

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020年度～2024年度
課題番号：20H05663
研究課題名：超濃厚電解液の解析・設計構築とその革新的電析技術への応用

研究代表者氏名（ローマ字）：邑瀬 邦明（MURASE Kuniaki）
所属研究機関・部局・職：京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30283633

研究の概要：

近年、非常に濃い電解質濃度をもつ超濃厚電解液がもつ特異性に注目が集まっている。本研究では、超濃厚電解液のメリットを活かした電析技術の高度化を目的に、超濃厚で特殊な溶液環境におかれた金属イオン種がどのような形態にあり、それが得られる電析物の組織や物性にどのようにかかわっているのか、電析現象の上流と下流の相関を解明して役立てようとするものである。

研究分野：めっき、結晶組織制御、低環境負荷、金属錯体化学、溶液化学

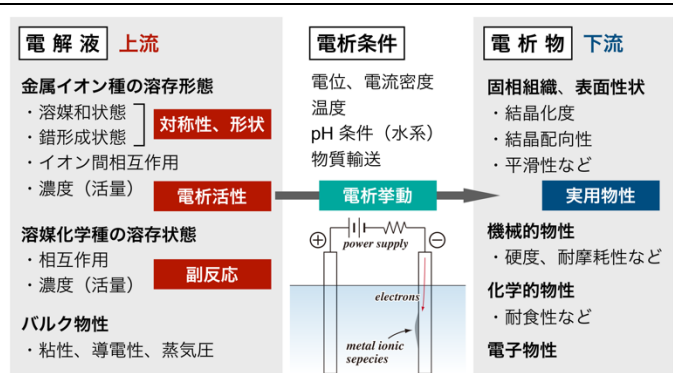
キーワード：電析、濃厚電解液、溶液化学、金属錯体、金属組織

1. 研究開始当初の背景

電解液に含まれる金属イオンやその錯体を電気化学的に還元して金属・合金・化合物を得る「電析」は製錬やリサイクル、電気めっきや防食、エレクトロニクス実装や化学電池など、ものづくりのさまざまな場面で活躍する要素技術である。研究代表者は、非常に濃い電解質濃度をもつ電解液を活用する新しい電析技術を提案し、環境調和型の硬質3価クロムめっき、新しいめっきや電池に向けたアルミニウム電析、太陽電池材料に有望なCu₂O酸化物半導体製膜などで成果を挙げてきた。超濃厚電解液は、自由な状態の溶媒分子が少ない環境にあり、こういった特殊な環境でのみ安定に生成する金属錯体種が電析挙動や電析物の特性を支配していると考えられるが、詳細なメカニズムが解明されないまま現象論が先行しているのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究では、金属錯体種の溶液化学的解析や、電析した金属・化合物の組織学的解析と物性測定を通して、超濃厚電解液を使う電析プロセス全体（右図）を横断的に理解するための基礎的な知見を得る。超濃厚という特殊な環境の電解液中に含まれる化学種間の平衡関係や、化学種と電析反応性の関係、ならびに化学種と電析物の相関性を解明する。電気めっきや電池などの応用面において、完成度の高い電析物を得るための浴設計に知見を活用するなど、超濃厚電解液のメリットをひきだす電析の高度化のために成果を役立てる。



3. 研究の方法

研究は、①水和物融体を溶媒に使う環境調和型電析、② グライム系 DES (深共晶溶媒) からの Al 電析、③ 濃厚 α-ヒドロキシ酸水溶液を用いる Cu₂O 薄膜電析を軸に、溶液化学を専門とする梅林泰宏教授 (新潟大学)、ならびに電析金属の組織解析を専門とする中野博昭教授 (九州大学) と共同で進める。①～③を出発点に、超濃厚溶液のメリットを活用できる他の電析・電気化学系へも探索の範囲を拡げる。

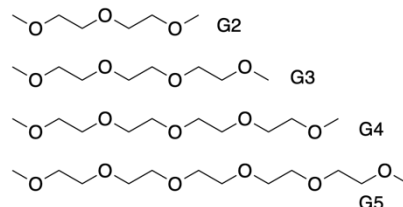
電解液のバルク物性として重要な粘性、導電性、熱的物性、蒸気圧などは常に評価の対象とする。電解液中の金属錯体種や溶媒化学種の解析には、振動分光 (Raman, FT-IR)、紫外-可視-近赤外分光、核磁気共鳴、質量分析などを用いる。得られるスペクトルの多変量解析に加え、分子軌道計算や分子動力学シミュレーションなどの計算化学的手法も取り入れて配位環境や平衡関係を解明する。電析物に関しては、X線回折による化合物同定や ICP 発光分光分析による定量と電流効率の算出など一般的な評価に加え、電析物の組織や形態解析を各種顕微鏡法や回折法 (SEM, TEM, EBSD, TKD) を駆使して調べ、同時に皮膜の各種物性も明らかにする。半導体特性は、その導電率や Hall 効果測定を通して評価する。

得られるデータからフィードバックして電解液を再設計するなど、知見の検証も行う。

4. これまでの成果

水和物融体を使う硬質 3 価クロムめっきでは、安定相 (α 相) に加えて準安定相 (δ 相) の金属 Cr が共析する。電解液 (CaCl_2 系と LiCl 系) の違いによる結晶相や電析組織の違いを、TKD 解析などによって明らかにした。一方、 CaCl_2 ベースの電解液では 3 種類以上の Cr(III) 塩化物錯体が平衡して溶存することを見出すなど、電解液側の解析もすすんでいる。Cr 電析以外では、計 6 種の金属電析へと展開研究を進めた。 CaCl_2 ベースの水和物融体からの平滑 Pb 電析は、新しい概念の鉛電解として論文にまとめた (論文 1)。Zn 電析では、濃厚化されるアニオンの種類が電析物の配向性を決めるポイントとなることを示した (論文 5)。また、アノード酸化へ LiCl ベースの水和物融体を使う新たな試みでは、自由水が極端に少ない環境を用意することが、難加工性材料である SiC の電解研磨を可能にしていると明らかにした (論文 3)。

グライム系 DES からの Al 電析では、電解液中の Al(III) 化学種の同定に焦点を絞り、理論計算と実験の両面から解析した。右図のグライム類 G2~G5 のうち、Al 電析は G2 系のみで起こる。 AlCl_3 を含む非水系電解液では Al_2Cl_7^- が Al 電析の活性種とされ、G2 系には確かに Al_2Cl_7^- が有意に存在するが、その LUMO (最低空軌道) のエネルギーは比較的高いとわかった。また、電析が進まない G3 系以降の電解液にも同様に Al_2Cl_7^- が含まれた。すなわち、一連の DES では、 Al_2Cl_7^- 以外の溶存種が電析性の発現に関わっていることが明らかとなった。研究では、 Li(I) 化学種を過剰に含むグライム系 DES におけるホッピング伝導など、濃厚電解液に特異な現象も見出した (論文 2)。



α -ヒドロキシ酸として乳酸を使った濃厚浴からの Cu_2O 電析では、アルカリ性の環境で特異的に生じる 2 つの Cu(II) 錯体種が還元反応性を支配し、得られる Cu_2O の配向性や半導体特性を決めている可能性を見出しつつある。また、既知の錯生成定数を活用した $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ 多層膜電析の設計 (論文 4) など、本研究が目的とする錯体種と電析物の関係性に着目した新たな試みも行った。

5. 今後の計画

研究は順調に進んでいると判断されることから、当初の計画におおむね沿って残り 3 年間の研究を行う。水和物融体を用いた Cr 電析については、電解液中の Cr(III) 塩化物錯体の内訳を定量的に解明し、接触イオン対の形成といった希薄系との違いに焦点をあて、電析挙動との関連を議論する。電析 Cr の構造解析については、Cr 結晶相 (α 相や δ 相) とその方位分布や、集合組織の解析を進める。素地への密着性をつかさどる歪みや残留応力、あるいは電析初期構造やそこでの不純物含量も明らかにする。電析の進行による δ 相や α 相の発現は、 Cr(III) 錯体の電析性と関連づけて考察する。他金属への展開もさらに進める。

AlCl_3 を含む DES 電解液の解析には、電位差滴定など新たな手法を取り入れ、 Al(III) 化学種の生成に関する平衡定数や熱力学定数の導出につなげる。これにより電解液中の Al(III) 化学種の構造と反応性を明らかにし、電析反応の機構解明につなげる。より深く検討するため、第一原理分子動力学シミュレーションや反応の *in situ* インピーダンス測定も始める。Al 電析が起こる系と起こらない系で何が異なるのか、分子論的な結論を得る。

超濃厚乳酸浴からの電析 Cu_2O では、半導体特性のより精密な解析を進める。他の α -ヒドロキシカルボン酸を用いた濃厚浴についても錯体種を解析し、錯体種と Cu_2O 膜の相関性が普遍的なものであるか検証する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 濃厚塩化カルシウム水溶液からの鉛電析, 宮本真之, 北田 敦, 安達 謙, 深見一弘, 邑瀬邦明, *J. MMIJ*, **137**, 103-109 (2021) 査読あり
- Glyme-Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Super-concentrated Electrolytes: Salt Addition to Solvate Ionic Liquids Lowers Ionicity but Liberates Lithium Ions, A. Kitada, Y. Koujin, M. Shimizu, K. Kawata, C. Yoshinaka, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, K. Fukami, and K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 090521/1-7 (2021) 査読あり
- High-Density and Low-Roughness Anodic Oxide Formed on SiC in Highly Concentrated LiCl Aqueous Solution, Y. Maeda, A. Kitada, K. Murase, and *K. Fukami, *Electrochem. Commun.*, **132**, 107138/1-6 (2021) 査読あり
- Thermodynamic Design of Electrolyte for $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ Bilayer by Anodic Electrodeposition, R. Miura, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 062506/1-6 (2021) 査読あり
- Basal-Plane Orientation of Zn Electrodeposits Induced by Loss of Free Water in Concentrated Aqueous Solutions, S. Inoguchi, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 162511/1-9 (2020) 査読あり
- 濃厚塩化カルシウム水溶液からの硬質 3 価クロムめっき, 吉兼祐介, 瀬戸寛生, 片山順一, 長尾敏光, 大澤療平, 北田 敦, 邑瀬邦明, 一般社団法人表面技術協会 2022 年度論文賞 (2022 年 2 月 28 日)

7. ホームページ等

研究代表者の研究室 <http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

紹介動画 <https://youtu.be/W-JWjS7NCDA>