研 究

構造を制御した金属/グラファイト粒子複合皮膜の電析

林 秀考, 武田 大輔, 岸本 昭

岡山大学大学院自然科学研究科機能分子化学専攻, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1.

Electrodeposition of Metal/graphite Composite Film which has the Oriented Structure

Hidetaka Hayashi, Daisuke Takeda and Akira Kishimoto

Division of Chemistry and Biochemistry, Graduate school of Natural Science and Technology, Okayama University,
3-1-1 Tsushimanaka, Okayama 700-8530.

Received May 31, 2005

SYNOPSIS

The electrodeposition of Cu-graphite composite film from copper sulfate bath containing graphite particle has been studied. The graphite particles were oxidized with nitric acid in order to introduce surface oxides. The role of the functional groups on the graphite edge during Cu-graphite composite plating was evaluated by the potentiometric titration method. The titration curve obtained in the presence of graphite particles and that without graphite particles crossed over each other at the pH 2.45 which is probably pKa of the compound in the presence of Cu^{2+} in the bath. However, this value is found to be lower than the pH 3 in the same solution without Cu^{2+} ion. This phenomena might be recognized by the adsorption of Cu^{2+} ion on the functional group of the graphite at the pH higher than the pKa value. Upon analyzing the surface morphology of the Cu-graphite composite coating, it is found that the specific ordered structure of the coating can be fabricated by controlling the pH of the bath.

KEY WORDS

composite plating, potentiometric titration, graphite, chemical anisotropy

1 結 言

グラファイトは異方性を示す物質として知られている。グラファイトは sp^2 混成軌道から成る炭素の代表であり、4個のL殻電子の内3個が同一面内で隣の σ 電子と共有結合して六角網平面を形成し、残り1個は面と垂直方向に配向した π 軌道を形成する。六角網平面の結合は π 電子の相互作用による弱い結合であり、ファンデルワールス力であると考えられている。すなわちグラファイトはその層状構造に基づく物理的異方性を示す。層平面内(a軸, b軸方向)では電気伝導性、熱伝導性が共に高いが、層間(c軸方向)では弱いファンデルワールス力のため電気伝導性、熱伝導性共に非常に低くなる。具体的には、層平面内の電気伝導度 ρ_a と層間の電気伝導度 ρ_c の比は、 $\rho_a/\rho_c = 10^2 - 10^4$ であり¹⁾、完全結晶に近い熱分解黒鉛についての測定結果によれば、層平面内の熱伝導率は金属以上に大きく、多数の測定値をもとにして得られた推奨値は300 Kで $19.5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、それは銅や銀の4倍程度にもなる。また層間ではその1/400の $0.057 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である²⁾。また層間はファンデルワールス力による弱い結合のため、せん

断応力をかける事により簡単にすべりが生じ、優れた自己潤滑性を示すことが知られている。

このようにグラファイト粒子には、その構造に起因する物理的異方性があるので、金属との複合材料内部でグラファイト粒子の配列方向を揃えることにより、優れた耐熱性や自己潤滑性が発現されるものと期待される。

金属と微粒子からなる複合材料を創る方法のひとつに湿式複合めっき法があり^{3,4)}、これまでにニッケル/グラファイト粒子複合めっきなどについての報告例が見られる^{5,6)}。この方法で材料を創る場合、粒子とめっき溶液の界面が反応に関与するので、製造プロセスはグラファイトの構造に起因する化学的異方性(親水性、疎水性など)に影響される。

グラファイト粒子を構成する六員環平面の端(edge)の部分の炭素原子は反応性に富み、酸素などの異種原子と反応して、カルボキシル基、フェノール性水酸基などの様々な表面官能基を生成する⁷⁾。このような官能基は水溶液と接したときに、酸または塩基として作用し、条件により金属イオンと錯形成する。一方、平面部分(basal plane)には前述のように π 電子が

存在し、通常は疎水性である。edgeに比べてbasal planeの面積はかなり大きいので、グラファイト粒子を水溶液に分散させるためには、basal planeの親水化処理も重要である。

著者の一人(林)はこれまでに、銅/グラファイト複合めっき時に、共析するグラファイト粒子のedgeから銅の析出が開始し、basal planeに広がることを見出した⁸⁾。本論文ではこのことと前述したグラファイト粒子の化学的特性を踏まえて、湿式酸化処理により官能基を導入したグラファイト粒子を分散させた浴からの複合めっきを行い、電析皮膜内の共析粒子の配向性と粒子の表面改質条件との関連性について検討した結果を報告する。

2 試料及び実験方法

2.1 グラファイト粒子の酸化処理

表面に水酸基やカルボキシル基などの含酸素極性基を導入し、親水化する目的で、以下のようにグラファイト粒子の表面処理を行った。

グラファイト粒子(TIMCAL TIMREX KS6, 平均粒径4–6 μm , 比表面積20 m^2g^{-1})をアルミナ製するつばに10g秤取し、isuzu社製マッフル炉を用いて、室温から300 $^{\circ}\text{C}$ まで2時間かけて昇温し、1時間300 $^{\circ}\text{C}$ で保持した後、2時間かけて室温まで冷却した。

また、グラファイト粒子10gに3 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 60 cm^3 を加え、ドラフト内でホットスターラーによる攪拌のもと、60 $^{\circ}\text{C}$ で24時間還流を継続し湿式酸化処理を行った。還流後、グラファイト粒子を吸引ろ過装置(KP-47S 47mmポリサルホンホルダー)により吸引ろ過して回収し、蒸留水で洗浄した後、乾燥機で乾燥し、粉碎した。

2.2 電位差滴定法によるめっき浴とグラファイト粒子との反応性評価

グラファイト粒子の端面に存在するカルボキシル基やフェノール性水酸基などの官能基は、水溶液と接した際に酸または塩基として作用する⁷⁾。また複合めっきで銅と微粒子が共析するためには、粒子上に析出金属である銅のイオンが吸着することが必要である⁹⁾。つまり共析には、銅イオンとグラファイトの表面官能基との相互作用が重要な因子になっていると考えられる。炭素材料の酸性度を評価する方法としては、ゼータ電位測定¹⁰⁾やmass titration法¹¹⁾があるが、ここではアルカリ滴下による電位差滴定により、めっき浴とグラファイト粒子との反応性を評価した。

硫酸でpH 2.0に調整した0.5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 50 cm^3 にグラファイト粒子を25 g dm^{-3} となるように分散し、エタノールを1 cm^3 加え、自動滴定装置(東亜ディーケーケー(株)製 AUT 501)を用い、マグネチックスターラー攪拌のもとで1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KOHを0.05 $\text{cm}^3/60\text{sec}$ の条件で滴下し、滴定曲線を得た。これを粒子を含まない溶液の滴定曲線と比較し、それぞれの粒子とめっき浴との反応性を評価した。

2.3 複合めっき

0.5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 100 cm^3 に硫酸を加えてpH 2.09, pH 2.45,

pH 2.77, pH 3.77に調整した。ここにグラファイト粒子を50 g dm^{-3} となるように分散し、マグネチックスターラーで攪拌した。めっき浴との濡れ性を改善するために分散助剤として、エタノールを2 cm^3 添加した。カソード(2 cm^2 , 1.0 $\text{cm}\times 0.5\text{cm}$, 両面)には純度99.9%の銅板を用い、電解前にサンドペーパーで研磨し、5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 に10分間浸せきして表面層を化学研磨した後、蒸留水洗浄、乾燥を行い、エタノールで脱脂した。アノードにも同じ種類の銅板を用いた。電解は、室温下、電流密度は30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ で膜厚は100 μm を目指し、2.5時間行った。電解中は浴が懸濁した状態を保つためにマグネチックスターラーによる攪拌を継続した。電解後カソード表面を超音波洗浄し、乾燥し、電解前後の重量変化を電子天秤で測定した。

めっき皮膜表面は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、表面に共析したグラファイト量と配向性を確認した。

ビッカース硬さは微小硬度計DMH-2型(松沢精機株式会社)を用い、荷重50N, 荷重保持時間30secの条件で測定した。10~25回程程度測定を行い、平均値を求めた。

3 実験結果及び考察

3.1 電位差滴定

Fig.1にはpH=2.0に調整した0.5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 50 cm^3 にグラファイト粒子を5g (25 g dm^{-3})分散した溶液に対する電位差滴定曲線を示した。比較のため、粒子を含まない初期pH=2.0の0.5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 50 cm^3 に対する電位差滴定曲線も示した。粒子添加に伴いpHは上昇し、滴定開始時のpHはグラファイト粒子を含む溶液の方が高くなった。これは粒子の表面官能基が塩基として作用したためである。pH=2.45に達するまでは粒子を含む溶液に対する曲線のpHの方が高い値を示すが、2つの曲線はpH=2.45で交差した。この交点よりもアルカリ滴下量が多い領域では粒子を含む溶液に対する曲線のpHは粒子を含まない場合に比べて低くなっており、粒子表面の官能基が酸として挙動していることが分かる。pH=2.45以上ではグラファイトの表面官能基はプロトンを放出して酸として挙動しているが、使用したグラファイトの固体酸

Fig.1 Potentiometric titration curves of CuSO_4 solution.
○: 0.5 mol dm^{-3} CuSO_4 50 cm^3
●: 0.5 mol dm^{-3} CuSO_4 50 cm^3 + KS6 (as received) 5g

としての強さを表す pK_a は3以上であるので、 $pH=2.45$ 以上の範囲ではその表面官能基に銅イオンが吸着する可能性がある。前述したように、銅と微粒子が共析するためには、粒子上に析出金属である銅のイオンが吸着されることが必要であると考えられるので、複合めっき実験を行うときの pH の初期値は $pH=2.45$ 以上が望ましいと考えられる。ただし、 $pH=4$ 付近の平坦部は、水酸化銅の生成に対応しているの、複合めっき実験は $pH=4$ 以下で行う必要がある。

Fig.2には未処理のグラファイト、 300°C 焼成グラファイトおよび硝酸処理グラファイト粒子をそれぞれ分散した溶液の電位差滴定曲線を示した。 300°C 焼成グラファイトおよび硝酸処理グラファイト粒子をそれぞれ分散した溶液の曲線は未処理のグラファイト粒子を分散した溶液よりも低 pH 側にシフトしており、このことは表面酸化処理によってグラファイトの表面官能基の数が増加したことを反映していると考えられる。よってこれらは未処理のグラファイト粒子に比べて銅イオンが吸着するサイトが増加するとともに親水性が上がり、分散状態の改善が期待できる。

3.2 複合めっきとめっき皮膜の観察

Fig.3には $pH=2.09-3.77$ の未処理粒子を含む浴からの析出

物のSEM画像を示した。 $pH=2.09$ の浴からの析出物にはグラファイト粒子はほとんど確認できなかった。また $pH=2.77$, 3.77 の場合には、一部茶褐色の水酸化銅と思われる付着物が

Fig.2 Potentiometric titration curves of CuSO_4 solution.
 ● : $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{CuSO}_4 50 \text{ cm}^3 + \text{KS6 (as received) } 5 \text{ g}$
 □ : $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{CuSO}_4 50 \text{ cm}^3 + \text{KS6 (300}^\circ\text{C heated) } 5 \text{ g}$
 △ : $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{CuSO}_4 50 \text{ cm}^3 + \text{KS6 (HNO}_3 \text{ treated) } 5 \text{ g}$

Fig.3 SEM micrographs of electrodeposits. from $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{CuSO}_4 50 \text{ cm}^3 + \text{KS6 (as received) } 5 \text{ g}$.
 (a) $pH=2.09$ (b) $pH=2.45$ (c) $pH=2.77$ (d) $pH=3.77$

Fig.4 SEM micrographs of electrodeposits. from 0.5 mol dm⁻³ CuSO₄ 50 cm³ + KS6 (300°C heated) 5 g. pH = 2.45.

Fig.5 SEM micrographs of electrodeposits. from 0.5 mol dm⁻³ CuSO₄ 50 cm³ + KS6 (HNO₃ treated) 5 g. pH = 2.45. Electrodeposition was performed 24 hours after preparing the plating bath.

得られ良好な銅析出皮膜は得られなかった。これに対して、pH=2.45の浴からの析出物には乱雑な方向に共析した多くのグラファイト粒子が確認できた。また電解進行に伴い、pHは徐々に上昇し、電解終了後にはpH=3.2程度を示した。溶存酸素の還元などのpH上昇をもたらす副反応が起こっていた可能性はあるが電流効率にはほとんど影響しなかった。グラファイトの表面官能基に銅イオンが作用しプロトン放出する前節でしめた条件で共析が起こっており、グラファイト粒子に銅イオンが吸着することが必要であると考えられる。

300°Cで焼成したグラファイトを含むpH=2.45の浴からの析出物では、乱雑に共析した粒子はなくなり、グラファイトがほぼa軸に配向しているのが観察できた。(Fig.4)しかしながら、調製から24時間後の浴からの析出物では共析量は激減した。硝酸処理したグラファイトを含む系では浴調製から24時間後の浴からの析出物においても多くの粒子がa軸に高い配向性を示しているのが確認できた(Fig.5)。なお、a軸配向の程度を定量的に評価するためには、X線回折法などによる検討が必要であるが今後の課題であると考えている。

硝酸処理、300°Cでの焼成などの表面酸化処理により共析したグラファイト粒子の配向性がa軸方向にそろうという結果から、a軸に配向する場合にはグラファイトの表面官能基が重要な因子となる事が分かった。ただし、未処理グラファイトにも表面官能基は存在しているはずなので、配向にはある一定量以上の官能基か、もしくはある種の官能基の存在が必要であると考えられる。

グラファイトを含まないpH=2.45の浴から析出させた銅めっき皮膜のビッカース硬さはHv=182.4であったが、硝酸処理したグラファイトを含むpH=2.45の浴からえられた皮膜のビッカース硬さは共析率は1.86%であるにもかかわらずHv=182.6であった。この皮膜においてグラファイト粒子は、最も良い配向性を示し、表面の粒子はほぼa軸配向していた。これ

はグラファイトがa軸配向することにより、自己潤滑性を示す基底面を上に向けた粒子が存在しなくなったためだと考えられる。一方、非イオン系界面活性剤で同じ硝酸処理粒子を分散させた浴からの析出皮膜では、多くのグラファイト粒子がc軸配向をしており共析率1.60%のときにビッカース硬さHv=141.0であった。したがって、共析率と硬度には直接の関係はなく、析出物の配向性がより重要であることがわかる。

4 ま と め

本研究では、銅にグラファイトが共析するときの配向性を制御するために、主にグラファイト粒子と銅イオンとの相互作用に着目し、グラファイトの酸化処理による表面官能基の導入により、共析するグラファイトの配向性がある程度制御できることを見出した。また、浴調製後の時間経過によっても、銅とグラファイトとの相互作用が変化する事が分かり、硝酸処理したグラファイトを分散した浴においては浴調製24時間経過後も最も良好な配向性を示す皮膜がえられた。

a軸配向した皮膜の場合、硬度は粒子を含まない皮膜と差がなく、c軸配向した膜で硬度が大きく低下するのと対照的であった。このことから、共析率よりも、析出物の配向性を制御することが重要であることが明らかになった。

文 献

- 1) The Carbon Society of Japan ed.: "Shin-Tansozairyo nyumon", Realize Inc., (1996)36.
- 2) The Carbon Society of Japan ed.: "Shin-Tansozairyo nyumon", Realize Inc., (1996)47.
- 3) H.Enomoto, N.Furukawa and S.Matsumura: "Fukugo Mekki", The Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., (1989).
- 4) H.Hayashi: "Particle Codeposition Mechanism of Composite

- Plating", Hyomen Gijutsu, 51(2000)1062-1068.
- 5) M.Izzard and J.K.Dennis: "Deposition and properties of electroless nickel/graphite coatings", Trans IMF, 65(1987)85-89.
- 6) H.Iwasaki and E.Shorakui: "Friction Characteristica of Ni-Graphite Composites Elelctrodeposited on Plastic Compression Tools", Kinzoku Hyomen Gijutsu, 39(1988)813-817.
- 7) The Carbon Society of Japan ed.: "Shin-Tansozairyo nyumon", Realize Inc., (1996)69-71.
- 8) H.Hayashi: "Electrodeposion of Cu/Graphite Film from Copper Sulfate Bath", Hyomen Gijutsu, 55(2004)218-219.
- 9) H.Hayashi et al.: "Codeposition of Titanium Dioxide Particles from Acid Copper and Zinc Sulfate Bath", Denki Kagaku, 66(1998)844-850.
- 10) M.O.Corapcioglu and C.P.Huang: "The surface acidity and characterization of some commercial activated carbons", Carbon, 25(1987)569-578.
- 11) J.S.Noh and J.A.Schwarz: "Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons", Carbon, 28(1990)675-682.