

新しいコンセプトに基づいたシリコン・チタン・タングステン電析用溶融塩

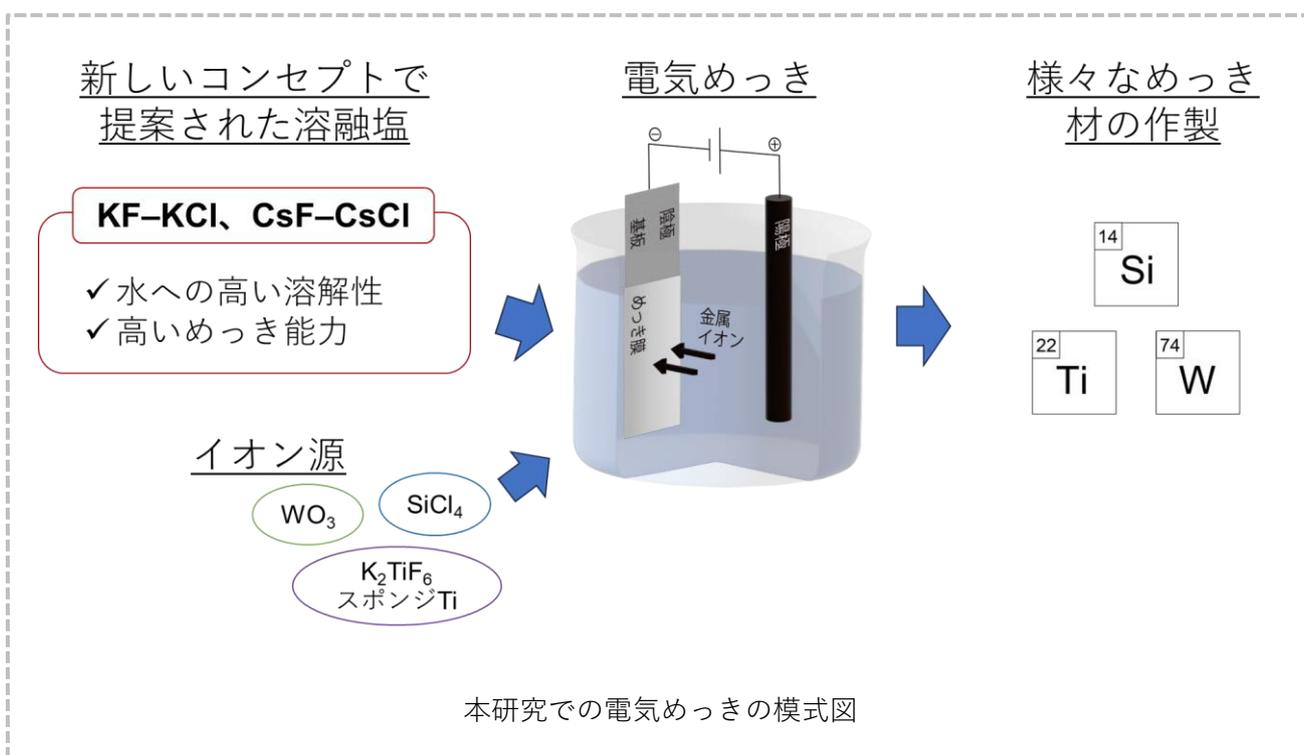
—溶融塩電気めっき技術の実用化を目指して—

概要

溶融塩とは、塩そのものが溶融したものであり、イオンのみからなる液体です。例えば身近な塩である NaCl を融点以上に加熱して溶かすと、 Na^+ と Cl^- のみからなる液体となります。溶融塩は電気化学的に安定なため、溶融塩中からは様々な金属を電析することができます。そのため、金属製錬やめっきの分野での利用が期待されており、すでにアルミの製錬などでは実用化されています。一方で、溶融塩を用いて電気めっきを行うと、めっき膜表面に付着した塩が固化してしまい、これをきれいに除去するのが難しいことが、実用化に向けた課題の一つでした。

京都大学エネルギー理工学研究所 野平俊之 教授、法川勇太郎 同助教らは、全く新しいコンセプトである、「塩の高い水溶性」と「高いめっき能力」の両方を兼ね備えた溶融塩を開発しました。具体的には、KF-KCl および CsF-CsCl で、それらを用いたシリコン、チタン、タングステンのめっきに成功し、平滑で緻密な膜が得られることを実証しました。本技術は他の金属のめっきにも応用可能であり、今後のさらなる進展が期待されます。

本成果のまとめが、2023年7月4日に American Chemical Society の国際学会誌「Accounts of Chemical Research」にて出版されました。



1. 背景

熔融塩、特に高温熔融塩は、広い電気化学窓と様々な金属塩に対する高い溶解能を持つことから、金属の製錬やリサイクル技術への応用が期待されており、すでに、アルミニウム、マグネシウム、レアアースなどの金属の製錬は高温の熔融塩を用いて行われています。また、水溶液では電析できない金属を含め、様々な金属を電析できるため、金属めっきへの応用も期待されています。熔融塩めっき技術を実用するためには、まず膜状の電析物が得られることが必要であり、続いてめっき膜に付着した塩をきれいに除去することも重要となります。そこで、野平教授らのグループでは、「水に溶けやすい塩だけで構成される」および「膜状の電析物を得られやすくするフッ化物イオンが多く含まれる」を同時に満たす新しいコンセプトに基づいた熔融塩として KF-KCl および CsF-CsCl を提唱し、シリコン、チタン、タングステンのめっきに関する研究を実施しました。

2. 研究手法・成果

本研究では、熔融塩として共晶組成の KF-KCl および CsF-CsCl を用い、シリコン、チタン、タングステンをそれぞれ添加した後に、様々な条件で電析をすることで平滑で緻密な膜を得ることに成功しました。

シリコンの場合は、KF-KCl 熔融塩に K_2SiF_6 もしくは $SiCl_4$ を添加し、 $650\sim 800^\circ C$ で電析を行い、どの温度でもシリコン膜の電析に成功しました。また、膜に含まれる不純物に応じて、P 型もしくは N 型の半導体特性を示すことが確認されました。今後、ドーピング量をコントロールすることで自在に P 型と N 型のシリコン膜を電析できるようになれば、結晶系シリコン太陽電池の新しい簡単な作製法として期待できます。

チタンの場合は、 $650^\circ C$ の KF-KCl 熔融塩に K_2TiF_6 およびスポンジチタンを添加し、三価のチタンイオンを準備した浴中で電析を行い、平滑で緻密なチタン膜の電析に成功しました。得られた膜の疑似海水中での耐食性を調べた結果、市販のチタン板を超える耐食性を持つことが分かりました。安価な基材上への高品質チタンめっきが可能になれば、現在はオールチタン製の材料が使用されている様々な用途での代替が期待されます。現在、実用化に向け、さらなる研究を行っております。

タングステンの場合は、 $650^\circ C$ の KF-KCl 熔融塩および $500\sim 650^\circ C$ の CsF-CsCl 熔融塩に WO_3 を添加し、電析を行いました。平滑で緻密なタングステン膜を得ることに成功し、さらに温度によって得られるタングステン膜の結晶構造 (α 相および β 相) が変化することを発見しました。また、 $500^\circ C$ での電析では鏡面を持つタングステン膜の電析にお成功しました。このような「高温熔融塩中での鏡面を持つ金属膜の電析」は、世界初の事例であり、電析メカニズムの解明を含め、さらなる研究を行っております。

3. 波及効果、今後の予定

今後は、本研究で得られたシリコン、チタン、タングステン膜を実用化するために必要な各種の実証試験を行うとともに、まだ未解明の電析メカニズムに関する研究を進めていきます。また、本研究で提唱した熔融塩を他の金属、例えばジルコニウムやタンタルの電析に適用する研究も進める予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 (JP19J15015、JP21H04620、JP22K14507) の支援を受けて行われました。また、本研究の一部は住友電気工業株式会社との共同研究として行われました。

<研究者のコメント>

今回の論文は、私が学生時代からずっと取り組んできた研究の成果をまとめたものであり、本論文が世に出

たことを大変うれしく感じております。これからも溶融塩電気めっき技術の向上のために、引き続き研究に取り組んでいきたいと思っております。(法川勇太郎)

これまで長年取り組んできた溶融塩を用いた電気めっき技術が、実用化が狙えるレベルまで来たことは、感慨深い思いと同時にワクワクしております。電析メカニズムの解明や新たな金属への応用など、関連した面白い研究テーマがたくさんあるので、今後もワクワクしながら研究を続けたいと思っております。(野平俊之)

<論文タイトルと著者>

タイトル：A New Concept of Molten Salt Systems for the Electrodeposition of Si, Ti, and W
(シリコン、チタン、タングステン電析のための溶融塩の新しいコンセプト)

著者：Y. Norikawa and T. Nohira

掲載誌：Accounts of Chemical Research DOI：10.1021/acs.accounts.2c00855