

溶融塩からのモリブデン電析

新田 耕司*・真嶋 正利・稲澤 信二
北川 寛・野平 俊之・萩原 理加

Electrodeposition of Molybdenum from Molten Salt — by Koji Nitta, Masatoshi Mashima, Shinji Inazawa, Kan Kitagawa, Toshiyuki Nohira and Rika Hagiwara — A new molten salt system, N-ethyl-N-methylpyrrolidinium chloride (EMPyrCl)-ZnCl₂, was investigated for the electrodeposition of molybdenum at intermediate temperature. A phase diagram was constructed for the EMPyrCl-ZnCl₂ system, which shows the lowest melting point of 45°C at an equimolar composition. A thermal gravimetry indicated that thermal decomposition starts from 230°C for the equimolar melt. The viscosity and conductivity of the equimolar melt were 75 cP and 22 mS cm, respectively, at 150°C. The cathode limit of the equimolar melt was confirmed to be the deposition of metallic zinc by XRD analysis. A smooth metallic molybdenum film was electrodeposited on a nickel substrate by potentiostatic electrolysis at 0.01 V vs. Zn(II)/Zn in an equimolar melt containing MoCl₅ (0.9 mol%) and by potentiostatic electrolysis at 0.08 V vs. Zn(II)/Zn in an equimolar melt containing KF (3.0 mol%) at 150°C or MoCl₅(0.2 mol%) and KF (2.0 mol%) at 200°C.

Keywords: molybdenum, molten salt, electrodeposition, N-ethyl-N-methyl-pyrrolidinium chloride

1. 緒言

モリブデンやタングステン等のリフラクトリーメタル(耐火金属)はその高い融点と高強度の特性を生かし、耐熱性部材などの産業素材として幅広く応用されている。しかし、これらの材料は難加工材であるため、板や線などの単純形状で用いられることが多い。このため現状では複雑な形状を要求される製品には気相法によるコーティングなどが用いられているが、成膜速度の問題や、微小部への付き周り性などに課題がある。

また近年、ヒートシンクなどの放熱材料を中心に、モリブデンやタングステンの薄い箔形状の材料のニーズが高まっているが、その難加工性により圧延での製造には限界がある。我々は、これらのプロセス上の課題を解決する手段として、電析プロセスの検討を行ってきた^{(1),(2)}。リフラクトリーメタルは標準電極電位が卑なため、水溶液からの単体での電析は不可能であるが、水を含まない溶融塩からの電析は可能である^{(3)~(8)}。しかし、いずれの溶融塩も融点が高いため、電析温度も高温となり素材への悪影響が避けられなかった。そこで本研究では、200°C以下での電析を目標とし検討を行った。溶融塩としては低融点であることに加え、①カチオンの電気化学的安定性および熱的安定性が高い、②高いイオン伝導性が期待出来る、③簡便に取扱いはできる、④アノードでの酸化による副生成物の発生がない、という観点から塩化N-エチル-N-メチルピロリジニウム(EMPyrCl; 図1) - 塩化亜鉛(ZnCl₂)溶融塩を選定した。本論文では、塩の基礎物性及び電気化学特性の調査

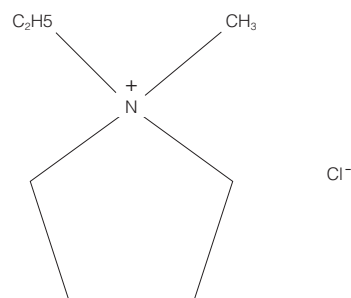


図1 塩化N-エチル-N-メチルピロリジニウムの構造式

結果並びに、本溶融塩からのモリブデン電析の可能性について報告する。

2. 実験方法

2-1 溶融塩の調整 EMPyrCl(株式会社ヨーユーラボ製)はアセトニトリルに飽和させた後、酢酸エチルを加え再結晶させることで、精製を3回行った後、150°Cで24時間以上真空乾燥して使用した。塩化亜鉛は180°Cで24時間以上真空乾燥して使用した。塩の混合はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。モリブデン源には、MoCl₃およびMoCl₅を、また添加剤として、KFを使用した。

2-2 溶融塩の基礎物性測定 融点測定には、示差走査熱量計(DSC)を用い、アルミ製シールセルを使用し

た。粘度は温度制御装置を備えた回転式粘度計を用いた。導電率の測定は交流インピーダンス法により行った。

2-3 電気化学測定および電析 作用極にはニッケル、対極および参照極には亜鉛を用いた。電気化学測定並びに電析はポテンシオガルバナスタットにより行い、測定は全てグローブボックス内で行った。また、得られた電析物はX線光電子分光 (XPS) での同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察、および収束イオンビーム (FIB) による断面加工後の走査イオン顕微鏡 (SIM) 観察を行った。

3. 結果と高察

3-1 熔融塩の基礎物性 図2にEMPrCl-ZnCl₂の2元状態図を示す。ZnCl₂のモル組成比 ($X(\text{ZnCl}_2)$) が0.5の時最も低い融点を示し、その温度は44°Cであることが判明した。また、 $0.4 \leq X(\text{ZnCl}_2) \leq 0.9$ の組成において、200°C以下で熔融することが明らかとなった。次に $X(\text{ZnCl}_2) = 0.45, 0.5, 0.6$ の各組成について粘度の温度依存性を図3に示す。この熔融塩の粘度は大きな温度依存性を持ち、また最も融点の低い組成 (ZnCl₂ = 0.5) で最も粘度が低くなることが明らかとなった。更に、 $X(\text{ZnCl}_2) = 0.45, 0.5, 0.6$ の各組成についての導電率の温度依存性を図4に示す。導電率についても大きな温度依存性を持ち、またその大小関係も融点の影響が支配的であり、最も融点の低い組成 (ZnCl₂ = 0.5) で最も導電率が大きくなること明らかとなった。

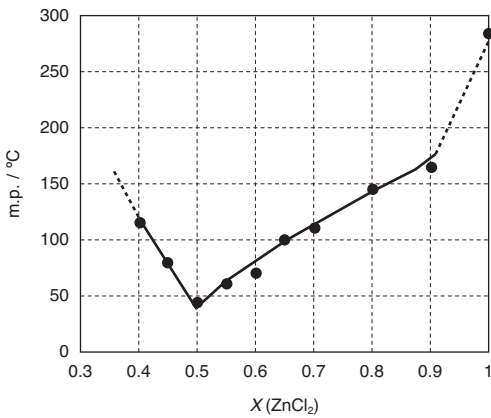


図2 EMPrCl-ZnCl₂の2元状態図

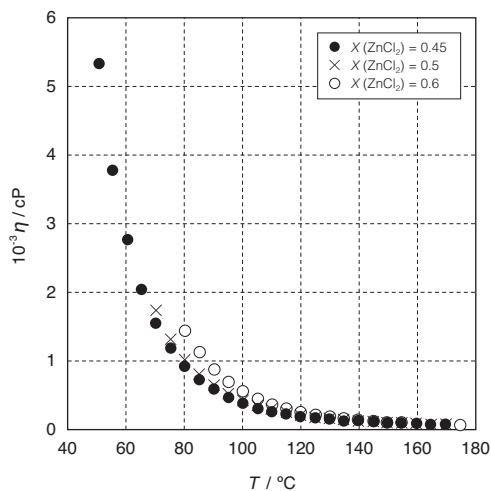


図3 熔融EMPrCl-ZnCl₂の粘度の温度依存性

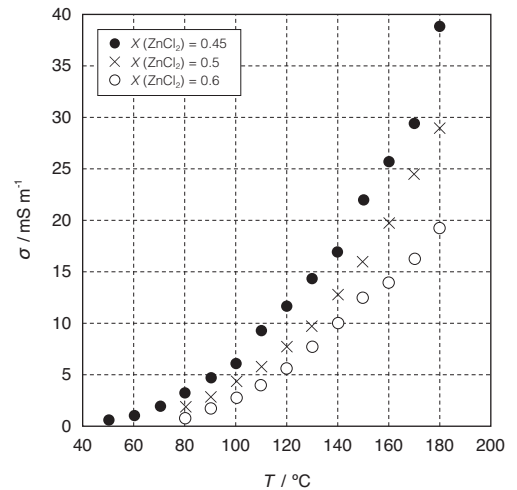


図4 熔融EMPrCl-ZnCl₂の導電率の温度依存性

Cl₂) = 0.45, 0.5, 0.6の各組成について粘度の温度依存性を図3に示す。この熔融塩の粘度は大きな温度依存性を持ち、また最も融点の低い組成 (ZnCl₂ = 0.5) で最も粘度が低くなることが明らかとなった。更に、 $X(\text{ZnCl}_2) = 0.45, 0.5, 0.6$ の各組成についての導電率の温度依存性を図4に示す。導電率についても大きな温度依存性を持ち、またその大小関係も融点の影響が支配的であり、最も融点の低い組成 (ZnCl₂ = 0.5) で最も導電率が大きくなること明らかとなった。

電析浴として使用する場合、粘度が低いと電析界面へのイオン供給が十分行われず、デンドライト状の成長となることが多い。また、導電率が小さいと、電析過電圧の分布が大きくなり不均一な電析となることが多い。このため、温度はある程度高い事が好ましいが、塩の耐熱温度を考慮すると、本熔融塩は150-200°C程度で使用することが好ましいと考えられる。

3-2 電気化学測定および電析 $X(\text{ZnCl}_2) = 0.5$ の組成の塩に、モリブデン源として0.8 mol%の5塩化モリブデン (MoCl₅) と3 mol%のフッ化カリウム (KF) を添加した150°Cの浴において、作用極にニッケルを用いたサイクリックボルタモグラムを図5に示す。0.75 V vs. Zn (II)/Zn 付近から、モリブデンの電析に起因すると考えられるカソード電流が観察された。また、0 V から発生するカソード電流は亜鉛と基板のニッケルの合金化に起因する電流である。一方、0.2 V 付近にアノード電流が認められる。これはニッケル亜鉛合金の溶出に起因する電流である。MoCl₅ 添加後のボルタモグラムでは、アノード電流が低下しているが、これはモリブデンで表面を覆われたためニッケルの合金化反応が抑制されているためと考えられる。以上のことから、モリブデンが析出していることが示唆された。

次に0.01 V で3時間の定電位で電析を行ったところ、金

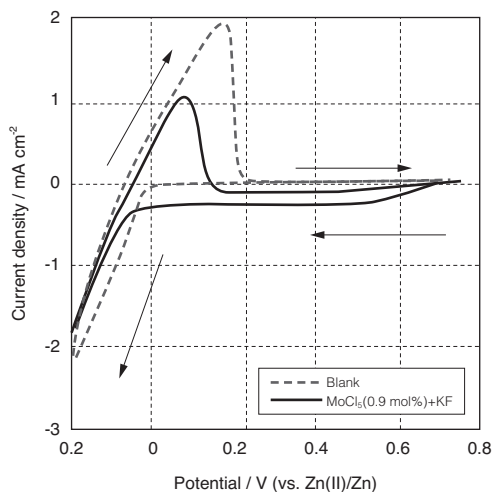


図5 150℃の溶融 EMPrCl-ZnCl₂-MoCl₅ (0.8 mol %) - KF (3 mol %) 中でのニッケル電極のサイクリックボルタモグラム

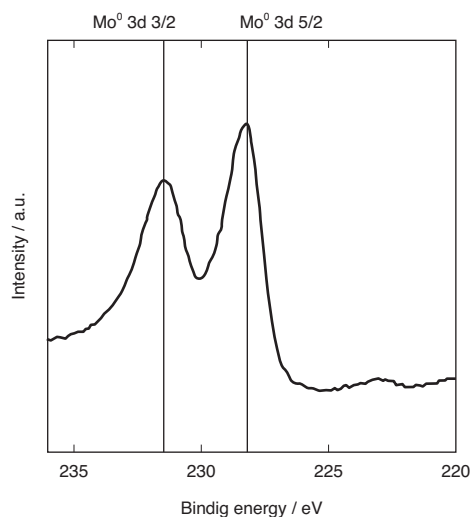


図6 150℃の溶融 EMPrCl-ZnCl₂-MoCl₅ (0.8 mol %) - KF (3 mol %) 中での0.01 V 3時間の定電位電解で得られた電析物のXPSスペクトル

属光沢のある電析物を得た。電析時の平均電流密度は0.4 mA/cm²であった。電析物のXPSスペクトルを図6に示す。金属モリブデンに起因するピークのみが観測され⁹⁾、電析の際に亜鉛の共析や塩の巻き込みは無く、純モリブデン金属が得られていることが判明した。更に、電析物の表面SEM像(図7)、FIBによる断面SIM像(図8)より、得られた電析物は厚さ約0.2 μmの平滑な膜であることが明らかとなった。

更に、モリブデンイオン種の電析におよぼす影響を調査するため、モリブデン源として3塩化モリブデン (MoCl₃) の使用を検討した。X(ZnCl₂) = 0.5の組成の塩に0.5

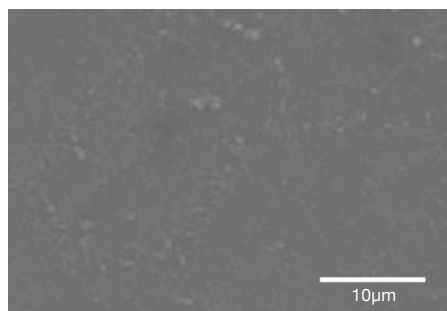


図7 150℃の溶融 EMPrCl-ZnCl₂-MoCl₅ (0.8 mol %) - KF (3 mol %) 中での0.01 V 3時間の定電位電解で得られた電析物の表面SEM像

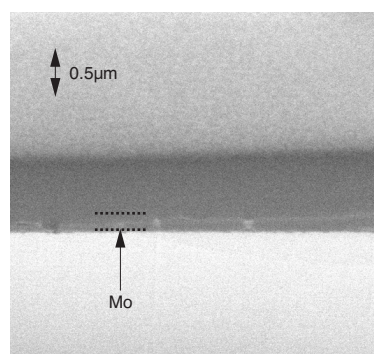


図8 150℃の溶融 EMPrCl-ZnCl₂-MoCl₅ (0.8 mol %) - KF (3 mol %) 中での0.01 V 3時間の定電位電解で得られた電析物の断面SIM像

mol %のMoCl₃と2 mol %のKFを添加した200℃の浴において、0.08 Vで15時間、定電位で電析を行った。この時の平均電流密度は0.01 mA/cm²と非常に微小であった。図9にXPSスペクトルを、図10に表面SEM像を示す。

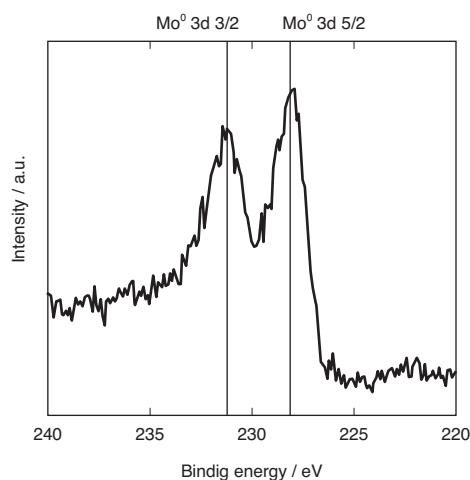


図9 200℃の溶融 EMPrCl-ZnCl₂-MoCl₃ (0.5 mol %) - KF (2 mol %) 中での0.08 V 12時間の定電位電解で得られた電析物のXPSスペクトル

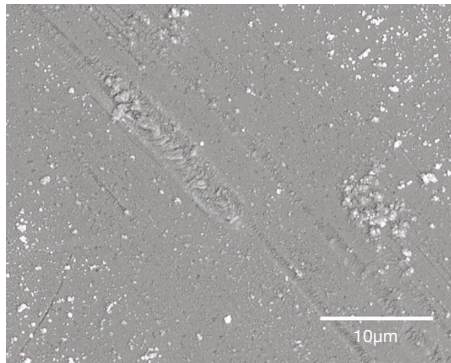


図10 200°Cの溶融EMPrCl-ZnCl₂-MoCl₃ (0.5 mol %)-KF (2 mol %) 中での0.08 V 12時間の定電位電解で得られた電析物の表面SEM像

XPSより、得られた電析物は金属モリブデンであり、またSEM像より平滑な膜であることが判明した。しかし、MoCl₅を添加した浴に比べ、MoCl₃を添加した浴では、浴の温度が高いにもかかわらず低い平均電流密度しか得られなかった。これは溶融塩中におけるモリブデンイオン種の形態の違いによるものと推測される。また、比較的浴組成の近い、ZnCl₂-NaCl-KCl系溶融塩からのタングステン電析においては、タングステンイオン種の経時変化により、電析の電流密度が低下する現象が確認されている⁽¹⁰⁾。本溶融塩中のモリブデンイオンについても同様の現象が起こる可能性が考えられるため、イオン状態の把握、および管理方法の確立が重要である。

4. 結 言

従来にない低温でリフラクトリーメタルを電析できる溶融塩として、塩化N-エチル-N-メチルピロリジニウム (EMPrCl)-塩化亜鉛 (ZnCl₂) 溶融塩を選定し、融点、粘度、導電率等の基礎物性を明らかにした。またモリブデンイオン源として、3塩化モリブデンおよび5塩化モリブデンを使用することで、平滑な金属モリブデンを電析可能であることを明らかにした。

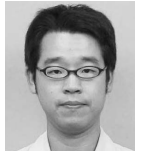
参 考 文 献

- (1) K. Nitta, M. Majima, S. Inazawa, T. Nohira and R. Hagiwara, *Electrochemistry*, 77 (8), 621-623 (2009)
- (2) K. Nitta, S. Inazawa, K. Okada, H. Nakajima, T. Nohira and R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, 53, issue 1, 20 (2007)
- (3) S. Senderoff and G. W. Mellors, *Science*, 153, 1475 (1966)
- (4) S. Senderoff and G. W. Mellors, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 586 (1967)
- (5) K. Koyama and M. Morishita, and T. Umezu, *Electrochemistry*, 67, 6, 667 (1999)
- (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, R. Hagiwara, K. Nitta, S. Inazawa and K. Okada, *J. Rare Earths*, 23, Spec. Issue, 16 (2005)
- (9) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P.E. Sobol, K. D. Bomben, in : J. Chastain, R. C. King, Jr. (Eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota (1995)
- (10) K. Nitta, T. Nohira, R. Hagiwara, M. Majima and S. Inazawa, *Electrochim. Acta*, in press.

執 筆 者

新田 耕司* : エレクトロニクス・材料研究所
 金属無機材料技術研究部
 主査 博士 (エネルギー科学)
 溶融塩を利用しためっき・電池開発に従事



真嶋 正利 : エレクトロニクス・材料研究所
 金属無機材料技術研究部 主席 博士 (エネルギー科学)

稲澤 信二 : エレクトロニクス・材料研究所
 金属無機材料技術研究部 グループ長
 博士 (エネルギー科学)

北川 寛 : 京都大学大学院 エネルギー科学研究科

野平 俊之 : 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 准教授
 工学博士

萩原 理加 : 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 教授
 工学博士

*主執筆者