

(様式第5号)

## 電気めっき薄膜中の金属クラスター構造の XAFS 解析 XAFS measurement of metal cluster structure in electroplated thin films

東野昭太<sup>1</sup>、竹内芳州<sup>2</sup>  
Shota Higashino, Yoshikazu Takeuchi

<sup>1</sup>大阪市立大学院工学研究科、<sup>2</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka City University

<sup>2</sup>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、Al系イオン液体にタングステン(W)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を見出した。

$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  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有するが、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してい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種類の塩を用いて得られた Al-W 合金膜の W-L<sub>3</sub> 端 EXAFS 測定を行い、W 周囲の配位環境の差の有無を明らかにすることを目的とした。EXAFS スペクトルの解析の結果、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  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 原子をもち、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  の場合は Al の配位数がわずかに小さくなる傾向が見られた。

Electrodeposition of Al alloys is a fundamental technology for coatings. Previous works of our group showed that Al-W alloy films with a W content and a high corrosion resistance can be obtained from Al-based ionic liquids (ILs) added with tungsten(W) chloride hydrate ( $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ ).

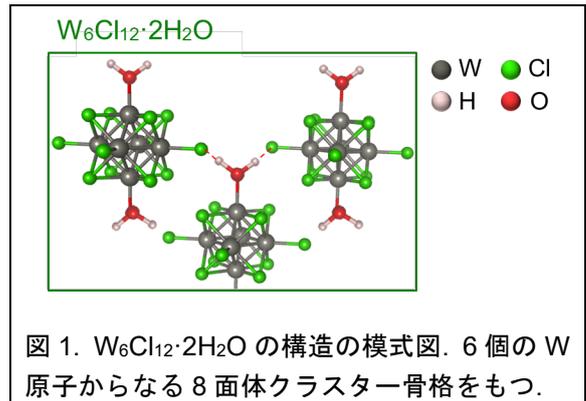
$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  in the solid form has an octahedral cluster composed of six tungsten atoms. This cluster structure retains even after  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  is dissolved in the ILs. Such atomic cluster structure may affect the local atomic arrangement in the electrodeposited Al-W alloy films. This study compared the coordination environments of W atoms in the electrodeposited Al-W alloy films obtained 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, both of 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, but the one obtained by using  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  had smaller number of coordinated Al atoms.

## 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、表面処理材料としての需要が高まっており、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(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化合物である。また $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 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EXAFS測定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種類の塩を用いて得られたAI-W合金膜のW-L<sub>3</sub>端EXAFS測定を行い、W周囲の配位環境の差の有無を明らかにすることを目的とした。



## 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 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ または $WCl_5$ のいずれかを加えた電解浴から同条件でAI-W合金膜を作製し、膜中のW周りの配位環境を調べた。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。

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<sub>III</sub>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<sub>3</sub>吸収端のエネルギーはL<sub>1</sub>: 12.100、L<sub>2</sub>: 11.544、L<sub>3</sub>: 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。

### ・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得られたAI-W合金膜; AI-10W, AI-3W (at.%)

EMIC- $AlCl_3$ イオン液体に $WCl_5$ を加えた電解浴から得られたAI-W合金膜: AI-1W (at.%)

電析膜のEXAFSスペクトルのS/N比を大きくするため、基板から剥離した膜を数枚重ねて測定した。

### ・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プログラムを用いて行った。

## 4. 実験結果と考察

$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を用いて得られたAI-10WおよびAI-3Wと、 $WCl_5$ を用いて得られたAI-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)をフィッティングし、W周囲のAI配位数を決定した。その結果を表1に示す。いずれのフィッティングにおいて

もミスフィット率( $R$ )は1%程度であった。

W に対する Al の配位数は、Al-10W 中では 11.8, Al-3W 中では 9.8, Al-1W 中では 10.2 であった。これらの値は面心立方構造(fcc)の配位数に近い。W と Al の原子間距離( $r_{Al}$ )はいずれの場合も 0.27~0.28 nm と計算された。

Al-3W と Al-1W では、Al 配位数および W-Al 原子間距離がほとんど一致した。対して、Al-10W では Al 配位数がわずかに増大した。Al-3W と Al-10W はともに  $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$  を用いて得られており、Al-1W は  $WCl_5$  を用いて得られたものであるから、電析膜の局所構造は、W 前駆体はほとんど影響せず、膜中の W 含有率が関係していると考えられる。また W と Al の原子間距離(0.27~0.28 nm)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]。

**表 1.** Al-W 合金薄膜の  $r$ -space W-L<sub>3</sub> EXAFS スペクトルのフィッティング結果。  $N_{Al}$  : Al の配位数,  $r_{Al}$  : W と Al の原子間距離,  $R$  : Artemis で計算されたデータと理論のミスフィット

Al-W alloy	W source	$N_{Al}$	$r_{Al}$ (nm)	$R$ (%)
Al-10W	$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$	11.8	0.271	0.54
Al-3W	$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$	9.8	0.278	0.85
Al-1W	$WCl_5$	10.2	0.278	1.24

## 5. 今後の課題

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。今回は標準試料として W を用いたが、より測定試料と構造に近い Al-W 金属間化合物を用いることが出来れば、さらに測定精度を向上させられる可能性がある。

## 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**, 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.

## 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、アモルファス、タングステン、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:

2023年3月)