特集 / 表面処理の新しい展開

希土類金属の非水溶媒からの電析

佐藤 祐一*

Electroplating of Rare Earth Metals from Non-aqueous Solvent

Yuichi SATO*

Key Words : Non-aqueous Solvent, Electroplating, Rare Earth Metals, Magnetic Property

水溶液中では水素発生が先行するため電析が困難な希土類金属も、非水溶媒からは電析が可能である。これまで行われた数種類の希土類金属の電析についてその内容を解説する。

1. はじめに

非水溶媒からの金属の電析を行う目的は、水溶液からも電析可能な金属を非水溶媒中でも行い、水溶液中からの析出物や電極反応との違いを検討すること¹⁾、または水溶液中では水素発生反応が先行し、析出困難な金属などを非水溶媒から電析させることなどである。後者では、アモルファスシリコン²⁾、アルミニウム^{3), 4)}について多くの研究例がある。高エネルギー密度が期待されるリチウム二次電池における充電過程も非水溶媒からのリチウムの電析である。その実用化に向けて多くの研究がなされているが^{5), 6)}、リチウムデンドライト発生、あるいは金属リチウムと溶媒との反応を抑制できないため、今のところ実用化の見通しは立っていない。非水溶媒からの電析についての基本的な解説はすでにいくつかあるので^{7)~9)}それらと重複しないように、ここでは比較的研究例の少ない希土類元素についての状況を述べる。

希土類金属-鉄族遷移金属合金薄膜は磁石材料として注目されており、通常スパッタリング法などの乾式法で作製されるが、設備が高価で生産がバッチ式という欠点がある。他方、めっき法は設備が比較的簡単で、連続生産が可能であり、かつ複雑な形状の表面にも薄膜形成が可能である。ところが、希土類金属はその酸化還元電位が卑であるため、水溶液からの電析は、水素発生が先行するため一般に困難である。そこで、電気めっきを可能とするため、非プロトン性の分解電圧の大きい有機溶媒を用いて電気めっきを行うことがこれまで検討されてきた。以下にそれら希土類元素の研究例について紹介する。

2. 希土類元素の電析例

2. 1 イットリウム (Y), ネオジム (Nd), ランタン (La)¹⁰⁾

Moeller と Zimmerman が、1954年に無水エチレンジアミン溶液から Y, Nd, La の電析に成功している。溶媒への溶解度の観点から塩類の選択に苦心しており、 $Y(CH_3COO)_3$, $NdBr_3$, $La(NO_3)_3$ をそれぞれ使用して、110V の電圧を印加し電解した。析出物が金属であることは過マンガン酸塩溶液に対する還元性、水との接触による水素ガス発生などから確認している。本研究は化学的興味から行われたと思われるが、その後、研究例が少ないのは実験条件設定の困難さもさることながら、機能材料としてのニーズがこれまでなかったことによるものと思われる。

2. 2 ガドリニウム (Gd)-コバルト (Co)¹¹⁾

Gd は単独では析出せず、Co と合金化させることによってのみ電析可能であることから、Gd は Co に誘起共析されると考えられる。ちなみに、Gd-Co 非晶質合金薄膜は真空蒸着法、スパッタリング法などで作製され、垂直磁気異方性を持ち、光磁気メモリー材料として優れていることが知られている。電解はホルムアミドにそれぞれの元素の塩化物を溶解した電解液を用い、定電流電解で行った。得られた薄膜中の Gd 含有量が 1 wt% 以上なら、非晶質であり、これは光磁気メモリー材料として都合の良いことである。図 1 に透磁率と Gd 含有量の関係を示す。この薄膜は面に並行方向の透磁率は高い値を示したが、垂直方向については低い値を示してしまった。Gd 濃度を高めると薄膜性が劣化するので、光磁気メモリーとして実用化するためには、さらに検討が必要である。

* 神奈川大学 工学部 (〒221 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Fac. of Eng., Kanagawa Univ. (27-1, Rokkaku-bashi 3-chome, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221)

図1 薄膜中のガドリニウム (Gd) の濃度と磁気特性の関係

図2 ジスプロシウム (Dy) - 鉄 (Fe) 共析の電流効率に対するパルス電流の効果 (25°C)

○: 鉄, ●: ジスプロシウム, △: 全体, 浴中のジスプロシウム濃度: 40mol%, 金属イオンの全濃度: 100 mol/m³, 電気量: 10C, 基板材料: ネサガラス, オンタイム: 0.1s, オフタイム: 0.9s

2.3 ジスプロシウム (Dy) - 鉄 (Fe)¹²⁾

溶媒としてジメチルホルムアミド (DMF), 電解質として DyCl₃, FeCl₂ を用い, 含水塩をそれぞれ DMF に溶解し, 総濃度 100mol/L とした。これらをモレキュラーシーブで脱水処理後, 所定比で混合して電解を行った。Dy の溶解度が低いため, 定電流電解では濃度分極を起こしやすく, 電流効率も 55A/m² 以上では 10 数% であったが, パルス電解を行うことにより, より高電流電解が可能となり, 全電流効率も 60% を越えた (図 2)。これは, パルス電解のオフタイム時に濃度分極が緩和され, 沖合い濃度により近い層からの電解が可能となるためである。すなわち, より濃度勾配の大きい条件での電析が可能になるため, このことはオフタイムを長く設定するとより, その効果が顕著になったことから支持される。析出物は直流法の場合, 結晶構造を示すが, パルス法では非晶質, もしくは無定形であると思われる。

皮膜中の Dy の濃度は直流法では限界があるが, パルス法で電解を行うと, より Dy 濃度割合の高い, かつ光沢を有する良好な皮膜を得ることができた。また, 深さ方向の元素の分布をグロー放電発光分析法により調べたところ, パルス法を用いた電析膜の方が直流法による電析膜よりも深さ方向に対して均一な組成を持つことがわかった。さらに, 酸素や水素は表面層にしか存在せず, したがって酸化物, もしくは水酸化物として存在し, 内部は金属状態と推定される。

2.4 イットリウム (Y), ユーロピウム (Eu)^{13), 14)}

Y は DMF に YCl₃ · 6H₂O を溶解したのち, モレキュラーシーブで乾燥した電解液から, 電析可能である。電流効率は定電流密度に依存し, 0.1mol/dm³ YCl₃/DMF で通電電気量 2C/cm² のとき, 0.1mA/cm² で最も高く, 51.7% を示し, それより電流密度が増加すると, かえって低下した。これは副反応として, DMF の分解が起こっているためと考えられている。析出物の X 線回折の結果, 金属イットリウムの存在を示すピークが観測されたが, 水分量の多い場合にはそのピーク強度が低下した。析出層はイットリウム金属の他, 水酸化物, 酸化物からなりたっているものと考えられる¹³⁾。

次に, これまで試みられていない新しい試みとして, この系もしくはこれに Y₂O₃ を含む系に, 意識的に少量の水を添加して希土類酸化物薄膜を得る試みがなされた¹⁴⁾。これは Y₂O₃ の薄膜が蛍光材料の母体として知られており, 工業的に広く使用されているため, これをめっき法で作製しようとしたものである。0.2mol/dm³ YCl₃, またはこれに 0.01mol/dm³ EuCl₃ を含む DMF 溶液を電解した場合, Y₂O₃, および Y₂O₃ と Eu₂O₃ がそれぞれ検出された。直流電解の場合にはめっき表面に凹凸が見られたが, パルス電解により平滑な表面が得られた。Y と Eu 塩を含む混合浴から得られた析出物に電子線を照射し, カソードルミネッセンスを観

図3 パルス電解で得られた Y₂O₃:Eu(III) 薄膜のフォトルミネッセンススペクトル

オンタイム: 0.1s, オフタイム: 0.9s, パルス電流密度: 50A/m², 電気量: 5 × 10⁴C/m², 浴組成: 0.2/mol dm³ YCl₃ + 0.02mol/dm³ EuCl₃/DMF, 基板: ネサガラス

測した結果、赤橙色の発光が観察された。また、同様の試料について He-Cd レーザー（波長 325nm, 強度 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ ）を室温、大気中で照射し、フォトルミネッセンス分光測定を行った。図 3 はガラス基板上の導電性 SnO_2 電極に析出させた場合のフォトルミネッセンススペクトルで、580-700nm に Eu^{3+} の発光にもとづくと考えられる 5 つのピークが見られ、低周波数側のピークからそれぞれ、 Eu^{3+} の ${}^6\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_0 \sim {}^6\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_4$ の遷移にもとづく発光である。以上のことから、少量の水を含む (500-800ppm) 有機電解液を用いた電析法が蛍光体の作製に適用できる可能性が示唆された。

2.5 サマリウム (Sm), サマリウム (Sm)-コバルト (Co)

加来ら¹⁶⁾は強力な磁性薄膜を得る目的で Sm-Co の電析を試みた。溶媒には減圧蒸留したプロピレンカーボネート (PC) を用い、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解し、電解液とした。また、これにさらに Mn, Ni, Fe, Cu の同じく硝酸塩水和物を添加して 3 元系電解液とした。Sm-Co の 2 元系電解液から得られた電析物は液温が低く低電流密度の場合、半透明の灰紫色皮膜であったが、高温で高電流密度の場合には黒色膜が得られた。その電析は規則型析出と考えられる。電析物の磁気特性はそのままでは悪かったが、アルゴン中 600℃ で熱処理を行うことにより残留磁化と保磁力が増大した。また、Mn, Ni, Fe, および Cu を共析させた 3 元系電析物では、Sm-Co の 2 元系電析物に比べ、保磁力が増大した。しかし、これら電析物の磁気特性は焼

結法による Sm-Co 系磁石には及ばなかった。Sm-Co-Mn 系電析物中の各元素について、X 線光電子分光法 (XPS) による状態分析を行ったところ、いずれも酸化物のスペクトルしか得られなかった。しかし、酸化物が大部分を占めるにしても、磁気特性からみると電析物の一部は金属状態で析出していると考えられる。

われわれもこの Sm-Co 合金薄膜の電析を試み、状態分析と磁気特性の測定を行った^{16), 17)}。溶媒としてホルムアミドをモレキュラーシーブス 3A にて乾燥後使用した。金属塩として SmCl_3 , CoCl_2 を単独、もしくは共存させ、さらに錯形成剤として、エチレンジアミンを加えた。作用電極として、主に ITO ガラス、他に Au を、対極には Pt 板、参照電極として銀/塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を使用した。得られた薄膜について電子顕微鏡 (SEM) 観察、誘導結合高周波プラズマ法 (ICP), X 線マイクロアナライザー (XMA) による分析を行うとともに、XPS, X 線回折法 (XRD), 振動試料型磁力計 (VSM) による物性解析を行った。まず、Sm-Co 合

図 4 塩化サマリウム (SmCl_3), 塩化コバルト (CoCl_2) などのサイクリックボルタモグラム
a) $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co})=100\text{mol}\%$, b) $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co})=43\text{mol}\%$, c) $\text{Co}/(\text{Sm}+\text{Co})=100\text{mol}\%$, いずれも $0.3\text{mol}/\text{dm}^3$ エチレンジアミンを含む。 $v=100\text{mV}/\text{s}$

図 5 サマリウム (Sm)-コバルト (Co) 共析膜の SEM 像 (a) と波長分散型 X 線マイクロアナライザーによる X 線像 (b) Sm, (c) Co, 浴組成: $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co})=37.5\text{mol}\%$, $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で 12h 電解

図6 薄膜中と浴中のサマリウム (Sm) とコバルト (Co) 濃度の関係

a) サマリウム, b) コバルト, 10mA/cm²で18C電析

金薄膜が得られるか否か, また Sm^{3+} , Co^{2+} の電気化学的挙動を知るためにサイクリックボルタモグラムを測定した。図4はその一例である。各イオン単独の場合の電極反応の可逆性は低いが, 両イオン共存の場合は一対の酸化還元波が得られ, 両イオンが同時に還元されるように見受けられる (b)。両イオン共存の場合, 電位走査速度を増大させると酸化, 還元両ピーク電流は増加し, 各々走査速度の平方根に比例したことから, 拡散支配といえる。定電流電解によって得られる薄膜の状態は電流密度と溶液中の Sm^{3+} 濃度に依存する。電流密度が 8 mA/cm² 以下で, 薄膜中の Sm 含有量が 50mol% 以上のときには薄膜表面は滑らかで灰色の金属光沢を示す。電流密度が 10mA/cm² の場合には亀裂が生じていた。図5は薄膜の表面の SEM 像と対応する XMA 分析による X 線像である。表面に若干粒子状の突起があり (a), それに対応した個所で Sm 濃度が高くなっているが (b), Co はほぼ均一の析出している (c)。電流効率はそのほうが高くなく, 例えば Sm^{3+} 濃度 35mol% 浴から電流密度 6 mA/cm² で電解した場合, 37.5% であった。図6は浴組成と薄膜中の Sm, Co 濃度の関係を示したものである。溶液中の Sm^{3+} 濃度が上昇するにつれて, 薄膜中の Sm の占める割合が増大するが, その関係は直線的ではなく, 溶液濃度から予想される値より大きい。Co が析出すると Sm の析出を加速するようである。析出物中の Sm, Co 濃度と電流密度の関係を求めたところ, 電流密度が高くなるにつれ, 析出物中の Sm 含有量が増加した。これは電流値を高くすると, 電極電位が負に移行し, その結果 Sm の析出が加速されるためであろう。薄膜中の Sm と Co は, それぞれ金属状態にあるのか, そ

図7 金上に析出したサマリウム (Sm) 薄膜の Sm 3d_{5/2} XPS スペクトル

図8 金上に析出したコバルト (Co) 薄膜の Co 2p_{3/2} XPS スペクトル

れとも酸化された状態にあるのかは興味あるところである。そこで, これら元素の原子価状態を見るため, XPS による検討を行った。図7は 0.3mol/dm³ の en を含む SmCl_3 のみの溶液から Au 電極上に電析させた薄膜の Sm の 3d_{5/2} に対応する XPS スペクトルである。結合エネルギー 1083.4eV の点線および 1081.0eV の実線は各々酸化物 Sm_2O_3 , および Sm 金属に対応している。薄膜の表面近傍には酸化物が存在し, エッチング時間が長くなるにつれて, ピーク値が金属状態の結合エネルギーに近づいていくことから, 薄膜内部では Sm が金属状態で

表1 サマリウム (Sm)－コバルト (Co) 共析膜の磁化特性

試料 No.	膜 組 成 Sm/(Sm+Co), mol%	H_c^{*1} (Oe)	I_s^{*2} (emu/cc)	I_r^{*3} (emu/cc)
1	17	2.82 (562)* ⁴	180 (79)	0.354 (34.6)
2	16	28.7 (91.4)	220 (210)	71.7 (72.1)
3	5	28.6 (81.1)	470 (620)	50.0 (87.7)
4	0.4	45.0	2960	227
5	0.5	23.0	610	39.1

* 1 : 保持力, * 2 : 飽和磁化, * 3 : 残留磁化,
* 4 : カッコ内の値はすべて, 600℃, 3 h アルゴン雰囲気中で加熱後の値

図9 サマリウム (Sm)－コバルト (Co) 共析膜の磁化曲線
a) コバルト 99.69wt%, b) コバルト 99.84wt%,
2 mA/cm² で 2 h 電解

存在していると考えられる。CoCl₂のみを含む溶液から得られた Co 薄膜の場合 (図8), 主析出物は CoO であるが, エッチングが進行するにつれて, 金属状態に対応する Co 2p_{3/2} の肩が現れることから, 薄膜内部では金属状態も存在すると考えられる。Sm 35mol% の浴から 10mA/cm² で Sm-Co を共析させた場合, 膜中の Sm 濃度は 21% である。このときの XPS スペクトルを測定すると, Sm 3d_{5/2}, Co 2p_{3/2} に対応するピークの結合エネルギーは表面から内部まで一定であり, Sm や Co 単独膜の場合と異なっていた。それらの結合エネルギーは酸化物の値でも金属状態に対応する値でもなく, 合金特有の値を示しているのではないかと思われる。VSM を用いて得られた各種薄膜の磁化特性を測定した。図9 は磁化曲線の測定例で, 曲線 a は Co 濃度 80 mol%, b は 90mol% 濃度の浴から 2 mA/cm² で 2.5h 電析した薄膜についてのものである。Co 濃度の高い浴からの方がより高い飽和磁化を示した。また, 浴組成を変えず, 電流密度を変えると低電流密度から得られた薄膜の方が磁化特性が向上した。これは低電流の方が Sm 濃度が低く Co 濃度の高い薄膜が得られるためである。表1 にはこれらデータのいくつか示した。カッコ内の値は薄膜をアルゴン雰囲気中で 600℃ で加熱した場合である。加熱することによって, 保磁力などが向上する。これは加熱することによって, 結晶化が進み磁化の方向が特定の結晶軸の方向を向くためと考えられる。これら磁化特性のデータは薄膜が強磁性を示す Sm₂Co₁₇ や SmCo₅ を含有していることを示唆している。そこで,

これらが検出できないかと考え, XRD 測定を行った。電析したままの薄膜は非晶質でまったく回折ピークを示さないが, 加熱するといくつかの回折ピークを示した。ただし, 回折ピークは Co 酸化物が主体で, Sm₂Co₁₇ のような強磁性物質や Sm 化合物に対応する回折ピークは認められなかった。これは Co-rich な物質の回折ピークの位置が酸化物回折ピークの位置と重なっていること, またそれら注目する物質濃度が低いため, 酸化物ピークに隠されてしまった結果であると思われる。一般に Sm₂Co₁₇ の保持力は 4 ~ 30kOe であるが, 電解薄膜についての値は 0.02 ~ 0.1kOe とかなり低い。これは電析によって得られた薄膜が一定組成を持った高純度の Sm-Co 物質ではなく, 他種類の Sm や Co の酸化物を含んでいるため, 磁化特性が妨害を受けているためであろう。

2. 6 ネオジム (Nd)－鉄¹⁰⁾

Nd-Fe 系共析物の磁気特性は当研究室で得ている Sm-Co 系合金薄膜のものより優れていたが, 期待される値よりはるかに低かった。XPS により状態分析を行ったところ, Nd は酸化物であったが, Fe は薄膜内部では金属状態であった。

3. さいごに

以上述べたように, 希土類元素の非水溶媒からの電析は可能である。得られた薄膜中では, Sm のように金属状態で存在している場合もある。その磁化特性は乾式法で作製された場合の値より低い値を示したが, これは電解液や出発物質中に含まれる水分の影響で薄膜中に生成する酸化物や水酸化物のためであり, 電解時や薄膜の取り扱い時の雰囲気厳密にコントロールし, 析出物中における酸化物などの生成を防ぐなら, 電解法により磁化特性の優れた薄膜を製作することが可能であると考えている。また, 本稿では詳しく触れなかったが, 有機溶媒の欠点は塩類の溶解度が低いことであり, 溶解度の高い塩類－溶媒の組み合わせを見出すことが実用化のひとつの鍵であろう。

(1995-6-29 受理)

文 献

- 1) 馬場宣良, 竹内幸夫, 森崎重喜; 金属表面技術, **22**, 175 (1971)
 - 2) 山本 治; 第42回金属表面アカデミック研究会討論会講演概要, p. 8 (1985)
 - 3) 芳尾真幸; 非晶質めっきの作製法とその応用に関する専門部会, 第11回例会テキスト, p.19 (1988)
 - 4) 高橋節子, 田中菊子, 佐伯 功; 非晶質めっきの作製法とその応用に関する専門部会, 第11回例会テキスト, p.33 (1988)
 - 5) 山木準一; 表面技術, **45**, 587 (1994)
 - 6) 金村聖志; 電気化学, **63**, 17 (1995)
 - 7) 馬場宣良; 金属表面技術, **25**, 609 (1974)
 - 8) 武井たつ子; 実務表面技術, **33**, 126 (1986)
 - 9) 馬場宣良; 非晶質めっきの作製法とその応用に関する専門部会, 第11回例会テキスト, p.1 (1988)
 - 10) T. Moeller, P. Zimmerman; *Science*, **120**, 539 (1954)
 - 11) N. Usuzaka, H. Yamaguchi, T. Watanabe; *Mater. Sci. Eng.*, **99**, 105 (1988)
 - 12) 松田好晴, 藤井俊茂, 吉本信子, 森田昌行, 芳賀正記; 表面技術, **43**, 36 (1992)
 - 13) 松田好晴, 今橋健二, 吉本信子, 森田昌行, 芳賀正記; 表面技術, **42**, 258 (1991)
 - 14) 松田好晴, 今橋健二, 吉本信子, 森田昌行, 芳賀正; 表面技術, **44**, 672 (1993)
 - 15) 加来久幸, 原 賢治, 八百周作; 表面技術協会第72回学術講演大会要旨集, p.30 (1985)
 - 16) Y. Sato, H. Ishida, K. Kobayakawa, Y. Abe; *Chemistry Letters*, **1990**, 1471
 - 17) Y. Sato, T. Takazawa, M. Takahashi, H. Ishida, K. Kobayakawa; *Plating and Surface Finishing*, **90**, 72 (1993)
 - 18) 三宅俊昭, 森本和幸, 小早川紘一, 佐藤祐一; 表面技術協会第89回学術講演大会要旨集, p.157 (1994)
- ~~~~~