

フッ化物-塩化物溶融塩中における β タングステン電析及び電析メカニズムの解明 Electrodeposition of β -W in fluoride-chloride mixed molten salt and elucidation of β -W electrodeposition mechanism

京都大学エネルギー理工学研究所 助教 法川勇太郎
Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Yutaro Norikawa

要旨

本研究では、溶融 CsCl-CsF-WO₃ 中における β タングステンの電析メカニズムを解明するために、まずは温度を 773, 923 K と変えて電析を行い、得られたタングステン膜の結晶相および酸素の含有量を調べた。その結果 773 K で得られた β タングステン中の酸素量は、923 K で得られた α タングステン中の酸素量よりも多いことが分かった。また、得られた β タングステンを高真空中、973 K でアニール処理をすると、酸素の含まれない α タングステンに相変化することが分かった。これらの結果から、酸素が含まれることが β タングステンの形成に重要であることが示された。さらに、酸化物イオンを含まない溶融塩、具体的には CsCl-CsF-WCl₆ 中、773 K で電析を行ったところ、主に α タングステンからなる電析物が得られた。これらの結果から、溶融塩中に酸化物イオンが存在し、電析時に酸素を含んだタングステンが電析されることで β タングステンが形成されることが分かった。

1 はじめに

タングステンは単体金属の中で最も硬く、最も高い融点(3695 K)を持ち、低熱膨張率、耐食性、耐放射線性などの優れた特性を有する金属である。そのため、切削材料、フィラメント、放射線遮蔽材などの用途に活用されている。しかし、タングステンは高融点かつ高硬度なため、現在の加工には粉末冶金が用いられており、複雑な形状や薄膜への加工が困難なことから、応用範囲が制限されている。そこで、ニッケルや鉄、銅などの加工性の良い材料上へのタングステンめっきが可能になれば、応用範囲が大きく広がることが期待できる。

一般的にタングステンは A2 構造を持つ安定な α タングステンと A15 構造の準安定な β タングステンの 2 つの相で存在する[1]。近年、A15 構造の β タングステン膜は、巨大なスピントロニクス効果を示すことから、スピントロニクス技術・デバイスの分野で大きな関心を集めている[2,3]。し

かし、従来の β タングステン膜の作製方法である物理的气相成長法 (PVD) で得られる膜の厚さは、通常、数十～数百ナノメートル程度である。

タングステンの電析(電気めっき)は、過去数十年にわたり、フッ化物[4,5]、塩化物[6-8]、フッ化物と塩化物の混合塩[9-12]、酸化物[13,14]などの高温の溶融塩を用いて行われており、 α タングステン膜が得られることが多く報告されている。 β タングステン膜の電析に関する報告は非常に少なく、緻密で平滑な β タングステン単相膜が得られたことはなかった。一方近年我々は、773 K の溶融 CsF-CsCl-WO₃ 中において、鏡面を持つ緻密で極めて平滑な β タングステン膜を電析することに成功した[15,16]。この β タングステン膜は膜厚が 15 μm 程度と PVD で得られるものに比べて圧倒的に厚く、それゆえ様々な分析や応用ができることと期待されている。そこで今回は、 β タングステンが電析されるメカニズムの解明を目指し、特に酸素の含有に注目して研究を行った。

2 実験方法

タングステンの電析は、共晶組成の CsF–CsCl 溶融塩(50:50 mol%、融点 414 K)に WO_3 もしくは WCl_6 を添加した浴中で行った。CsF および CsCl は 180°C で 24 時間以上真空乾燥し、さらに 500°C で 24 時間以上真空乾燥した後、Ar グローブボックス中で所定の比率に混合してカーボン製のつぼに入れた。塩を充填したつぼは、ステンレス製の気密性ホルダーに入れてグローブボックスから出し、電気炉で所定の温度まで昇温した。

作製した試料は、水洗により表面の塩を除去した後、サーモフィッシャー社の走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM/EDX) およびリガク社の X 線回折装置 (Ultima IV) を用いて分析した。電析試料のアニーリング処理は、ターボ分子ポンプを用いた 2×10^{-3} Pa 程度の高真空状態で、所定の温度まで 50 K min^{-1} で昇温させた後に 60 分間保持して行った。処理した試料についても SEM/EDX および XRD を用いて分析した。

3 実験結果

3.1 電析タングステンの結晶相

まずは電析タングステンの結晶相の電析温度による違いを確認するため、773 K および 923 K の溶融 CsF–CsCl– WO_3 (1.0 mol%) において、Cu 基板を用いてカソード電流密度 6 mA cm^{-2} 、電気量密度 90 C cm^{-2} で定電流電解を行った。図 1 には 773 K で電析した試料の表面写真、表面 SEM 像および XRD パターンを示す。鏡面の金属光沢を持つ電析膜が得られた。表面 SEM からは、角ばった結晶は見られず、球状の結晶が見られた。XRD パターンは β タングステンに帰属され、この温度で電析されるタングstenは β タングstenであることがわかった。

図 2 には、923 K で電析した試料の表面写真、

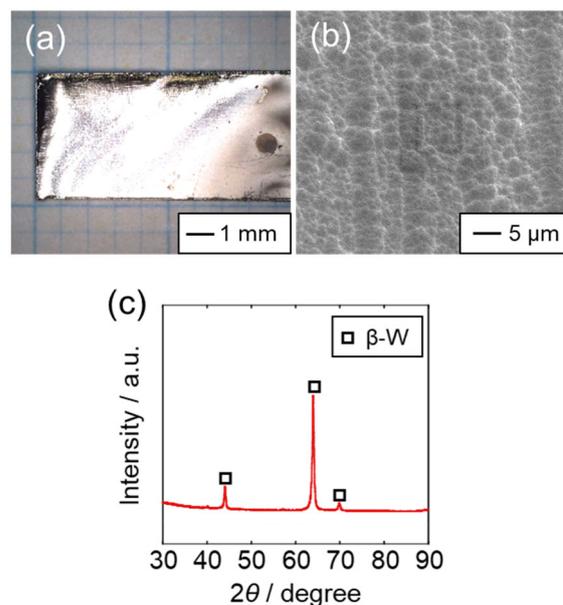


Fig.1 (a) Photograph, (b) surface SEM image and (c) XRD patterns of W films obtained by galvanostatic electrolysis of Cu plate electrodes in molten CsF–CsCl– WO_3 (1.0 mol %) at 773 K. Cathodic current density: 6 mA cm^{-2} . Charge density: 90 C cm^{-2} .

表面 SEM 像および XRD パターンを示す。773 K で得られたものと違い、灰色の電析膜が得られた。表面 SEM 像から、角ばった結晶が見られ、これが表面の平滑性が悪い原因であると考えられる。また、XRD パターンから、得られたタングstenは α タングstenであることが分かる。これらのことから、温度によって得られる電析タングstenの結晶相が異なることが分かった。異なる結晶構造が得られる要因として、酸素の含有量が異なることが考えられる。そこで、EDX を用いて組成分析を行ったところ、773 K で電析された β タングstenの酸素量は 13.0 at% であり、923 K で電析された α タングstenの酸素量は 4.3 at% であった。EDX での分析値は表面の酸化被膜の影響を大きく受けていると考えられるが、結晶構造によって含まれる酸素量が異なる

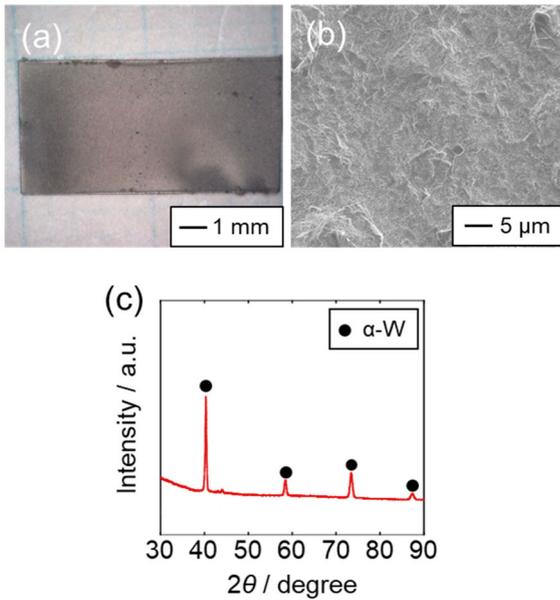


Fig.2 (a) Photograph, (b) surface SEM image and (c) XRD patterns of W films obtained by galvanostatic electrolysis of Cu plate electrodes in molten CsF–CsCl–WO₃ (1.0 mol %) at 923 K. Cathodic current density: 6 mA cm⁻². Charge density: 90 C cm⁻².

ことが予想された。

3.2 アニール処理による相変化

続いて、酸素がタングステンの結晶相に影響を与えていることを確認するために、773 Kの溶融 CsF–CsCl–WO₃ での電析で得られた β タングステン膜を高真空下でアニール処理することによる結晶相の変化を確認した。図 3 に、電析で得られた β タングステンを高真空下において、823, 873, 923, 973 K の各温度で 1 時間アニール処理した試料の XRD パターンを示す。823, 873, 923 K では β タングステンの XRD パターンが得られたが、973 K では α タングステンの XRD パターンも確認された。図 4 に図 3 の 973 K で 1 時間アニール処理した試料を更に 973 K で 1 時間アニール処理した試料の XRD パターンを示す。合計 2 時間アニール処

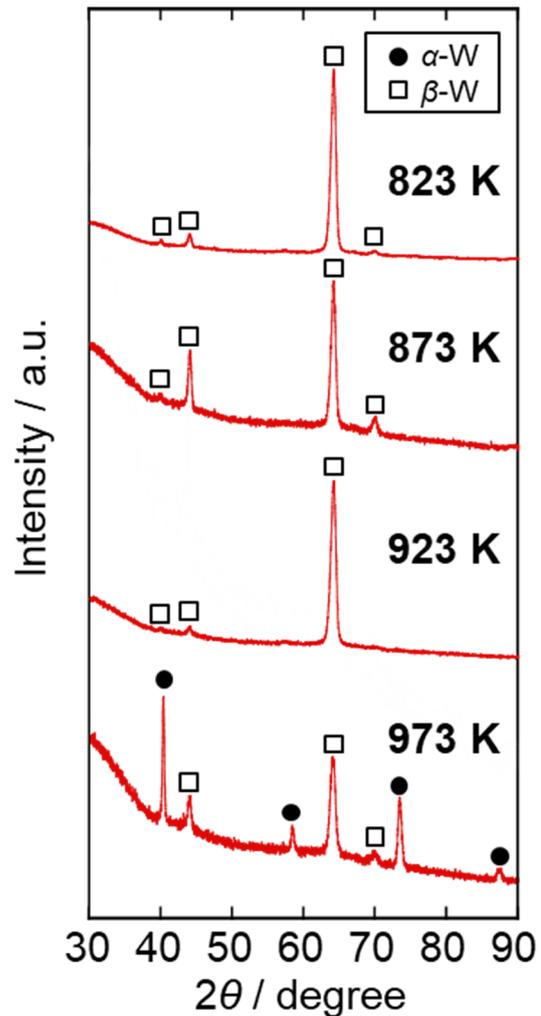


Fig.3 XRD patterns of electrodeposited β-W films after annealing at 823–973 K for 60 min.

理をすることで、ほとんど α タングステンの XRD パターンのみしか見られなくなった。また、この試料を EDX で分析したところ、酸素は検出されなかった。この結果から、酸素が含まれることが β タングステンの形成に重要なことが分かった。

3.3 酸化物イオンを含まない溶融塩中でのタングステン電析

これまでの検討で、電析タングステン膜に酸素が含まれることが β タングステンの電析に重要であることが予想された。この仮説を

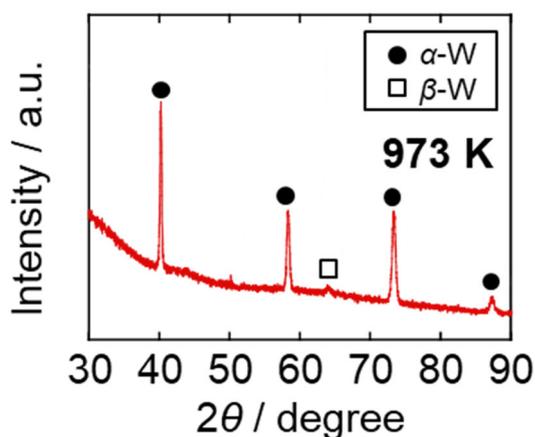


Fig.4 XRD patterns of electrodeposited β -W films after annealing at 973 K for 120 min.

実証するために、酸化物イオンを含まない熔融塩中でのタングステン電析を行った。具体的には 773 K の熔融 CsF–CsCl–WCl₆ (1.0 mol%) 中において、カーボン基板上にカソード電流密度 200 mA cm⁻²、電気量密度 360 C cm⁻² で電析を行った。得られた試料の SEM 像および XRD パターンを図 5 に示す。得られた電析物は角ばった結晶状であり、 α タングステンが得られていることが示唆された。得られた XRD パターンは電析物が主に α タングステンであることを示しており、酸化物イオンを含まない熔融塩中では 773 K でも α タングステンが得られることが確認された。なお、一部 β タングステンが得られているが、熔融塩中に不純物として含まれている酸化物イオンの影響であると考えられる。

すでに、熔融 CsF–CsCl–WO₃ 中においてタングステンの錯イオンは WO₃F₃³⁻ として存在していることが分かっており[16]、773 K といった低い温度では、電析時に酸化物イオンが完全には取り除けず、一部電析タングステン中に取り込まれることで、得られるタングステンが β タングステンとなっていることが考えられる。

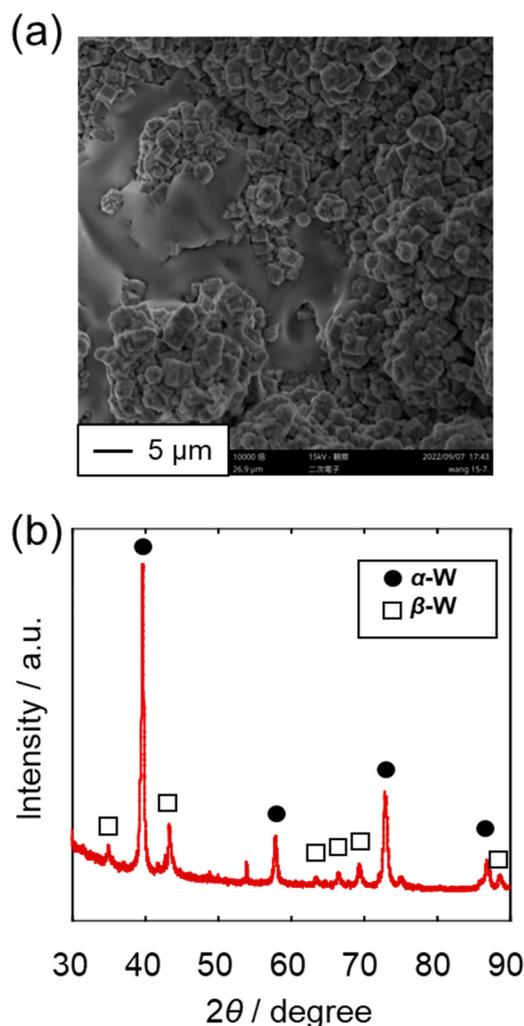


Fig.5 (a) SEM image and (b) XRD pattern of W obtained by galvanostatic electrolysis of graphite plate electrode in molten CsF–CsCl–WCl₆ (1.0 mol %) at 773 K. Cathodic current density: 200 mA cm⁻². Charge density: 360 C cm⁻².

4 まとめ

今回の研究では、 β タングステンが得られるメカニズムを解明するために、温度を変化した熔融塩での電析を行い、773 K で β タングステンが得られ、923 K では α タングステンが得られることを確認した。また、含まれる酸素の

量が異なり、 β タングステンの酸素含有量が多いことが確認された。これを受けて、773 K で得られた β タングステンを温度を変えて真空下でアニール処理したところ、973 K でのアニール処理で β タングステンが α タングステンに相変化し、また、変化後の α タングステンには酸素が含まれないことが分かった。以上の結果から、 β タングステンの電析には酸素が重要な役割をしていることが予想された。そこでさらに、酸化物イオンを含まない熔融塩中 773 K でタングステンの電析をしたところ、得られたタングステンは主に α タングステンであり、熔融塩中の酸化物イオンが β タングステンの電析に影響を与えていることが確認された。

謝辞

本研究は京都大学エネルギー理工学研究所の野平俊之教授との共同研究です。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

参考文献

- [1] V. H. Hartmann, F. Ebert, and O. Bretschneider, *Z. anorg. allg. Chem.*, **198**, 116 (1931). [in German]
- [2] Q. Hao, W. Chen, G. Xiao, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 182403 (2015).
- [3] C.-F. Pai, L. Liu, Y. Li, H.W. Tseng, D.C. Ralph, R.A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 122404 (2012).
- [4] S. Senderoff and G. W. Mellors, *Science*, **153**, 1475 (1966).
- [5] S. Senderoff and G. W. Mellors, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 586 (1967).
- [6] A. Katagiri, M. Suzuki, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 767 (1991).

- [7] M. Masuda, H. Takenishi, and A. Katagiri, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C59 (2001).
- [8] H. Nakajima, T. Nohira, and R. Hagiwara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C91 (2005).
- [9] V. A. Pavlovskii, *Prot. Met.*, **42**, 170 (2006).
- [10] H. Nakajima, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Nitta, S. Inazawa, and K. Okada, *Electrochim. Acta*, **53**, 24 (2007).
- [11] K. Nitta, T. Nohira, R. Hagiwara, M. Majima, and S. Inazawa, *Electrochim. Acta*, **55**, 1278 (2010).
- [12] T. Nohira, T. Ide, X. Meng, Y. Norikawa, and K. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 046505 (2021).
- [13] Y. Liu, Y. Zhang, F. Jiang, B. Fu, and N. Sun, *J. Nucl. Mater.*, **442**, S585 (2013).
- [14] F. Jiang, Y. Zhang, N. Sun, and J. Leng, *Appl. Surf. Sci.*, **331**, 278 (2015).
- [15] X. Meng, Y. Norikawa, and T. Nohira, *Electrochem. Commun.*, **132**, 107139 (2021).
- [16] Y. Norikawa, X. Meng, K. Yasuda, and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 102506 (2023).

研究成果発表

- 1) 王昊琛、孟憲鐸、法川勇太郎、野平俊之、第 54 回熔融塩化学討論会、1B02、9 月 29、30 日、2022 年。
- 2) 王昊琛、法川勇太郎、野平俊之、電気化学会第 90 回大会、3F13、3 月 27–29 日、2023 年。