

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：24405

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20493

研究課題名(和文) アルミニウム電析において忌避されてきた「水」を有効利用する合金電析プロセスの提案

研究課題名(英文) Electrodeposition of Al alloys by effectively utilizing water

研究代表者

東野 昭太 (Higashino, Shota)

大阪公立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70908095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム(Al)合金を電析(電気めっき)により成膜する技術が求められている。Al合金の耐食性を高めるために添加される元素として、タングステン(W)やモリブデンなどの重金属が有望である。しかし、これらの金属の塩はAl電解液への溶解度が低いという問題があった。本研究では、Wの水和物塩がAl電解液に対して高い溶解度を示すという発見を足掛かりに、この現象のメカニズムを電気化学および分子分光法、さらにX線吸収分光法により解明することを試みた。本研究で得られた重要な知見として、Al電解液中のW水和水和物塩は、無水物塩とは異なる溶解構造をもち、このことが溶解度の増大に寄与している可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Al電解液に添加される金属塩として、これまでは水を含まない無水物のみが使われてきたが、無水物は一般的に溶解度が低いという問題があった。これに対して、本研究では、Al電解液中のW水和水和物塩は、無水物塩とは異なる特異な溶解構造をもち、かつ高い溶解度を示すことがわかった。この知見は、従来Al電解液において用いられてこなかった水和水和物塩の有用性を新たに示したという学術的意義をもつ。また、この知見によって、従来は電析することが困難であったAl合金膜が電析可能になったという実用上の意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Electrodeposition of aluminum (Al) alloy films has gained increasing interest. Heavy metals such as tungsten(W) and molybdenum are promising alloying elements to improve the corrosion resistance of Al alloys. However, the metal salts of these heavy metals have a low solubility in the Al electrolytes. On the other hand, we recently found that the hydrate salts of W show a high solubility in Al electrolytes. In this study, we attempted to clarify the mechanism of this phenomenon by electrochemical, molecular and X-ray absorption spectroscopic methods. An important finding obtained in this study is that the W hydrate salt in the Al electrolyte has a different dissolution structure than the anhydride salt, suggesting that this may contribute to the increase in solubility.

研究分野：電気化学、電気めっき

キーワード：アルミニウム合金 電析 X線吸収端微細構造 非水溶媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

タングステン(W)などの重金属を添加したアルミニウム(Al)合金は耐食性が特に高いことが知られており、これらの Al 合金を電析(電気めっき)により成膜する技術が求められている。最近、申請者は、W の水和物  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  が、これまで用いられてきた無水物よりも高い濃度まで Al 電析浴に溶解することを見出し、この現象を利用して、W 含有率が 10 at% 以上と高く、かつ優れた耐食性を示す Al-W 合金膜の電析に成功した。

Al 電析浴に水を添加すると、水の還元が優先的に起こり Al の還元析出が阻害されることが知られている。これに対して、W 水和物を添加した場合は、浴中の水分濃度が同等でも水の還元が抑制され、高い電流効率で Al-W 合金膜が得られる。このように、W 水和物が Al 電析浴に高濃度まで溶解し、かつ水の還元が抑制されるという現象のメカニズムは未解明である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、Al 電析浴における水和物の高濃度溶解および水分の還元抑制のメカニズムを明らかにし、Al 合金膜の新たな電析法を提案することである。その達成のため、以下の 2 つの研究項目に取り組んだ。

代表的な Al 電析浴である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(EMIC)- $AlCl_3$  イオン液体(IL)に溶解した W 水和物を対象とし、分子分光法と X 線吸収分光法を用いて溶解メカニズムを明らかにする。

水分比率の異なる水和物および、純粋な水の還元挙動を比較することにより、水和物の場合における副反応抑制のメカニズムを熱力学・速度論の両面から明らかにする。

### 3. 研究の方法

まず、対象とする水和物として、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  および  $(H_3O)_2W_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$  を選定した。これらは、水の比率と結合の種類が異なる点以外は同一の構造であるため、水の影響を定量的に評価・比較するのに適している。

水和物の高濃度溶解メカニズムを明らかにするため、電析浴中に溶解した水和物がとる構造を調べた。分析には、分子やイオンの結合に敏感な紫外可視分光、ラマン分光、赤外分光を相補的に用いた。さらに、W 原子周囲の構造を反映する X 線吸収分光法を用いた。また、電析浴中の水分の熱力学的安定性を評価するために、還元電位の電気化学測定を行った。

### 4. 研究成果

#### 4. 1. W 水和物の溶解度

3 種類の W 塩の EMIC- $AlCl_3$  (1:2) IL への 80 °C における溶解度を調べた。各塩の飽和濃度をその  $H_2O/W_6Cl_{12}$  モル比に対してプロットしたグラフを Fig. 1 に示す。 $W_6Cl_{12}$  は EMIC- $AlCl_3$  (1:2) IL に 0.3 mM までしか溶解しなかったのに対し、水和物である  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  および  $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$  はそれぞれ 76 mM および 122 mM まで溶解した。このように、 $H_2O/W_6Cl_{12}$  比の増大とともに溶解度が増大することが確認された。しかし、溶解度の増大率は、 $H_2O/W_6Cl_{12}$  比が 0 から 2 に変化する場合に比べ、2 から 9 に変化する場合の方が小さかった。W 塩の溶解度は、 $H_2O/W_6Cl_{12}$  比をさらに増大させても、無制限に増大するわけではないと考えられる。

さらに、無水  $W_6Cl_{12}$  で飽和した IL に、液体の  $H_2O$  を添加し、溶解度の変化を調べた。液体の  $H_2O$  を 3 mM ( $H_2O/W_6Cl_{12}$  比 10 に相当する量) 添加しても、 $W_6Cl_{12}$  の飽和濃度は変化しなかった (Fig. 1 紫色の点)。さらに  $H_2O$  を 1 M まで加えても、 $W_6Cl_{12}$  の溶解度は増大しなかった。これらの結果は、IL に添加した液体の  $H_2O$  は  $W_6Cl_{12}$  の溶解度を増大させず、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  および  $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$  に含まれる水和水が溶解度の増大に寄与していることを示している。

#### 4. 2. W 水和水の溶解構造

EMIC- $AlCl_3$ - $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  浴中の W イオン種を、EXAFS 測定により同定することを試みた。 $W_6Cl_{12}$  浴および  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  浴の W-L<sub>3</sub> EXAFS スペクトルを比較し、これらの浴中の W イオンに隣接する原子の位置情報を分析した。EMIC: $AlCl_3$  比を 1:2 とした EMIC- $AlCl_3$  IL に、 $W_6Cl_{12}$  または  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  を溶解させた浴から測定された波数空間 ( $k$ -space) および実空間 ( $r$ -space) の W-L<sub>3</sub> EXAFS スペクトルを Fig. 2(b, c) に示す。比較のため、 $W_6Cl_{12}$  を EMIC: $AlCl_3$  比を 1:0.5 とした IL に溶解させた浴のスペクトルも測定した (Fig. 2(a))。

$k$ -space スペクトルの概形はいずれも互いに類似しており、これら 3 つの浴中における W 周辺の配位環境は大きく変わらないことが示唆された (Fig. 2 左列)。  $r$ -space スペクトルでは、0.20 nm と 0.25 nm に明瞭なピークが見られた (Fig. 2 右列)。これらのピークは、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  の結晶構造を仮定して得られる

EXAFS スペクトルから、それぞれ W-Cl と W-W の散乱ペアに起因することがわかった。IL 中に存在する可能性のある W-O (0.18 nm) の散乱ペアは明確に観測できなかった。これは、溶解後に W-O 結合が残っていたとしても、その平均配位数は最大で  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  の溶解前の状態から計算される 0.33 であり、EXAFS への寄与が小さいためと考えられる。そのため以下の  $r$ -space カーブフィッティングでは、W-Cl と W-W の散乱ペアのみを考慮した。

EXAFS スペクトルのカーブフィッティングにより、W に対する Cl の平均配位数 (W-Cl 配位数:  $N_{Cl}$ ) を算出した。ここで、メタノール、アセトニ

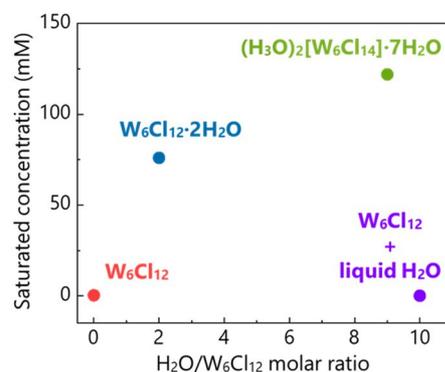


Figure 1. 80 °C の EMIC- $AlCl_3$  (モル比 1:2) イオン液体における  $W_6Cl_{12}$ 、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 、 $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$  の飽和濃度を、各塩の  $H_2O/W_6Cl_{12}$  比に対してプロットしたグラフ。 $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$  の  $H_2O/W_6Cl_{12}$  は 9 とした。また、イオン液体に 20 mM の  $H_2O$  を加えた後の  $W_6Cl_{12}$  の飽和濃度を " $W_6Cl_{12}$ +liquid  $H_2O$ " と表記した。

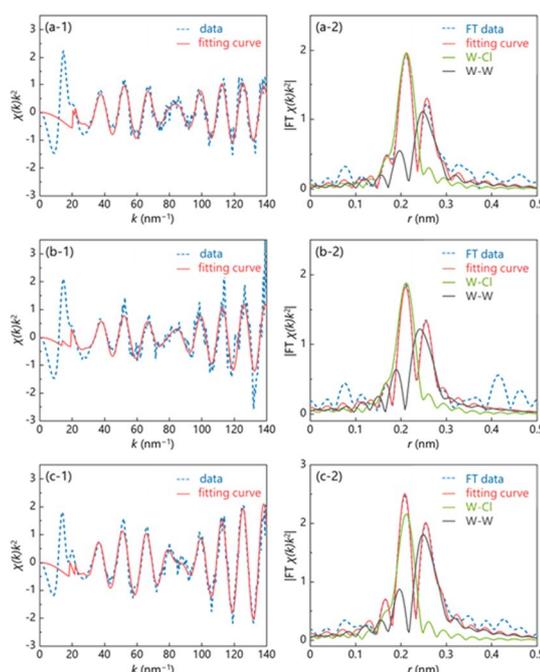


Figure 2.  $W_6Cl_{12}$  と  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  を溶解させた EMIC- $AlCl_3$  イオン液体の  $k$ -space および  $r$ -space の W-L<sub>3</sub> EXAFS スペクトルとフィッティングカーブ。(a-1, 2) 0.3 mM の  $W_6Cl_{12}$  を含む EMIC- $AlCl_3$  (1:0.5) IL。(b-1, 2) 0.3 mM の  $W_6Cl_{12}$  を含む EMIC- $AlCl_3$  (1:2) IL。(c-1, 2) 50 mM の  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  を含む EMIC- $AlCl_3$  (1:2) IL。

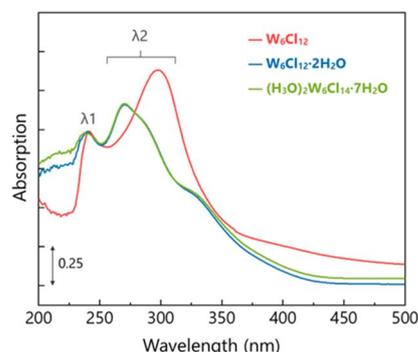


Figure 3.  $W_6Cl_{12}$ 、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 、 $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$  (< 2 mM) が溶解した EMIC- $AlCl_3$  (1:2) イオン液体の UV-Vis 吸収スペクトル。

トリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフランなど多くの有機溶媒中で六塩化タングステン種の  $W_6$  クラスターが保持されるという報告に基づき<sup>[1-3]</sup>、EMIC- $AlCl_3$  IL 中でも  $W_6$  クラスターが維持されていると考え、すべてのスペクトルで W-W 配位数を 4 と仮定した。 $r$ -space カーブフィッティングの結果(Fig. 2 右列)、 $W_6Cl_{12}$  が溶解した 1:2 および 1:0.5 IL では、1 つの W 原子に配位する Cl 原子の数  $N_{Cl}$  はそれぞれ 5.07 および 5.02 であったが、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  が溶解した 1:2 IL では 4.55 と減少した。

固体結晶の  $W_6Cl_{12}$  は、8 つの面配位 Cl と 4 つの頂点配位 Cl をもつ。Cl<sup>-</sup> イオンが豊富に存在するルイス塩基性溶融塩 NaCl- $AlCl_3$  に  $W_6Cl_{12}$  を加えると、 $W_6$  クラスターの頂点原子に Cl<sup>-</sup> イオンが配位して  $[W_6Cl_{14}]^{2-}$  を形成して溶解する<sup>[4]</sup>。EMIC: $AlCl_3$  = 1:0.5 のルイス塩基性 IL に  $W_6Cl_{12}$  を溶解させた場合の W-Cl 配位数 5.02 は、 $[W_6Cl_{14}]^{2-}$  の構造の値と一致する。そのため、この 1:0.5 IL 中においても、 $W_6Cl_{12}$  は  $[W_6Cl_{14}]^{2-}$  として溶解していると考えられる。また、 $W_6Cl_{12}$  を 1:2 のルイス酸性 IL に溶解させた場合でも、W-Cl 配位数は 5.07 と計算された。このことは、1:2 IL 中でも 1:0.5 IL 中と同様に、W イオン種は  $[W_6Cl_{14}]^{2-}$  として存在する可能性があることを意味する。しかし、1:2 IL 中では、Cl<sup>-</sup> イオンのほとんどは、 $AlCl_3$  に配位し、 $Al_2Cl_7^-$  として存在するため、 $W_6$  クラスターの頂点に配位する Cl は、Al イオンと共有されているものと考えられる。

一方、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  を 1:2 IL に溶解させた場合は、W-Cl 配位数  $N_{Cl}$  が 4.55 と低く、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  の結晶構造から計算される W に対する Cl の平均配位数(4.67)に近いことがわかった。このことは、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  が IL に溶解しても、 $W_6$  クラスターの頂点配位 O 原子が解離しないことを示唆している。さらに、UV-Vis スペクトルの吸収ピークのシフト(Fig. 3)からも、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  を IL に溶解させた場合に、 $W_6$  クラスターの頂点配位 O 原子が解離していないことを示唆する結果が得られた。このように、IL 中の  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  は、頂点配位 O 原子を維持したまま溶解することが示唆された。これは無水塩とは異なる溶解構造であり、この構造が、水和物塩の高い溶解度に寄与している可能性が考えられる。

#### 4.3. W 水和物に含まれる水分の還元

Fig. 4 は、EMIC- $AlCl_3$  IL に 100 mM の  $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$  を溶解させた浴において建浴直後と昇温保持後に測定したサイクリックボルタモグラム(CV)である。建浴直後と昇温保持後で CV の概形に大きな違いは無く、両者ともに Al-W 合金の析出および溶解に起因する酸化還元波が見られた(Fig. 4(a))。この CV を拡大すると、建浴直後では +1.0~0 V の範囲に  $-0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  程度の微弱な還元電流が見られた(Fig. 4(b))。一方、浴を昇温保持した後は、この還元電流は見られなくなった。この還元電流は W 塩を含まない IL の CV には見られないため、添加した  $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$  に起因する。また、EMIC- $AlCl_3$  IL 中に水分が含まれる場合、水分に起因するプロトン種の還元が +1.0~0 V の範囲で起こることが知られている<sup>[5]</sup>。したがって、Fig. 4(b)に見られる還元電流は、水和水に由来するプロトン種の還元によるものであると考えられる。

水和物を前駆体に用いた場合、建浴直後は水和物由来のプロトン種が浴中に存在するため、電析の電流効率が低下するが、浴を昇温保持す

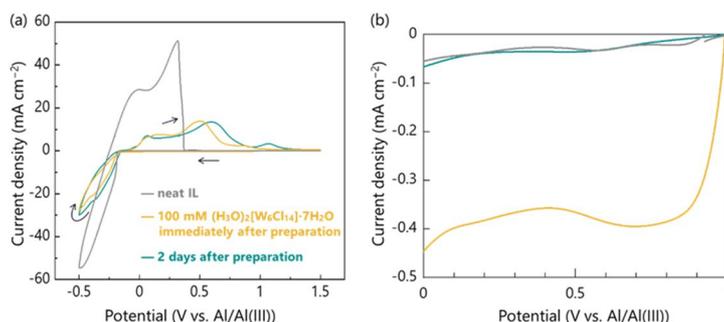


Figure 4. (a) 建浴直後および 80 °C で 2 日間保持した後に測定した 100 mM  $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$  浴の CV. (b) 0~+1.0 V 付近の拡大図.

ると、プロトン種が消滅するため、高い電流効率を得られることが明らかとなった。

#### 4.4. その他の成果

EMIC-AlCl<sub>3</sub> イオン液体に対する W 塩の溶解度を調査する過程において、W の電析に関する知見も得られた。80~120 °C の EMIC-AlCl<sub>3</sub> イオン液体に、無水塩である WCl<sub>4</sub> または WCl<sub>5</sub> を添加したところ、WCl<sub>5</sub> の場合に特に高い溶解度を得られた。この浴において 0 V 付近での定電位電析を試みた結果、W を多く含む、厚さ約 1 μm の膜を得られた。この膜の W 含有量は 50 at.% 以上であった。X 線吸収端近傍構造スペクトルから、膜中の W は酸化状態で存在することが示された。

#### 参考文献

- [1] Kolesov, B. A. *et al.* Proton motion inside [(DMF)<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>[W<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>]: structural, Raman and luminescence studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 25344–25352 (2020).
- [2] Tragl, S. *et al.* Compounds with the Electron-Rich [W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> Cluster Anion. *Inorg. Chem.* 48, 3825–3831 (2009).
- [3] Zheng, Y.-Q., Jonas, E., Rgen Nuss, J. È. & Georg Von Schnering, H. The DMSO Solvated octahedro-[W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>]Cl<sub>6</sub> Cluster Molecule. *Z. anorg. allg. Chem.*, 624 (1998).
- [4] Mamantov, G., Chen, G., Xiao, H., Yang, Y. & Hondrogiannis, E. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Tungsten Species in the AlCl<sub>3</sub>-NaCl<sub>sat</sub> Melt. *J. Electrochem. Soc.* 142, 1758–1765 (1995).
- [5] Campbell, J. L. E. & Johnson, K. E. The Chemistry of Protons in Ambient-Temperature Ionic Liquids: Solubility and Electrochemical Profiles of HCl in HCl:ImCl:AlCl<sub>3</sub> Ionic Liquids as a Function of Pressure (295 K). *J. Am. Chem. Soc.* 117, 7791–7800 (1995).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Higashino Shota, Takeuchi Yoshikazu, Miyake Masao, Ikenoue Takumi, Tane Masakazu, Hirato Tetsuji	4. 巻 912
2. 論文標題 Tungsten(II) chloride hydrates with high solubility in chloroaluminate ionic liquids for the electrodeposition of Al-W alloy films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 116238 ~ 116238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2022.116238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Higashino Shota, Takeuchi Yoshikazu, Miyake Masao, Sakai Takuma, Ikenoue Takumi, Tane Masakazu, Hirato Tetsuji	4. 巻 170
2. 論文標題 Toward Tungsten Electrodeposition at Moderate Temperatures Below 100 °C Using Chloroaluminate Ionic Liquids	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 052501 ~ 052501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/accfc4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 竹内芳州, 東野昭太, 三宅正男, 池之上卓己, 平藤哲司
2. 発表標題 塩化タングステン水和物を用いたアルミニウム-タングステン合金電析における水和水の影響
3. 学会等名 第 23 回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshikazu Takeuchi, Shota Higashino, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Dissolution Behavior of Hydrated Tungsten Chlorides in Chloroaluminate Ionic Liquids and Its Application in Aluminum-Tungsten Alloy Electrodeposition
3. 学会等名 240th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹内芳州, 東野昭太, 三宅正男, 池之上卓己, 平藤哲司
2. 発表標題 アルミニウム-タングステン合金電析のための塩化アルミニウム系イオン液体における塩化タングステン水和物の溶存状態の解明
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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