

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Electrodeposition of reactive metals and alloys from non-aqueous electrolytes and their applications

(非水系電解液を用いる活性金属および合金の電析とその応用)

申請者 Higashino Shota (東野 昭太)

最終学歴

令和 2 年 9 月

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻博士課程

(卒業、修了、研究指導認定見込、研究指導認定退学等)

学識確認

平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 平藤 哲司

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 馬淵 守

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 土井 俊哉

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	東野 昭太
論文題目	Electrodeposition of reactive metals and alloys from non-aqueous electrolytes and their applications (非水系電解浴を用いる活性金属および合金の電析とその応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、高耐食性金属による表面処理技術や高融点金属の微細加工技術にとって重要である、非水系電解浴からの電析プロセスに関して、新規な金属塩や溶媒を用いる卑金属や合金の電析およびこれら電析膜の応用に関する研究をまとめたもので、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、電析プロセスの利点と応用についてまとめ、さらに特に最近発展の著しい非水系電解浴からの電析に関する先行研究を概説している。同時に、種々の金属・合金電析における未解決の課題を提起している。アルミニウム(Al)は耐食性コーティングなどの応用が期待されるが、耐孔食性を高めるための添加元素であるタングステン(W)などの元素との合金化が難しく、これはW塩の溶解度が低いためであることを指摘している。また、単体Wは溶融塩からの電析法が確立されているが、このような高温の浴では基板への悪影響が考えられるため、電析温度を下げる必要があることを指摘している。さらに鉄(Fe)の電析については、過去に電解浴として提案されたイオン液体のコストが高いことや、電析膜の表面性状が悪いことを指摘している。これらの問題の解決策として、以下の章での本研究の取り組みについて紹介している。</p> <p>第2章では、Wイオン源としてW₆Cl₁₂を加えた1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMIC)およびAlCl₃からなるイオン液体において、Al-W合金膜の電析の可能性を調べている。W₆Cl₁₂は先行研究で使用されたWCl₄やK₃W₂Cl₉などの他のWイオン源よりも高濃度まで溶解することを示し、最大12 at.%のWを含む緻密なAl-W合金膜が得られることを示した。</p> <p>第3章では、Al-W合金膜の機械的特性を明らかにすることを目的として、W含有率0-12 at.%の膜の硬さおよびヤング率をナノインデンテーションにより調べた。これらの合金膜は、W含有量が9 at.%以下の場合にはfcc Alの結晶構造をもつ過飽和固溶体相で構成され、W含有量がこれより高いとアモルファス相を形成することを明らかにした。硬さはW含有率が10 at.%に達するまでは単調に増加したが、W含有量が12.4 at.%まで増加するとわずかに減少した。同様の傾向がヤング率でも見られたが、ヤング率の減少は硬さの場合よりも顕著であった。これらの硬さおよびヤング率の変化を、膜を構成する結晶粒径と相の観点から説明した。</p> <p>第4章では、W含有率の高いAl-W合金膜の電析を目的として、AlCl₃/EMICモル比の異なるEMIC-AlCl₃-W₆Cl₁₂浴からの電析挙動を調べた。AlCl₃/EMICモル比を低くすることにより、</p>			

Al の析出速度が抑制され、結果として W 含有率の高い Al-W 合金膜が得られることを示した。また、AlCl₃/EMIC モル比が 1.5 の浴では、モル比 2 の浴よりも W₆Cl₁₂ の溶解度が高く、結果として W 含有率が最大で 18at.% に達することを示した。

第 5 章では、Al の選択溶解と熱処理により Al-W 合金電析膜の表面に WO₃ 光触媒層を形成させることによりセルフクリーニング機能を付与するプロセスを提案した。W 含有率 12 at.% の Al-W 合金膜を硝酸に浸漬することにより、Al の選択溶解と同時に W の酸化が進行し、合金膜上にナノ構造をもつ H₂WO₄·H₂O 表面層を形成された。これを熱処理することにより H₂WO₄·H₂O が脱水され、WO₃ 表面層が得られることを示した。o-WO₃/Al-W 合金膜のセルフクリーニング機能を、ステアリン酸とメチレンブルーの光分解によって確認した。

第 6 章では、Fe 電析が可能な低コストな非水系電解浴として、FeCl₃ とアセトアミドからなる融液の物理化学的・電気化学的特性を調べた。FeCl₃ はアセトアミドに容易に溶解し、純粋な FeCl₃ およびアセトアミドよりも低い融点をもつ混合物が得られた。これらの共晶融液の粘度および電気伝導度を調べ、それらの融液組成および温度への依存性が、紫外・ラマン・赤外分光により解析した溶存化学種から説明できることを示した。FeCl₃-アセトアミド浴および FeCl₃-NiCl₂-アセトアミド浴の電気化学的挙動を調べた結果、緻密な Fe 膜および Fe-Ni 合金膜が得られた。

第 7 章は総括で、本論文で得られた成果を要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高耐食性金属による表面処理技術や高融点金属の微細加工技術にとって重要であり、低エネルギー消費プロセスである非水系電解浴からの電析プロセスに関して、新規な金属塩や溶媒を用いる単金属や合金の電析およびこれら電析膜の応用に関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

二価塩化タングステン W_6Cl_{12} が 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(EMIC)と $AlCl_3$ からなるイオン液体に従来の金属塩よりも高濃度で溶解することを見出し、本浴から、W 含有率が 12 at.% と高い Al-W 合金膜が電析可能であることを示した。

ナノインデンテーション法により、Al-W 合金膜の機械的特性を調べ、硬さおよびヤング率が、膜の W 含有率、結晶粒径および相の観点から説明できることを示した。

EMIC- $AlCl_3$ イオン液体の $AlCl_3$ /EMIC モル比を低くすることにより、Al の析出速度が抑制され、結果として W 含有率が最大で 18 at.% の Al-W 合金膜が得られることを示した。膜の W 含有率の増大により機械的特性が向上することを示した。

硝酸による Al の選択溶解と大気中での熱処理により、Al-W 合金電析膜の表面に WO_3 層を形成させることにより、耐食性の高い Al-W 合金膜に光触媒によるセルフクリーニング機能を付与するプロセスを提案した。

さらに、Fe 電解浴として、 $FeCl_3$ とアセトアミドからなる共晶融液を見出し、その物理化学的・電気化学的特性を明らかにした。また $FeCl_3$ -アセトアミド浴および $FeCl_3$ - $NiCl_2$ -アセトアミド浴の電気化学的挙動を調べ、緻密な Fe 膜および Fe-Ni 合金膜が得られることを示した。

これらの成果は、低エネルギー消費プロセスである非水系電解浴からの電析プロセスの学術的理解を深め、応用展開や低コスト化に大きく寄与するものであり、学術上、實際上、エネルギー科学に重要な貢献が認められる。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年8月31日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降