

令和 4 年度

修士論文

ナノポーラス高エントロピー合金の熱的安定性と相分離挙動

Thermal stability and phase separation of
nanoporous high entropy alloys

高知工科大学 大学院
工学研究科 基盤工学専攻 マテリアル工学コース

学籍番号 1255096

吉崎 友哉

Tomoya Yoshizaki

担当教員 藤田 武志教授

内容

第1章 序論.....	1
1.1 導入.....	1
1.2 研究背景.....	2
1.3 研究目的.....	3
1.4 X線回折(XRD: X-ray Diffraction).....	4
1.5 透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope).....	5
1.5.1 原子分解能分析電子顕微鏡 (NEOARM)	5
1.6 比表面積及び細孔分布測定.....	6
第2章 実験方法.....	8
2.1 使用する前駆合金.....	8
2.2 脱合金化処理.....	10
2.3 熱処理.....	11
2.4 構造・熱的安定性の評価.....	11
第3章 実験結果及び考察.....	12
3.1 合金作製後の TEM 観察.....	12
3.2 窒素吸脱着による比表面積測定.....	15
3.3 熱的安定性の評価.....	16
3.4 熱処理後の TEM 観察.....	25
3.5 相分離現象のネットワーク描写.....	31
3.5.1 ソフトウェア Gephi	32
第4章 まとめ.....	34
参考文献.....	34
リファレンス.....	34
謝辞.....	35

第1章 序論

1.1 導入

高エントロピー合金 (High entropy alloys : HEA) は、5種類以上の元素を同等量で混ぜ合わせた合金であり、従来の合金を凌ぐ優れた特性を持つと言われ、次世代の材料として注目されている。模式図のように、様々な元素が含まれランダム上に配置された状態である (Fig.1.1)。このことから、高エントロピー合金には4つの特長を持つと考えられている。

HEAの特長

I.ハイエントロピー効果 (High entropy effect)

混合エントロピーが高いため、特に高温で、固溶相の自由エネルギーが低下し、固溶相の形成が促進される。

II.激しい格子歪み効果 (Severe lattice distortion effect)

大きさの異なる多くの元素で構成されるため、必然的に格子歪みがうまれる。この格子歪みによって、転位の動きが妨げられることで、固溶体相が安定となる。

III.緩慢拡散効果 (Sluggish diffusion effect)

ハイエントロピー合金では、拡散係数が小さく、相転移の速度が遅くなる。

IV.カクテル効果 (Cocktail effect)

合金を構成する元素の単純な足し合わせではなく、複合的な影響によって、特異的な物性が現れる効果。

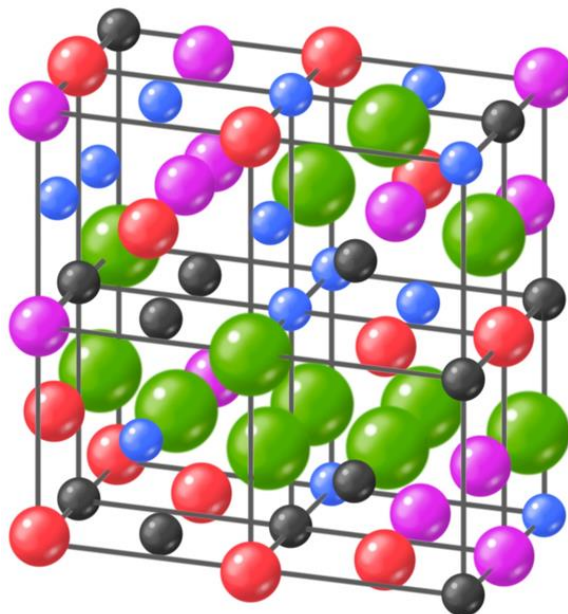


Fig.1.1 高エントロピー合金の模式図

1.2 研究背景

近年の高エントロピー合金の研究では、5種類程度で構成された高エントロピー合金のものばかりが報告されており、従来の固溶体合金では見られない優れた力学特性を有するものが多数発見されている。そこから、10種類以上で構成された高エントロピー合金を作製することで、「多能性・万能性」を備えた触媒ができるのではないかと考えた。しかし、水と油のように、元素間で混ざりにくい組み合わせが存在するため作製が困難である。

そこで、我々の研究室では、有機化学合成、ガス反応、電極触媒用途に用いられる、遷移金属と貴金属を含んだ構成元素10以上のナノポーラス高エントロピー合金（HEA）ができるのではないかと考えた。適切なアルミ前駆体合金の急冷リボン材を作製し、アルカリ溶液でアルミを脱合金化することで、ナノポーラス高エントロピー合金の作製に成功した。

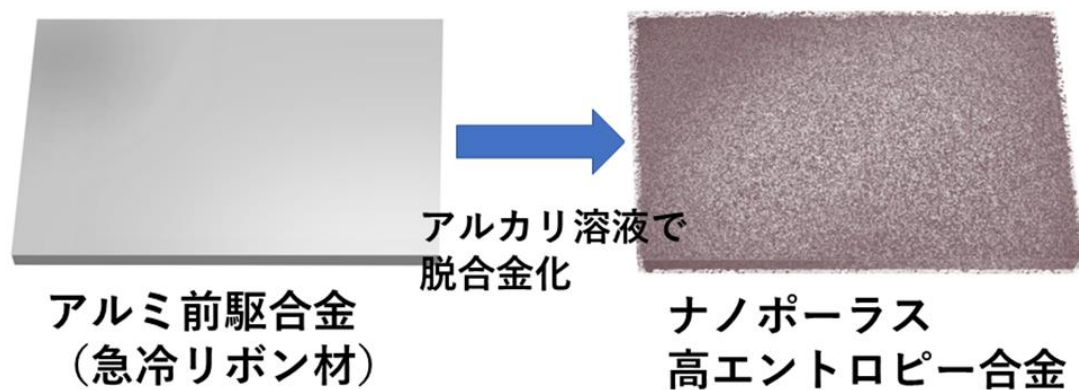


Fig.1.2 ナノポーラス高エントロピー合金の作製方法



Fig.1.3 ナノポーラス高エントロピー合金のイメージ図[1]

1.3 研究目的

高エントロピー合金には、緩慢拡散効果という「結晶格子中の原子結合の揺らぎによる遅い拡散」があるといわれており、高温での組織の安定化は、ガス触媒への応用に好ましいことから、本研究では、合金作製後、触媒分析装置を用いて希ガス雰囲気中で 100 °C~900 °C まで各 1 時間熱処理を行い、ナノポーラス高エントロピー合金の熱的安定性と相分離挙動について調査することを目的とした。

1.4 X線回折(XRD: X-ray Diffraction)

X線回折装置は、試料に X 線を照射した際、原子の周りにおける電子によって散乱し、干渉した結果で起こる回折を解析する装置である。

この回折情報を用いることにより、粉末試料では構成成分の同定や定量、結晶サイズや結晶化度を知ることができる。また、対象試料も多岐にわたり、無機・有機物質の粉末、高分子材料、タンパク質、金属部品、有機・無機薄膜半導体、エピタキシャル膜、コロイド粒子などが測定可能である。実際に本研究で使用した XRD 装置を Fig.1.4 に示す。



Fig.1.4 X線構造解析・評価装置

1.5 透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)

透過電子顕微鏡は光学顕微鏡と同様に試料の拡大投影像を得るための装置である。その拡大倍率範囲は、数十 μm サイズの細胞全体の観察からサブ nm の原子配列構造観察までをカバーできるほどに広い。また、結像レンズ系のレンズ強度を調整することで TEM 像観察モードから電子回折観察モードへと容易に切り替えることができ、観察視野に対応した微小領域の構造解析を瞬時に行うこともできる。さらに、エネルギー分散型 X 線分光装置(EDX)や電子エネルギー損失分光装置(EELS)を取り付けることで分析電子顕微鏡 (Analytical Electron Microscope)としての機能が加わり、観察領域に含まれる元素の分析や状態解析までもが可能になる。

同一の観察領域からこうした様々な情報を取得できることが TEM の大きな特長であり、生物、高分子、セラミックス、半導体、金属など多くの分野における基礎研究をはじめ、新製品の開発やその評価などに幅広く利用されている。

1.5.1 原子分解能分析電子顕微鏡 (NEOARM)

"NEOARM"は、当社独自の技術で開発された冷陰極電界放出形電子銃 (Cold-FEG) と高次の収差まで補正可能な新型球面収差補正装置 (ASCOR) を標準搭載し、200 kV の高加速電圧だけでなく 60 kV の低加速電圧においても原子分解能での観察を実現できる。また、当社独自の収差補正アルゴリズムを開発し高速かつ正確な収差補正を自動的に行うシステムを搭載している。これにより、ハイスループットな原子分解能観察を提供できる。さらに、加速電圧によらず高い軽元素のコントラストが得られる新型 STEM 検出器を搭載している。これにより軽元素のコントラストを向上させゆく新たな STEM イメージング手法 (e-ABF 法) が可能となり、軽元素を含む材料の明瞭なコントラスト観察が容易になっている[2]。実際に本研究で使用した NEOARM 装置を Fig.1.5 に示す。

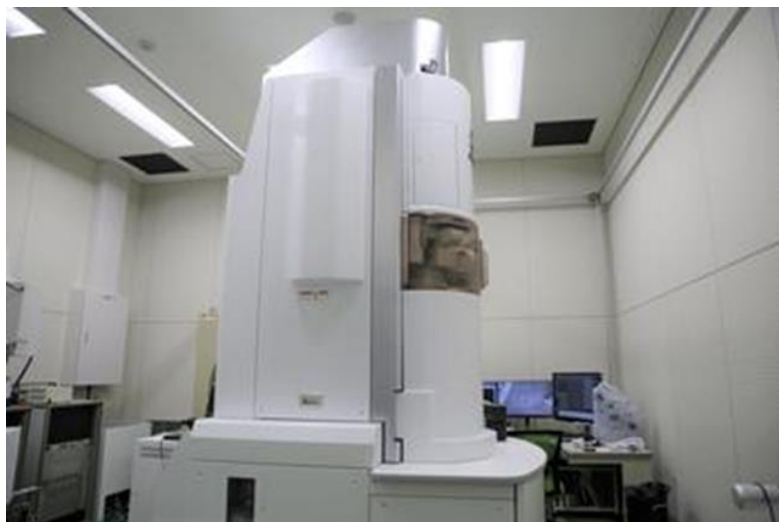


Fig.1.5 NEOARM 装置

1.6 比表面積及び細孔分布測定

粉体粒子の表面に吸着占有面積の分かったガス分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を求めることで、ガス分子の凝縮から細孔分布を測定する方法である。Fig.1.6に、ある圧力 p における吸着する気体分子(吸着質)が固体表面に吸着するときのガス吸着量 v と p/p_0 (相対圧, p_0 : 飽和蒸気圧)との関係(吸着等温線)、および吸着の概念図を示す。試料を冷却した後、窒素ガスのように試料と反応を起こしにくいガスを吹き込むと、試料表面にガス分子が吸着する(吸着初期)。吹き込むガスの量を増やすと、試料表面はガス分子で覆われる(単分子層吸着)。表面全体がガス分子で覆われた後は、ガス分子の上にガス分子が重なって多層吸着する(多分子層吸着)。さらに試料表面にガス分子が何層も吸着していくうちに、細孔、つまり試料表面に存在する微細な穴の中にガス分子が凝縮する(毛管凝集) [3]。

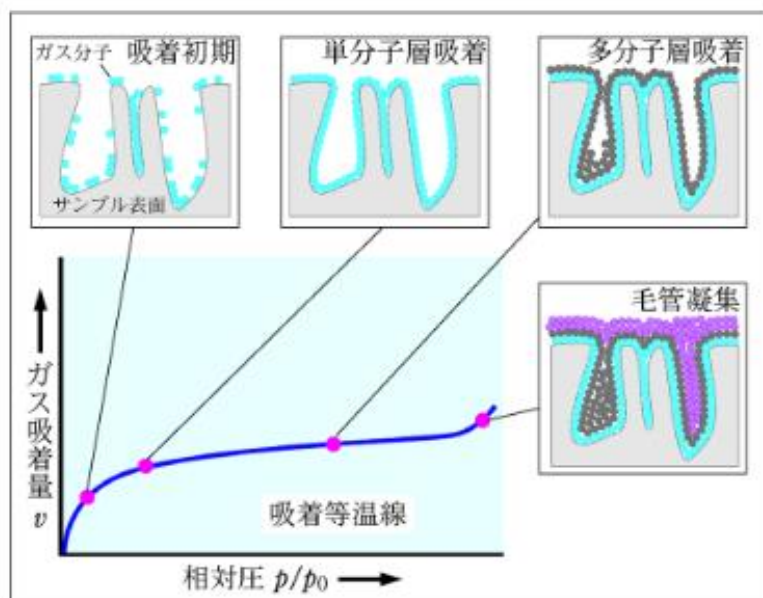


Fig.1.6 ガス吸着プロセス(参考文献3より引用)

実際に本研究で使用した装置(BELSORP MAX II)を Fig.1.7 に示す。



Fig.1.7 ガス吸着量測定装置

第2章 実験方法

2.1 使用する前駆合金

使用する合金は、既報[4]の14元 (AlAgAuCoCuFeIrMoNiPdPtRhRuTi) (Al以外の元素を1% (at%)) と新たに貴金属を含まない15元 (AlCoCrCuFeHfMnMoNbNiTaTiVWZr) (Al以外の元素を0.5% (at%)) と遷移金属、貴金属入れるものを全部入れた

23元 (AlAgAuCoCrCuFeHfIrMnMoNbNiPdPtReRhRuTaTiVWZr) (Al以外の元素を0.5% (at%)) のAlベースの前駆合金の急冷リボン材である。これらの合金を用いて、脱合金化処理を行った。

また、15元、23元 HEA 試料の濃度分析を株式会社レアメタリックに依頼した。分析方法は、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-OES) である。下記に分析結果 (Table1,2) を示す。

分析項目	重量パーセント (wt.%)	モルパーセント (at.%)
Al	1.6	8.21
Co	4.3	10.1
Cr	3.77	10.0
Cu	4.17	9.09
Fe	3.93	9.75
Hf	3.51	2.72
Mn	2.99	7.54
Mo	0.97	1.40
Nb	3.65	5.44
Ni	3.54	8.36
Ta	5.96	4.56
Ti	2.7	7.81
V	1.43	3.89
W	3.26	2.46
Zr	5.67	8.61

Table.1 HEA15 濃度分析結果

分析項目	重量パーセント (wt.%)	モルパーセント (at.%)
Al	1.7	10.2
Ag	1.72	2.59
Au	5.74	4.74
Co	1.6	4.41
Cr	1.42	4.44
Cu	1.8	4.60
Fe	1.59	4.63
Hf	3.82	3.48
Ir	5.47	4.62
Mn	1.5	4.44
Mo	1.9	3.22
Nb	2.65	4.64
Ni	1.62	4.49
Pd	2.22	3.39
Pt	5.17	4.31
Re	4.27	3.73
Rh	2.73	4.31
Ru	2.82	4.53
Ta	4.5	4.04
Ti	1.6	5.43
V	1.12	3.57
W	1.64	1.45
Zr	2.64	4.70

Table.2 HEA23 濃度分析結果

2.2 脱合金化処理

室温で 0.5 M NaOH aq. (水酸化ナトリウム水溶液) をビーカーに入れ、ドラフトチャンバー内で、NaOH aq. を入れたビーカーに前駆合金を投入した。水素が激しく発生するので、ドラフトチャンバー内のような喚起の良い場所で行う。反応が終わるまで十分な時間放置した。上澄み溶液を捨てて、底に残った合金を純水で 6 回洗った。洗いは、純水を投入して攪拌した後、沈殿するのを待ってから上澄みを捨てる。湿った合金は、乾燥用の平らなガラス容器にてスポイトなどで上澄み液を捨てて、十分乾燥させる。このとき、自然乾燥や緩やかな乾燥処理を行った。

2.3 熱処理

脱合金化処理を行った触媒物質を、希ガス雰囲気中（He 50sccm）で熱処理（100～900℃ 各 1 時間）を行った。実際に使用した触媒分析装置を Fig.2.1 に示す。

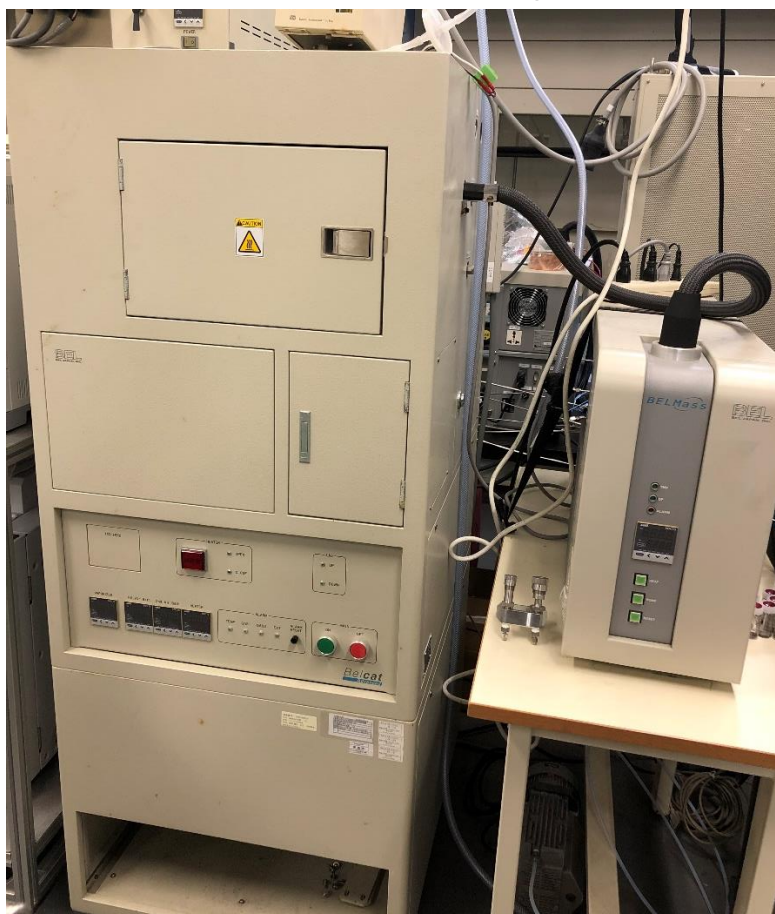


Fig.2.1 触媒分析装置

2.4 構造・熱的安定性の評価

熱処理後の合金を XRD, TEM を用いて解析した。また、N₂ ガス吸脱着測定で比表面積を測定した。

第3章 実験結果及び考察

3.1 合金作製後の TEM 観察

合金作製後の元素マッピング像を Fig.3.1~3.3 に示す。どの試料も、試料上に元素が均一に分布していた。また、約 5nm の孔のサイズが無数に確認できたことから、試料作製に成功したといえる。

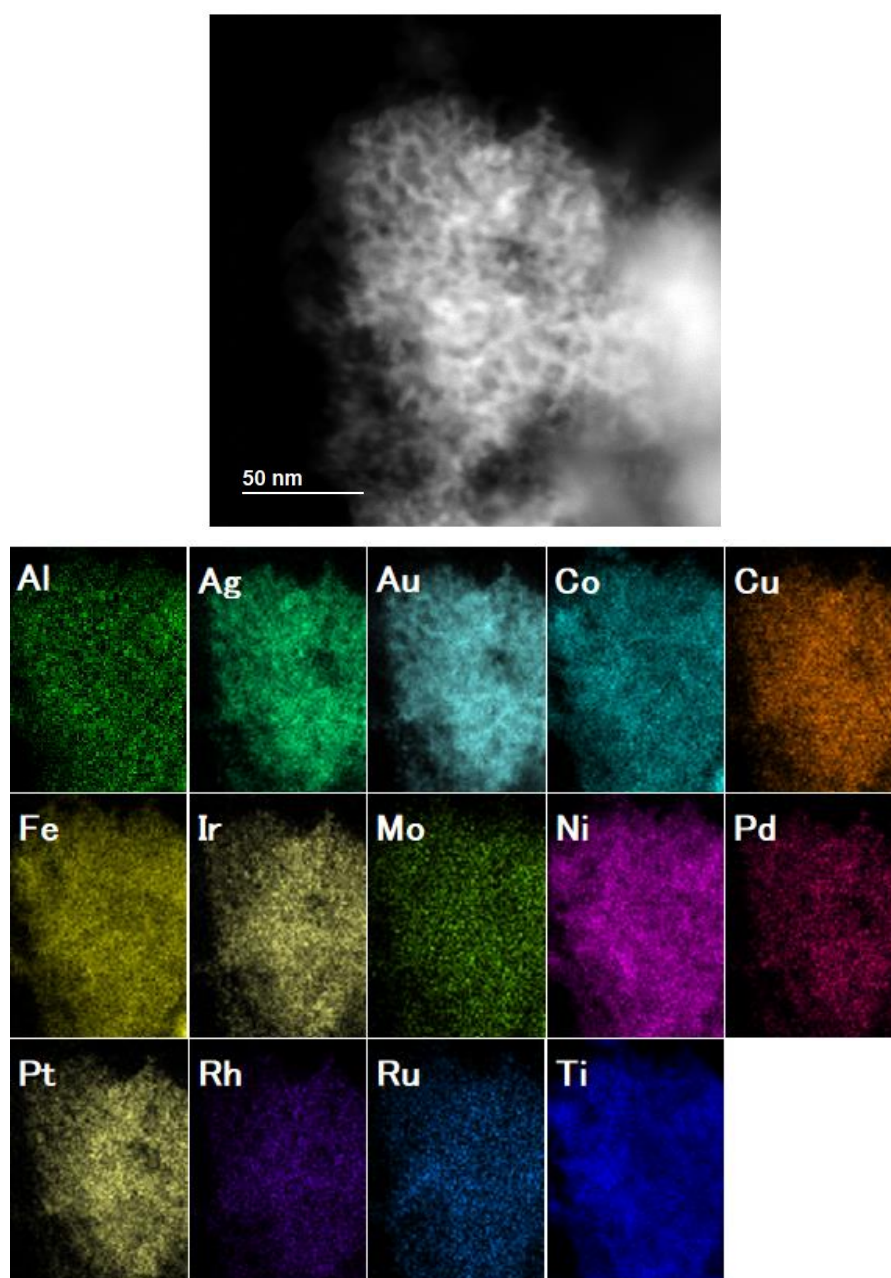


Fig.3.1 HEA14 の元素マッピング像

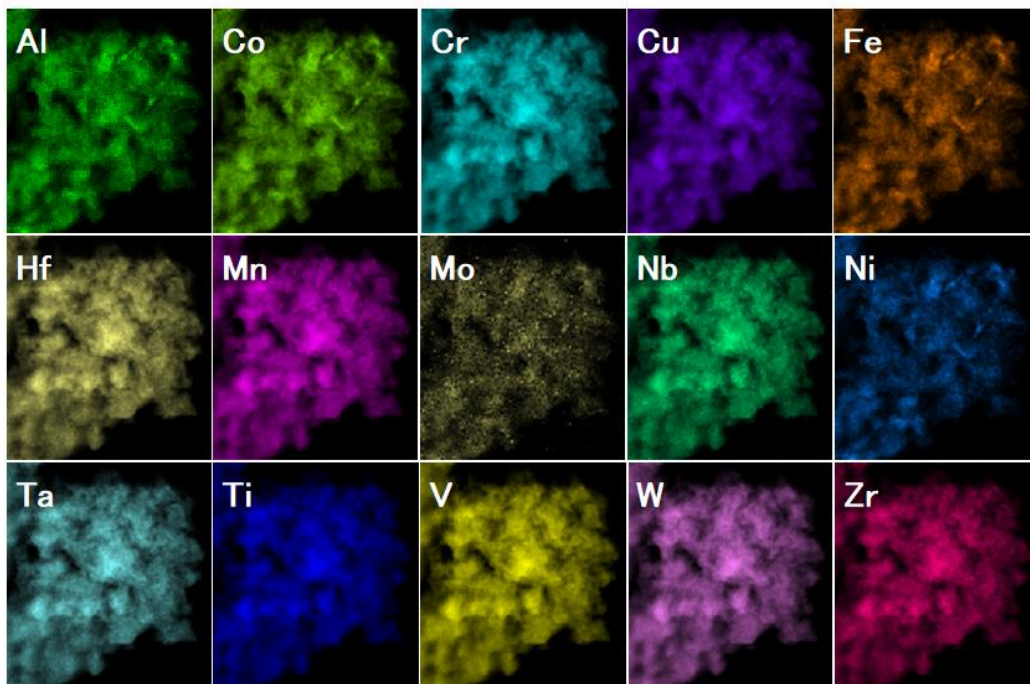
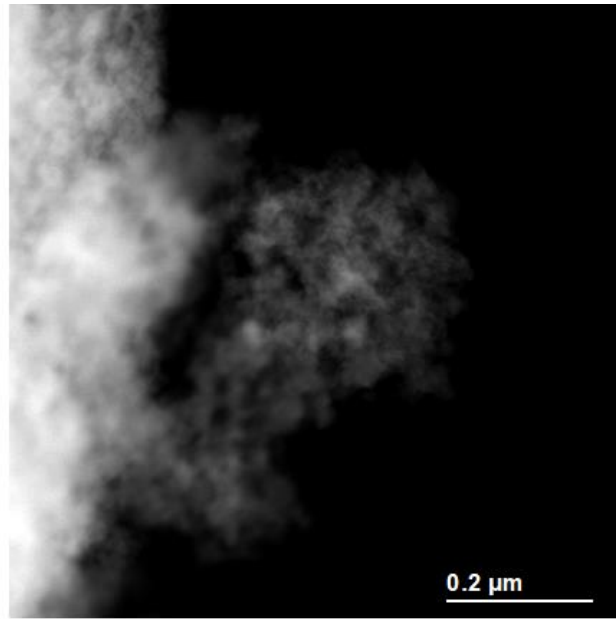


Fig.3.2 HEA15 の元素マッピング像

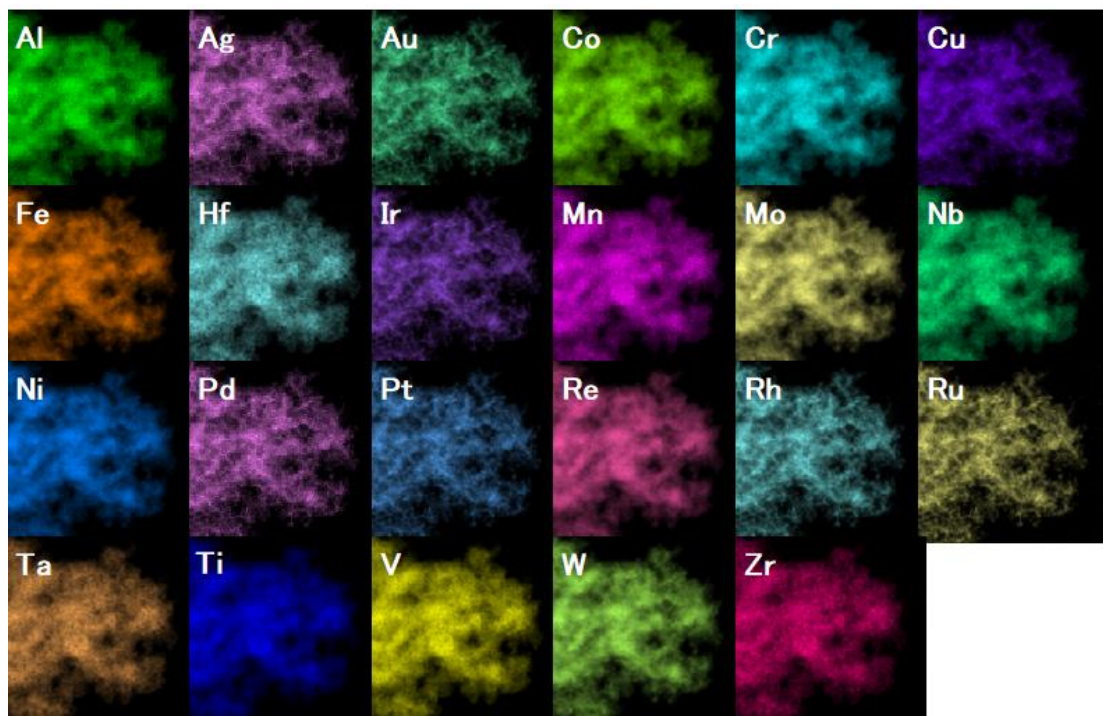
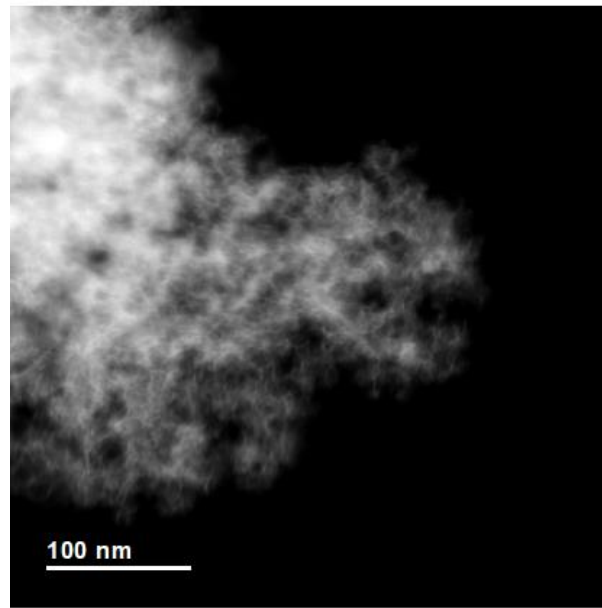


Fig.3.3 HEA23 の元素マッピング像

3.2 窒素吸脱着による比表面積測定

それぞれ作製した試料を触媒分析装置で熱処理をした後、比表面積測定を行った (Fig.3.4)。HEA15 の試料作製後の比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えていた。これは、Al の前駆体の組成に依存しているため、HEA15 が一番大きいと考えられる。熱処理温度が上がっていくと、どの試料も徐々に比表面積が減少し、 600°C 付近になるとほぼ同じ値を示した。比表面積が緩やかに減少したのは、ハイエントロピー効果によると推測する。

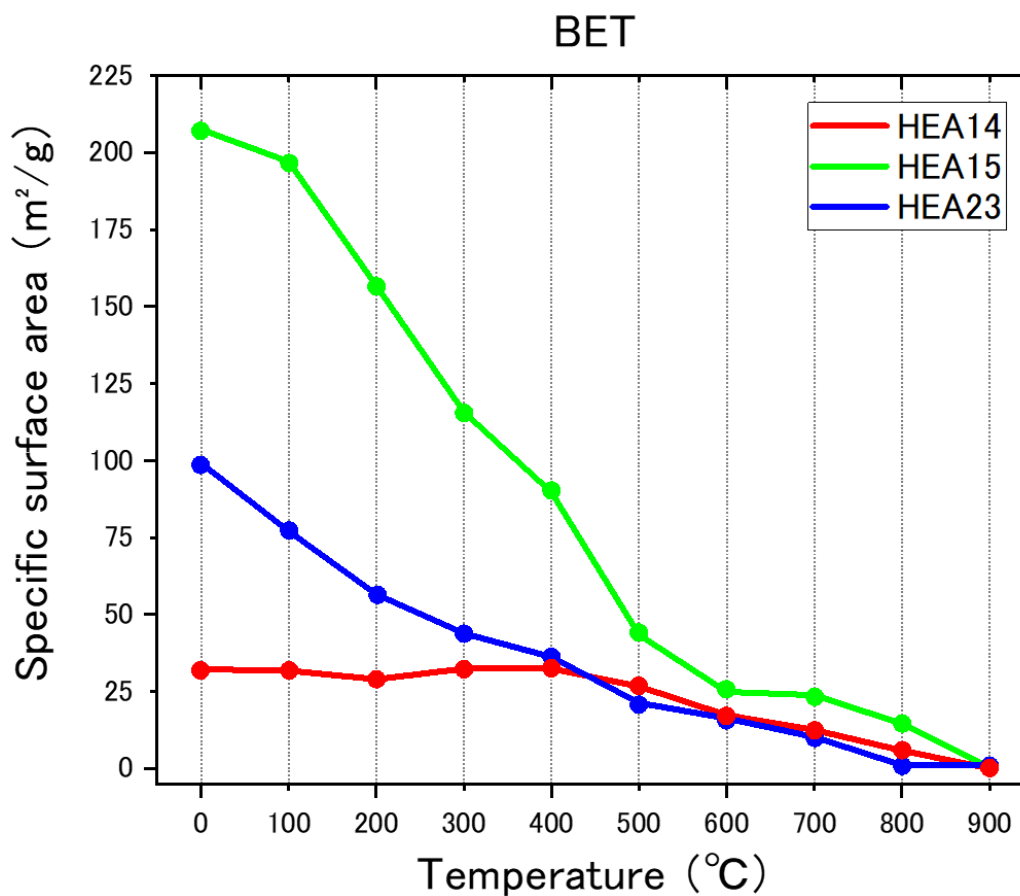


Fig.3.4 比表面積測定結果

3.3 熱的安定性の評価

次に、熱処理後の試料をそれぞれ XRD 分析したグラフを示す。どの試料も 100 °C~600 °C にかけてブロードな fcc 合金のピークが見られ、熱処理温度が 700 °C 以上になると、ブロードなピークがシャープなピークになるのを確認した。このことから、600 °C までナノ結晶構造を維持しており、700 °C 以上で相分離が促進されたと推測した (Fig.3.5~3.7)。

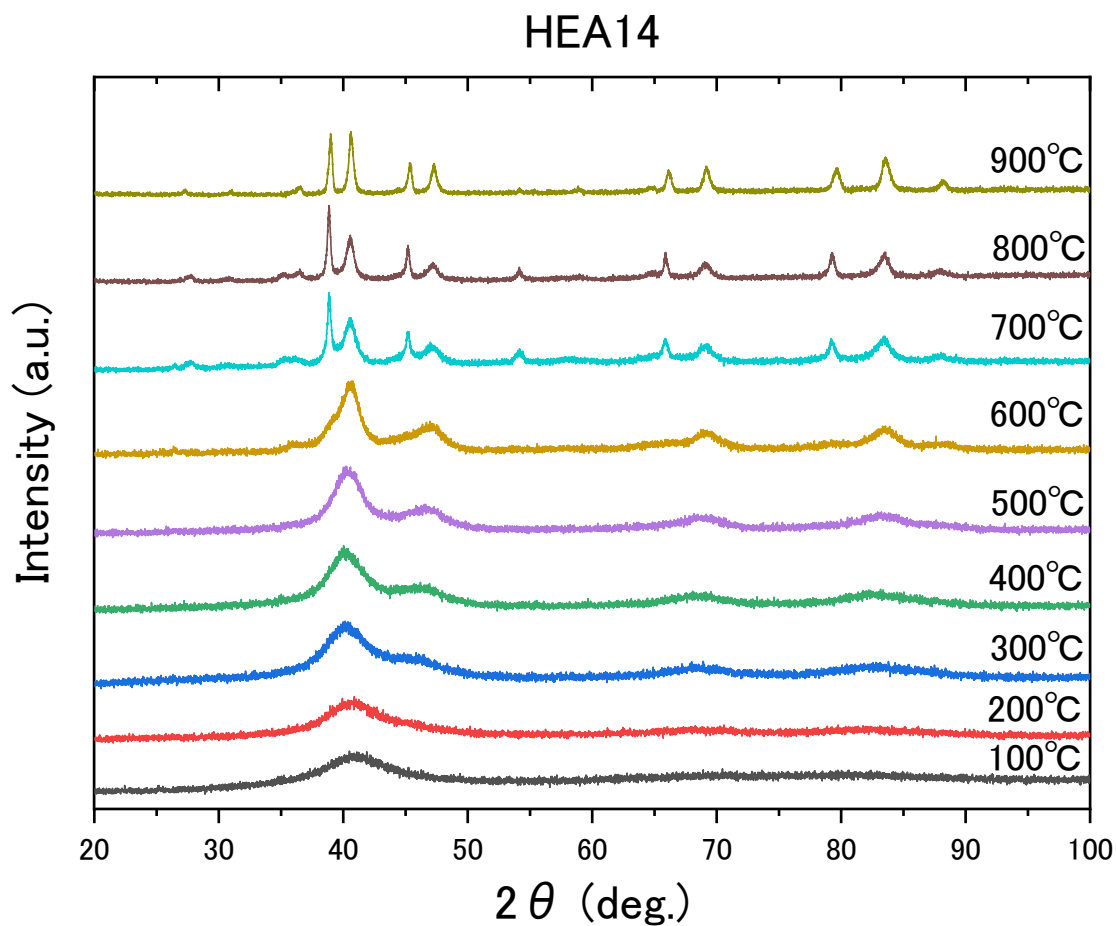


Fig.3.5 HEA14 熱処理後の XRD 分析結果

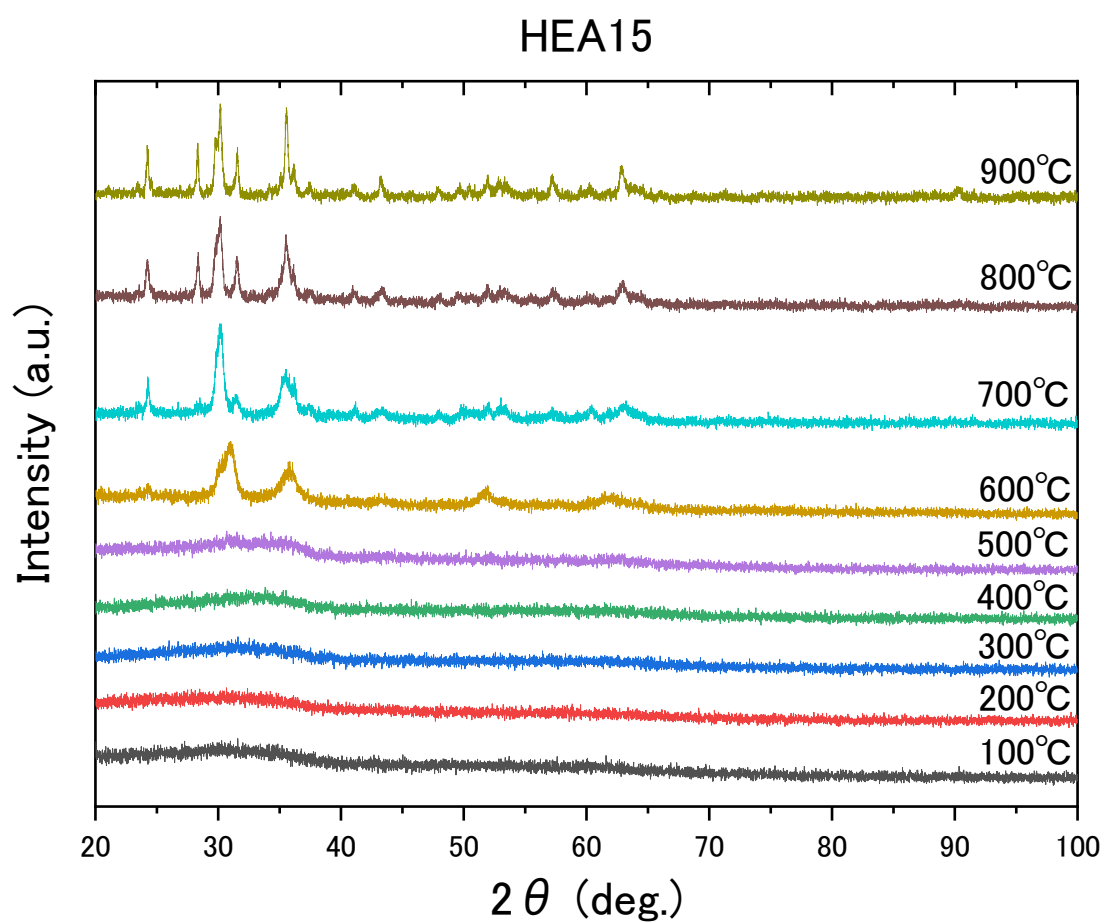


Fig.3.6 HEA15 熱処理後の XRD 分析結果

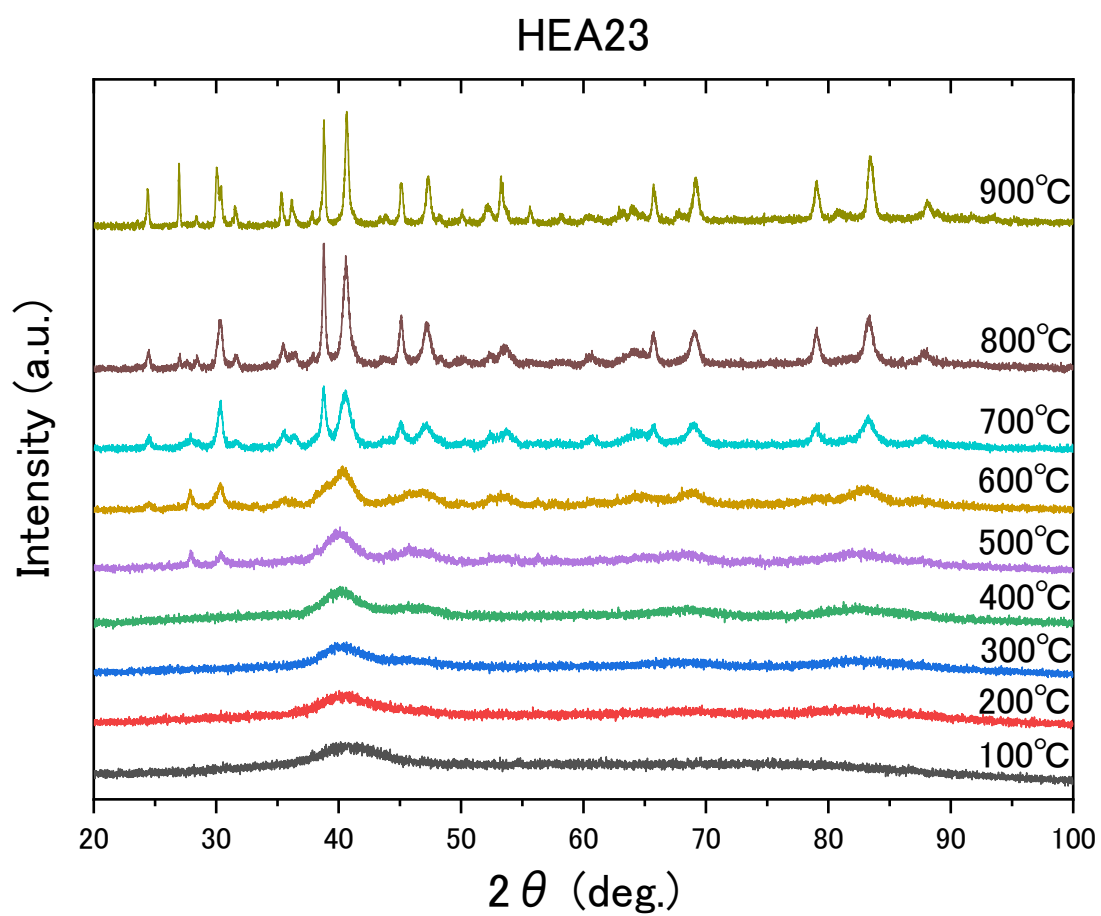


Fig.3.7 HEA23 熱処理後の XRD 分析結

また、900 °Cで熱処理後の XRD 分析したグラフ (Fig.3.8~3.10) を示す。fcc 合金ピークがそれぞれの試料で多数確認された。他にも金属酸化物や単体の fcc が複数確認された。しかし、これらは暫定的であることと、同定できていないピークがあるため今後さらに検討していく必要がある。それぞれのピークの結晶構造ソース (ICSD)、リファレンスも記載する。

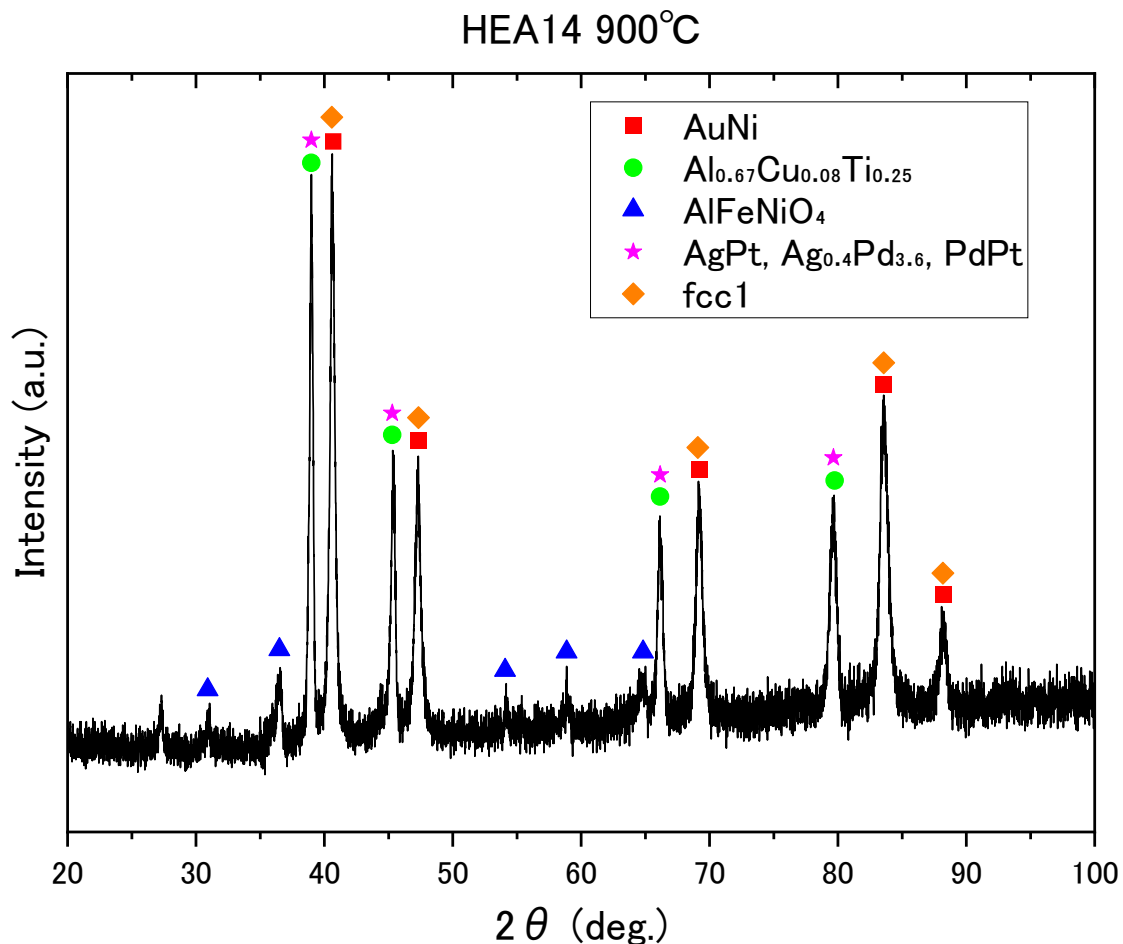


Fig.3.8 HEA14 900 °C熱処理後の XRD 分析結果

式	結晶構造ソース,リファレンス
AuNi	612225
$Al_{0.67}Cu_{0.08}Ti_{0.25}$	[I]
$AlFeNiO_4$	167373
AgPt	605688
$Ag_{0.4}Pd_{3.6}$	605664
PdPt	105654
fcc1	
Ag	198092
Au	259288
Ir	[II]
Pd	[III]
Pt	241782
Rh	53811
Ru	41515

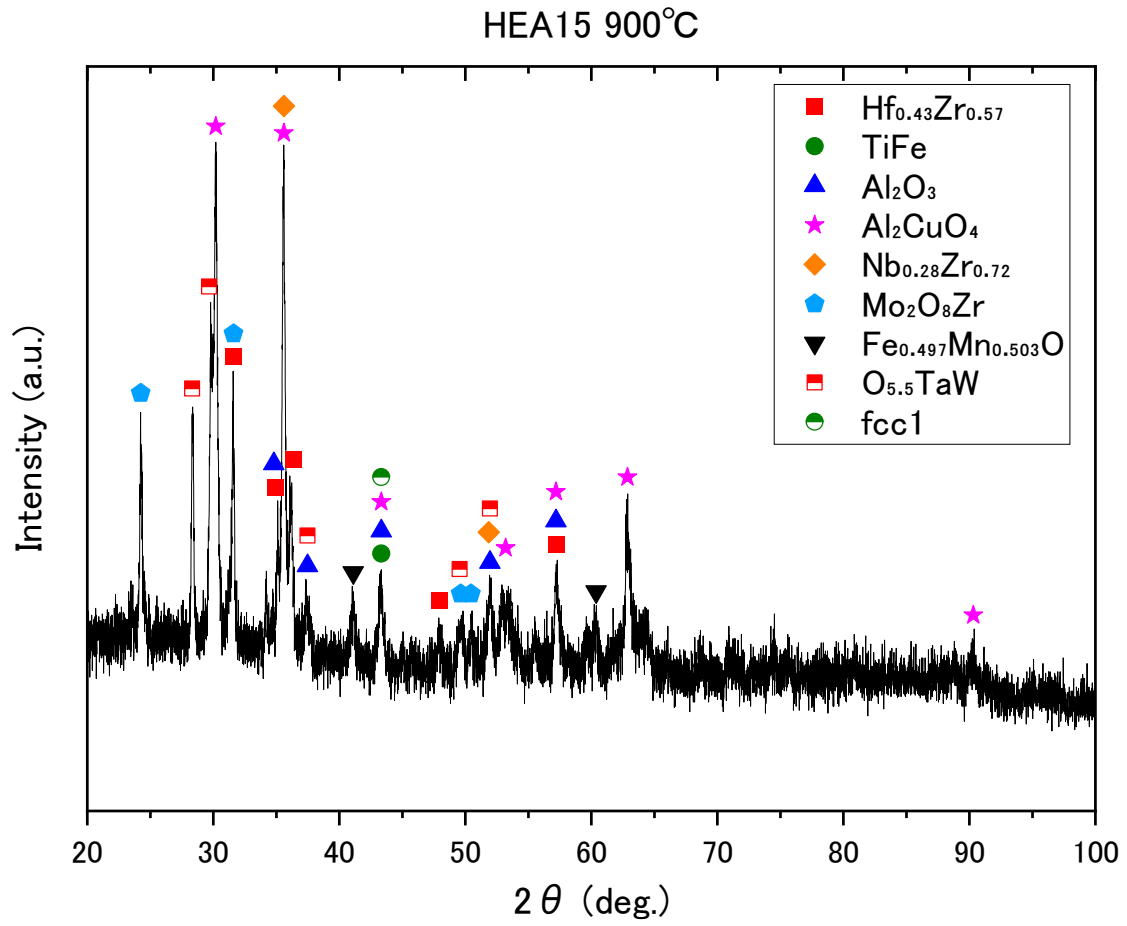


Fig.3.9 HEA15 900 °C熱処理後の XRD 分析結果

式	結晶構造ソース,リファレンス
$\text{Hf}_{0.43}\text{Zr}_{0.57}$	104294
TiFe	L 29767
Al_2O_3	160607
Al_2CuO_4	172142
$\text{Nb}_{0.28}\text{Zr}_{0.72}$	259493
$\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Zr}$	[IV]
$\text{Fe}_{0.497}\text{Mn}_{0.503}\text{O}$	60687
$\text{O}_{5.5}\text{TaW}$	32622
fcc1	
Co	52934
Cr	41505
Cu	[V]
Fe	53803
Mn	246890
Ni	163354
W	259294

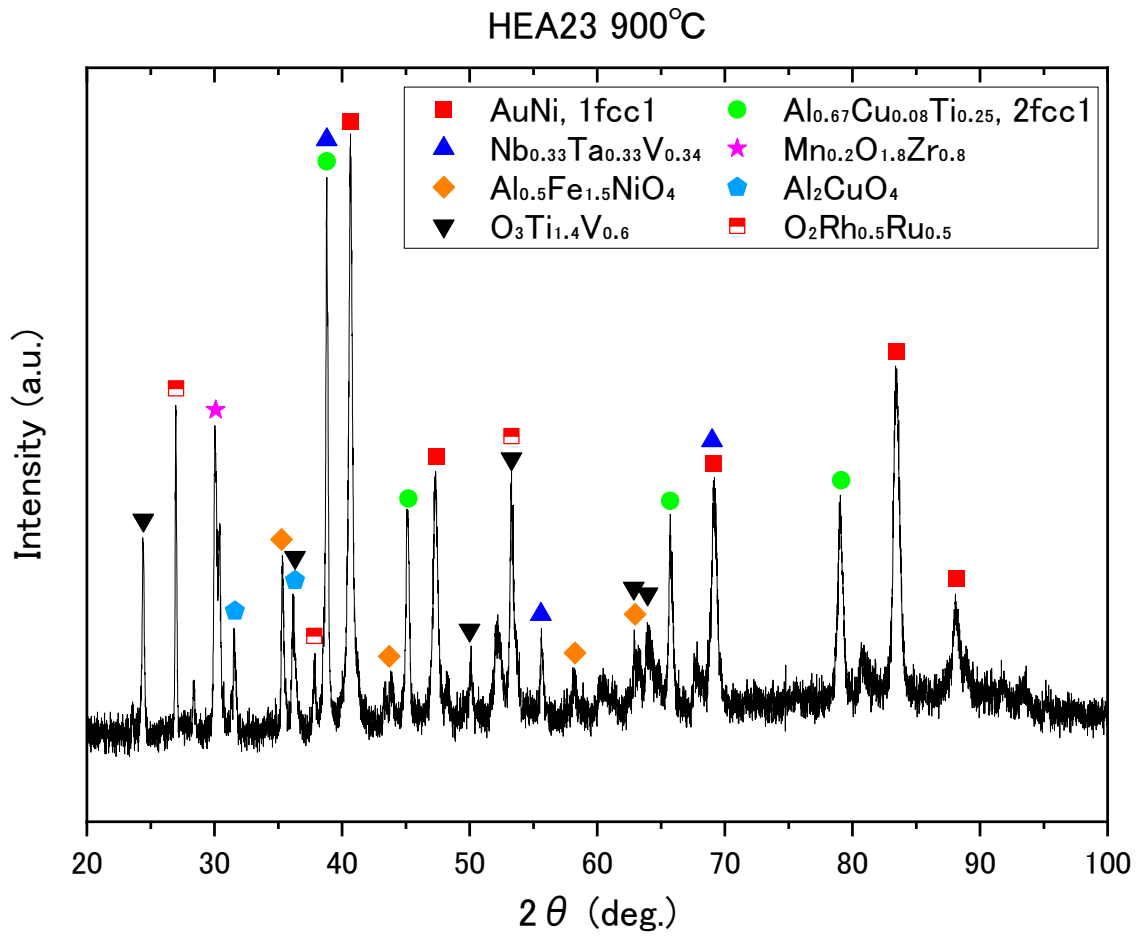


Fig.3.10 HEA23 900 °C熱処理後の XRD 分析結果

式	結晶構造ソース,リファレンス		
AuNi	612225		
$Al_{0.67}Cu_{0.08}Ti_{0.25}$	[I]		
$Nb_{0.33}Ta_{0.33}V_{0.34}$	105239		
$Mn_{0.2}O_{1.8}Zr_{0.8}$	60444		
$Al_{0.5}Fe_{1.5}NiO_4$	185298		
Al_2CuO_4	9558		
$O_3Ti_{1.4}V_{0.6}$	1469		
$O_2Rh_{0.5}Ru_{0.5}$	[VI]		
1fcc1	2fcc1		
	Al		53775
Ag	198032	604635	
Au	259288	[VII]	
Ir		[VIII]	
Pd	64922	64914	
Pt	241782	64921	
	Re		41522
Rh		53811	
Ru		41515	
	Ti		41503
	W		41521

3.4 熱処理後の TEM 観察

熱処理後（600 °C, 900 °C）の元素マッピング像（Fig.3.11~3.16）を示す。600 °Cで熱処理後の元素マッピングでは、一部相分離が起きているが、ナノ構造を維持していると考えられる。さらに、高温の 900 °Cで熱処理をすることで、わざとナノ構造を壊して相分離させることによって、どの元素の組み合わせが合金化しやすい、しにくさを推測することができる（HEA14 900 °Cでは、鉄,コバルト,ニッケルの遷移金属と貴金属のグループに分かれていると推測した）。

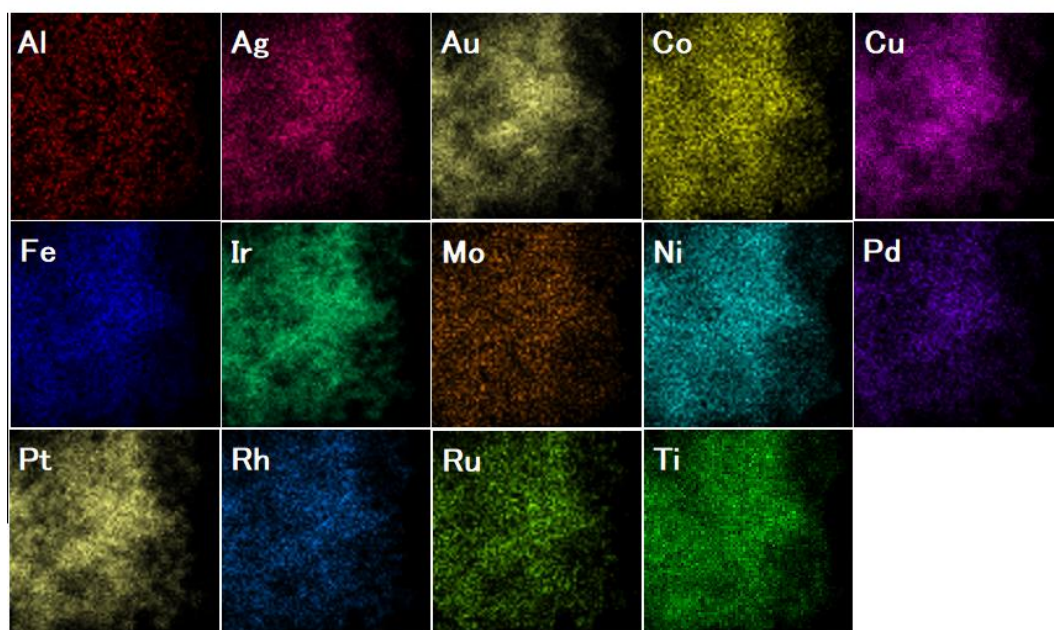
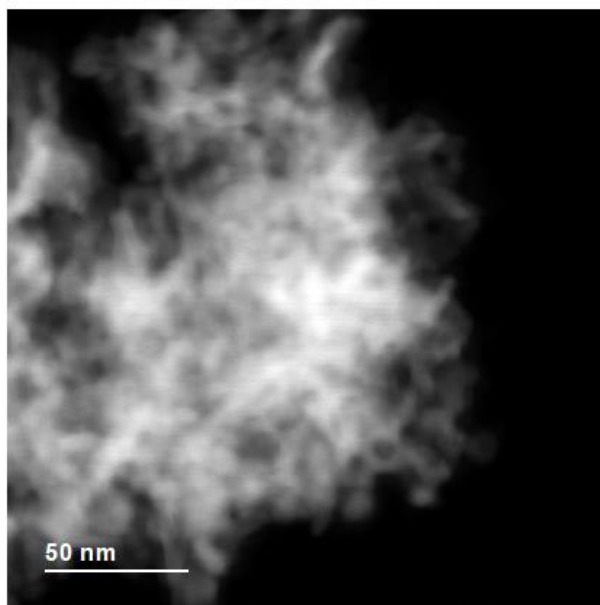


Fig.3.11 HEA14 600 °C熱処理後の元素マッピング結果

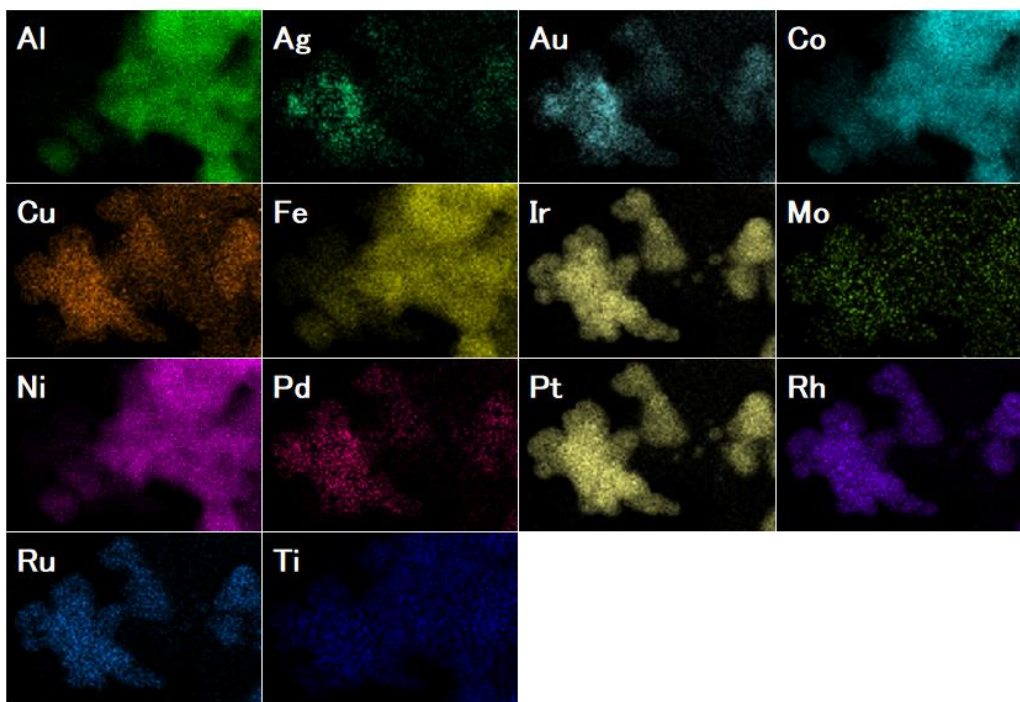
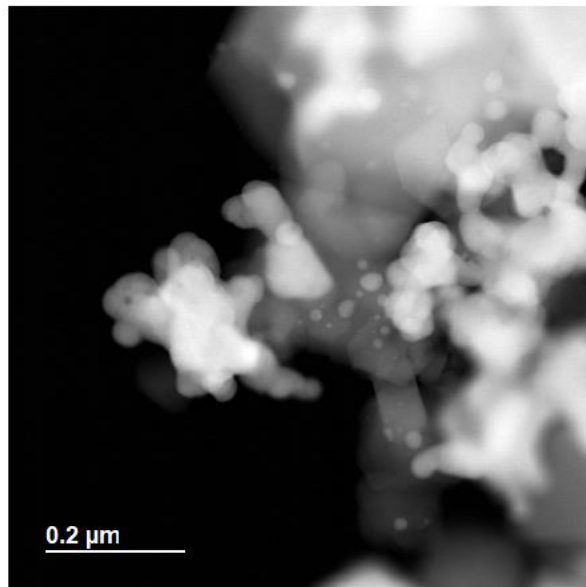


Fig.3.12 HEA14 900 °C熱処理後の元素マッピング結果

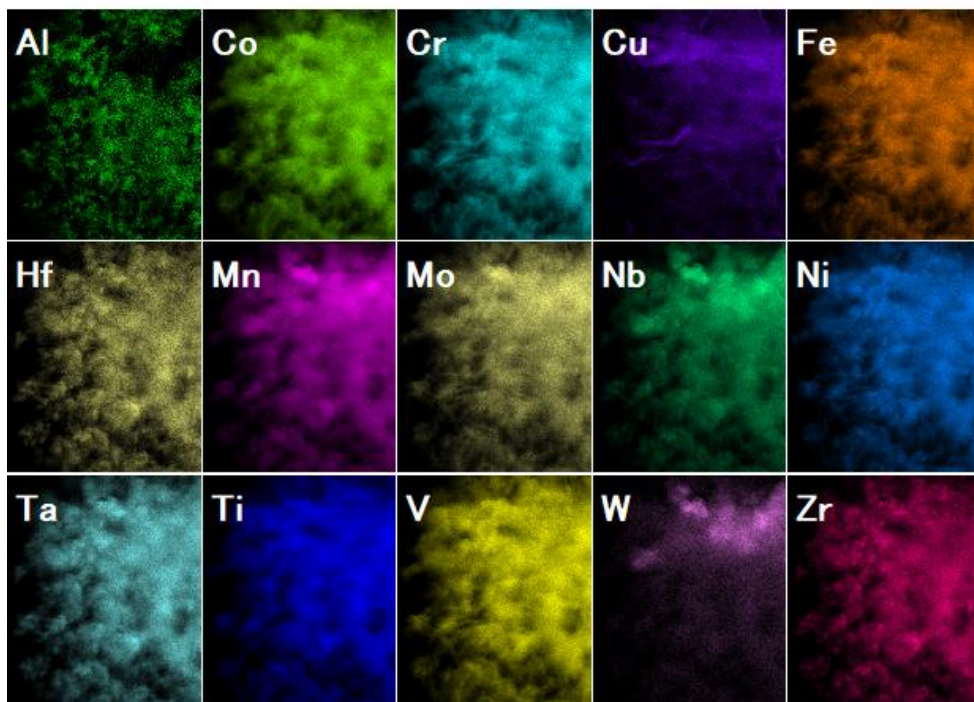
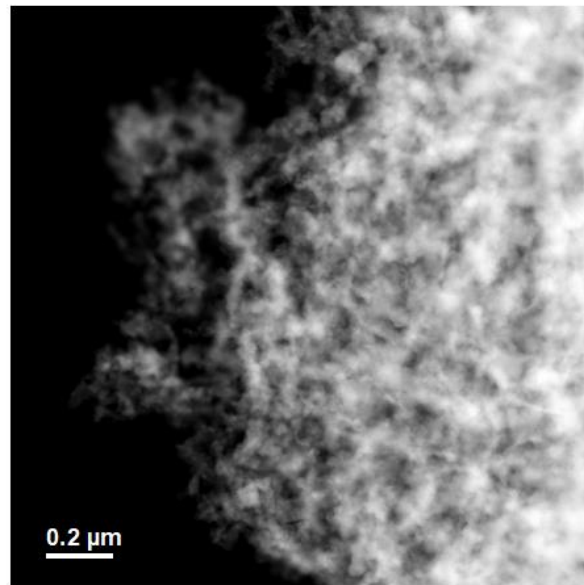


Fig.3.13 HEA15 600 °C熱処理後の元素マッピング結果

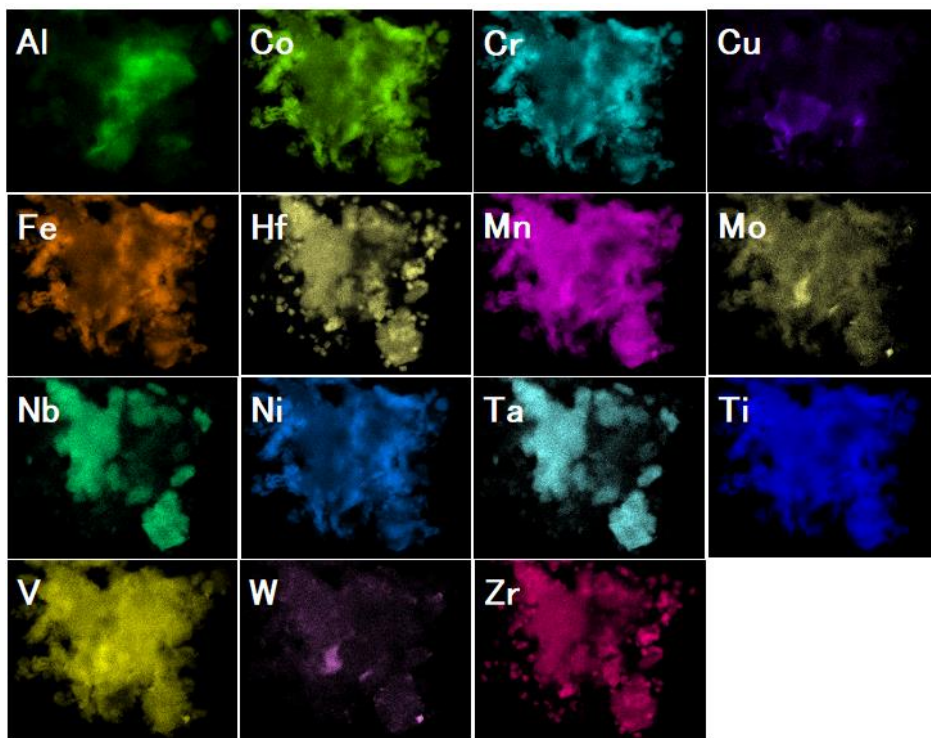
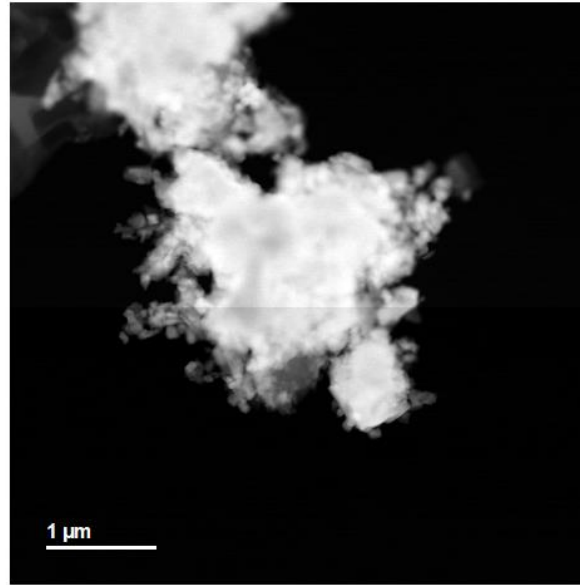


Fig.3.14 HEA15 900 °C熱処理後の元素マッピング結果

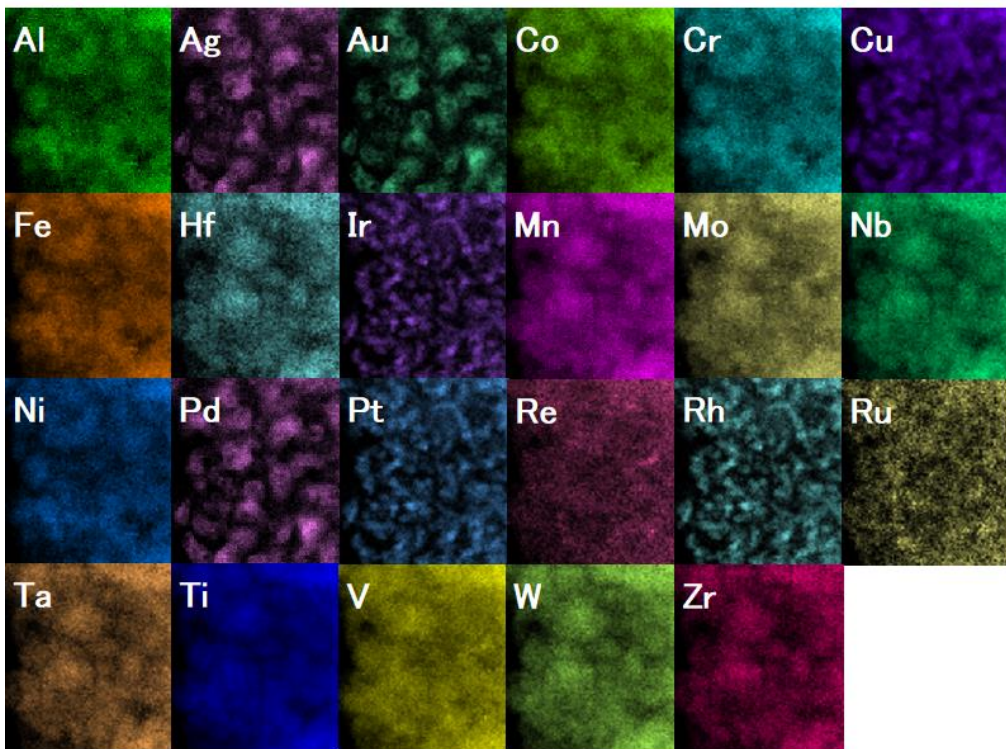
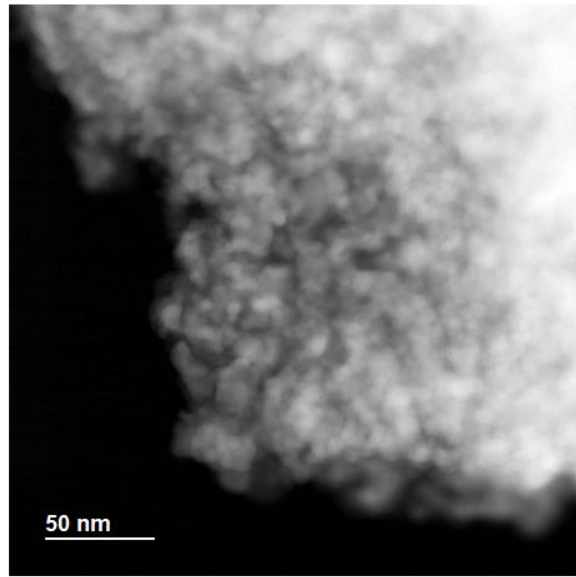


Fig.3.15 HEA23 600 °C熱処理後の元素マッピング結果

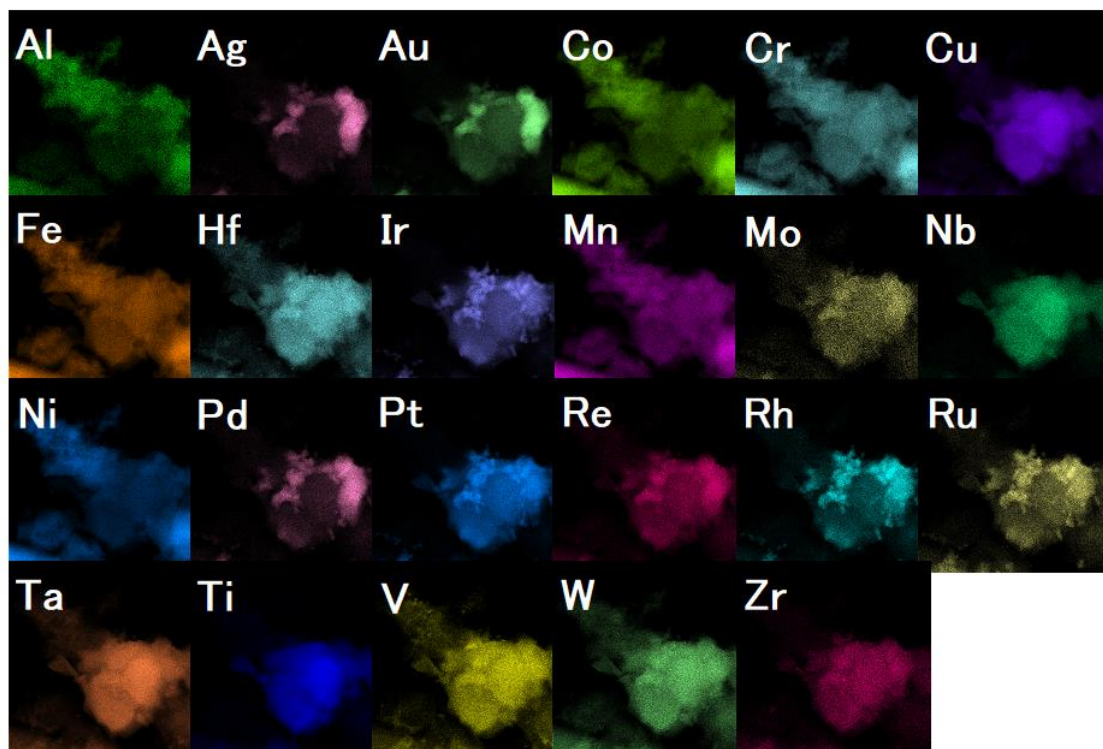


Fig.3.15 HEA23 900 °C熱処理後の元素マッピング結果

3.5 相分離現象のネットワーク描写

3.4の結果で元素マッピングをたくさん見せてきたが、非常に量も多く、相分離を一目で見るのは困難であるという問題が生じた。そこで、マッピング画像から計算できる相関係数に置き換えてネットワーク描写をすることで、可視化できるのではないかと考えた。例えば、AとBが、固溶体になっている場合には距離を短く（相関係数が高い）、相分離していたら距離を長く表現する。また、AとBが固溶体になっているが、BとCでは相分離していた場合は以下のように表現する（Fig.3.16）。これを $N \times N/2$ の元素ペアについて画像相関係数を計算する。

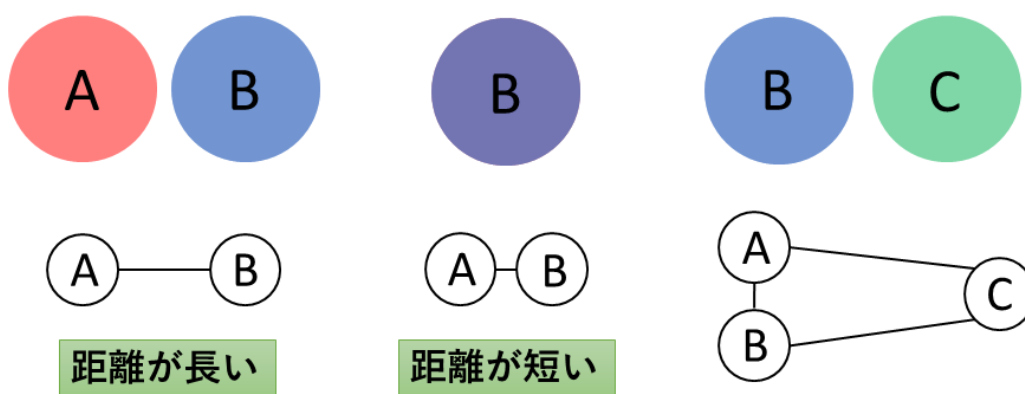


Fig.3.16 ネットワーク描写の表現方法

3.5.1 ソフトウェア Gephi

「Gephi」とは、オープンソースのグラフ可視化ソフトウェアで、高彩度の美しいグラフを直感的な操作で作成することができる。ここでいう「グラフ」とは、点：Node とそれらを繋ぐ線：Edge からなる数学的な意味での（グラフ理論としての）グラフである。Gephi はデータ科学の研究分野でよく使われているグラフ可視化ツールであり、Twitter のトラフィック状況の可視化やニューヨーク・タイムズの世界的利用状況の解析などに利用されている[5]。

HEA14 900 °C 熱処理後の元素マッピング画像から計算できる相関係数に置き換えてネットワーク描写した結果 (Fig.3.17) を示す。遷移金属 (Fe, Co, Ni) と貴金属のグループに分けることができ、可視化することが可能となった。他の HEA についてもネットワーク描写をすることで、どの元素の組み合わせが合金化しやすい、しにくさを見ることができると考えられる (Fig.3.18,19)。

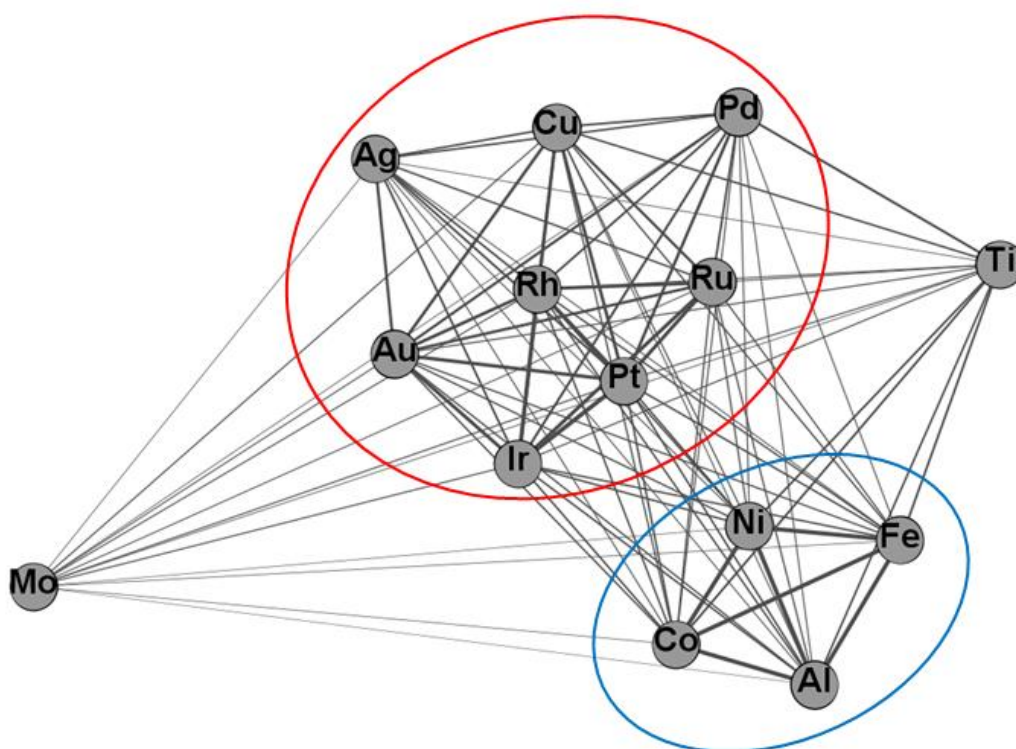


Fig.3.17 HEA14 900 °C の元素マッピングからネットワーク描写した結果

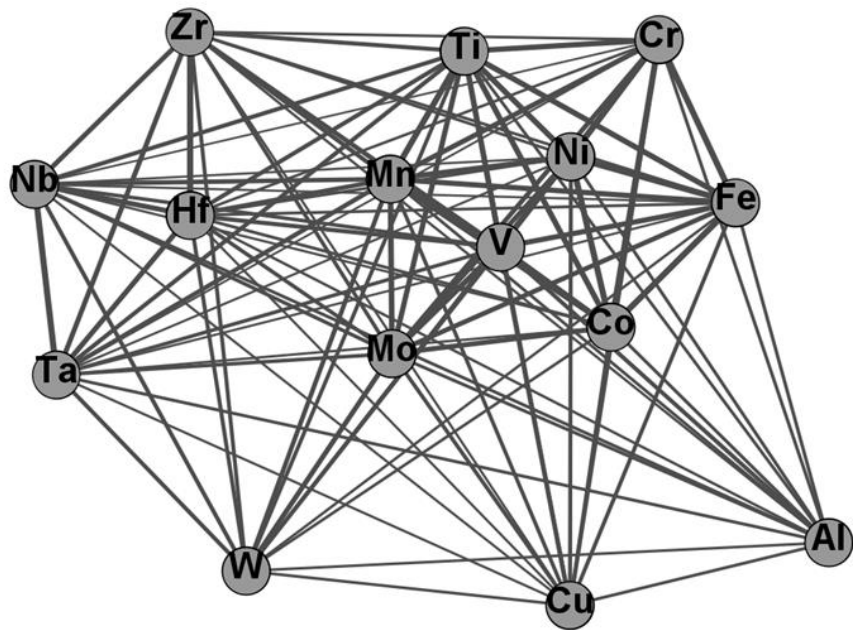


Fig.3.18 HEA15 900 °Cの元素マッピングからネットワーク描写した結果

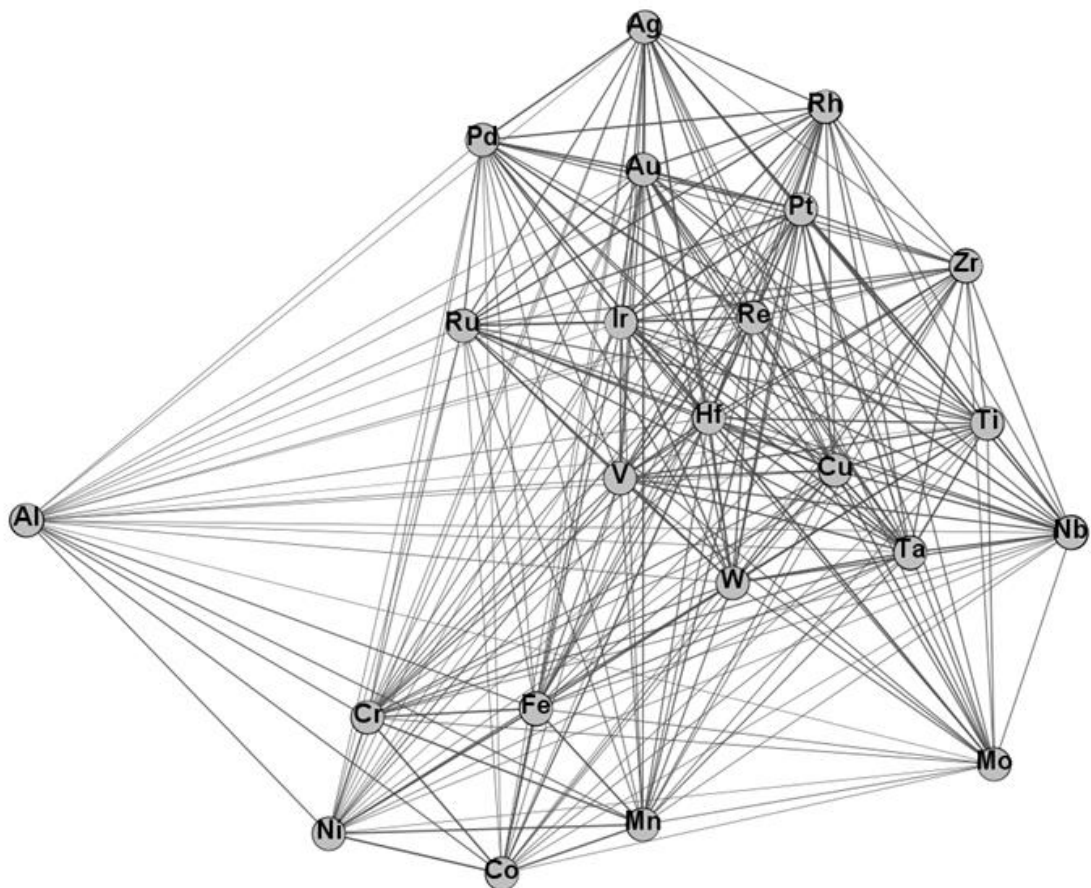


Fig.3.19 HEA23 900 °Cの元素マッピングからネットワーク描写した結果

第4章 まとめ

- ・ Al 前駆体合金のリボン材を作製後、NaOH 水溶液で Al を脱合金化し、ナノポーラス高エントロピー合金の作製に成功した。
- ・ 熱処理を行った試料では、X 線回折から、どの試料も 600 °C 付近までナノ結晶構造が保たれていることが確認でき、これ以上の温度で一部が相分離挙動を示した。
- ・ 14 元の相分離現象から、貴金属、遷移金属 (Fe, Co, Ni) が固溶体として存在していた。

参考文献

- [1] *10.1039/d1sc01981c*
- [2] JEM-ARM200F NEOARM 原子分解能分析電子顕微鏡
https://www.jeol.co.jp/products/scientific/tem/JEM-ARM200F_NEOARM.html
- [3] 比表面積, 細孔分布, 粒度分布測定
<https://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunseki2009/200907kaisetsu.pdf>
- [4] Z.X. Cai, H. Goou, Y. Ito, T. Tokunaga, M. Miyauchi, H. Abe, T. Fujita, Nanoporous ultra-high-entropy alloys containing fourteen elements for water splitting electrocatalysis, *Chemical Science* **12** (2021) 11306-11315.
- [5] グラフ可視化ソフト「Gephi」
<https://science-log.com>

リファレンス

- [I] Baker, I., Thayer School of Eng., Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, USA, ICDD Grant-in-Aid(1993).
- [II] Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. ICDD grant-in-Aid(1993).
- [III] Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany. ICDD Grant-in-Aid(1993).
- [IV] Krogh Andersen, A., Carlson, S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 56(2001)20.
- [V] Swanson, Tatge. *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ.* 5391(1953)15.
- [VI] Varfolomeev, M., Bendeliani, N., Glushko, A., Shorikov, Yu. *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 32(1987) 1204.
- [VII] Swanson, Tatge. *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ.* 5391(1953)33.
- [VIII] Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany. ICDD Grant-in-Aid(1993).

謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教官として終始多大なご指導を賜った、高知工科大学環境理工学群藤田武志教授に深謝致します。同学群教授河野先生、並びに同学群准教授大谷先生には、本論文の作成にあたり、副査として適切なお助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。試料の分析をして頂いた株式会社レアメタリックに感謝いたします。また、材料組織制御学研究室の皆様には、本研究の遂行にあたり多大なお助言、ご協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

最後に、大学院生活の2年間、支援して下さった家族に感謝し、謝辞といたします。

令和5年 3月 吉崎友哉