードを使えば、対極では酸素発生が起こる。水溶液におけるアノードでの酸素発生($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)やカソードでの水素発生($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)はいわば溶媒の分解反応である。このときの分解生成物は気体(O_2 や H_2)であり、これらは反応系から自発的に出て行ってくれるため、われわれはそれについて普段あまりケアしていない。せいぜい酸素発生や水素発生(水素イオンの放出や消費)にともなう浴pHの変動を適宜調節する程度である。これに対し、イオン液体浴(あるいは有機溶媒でも同じだが)を用いる際は、対極で起こる反応を考えてプロセス設計する必要がある。不溶性アノードを使えば、水溶液と同じように溶媒の分解、すなわちイオン液体の分解がアノード反応となる。このとき、水溶液と異なり、イオン液体のアノード分解生成物は気体とは限らない。多くの場合、複数の有機化合物が酸化分解によって生じる。その結果、有象無象の有機化合物が浴にどんどん蓄積して電析反応に「悪さ」をするようになる。また、イオン液体の電位窓が広い場合、アノード分解反応が起こるために必要なアノード電位は大きく貴になり、結果として、電解に大きな端子間電圧を要するようになる。こういったことを防ぐため、可溶性のアノードを用いたり、アノードで犠牲的に酸化分解してくれる化合物やイオンを浴に加えたりする。酸化によって塩素分子 Cl_2 となり($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$)系外に出て行きやすい塩化物イオンはその一つである。また、これらのいずれの措置もとれない場合、アノード室とカソード室を分けて、分解生成物がカソードに到達しないようにすることもある。一方、イオン液体の分解はカソードでも起こり得る。電流効率100%で金属電析が起こればよいが、何らかの事情でイオン液体の還元分解がカソードで併発することがある。その場合も、生じた有機化合物は当然ながら浴に蓄積する。電析浴を建浴する際、浴に金属イオンを導入するために金属塩を溶かす必要があると先に述べた。金属塩を溶かす代わりにアノード溶解によって金属イオンを浴に導入して建浴することも原理的には可能である。しかしその場合には、アノード溶解中にカソードで起こる反応を考えておかなければならないのである。カソード分解生成物で浴を汚してしまっただけでは元も子もない。

4. ま と め

本セミナーでは3回にわたってイオン液体について講釈してきた。広い電位窓、難揮発性や難燃性といったイオン液体のユニークな特徴を思えば、イオン液体を使った電析プロセスに魅力がわく

のは理解できる。一方、イオン液体の高い粘性や金属塩の溶けにくさを考えれば、はたしてイオン液体が本当に電析溶媒として向いているのか、疑問も生じる。一つの方向性としては、第2回のセミナーにも書いたように、イオン液体を温度100℃以上の中低温域で用いることだろう。実際、150℃程度にすればイオン液体中の残留水分は自発的に揮発してしまうので、その影響を低減することもできる。

イオン液体の長所と短所の両面をよく理解した上で、イオン液体にしかできない電析プロセスを構築していただきたい。

参考文献

- 1) F. Endres, A. P. Abbott, and D. R. MacFarlane (eds.), “Electrodeposition from Ionic Liquids” , Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- 2) T. Tsuda and C. L. Hussey, “Electrochemistry of Room-temperature Ionic Liquids and Melts” , in R. E. White (ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 45, Springer, Heidelberg, pp. 63-174 (2009).
- 3) W. Simka, D. Puszczczyk, and G. Nawrat, *Electrochim. Acta*, 54, pp. 5307-5319, (2009).
- 4) F. Endres, *ChemPhysChem*, 3, pp. 144-154, (2002).
- 5) A. P. Abbott and K. J. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, pp. 4265-4279, (2006).
- 6) T. Tsuda, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *ECS Trans.*, 3(35), pp. 217-231, (2007).
- 7) A. P. Abbott, K. S. Ryder, and U. König, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 86, pp. 196-204, (2008).
- 8) 上田幹人, 宇井幸一, 表面技術, 60, pp. 491-496, (2009).
- 9) 津田哲哉, 表面技術, 60, pp. 497-501, (2009).
- 10) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, and S. Kuwabata, *Adv. Mater.*, 22, pp. 1126-1211, (2010).
- 11) A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, and K. S. Ryder, *Green Chem.*, 13, pp. 471-481, (2011).
- 12) 高橋節子, 佐伯 功, 熔融塩および高温化学, 33, pp. 195-204, (1990); 高橋節子, 電気化学および工業物理化学, 59, pp. 14-21, (1991); 高橋節子, 表面技術, 49, pp. 361-365, (1998).
- 13) 松永守央, 盛満正嗣, 熔融塩および高温化学, 42, pp. 109-121, (1999).
- 14) 小浦延幸, 井手本 康, 松本 哲, 表面技術, 49, pp. 366-370, (1998); 小浦延幸, 鈴木靖庸, 松本太, 電気化学および工業物理化学, 70, pp. 203-207, (2002).
- 15) 高橋節子, 佐伯 功, 田中菊子, 金刺久義, 日新製鋼技報, 60, pp. 36-46, (1989); 清水 剛, 多々納政義, 内田幸夫, 日新製鋼技報, 73, pp. 26-34, (1996).
- 16) T. Tsuda, T. Nohira, and Y. Ito, *Electrochim. Acta*, 47, pp. 2817-2822, (2002).
- 17) T. Tsuda and C. L. Hussey, *Thin Solid Films*, 516, pp. 6220-6225, (2008).

- 18) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 21, pp. 1263-1264, (1982).
- 19) M. Lipsztajn and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, 24, pp. 716-719, (1985).
- 20) G. E. Gray, P. A. Kohl, and J. Winnick, *J. Electrochem. Soc.*, 142, pp. 3636-3642, (1995).
- 21) C. Scordilis-Kelley, J. Fuller, R. T. Carlin, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, 139, pp. 694-699, (1992).
- 22) S. P. Wicelinski, R. J. Gale, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, 134, pp. 262-263, (1987).
- 23) D. Aurbach, Y. Cohen, and M. Moshkovich, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, pp. A113-A116, (2001); D. Aurbach, A. Schecher, M. Moshkovich, and Y. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 148, pp. A1004-A1014, (2001); D. Aurbach, R. Turgeman, O. Chusid, and Y. Gofer, *Electrochem. Commun.*, 3, pp. 252-261, (2001).
- 24) T. B. Scheffler and T. M. Stacey, in C. L. Hussey, J. Wilkes, S. N. Flengas, and Y. Ito (eds.), *Molten Salts VII*, Electrochemical Society Proceedings Vol. 90-17, The Electrochemical Society, pp. 281-289, (1990).
- 25) Y.-F. Lin and I.-W. Sun, *Electrochim. Acta*, 44, pp. 2771-2777, (1999); S.-I. Hsiu, J.-F. Huang, I.-W. Sun, C.-H. Yuan, and J. Shiea, *Electrochim. Acta*, 47, pp. 4367-4372, (2002).
- 26) N. Koura, T. Umebayashi, Y. Idemoto, and G. Ling, *Electrochemistry*, 67, pp. 684-689, (1999); 凌国平, 小浦延幸, 電気化学および工業物理化学, 65, pp. 149-153, (1997); H. Matsuzawa, R. Nakai, K. Ui, N. Koura, and G. Ling, *Electrochemistry*, 73, pp. 715-723, (2005).
- 27) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, pp. 2010-2011, (2001); A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, and R. Rasheed, *Inorg. Chem.*, 43, pp. 3447-3452, (2004);
- 28) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 79, pp. 204-206, (2001).
- 29) A. C. Wright, M. K. Faulkner, R. C. Harris, A. Goddard, and A. P. Abbott, *J. Mag. Mater.*, 324, pp. 4170-4174, (2012).
- 30) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davis, and R. K. Rasheed, *Chem. Eur. J.*, 10, pp. 3769-3774, (2004).
- 31) A. P. Abbott, N. Dsouza, P. Withey, and K. S. Ryder, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 90, pp. 9-14, (2012); A. P. Abbott, G. Capper, B. G. Swain, and D. A. Wheeler, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 83, pp. 51-53, (2005).
- 32) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah,

- Chem. Commun.*, pp. 70-71, (2003).
- 33) A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp. 9143-9147, (2004).
- 34) A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K. J. McKenzie, and K. S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, pp. 4269-4277, (2009); A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K. S. Ryder, and D. Weston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, pp. 2443-2449, (2012).
- 35) A. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder, C. D' Agostino, L. F. Gladden, and M. D. Mantle, *Green Chem.*, 13, pp. 82-90, (2011).
- 36) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and P. Shikotra, *Inorg. Chem.*, 44, pp. 6497-6499, (2005); T. Tsuda, L. E. Boyd, S. Kuwabata, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, 157, pp. F96-F103, (2010).
- 37) T. Tsuda, T. Tomioka, and C. L. Hussey, *Chem. Commun.*, pp. 2908-2910, (2008).
- 38) 邑瀬邦明, 栗倉泰弘, 化学工業, 55, pp. 866-870, (2004).
- 39) Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, and T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.*, 148, pp. C102-C105, (2001).
- 40) 片山 靖, 美浦 隆, 岸 富也, 表面技術, 52, pp. 64-65, (2001).
- 41) K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, 31, pp. 1089-1094, (2001); K. Murase and Y. Awakura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 29(1), pp. 55-58, (2004).
- 42) P.-Y. Chen and I.-W. Sun, *Electrochim. Acta*, 45, pp. 441-450, (1999); P.-Y. Chen and I.-W. Sun, *Electrochim. Acta*, 45, pp. 3163-3170, (2000).
- 43) F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, pp. 3165-3174, (2001).
- 44) D. L. Boxall and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 149, pp. E185-E188, (2002).
- 45) H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, T. Kojima, Y. Tamiya, and Y. Miyazaki, in H. C. De Long, S. Deki, G. R. Stafford, and P. C. Trulove (eds.), *Molten Salts XII*, Electrochemical Society Proceedings Vol. 99-41, The Electrochemical Society, pp. 186-192, (1999).
- 46) H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, 5, pp. 594-598, (2003).
- 47) T. Katase, T. Onishi, S. Imashuku, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Electrochemistry*, 73, pp. 686-691, (2005).
- 48) Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, 154, pp. D534-D537, (2007).
- 49) R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, 56, pp. 1190-1196, (2011).
- 50) K. Murase, I. Sasaki, A. Kitada, Y. Uchimoto, T. Ichii, and H. Sugimura, *J. Electrochem. Soc.*, 160, pp. D453-D458, (2013).