

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550188

研究課題名（和文） 電析法を用いた金属ガラス薄膜の析出機構の解明

研究課題名（英文） Elucidation of electrodeposition mechanism on metallic glass film

研究代表者

柴田 正実（SHIBATA MASAMI）

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号：40115316

研究成果の概要（和文）：電流密度およびPd-Ni-P浴組成を調整することにより、電析Pd-Ni-P薄膜組成を制御できた。バルク金属ガラスと同様に、Pd 36–57 at%，Ni 25–43 at%，P 17–20 at%の組成をもつ電析Pd-Ni-P薄膜は金属ガラスであることが分かった。電析Pd-Ni-P金属ガラス薄膜のガラス形成能は、バルク金属ガラスと同様にPd 40 at%程度が最もよいことが分かった。

研究成果の概要（英文）：The composition of the electrodeposited Pd-Ni-P films was controlled by adjusting the current density and the composition of Pd-Ni-P bath. The electrodeposited Pd-Ni-P films are metallic glass with Pd, Ni, and P compositions of 36–57 at%，25–43 at%，and 17–20 at%，respectively, which were almost identical to those in bulk Pd-Ni-P metallic glass. The alloy composition of the electrodeposited Pd₄₂Ni₃₇P₂₁ metallic glass film was very similar to that of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, which is one of the best bulk metallic glasses because of its glass forming ability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学、機能性ガラス

1. 研究開始当初の背景

(1) 燃料電池の実用化・広範な普及は、21世紀の省エネルギー、省資源、地球環境保全に大きく貢献するものである。中でも、固体高分子形燃料電池(PEFC)は、燃料電池自動車、家庭用燃料電池、さらには携帯小型燃料電池用として、全世界的に研究開発が進められている。これを用いた自動車、家庭用の広範な普及には、電極触媒、電解質、そしてセパレータの格段の高性能化、低コスト化が必須である。ここで、電池のコンパクト化、格段の

低コスト化が期待できる金属セパレータの開発が必須となっている。しかし、その実現には材料の腐食問題の解決と、用途に適したセパレータ構造とその成形技術の確立が不可欠である。種々の表面処理技術が、それぞれ提案されているが、いずれも課題解決の切り札にはなっていない。

(2) 1960年に発見された金属ガラスは原子配列に規則性がないため、結晶相にない優れた性質(高強度、耐食性、磁気特性)を有するこ

とが知られている。特に、構造・組成が均一であるために表面層も均一となり、また粒界がないため、耐食性に優れている。金属ガラスを燃料電池用セパレータとして検討した結果、高耐食性を示す良好な結果が得られた。しかしながら、燃料電池用金属セパレータとして実用化するためには、大面積の金属ガラス板を精度よく成形する必要がある。また、原材料が高価である、低コスト化が困難である、等々が問題点となっている。

(3) SUS 材表面に金属ガラス薄膜を形成することができれば、金属ガラスの高耐食性の特長を生かし、かつ将来的には低コスト化が見込めると考えた。金属ガラスの薄膜形成方法として、溶射法、アークプラズマ蒸着法が報告されている。

2. 研究の目的

金属薄膜の作製法としての電析法は、低温での作製が可能、大面積や複雑な材料表面にも容易に成膜できる利点がある。

アモルファス合金薄膜の電析法による作製については、よく知られているが、金属ガラス薄膜の電析に関する報告は見あたらない。数多くのバルク金属ガラスのうち、本報では、基礎研究材料として数多く研究されている Pd-Ni-P に着目し、電析法を用いた Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の析出機構を検討した。電析を行う際の電流密度を変化させ、めっき浴組成を変化させることで、電析 Pd-Ni-P 薄膜の組成及び、金属ガラス形成の有無に影響があるかを合わせて検討した。

3. 研究の方法

(1) 電析法による Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属ガラス薄膜の形成

① パラジウム、ニッケル、リンイオンを含む水溶液中で、定電位電解、定電流電解およびパルス電解をおこない、電析膜の形状を測定する。また、合金組成を調べ、電流効率を求める。析出電位(定電位電解の場合)、析出電流密度(定電流電解の場合)、金属塩濃度、攪拌、浴温等の種々の電析条件について明らかにする。

(2) Pd 系金属ガラスの Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 薄膜の評価

① XRD を用いて、薄膜がアモルファスであるか否かを評価する。DSC を用いて、ガラス転移温度を測定する。

② 種々の電析条件と Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 薄膜の析出状態との関係を比較検討し、析出メカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 電析条件の電流密度を変化させること

で、電析 Pd-Ni-P 合金めっきの組成、金属ガラス形成の有無に影響があるかを検討した。

① 電流密度 0.2, 1.0, 2.5 A dm⁻² で電析を行うと、Pd40~52 at%, Ni28~42at%, P18~22 at%の範囲でめっき薄膜組成を変化させることができた。

② XRD 測定結果から、作製した Pd-Ni-P めっき薄膜はアモルファスであることが分かった。さらに、DSC 測定結果から、作製した Pd-Ni-P めっき薄膜は金属ガラスであることが分かった。

(2) 電析で作製した Pd-Ni-P 合金薄膜も同様な組成範囲で金属ガラスを形成することができるかを調べるために、種々な組成の電析 Pd-Ni-P 合金薄膜を作製した。

① NiSO₄ を 0.05 mol/dm³、H₃PO₃ を 0.5 mol/dm³ に固定し、PdCl₂ を 3.75×10⁻³~0.03 mol/dm³ の条件で作製し、電析 Pd-Ni-P 合金薄膜の組成を分析した。めっき浴中の PdCl₂ 濃度が増加するほど Pd-Ni-P 合金薄膜の Pd 比は 18~53 at%と増加、Ni 比は 61~28 at%と減少、P 比は 19~21 at%とほぼ一定であった。また、PdCl₂ を 1.5×10⁻² mol/dm³ に調製しためっき浴を用いることで、ガラス形成能が高いと報告されているバルク Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属ガラスの組成に近い、Pd₄₂Ni₃₇P₂₁ 合金薄膜を作製することができた。

② PdCl₂ を 0.03 mol/dm³、H₃PO₃ を 0.5 mol/dm³ に固定し、NiSO₄ を 6.25×10⁻³~0.05 mol/dm³ の条件で作製し、電析 Pd-Ni-P 合金薄膜の組成を調べた。めっき浴中の NiSO₄ 濃度が増加するほど Pd-Ni-P 合金薄膜の Ni 比は 13~28 at%と増加し、Pd 比は 69~53 at%と減少、P 比は 18~19 at%とほぼ一定であった。めっき浴中の NiSO₄ 濃度を増加させた場合、電析 Pd-Ni-P 合金薄膜中の Ni 比は増加し、Pd 比は減少していく傾向があり、NiSO₄ を 0.05 mol/dm³ 以上に増加させることで、Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ の組成に近づく。

③ PdCl₂ を 0.03 mol/dm³、NiSO₄ を 0.05 mol/dm³ に固定し、H₃PO₃ を 6.25×10⁻²~0.5 mol/dm³ の条件で作製し、電析 Pd-Ni-P 合金薄膜の組成を調べた。めっき浴中の H₃PO₃ 濃度が増加するほど、Pd-Ni-P 合金薄膜の P 比は 9~19 at%と増加、Ni 比は 42~28 at%と減少、Pd 比は 46~53 at%の範囲であった。

(3) バルク Pd-Ni-P 金属ガラスは、アモルファス合金の一種であり、XRD 測定では 2θ =30~50° の範囲に幅広のブロードピークが観察される。そこで、電析で作製した Pd-Ni-P 合金薄膜がアモルファスであるかを調べるために、XRD 測定による構造解析をおこなった。

① 電析 Pd₄₂Ni₃₇P₂₁ 合金薄膜を XRD 測定した。バルク Pd-Ni-P 金属ガラスと同様な、2θ =30

～50° の範囲にブロードなピークが確認され、アモルファス状態になっていることが分かった。また、Pd 18～69 at%, Ni 13～61 at%, P 9～21 at% の範囲で、Pd-Ni-P 合金薄膜はアモルファス状態であることを確認した。

② 電析 Pd-Ni-P 合金薄膜の微細構造を確認するために、Pd₄₂Ni₃₇P₂₁ 合金薄膜の TEM による観察をおこなった。TEM 高分解能像から、アモルファス合金に見られるランダム構造であることがわかった。また、電子回折パターンから、ハローパターンを示しており、微細構造解析においても、アモルファス状態であることが確認できた。

(4) 金属ガラスとその他一般的なアモルファス合金の違いは、結晶化温度(T_x)に達する前に、ガラス転移温度(T_g)が確認できるか否かである。電析 Pd-Ni-P 合金薄膜の DSC 測定を行い、ガラス転移温度の有無を確認することで、金属ガラスであるかを判断した。

① 電析 Pd-Ni-P 合金薄膜の代表的な DSC 測定結果を示す。(a)Pd₃₈Ni₄₃P₁₉ の場合には、 $T_g=570\text{K}$, $T_x=647\text{K}$ 、(b)Pd₄₂Ni₃₇P₂₁ の場合には、 $T_g=576\text{K}$, $T_x=647\text{K}$ 、(c)Pd₅₇Ni₂₅P₁₈ の場合には、 $T_g=579\text{K}$, $T_x=627\text{K}$ でガラス転移温度が確認でき、金属ガラスであることが確認できた。Pd-Ni-P 金属ガラスの組成で最も安定である Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ に近い(a)Pd₃₈Ni₄₃P₁₉、(b)Pd₄₂Ni₃₇P₂₁ の結晶化開始温度はともに 647K、結晶化終了温度はそれぞれ 664K、667K であり、結晶化開始温度から結晶化終了温度までの差は 17K、20K であった。一方、Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ よりも Pd 比の多い(c)Pd₅₇Ni₂₅P₁₈ の結晶化開始温度は 627K、結晶化終了温度は 662K であり、結晶化開始から結晶化終了温度までの差は 35K と(a)Pd₃₈Ni₄₃P₁₉、(b)Pd₄₂Ni₃₇P₂₁ よりも温度差が大きかった。(c)Pd₅₇Ni₂₅P₁₈ では、Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ で確認されている Pd₂Ni₂P、Pd₅P₂、Ni₃P 等の結晶以外にも、Pd 化合物の結晶生成が起きたために、結晶化開始から終了までの温度差が大きくなった。尚、Pd 比が多く Ni 比の少ない Pd₆₉Ni₁₃P₁₈ の場合には $T_x=612\text{K}$ であり、Pd 比が少なく Ni 比の多い Pd₁₈Ni₆₁P₂₁ の場合には $T_x=667\text{K}$ であり、これらにはガラス転移温度がみられず、金属ガラスにはなっていないことがわかった。

② 図 1 に、熱分析結果より金属ガラスであることが明らかになった電析 Pd-Ni-P 薄膜の組成と、アモルファス状態ではあったがガラス転移温度が確認できなかった電析 Pd-Ni-P 合金薄膜の組成を示す。また、比較のためにバルク Pd-Ni-P 金属ガラスの組成もあわせて示した。電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜は、Pd 36～57 at%, Ni 25～47 at%, P 17～21 at% の範囲であった。電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜は、バルク Pd-Ni-P 金属ガラスと同様な組成範囲で金属ガラスであることがわかった。

(5) 電析で作製した Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の組成と、ガラス転移温度及び、結晶化温度の関係を調べた。

① 図 2 に、電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の Pd 比と、ガラス転移温度の関係を示す。また、フラックス処理を施したバルク Pd-Ni-P 金属ガラスの Pd 比とガラス転移温度の関係もあわせて示した。電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜は、Pd 36～57 at% の範囲で $T_g=555\sim579\text{K}$ であった。一方、バルク Pd-Ni-P 金属ガラスは、Pd 25～60 at% の範囲で $T_g=565\sim588\text{K}$ と報告されており、電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜のほうが、若干ガラス転移温度が低いことが分かった。

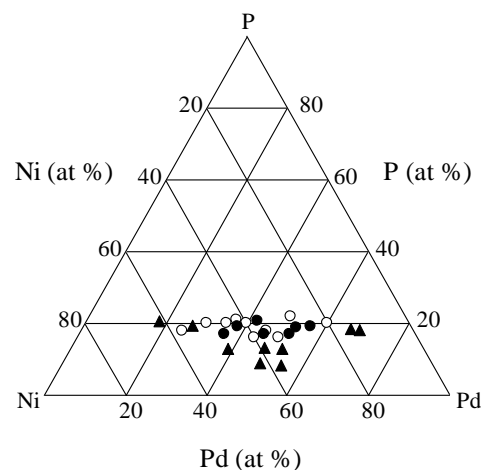


図 1 Pd-Ni-P 合金系における金属ガラスおよびアモルファス合金の組成範囲。●電析した金属ガラス、▲電析したアモルファス合金、○バルク金属ガラス

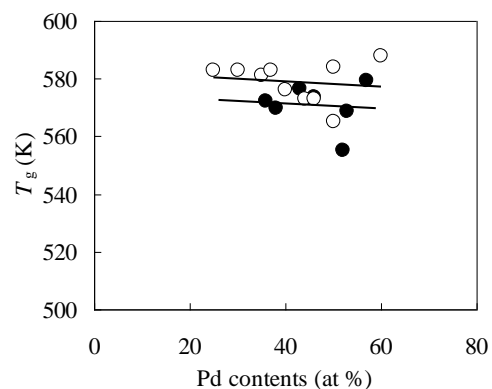


図 2 Pd 組成とガラス転移温度の関係。●電析した金属ガラス、○バルク金属ガラス

② 図 3 に、電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の Pd 比と、結晶化温度の関係を示す。また、フ

ラックス処理を施したバルク Pd-Ni-P 金属ガラスの Pd 比と結晶化温度の関係もあわせて示した。電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜は、Pd 36~57 at%の範囲で $T_x = 626 \sim 650\text{K}$ であった。一方、バルク Pd-Ni-P 金属ガラスは、Pd 25~60 at%の範囲で $T_x = 644 \sim 683\text{K}$ と報告されており、電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜のほうが、30K ほど結晶化温度が低く、結晶化しやすいことが分かった。

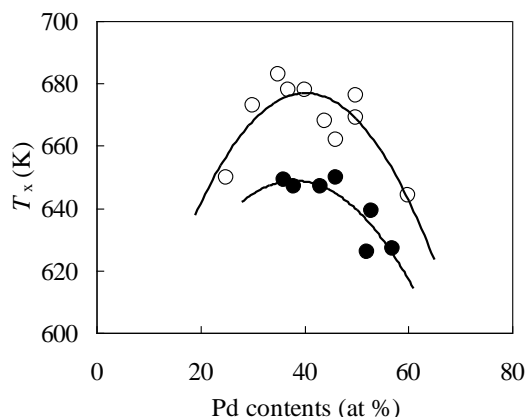


図3 Pd組成と結晶化温度の関係。●電析した金属ガラス、○バルク金属ガラス

③ 金属ガラス形成の難易を表す指標に、ガラス形成能がある。その評価方法には、過冷却液体領域の温度幅 ($\Delta T_x = T_x - T_g$; T_x : 結晶化温度, T_g : ガラス転移温度) などがある。 ΔT_x が大ほどガラス形成能は高い。電析で作製した Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の Pd 比と、過冷却液体領域の温度幅の関係を調べ、バルク Pd-Ni-P 金属ガラスにおける関係と比較した。電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜は、Pd 38 at% で ΔT_x が最も高く $\Delta T_x = 77\text{K}$ であったが、Pd 比が Pd 38 at% 以上になると ΔT_x は低下し、Pd 57 at% で $\Delta T_x = 47\text{K}$ であった。Pd 比の違いにより T_x 及び ΔT_x に違いがあり、過冷却液体領域の安定性が異なることがわかった。

④ Pd 40 at% は、P を中心とした三角プリズムのランダムネットワーク構造を形成することで、長範囲の原子移動が起こり難く、Pd-Ni-P 金属ガラスの組成で最も広い ΔT_x を持っている。また、Pd 比が近く、広い ΔT_x を持っている Pd 38 at% も同様な構造を形成している。一方、Pd 比の多い Pd 57 at% では、Pd 40 at% と同様な三角プリズムのランダムネットワーク構造を形成することができず、DSC による昇温過程で原子が移動しやすくなると容易に再配列が起こるために、 T_x 及び ΔT_x が低くなった。

⑤ 電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の組成と過冷却液体領域の温度幅の関係は、バルク Pd-Ni-P 金属ガラスと同様の傾向を示した。

また、電析で作製した $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{37}\text{P}_{20}$ 金属ガラス薄膜の過冷却液体領域の温度幅は、 $\Delta T_x = 70\text{K}$ であり、フラックス未処理のバルク金属ガラス ($\Delta T_x = 63\text{K}$) に近い温度であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① 望月千裕、千賀崇史、山中淳二、柴田正実、電析 Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の作製と皮膜組織に及ぼす浴組成の影響、表面技術、査読有、Vol. 63、No. 5、2012、pp. 323-328
- ② 望月千裕、千賀崇史、柴田正実、電析による Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の作製、Electrochemistry、査読有、Vol. 79、No. 4、2011、pp. 249-251

〔学会発表〕 (計 10 件)

- ① Masami Shibata, Chihiro Mochizuki, Takashi Senga, Pd-based metallic glass films formed by electrodeposition process, 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, MON_P14, 2012
- ② 一色洋之、望月千裕、柴田正実、熱処理した Pd-Ni-P 金属ガラスのめっき構造に及ぼす組成の影響、表面技術協会第 125 回講演大会、13A-27、2012
- ③ Chihiro Mochizuki, Takashi Senga, Masami Shibata, The structural changes with heating in the electrodeposited Pd-Ni-P metallic glass films, The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, s10-P-007, 2011
- ④ 望月千裕、一色洋之、山本千綾、山中淳二、柴田正実、Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の組成と熱による構造変化、表面技術協会第 123 回講演大会、P-42、2011
- ⑤ 千賀崇史、望月千裕、柴田正実、Pd-Cu-Ni-P 合金組成と構造に及ぼす電析条件の検討、表面技術協会第 123 回講演大会、18C-26、2011
- ⑥ 鈴木 理、望月千裕、柴田正実、熱処理した Pd-Ni-P 金属ガラスめっき皮膜のナノインデンテーション特性、表面技術協会第 123 回講演大会、18E-29、2011
- ⑦ Masami Shibata, Chihiro Mochizuki, Takashi Senga, Formation of Pd-Ni-P Metallic Glasses by Electrodeposition Method, 3rd EuChemS Chemistry Congress, VIIb. 105, 2010

- ⑧ 一色洋之、望月千裕、山本千綾、山中淳二、柴田正実、電析法により作製したPd-Ni-P 金属ガラス薄膜に及ぼす熱処理の影響、第 34 回電解技術討論会、p113-116、2010
- ⑨ 鈴木 理、一色洋之、望月千裕、柴田正実、無電解 Pd -Ni-P 合金めっきの組成比と皮膜特性、表面技術協会第 121 回講演大会、P-01、2010
- ⑩ 千賀崇史、柴田正実、金属ガラス Pd-Ni-P 皮膜の電析、表面技術協会第 121 回講演大会、15B-05、2010

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴田 正実 (SHIBATA MASAMI)
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授
研究者番号：40115316

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし