

常温水和物融体を利用する高融点金属電析への挑戦

所属： 京都大学 工学研究科 材料工学専攻

助成対象者： 邑瀬 邦明

共同研究者： 北田 敦、高井 亮太

概要

通常の水溶液からの電析において、金属状態のモリブデンは鉄族金属との誘起共析による合金としてのみ得られる。本研究では、自由水が少ない環境をもつ水和物融体を用いれば結晶性の単体クロムが電析できる点にヒントを得て、クロムと同族の高融点金属であるモリブデンの単体を水和物融体から電析することを試みた。その結果、塩化リチウム系の水和物融体に塩化モリブデン(V)を加えた電解液が、金属状態のモリブデンを電析できることを明らかにした。得られる金属モリブデン相は基本的にアモルファスであった。塩化リチウムの高濃度化によって、カソードでの水素発生を十分に抑制することが、電解液中のモリブデン種を金属状態まで還元する上で重要であった。

abstract

It is known that metallic molybdenum can be electrodeposited from conventional aqueous solutions only as alloys with iron-group metals through induced-codeposition. Taking a hint from the electrodeposition of crystalline elemental chromium from hydrate melts with a limited amount of free water, we tried the electrodeposition of elemental molybdenum, a high-melting congener of chromium. It was found that a hydrate melt of lithium chloride containing molybdenum(V) chloride can electrodeposit metallic molybdenum. The resulting molybdenum phase was amorphous. Suppression of hydrogen

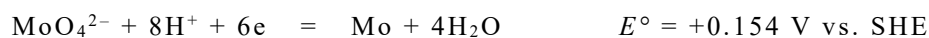
evolution was an important factor to reduce the molybdenum species in the melt to metallic state.

研究内容

[背景]

電解質溶液中の金属イオン種を電極表面で電解還元して金属や合金を得る電析は、金属製錬、電気めっき、エレクトロニクス実装などの金属材料工学において不可欠な技術である。我々は最近、塩化カルシウム CaCl_2 や塩化リチウム LiCl を含む常温水和物融体を電析溶媒とする、新しい概念の「硬質 3 価クロムめっき」を開発した[1,2]。この技術は、環境負荷の高い 6 価クロムを用いないのみならず、従来の装飾用 3 価クロムめっきでは不可能だった結晶性の硬質クロム皮膜を高い電流効率（60～80%）で簡単に電析できる。この結果は、自由水が少なく水の活量が小さな水和物融体がクロム以外の高融点金属の電析溶媒としても広く活用できる可能性を示唆している。

モリブデン Mo とタングステン W はクロムと同じ 6 族元素で、ポリ酸を形成しやすいなどクロムと似た化学的性質をもつ。オキソ酸からの電析反応と標準電位は



であり、著しく卑ではないものの、単体の Mo や W は水溶液から電析せず、鉄族金属との誘起共析による合金電析のみ可能とされる[3]。それは、電解時に表面に生じる低級酸化物（ MoO_2 など）が安定で、なおかつ水素触媒活性をもつため、それ以降は水素発生が卓越して速度論的に金属電析に至らないためである。水の活量が小さく、その反応性を抑制できる水和物融体を活用すれば、単体の Mo や W を水溶液から電析できると考えた。

[目的]

本研究では上記の 6 族元素のうち、単体 Mo 電析の可能性について重点的に調べた。金属モリブデンは、構造用合金鋼、ステンレス鋼、スーパーアロイなどの添加金属元素としての用途が主だが、その一方で線・棒・板材に加工された単体が自動車部品、電子材料、照明材料に利用される。また最近では、化合物太陽電池の裏面電極など、単体 Mo を母材へ製膜して用いることも行われる。このようなコーティングに電析法を活用できれば、高温や真空を用いない新しい製膜法として活用できる。

[結果]

・モリブデン化合物の溶解性と建浴

本研究で検討した水和物融体を表 1 にまとめる。まず、塩化リチウム LiCl 系の融体を用いて、原料となるモリブデン化合物の溶解性を調べた。その結果、鉄族金属との合金電析で一般に用いられるモリブデン酸化合物は、取扱いが容易なものの溶解性が低かった。例えば $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ の場合、LiCl を高濃度にするときわめて溶けにくくなり、最も LiCl 濃度が小さい融体③に対する飽和濃度も $[\text{Mo(VI)}] = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ に満たなかった。一方、塩化モリブデン(V) MoCl_5 は、モリブデン塩としては高価な上にいくぶん取扱いにくいものの、比較的高濃度 ($> 1 \text{ mol kg}^{-1}$) に建浴できた。そこで以後の研究では、主として濃度 0.30 mol kg^{-1} の MoCl_5 を含む水和物融体 (図 1) を用いた。ただ、 MoCl_5 は水分と部分的に反応して塩化水素ガスを生じるため、建浴や実験操作は局所排気下で行った。また、溶存 Mo(V) 種が酸素によって酸化されるのを防ぐため、電気化学実験に先立って、窒素ガス通気により溶存酸素を取り除いた。

表 1 使用した水和物融体とその組成

水和物融体	塩化物の質量 / g	水の体積 / mL
① 18.4 mol kg^{-1} LiCl 水溶液	124.8	160
② 13.9 mol kg^{-1} LiCl 水溶液	94.28	160
③ 11.1 mol kg^{-1} LiCl 水溶液	75.28	160
④ 9.25 mol kg^{-1} CaCl_2 水溶液	164.3	160

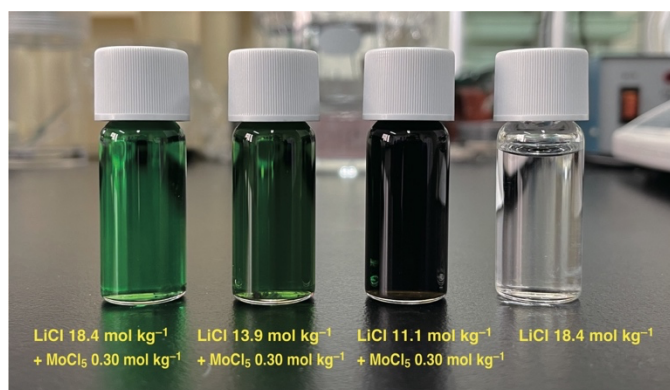


図 1 濃度 0.30 mol kg^{-1} の MoCl_5 を溶解させた水和物融体①～③の外観。比較のため、溶解前の融体①の外観も示す。

・LiCl 系水和物融体からの電析

融体①ならびにそこへ濃度 0.30 mol kg^{-1} の MoCl_5 を加えた浴の分極挙動を図 2 に示す。融体①は pH 4.6 であり、そこへ MoCl_5 を加えることで pH -2.0 以下の強酸性となった。融

体①で見られる電位 -1.0 V ($\text{Ag}|\text{AgCl}$ in $3.33\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}$ 基準) からの立ち上がりは水の還元 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) による水素発生、 MoCl_5 を含む場合の電位 -0.4 V からの立ち上がりは H^+ の還元 ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$) による水素発生と考えている。 Mo(V) 種の還元に対応する明確なカソード波は見られないが、この電位領域で Mo 電析が起こると考え、ニッケル素地をカソードとする電流密度 200 mA cm^{-2} での定電流電解を行った。電解中の電極電位は安定しており、およそ -2.1 V であった。図 3 に電解後のカソード外観と表面 SEM 像を示す。黒っぽい外観をもつ平滑で密着性のよい電析物を得た。表面 SEM からは、直径数 μm 程度の球状電析物がまばらに分布している様子が認められた。EDX による球状電析物部分 (SEM 像の 1+ の部分) のモリブデン含量は $49\text{ wt.}\%$ 、それ以外の場所 (同 2+ の部分) は $2\text{ wt.}\%$ 程度であった (残りは素地のニッケルならびに塩素)。したがって、モリブデンが何からの化学的状態で電析していることがわかった。元素の化学的状態を特定するため、 Ar^+ イオンスパッタリングを組み合わせた深さ方向の XPS 測定を行ったところ (図 4)、スパッタリング前の試料の最表面にも金属状態 (酸化数 0 の状態) を示す束縛エネルギーにピークが認められ、その強度はスパッタリング後 (深さ 10 nm) にはさらに増大した。一部の金属元素では、 Ar^+ イオンスパッタリングによって表面が金属状態に還元されるこ

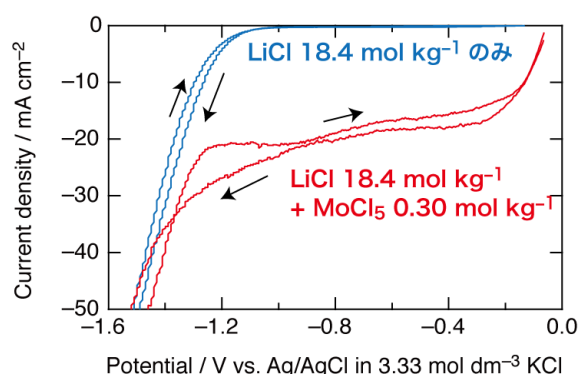


図 2 濃度 0.30 mol kg^{-1} の MoCl_5 を溶解させた水和物融体①のボルタモグラム
浴温： 40°C 、作用極：ニッケル、対極：グラッシーカーボン、浴攪拌： 400 rpm

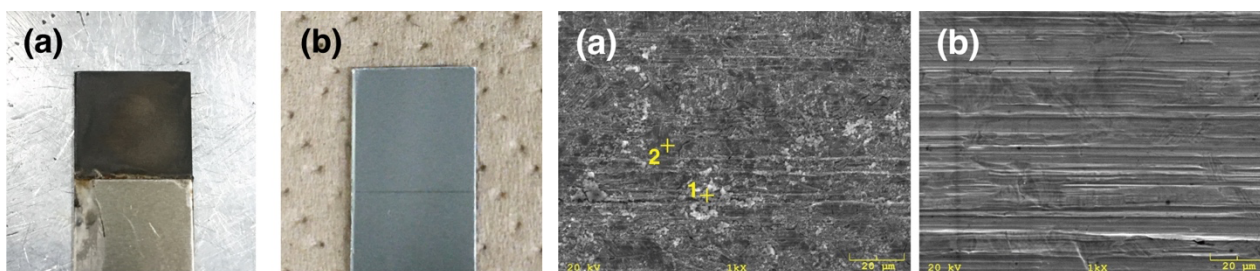


図 3 濃度 0.30 mol kg^{-1} の MoCl_5 を溶解させた水和物融体①からの (a) 定電流電析物の外観 (左 2 つ) と表面 SEM 像 (右 2 つ)。(b) は電析前のニッケル素地。

とがあり、6価モリブデンの酸化物 MoO_3 はそれが起こりやすい[4]。したがって、スパッタリング後の金属状態のピーク増大は、**artifact** である可能性もある。ただ、スパッタリング前の表面にも金属状態のモリブデンが存在することから、本電析によってある程度の単体 Mo は得られていると判断した。ただし、皮膜の XRD には素地の単体 Ni 以外に明瞭な回折線が観測されず、電析物中のモリブデン成分はアモルファスであると結論した。XPS で検出されたモリブデン全体を 100% としたときの、金属 Mo の分率は、最表面で 7%、深さ 10 nm で 56%、深さ 20 nm（スペクトルは省略）で 64% と算出された。

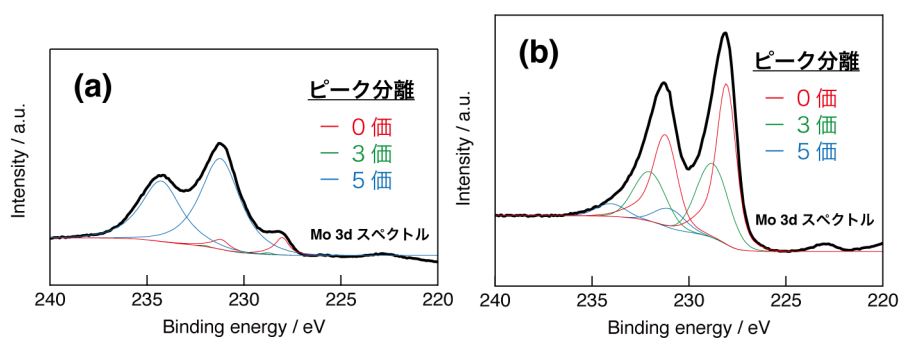


図 4 濃度 0.30 mol kg^{-1} の MoCl_5 を溶解させた水和物融体①からの電析物の Mo 3d XPS スペクトル. (a) 最表面と (b) スパッタリング後 (SiO_2 換算で深さ 10 nm)

以上の結果は浴温 40°C の場合だが、これを 70°C で行っても析出物は同様であった。一方、 LiCl 濃度がより小さな融体②や融体③を使った浴では、図 2 に見られる H^+ の還元電流が増大し、同時にモリブデンを含む成分の析出量が著しく減少した。モリブデン成分の電析には、 LiCl 濃度を可能な限り大きく設定して水素発生を抑制することが必要とわかった。これには、酸性塩化物浴における Mo(V) 化学種の形態[5]も関わっている可能性がある。また、 CaCl_2 を用いた融体④（濃度 0.30 mol kg^{-1} の MoCl_5 を含有）では、水酸化カルシウム等の析出によってモリブデン成分の電析が完全に阻害された。

[今後]

以上のように、きわめて濃厚な LiCl を含む水和物融体からは、金属状態のモリブデン（おそらく単体 Mo ）を含む電析物が得られたが、結晶性をもつ皮膜ではなかった。一方、本研究の予備実験として行った研究では、濃度 1.0 mol dm^{-3} の MoCl_5 を含む融体③から、XRD により微結晶の bcc 相と判断される単体 Mo が電位 -1.3 V の定電位で電析した（浴温：室温、作用極：ニッケルめっき真鍮、対極：DSA 電極、浴攪拌：なし）。この電析物を真空下でアニールしたところ、bcc 相に基づく鋭い 110、200、211、220 回折を与える高結

晶性の皮膜となった。しかし、この電析は現象が再現できておらず、今後さらなる検証が必要である。再現できていない原因をいくつか考えており、その一つは、用いた MoCl_5 試薬のメーカーである。予備実験では Sigma-Aldrich 製を用いていたが、Covid-19 パンデミックのため入荷が止まり、その後に着手した本研究では富士フイルム和光製の MoCl_5 を用いた。試薬メーカーに依存して、含まれる不純物等の状況が異なり、それに電析性が影響されている可能性がある。現在、Sigma-Aldrich 製の入荷は再開され、新品を入手したがそれを使った追試には着手できていない。また、電析に用いた素地からニッケルが偶発的に溶出し、予備実験ではそれが金属 Mo の誘起共析をもたらした可能性もある。実際、銅素地を用いた同様の定電流電析を試みたところ、試料の最表面からは金属状態のモリブデンが検出されなくなった。一方、ニッケル素地を用いた電析実験後の浴を ICP-AES で分析したところ、浴中へのニッケル種の溶出量は、誘起共析を一般にもたらず濃度より 3 桁小さかった。このことは、単純な誘起共析だけでは予備実験時に微結晶 Mo が得られた事実を説明できないことを示している。電極の配置や、素地の前洗浄方法などを含め、検証をすすめたいと考えている。

引用文献

- [1] K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, *Electrochim. Acta*, **338**, 135873/1-8 (2020);
[2] 吉兼祐介, 瀬戸寛生, 片山順一, 長尾敏光, 大澤燎平, 北田 敦, 邑瀬邦明, 表面技術, **71**, 815-820 (2020); [3] A. Brenner, “Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice,” Vol. II, Academic Press, New York, 1963, pp. 347–456; [4] 橋本 哲, 表面科学, **25**, 198–204 (2004); [5] F. Jalilehvand, V. Mah, B. Leung, D. Ross, M. Parvez, and R. Aroca, *Inorg. Chem.*, **46**, 4430–4445 (2007); [6] 高井亮太, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明, 表面技術協会 第 140 回講演大会, 10E-09, 2019.

本助成に関わる成果物

[口頭発表]

R. Takai, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, “Molybdenum Electroplating Using Concentrated Chloride Aqueous Solution,” PRiME 2020, October 4-9, 2020, #Z01-3593. [General Student Poster Session Winner – 2nd Place]