

(様式第 5 号)

電析薄膜の EXAFS 測定による局所原子配列の解析 EXAFS analysis of local atomic structure in electrodeposited thin films

東野 昭太、村川 拓摩
Shota Higashino, Takuma Murakawa

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）

金属の電析は、二次電池などの高性能化のため重要となる技術である。電析により得られる析出物の形態を決定する要素として、還元析出した金属原子の表面拡散があるが、その定量的な評価手法が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) 合金の電析プロセスに着目した。 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ 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とが知られている。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基礎的な知見が得られると期待される。本研究課題では、クライオスタットにより維持した低温環境において、Al-W 合金膜の W-L₃ 端 EXAFS 測定を行った。その結果から、Al-W 合金膜中の W 原子はいずれも第一配位圏に Al 原子をもつことが示唆された。

Electrodeposition of metals is an important technique to improve properties of secondary batteries. It is known that the morphology of electrodeposited films reflects the surface diffusion of the reduced metal atoms. However, since empirical method to evaluate the surface diffusion behavior of metal atoms has not been established, the factors that affect the film morphology leave much to be investigated. This study employs electrodeposition of Al-W alloys using $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ to deduce a fundamental understanding on the surface diffusion of W atoms. $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ comprises an octahedral cluster composed of six W atoms, which is remained even after $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ is dissolved into an electrolytic bath based on a chloroaluminate ionic liquid. Comparison between the atomic ordering of W in this cluster ion and that in electrodeposited Al-W films would clarify the surface diffusion behavior of W. In this experiment in SAGA-LS, W-L₃ EXAFS spectra of electrodeposited Al-W films were measured, by using a cryostat to reduce the sample temperature. The results revealed that the W atoms in the Al-W films had Al atoms in the first coordination, and the coordination number changed with the W content in the films.

2. 背景と目的

電解液中に溶解した金属イオンを還元析出させるプロセスを電析という。電析は、金属二次電池の負極における充電反応への応用が可能であり、これが実現すれば従来よりも高い放電電圧および充電容量が得られることが期待される。しかし、金属が電析される際に、その析出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る。デンドライトは電池の短絡につながるため、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、電極表面に析出した金属原子の表面拡散が挙げられる。しかし、金属原子の拡散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 の前駆体は 2 価の W 化合物 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ である。この化合物は、固体状態において図 1 のように 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していることがわかっている^[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。

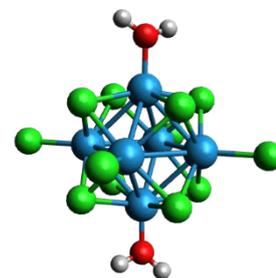


図 1. $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ の模式図. 6 個の W 原子(青)が 8 面体構造のクラスターを構成する.

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

電析により得られた AI-W 合金膜中における W 周囲の原子配列を解析した。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) に種々の濃度の $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を加えた電解液を用い、温度を 25°C または 80°C として AI-W 合金膜を作製した。得られた合金膜を基板から剥離し、十分な X 線吸光度が得られる程度の枚数を重ねて EXAFS 測定に用いた。EXAFS 測定の際、より高精度のスペクトルを得るために、試料をクライオスタットにより 25 K まで冷却した。測定方法として透過法を用いた。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は 9.5-11.5 keV とした。測定により得られた EXAFS スペクトルから動径分布関数を求め、そのフィッティングにより各原子の配位数や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 $W_6Cl_{12} \cdot 2H_2O$ を加えた電解液から 25~80°C で得られた AI-W 合金膜
EMIC- $AlCl_3$ イオン液体に WCl_5 を加えた電解液から 25~80°C で得られた AI-W 合金膜

・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 AI-8W (数値は膜中の W の at.%)膜の、室温(300 K)または 25 K で測定した 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(*r*-space スペクトル)を図 2 に示す。

いずれの測定温度においても、2.7 Å 付近および 5.2 Å 付近にピークが見られた。2.7 Å 付近のピークは、そのピーク位置が W 原子と Al 原子の半径の合計に近い。動径分布関数のフィッティング結果から、このピークが W の第一配位圏に存在する Al 原子に起因することが確かめられた。また、5.2 Å 付近のピークは、W の第二配位圏に相当すると考えられる。300 K では 5.2 Å 付近のピークが小さいのに対し、25 K では明瞭に見られた。これは測定温度の低下により、原子の格子振動が抑制されたためと考えられる。25 K で観測された 5.2 Å 付近のピークをフィッティングすることにより、第二配位圏の原子や配位数を決定できると考えられる。

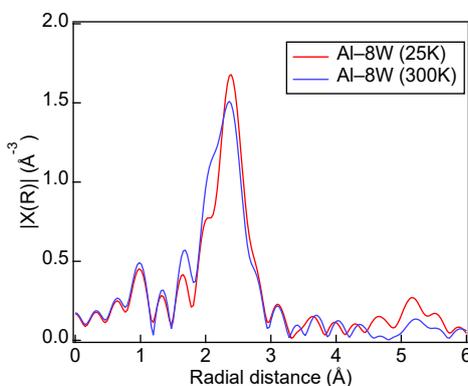


図 2. 300 K および 25 K で測定した Al-8W(at.%)合金膜の動径分布関数.

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 原子に最近接している配位原子は Al であることが示唆された。さらに第二近接の原子についても、動径分布関数の詳細な解析により明らかになると考えられる。また、W 周囲の原子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やアトムプローブも有効な手段であると考えられる。

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-AlCl₃ 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-AlCl₃-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、アルミニウム合金、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：2024 年 5月）