電析法による Co-Ni ホロ－結晶の成長

湯本久美・木名瀬良紀・石原正統

馬場宣良*・亀井一人**

東京理科大学基礎工学部 ☎278 千葉県野田市山崎 2641

*中央大学理工学部 ☎112 東京都文京区春日 1-13-27

**住友金属工業(株) 総合研究センタ未来技術研究所 ☎660 尼崎市扶桑町 1-8

(1995年 6 月21日受付, 1995年10月18日掲載決定)

Co-Ni Hollow Crystals Grown by Electroplating

Hisami YUMOTO, Yoshinori KINASE, Masatou ISHIHARA,
Nobuyoshi BABA* and Kazuhito KAMEI**

Faculty of Industrial Science and Technology, Science University of Tokyo
Noda, Chiba 278

*Faculty of Science and Engineering, Chuo University
1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku 112

**Research & Development Center, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
Amagasaki, Hyogo 660

(Received June 21, 1995 : Accepted October 18, 1995)

Two types of Co-Ni hollow polycrystals containing 2~9 wt%Ni, tube shaped type (pH 2.0 and 1000~1500A/m²) and bowl shaped type (pH 3.4 and 200~1500 A/m²), were grown from a sulfate bath by electrodeposition.

The growth mechanism of the hollow crystals can be explained by the following fact : hydrogen bubbles were formed during Co-Ni electrodeposition, and consequently Co(OH)₂ thin films were formed around the bubbles as the pH increased, and finally Co-rich hollow crystals were grown through the reduction from the Co(OH)₂ films. It was also found that the crystal morphologies like the tube-shaped or the bowl-shaped types depend on the shape of hydrogen bubble.

1. は じ め に

一般に2元合金を電析すると、電氣的に貴である金属は卑である金属に比べて析出しやすい。これを正常共析型という¹⁾。しかしZn-Ni系では、Znは卑であるにもかかわらず貴であるNiに比べて電析しやすい。そのため電析物中のZn濃度は、溶液中のZn/Ni濃度比に比べて高い。このような系を異常共析型という¹⁾。この原因としては、電析物表面にZn(OH)₂²⁾膜が形成され、Niの電析を阻止するためと考えられている。このZn-Ni合金めっきは防食材料として使われているが、ある条件下(100~500A/m², pH2)ではNiを10%含むZn合金ひげ結晶になる^{3,4)}。ただし、ひげ結晶が成長するために

は、Zn(OH)₂膜でなくZnO膜でなければならないことが知られている^{3,4)}。

一般にひげ結晶はCVDなどの気相成長法で作製されているが、原料コストが高いなどの理由により、コストの低いひげ結晶を大量生産することが難しい。そのことが複合材料へのひげ結晶の応用の妨げの原因にもなっている。一方電析法は装置が簡便で薬品も安価であり、かつ電析時間も10分ほどですむため、低コストのひげ結晶が大量生産可能である。ZnをCoで置き換えたCo-Ni系もこの異常共析型に含まれる。もし、Co合金ひげ結晶が成長すれば、Zn合金ひげ結晶に比べ強度も高く、また磁性材料であるため磁気シールド用複合材料への用途も考えられる。そこで本研究の目的は、Co-Ni系におい

てもひげ結晶と類似な形態をした結晶が成長するかどうかを調べ、その成長機構を明らかにすることである。

2. 実験方法

陽極にCo, 陰極にCu板(電極面積30mm×30mm)を用いて, Cu板上にCo-Ni合金を電析させた。溶液は $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1mol/l, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1mol/lで, 溶液中のNiイオン濃度比は9.1wt%であった。さらに支持電解質として Na_2SO_4 を1mol/l加えた。pH調整用として H_2SO_4 を加え, pHは2.0~4.2の範囲で行った。また溶液温度は25℃で, マグネティクスターラーを用いて攪拌し(回転数200~600rpm), 全溶液量は0.5lであった。

電析物の構造はTEM(日本電子製JEM-2000FX)と薄膜X線回折装置(リガク製RAD-C)で, また組成分析は蛍光X線(リガク製3030)とESCA(日本電子製JPS-90SX)で行った。ESCAの測定の場合, X線用ターゲットにMgを使い, フィラメント電圧および電流はそれぞれ11kV, 5mAで行った。めっき表面からArイオン(1kV, 12mA)で1s間エッチングした後ESCAで測定を行った。これを繰り返すことにより, めっき表面から基板方向に向かって各元素のデプスプロファイルが得られた。

3. 結果

Fig. 1にCo-Ni合金結晶のモルフォロジーに対するpHの影響を示す(回転数200rpm): (a)球状結晶(pH2.0), (b)筒型ホロー結晶(pH2.6), (c)お椀型ホロー結晶(pH3.4), (d)微結晶(pH4.2)。このようにCo-Ni系では, Zn-Ni系にみられたひげ結晶は成長しないが, pH2.6~3.4において, 2種類のホロー結晶が成長した。

pH2.6で現れた筒型結晶は, 回転数を200から600rpmへと高くすると球状結晶(約10 μm)になった。これに対してpH3.4の場合, 回転数を高くしてもお椀型結晶を維持した。

電流密度200~1500A/m²の範囲で実験を行った結果, 筒型結晶は1000~1500A/m²でのみ成長したが, お椀型結晶は200~1500A/m²の全領域で成長した。一般にはFig. 1に示すようなCo-Niめっき膜面上に突出した形でお椀型結晶が成長するが, 電流密度が1500A/m²と高い場合はCo-Niめっき膜が厚くなり, このめっき膜中にお椀型の凹みができる(**Fig. 2**参照)。そしてめっき面には波模様が現れた。

Fig. 3は筒型結晶の成長過程を示すSEM写真である。(a)Co-Niめっき膜面上に, まず薄いリング状の膜が形成される(15s)。(b)そして, 円筒状に膜は成長する

Fig. 1 Effect of pH on the morphology of Co-Ni alloy crystals (rotation speed of 200 rpm and 1000 A/m²): (a) spherical (pH 2.0), (b) tube-shaped (pH 2.6), (c) bowl-shaped (pH 3.4) and (d) fine crystals (pH 4.2).

Fig. 2 SEM micrograph of Co-Ni electrodeposited film with a bowl-shaped hollow.

(30s). (c) 電析時間を180sと長くすると、筒型結晶へと成長する。(d) 筒型結晶は100~1000 μm と長くなる(300s)。さらにSEM写真より筒型結晶の膜の平均厚さを求めると、数 μm の厚さまで厚くなることがわかった。

Fig. 4はお椀型結晶の成長過程を示す一連のSEM写真である。(a) 小さいお椀型の薄膜が形成される(30s)。基板と薄膜が接触してできるお椀型結晶の底面の大きさは、Fig. 3 (a) に比べ小さい。(b) 薄膜はさらに大きくなり(30s), (c) お椀型結晶へと成長する(300s)。当然お椀型結晶の膜厚は(b) に比べ厚くなるが外壁と内壁の表面モルフォロジーは異なり、外壁は微粒子状で内壁は横方向にすじ状をなしていることが写真からもわかる。

Fig. 5はTEM用Cuメッシュ上に電析させた成長初期のお椀型薄膜の(a) SEMおよび(b) 電子線回折像である(pH3.4, 60s)。回折像よりこの膜は $\text{Co}(\text{OH})_2$ でできていることがわかった。Zn-Ni系でひげ結晶が成長するときに限り、Znの酸化膜がひげ結晶の周りを覆っていた。しかし、Co-Ni系の場合はCoの酸化膜が形成されず、これがひげ結晶が成長しなかった大きな原因と考えられる。また金属Co(hcp)のスポットも存在することより、Co微結晶も膜中に含まれており、このホロー結晶は単結晶ではなく多結晶であると考えられる。さらにEDXの分析結果より、組成はCo 98wt%, Ni 2wt%で、溶液中のNi濃度9.1wt%より低く、異常共析型になっていた。

これと同じ電析条件の試料をESCAで元素分析を行った。その結果、Niは微量で深さ方向に対する変化はあまり見られなかった。Fig. 6はCo 2P_{3/2}スペクトルのデブスプロファイルである。めっき表面近傍にはブロードなピークがみられた。これは $\text{Co}(\text{OH})_2$ の781.0eVに対応した⁵⁾。さらにエッチングが進み基板に近づくほど、金属Co(778.5eV)⁶⁾のピークが大きく観察された。以上の結果より $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜を通じて、Niを数%含むCo-Ni合金の微結晶が電析するものと考えられる。

Fig. 7はめっき膜全体に含まれるNi含有量の時間変

Fig. 3 SEM micrographs suggesting the growth process of the tube-shaped Co-Ni alloy crystals (pH 2.6, 1000A/m² and 200 rpm) : (a) 15s, (b) 30s, (c) 180s and (d) 300s.

化を示す(浴pHは2.6または3.4である)。Ni含有量は蛍光X線より求めた。浴pHによらず電析初期にはNi含有量は高く、溶液中の濃度比(9.1wt%)とほぼ等し

Fig. 4 SEM micrographs suggesting the growth process of the bowl-shaped Co-Ni alloy crystals (pH 3.4, 1000A/m² and 400 rpm) : (a) 30s, (b) 60s and (c) 300s.

い。しかし電析時間とともにNi濃度は急激に減少し、電析時間60sでNi濃度は2wt%になった。そして、電析時間が200s以上になると、再度Ni含有量は増加した。

Fig. 8は浴pH3.4において、電析時間を10sから300sまで変えたときのXRDの測定結果である。Co(OH)₂のX線回折ピークは10s~60sと電析時間が短いときに見られ、30sで最大となった。そして、電析時間が180s以上になると、このピークは消滅した。また金属Coのピークは電析時間とともに大きくなった。ただし、Cu

Fig. 5 Bowl shaped thin film deposited on a Cu mesh for TEM (pH 3.4, 1000 A/m², 200 rpm and 60s): (a) SEM micrograph and (b) electron diffraction image showing that the film has Co(OH)₂ structure.

Fig. 6 Depth profile of Co 2P_{3/2} ESCA spectra of the electrodeposition (pH 3.4, 1000A/m², 200rpm and 60s).

のピークは基板にCuを使っているためである。

Fig. 7とFig. 8の結果より、Co(OH)₂膜が存在する電

Fig. 7 Relationship between the electrodeposition time and the Ni content in the depositions at pH 2.6 and pH 3.4.

Fig. 8 The change of X-ray diffraction patterns of the electrodepositions with deposition time at pH 3.4.

析時間 60s までの間は、電析物中の Ni 含有量は減少した。そして、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜がなくなると、Ni 含有量は増加する傾向を示すことがわかった。

このような電析中の Ni 含有量の時間変化については、以下のように考えることができる。Pourbaix の電位-pH 図⁷⁾によると、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ は pH6~13 ほどで形成される。本実験の溶液 pH は 2~4 であるが、電析中

Fig. 9 Optical "in-situ" observations : (a) hollow crystals with a hydrogen bubble : (I) tube-shaped crystal ; (II) bowl-shaped crystal, and (b) the same hollow crystals without the hydrogen bubbles (pH 3.4, 1000A/cm²).

の水素還元反応が進むため、陰極近傍での pH は電析時間とともに高くなる。その結果 $\text{Co}(\text{OH})_2$ が形成される。電析初期には $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜がないため、ほぼ溶液濃度と等しい Ni が電析する。つぎに pH 上昇により $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜が形成されると、Ni の電析は阻止されるため、めっき膜中の Ni 含有量は減少する。これが異常共析の原因と考えられる²⁾。電析時間が長すぎると Co が多量に電析するため、陰極近傍での Co イオン濃度が減少する。その結果、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜が新たに形成できず、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ から Co への還元のみが進行するため、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜は最終的には消滅する。そして Ni の電析が阻止されないため、Ni 含有量が再度上昇⁸⁾、異常共析から正常共析に戻る。つまり異常共析の原因は Co の水酸化膜が Ni の電析を阻止するためと思われる。

めっき中、銅陰極表面を光学顕微鏡を使って、直接“その場”観察した (pH3.4)。その結果を Fig. 9 (a) に示す。矢印 (I) および (II) が示すように水素バブルの形成

が観察された。そして電析時間が長くなるほどバブルは大きく成長した。Fig. 9 (b) は Fig. 9 (a) と同じめっき表面であるが、銅陰極板を振ってバブルを除去した後の写真である。水素バブルを取り除くと、その下にホロー結晶が存在することがわかった。つまり、水素バブルの外形に沿ってホロー結晶が徐々に成長していた。矢印 (I) は筒型ホロー結晶、矢印 (II) はお椀型ホロー結晶に対応する。しかしよくみると矢印 (I) の筒型結晶の先端は少し広がっており、筒型結晶からお椀型結晶へ移行する途中であると思われる。この場合、めっき表面が観察しやすいように、浴の攪拌は行っていない。そのため、pH 上昇は陰極表面上でも局所的に異なり、筒型結晶とお椀型結晶が混在したものと思われる。さらに界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウムをめっき浴に入れると、この水素バブルは形成されず、ホロー結晶も成長しなかった。

以上の結果より、ホロー結晶の成長には水素バブルが重要な役割をしていることがわかった。つまり、水素バブルの周囲に沿って、まず $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜が形成され、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ から Co へと還元が進むため、 Co 合金ホロー結晶が成長したものと考えられる。そして、筒型ホロー結晶になるかお椀型になるかは水素バブルの形状が決められているものと思われる。

4. ま と め

Co-Ni 系においてホロー結晶が成長するが、このホロー結晶には筒型 ($\text{pH}2.0$, $1000\sim1500\text{A/m}^2$) とお椀型 ($\text{pH}3.4$, $200\sim1500\text{A/m}^2$) の2種類が存在した。

このホロー結晶は陰極で発生する水素バブルの周囲に沿ってできる $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜を介して成長する。したがってホロー結晶の形は水素バブルの形で決まるものと思われる。

Co-Ni 系は Zn-Ni 系と同様に異常共析型であるが、 Zn-Ni 系に見られたひげ結晶は成長せずホロー結晶が成長した理由の一つは、酸化膜ができず水酸化膜のみが形成されたためと思われる。

文 献

- 1) A. Brenner : "Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice" (Academic Press, 1963) p. 194.
- 2) たとえば H. Dahms and I. M. Croll : J. Electrochem. Soc. **112**, 771 (1965).
- 3) 石原正統, 明石和夫, 亀井一人, 湯本久美, 井形直弘 : 日本金属学会講演概要集 **4** (2), 653 (1991).
- 4) 亀井一人, 湯本久美 : 日本金属学会誌 **57** (11), 1227 (1993).
- 5) G. M. Bancroft, I. Adams, L. L. Coatsworth, C. D. Bennewitz, J. D. Brown and W. D. Westwood : Anal. Chem. **47**, 586 (1975).
- 6) N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima and Y. Nagasawa : "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (JEOL, 1991) p. 187.
- 7) M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" (Pergamon Press, 1996) p. 322.
- 8) M. Isihara, H. Yumoto, K. Akashi and K. Kamei : Materials Science and Engineering B (in press).