

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書

2020年 4月 1日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所属部局 工学研究科

職 名 教授

氏 名 邑瀬邦明

助成の種類	令和元年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究課題名	超濃厚水系電解液の溶液科学と電析プロセスへの展開:「イオン液体」との境界域を探る			
上記以外で助成金を 充当した 研究内容	該当する研究はありません			
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) 工学研究科・助教・北田 敦 工学研究科・准教授・深見一弘 工学研究科・特定研究員・安達 謙 工学研究科・博士3年・陳 天羽			
発表学会文献等	K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase, <i>Electrochim. Acta</i> , <b>338</b> , 135873 (2020). T. Chen, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase, <i>J. Electrochem. Soc.</i> , <b>166</b> , D761 (2019).			
成果の概要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会計報告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		備品 (少額資産)	378,432	
		消耗品 (実験器具など)	598,948	
		その他 (学会参加費)	22,620	
当財団の助成に ついて	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) おかげさまで、課題の研究を継続し、論文出版へ結びつけることができました。貴財団の研究活動推進助成のような、課題の範囲内であれば使途をとくに限定しない助成は、予定していた科学研究費補助金が採択されなかった事態において、たいへん意義がありました。このような助成事業が今後さらに拡大されることを願っております。			

【研究内容】

一般的な電解質水溶液は、少量の電解質（溶質）と多量の水（溶媒）からなり、電荷をもたない中性の水分子  $\text{H}_2\text{O}$  の大多数は、電解質に由来する陽イオンや陰イオンとの相互作用がない「自由水」の状態が存在する。電解質濃度が大きくなれば、このような自由水の割合は減る。本研究では、電解質濃度を究極まで高め、中性の自由水を事実上含まなくした超濃厚水溶液、いわゆる hydrate melts（結晶水和物融体）の環境を積極的に活用する電析研究を展開している。このような環境は、陽イオンと陰イオンのみからなる、いわゆる「イオン液体」と対比させて考えることができる。超濃厚環境でのみ見られる特異な金属錯体や電析挙動を実用面で最大限に活用すると同時に、その特異な現象を学術的に解明することを目指している。

【研究成果】

(1) 濃厚な金属ハロゲン化物水溶液を用いる 3 価クロムめっき

塩化カルシウム  $\text{CaCl}_2$  や塩化リチウム  $\text{LiCl}$  の超濃厚水溶液（たとえば  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiCl}$  の混合モル比が 3 の水溶液）を、クロムめっきへと活用する研究を行った。ここでは、3 価の塩化クロム  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を超濃厚水溶液に加えてめっき浴を建浴し、電気めっきを行った。有害な 6 価クロムの代わりに 3 価のクロム塩を使う「3 価クロムめっき」はすでに実用化されているが、めっきの際の電析電流効率は 10% と低い。また、得られる Cr めっき膜は薄く、不純物として炭素を含んで脆く、多くの場合に非晶質で、このような Cr めっきは装飾用途に限られている。

これに対し、超濃厚水溶液を 3 価クロムめっき浴に用いた本研究では、電流効率が最大で 80%、膜質も結晶性となり、圧延ロールや金型の表面処理に利用できる厚い硬質 Cr めっき膜（硬度 1000 Hv 以上）が簡単に得られることがわかった（図 1）。緩衝剤としてホウ酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  を添加すれば、めっき膜表面の平滑性を改善できることもわかった。厚い硬質 Cr めっきが可能な 3 価クロムめっきを開発したのは世界初である。すでに特許申請 [1] ずみのこの技術について、本年はデータを補完し論文 [2] まとめた。また、他の金属電析へも研究を展開し、単体モリブデン Mo の電析（水溶液からは不可能とされてきた）の電析が可能であることを見いだした [3]。

(2) 濃厚な  $\alpha$ -ヒドロキシ酸塩を含む電解液からの  $\text{Cu}_2\text{O}$  半導体電析

濃度  $3 \text{ mol L}^{-1}$  を超える濃厚な  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸塩（乳酸塩など）を含む pH 9~12 のアルカリ性水溶液に銅塩（硫酸銅(II)など）を溶かした電解液を使い、太陽電池や光カソード材料として有望な p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜を電析する研究は 1980 年代から続いている。この電析浴中に、2 価の銅イオン種がどのような形態で存在しているのか、長らく議論が続いていた。これについて我々は最近、 $\alpha$ -ヒドロキシ基からも水素イオンが解離した特異な状態の乳酸イオン ( $\text{H}_{-1}\text{L}^{2-} =$

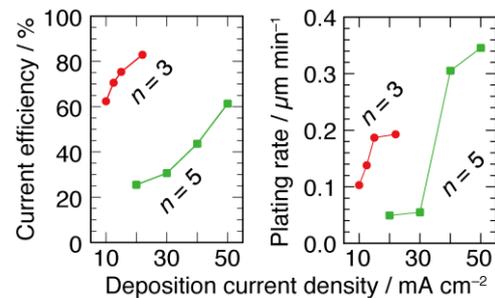


図 1 塩化リチウム系の超濃厚水溶液を用いた 3 価クロムめっきにおける電流効率(左)と電析速度(右)

CH<sub>3</sub>CH(O<sup>-</sup>)COO<sup>-</sup>) を配位子とする Cu(II) 錯体 (Cu(H<sub>1</sub>L)L<sup>-</sup> および Cu(H<sub>1</sub>L)<sub>2</sub><sup>2-</sup>) であることを明らかにしている [4]。重要なことは、これらの錯体は乳酸塩水溶液が超濃厚でなければ生じないという点である。本年の研究では、電子スペクトルの多変量解析により、2つの Cu(II) 錯体の錯生成定数を決定し、それをもとに電析プロセス議論する上での道標となる電位-pH 図を描くとともに、論文 [5] にまとめた。

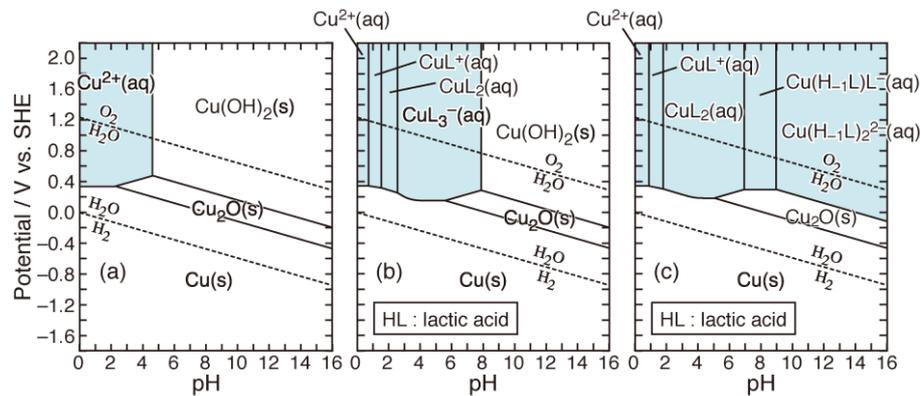


図 2 (a) 乳酸塩を含まない場合、(b) 希薄な乳酸塩を含む場合、(c) 濃厚な乳酸塩を含む場合の Cu-H<sub>2</sub>O 系電位-pH 図。乳酸が超濃厚な環境でのみアルカリ性領域で Cu(II) 種が乳酸錯体として溶解、電解液を Cu<sub>2</sub>O 電析に使用できることがわかる

- [1] 北田 敦, 安達 謙, 邑瀬邦明, “金属または金属塩の溶解用溶液およびその利用”, 特開 2019-123927.
- [2] K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase, “Crystalline Chromium Electroplating with High Current Efficiency Using Chloride Hydrate Melt-based Trivalent Chromium Baths,” *Electrochim. Acta*, **338**, 135873/1-8 (2020).
- [3] 高井亮太, 安達 謙, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明, “ハロゲン化物濃厚水溶液を用いたモリブデンめっき,” 表面技術協会 第 140 回講演大会, 10E-08, 2019.
- [4] T. Chen, A. Kitada, Y. Seki, K. Fukami, D.T. Usmanov, L.C. Chen, K. Hiraoka, K. Murase, “Identification of Copper(II)-Lactate Complexes in Cu<sub>2</sub>O Electrodeposition Baths: Deprotonation of the  $\alpha$ -Hydroxyl Group in Highly Concentrated Alkaline Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, **165**(10), D444 (2018).
- [5] T. Chen, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase, “Determination of Stability Constants of Copper(II)-Lactate Complexes in Cu<sub>2</sub>O Electrodeposition Baths by UV-vis Absorption Spectra Factor Analysis,” *J. Electrochem. Soc.*, **166**(5), D409 (2019).

【今後の見通し】

(1) のクロムめっきに関しては、浴中の 3 価クロム種の状態や電析条件と、結晶性の相関についてより深く追究する予定である。本研究で得られる結晶性 Cr は  $\delta$  相と呼ばれる構造をもち、一般的な  $\alpha$  相 (体心立方構造) ではない点に興味もたれる。また、モリブデンをはじめ、種々の金属電析への可能性を系統的に調べることも重要である。

(2) の Cu<sub>2</sub>O 電析については、2つの Cu(II) 錯体 (Cu(H<sub>1</sub>L)L<sup>-</sup> および Cu(H<sub>1</sub>L)<sub>2</sub><sup>2-</sup>) と、電析する Cu<sub>2</sub>O 薄膜の配向性や半導体物性の関係を調べる予定である。また、量子化学計算なども活用し、濃厚環境でのみ Cu(II) 錯体が安定に溶けることができる明確な理由づけもしたい。さらに、乳酸以外の  $\alpha$ -ヒドロキシ酸への展開も計画している。

以上