

(様式第5号)

EXAFS 測定によるイオン液体中の局所原子配列の解析 EXAFS analysis of local atomic structure in ionic liquids

東野昭太

Shota Higashino

大阪公立大学

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）

二次電池の高容量化・高電圧化を実現する上で、リチウムなどの金属を電極に直接用いる「金属二次電池」が注目されている。金属二次電池の充放電に関わる重要な反応が金属の電解析出（電析）であり、電析により得られる析出物の成長形態が電池性能に直結する。電析物の形態を左右する要素として、還元析出した金属原子の表面拡散が挙げられるが、その定量的な評価手法は確立されておらず未解明な部分が多い。そこで本研究では、2価のW化合物である $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を用いるアルミニウム-タングステン (Al-W) 合金の電析技術に着目した。 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 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したイオンとして存在する。このイオンとしてのWの原子配置と、電析により得られたAl-W合金膜中のW原子の配置を比較することにより、イオン状態から固体状態へと至る過程におけるW原子の拡散に関する知見が得られることが期待される。本研究課題では、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ とは異なる溶存状態をもちうるW化合物として、五塩化タングステン (WCl_5) を用いて EXAFS 測定を行った。その結果、 WCl_5 は溶存状態においてクラスター構造を持たず、Cl原子が乖離することにより溶解することが示唆された。

Metal electrodes for secondary batteries have attracted attention due to the expected large capacity and high voltage achieved by them. Electrodeposition of metals is the essential reaction for the charge and discharge in metal electrodes, and the morphology of the deposits is such a parameter that determines the property of the batteries. The morphology of the deposits could depend on the surface diffusion of electrodeposited metal atoms. However, the factors that affect the film morphology leave much to be investigated, as empirical method to evaluate the surface diffusion behavior of metal atoms has not been established. This study employs electrodeposition of Al-W alloys using $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ to obtain an understanding on the surface diffusion of W atoms. $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ is composed of an octahedral cluster of six W atoms, which is remained even when $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ is dissolved into an electrolytic bath based on a chloroaluminate ionic liquid. Comparison between the atomic ordering of W between in the ionic state of $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ and in the solid state of electrodeposited Al-W films would clarify the surface diffusion behavior of W. In this experiment in SAGA-LS, EXAFS measurements of tungsten(V) chloride, WCl_5 , dissolved into the chloroaluminate ionic liquid were carried out, with the aim of comparing the dissolution structure of WCl_5 and $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$. The results showed that the dissolution state of WCl_5 in the chloroaluminate ionic liquid does not have a W atom cluster, and Cl atoms dissociated from WCl_5 .

2. 背景と目的

二次電池の負極として金属を用いた電池(金属二次電池)は、イオンの挿入脱離を利用する従来のイオン二次電池よりも高い放電電圧および充電容量をもちうると期待される。しかし、金属二次電池において金属が電解析出(電析)される際、その条件によってはデンドライトと呼ばれる樹枝状の成長形態をとり、電池の短絡につながる可能性があるためその抑制が求められている。

電析により得られる析出物の成長形態を決定する要素として、金属原子の表面拡散が挙げられる。しかし、金属原子の表面拡散の挙動を定量的に評価する手法は確立していない。そこで本研究では、申請者がこれまで系統的な研究を行って来た、アルミニウム-タングステン(AI-W)合金の電析プロセスに着目した。AI-W合金の電析において、W

の前駆体として用いられる W 塩のひとつに 2 価の W 化合物 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ (図 1(a))がある。

$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ は、固体状態において 6 個の W 原子からなる 8 面体構造のクラスターをもつ。

さらに $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ は、電解液であるイオン液体に溶解させた状態でも、このクラスター構造を維持する^[1]。そのため、この W クラスターが還元析出する際の W 周囲の原子配列の変化を調べ、その結果を溶解状態と比較することにより、W 原子の拡散挙動に関する基礎的な

知見が得られると期待される。さらに本研究では、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ との比較対象として、五塩化タングステン(WCl_5 , 図 1(b))にも注目した。 WCl_5 は固体状態においてクラスター構造をもたないため、これを用いて電析した AI-W 合金は、 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を用いた場合とは異なる原子配列をもつ可能性がある。本研究では、電解液であるイオン液体に溶解させた WCl_5 の W 原子周囲の配位構造を EXAFS 測定により明らかにすることを試みた。

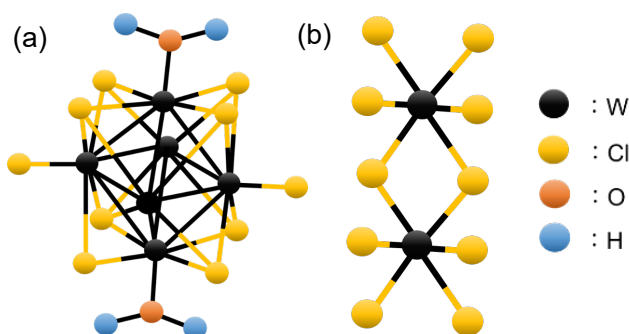


図 1. (a) $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ および(b) WCl_5 の模式図。
 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ は 6 個の W 原子からなる 8 面体構造のクラスターをもつ。

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 WCl_5 または $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を 80°C で溶解させ、これを室温まで冷却することで測定に用いた。EMIC- $AlCl_3$ イオン液体は吸湿性があるため、チャック付きのポリエチレン袋で二重に封じることにより吸湿を防いだ。

測定方法として透過法および蛍光法を用いた。W-L₃ 吸収端のエネルギーは 10.207 keV であるため、入射 X 線のエネルギー範囲を 9.5–11.5 keV とした。得られた EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数のフィッティングにより、W 原子周囲の原子の配位数および原子間距離を決定した。実験に用いた試料は下記の通りである。

・標準試料

$W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ と窒化ホウ素を混合したペレットを、結晶構造が既知のリファレンスとして用いた。

・測定試料

EMIC- $AlCl_3$ イオン液体に WCl_5 を加えた電解液

EMIC- $AlCl_3$ イオン液体に $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を加えた電解液

・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、EMIC-AI₃ イオン液体に WCl₅ を加えた電解液の 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 3 に示す。W-Cl 間の散乱を考慮して、*r*-space EXAFS スペクトルに対しフィッティングを行った。実測されたスペクトルに見られる 1.9 Å のピークをフィッティングカーブが再現したことから、このピークは W-Cl 間の散乱に由来すると考えられる。また、*r*-space EXAFS スペクトルの 2Å 以降に大きなピークが存在しないことから、W 原子の周辺に Cl 原子のみが存在していると考えられる。*r*-space EXAFS スペクトルのカーブフィッティングから、W 原子に対する Cl 原子の配位数を求めた結果、その値は 2.4 となり、固体の WCl₅ 中の W 原子に対する Cl 原子の配位数(6)よりも小さい値となった。このことから、EMIC-AI₃ イオン液体に WCl₅ は、一部の Cl 原子が乖離したカチオンとして溶解すると考えられる。

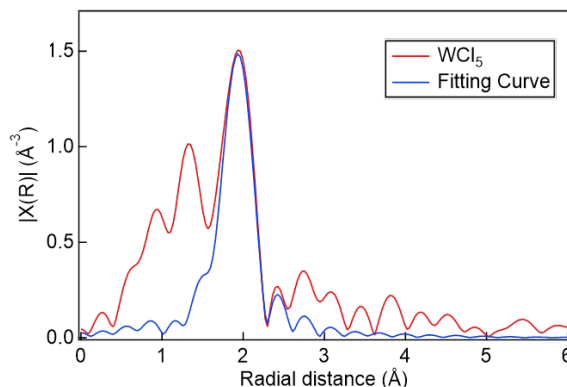


図 2. EMIC-AI₃ イオン液体に溶解した WCl₅ の *r*-space EXAFS スペクトル.

5. 今後の課題

EXAFS 解析の結果から、EMIC-AI₃ イオン液体に溶解した WCl₅ の W 原子周囲の配位原子は Cl であることが示唆された。また W 原子の周囲には W 原子が存在しないことから、クラスター構造を有していないことが示唆された。このような溶存状態をもつ W イオンから電析される Al-W 合金膜中の W 周囲の原子配置を詳細に調べ、W₆Cl₁₂·2H₂O の場合とも比較することにより、イオンの構造が電析膜中の原子配置に及ぼす影響を明らかにできると考えられる。

6. 参考文献

[1] S. Higashino et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 912, 116238, 2022.

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, Takuma Sakai, Takumi Ikenoue, Masakazu Tane, Tetsuji Hirato, “Toward Tungsten Electrodeposition at Moderate Temperatures Below 100°C Using Chloroaluminate Ionic Liquids”, *Journal of The Electrochemical Society*, 170, 052501, 2023.
2. **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.
3. **Shota Higashino**, Masao Miyake, Hisashi Fujii, Ayumu Takahashi, Tetsuji Hirato, “Electrodeposition of Al-W alloy films in a 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride-AI₃ ionic liquid containing W₆Cl₁₂”, *Journal of The Electrochemical Society*, 164, D120-D125, 2017.
4. **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
5. **Shota Higashino**, Masao Miyake, Hisashi Fujii, Ayumu Takahashi, Ryuta Kasada, and Tetsuji Hirato, “Electrodeposition of Aluminum-Tungsten Alloy Films Using EMIC-AI₃-W₆Cl₁₂ Ionic Liquids of Different Compositions”, *Materials Transactions*, 59, 944-949, 2018.

6. **Shota Higashino**, Masao Miyake, Takumi Ikenoue, and Tetsuji Hirato,
“Formation of a photocatalytic WO₃ surface layer on electrodeposited Al–W alloy coatings by selective dissolution and heat treatment”, *Scientific Reports*, 9, 16008, 2019.
7. **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）
EXAFS、動径分布関数、電析、タングステン

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：2026年3月）