非水 N. N - ジメチルホルムアミド溶液 よりの金属の析出

馬場宜良*・竹内幸夫*・森崎重喜*

Electrodeposition of Metals from Non-aqueous N, N-dimethyl Formamide Solutions

Nobuyoshi BABA Yukio TAKEUCHI and Shigeyoshi MORISAKI

Electrodeposition of metals (such as Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Pd, Pt, and Zn) from non-aqueous DMF solutions saturated with the corresponding metal salts was investigated [under steady-state current with no agitation.

Crystals having regular dendritic structure were formed in cases of Co, Ni, Pb, and Zn under current density of 10~64 mA/cm². Whereas, less crystalline or amorphous deposits were obtained in case of Pt.

The deposits of Bi, Cd, Cu, and Pd were grown up into dendritic or mossy structure, according to the current density.

The growth of the dendritic structure was controlled by the following factors :

1. Current density and exchange current density
2. Ion concentration
3. Ionic conductivity

The leading factors for promoting the growth of dendritic structure in D.M.F. solutions were low exchange current density and low ionic conductivity.

1. 緒 言

水溶液からの金属の電析に関する研究は多いが、非水溶液からの金属の電析については古くからいろいろ試みられていたにもかかわらず^{1), 2)}、高価な溶媒と複雑で注意深い操作を必要とするわりには、電析物の性質に水溶液より得られるものより特別な利点がないため、ほとんど不成功に終わっている。そのなかで Brenner³⁾ らの一連の研究は水溶液中では通常析出しないといわれている、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素などの単独または合金電析を得たと報告されているので、これは非水溶液を用いる金属電析に関する数少ない成功例といえよう。林らの総説^{4), 5)}によれば、非水溶液よりの金属の電析のうち、工業的に利用されうる程度まで研究されたものはアルミニウムしかなく、それ以外の金属についてはいまだ基礎的研究のデータに乏しいので、電解槽内の反応(電極反応、結晶成長機構など)そのものについて不明な点が多いのが現状のようである。そこで本実験においては、これまでの研究者達によっていまだ試みられていない、N. N-ジメチルホルムアミド(以後DMFと略称する)を溶媒として、いろいろな金属について電析を

試みたところ、銅、銀、カドミウムなどは水溶液系と同じようにデンドライトの成長がみられたが、このほかに水溶液系ではきわめて高濃度、高温度、高電流密度においてしか得られなかったニッケル、コバルトの樹枝状成長¹⁾が常温、通常の電流密度(10~200 mA/cm²)条件下で得られたのであわせて報告する。ここで用いたDMFは誘電率はかなり高く(約 37)、活性水素をもたないいわゆる polar aprotic solvent であるので、金属析出時の水素の同時発生という競争反応の心配がないので、きわめて卑な金属の析出にも有利であるように思われる。

2. 実 験

2-1 溶媒の精製

第1表 DMFの物理定数

融 点	-61°C
沸 点	153°C
双極モーメント D(25°C) ^{a)}	3.86±0.01
誘 電 率	26.6 (25°C)
粘 度	0.802
密 度	0.9445 (25°/4°C)

* 東京都立大学工学部(東京都世田谷区深沢 2-1-1)
Tokyo Metropolitan University

注1) 単結晶が樹枝状に成長するものをデンドライトと称し、形態のみ樹枝状のものと区別して用いた。

A: 電解液 B: アノード C: カソード
D: 金属顕微鏡 E: カメラ F: ファインダー

第1図 実験装置

市販のDMF(99.9%)に酸化バリウムの粉末を加え、時々かきまぜながら24h放置する。次に減圧蒸留フラスコに移し、10~20 mmHgの減圧下で80~100°Cの温度で蒸留し、その留分のうち中央部のみを集める⁶⁾。得られた溶媒の比電導度は $1.89 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

第1表にDMFの溶媒としての諸性質を示す。

2-2 溶質

試みた電解質は無水の特級試薬を用い、とくに再結晶などの精製は行なわなかった。非水という条件から結晶水を含む塩は一度DMFに溶解し、再結晶させて溶媒とした塩に変えてから使用した。

無水または溶媒和された塩の形の制限から次のものが実験に用いられた。

AgNO_3 , BiCl_3 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2 , ZnCl_2 ,
 H_2PtCl_6 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$, $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{DMF}$

第2表 用いた電解液の比電導度および当量電導度

塩	濃度 mol	比電導度 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	当量電導度 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2$
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$	0.68	3.19×10^{-3}	2.34
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$	Sat.	9.45×10^{-4}	—
$\text{NiCl}_2 \cdot n\text{DMF}$		3.78×10^{-3}	—
ZnCl_2	Sat.	5.26×10^{-3}	—
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.31	1.23×10^{-3}	1.98
BiCl_3	0.32	6.05×10^{-4}	0.63
CuSO_4	Sat.	1.73×10^{-5}	—
AgNO_3	0.60	2.84×10^{-3}	4.72
PdCl_2	Sat.	4.52×10^{-5}	—
H_2PtCl_6	Sat.	6.85×10^{-4}	—

第2図 分極測定装置

電解液の濃度はできるだけ濃厚なものを用いた(第2表参照)。

2-3 実験装置

非水溶液電解の実験は全密閉方式で行なうべきであるが、本実験においては電析物の状態を連続的に観察する都合上、完全密閉式とすることができなかったため、やむなく空気開放下において実験を行なった。カソードは第1図の(a)のように白金線をパイレックスガラス管に封入したもので、その断面積は 0.78mm^2 である。アノードには白金板を第1図の(a)のように配置し、カソード上への電析の状態が電解槽の下面から顕微鏡によって観察できるようになっている。分極の測定には定常法を用いた。電解セルの構造は第2図に示してある。DMF溶媒中の基準電極はいまだ知られていないので、種々の予備実験を行なった結果、次のような電池の構成で安定な電位を得ることができた。

$\text{SCE}(\text{aq}) \cdot \text{KCl}(\text{Sat.}) \cdot \text{KCl}(1\text{M})\text{agar} \cdot \text{NaCl}(1\text{M})\text{agar} \cdot \text{NaClO}_4(1\text{M})\text{agar} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4\text{ agar in DMF}$

この半電池は製作後約40日経過すると、電位の変動がなくなり、その後安定な電位を示し続けることが確認された(第3図)。この分極測定の際にはカソードとして $10 \text{mm} \times 10 \text{mm}$ の被測定金属板を用い、対極は白金板を用いた。分極電位の測定にはポテンシオメーターを使用した。

第3図 SCE(non-aqueous) と SCE(aq.) とを組み合わせたときの電位の経時変化

3. 結果および考察

3-1 溶液の比電導度および当量電導度

第2表に用いた電解液の比電導度および、濃度既知のものについては当量電導度が計算してある。ほぼ同じ濃度の水溶液の場合と比較すると 1/10 以下である。DMF の粘度は 0.802 C P でこれは水のそれとほとんど変わらないので、塩の DMF 中での電導度の低下は粘度のためではなく^{注2)}、解離そのものが少ないためであることがわかる。

3-2 電析物の顕微鏡的観察

種々の電流密度で金属塩の溶液を電解し、そのカソード析出物の外観を第3表にまとめて示してある。顕微鏡観察のため、すべての場合析出物は明るい視野の中に黒色不透明体として観察された。析出物の外観は大きく分けて次の3つの場合がある。

注2) Walden の法則によれば、同じ塩を種々の溶媒に溶かしたとき、その溶媒の粘度と無限希釈における当量電導度との間には次の関係がある。 $\eta_1^0 \cdot \lambda_1^0 = \eta_2^0 \cdot \lambda_2^0$ この場合 $\eta_1^0 \approx \eta_2^0$ であるから $\lambda_1^0 \approx \lambda_2^0$ となるはずである。

- (1) 常に樹枝状に発達するもの(結晶性)
コバルト, ニッケル, 亜鉛, 鉛, 銀
- (2) コロイド状に析出するもの
白金
- (3) 電流密度によって析出形態がいろいろ変化するもの
銅, カドミウム, ビスマス, パラジウム

(1)に属するものは実験された全電流密度の範囲にわたって樹枝状に析出するもので、樹枝状に発達する枝は電流密度の増大とともに細い針状となる(写真1の a, b), とくにニッケル, コバルトの樹枝状析出の電流密度を、水溶液系よりの樹枝状析出の場合と比べてみると^{7,8)}著しく低い。たとえばニッケルは NiCl_2 の濃厚な沸騰溶液から 5 A/cm^2 の電流密度で樹枝状析出となる

第3表 電析物の外観

溶 液	濃 度 $\text{mol/l} \times 10$	電流密度 mA/cm^2	浴電圧 V	電析形状, 色
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ DMF}$	Sat.	0.64	7.0	こけ状, 黒
		2.6	9.0	樹枝状, 黒
		25.0	21.5	こぶ状, 黒
$\text{NiCl}_2 \cdot n \text{ DMF}$		6.4	4.0	樹枝状, 黒
		10.0	6.0	樹枝状, 黒
		25.0	19.0	樹枝状, 黒
$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ DMF}$	0.68	6.4	5.1	樹枝状, 黒
		13.0	7.4	樹枝状, 黒
		64.0	5.0	樹枝状, 黒
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.31	6.4	3.7	樹枝状, 黒
		13.0	3.0	樹枝状, 黒
		38.0	9.0	樹枝状, 黒
CuSO_4	Sat.	1.3	200	樹枝状, 黒
		6.4	260	樹枝状, 黒
		13.0	200	樹枝状, 黒
AgNO_3	0.60	6.4	1.1	樹枝状, 黒
		13.0	1.5	樹枝状, 黒
		38.0	3.1	樹枝状, 黒
PdCl_2	Sat.	1.3	34	樹枝状, 黒
		6.4	34	樹枝状, 黒
		13.0	40	樹枝状, 黒
ZnCl_2	Sat.	13.0	2.3	樹枝状, 黒
		38.0	3.0	樹枝状, 黒
BiCl_3	0.32	0.64	5.0	こけ状, 黒
		6.4	7.0	こけ状, 黒
H_2PtCl_6	Sat.	13.0	300	コロイド状

(a) 電流密度 13mA/cm² ×140
電解時間 150 s

(b) 電流密度 6.4mA/cm² ×140
電解時間 30 s

写真1 鉛の樹枝状析出（電流密度の増大とともに針状となる）
（電解液 Pb(NO₃)₂ 1g/100ml DMF）

が、DMF-NiCl₂ 溶液の場合には 0.013～0.025 A/cm² の電流密度ですでに樹枝状析出となる注³⁾（写真2）。ニッケル電析の場合にはとくに電流密度が 25 mA/cm² 以上では浴電圧は 20V にも達し、かつ電圧が微細な振動を

注3) DMSO-NiCl₂ の場合 0.02～0.04 A/cm² の電流密度で樹枝状析出になった⁹⁾。

示す。このときカソード表面からはガスの発生が認められたので、この振動はガス発生による表面層のかくらんによるものであることがわかる。

これに反してコバルトの場合は、電流密度が 25 mA/cm² になっても浴電圧は数ボルトで振動もみられないので、ガスの発生は起こっていないことがわかる。

第4表 電析物のX線解析結果のデータ

物質	実験値	ASTMカード		
	d Å	d Å	I/I ₀	hKl
Ni	2.032	2.034	100	111
	1.759	1.762	42	200
	1.241	1.246	21	220
Pd	2.259	2.246	100	111
	1.953	1.945	42	200
	1.384	1.378	25	220
Pb	2.822	2.856	100	111
	2.462	2.462	50	200
	1.743	1.750	31	220
	1.486	1.493	32	311
	1.425	1.429	9	222
	1.230	1.238	2	400
	1.134	1.136	10	331
Ag	2.365	2.359	100	111
	2.045	2.044	40	200
	1.445	1.445	25	220
	1.233	1.231	26	311
	1.179	1.179	12	222
Bi	3.290	3.28	100	102
	2.368	2.39	40	014
	2.270	2.273	41	110
	2.032	2.030	8	105
	1.969	1.970	10	113

物質	実験値	ASTMカード		
	d Å	d Å	I/I ₀	hKl
Bi	1.866	1.868	23	022
	1.639	1.639	9	204
	1.556	1.556	6	017
	1.491	1.491	13	116
	1.443	1.443	16	212
Cu	2.475	2.465	100	111*
	2.085	2.088	100	111
	1.804	1.808	46	200
	1.277	1.278	20	220
Zn	2.475	2.473	53	002
	2.315	2.308	40	100
	2.099	2.091	100	101
	1.687	1.687	28	102
	1.342	1.342	25	103
	1.334	1.332	21	110
Cd	2.805	2.809	65	002
	2.578	2.580	32	100
	2.344	2.345	100	101
	1.903	1.901	32	102
	1.514	1.516	26	103
	1.488	1.490	19	110
	1.316	1.316	17	112
	1.255	1.258	13	201

(a) ニッケル：電流密度 25mA/cm² ×190
電解時間 10min

(b) コバルト：電流密度 13mA/cm² ×190
電解時間 8min

写真2 ニッケル、コバルトの樹枝状析出

亜鉛、鉛、銀の場合には浴電圧は低く、良く発達したデンドライトになったが、鉛は幹と枝との角度が直角をなす3D(100)型であり、銀は45°で3D(110)型である¹⁰。これはX線解析により確認された(第4表)。亜鉛の析出は明確な角度を示さない。

次にコロイド状析出物が得られた白金であるが、この場合浴電圧は数100Vにも達し、ガス発生を伴う。析出物は黒色でその中に糸状のものも含まれていたが、X線解析の結果は無定形で白金の確認は得られなかった。おそらく白金黒のような微細結晶に溶媒であるDMFが吸着されていたのであろう。

(3)に属するものは電解条件によって平滑についたり、樹枝状に発達するもので、ビスマスは6.4 mA/cm²以下の電流密度では形のきれいな樹枝状析出物は得られず、析出物は電極表面にこけ状に付着した。ガスの発生はない。

しかし6.4 mA/cm²以上の電流密度では樹枝状に発達したが電流を切断するとまもなくこけ状に変化した。

パラジウムと銅は浴電圧がかなり高く、高電流密度(13mA/cm²)では粉末状析出となる。銅電析物のX線解析の結果、Cu₂Oの存在も認められたが、これはDMF中に微量に存在していた水分または溶存酸素によるものか、またはX線解析の試料作成中にできたものかは明らかでない。

カドミウムも25 mA/cm²の高電流密度範囲ではスポンジ状の析出となり、同時にガス発生を伴う。しかし低

第4図 金属の陰分極曲線

電流密度(2.6 mA/cm²)においては、樹枝状析出でガスの発生は認められない。さらに低い電流密度(0.64 mA/cm²)ではこけ状析出となる。

3-3 分極の測定

分極の測定結果は第4図に示されている。この実験においては電解液の組成は0.1 molの金属塩と、電導度を増すために支持電解質として0.1 molのNaClO₄を加えたものである。

一般に過電圧が大きい金属は均一電着性が良く、逆に小さいものは均一電着性が悪いとされているが、分極の測定結果から同じ電流密度における過電圧の大きさを比較すると、亜鉛と銅は過電圧が大きく、カドミウムと銀とは過電圧が小さい。過電圧の値が0に近い直線部分のかたむきから系の交換電流密度を次式により求めてみる

第5表 DMFと水溶液中での交換電流密度の比較

金属	i_0 A/cm ²	測定液(DMF)	i_0 A/cm ²	測定液(H ₂ O)
Zn	3.2×10^{-6}	0.1M ZnCl ₂ +0.1M NaClO ₄	7×10^{-4}	10^{-3} M Zn(NO ₃) ₂ +1M KNO ₃
Cu	1.0×10^{-5}	0.1M CuSO ₄ +0.1M NaClO ₄	2×10^{-5}	1M CuSO ₄
Cd	9.0×10^{-5}	0.1M CdCl ₂ ・2DMF+0.1M NaClO ₄	1.2×10^{-1}	10^{-3} M Cd(NO ₃) ₂ +1M KNO ₃
Pd	1.2×10^{-6}	0.1M PdCl ₂ +0.1M NaClO ₄	$>2 \times 10^{-1}$	10^{-3} M Pd(NO ₃) ₂ +1M KNO ₃
Ag	1.1×10^{-5}	0.1M AgNO ₃ +0.1M NaClO ₄	1.1×10^{-2}	10g/100g AgNO ₃

と、第5表のようになる。

$$i_0 = \frac{RT}{zF} \cdot \left(-\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)^{-1} \eta \rightarrow 0$$

この値を水溶液系での各金属についての既知の値と比較してみると¹¹⁾、銅を除いては水溶液系の場合よりかなり小さいので、したがって過電圧は大きいわけである。樹枝状析出は過電圧の小さい金属が拡散律速になったときに生じるといわれているので^{12), 13)}、この非水 DMF 溶液の場合は過電圧が高いということは樹枝状析出が起こりにくいことを意味している。しかし一方溶液中の金属イオン濃度は低い (0.1 mol くらい) ので、拡散律速になる電流密度は低いところにある。さらに電導度の測定結果から DMF 中に解離している金属イオン濃度は非常に小さいので、拡散してくる化学種はほとんど中性分子(たとえば NiCl_2)であって、これが電極近傍において解離し電極反応を起こすと考えられる。水溶液系では限界電流密度に近い条件で電解する場合、同時に水素ガスの発生が伴うが、この DMF にはカソードで反応する活性水素がないので水素ガスの発生は起こらない。水素ガスの発生は金属の析出を粉末状またはスポンジ状にするので、この水素の発生がないことは樹枝状析出を起こりやすくする。いいかえると高電流密度で樹枝状析出が起こる条件であっても、もし水素ガスの発生を伴うと発生ガスのかくらん作用のために金属の結晶成長が阻害され、溶液側の層状の拡散層の構造も変化する。事実水溶液系からのニッケル、コバルト、鉄などの樹枝状析出の場合でも、著しい高電流密度であるにもかかわらず、水素ガス発生は全くないことが知られている^{7), 8)}。

4. 総 括

銀、ビスマス、カドミウム、コバルト、銅、ニッケル、鉛、パラジウム、白金、亜鉛の10種類の金属塩を非水 DMF 溶媒に溶解し、金属のカソード析出形態を顕微鏡的観察により研究した。これをまとめると

(1) これらの金属のうち銀、コバルト、ニッケル、鉛、亜鉛は常に結晶性の樹枝析出形態を示す。とくにコバルトとニッケルは水溶液系に比べて低い電流密度において樹枝状析出となる。

(2) 白金はコロイド状析出となり、X線的には無定形である。

(3) ビスマス、カドミウム、銅、パラジウムは電流密度によって樹枝状になったり、粉末状またはスポンジ状になる。

(4) 金属析出の交換電流密度は銅を除いては水溶液の場合より小さく、過電圧は高い。

(5) 樹枝状析出を支配する因子には水素発生の有無が関係している。この DMF には水溶液系の場合のような水素ガスの発生がないので、金属の電析形態を調べるには適していると思われる。

謝辞

本研究に対し溶媒の DMF を提供された日東化学工業株式会社 (東京) に感謝します。(1970—12—15受理)

文 献

- 1) H. Röhler, Z. Elektrochem., **16**, 416 (1910)
- 2) L.F. Yntena and L.F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2693 (1930)
- 3) A. Brenner, J. Electrochem. Soc., **103**, 652 (1956), H. Conner and A. Brenner, *ibid.*, **103**, 657 (1956), G.B. Wood and A. Brenner, *ibid.*, **104**, 29 (1957)
- 4) 林 忠夫, 石田武男, 電気化学, **30**, 552 (1962)
- 5) 林 忠夫, 電気化学, **33**, 535, 604 (1965)
- 6) A.B. Thomas and C.A. Vincent, J. Electrochem. Soc., **79**, 1843 (1957)
- 7) 田島 栄, 尾形幹夫, 電気化学, **37**, 179 (1969)
- 8) 尾形幹夫, 田島 栄, *ibid.*, **37**, 724 (1969)
- 9) S. Morisaki, N. Baba and S. Tajima, Denki Kagaku, **38**, 746 (1970)
- 10) 菊池 実, 電気化学, **24**, 431 (1956)
- 11) N. Tanaka and R. Tamamushi, Electrochim. Acta, **9**, 963 (1964)
- 12) G. Wranglén, Electrochim. Acta, **2**, 130 (1955)
- 13) G. Wranglén, J. Electrochem. Soc., **97**, 353 (1950)