

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：35403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04724

研究課題名(和文) マルチパルス電析法を用いたハイエントロピー合金薄膜の創製と耐食性耐摩耗性評価

研究課題名(英文) Fabrication of high entropy alloy film by multi pulse electrodeposition and the measurement of corrosion and wear resistance

研究代表者

王 栄光 (Wang, Rongguang)

広島工業大学・工学部・教授

研究者番号：30363021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：Cr、Mn、Fe、CoとNi等の塩化物を有機溶媒DMF-CH₃CNに溶かして、銅基板に電析を実施した。電析電位は、-2.0V vs. SSEより卑であれば、定電位やパルス電位のいずれでも銅基板にCr、Mn、Fe、CoとNiを含むハイエントロピー合金薄膜が形成できた。薄膜は、ナノ結晶を含むアモルファス構造をもち、CrおよびMnに完全な酸化物/水酸化物、Feに殆どの酸化物/水酸化物、Coに半分程度の酸化物/水酸化物、およびNiに少量の酸化物/水酸化物が検出された。薄膜の硬度、耐摩耗性や耐食性は銅に相当し、酸素発生反応に高い電極触媒活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、Cr、Mn、Fe、CoまたはNi等の塩化物を有機溶媒に溶かして各種金属元素の電析条件を明確にし、さらに多元素間の共析挙動を解明したことで、ハイエントロピー合金薄膜の電析法による創製に可能性を提供した。今後、元素組合せに無数の合金薄膜の作製が簡単になり、合金開発や材料作成に省資源や軽量化等の目標を達成できる。将来、薄膜合金に秘めた表面機能のみならず、優れたバルク機能をもつ合金の開発も加速できる。

研究成果の概要(英文)：The chlorides of Cr, Mn, Fe, Co, and Ni were dissolved in an organic solvent of DMF-CH₃CN, in which either constant potential or pulsed potentials were applied on a copper substrate to get electrodeposited thin films. As a result, high-entropy alloy films containing Cr, Mn, Fe, Co, and Ni were obtained on the substrate as long as the applied potential was less noble than -2.0V vs. SSE. The film has an amorphous structure containing some nanocrystals, with complete oxide/hydroxide for Cr and Mn, near all oxide/hydroxide for Fe, half oxide/hydroxide for Co, and little oxide/hydroxide for Ni. The film showed similar hardness, wear resistance, and corrosion resistance with the copper substrate. High electrocatalytic activity in the oxygen evolution reaction was obtained.

研究分野：電気化学、表面改質、界面工学

キーワード：ハイエントロピー 電析 有機溶媒 複雑反応 耐食性 変形抵抗 触媒活性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ハイエントロピー合金は、ほぼ等原子比の多種類金属元素からなる固溶体である。その多くは、高温強度や低温延性が高く、また優れた耐食性、高温安定性および電磁気特性を示すため、工業的な応用が期待されている。この合金の構成元素は、一般に Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W、Nb、Sn、Hf、Ta、Pb、Si、B 等から選択されており、真空溶融、粉末冶金、メカニカルアロイング、レーザメルティング等によってバルク合金が、溶射、マグネトロンスパッタ、レーザクラディング、電析等によって合金薄膜が形成されている。ハイエントロピー合金の耐食性、耐摩耗性、触媒活性、電磁気特性等の表面機能を利用する場合には、省資源、軽量化等の観点から、バルク合金よりも合金薄膜の作製が有利となる。合金薄膜を得る場合、溶射、マグネトロンスパッタ等の方法に比べ、電析法は安価に低温で実施できる、複雑な形状をもつ基板の上にコーティングができる、ナノ材料やアモルファス材料の作製にも適する、という利点がある。また、電析条件(浴液の濃度・温度、電位、電流、時間等)を調整すれば、薄膜の化学組成、厚さおよび構造を制御できる。

ところで、電析電位の適用幅と電析効率の向上を考えると、水性浴液ではなく無水塩有機溶媒浴液の利用が望ましい。しかし、多種の塩類を含む複雑系溶液においては、イオン間の相互作用や錯化合物の形成によって、金属イオンの酸化還元電位が大きく変わる可能性があり、等原子比の多種類元素を薄膜に含有させることは容易ではない。これまで、ハイエントロピー合金薄膜の作製には、DMF(ジメチルホルムアミド)、 CH_3CN (アセトニトリル)、DMSO(ジメチルスルホキシド)等の溶媒に、支持電解質 LiClO_4 を添加することが有効とされてきた。本課題の研究者らはその有効性を確かめるための予備実験を実施したが、薄膜は水中ではなく離れた。一方、今までの文献からは、溶液中のリチウムイオン(Li^+)が薄膜の形成にどのような影響を及ぼすか、薄膜の成分や組成がどのようなものかについては明らかではない。良質のハイエントロピー合金の電析薄膜を開発するためには、 Li^+ を含有する溶液中における電析プロセスを調べるとともに、形成された薄膜の成分・構造を明らかにする必要がある。また、定電位やパルス電位を制御して得られた薄膜の成分や構成を解明し、薄膜の特性として硬さ、耐摩耗性、耐食性および触媒活性を評価する必要がある。

2. 研究の目的

有機溶媒に溶かした各種金属塩化物の電気化学挙動およびそれに及ぼす支持電解質 LiClO_4 の影響を把握し、金属元素の薄膜形成条件(イオン濃度や電析電位)を探る。この結果に基づき、定電位やパルス電位下で基板に高いエントロピーをもつ薄膜を形成させる。得られたハイエントロピー薄膜の成分や結晶構造を明らかにし、さらに薄膜の硬さ、耐摩耗性、耐食性および酸素発生触媒活性を測定する。

3. 研究の方法

リン脱酸銅板は電析の基板とし、研磨した後アセトン中で超音波洗浄し、温風乾燥した。電析を行う前に、基板を水酸化ナトリウム水溶液と塩酸水溶液中に入れて順次に脱脂・中和した。基板の裏面に絶縁テープを貼り、前面から銅のリード線を引いた。浴液は、支持電解質 LiClO_4 を添加しない溶液 A と 0.1 M LiClO_4 を添加した溶液 B で、有機溶媒 DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) CH_3CN (体積比 4:1) 中に、所定量の $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MnCl_2 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等の薬品を順次に溶解した。その後、溶液中の有機溶媒や薬品に含まれる水分を除去するため、モレキュラーシ

ープス 4A ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) を用いて 24 時間静置した。浴液中の CrCl_3 、 MnCl_2 、 FeCl_2 、 CoCl_2 と NiCl_2 の濃度は、薄膜に Cr、Mn、Fe、Co と Ni を同程度に含有させるため、予備実験の結果から決めた。浴液 A で得られた薄膜は純水で、浴液 B から得られた薄膜はアセトンで残液を洗い流した。

浴液の温度は $313 \pm 1 \text{ K}$ とし、電析前から電析終了後にかけて窒素ガスを吹き込んで脱酸素した。電析は、対極は白金板とし、銅基板に異なる電位パターンを印加して実施した。本番の電析を実施する前に各種浴液において、細い銅線断面 ($\phi = 1.0 \text{ mm}$) にてサイクリックボルタムメトリ (CV 曲線) を測定し、各種金属イオンの析出電位を把握した。その後、定電位電析は、電位 -2.0 V 、 2.5 V または -3.0 V (vs. SSE) でそれぞれ 600s 間行なった。次に、ダブル電位パルス電析は、パルス間隔 30ms、300ms または 3000ms で、貴電位 E_H を 0 V 、 -0.2 V 、 -0.8 V または -1.0 V (vs. SSE)、卑電位 E_L を -2.0 V 、 2.5 V または -3.0 V (vs. SSE) として、卑電位の実効時間の 600s 間で実施した。さらに、マルチ電位パルス電析は、パルス間隔 30ms、300ms または 3000ms で -2.0 V 、 -2.5 V と -3.0 V の順に 600s 間電析をした。

薄膜の結晶構造は、X 線回折装置を使用して同定した。薄膜の表面・断面観察および組成分析には、TOF-SIMS を装備した Xe プラズマ FIB-SEM を使用した。薄膜の表面および断面の元素マップ・成分分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置および TOF-SIMS を用いた。透過型電子顕微鏡観察には、加速電圧 297kV を使用した。試料は、Ga-FIB 加工機 (株) のマイクロピックアップ法で薄片に加工した。

薄膜の硬さは、ナノインデンテーション法を用いて最大荷重 40mN で測定した。耐摩耗性は、ピンオンディスク試験機を用いて、荷重 0.2N と 0.5N、回転速度 120rpm、回転半径 5mm で行った。相手材は、10mm の Al_2O_3 ボールを使用した。耐食性は、3.5% NaCl 水溶液 (窒素ガス脱気) 中で分極曲線を用いて評価した。なお、1.0M の KOH 水溶液中でアノード分極を行い、薄膜の溶解傾向や酸素発生電位を測定した。

4. 研究成果

- (1) いずれの電析条件においても、有機溶媒 DMF- CH_3CN に支持電解質 LiClO_4 添加の有無にかかわらず、混合エン트로ピー 1.5R 以上の Cr、Mn、Fe、Co と Ni を含有する薄膜が得られた。薄膜に Cr および Mn に完全な酸化物/水酸化物、Fe に殆どの酸化物/水酸化物、Co に半分程度の酸化物/水酸化物、および Ni に少量の酸化物/水酸化物が検出された。
- (2) 定電位電析を実施した結果、 LiClO_4 を添加しない浴液から得た薄膜は、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、C と O が均一に分布しており、ナノ結晶を含むアモルファス構造になっている。一方、 LiClO_4 を添加した浴液から得た薄膜は、リチウムの酸化物や炭酸物を含む多層構造をもち、水中ではく離しやすい。従って以下では、 LiClO_4 を含まない基礎浴液を構築して電析を行った。この浴液において、電析電位は -0.2 V vs. SSE を境にして電析電流と溶解電流が入れ替わる。
- (3) 卑電位 E_L を -3.0 V としてダブルパルス電析を実施した結果、貴電位 E_H は -0.8 V と -1.0 V の場合では銅基板を全面的に覆う薄膜が形成できた。また、 E_H は -0.8 V 、パルス幅は 30ms で得た薄膜の厚さは約 $2.0 \mu\text{m}$ であり、定電位 -3.0 V 電析のそれ ($0.6 \mu\text{m}$) より顕著に厚い。 E_H は -0.8 V 、パルス幅は 300ms と 30ms および E_H は -1.0 V 、パルス幅は 3000ms などの条件下で、ほぼ均等な金属元素の組成をもつハイエン트로ピー薄膜が得られた。マルチパルス電位でもハイエン트로ピー薄膜が得られたが、パルス間隔の依存性が見られた。
- (4) 薄膜の硬度は、定電位電析では銅基板より高いが、パルス電析では銅に相当するかそれ以下であった。耐摩耗性は上記の薄膜硬度に対応し、高いとは言えない。また、薄膜は、NaCl 水

溶液での腐食電位が高く、腐食電流密度が銅基板に相当し高い耐食性を示す。とくに、アルカリ水溶液中においての溶出が少なく、酸素発生反応に高い電極触媒活性を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Xiao, R. Wang, E. Tanabe, Y. Satoh, M. Bazzouai, Y. Ling, Z. Lu	4. 巻 12
2. 論文標題 Fabrication and Characterization of Oxygen-Carbon-Contained CrMnFeCoNi Coatings Electrodeposited in DMF-CH ₃ CN Solution with and without Supporting Electrolyte LiClO ₄	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 1804(1-16)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/coatings12121804	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 該当する

1. 著者名 肖天, 王荣光, 田辺栄司	4. 巻 74
2. 論文標題 有機溶媒を用いたCrMnFeCoNi含有皮膜の電析による合成：支持電解質LiClO ₄ の影響	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 表面技術	6. 最初と最後の頁 225-233
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4139/sfj.74.225	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Xiao, C. Sun, R. Wang	4. 巻 200
2. 論文標題 Electrodeposited CrMnFeCoNi Oxy-carbide film and effect of selective dissolution of Cr on oxygen evolution reaction	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science & Technology	6. 最初と最後の頁 176-184
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmst.2024.02.068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tian Xiao, Rongguang Wang
2. 発表標題 Electrodeposition of CrMnFeCoNi film in organic electrolyte with and without LiClO ₄
3. 学会等名 INTERFINISH2020（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 肖天, 鎌田壮平, 王栄光
2. 発表標題 電析によるCrMnFeCoNiハイエントロピー合金皮膜の創製と成分分析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部鉄鋼第64回・金属第61回合同講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大川歩夢, 越智堅敦, 肖天, 王栄光
2. 発表標題 電析によるミディアムエントロピー合金酸化膜の作製と酸素発生電位の測定
3. 学会等名 2022年腐食防食協会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 肖天, 王栄光
2. 発表標題 有機溶媒を用いた酸素含有型CrMnFeCoNi電析皮膜の合成と酸素発生触媒活性評価
3. 学会等名 日本設計工学会中国支部 2022年度支部研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 肖天, 王栄光
2. 発表標題 DMF-CH ₃ CN溶液を用いた酸素含有型CrMnFeCoNi電析皮膜の合成とサポート電解質LiClO ₄ の影響
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 肖天, 王栄光
2. 発表標題 DMF-CH ₃ CN溶液を用いた酸素含有CrMnFeCoNi電析皮膜の合成と酸素発生触媒への適用
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季講演(第170回)大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大川歩夢, 肖天, 王栄光
2. 発表標題 有機溶媒DMSOを用いたハイエントロピー酸炭化物皮膜の合成と酸素発生触媒活性化評価
3. 学会等名 2023年腐食防食協会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 肖天, 王栄光
2. 発表標題 CrMnFeCoNi酸炭化電析薄膜の構造解析と酸素発生触媒活性評価
3. 学会等名 表面技術協会第148回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大川歩夢, 王栄光
2. 発表標題 有機溶媒を用いた多元素系薄膜の電析による合成と酸素発生電極としての触媒活性化評価
3. 学会等名 2024年腐食防食協会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 有機溶媒中で電析法を用いて製造した電極材料、その電極材料の製造方法およびその電極材料の酸素発生用電極への適用	発明者 王栄光、肖天	権利者 学校法人鶴学園
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-053564, 特開2023-146404	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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	佐藤 裕樹 (Sato Yuhki) (20211948)	広島工業大学・工学部・教授 (35403)	

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			
中国	Tsinghua University	Guangxi University		
モロッコ	Universite Ibn Zohr			
オーストラリア	Swinburne University of Technology			