常温型溶融塩からの合金電析

小浦 延幸*, 井手本 康*, 松本 哲*

Electrodeposition of Alloys from Ambient Temperature Molten Salt

Nobuyuki KOURA*, Yasushi IDEMOTO* and Satoshi MATSUMOTO*

Key Words: Electrodeposition, Metal, Alloy, Ambient Temperature Molten Salt

溶融塩は、水溶液系では得られない金属、合金の電析を可能にする。一方、一般的に、大気中では溶融塩を扱うことはできないため、取扱いのための知識も必要不可欠である。本報では、この溶融塩の取扱い方に触れるとともに、その応用例として、常温型溶融塩浴からの様々な合金電析について、筆者らの研究も含めて紹介する。

1. 緒 言

水溶液系の場合には常に溶媒の水が存在するため、電析において金属（または合金）の析出が困難なものがあり、このようなときに溶融塩を用いた電析が利用される。溶融塩系には原理的に水が存在しないため、フッ素発生のような酸素発生より貴な電極反応、アルミニウム電析のような水素発生より卑な電極反応を起こすことが可能である。水溶液系から電析不可能な金属が、溶融塩電析により得ることが可能になれば、様々な機能性を備えた新材料の創製が期待できる。

溶融塩は非常に反応性が高く、その取扱いには予備知識が必要であることから、本報では第一に、筆者らの取扱い経験を中心に紹介する。第二に、その応用例として、近年注目されてきた常温操作が可能なBPC（1-ブチルピリジニウムクロリド）、EMIC（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド）を用いた常温型溶融塩浴からの合金電析の研究について紹介する。

2. 常温型溶融塩の取扱い

2.1 溶融塩

溶融塩とは、“塩が溶融した液体”のことであり、一般的には、常温で固体の塩や酸化物を加熱融解して液体状態にした物質をいい、融解塩、イオン性液体（ionic liquid）とも呼ぶ。

この溶融塩では、イオンが激しく振動するため、イオン間の位置が乱れ、流動に有効な隙間体積が増大（密度

が減少）している。この隙間が大きくならないような塩は、一般に融点が高く、イオン間の相互作用が強い。特に、ハロゲン化アルカリは、融解によってイオン間に不規則な空孔ができるため、体積が25%も増加する傾向がある¹⁾。

また、ハロゲン化アルカリの中でもBPC、EMICなどを用いた溶融塩は、室温でも液体となることから、特に常温型溶融塩と呼ばれている。これらは、NaCl、KClなどを用いた高温型溶融塩（400～1200℃程度）と異なり、ハロゲン化アルカリ自体の融点が非常に低く、取扱いが容易で、加熱装置も小型で済むことから、非常に有用であり、現在注目されている。

2.2 取扱い方法

特に常温型溶融塩は、吸湿性が高いため、大気中ではなく、乾燥N₂や乾燥Arなどを用いて、無水・無酸素雰囲気装置（例えばグローブボックス）内で取扱う必要がある。溶融塩として使用するためには、脱水・精製を行う必要があるため、以下のような手段により、不純物の除去を行うとよい。

1) 塩を融解しない程度の温度まで加熱し減圧乾燥させる。最低、一昼夜は必要であるが、かなりの脱水が可能である。残った水分は溶融塩にした後、さらに分解あるいは蒸発しない程度の温度まで加熱し減圧乾燥させる。この時に要する時間は前述と同様である。

2) 溶融塩中（塩化物の溶融塩の場合）に乾燥HCl、Cl₂などの塩化性ガスを吹き込む。これにより、溶融塩中に残存しているH₂OはOH⁻として存在しているため、ガスの吹き込みにより、次のように脱水させる¹⁾。

3) 溶融塩中に不活性な電極（Pt, W, 黒鉛など）

* 東京理科大学 理工学部（〒278-8510 千葉県野田市山崎2641）
Fac. of Sci. & Technol., Science University of Tokyo
(2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

を浸せきし、低電位電解を行う。これにより、 H_2O や重金属イオンの除去が可能となるため、電気化学的研究における電解液の予備処理として利用されている¹⁾。

4) 上記3)以外に、目的物質よりも貴な電位を持つ不純物を取り除くため、目的物質と同じ物質を浸せきさせて、不純物を置換析出させる方法もある。この例として、 $AlCl_3$ -BPC溶融塩浴にAlワイヤーを浸せきさせるAl置換法²⁾がある。建浴時に存在しているFe, Cu, Znなどの不純物をAlワイヤーに析出させることにより、浴中の不純物金属イオン濃度は5ppm以下となる³⁾。浸せき時間は1～3日程度で、溶液は無色透明になるので、これが精製の目安となる。

3. 常温型溶融塩浴からの合金電析

3. 1 合金電析の研究例

溶融塩電析として研究されてきた金属は、一般的に、水溶液系からの電析が不可能な金属に関してのものが中心である。一方、近年では、溶融塩電析により、組成や構造などに付加価値（非晶質化など）を与える場合もあることから、水溶液系で電析可能な金属に関しても、研究がなされている。すなわち、溶融塩電析は、新素材を得る可能性を秘めた手法であるといえる。

そこで、各合金についてまとめると、高強度、耐熱性に優れたAl合金を中心に、Li-Ta, Mo-C, Nb-Ta合金などの研究が行われている。常温型溶融塩浴からの電析例としては、Al-Co, Al-Cr, Al-Nb, Al-Ni, Al-Ti, Co-Zn, Nb-Sn合金などがある^{4), 5), 42), 43)}。このうちAl-Nb, Nb-Sn合金は、それぞれ金属間化合物系超伝導体である Nb_3Al , Nb_3Sn を得ることを目的に、現在、合金組成の制御条件が検討されている¹⁵⁾。また、Co-Zn合金は、その電析条件によって非晶質合金となる結果が得られており、高付加価値材料としての期待は大きい。この他にも、Al-Li, Al-Mn, Al-Zr, Cu-Li, Pd-Li合金などについても研究⁴⁾がされているが、いずれもNaClやKClなどを用いた高温型溶融塩であり、今後のBPCやEMICを用いた常温型溶融塩における電析の検討が望まれる。さらに、AlやAl系合金電析における、常温型溶融塩浴中での析出機構の研究⁶⁾を、EQCMを用いた*in situ*での析出・溶解過程の重量変化の観点から研究している。

3. 2 常温型溶融塩浴からの合金電析

常温型溶融塩浴から得られている様々な合金電析のうち、これまでに報告された例をいくつか紹介する。

3. 2. 1 非晶質Co-Zn合金の電析

Co-Zn合金は、優れた耐食性、溶接性、化成処理後の塗膜密着性を有している^{7)~12)}。また、Co-Zn合金は、共晶系の合金の一つであり、金属間化合物ないしは中間層を形成する合金¹³⁾であることから、高付加価値材料

図1 熱処理後のCo-Zn合金電析物のX線回折結果¹⁵⁾
(基板: Cu)

として、その非晶質化が期待されている。これまでにCo-Zn合金は、水溶液系で電析により得られているが、電気化学的に卑なZn金属が優先的に析出される異常共析反応によっているため、電析物中のCo-Zn合金の組成制御が不完全となっており¹⁴⁾、非晶質合金も得られていない。そこで、非水溶液系の常温型溶融塩浴を用い、異常共析を抑制して、非晶質Co-Zn合金の作製を試みた。電解液の作製には、減圧乾燥した $CoCl_2$, $ZnCl_2$, BPCを用い、乾燥 N_2 雰囲気グローブボックス中で所定量秤量後、混合、溶解させ、そこにモレキュラーシーブス(4A)で十分脱水した有機溶媒のエタノールを添加することにより、室温操作可能な浴を調製した。

電析の結果、電流密度により、電析物中のCo含有率は0～100wt%まで任意に制御可能となった。また、X線回折測定を行うことにより、電析物の結晶構造を調べたところ、Co含有率43.4wt%付近においてハローパターンを示した。これは、非晶質特有の回折パターンと同様であること、その電析物の表面形態もSEM観察により、滑らかで均一かつ金属光沢を持っていたことなどから、これは非晶質Co-Zn合金であると考えられた。一般的に、非晶質は金属間化合物から得られやすいといわれているが、この場合、Co含有率は43.4wt%であるので、金属間化合物 $CoZn$ と Co_5Zn_{21} が共存していると考えられる。ここで、微結晶もX線回折測定においてハローパターンを示す。そこで、熱処理を行い、再度X線回折測定を行った結果、温度を上げると、図1のように微結晶では変化が見られないはずの結晶質のピークが発生した¹⁵⁾。さらに、DSC測定を行ったところ、結晶化を示す発熱ピークが見られた。この結晶化温度が95℃付近であったことから、結晶化温度以下の浴温での電析を

行うことによって、非晶質 Co-Zn 合金の得られることが明らかになった。

3. 2. 2 Nb-Sn 合金の電析

Nb₃Sn は実用化されている超伝導体であるが、金属間化合物であるために極めて脆く、加工性の点で問題がある。このため、粉末法¹⁶⁾や *in situ* 法¹⁷⁾、蒸着法¹⁸⁾といった方法が開発されているが、実用上は複合加工法などが適用されており¹⁹⁾、様々なプロセスを経る必要がある。これらの方法に対して、溶融塩電析によって Nb₃Sn を得ることができれば、電極の形状を変化させるだけで、容易に、また連続的に様々な形状の超伝導体を、単一行程で作製することが可能となる。これまでに、様々な電解液においてその電析例が報告されている^{20)~26)}が、いずれも高温、腐食、引火などの危険性を有する欠点がある。そこで、危険性がなく、常温で操作可能である BPC を用いた常温型溶融塩を電解液に用いて電析を試みた。

電解液の作製には、48 時間以上減圧乾燥した特級試薬相当品である SnCl₂、NbCl₅、BPC を用い、Ar 雰囲気グローブボックス中で所定量秤量し、混合、溶解 (130℃) させることで調製した。導電率の高い、60.9 mol%SnCl₂-8.7mol%NbCl₅-30.4mol%BPC 浴を用い、電流密度 5~50mA・cm⁻² で定電流電析を行った結果、電析物は高電流密度で灰色の金属状を示し、電析物中の Nb 含有率が 3.7~9.8wt% となり、この浴から Nb-Sn 合金の電析が可能であることが分かった²⁷⁾。そこで、合金電析中の Nb 含有率を高めるため、浴中への NbCl₅ 添加量を増加させ、28.6mol%SnCl₂-14.3mol%NbCl₅-57.1mol%BPC 浴を作製して、定電流電析を行った。その結果、130℃、30mA・cm⁻² において、32.1wt% となり、Nb 含有率の向上が認められた。しかし、Nb₃Sn の Nb 含有率を求めると、70.1wt% であることから、さらに電析物中の Nb 含有率を向上させる必要がある。合金電析ではパルス電析法を用いて、周期、デューティー比、パルス電流密度などのパラメータを変化させることによって、電析物中の組成を変化させることが可能である^{28)~32)}。そこで、さらに電析物中の Nb 含有率を増加させるために、最適浴を用いて、パルス電析法を試みた。その結果、周期 $T=50\text{ms}$ 、デューティー比 0.2 のときに、Nb 含有率 39.8wt% の電析物が得られた。さらに、パルス電流密度とデューティー比について検討したところ、図 2 のように、パルス電流密度が高くなると Nb 含有率が高くなる傾向が見られ、C. D. = 60 mA・cm⁻²、 $T=50\text{ms}$ 、デューティー比 0.2 のときに、44.3wt% の Nb を含む Nb-Sn 合金が得られた³³⁾。

3. 2. 3 Nb-Al 合金の電析

Nb-Al 系の化合物のうち、Nb₃Al は超伝導体であり、これは高臨界磁界と高臨界電流密度を持っており、さら

図 2 28.6mol%SnCl₂-14.3mol%NbCl₅-57.1mol%BPC 浴からのパルス電析における Nb 含有率と Duty 比の関係³³⁾
 $T = 50\text{ms}$, 浴温: 130℃
 パルス電流密度: ○ 40mA・cm⁻², □ 50mA・cm⁻², ◇ 60mA・cm⁻²

に歪みに対して強いことから、特に高磁界中で大電磁力を受ける核融合炉や、電力貯蔵用超伝導材料として期待されている。Nb₃Al は、粉末法、チューブ法、クラッドチップ押出法、ジェリーロール法などが開発されている^{34)~37)}が、いずれも単一の工程から作製することは不可能である。そこで、単一工程で作製可能な電析法を用い、様々な電解液で検討されてきた^{20)~26)}、³⁸⁾、³⁹⁾が、いずれも取り扱いが困難であった。一方、BPC を用いた常温型溶融塩は、前項でも述べたように、これらの欠点を克服し得る利点があることから、この電解液を用いて電析を試みた。AlCl₃-NbCl₅-BPC 浴を用いて電析を試みたところ、最大で Nb 含有率 21.3wt% の Nb-Al 合金の電析物が得られた。しかし、Nb₃Al を得るには Nb 含有率がまだ低かった。この原因は、Nb(V) イオンが 0 価まで還元されずに、途中の価数にとどまるためと考えられた。そこで、Al 粉末を投入することにより、次式により Nb(V) イオンを低価数へ還元させることを試みた。

この浴で電析を行った結果、Nb-Al 合金は得られたが、浴の粘度が高く、導電率が低いため、Nb 含有率の高い電析物を得ることはできなかった。そこで、有機溶媒のトルエンを添加して電析を行った結果、浴の粘度は下がり、導電率は上昇し、表 1 に示したように、Nb-Al 合金電析物中の Nb 含有率を、最大 29.3wt% まで高めることができた⁴⁰⁾。

3. 2. 4 Al-Ni 合金の電析

Al-Ni 合金の電析浴は、66.7mol%AlCl₃-33.3mol%EMIC 溶融塩浴に NiCl₂ を添加したものを使用した。浴温 40℃ で、定電位電析を行ったところ、析出電位に

表 1 Al 粉およびトルエン添加後の $\text{AlCl}_3\text{-NbCl}_5\text{-BPC}$ 浴からの定電流電析結果⁴⁰⁾

浴温 ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度 (mA/cm^2)	Nb 含有率 (wt%)
90	40	29.3
	30	23.1
	20	21.5
110	40	17.3
	30	15.8
	20	14.2

図 3 析出電位と Al-Ni 合金の組成比の関係⁴⁰⁾
 NiCl_2 濃度: (◆) 10.0, (+) 25.0, (■) 35.0,
(×) $50.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ……: 理論組成比⁴⁰⁾

より合金中の Al と Ni の組成比は図 3 のように変化し、直線関係を示した。また、浴中に添加する NiCl_2 濃度を 10.0, 25.0, 35.0, $50.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ と変化させたところ、いずれも析出電位が電析物中の Al 含有率に比例していた。さらに、添加した NiCl_2 濃度が $10.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ のとき、電析物中の Al 含有率は 40at% と最大値を示した。一方、定電流電析では、添加した NiCl_2 濃度を $25.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ と一定にしたときの電流密度と電析物中の Al 含有率の関係は、直線関係を示さなかった。また、この浴から析出された Al-Ni 合金は熱力学的に不安定であり、合金形成時に Al 含有率は、Moffat⁴¹⁾ の熱力学的概念による fcc 格子から予測される理論値よりも低かった。そこで、これまでの電析浴に、さらに 20% (w/w) ベンゼンを添加した浴を用いて、0.3V vs. Al で定電位電析を行った。その結果、電析物中の Al 含有率は 85at% と非常に高い値を示し、規則性のない fcc 格子を有し、その電析形態も優れていた。しかし、より卑な析出電位では、電析物は粗く、黒色粉末状であった⁴²⁾。

図 4 Al-Cr 合金中の Cr 含有率と電流密度の関係⁴³⁾

3. 2. 5 非晶質 Al-Cr 合金の電析

Cr を含む鋼板を溶融アルミニウムめっきすると、通常の鋼板に比べて、耐食性は著しく向上することが知られている。このことより、Al-Cr 合金を電析により得ることを検討した結果、常温型溶融塩浴からの電析により、電析物中の Cr 含有率を任意に制御できるようになった⁴³⁾。電析浴には、 $1.6\sim 8.1 \text{mmol kg}^{-1}$ の CrCl_2 を溶解した 67mol% $\text{AlCl}_3\text{-33mol\%EMIC}$ の酸性溶融塩を用いた。浴温 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ において定電流電析を行った結果、電流密度 $2 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下では、黒色の電析物であった。そこで、電流密度 $5 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上において、各電流密度と電析物中の Cr 含有率の関係を求めた結果を図 4 に示す。電析物中の Cr 含有率は電流密度によって変化した。作用極を銅円板電極 (回転数 2000rpm)、 CrCl_2 濃度 8.1mmol kg^{-1} のとき、電析物中の Cr 含有率は、最大値 34at% を示した。また、得られた電析物の結晶構造を薄膜 X 線回折法により調べた結果、Cr 含有率が低い電析物では、Al の回折像が観察されたが、 $10 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で得られた電析物において、その回折像はブロードとなった。この結果より、EMIC 系常温型溶融塩浴での Al-Cr 合金の電析では、電析物が非晶質化する可能性が示唆された。さらに、各電析物の表面形態の観察からも、非晶質構造に近くなると電析物が平滑になる傾向も明らかとなった⁴³⁾。

4. ま と め

「常温型溶融塩からの合金電析」と題して、溶融塩の取り扱いを含め、合金電析の研究例について述べた。常温型溶融塩は、これまでの高温型溶融塩にくらべ、操作が非常に簡便であるという利点から、ここで述べてきた電析浴としての用途のみならず、更なる工学的用途の拡大が期待できる電解液である。また、溶融塩自身、化学

反応媒体，核工学媒体，熱媒体という3つの主要用途を
 もっており，魅力ある高機能材料である。これにより，
 合金電析においても，温度が重要視される非晶質合金の
 作製や，Al系合金に代表される表面形態の平滑化，光
 沢化など，電析物に与える影響も大きく，その実用化に
 向けて幅広い分野で研究開発が行われており，今後の更
 なる研究発展が望まれる。

なお，引用文献が多いため，著者は一名のみ引用し，
 また，Chem. Abs. No. のみの引用に留めたものもある。

(1998-2-23 受理)

文 献

- 1) 溶融塩・熱技術研究会；溶融塩・熱技術の基礎，p.3（アグ
 ネ研究センター，1993）
- 2) S. Takahashi, et al. ; *J. Electroanal. Chem.*, **188**, 245
 (1985)
- 3) 高橋節子，他；表面技術，**40**, 548 (1989)
- 4) 小浦延幸；表面技術，**46**, 1088 (1995)
- 5) Richard T. Carlin, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**,
 2747 (1996)
- 6) H. C. De Long, et al. ; *Proc. -Electrochem. Soc.*, **96-7**,
 276 (1996)
- 7) M. Nikolova, et al. ; *B. Electrochem.*, **5**, 314 (1989)
- 8) W. M. J. C. Verberne ; *Trans IMF*, **64**, 30 (1986)
- 9) R. Fratesi, et al. ; *Materials Chemistry and Physics*,
23, 529 (1989)
- 10) N. R. Short, et al. ; *Trans. Inst.*, **67**, 73 (1989)
- 11) A. P. Shears ; *Trans. Inst.*, **67**, 67 (1989)
- 12) C. Karwas, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1672
 (1989)
- 13) 倉知三夫，他；金属表面技術，**31**, 512 (1980)
- 14) H. Yan, et al. ; *Philos. Mag.*, **A70**, 373 (1994)
- 15) N. Koura, et al. ; *J. non-Cryst. Solids*, **205-207**, 650
 (1996)

- 16) R. Bormann, et al. ; *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 944 (1980)
- 17) H. Kumakura, et al. ; *Adv. in Cryo. Eng.*, **28**, 515
 (1982)
- 18) 権田俊一；表面，**19**, 474 (1981)
- 19) 田中靖三；超電導とその応用，p.57（産業図書，1989）
- 20) Q. Zhiyu, et al. ; *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 259 (1985)
- 21) U. Cohen ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 731 (1981)
- 22) G. P. Capsimalis, et al. ; *J. Appl. Electrochem.*, **17**,
 253 (1987)
- 23) 中川一兵，他；電気化学，**2**, 256 (1983)
- 24) 周 康根，他；電気化学，**59**, 981 (1991)
- 25) V. Taranenko, et al. ; *Materials Science Forum*, **73-75**,
 595 (1991)
- 26) N. S. Chong, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1245
 (1989)
- 27) 小浦延幸，他；表面技術，**46**, 1162 (1995)
- 28) M. H. Gelchinski, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **129**,
 2433 (1982)
- 29) 津留 豊，他；金属表面技術，**39**, 203 (1988)
- 30) S. Roy, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1509 (1994)
- 31) D. L. Grimmett, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**,
 973 (1993)
- 32) D. L. Grimmett, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **137**,
 3144 (1990)
- 33) 凌 国平，他；表面技術，**48**, 454 (1997)
- 34) C. L. H. Thieme ; *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 260 (1984)
- 35) Y. Wadayama ; *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 473 (1991)
- 36) T. Takeuchi ; *J. Fusion Energy*, **11**, 7 (1992)
- 37) J. C. Murray ; *Metallurgical Transactions A*, **23**, 2357
 (1992)
- 38) 中川一兵，他；日本化学会，**6**, 1063 (1982)
- 39) 坂輪光弘，他；電気化学，**37**, 99 (1968)
- 40) 小浦延幸，他；表面技術，**45**, 805 (1994)
- 41) T. P. Moffat, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3059
 (1994)
- 42) William R. Pitner, et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**,
 130 (1996)
- 43) 津田哲哉，他；第28回溶融塩化学討論会要旨集，243 (1996)