

(様式第5号)

イオン液体に溶解したタングステン錯体の XAFS 測定

XAFS measurement of tungsten complexes dissolved in ionic liquids

東野昭太、竹内芳州、三宅正男、池ノ上卓己、平藤哲司
Shota Higashino, Yoshikazu Takeuchi, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, Tetsuji Hirato

京都大学大学院エネルギー科学研究科
Graduate School of Energy Science, Kyoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

アルミニウム(Al)合金の電析技術は、耐食性コーティングの成膜技術として重要である。利用者らのこれまでの研究において、タングステン(W)水和物 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ が、従来の無水物塩よりも Al 系イオン液体に高濃度まで溶解することが見出され、これにより W 含有量が高く耐食性に優れる Al-W 合金が電析可能となることを発見した。しかし、この水和物がイオン液体に高濃度溶解するメカニズムは明らかになっていない。本研究課題では、イオン液体に溶解したタングステン無水物および水和物の XAFS 測定により配位環境を評価した。その結果、無水物および水和物とでは塩化物イオンの配位数が異なっていることを示すデータが得られた。

(English)

Electrodeposition of aluminum(Al) and Al alloys is a fundamental technology for coatings. In the recent works of our group, we found that tungsten(W) chloride hydrate ($W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$) is more soluble in Al-based ionic liquids (ILs) than anhydrous W chlorides and thus Al-W alloy films with a W content can be obtained. However, the mechanism of the high solubility of the W chloride hydrate in the ILs is not clarified. In this study, XAFS spectra of anhydrous and hydrated W chloride in the ILs were measured to investigate the coordination environment of each substance. The results indicated that the anhydrous and hydrated W chloride has a different number of coordinated chloride atoms.

2. 背景と目的

アルミニウム(Al)合金は高い導電性、熱伝導性、耐食性、耐酸化性をもつことから、表面処理材料としての需要が高まっており、Al合金を電気めっき(電析)により成膜する技術が求められている。Alの電析が可能な電解浴として、イオン液体(低温熔融塩)をはじめとする様々な非水系電解液が開発されてきた。しかし、合金元素の前駆体として添加されるニッケル、ニオブ、タングステンなどの塩は、イオン液体への溶解度が低いため、合金の電析は困難である。

我々は、タングステン(W)の水和物錯体 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ が、従来Al合金電析に用いられてきた WCl_4 などの無水物塩よりもイオン液体に高濃度まで溶解し、これによりW含有量が高く耐食性に優れたAl-W合金が電析可能となることを発見した。水和物塩がイオン液体に対し高濃度溶解するメカニズムを明らかにすることにより、従来電析が困難であった金属・合金の電析技術への応用が期待できる。そこで本研究では、XAFSを用いることにより、イオン液体中におけるW水和物錯体の溶存状態の解明を行った。具体的には、イオン液体中における水和物と無水物における塩化物イオン配位数の違いを評価した。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(EMIC)-塩化アルミニウム($AlCl_3$)イオン液体(以下EMIC- $AlCl_3$ イオン液体)に溶解させたタングステン錯体 W_6Cl_{12} および $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ (下図^{1[1,2]})の溶存状態(W周りのClの配位数)を解析することを目的とした。XAFSスペクトルから動径分布関数を求め、理論フィッティングにより、各原子の配位数を決定した。

常温常圧下において、以下の4つの試料に含まれるWの L_{III} 吸収端について、透過法または蛍光法によりEXAFSスペクトルを測定した。W-L吸収端のエネルギーは L_1 : 12.100、 L_2 : 11.544、 L_3 : 10.207 keVであるため、入射X線のエネルギー範囲は9.5-11.5keVとした。

・粉末試料(透過法で測定)

W_6Cl_{12} 粉末および $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 粉末と窒化ホウ素を混合したペレットを、結晶構造既知のリファレンスとして用いた。文献をもとに作成したcifファイルを、動径分布関数を解析する際の理論計算に利用した。

・液体試料(蛍光法で測定)

EMIC- $AlCl_3$ イオン液体に W_6Cl_{12} 粉末を加えたもの (W_6Cl_{12} 濃度 < 2mM)

EMIC- $AlCl_3$ イオン液体に $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 粉末を加えたもの ($W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 濃度 50mM)

・解析方法

EXAFS振動の抽出およびカーブフィッティングは、athena・arthemisを用いて行った。

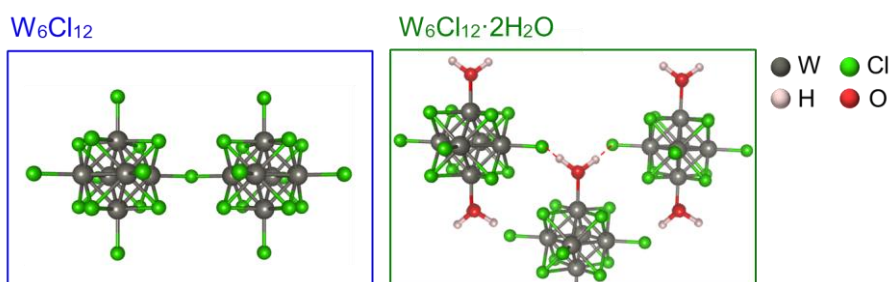


図1. W_6Cl_{12} および $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ の構造の模式図. 両者はいずれも6個のW原子からなる8面体クラスター骨格をもつ。 W_6Cl_{12} では8面体の面上に8個、頂点方向に6個のClが配位している。一方 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ では、8面体の面上に8個、頂点方向に4個のClが配位しており、さらに2個の酸素原子(O)が頂点方向に配位している。

4. 実験結果と考察

それぞれの評価サンプルについて測定した EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得られた動径分布関数を図 2 に示す。1 Å 以下のノイズ成分を除けば、全てのサンプルは約 2 Å および 2.5 Å にピークをもつ。これらは、第一配位圏の W-Cl および第二配位圏の W-W 間の散乱に起因する。

W-Cl および W-W 由来のピークの強度比をサンプルごとに比較すると、イオン液体に $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を加えた場合 (IL- $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$: 青線) では、W-Cl の強度比が W-W よりも小さくなっている。動径分布関数をフィッティングした結果、IL- $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ では、 W_6Cl_{12} の場合よりと比較して Cl 配位数が 0.5 程度小さいことが示された。このことから、IL- $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ では、W の 8 面体の頂点方向の一部に Cl ではなく O が配位している可能性が考えられる。

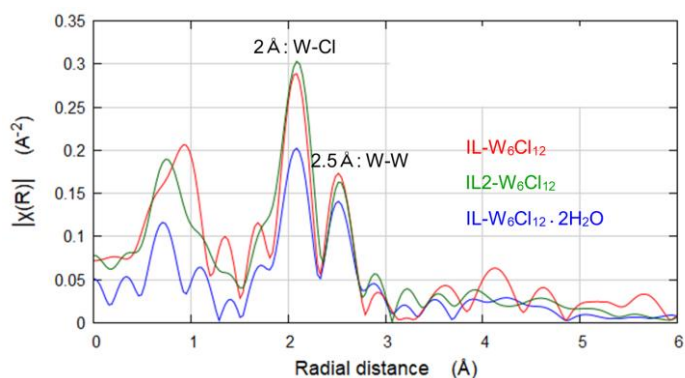


図 2. 各評価サンプルの W-L3 EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数

5. 今後の課題

今回は Cl の配位수에 着目し、W の配位数は固定してフィッティングしたが、この仮定に基づいて良いフィッティング結果が得られたことは、W からなる 8 面体がイオン液体中でも構造を維持されていることを間接的に示している。これまでの研究では、「IL 中でも 8 面体は安定である」と仮定して議論されていたが、この仮定が正しいことを初めて実験的に示すことが出来たと言える。

EXAFS のフィッティングで求めた配位数は、一般的に 10% 程度の誤差があることが知られている。今回は標準サンプルに構造が近い標準サンプルを用い、かつパラメータを極力減らしたため、比較的小さい誤差が得られ、水和物と無水物における Cl 配位数の違いを議論することが出来た。一方で、EXAFS はフィッティングパラメータの取り方によって結果が変わってしまうことに注意が必要であり、単独で配位構造を議論するべきではない。特に今回の実験では、酸素の寄与が無いものと仮定してフィッティングしている点に注意すべきである。今後は、XAFS の結果と、紫外可視分光法の結果を組み合わせる議論を進めていく予定である。

6. 参考文献

- [1] V. Schafer et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1967, 353, 281
- [2] V. Schafer et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1972, 389, 57

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. **Shota Higashino**, Masao Miyake, Hisashi Fujii, Ayumu Takahashi, Tetsuji Hirato, “Electrodeposition of Al-W alloy films in a 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride- $AlCl_3$ ionic liquid containing W_6Cl_{12} ”, *Journal of The Electrochemical Society*, 164, D120-D125, 2017.
2. **Shota Higashino**, Masao Miyake, Ayumu Takahashi, Yuya Matamura, Hisashi Fujii, Ryuta Kasada, Tetsuji Hirato, “Evaluation of the hardness and Young's modulus of electrodeposited Al-W alloy films by nano-indentation”, *Surface and Coatings Technology*, 325, 346-351, 2017
3. **Shota Higashino**, Masao Miyake, Hisashi Fujii, Ayumu Takahashi, Ryuta Kasada, and Tetsuji Hirato, “Electrodeposition of Aluminum-Tungsten Alloy Films Using EMIC- $AlCl_3$ - W_6Cl_{12} Ionic Liquids of Different Compositions”, *Materials Transactions*, 59, 944-949, 2018.
4. **Shota Higashino**, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, and Tetsuji Hirato, “Formation of a photocatalytic WO_3 surface layer on electrodeposited Al-W alloy coatings by selective dissolution and heat treatment”, *Scientific Reports*, 9, 16008, 2019.

5. **Shota Higashino**, Andrew P. Abbott, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato,
“Iron(III) chloride and acetamide eutectic for the electrodeposition of iron and iron based alloys”,
Electrochimica Acta, 351, 136414, 2020.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)
XAFS、タンゲステン水和物、イオン液体

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2022年 3月)