

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18941

研究課題名(和文) 実用非水電析に向けたアディティブ・テクノロジーの創成：物質探索から機構解明へ

研究課題名(英文) Quest for Additives for Practical Non-aqueous Electrodeposition

研究代表者

邑瀬 邦明(Murase, Kuniaki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30283633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：グリム浴からの金属(アルミニウムおよびリチウム)の電析をモデルに、非水系の電析環境においてめっき添加剤として機能する物質を探索した。塩化アルミニウムとジグリムを含む系では、電析を抑制する効果のある物質、電析の核発生を促進して被覆率を改善する物質、残留水分の影響を抑制する物質を見いだした。またテトラグリムを溶媒とするリチウムの析出-溶解においては、吸着によりデンドライトを抑制する物質、酸化溶解を促進する物質、表面へのSEI(solid electrolyte interphase)形成にかかわる物質を明らかにし、4つの添加剤を併用することでリチウムの平滑電析が達成されることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属の電析(electrodeposition)は、金属の製錬やリサイクル、電気めっきや防食、電子基板や電子部品の配線形成、蓄電池の電極反応など、われわれの身の回りのものづくり技術やデバイスの動作を支える、社会的に重要な要素技術である。このような電析技術では一般に、電析状態を改善する(たとえば平滑に電析させる)ための種々の添加剤を使う。本研究の意義は、このところ広く研究されるようになった非水溶媒(有機溶媒やイオン液体など)を使った電析を主眼に、水溶液を使う従来のプロセスに比べて乏しい、電析添加剤に関する基礎的知見を得ることにある。

研究成果の概要(英文)：Additives for non-aqueous electrodeposition were investigated using electrodeposition of metals, i.e. aluminum and lithium, from glyme-based baths as a model case. Regarding the Al electrodeposition from AlCl₃/diglyme bath, a set of additives (i) to inhibit electrodeposition, (ii) to promote nucleation to improve coverage, and (iii) to suppress the influence of residual water were found. Regarding the Li electrodeposition and anodic dissolution using tetraglyme baths, a series of additives (i) to suppress dendrite formation, (ii) to promote anodic dissolution, and (iii) to promote the formation of SEI (solid electrolyte interphase) were found. A flat and smooth surface of metallic Li was successfully obtained by using four additives at the same time.

研究分野：材料電気化学

キーワード：電析 非水溶媒 有機溶媒 イオン液体 添加剤

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

溶液中の金属イオンを電解還元し、素地(電極)の表面へ金属や化合物を析出させる電析法は、金属製錬や表面処理(電気めっき)、電子回路形成、化学電池など、材料工学で幅広く使われる要素技術である。実用される電析浴は、金属源となる金属塩、浴の pH を安定させる緩衝剤、伝導度を確保する支持電解質とともに、複数の微量添加剤(additives)を含んでいる。添加剤は電析物の表面性状(光沢性、平滑性、均一性など)や機械的特性(硬度、展性、内部応力など)を改善し、電析された皮膜を材料としてそのまま使える性状にするための鍵となる物質群である。電気めっき浴やめっき薬品のメーカーなどでは、新しい添加剤やその配合を特許の対象としている。

実用される電析浴は、ほぼすべて水溶液である。そこでの添加剤学理はある程度整理され、体系化されている(たとえば“Modern Electrodeposition,” 5th Ed., Weily, 2010)。ある種の添加剤は、成長する電析物(電極)の表面でゆっくり還元分解されて消耗される挙動が重要である。水溶液系のニッケルめっきで使われる saccharin は、その分解生成物が粒界に偏析し、硬度や応力を制御する。ULSI(大規模集積回路)の銅微細配線形成で平滑剤として使われる Janus Green B (JGB) は、消耗によってできる自身の濃度勾配(拡散層)を利用する添加剤である。微視的にみたととき、電析物の凸部では拡散層が薄くなり、そこへの添加剤流束が増す。電析抑制効果をもつ JGB が、偶発的に生じた凸部へ優先的に供給され、電析物を平滑に戻す役目をする。一方、電析物表面に安定に吸着し、電析中に消耗されないことが重要な添加剤もある。すなわち、添加剤の作用は、当該物質の濃度や溶解性、電析が進行する電位での反応性、電析物表面や溶媒物質との相互作用といった複数の因子の協働により発現している。

アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、リチウム(Li)のような著しく卑な金属は、水溶液から電析できない。溶媒である水の還元(水素発生)が先行してしまうためである。材料工学的に興味のあるこれらの金属を、還元されにくい非水溶媒(有機溶媒やイオン液体)を使って電析する基礎研究は多い。研究代表者と連携研究者も、直近の成果にグライム類を溶媒とする室温 Al 電析(A. Kitada *et al.*, *Electrochim. Acta*, **211**, 561 (2016); *Electrochemistry*, **82**, 946 (2014))、室温 Mg 電析(A. Kitada *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D389 (2015); **161**, D102 (2014))、および室温 Li 電析(深見ほか, 特願 2017-002845)があった。しかし、これらの基礎研究では、電析を起こさせることが当面の目標であったため、電析物を使える形態にする添加剤学理には手がおよんでいなかった。例えば、電析 Al は表面凹凸をもつ黒色のものであった。また、Li 電析の研究では、平滑性を付与するための添加剤候補を見だしつつあったが、その作用機構はまったく不明であった。

Al、Mg、Li の電析は、水溶液における電析に比べて著しく卑な電位で進行する。また、溶媒がもつ環境(誘電率など)も、水溶液とは大きく異なる。非水溶媒ではたらく添加剤を探索しようとする場合、水溶液とは電気化学的にも物理化学的にも環境が異なることを踏まえた研究が必要である。潜在性をもつ非水系の電析を、使える要素技術へと導くには、非水系に特化した添加剤学理を創成する必要がある。

2. 研究の目的

研究代表者と連携研究者がすでに研究実績をもつ、グライム類を非水溶媒とした金属電析をモデルケースに選び、非水系の電析環境においてめっき添加剤として機能する物質を探索し、その作用機構を整理する。表面性状(平滑性)の改善のような、水溶液系の電析においても必要とされる機能をもつ添加剤に加え、非水溶液に特有の問題点、たとえば高い粘性や不純物(水など)の影響を緩和するための添加剤も研究対象に加え、現在は水溶液系に限られている添加剤科学を非水系へと拡張し、新たな体系構築への足がかりとする。

3. 研究の方法

グライム類など非水溶媒の取り扱いには、グローブボックス装置を利用した。電解液の水分含量は Karl Fischer 電量滴定、粘性は EMS (electromagnetically spinning) 粘度計、電気伝導度は浸漬型伝導度セルを用いてそれぞれ測定した。電析を含む電気化学実験には、通常の 3 電極セルならびに関数発生機能をもつポテンショスタットを用いた。添加剤の吸着や分解をモニタリングする手法として、電極表面の質量変化を *in situ* で知ることができる電気化学 QCM (水晶振動子マイクロバランス) を使用した。

4. 研究成果

本研究で用いた物質の構造式を図 1 にまとめておく。

(1) グライム浴からの Al 電析

グライム類として diglyme (diethyleneglycol dimethyl ether; **1**) を用いた。塩化アルミニウム AlCl_3 と diglyme を混合して建浴し、そこからの Al 電析に関して添加剤のスクリーニングを行った。求める機能として、電極表面と相互作用することによる電析物を平滑化に加え、支持電解質として浴の導電性改善も考えた。添加剤候補の選定に際し、グライム類以外の非水系における過去の報告[1-3]も参考にした。その結果、水溶液系の金属電析でもしばしば用いられる 1,10-phenanthroline (**3**) と triethylenetetramine (**4**) はそもそも溶解度が小さいなど添加剤としての効果

がない一方、dimethylamine hydrochloride (**5**) は電析基板に対する電析物の被覆率を改善し、平滑性を向上させる効果があるとわかった。電析初期過程を調べたところ、**5** は電析物の核発生を促進することがわかった。また、**5** を添加することで、不純物としての残留水分が比較的多い電解液からも Al 析出が可能となった。すなわち、**5** は水分の影響を抑制する添加剤としても機能している。一方、支持電解質としての機能を期待して、イオン液体成分 (例えば **6**) を浴に添加したところ、その添加量によっては Al の析出が抑制されてしまうことが判明した。これは、**6** と溶媒 **1** の間に何らかの相互作用があるためと考えている。イオン液体成分を支持電解質として用いようとする場合には注意を要するといえる。また、tetrabutylammonium chloride (**7**) や塩化ビスマス BiCl_3 にも電析を抑制する効果が認められた。

なお、以上の知見をもとに **5** を平滑化剤として採用し、これに電解浴の予備電解による不純物除去や、電析波形 (パルス波形) の制御を組み合わせることで、平滑な外観をもつ Al 皮膜の電析に成功している。

[1] H. Hoshi, A. Okamoto, and S. Satoh, *Hitachi Met. Tech. Rev.*, **27**, 20 (2011).

[2] M. Miyake, Y. Kubo, and T. Hirato, *Electrochim. Acta*, **120**, 423 (2014).

[3] L. Barchi, U. Bardi, S. Caporali, M. Fantini, A. Scrivani, and A. Scrivani, *Prog. Org. Coat.*, **67**, 146 (2010).

(2) グライム浴からの Li 電析

ここでは、グライム類として tetraglyme (tetraethyleneglycol dimethyl ether; **2**) を用い、これに $\text{Li}(\text{Tf})\text{N}$ ($\text{Tf}=\text{CF}_3\text{SO}_2$) を加えて建浴した。添加剤としては、水溶液系の電気めっきでもしばしば用いられる 2-butyn-1,4-diol (**8**), 2-naphthol (**9**), saccharin (**10**), diacetone acrylamide (**11**) を検討した。これら 4 つの添加剤を併用することで、平滑な Li 皮膜が得られることが研究開始時点ですでにわかっていたが、その作用機構は不明であった。ここでは、電気化学 QCM を用い、ボルタンメトリーと同期した電極表面の質量変化を主として調べ、添加剤の分解など非ファラデー反応の進行を考察した。

4 つの添加剤すべてを含む系についてまず調べたところ、電析の初期にまず SEI (solid electrolyte interphase) が電極表面に形成されることがわかった。そこで、4 つの添加剤から 1 つずつを除いた (3 つの添加剤含む) 合計 4 通りの電解液を用意し、電気化学 QCM による挙動を比較した。その結果、**8** を含まない浴ではデンドライト析出がみられた。すなわち、添加剤 **8** は表面に吸着することでデンドライト形成を抑制する平滑剤として機能していることがわかった。また、**10** (とおそらく **9** も) は表面への SEI 形成に関与する添加剤であると判明した。さらに **11** には、Li の析出よりもむしろ、酸化溶解をより効率的にすすめる効果があることがわかった。すなわち、この電析系を電池へと応用する場合、添加剤 **11** は放電時に重要となる。

以上のように本研究では、グライム類を溶媒とする Al と Li の電析における添加剤の作用機構を調べた。たとえば、添加剤 **10** は水溶液系のニッケルめっきでは光沢剤として使用される。一方、本研究の Li 電析では、同じ添加剤が SEI 形成の機能をもつ。このように、ある添加剤物質が非水溶媒系において発現する機能は、水溶液系のそれと必ずしも同じではない。今後、他の様々な非水電析についても添加剤の機能を整理して体系化を進める必要がある。

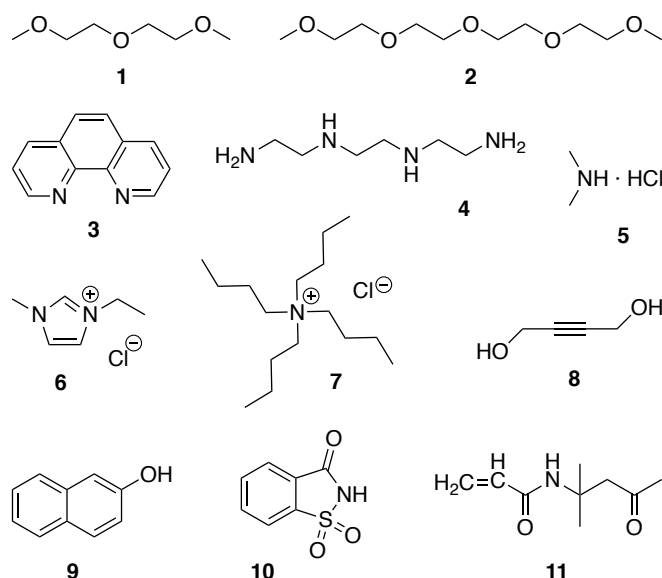


図 1 本研究で溶媒として用いたグライム類(**1, 2**)と添加剤として検討した主な物質(**3-11**)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Atsushi KITADA, Yukiya KATO, Kazuhiro FUKAMI, Kuniaki MURASE	4. 巻 69
2. 論文標題 Room Temperature Electrodeposition of Flat and Smooth Aluminum Layers from an AlCl ₃ /diglyme Bath	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Surface Finishing Society of Japan	6. 最初と最後の頁 637-640
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4139/sfj.69.310	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 Zelei ZHANG, Atsushi KITADA, Tianyu CHEN, Kazuhiro FUKAMI, Masahiro SHIMIZU, Susumu ARAI, Zhengjun YAO, Kuniaki MURASE	4. 巻 816
2. 論文標題 Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes into a Diglyme Solution, Electrodeposition of Aluminum-based Composite, and Improvement of Hardness	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 152585 (1-7)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2019.152585	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 該当する

1. 著者名 Zelei ZHANG, Atsushi KITADA, Kazuhiro FUKAMI, Zhengjun YAO, Kuniaki MURASE	4. 巻 348
2. 論文標題 Electrodeposition of an Iron Thin Film with Compact and Smooth Morphology Using an Ethereal Electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 136289 (1-10)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2020.136289	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 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yukiya KATO, Atsushi KITADA, Kazuhiro FUKAMI, Kuniaki MURASE
2. 発表標題 Room Temperature Electrodeposition of Flat and Smooth Aluminum Layers from AlCl ₃ /diglyme Baths
3. 学会等名 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akihiro AKURAI, Kazuhiro FUKAMI, Atsushi KITADA, Kuniaki MURASE, Akihiro NISHII, Toshimitsu NAGAO, Jun-ichi KATAYAMA, Takashi MATSUNAMI, and Kuniaki OTSUKA
2. 発表標題 Effect of Multi-additives on the Smooth and Flat Electrodeposition of Metallic Li Studied by EQCM Measurements
3. 学会等名 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Zelei ZHANG, 北田 敦, 深見一弘, Zhengjun YAO, 邑瀬邦明
2. 発表標題 Bright Electroplating of Iron Thin Film from a Glyme Bath
3. 学会等名 表面技術協会 第140回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Zelei ZHANG, 北田 敦, 深見一弘, Zhengjun YAO, 邑瀬邦明
2. 発表標題 Electrodeposition of void-free Aluminum Film from Concentrated AlCl ₃ -Diglyme Electrolytes
3. 学会等名 表面技術協会 第141回講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>京都大学 工学研究科 材料工学専攻 材質制御学研究室 wbsite http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/index.html</p>

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
研究協力者	櫻井 彬裕 (Sakurai Akihiro)	京都大学・工学研究科・修士課程学生	
研究協力者	張 澤磊 (Zhang Zelei)	京都大学・工学研究科・外国人共同研究者	
連携研究者	北田 敦 (Kitada Atsushi) (30636254)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	
連携研究者	深見 一弘 (Fukami Kazuhiro) (60452322)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	