

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01753

研究課題名(和文) ポリエチレンイミンと活性金属ナノ微粒子を共析させた高耐食性亜鉛複合電析鋼板の開発

研究課題名(英文) Development of Zn-polyethyleneimine-active metal nanoparticles composite films electrodeposited on steel sheets

研究代表者

中野 博昭 (Nakano, Hiroaki)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：70325504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：Zn-Zr, V酸化物複合電析における電析挙動, 電析膜の微細構造, 耐食性に及ぼすポリエチレングリコール(PEG)添加の影響について調べた。PEGを添加すると電析膜のZr, V酸化物の共析量が増加した。PEG添加により陰極電位が卑に移行しH<sub>2</sub>発生速度が増加するため, Zr, Vイオンの加水分解反応が起こり易くなり, Zr, V含有率が増加した。PEG添加によりZn-Zr, V電析膜共にZnの板状結晶が微細となり, ZrO<sub>2</sub>はスポンジ状, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は薄膜状となり, それぞれ表面の被覆率が増加した。Zn-Zr, V酸化物電析膜の腐食電流密度は共に, PEGを添加すると溶存酸素の還元反応が減少するため小さくなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリエチレングリコール(PEG)と活性金属酸化物のナノ微粒子を均一に分散させた高耐食性複合亜鉛電析膜について多くの知見が得られた。Zn電析時の水の電気分解反応による陰極界面のpH上昇を利用して, 活性金属イオンを加水分解させその場で酸化物を形成し, その酸化物にPEGを吸着させ, PEGの陰極面への吸着によりPEGと活性金属酸化物をZn電析膜に共析させた。Zn-Zr, V酸化物電析膜の耐食性は共に, PEGを添加すると溶存酸素の還元反応が減少するため, 向上した。本めっき手法は, 新しい表面処理プロセス, 即ち固形の分散粒子を含まない非懸濁電解液からの複合電析プロセスへの道を拓くものとして期待される。

研究成果の概要(英文)：The effects of polyethylene glycol (PEG) addition on the co-deposition of Zr and V oxides and their corrosion resistance, and on the microstructure of the deposits, were investigated. Zr and V contents in the deposits increased with PEG addition. In the presence of PEG, the cathode potential polarized, the rate of hydrogen evolution increased, and the hydrolysis reaction of Zr<sup>4+</sup> and V<sup>2+</sup> ions proceeded smoothly, resulting in an increase in the Zr and V content in the deposits. Additionally, the crystal platelets of Zn in the Zn-Zr and the Zn-V oxide films became fine, and the surface coverage of the spongy Zn and film-like V oxides increased. Furthermore, the corrosion current densities of the Zn-Zr and Zn-V oxide films obtained from the solution with PEG were lower than those from the solution without it. The reduction rate of dissolved oxygen decreased in the films in the presence of PEG, thereby leading to a decrease in the corrosion current density.

研究分野：材料電気化学

キーワード：複合電析 亜鉛 活性金属 ポリエチレングリコール ジルコニウム パナジウム 電流効率 加水分解

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 電析時に微粒子をマトリックス金属と共析させる複合電析は、素材に耐摩耗性、潤滑性、および耐食性などの機能を付与することができる。従来の複合電析では、難溶性の固形微粒子を電解液に添加した懸濁溶液から粒子を電析膜に共析させる。しかし、微粒子は電解液中で凝集し易いため、電析膜に均一に分散した状態で微粒子を共析させることは困難であり、また、凝集した粒子は沈降するため電解プロセス上の問題点も多い。

(2) Zn の様な平衡電位が卑な金属の水溶液からの電析においては、副反応として  $H^+$  イオンの還元反応が生じ、陰極界面の pH が上昇する。そのため、低 pH で加水分解する金属イオンを第二元素として添加すれば、その金属イオンが加水分解反応により酸化物となり Zn 電析膜に共析させることが可能となる。これまでに、低 pH で加水分解する  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  および  $VO^{2+}$  イオンを Zn 電解液中に添加して、その金属イオンの酸化物を Zn と共析させることを検討した。しかし、 $Al^{3+}$  と  $Zr^{4+}$  イオンは酸化物としてほとんど Zn と共析せず、 $VO^{2+}$  イオンについては酸化物として共析するものの、微粒子の分散状態が不均一であることが分かった。

### 2. 研究の目的

Zn 電解液に  $Zr^{4+}$  および  $VO^{2+}$  イオンを添加し、これらの加水分解反応を促進させるため、更にポリエチレングリコール(PEG)を添加した。当初は、ポリエチレンイミン(PEI)を添加する予定であったが、活性金属イオンと PEI を共存させると、溶液が懸濁するため、PEI の代わりに PEG を添加した。PEG は Zn 電析の分極効果による  $H^+$  イオン還元増加により Zn 電析時の陰極界面の pH を上昇させ、Zr, V 酸化物の共析量を増加させることが期待される。本研究の目的は、Zn-Zr 酸化物および Zn-V 酸化物複合電析における Zr, V 酸化物の共析量、電析膜の微細構造および分極特性に及ぼす PEG 添加の影響を明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

(1) Zn 電解液の  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  の濃度は  $0.52 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  とし、 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  および  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  の濃度は  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  とした。Zn-Zr および Zn-V 系ともに添加剤として PEG(分子量 6000)  $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  を添加し、pH は硫酸または水酸化ナトリウム水溶液により 2 に調整した。電析は、定電流電解法により電流密度  $10 \sim 5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量  $10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 、浴温 313 K において無攪拌で行なった。陰極には Cu 板(2 cm×1 cm)、陽極には Pt 板(2 cm×1 cm) を用いた。得られた電析膜は硝酸で溶解し、ICP 発光分光分析法(SHIMADZU, ICPS-1000IV)により Zn, Zr, V を定量し、電析膜組成、Zn 電析の電流効率および Zn 析出の部分電流密度を求めた。分極曲線を測定する際は定電流で電解を行い、通電量が  $10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$  になった時の電位を測定した。電位測定の際、参照電極として Ag/AgCl 電極(0.199 V vs. NHE, 298 K)を使用した。電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

(2) 電析膜表面の形態と元素分布を低加速電圧 SEM(Zeiss ULTRA55, 加速電圧 2~10 kV)の二次電子像と EDX により解析した。電析膜の耐食性を評価するための分極曲線は、酸素を飽和させた 313 K の 3 mass% NaCl 水溶液中において、電位掃引法により  $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  の速度で卑な電位から貴な電位に移行させ測定した。

### 4. 研究成果

(1) 複合電析挙動に及ぼす PEG 添加の影響の影響を調べた。図 1 に Zn-Zr および Zn-V 溶液から電流密度を変化させて得られた電析膜の Zr および V 含有率に及ぼす PEG 添加の影響を示す。なお、本論文における電析膜の Zr と V 含有率(mass%)は、電析膜の Zr, V および Zn 濃度より  $[Zr/(Zn+Zr)] \times 100$ ,  $[V/(Zn+V)] \times 100$  により算出したものである。Zn-Zr 溶液からの電析(図 1(a))では、Zr 含有率は PEG 無添加の場合に全電流密度域でほぼゼロであったが、PEG を添加すると増加した。特に  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  以上の電流密度において Zr 含有率の増加の程度は大きくなった。一方、Zn-V 溶液からの電析(図 1(b))では、 $100 \sim 2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  の電流密度域において、V 含有率は PEG を添加すると増加した。

(2) 図 2 に Zn-Zr および Zn-V 溶液からの複合電析における Zn 析出の電流効率に及ぼす電流密度と PEG 添加の影響を示す。Zn-Zr 溶液からの電析(図 2(a))では、Zn 析出の電流効率は、PEG を添加しないと純 Zn の場合とほぼ同一であったが、PEG を添加すると大きく低下した。 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  以上の電流密度域では、PEG 添加の有無に関わらず電流効率が低下したが、これは、 $Zn^{2+}$  イオンの拡散限界電流密度に近づいているためと考えられる。一方、Zn-V 溶液からの電析(図 2(b))では、Zn 析出の電流効率は、PEG 添加の有無に関わらず純 Zn の場合に比べ全電流密度域において大きく低下した。低下の程度は  $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  以下の電流密度域で顕著であった。PEG を添加すると、 $500 \sim 2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  の領域で、Zn 析出の電流効率は更に低下した。以上

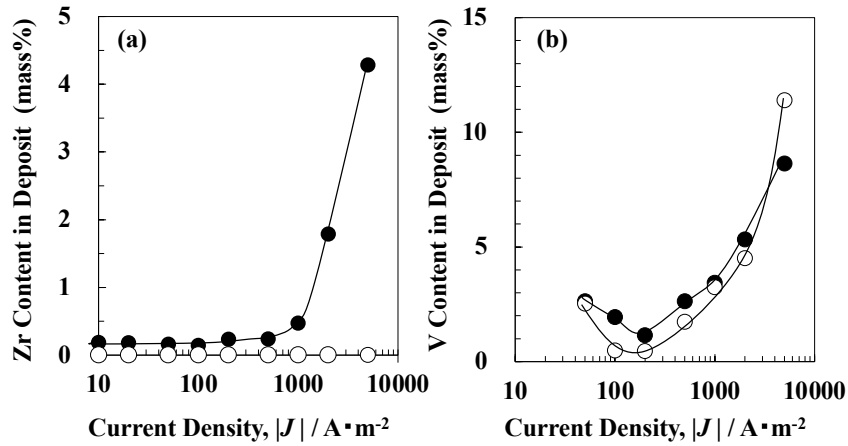


図1 Zn-Zr(a)および Zn-V(b)溶液から電流密度を変化させて得られた電析膜の Zr および V 含有率に及ぼす PEG 添加の影響  
[○Without PEG, ●With PEG]

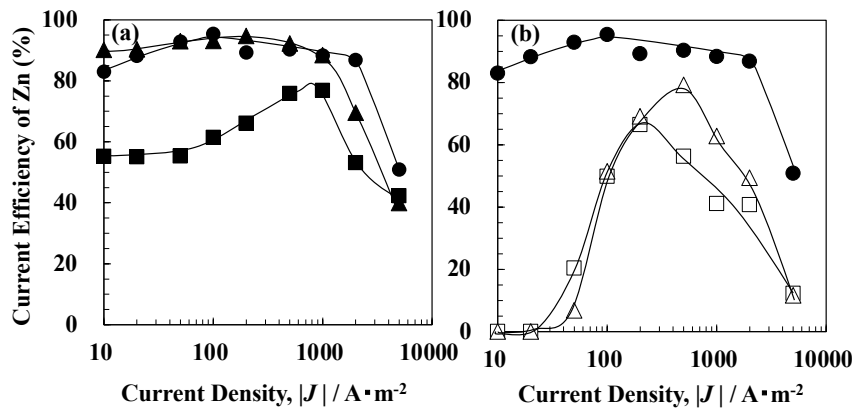
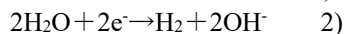
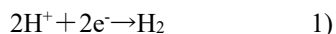


図2 Zn-Zr(a)および Zn-V(b)溶液からの複合電析における Zn 析出の電流効率に及ぼす電流密度と PEG 添加の影響  
[● Pure Zn without PEG, ▲ Zn-Zr without PEG, ■ Zn-Zr with PEG, △ Zn-V without PEG, □ Zn-V with PEG]

の様に、Zn 電析の電流効率は、 $Zr^{4+}$ イオンが共存した場合に比べ、 $VO^{2+}$ イオンが共存した方が低くなった。また、PEG を添加すると Zn-Zr および Zn-V 溶液からの Zn 電析の電流効率は更に低下した。

(3) 図3に Zn-Zr および Zn-V 溶液からの Zn 析出の部分分極曲線に及ぼす PEG 添加の影響を示す。Zn-Zr 溶液からの Zn 析出の部分分極曲線(図3(a))は、純 Zn 溶液からのものとほぼ同一であったが、PEG を添加すると Zn 析出の立ち上がりの部分から大きく分極した。一方、Zn-V 溶液からの Zn 析出の部分分極曲線(図3(b))は、Zn の部分電流密度  $200 A \cdot m^{-2}$  以上の領域では純 Zn からのものより分極しており、PEG を添加すると低電流密度域から分極が顕著となった。pH2 の水溶液からの  $H_2$  発生反応は、陰極電位が  $-1.2V$  より卑になると、下記 1)式より 2)式の反応が主になることが報告されている。



溶液中の  $H_2O$  の濃度は  $H^+$  の濃度に比べると遥かに高いため、2)式の反応が主になると陰極界面の pH は、上昇し易いと考えられる。PEG を添加すると陰極電位が卑に移行し  $H_2$  発生速度が増加するため、 $Zr^{4+}$  および  $VO^{2+}$  イオンの加水分解反応が起こり易くなり、電析膜の Zr と V 含有率が増加したと考えられる。

(4) 図4に PEG の添加有りとなしとの溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜表面の SEM 像および EDX による点分析結果を示す。PEG を含まない溶液から得られた電析膜(図4(a))は、大きく成長した Zn の板状結晶が積層しており、板状結晶の隙間(図4(a)の②の箇所)に微細なスポン

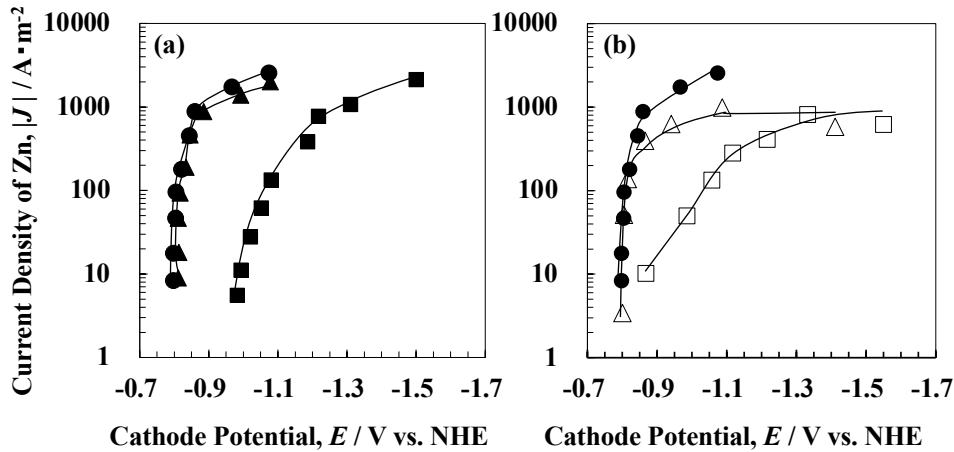


図3 Zn-Zr(a)および Zn-V(b)溶液からの Zn 析出の部分分極曲線に及ぼす PEG 添加の影響

[● Pure Zn without PEG, ▲ Zn-Zr without PEG, ■ Zn-Zr with PEG, △ Zn-V without PEG, □ Zn-V with PEG]

ジ状の析出物が見られた。この微細なスポンジ状析出物の箇所からは、Zr と O が検出されたことから(図 4(d)), Zr 酸化物が析出していると考えられる。PEG を添加した溶液から得られた電析膜(図 4(b))は、Zn の板状結晶が消失し網状の形態(③)とスポンジ状の形態(④)を示した。網状析出物の箇所(図 4(e))からは Zn が、スポンジ状析出物の箇所(図 4(f))からは Zr と O が検出された。PEG を添加した方が Zr 酸化物の表面被覆率が増加した(図 4(a, b))。Zr の共析率は、PEG 添加により増加しており(図 1(a)), このため、表面の被覆率も増加したと考えられる。

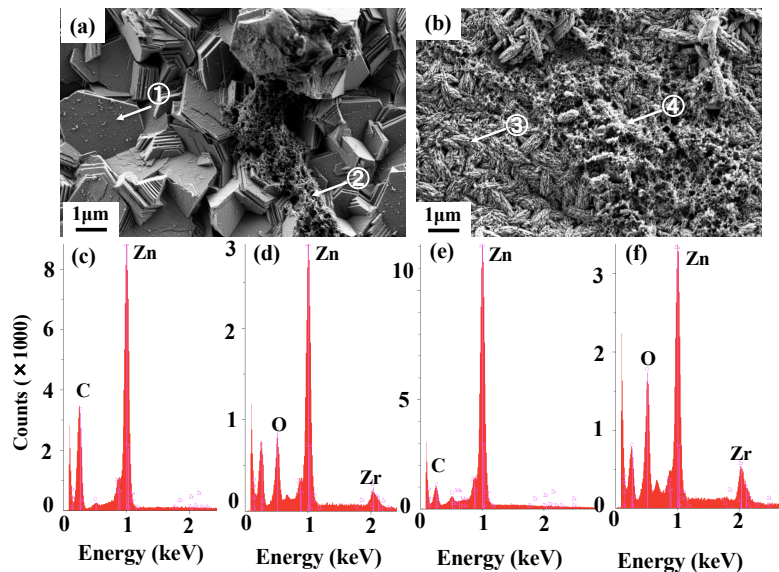


図4 PEG の添加有りとなしの溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜表面の SEM 像および EDX による点分析結果 [(a) SEM without PEG, (b) SEM with PEG, (c) EDX of ①, (d) EDX of ②, (e) EDX of ③, (f) EDX of ④]

(5) PEG を含まない溶液から得られた Zn-V 酸化物複合電析膜電析膜は、板状の Zn 結晶が積層して塊状の大きな粒子を構成しており、板状結晶が明瞭な箇所と不明瞭な箇所が見られた。板状結晶が明瞭な箇所では Zn が、不明瞭な箇所では V と O が検出され、不明瞭な箇所に V 酸化物が析出していると考えられる。一方、PEG を添加した溶液から得られた電析膜には、明瞭な Zn の板状結晶は見られず、表層は薄い膜で被覆され多数のクラックが発生した。表層の薄膜からは V と O が、クラックの内部からは Zn が検出され、表層の薄膜は V 酸化物から構成されていると考えられる。純 Zn の溶液に PEG を添加すると電析 Zn は、Zn の板状結晶が基板に対して直立したような形態となった。V 酸化物薄膜にみられるクラックは、基板に対して直立した Zn 板状結晶のエッジであり、V 酸化物薄膜は、直立した Zn 板状結晶の隙間を被覆していることが分る。

(6) 図 5 に 3 mass% NaCl 水溶液中における Zn-Zr 酸化物複合電析膜および純 Zn 電析膜の分極曲線を示す。PEG を含まない溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜(図 5(b))の腐食電位は純 Zn 電析膜(図 5(a))のそれに比べ貴に移行したが、腐食電流密度は若干増加した。それに対して、PEG を添加した溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜(図 5(c))の腐食電位は純 Zn 電析膜(図 5(a))のそれより卑に移行したが、腐食電流密度は低下した。PEG を添加すると腐食反応のカソード反応である溶存酸素の還元反応が減少しており、その結果、腐食電流密度が低下した。

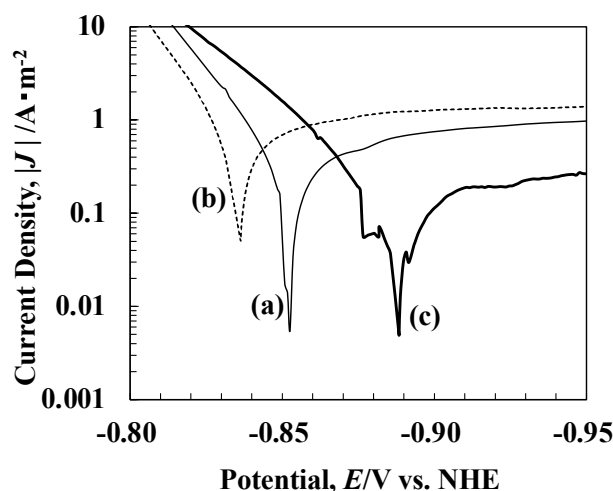


図 5 3 mass% NaCl 水溶液中における Zn-Zr 酸化物複合電析膜および純 Zn 電析膜の分極曲線  
 [(a) Zn without PEG, (b) Zn-Zr without PEG, (c) Zn-Zr with PEG]

(7) 3 mass% NaCl 水溶液中における Zn-V 酸化物複合電析膜および純 Zn 電析膜の分極曲線を調べた。Zn-V 酸化物複合電析膜の腐食電位は、純 Zn 電析膜に比べると PEG 添加の有無に関わらず貴な方向に移行し、V 酸化物の共析により Zn の酸化反応が大きく抑制された。Zn-V 酸化物複合電析膜の腐食電流密度は、PEG 添加無しの場合、純 Zn 電析膜とほぼ同等であったが、PEG を添加すると低下した。先に述べた Zn-Zr 酸化物複合電析膜の場合と同様に、PEG を添加すると腐食反応のカソード反応である溶存酸素の還元反応が減少しており、その結果、腐食電流密度が低下した。Zn-Zr および Zn-V 酸化物複合電析膜共に表層における Zr 酸化物と V 酸化物の被覆率が PEG 添加により増加しており、腐食電流密度低下の要因になっていると考えられる。PEG を添加した溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜の腐食電位は、純 Zn 電析膜のそれに比べて卑になるのに対して、Zn-V 酸化物複合電析膜の腐食電位は、貴になっており異なる傾向を示した。Zn-V 酸化物複合電析膜では、酸化反応の分極曲線が大きく分極しており、それに伴い腐食電位が貴に移行した。Zn-V 酸化物複合電析膜では、V 酸化物の皮膜が表層を被覆しており、Zn の酸化反応を抑制していると考えられる。以上のように、Zn-Zr および Zn-V 酸化物複合電析膜の耐食性は、PEG を添加すると、Zr と V の含有率、被覆率が増加することにより向上した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Ueda Daiki, Oue Satoshi, Takasu Tomio, Nakano Hiroaki	4. 巻 61
2. 論文標題 Effect of Polyethylene Glycol on Electrodeposition of Zn Active Metal Oxide Composites from a Particle-Free Solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 2170 ~ 2177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 植田大樹, 大上 悟, 高須登実男, 中野博昭	4. 巻 84
2. 論文標題 非懸濁溶液からのZn - 活性金属酸化物複合電析に及ぼすポリエチレングリコール添加の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 50-57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2019031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 淵 浩輔, 大上悟, 菊池義治, 赤松慎也, 柏裕樹, 中野博昭	4. 巻 82
2. 論文標題 硫酸塩浴からの亜鉛 ポリエチレンイミン複合電析挙動とその微細構造	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 281-288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2018020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 原 洋輔, 植田大樹, 大上 悟, 中野博昭	4. 巻 82
2. 論文標題 分散粒子を含まない非懸濁溶液からのZn - Zr酸化物複合電析に及ぼす添加剤の影響	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 366 -374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2018027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kousuke Fuchi, Satoshi Oue, Yoshiharu Kikuchi, Shinya Akamatsu, Yuki Kashiwa and Hiroaki Nakano	4. 巻 59
2. 論文標題 Electrodeposition Behavior of Zn-Polyethyleneimine Composite from Sulfate Solution and Its Micro Structure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1767-1776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.M2018243	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yosuke Hara, Daiki Ueda, Satoshi Oue and Hiroaki Nakano	4. 巻 60
2. 論文標題 The Effects of Additives on the Electrodeposition of a Zn-Zr Oxide Composite from Dispersed Particle-Free Solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 297-305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.M2018353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 植田大樹, 大上悟, 中野博昭
2. 発表標題 分散粒子を含まない非懸濁浴からの亜鉛-活性金属の複合電析挙動と微細構造に及ぼすPEG添加の影響
3. 学会等名 資源・素材学会九州支部春季例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植田大樹, 大上悟, 中野博昭
2. 発表標題 固形分散粒子を含まない浴からの亜鉛-活性金属酸化物複合電析挙動とその微細構造
3. 学会等名 西日本腐食防食研究会・表面技術協会・腐食防食学会九州支部第194回例会合同講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野博昭
2. 発表標題 電気めっきによる亜鉛系表面処理鋼板の開発
3. 学会等名 表面技術協会・中部支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植田大樹, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫
2. 発表標題 分散粒子を含まない浴からのZn-ZrO <sub>2</sub> -PEGの複合電析挙動とその微細構造
3. 学会等名 資源・素材学会九州支部春季例会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 植田大樹, 大上悟, 中野博昭
2. 発表標題 分散粒子を含まない浴からのZn-ZrO <sub>2</sub> 複合電析挙動とその微細構造に及ぼすPEG添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部合同学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 淵 浩輔, 大上悟, 中野博昭
2. 発表標題 硫酸塩浴からの亜鉛 ポリエチレンイミンの複合電析挙動とその特性
3. 学会等名 西日本腐食防食研究会・表面技術協会・腐食防食学会九州支部第191回例会合同講演会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 植田大樹, 大上悟, 中野博昭
2. 発表標題 分散粒子を含まない浴からの亜鉛-活性金属酸化物複合電析に及ぼすPEG添加の影響
3. 学会等名 表面技術協会第139回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植田大樹, 大上悟, 中野博昭
2. 発表標題 亜鉛-活性金属酸化物の複合電析挙動と微細構造に及ぼすPEG添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部・材料プロセス談話会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大上 悟  (Oue Satoshi)  (90264085)	九州大学・工学研究院・助教    (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------