

(様式第 5 号)

電気めっき薄膜の XAFS 測定による原子局所構造解析
Local atomic structure analysis of electrodeposited thin films using XAFS

東野昭太¹ 境拓真²
Shota Higashino, Takuma Sakai

¹大阪公立大学大学院工学研究 ²大阪公立大学工学部
¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University
²Faculty of Engineering, Osaka Metropolitan 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期待されている。利用者らのこれまでの研究において、Al ベースのイオン液体にタングステン水和物 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を添加した電解浴から、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が見出された。 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ は、固体状態で 6 個の W 原子からなる 8 面体クラスター構造をもつが、イオン液体に溶解した状態においても、このクラスター構造を維持することが判明している。このようなクラスター構造が、還元析出した Al-W 合金薄膜の局所的な原子配置に及ぼす影響は明らかとなっていない。本研究課題では、クラスター構造をもつ $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ と、クラスター構造をもたない WCl_5 の 2 種類の塩を用いて、様々な電析温度において得られた Al-W 合金膜の W-L₃ 端 EXAFS 測定を行い、W 周囲の配位環境を明らかにすることを目的とした。EXAFS スペクトル解析の結果、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ および WCl_5 から得られた Al-W 合金膜中の W 原子はいずれも第一配位圏に Al 原子をもつことが分かった。

Electrodeposition of Al alloys is a promising technology to prepare corrosion-protective coatings. In our previous studies, Al-W alloy films with a W content and a high corrosion resistance were obtained from Al-based ionic liquids (ILs) containing tungsten(W) chloride hydrate ($W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$).

$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ in the solid form has an octahedral cluster composed of six tungsten atoms. This cluster structure retains even after $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ is dissolved in the ILs. Such atomic cluster structure may affect the local atomic arrangement in the electrodeposited Al-W alloy films. This study compared the coordination environments of W atoms in the electrodeposited Al-W alloy films obtained at different temperatures by using $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ and WCl_5 , the former of which has a cluster structure but the latter doesn't. As a result of EXAFS spectra analysis, we found that the W atoms in Al-W alloy films obtained by using $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ and WCl_5 have Al atoms in the first coordination.

2. 背景と目的

アルミニウム(AI)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、表面コーティング材としての需要が高まっている。AI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。AIの電析が可能な電解浴として、イオン液体をはじめとする様々な非水系電解液が開発されてきた。

ニッケル、ニオブ、タングステンなどの金属は、AI合金の耐食性や強度を高めるための有力な添加元素である。しかし、これら元素の前駆体として用いられる塩は、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 AI 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 AI-W 合金が電析可能となることを発見した。図1に示すように、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ は固体状態で6個のW原子からなる8面体クラスター構造を有する。 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ は、AI-W合金の電解浴であるイオン液体に溶解した状態においても、このクラスター構造を維持していることが過去の研究により明らかとなっている。このような電解浴中のクラスター構造が、還元析出したAI-W合金薄膜の局所的な原子配置に及ぼす影響は明らかとなっていない。本研究課題では、クラスター構造をもつ $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ と、クラスター構造をもたない WCl_5 の2種類の塩を用いて、 $5^{\circ}C$ から $80^{\circ}C$ の幅広い温度範囲で得られたAI-W合金膜のW-L₃端EXAFS測定を行い、W周囲の配位環境を明らかにすることを目的とした。

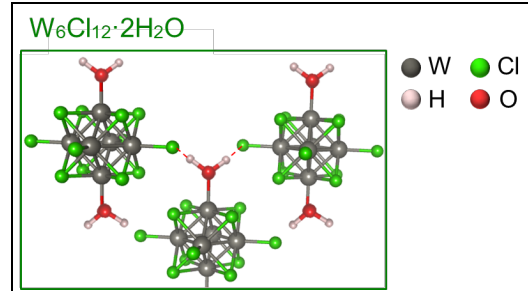


図1. $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ の構造の模式図. 6個のW原子からなる8面体クラスター骨格をもつ.

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 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ または WCl_5 のいずれかを加えた電解浴を用い、浴温度を $5^{\circ}C$ から $80^{\circ}C$ の範囲で変更しながら AI-W 合金膜を作製した。XAFS 測定には、合金膜を基板から剝離したものを用いた。EXAFS 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。

以下の試料中に含まれる W-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-L₃ 吸収端のエネルギーは L₁: 12.100、L₂: 11.544、L₃: 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。

・標準試料 (透過法)

$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 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。

・測定試料 (透過法および蛍光法)

EMIC- $AlCl_3$ イオン液体に $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を加えた電解浴から $5 \sim 80^{\circ}C$ で得られた AI-W 合金膜; AI-10W, AI-4W, AI-3W (at.%)

EMIC- $AlCl_3$ イオン液体に WCl_5 を加えた電解浴から $25^{\circ}C$ で得られた AI-W 合金膜: AI-1W (at.%)

・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・Artemis プログラムを用いて行った。

4. 実験結果と考察

代表的な結果として 80°C で得られた Al-3W および Al-3W と、 WCl_5 を用いて得られた Al-1W それぞれの 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(r -space スペクトル)を図1に示す。このスペクトルをフィッティングし、W 周囲の Al 配位数を決定したところ、W に対する Al の配位数は、9.8 であった。この値は面心立方構造の配位数(12)に近い。そのため、Al-3W 合金膜中の W は、面心立方構造の Al 相中において、Al の単位格子の原子位置を占める置換型固溶原子として存在していると推測される。W と Al の原子間距離(r_{Al})はいずれの場合も 0.27~0.28 nm と計算され、この値は W と Al の原子半径の和とほとんど一致しており、W と Al の間に異常な化学的相互作用が無いことを示している[1]。

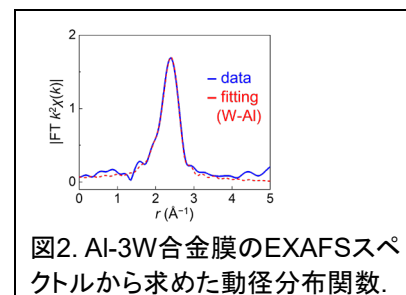


図2. Al-3W合金膜のEXAFSスペクトルから求めた動径分布関数.

5. 今後の課題

EXAFS 解析の結果から、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を用いて得られた Al-W 合金膜中の W 周囲の配位原子は Al であり、その配位数は、面心立方構造の配位数に近いことが分かった。このことから、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 由来の W イオンが還元されて Al-W 合金膜として還元される際、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ のクラスターは乖離することが示唆される。

Al-W 合金膜中の W 原子の配置についてさらに詳細に調べるためには、透過電子顕微鏡観察が有効な手段であると考えられる。

6. 参考文献

[1] R. Bacewicz, XAFS study of amorphous Al-RE alloys, *Scripta Materialia*, 54 (2006) 1187-1191

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**, Yoshikazu Takeuchi, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, Masakazu Tane, Tetsuji Hirato, “Tungsten(II) Chloride Hydrates with High Solubility in Chloroaluminate Ionic Liquids for the Electrodeposition of Al-W Alloy Films”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 912, 116238, 2022.
2. **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.
3. **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
4. **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.
5. **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.

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、アルミニウム合金、固溶体、タングステン、イオン液体、電析

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(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

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：

2023年 9月)