

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03429

研究課題名(和文) イオン液体を用いた超高融点金属の中温域電析

研究課題名(英文) Electrodeposition of refractory metals using ionic liquids in an intermediate temperature range

研究代表者

三宅 正男 (Miyake, Masao)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：60361648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体を溶媒とし、新規タングステン塩をイオン源として用いることで、緻密で平滑なタングステン合金膜を電析することができた。この合金膜が高耐食性を示すことを明らかにするとともに、良好な機械的特性を示すことも明らかにした。本研究を通して、イオン液体への種々のタングステン塩の溶解挙動、イオン液体中のタングステンイオンの電気化学挙動、さらには、それらに及ぼす微量な水分の影響に関する知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

タングステンに代表される高融点金属の潜在的用途は多岐に渡るが、加工が困難であることから、現在は用途が制限されている。本研究により、イオン液体とある種の塩を用いることで、高融点金属元素を含む緻密な合金膜の電析が可能であることが明らかとなった。この電析技術を用いれば、高融点金属(合金)材料を微細構造に成形することが可能であり、高融点金属(合金)材料の適用可能範囲が大幅に拡大されたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated that dense and smooth tungsten alloy films can be electrodeposited using an ionic liquid as a solvent and a novel tungsten salt as an ion source. It was revealed that the resulted alloy films have high corrosion resistance and good mechanical properties. Through this work, we gained knowledge about the dissolution behavior of various tungsten salts in ionic liquids, the electrochemical behavior of tungsten ions in ionic liquids, and the effects of trace amounts of water on them.

研究分野：材料電気化学

キーワード：イオン液体 電析 めっき 高融点金属

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

融点が 2500°C を超える金属 (W, Mo, Re, Ir など。以下、超高融点金属と呼ぶ) は、一般に、硬く、高温における機械的強度が高く、さらに、化学的安定性にも優れるといった特長をもつ。これら共通の特長に加え、各元素固有の特徴が生かされ、電子部品から航空機部材に至るまで、先端技術材料として利用されている。しかし一方で、難加工性の材料として知られており、微細加工が困難なため、応用の発展が制限されている。デバイスの小型化・高性能化に対応するため、超高融点金属の薄膜およびマイクロ構造形成を可能とする技術の開発が強く求められている。この課題を解決する手法として、電析法の適応が考えられる。電析法は、Ni や Cu をはじめとする多くの金属の薄膜および微細構造の形成技術として広く工業的に用いられている。しかし、超高融点金属の電析技術は十分に確立されていない。

電析は、多くの場合、水溶液を用いて行われるが、W および Mo は、水溶液から単独で電析することができない。また、Re および Ir については、電析自体は可能であるものの、電流効率が著しく低い上に、クラックのない緻密な電析膜は得られていない。溶媒に水を用いる限り、設定可能な電析条件が狭い範囲に限られるため、これらの問題の解決は困難である。

2. 研究の目的

本研究では、超高融点金属の代表例として W を取り上げ、クラックのない緻密な W 合金膜を電析する技術の確立を目的とする。イオン液体を溶媒とし、新規 W 塩を W イオン源とする浴を用いた電析を検討することで、単体 W 金属の電析を目指すとともに、W 含有率が高く、なおかつ、緻密で平滑な合金膜を形成することを目指した。

3. 研究の方法

3.1 電析浴の調製

電析浴の主成分として、1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) と無水 AlCl_3 をモル比 1:2 で混合して得られるイオン液体 (EMIC-2 AlCl_3) を用いた。このイオン液体に、酸化数+2 のタングステン塩である W_6Cl_{12} を添加したものを、電析浴として主に用いた。 W_6Cl_{12} は、 WCl_6 を還元することで合成した。

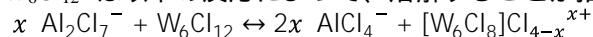
3.2 電析

上記電析浴を用いる実験は、全てアルゴンが充填されたグローブボックス内で行った。浴温を 80~120 °C に保ち、電析を行った。

4. 研究成果

4.1 W_6Cl_{12} の EMIC-2 AlCl_3 イオン液体への溶解度

合成した W_6Cl_{12} を EMIC-2 AlCl_3 に添加すると、温度 80 °C において、 W_6Cl_{12} は 49 mM まで溶解した。この飽和溶解度は、これまでに W イオン源として検討されてきた $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ の飽和溶解度の 8 mM よりも大幅に高い。このため、 W_6Cl_{12} を用いれば、高 W 含有率の合金が電析可能と期待される。 W_6Cl_{12} は以下の反応によって、溶解することが推定された。



4.2 サイクリックボルタンメトリー

図 1 に EMIC-2 AlCl_3 イオン液体に W_6Cl_{12} を添加する前後でのサイクリックボルタモグラムを示す。 W_6Cl_{12} 未添加では、電位 -0.1 V vs. Al/Al(III) 前後で、Al の還元析出およびその酸化溶解に起因する電流が観測された (図 1a)。 W_6Cl_{12} を添加すると、+0.4 V から -0.15 V の電位範囲に、微弱なカソード電流が観測された。この電流は、 W_6Cl_{12} 未添加のときには見られなかったことから、W イオンの還元によるものと考えられる。また、電位 -0.15 V 以下での大きなカソード電流は、主に Al の還元析出によるものと思われるが、その溶解によるアノード電流は W_6Cl_{12} 未添加の場合に比べて、貴な電位で観測されるようになった。このアノード電流の正電位側へのシフトは、カソード方向へのスキャン時に Al-W 合金が析出し、その合金が純粋な Al に比べて溶解しにくいことを示唆している。

4.3 定電位電析

サイクリックボルタンメトリーの結果を踏まえ、電位 -0.5 V から +0.4 V の範囲で通電量 8.0 C cm^{-2} の定電流電析を行った。電位が 0 V よりも高い場合、流れる電流は 0.3 mA cm^{-2} 以下の小さい値となった。対照的に、電位が 0 V よりも低い場合には、電位の低下とともに電流は増大し、-0.5 V では、38 mA cm^{-2} の定常電流が観測された。

いずれの電位での電析においても、Cu カソード板上

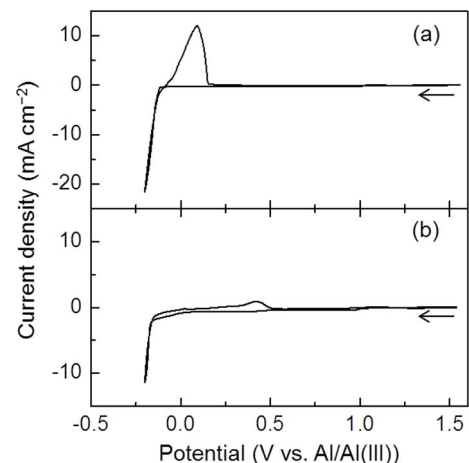


図 1. W_6Cl_{12} 添加 (a) 前および (b) 後の EMIC-2 AlCl_3 イオン液体のサイクリックボルタモグラム

に何らかの電析物が得られた。外観は電析電位によって大きくことなり、電位 0 V 以上で得られた電析物は黒色であったが、電位が 0 V より低い場合には、電析物は灰色で、密着性の良いものであった。電位 0 V 以上、および電位 0 V 未満で得られる電析物の典型的な EDX スペクトルを図 2 に示す。

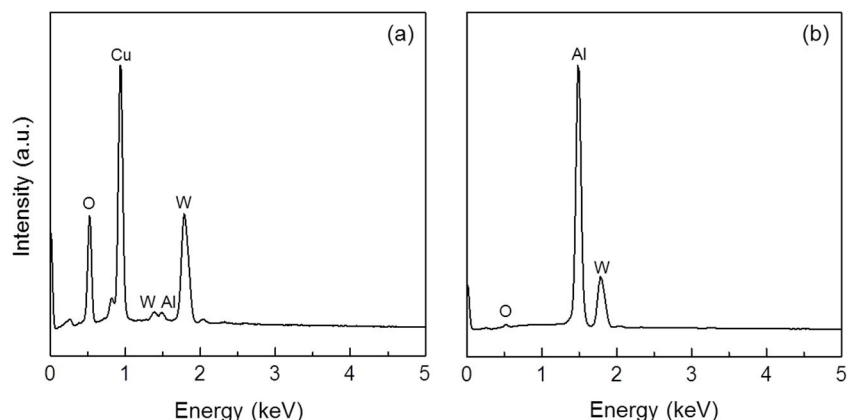


図 2. 電位 0 V 以上および電位 0 V 未満で得られる電析物の EDX スペクトルの典型例

得られた電析物からは主成分として、Al と W が検出された。加えて、Cu および O が検出される場合もあった。Cu は基板に由来するものである。電位 0 V 以上で得られる電析物からは O が強く検出される傾向にあった。図 3 に電析物の W 含有率を電析電位に対してプロットしたグラフを示す。電位 0 V 以上では、W 含有率が 64 ~ 92 at.% となり、電位 0 V 未満では、6.6 ~ 12 at.% であった。

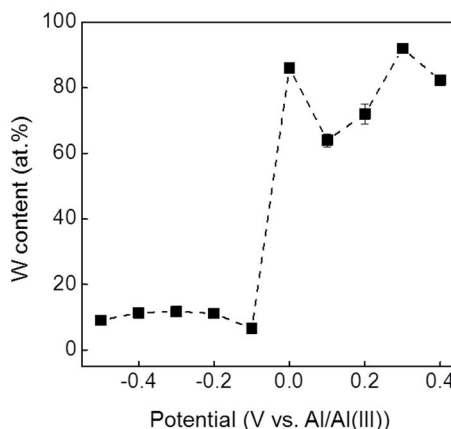


図 4 に、電析物の表面 SEM 像を示す。電位 0 V 以上で得られた W を高濃度で含む電析物にはクラックが多くみられた。一方、電位 0 V 未満では、電位が低下するとともに、電析物の表面は平滑化する傾向が見られた。

図 3. 電析物の W 含有率と電析電位の関係

図 5 に、電析物の XRD パターンを示す。電位 0 V 以上で得られた高 W 含有率の電析物からは明確

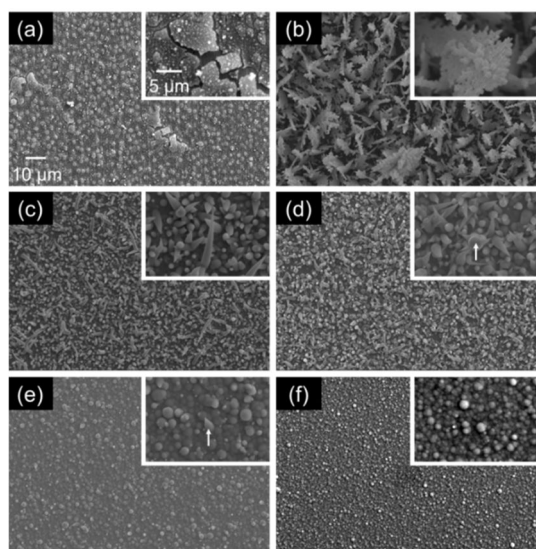


図 4. 電析物の表面 SEM 像．電析電位：(a) +0.1 V, (b) -0.1 V, (c) -0.2 V, (d) -0.3 V (e) -0.4 V, (f) -0.5 V.

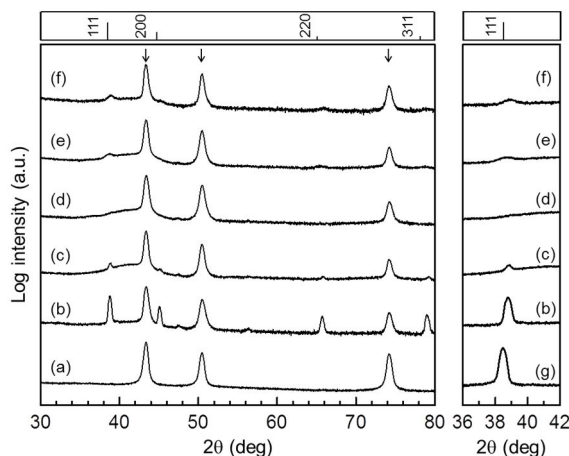


図 5. 電析物の XRD パターン．電析電位：(a) +0.3 V, (b) -0.1 V, (c) -0.2 V, (d) -0.3 V (e) -0.4 V, (f) -0.5 V. 図中の矢印は基板の Cu のピークを示す．

な回折ピークは見られず、電析物がアモルファスであることが示唆された。一方、電位 0 V 未満で得られた電析物からは、fcc Al 相の回折ピークが観測された。この回折の強度は、電析電位の低下とともに低下した。電析電位の低下とともに、結晶性の低い電析物が得られることが示唆された。図 5 の右に示す Al(111) 回折の拡大図を見ると、W 含有率の上昇とともに、ピーク位

置が高角度側にシフトしている様子が分かる。Al 相中に W が固溶したものと考えられる。

4.4 部分電流密度

電析 W 量を ICP-AES によって測定し、電析時の W の還元による部分電流 (J_W) を算出した。また電析時の総電流 (J_{total}) と J_W から、Al の還元による部分電流 J_{Al} を算出した。図 6 に J_{total} 、 J_W および J_{Al} を示す。電位 0 V 以上では、 J_W は小さく、 $5 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ と計算される。 J_{total} との比較から、この電位範囲での W 電析の電流効率は 2% 以下であることがわかる。電流損失は、浴中の不純物の還元によるものと考えられる。電位 0 V 以下では、電位の低下とともに、 J_W と J_{Al} の両方が増大したことが分かる。W の電析は誘起共析型であることが示唆された。

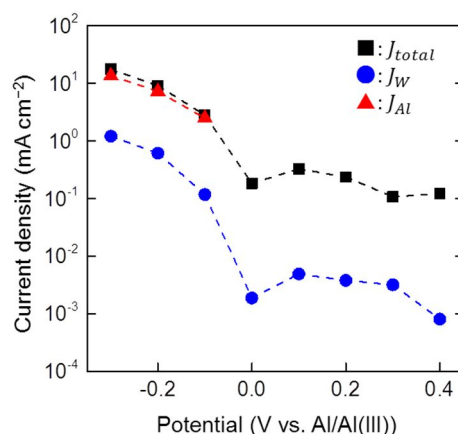


図 6. 電析時の定常電流と W および Al の還元による部分電流

4.5 耐食性の評価

得られた Al-W 合金膜の耐食性を評価するため、3.5 wt.% NaCl 水溶液中での分極曲線を測定した。結果を図 7 に示す。同図には、比較のため Al 板での分極曲線も示してある。分極曲線では、孔食発生による電流の立ち上がりが見られる。Al-W 合金膜の孔食発生電位は、Al 板の孔食発生電位と比べて、+0.62 V 高く、Al-W 合金膜が高い耐食性を示すことが明らかとなった。

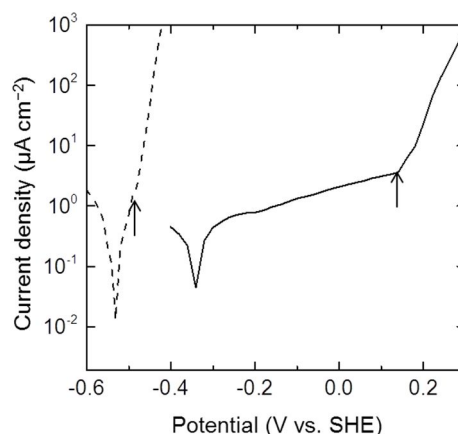


図 7. 電析 Al-W 合金膜および Al 板の NaCl 水溶液中での分極曲線

4.6 浴組成の影響

以上の結果を踏まえ、電析浴の AlCl_3 濃度を変え、すなわち、浴のルイス酸性度を変化させ、その電析への影響を調べた。その結果、W 含有率が最高で 18 at.% の Al-W 合金が得られた。

4.7 W 塩に含まれる水分の調整

浴中の水分が W 電析の電流効率を低下させるとともに、単体金属 W の電析を妨げていると疑われた。そこで、W 塩 (W_6Cl_{12}) の合成方法を見直し、水分が混入する余地のない方法で W_6Cl_{12} を合成し、それを使って W の電析を試みた。その結果、水分を全く含まない W_6Cl_{12} は、イオン液体への溶解が困難であり、水分をやや含むことで、 W_6Cl_{12} は溶解しやすくなり、電析が容易になることが明らかとなった。

4.8 Al-W 合金電析膜の機械的特性評価

得られた Al-W 合金電析膜の硬さおよびヤング率をナノインデンテーション試験によって評価した。Al-W 合金膜が、高硬度と低ヤング率を併せ持つ特異的な性質をもつことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Higashino Shota, Miyake Masao, Fujii Hisashi, Takahashi Ayumu, Kasada Ryuta, Hirato Tetsuji	4. 巻 59
2. 論文標題 Electrodeposition of Aluminum-Tungsten Alloy Films Using EMIC-AICI ₃ Ionic Liquids of Different Compositions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 944 ~ 949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018051	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, Miyake Masao, Ikenoue Takumi, Hirato Tetsuji	4. 巻 9
2. 論文標題 Formation of a photocatalytic WO ₃ surface layer on electrodeposited Al ₂ W alloy coatings by selective dissolution and heat treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41598-019-52178-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Higashino Shota, Miyake Masao, Takahashi Ayumu, Matamura Yuya, Fujii Hisashi, Kasada Ryuta, Hirato Tetsuji	4. 巻 325
2. 論文標題 Evaluation of the hardness and Young's modulus of electrodeposited Al-W alloy films by nano-indentation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 346 ~ 351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.064	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, Abbott Andrew P., Miyake Masao, Hirato Tetsuji	4. 巻 351
2. 論文標題 Iron(III) chloride and acetamide eutectic for the electrodeposition of iron and iron based alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 136414 ~ 136414
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136414	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5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Shota Higashino, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Formation of a photocatalytic WO ₃ layer on electrodeposited Al-W alloy films by selective leaching and heat treatment
3. 学会等名 Joint International Symposium on Energy Science between Kyoto University and Indian Institute of Science (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東野 昭太, 三宅 正男, 池之上 卓己, 平藤 哲司
2. 発表標題 電析アルミニウム-タングステン合金膜の表面脱合金による光触媒層の形成
3. 学会等名 表面技術協会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shota Higashino, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Electrodeposition of Al-W Alloys and Surface Modification by Anodization
3. 学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shota Higashino, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Electrodeposition and Anodization of Al-W Alloy Films
3. 学会等名 232nd ECS Meeting National Harbor (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shota Higashino, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Electrodeposition of Al-W Alloy Films Using W(II) Salts Synthesized Using Different Methods
3. 学会等名 236th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019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
研究 分担者	池之上 卓己 (Ikenoue Takumi) (00633538)	京都大学・エネルギー科学研究科・助教 (14301)	
研究 分担者	平藤 哲司 (Hirato Tetsuji) (70208833)	京都大学・エネルギー科学研究科・教授 (14301)	