粒子 / めっき浴の界面反応から見た複合めっき

林 秀 考^a

^a 岡山大学 大学院自然科学研究科 (〒 700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1)

Composite Plating from the Viewpoint of Chemistry at Particle/Electrolyte Interface

Hidetaka HAYASHI^a

^a Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University(3-1-1, Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama-shi, Okayama 700-8530)

Keywords : Composite Plating, Particle, Interfacial Reaction, Mass Titration, Streaming Potential

1. はじめに

めっき浴に微粒子を懸濁させ電気めっきあるいは化学めっきを行うと微粒子と金属の持つ機能をあわせ持つ複合めっき皮膜を作ることができる。共析した粒子に応じて、耐食性、撥水性、耐磨耗性、耐熱性、自己潤滑性などのさまざまな性質を金属材料に付与することができ、これまでに数多くの研究開発が行われてきている。

さて、通常のめっき、特に電気めっきと比べて複合めっきはどこが違うのであろうか。電気めっきは反応としては金属イオンの電気化学的還元そのものであり、めっき進行時の電流密度と電位の関係や電流効率などは理論的に扱うことができる。これに対して複合めっきに用いられる粒子の多くは絶縁体で電気化学的には不活性であり、何らかの前提を置かない限り皮膜への共析現象を通常の電気化学の理論で扱うことはできない。また、複合めっきに用いられる粒子の多くはめっき浴よりも比重が大きく、持続的な攪拌をおこなわないと沈降するため、めっき浴自体は本質的に不均一系である。粒子が疎水性を示す場合には、めっき浴に分散させ懸濁状態をつくるために界面活性剤などの添加が必要となるが、めっき浴に分散するからといって粒子が必ず皮膜中に共析するとは限らない。

このように、複合めっきに用いられる粒子の振る舞いは多岐にわたっているため、複合めっきにおける粒子共析現象を的確に把握するためにはどうすればよいだろうか。本稿では、粒子という固体と液体であるめっき浴との界面でどのような反応が起こっているのかイメージを持つことが粒子共析現象を理解する上で役立つと考え議論を進める。

2. 粒子とめっき浴界面での反応

複合めっきに用いられる粒子は、親水性を示す酸化物粒子から疎水性の強い PTFE などの高分子材料に至るまでさまざまである。以下、酸化物粒子を例にとり、粒子-めっき浴間の反応やその評価法について述べる。

2. 1 酸化物粒子の酸塩基的挙動

酸化物粒子の多くは親水性であり、接する溶液に対して酸または塩基としてふるまう。表 1 は周期律表第 3 周期の元素の酸化物を示したものである。

水と接すると塩基性の強い Na₂O は次式のように反応して最終的には、Na⁺と OH⁻になって水に溶ける。

また、酸性酸化物である P₂O₅ は次式のように反応して、最終的には H⁺と PO₄³⁻となり水に溶ける。

これに対して、Al₂O₃や SiO₂は巨視的には水には溶けないが、これらの酸化物粒子を大量に蒸留水の中に投入すると、溶液の pH は元の値から変化する。

図 1 a は酸化物粒子の結晶をモデル的にあらわしたものである¹⁾。(○は酸化物イオンを、●は金属イオンをあらわす。)粒子表面に存在する金属イオンは配位数が不足しておりルイス酸として働くため水分子を配位する。(図 1 b)たいていの場合、解離吸着するのがエネルギー的に有利であるので表面は図 1 c に示すような構造をとる。したがって酸化物を構成する金属イオンを X であらわすとき、水和した酸化物の表面は模式的に XOH であらわすことができる。

ここで、XOH であらわされる酸化物粒子表面が塩基としてふるまうとき、表面では次式の反応が起こり、溶液中の H⁺の一部が消費される。

表 1 酸性酸化物と塩基性酸化物

族	11	12	13	14	15	16	17
元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
代表的酸化物	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
←塩基性・・・・酸性→							

また、XOH は XOH_2^+ となるので酸化物粒子は正電荷を帯びることになる。逆に、酸化物粒子表面が溶液に対して H^+ を放出し酸としてふるまうときには次式のように、XOH は XO^- となるので、粒子表面が負電荷を帯びることになる。

(3), (4)の反応のどちらが起こるかは金属酸化物の種類と接する溶液の pH に依存する。例えば、蒸留水(pH 約 5.6)に α アルミナ粒子を投入すると pH は塩基性側にシフトするので、このとき(3)式の反応が進行していることが分かる。実際のめっき浴では後述するように粒子に対するめっき金属イオンの吸着や錯化剤の反応が関与するので複雑にはなるが、酸化物粒子固有の酸塩基的性質が粒子の持つ電荷と密接な関係にあることがこれらの現象からも明らかである。溶液に対して酸化物が酸でも塩基でもなくなる pH を零電荷点(point of zero charge, PZC)と呼び、酸化物粒子固有の特性値として用いられる。固液反応に伴う溶液 pH の変化を追跡する電位差滴定法(酸塩基滴定法)は、零電荷点の決定や粒子の持つ電荷を評価するために広く用いられている²⁾。

粒子の帯電状態を知る方法としては、界面導電現象を利用するものがある。これは粒子(固体)と液体が接している時の相対運動と電位差や電流の関係を測定するものであるが、詳しくは後述する。

電位差滴定法自体は酸化物粒子のみならず、固液界面の反応が溶液 pH に影響を与える反応全般についても適用できる。

2. 2 高濃度金属イオンが共存する時の電位差滴定³⁾

さて、めっき浴内には析出金属イオンや対イオン、錯化剤などのさまざまな物質が存在し、 H^+ や OH^- によってのみ帯電状態が決まるようなケースはむしろ稀である。めっき金属

のイオンや錯化剤などが粒子表面で酸塩基反応する場合には、溶液の pH 変化にもその影響が反映されるはずであり、逆に pH の推移から粒子と溶液の界面反応を読み解くことができる。

2. 2. 1 Cu^{2+} - TiO_2 系

図2の○は硫酸で初期 pH を約 3 に調整した 0.5 M K_2SO_4 溶液 50 cm^3 に二酸化チタン粒子を一定量ずつ加えて行った時の pH の推移を示したものである。二酸化チタンの零電荷点は約 6 であるので、初期 pH=3 の溶液に対して塩基としてふるまい、粒子添加にともない pH は上昇してゆく。この図には示していないが、添加した二酸化チタンの量が過剰になった場合には、pH の値は零電荷点である pH=6 に収束することが確かめられている。なお、この操作は電位差滴定法の一つである mass titration 法と呼ばれ⁴⁾、炭素材料表面に存在する親水性官能基の評価などに用いられる。

図2の●は、この操作を同量の 0.5 M CuSO_4 に対して行った際の pH の推移を示したものである。 K_2SO_4 溶液の場合とは異なって二酸化チタンの添加にともない pH の値は減少しており、添加した二酸化チタンは酸として機能しているように見える。以上の2つの曲線の違いを考慮すると、 Cu^{2+} が二酸化チタン粒子に作用して酸的な振る舞いを引き出したと考えられる。

図3に種々の濃度の硫酸銅溶液に対して二酸化チタンを添加する mass titration を行った際の pH の収束値と硫酸銅濃度の関係

図1 金属酸化物表面のモデル

図2 mass titration 法による二酸化チタン添加にともなう pH の変化

図3 mass titration 法による pH の収束値と硫酸銅濃度の関係

の関係を示した。pH の収束値と硫酸銅濃度の対数の間には勾配が -0.5 の直線関係が成立しており、何らかの Cu^{2+} の関与する粒子表面反応の存在が示唆される。

図3のデータは、次の3つの平衡が成立していると仮定するとうまく説明できる。

(3)、(4)の反応は酸化物表面水酸基と H^+ の間の反応であり、通常、零電荷点を定める反応である。(5)式の反応は表面水酸基と溶液内 Cu^{2+} の交換反応である。

図3にみられる、投入する粒子の零電荷点から予測される方向とは逆にpHが変化する現象は、主として(5)式の反応が右向きに進行することによるものであることがこれらの解析からわかる。また(5)式の平衡が成立している時には溶液pHが高いときに X-O-Cu^+ 、すなわち表面水酸基に固定された銅イオンの数が増える。

電位差滴定法はもともと酸化物粒子のように H^+ の吸脱着を行う材料について零電荷点や電荷密度を求めるために用いられてきたが、めっき浴のように金属イオン濃度が高い系に対してこの方法を適用すると、金属イオンと酸化物表面との反応に関する情報が得られることが以上の例からもわかる。

2. 3 Ni^{2+} - Al_2O_3 系⁵⁾

前節で、めっき浴に酸化物粒子を投入したときに溶液pHが変化し、そのことが金属イオンとめっき浴との反応を反映していることを紹介した。本節では、めっき時に何らかの原因で溶液pHが変化するケースについて示そう。めっきに用いられる金属イオンには、ニッケル、亜鉛のように標準電極電位が水素よりも卑な元素が多い。これらの金属をめっきする際には、程度に差があれ水素発生をともなう。例えば、ワット浴からのニッケルめっきでは緩衝剤を添加しているとはいえ、副反応である水素発生反応により陰極近傍のpHが上昇する。このとき、溶液本体で Ni^{2+} が水酸化物を形成する反応のほか、陰極に接近した粒子の表面で Ni^{2+} イオンが反応して粒子表面と結合を形成する可能性がある。

電解による陰極近傍でのpH上昇とめっき浴にアルカリを添加することには共通点があるので、めっき浴内での Ni^{2+} イオンと難溶性酸化物である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子との反応を電位差滴定法によって検討した。

図4の○は、硫酸でpHを約3に調整した1 M NiSO_4 溶液100 cm^3 に0.1 M KOHを滴下間隔60秒で0.05 cm^3 ずつ滴下して得た滴定曲線を示す。

アルカリ添加量が少ないとき溶液中の酸が消費され徐々にpHは上昇して行く。添加量3.5 cm^3 付近で当量点に達するとpHは急激に上昇し、それ以降に水酸化ニッケル生成によるpH平坦部が出現する。このとき溶液には緑白色の水酸化ニッケルコロイドが生成する。平坦部pHはおおよそpH=6.4である。△は溶液100 cm^3 に対して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子を5 g添加した場合の結果を示す。アルカリを添加すると、粒子を含まない1 M NiSO_4 溶液と同様、pHが上昇するがその変化は緩やかであり、水酸化ニッケルの生成に対応して出現するpH平坦部の位置も粒子が共存していない場合に比べてやや低い。つ

図4 α -アルミナ共存下での硫酸ニッケル溶液に対する電位差滴定曲線

まり、より低いpHで水酸化物の生成が起きている。このことから Ni^{2+} イオンは、溶液本体で水酸化ニッケルを生成する場合とくらべて、より低いpHにおいて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面で水酸化ニッケルとは異なる水酸化物を形成すると考えられる。このような現象は前節で述べた銅イオンと二酸化チタン粒子表面の反応と同様に、金属イオンが粒子と相互作用して見かけ上酸としてふるまうことに合致する。以上のことからめっき浴中に分散している $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子が陰極近傍のpHの高い領域に到達したときにはその表面は金属水酸化物で覆われてしまうことが考えられる。めっき中に浴のpHが溶液本体で水酸化ニッケルが生成するpHにまで上昇すると、めっき自体が不可能になるが、酸化物粒子の共存下では溶液本体で水酸化ニッケルが生成するpHよりも低いpHで粒子の表面に水酸化物が生成するため、粒子表面にのみ金属水酸化物が生成する条件が存在する。水酸化物の形で粒子表面に固定された Ni^{2+} イオンが共析に重要な役割を果たしていると考えられる。

3. 粒子の帯電状態と共析現象

複合めっきの粒子共析現象を説明するために、これまでに数多くのメカニズムが提案されてきた。その中で、粒子が帯電することに注目が集まった。めっきは陰極で進行するから、粒子が正に帯電していれば、静電的相互作用により粒子は陰極に引きつけられ、共析しやすくなるのではと考えられた。実際、正帯電により共析が促進されるケースも見いだされたが、共析-帯電に関するいろいろな事例を集めてゆくと、必ずしも帯電状態と共析の間には明確な関係があるわけではないことがわかる。

すなわち、ゼータ電位が負で共析しない例(ZnSO_4 浴中の BaSO_4 粒子)、ゼータ電位が正で共析する例(NiCl_2 浴中の BaSO_4 粒子)のように電極-粒子間の静電的相互作用で共析挙動を説明できるものもあれば、ゼータ電位が負で共析する例(CuSO_4 浴中の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子)、ゼータ電位が正で共析しない例(BaCl_2 を含む ZnCl_2 浴中の BaSO_4 粒子)のように静電的相互作用では説明できない場合もある。したがって、ゼータ電位の符号は共析の有無の決め手にはならず、粒子-電極間の静電的相互作用だけが共析を支配するとは考えにくい⁶⁾。

このように、粒子の帯電状態そのものから共析の有無を判定することはできないが、帯電状態は粒子の状態を反映したものであり、そこには色々な情報が含まれている。ゼータ電位測定は帯電状態を直接測定できる唯一の方法であり、粒子と接するめっき浴成分を変えたときの変化から、粒子の状態に関する知見が得られる。例えば、帯電状態から粒子の凝集しやすさを推定したり、吸着種を推定したりすることができる。

また、共析現象を粒子の陰極表面への凝集現象としてとらえる考え方もあり、そのような立場からはめっきに用いる粒子の帯電状態の評価は欠かせない。

ここでは、「粒子が正帯電のとき、陰極は負帯電なので静電引力が働き粒子が皮膜に取り込まれる」といった単純な見方にとらわれずに、帯電現象を考えてみよう。

3. 1 なぜ帯電するか

粒子という固体が溶液と接すると、たいていの場合電荷の分離が起こる。例えば、難溶性塩 AgCl を水に接触させると、表面の AgCl はわずかにとけ、 Ag^+ と Cl^- になる。このとき溶液側に AgNO_3 などを加えて Ag^+ が過剰になるようにすると、 Ag^+ の溶解が Cl^- に比べて抑えられ、結果として、粒子表面に Ag^+ が残り、これに向かい合って Cl^- が溶液側に位置する状態が出現する。微視的に見れば電気的中性が崩れ、粒子が正、溶液側が負に帯電した状態が出現し、両者の間に電位差が生じる。このような表面近くの構造を電気二重層と呼ぶ。

ここで粒子表面を平板で近似して、イオンの広がりや電位分布について少し詳しく考えて見る。

図5 (a) は電気二重層のモデルを示し、(b) はこれに対応する電位の変化を示したものである。

最近接距離まで接近した対イオン(ここでは、陰イオン)の中心線を結んだ面を Stern 面または外部 Helmholtz 面と呼び、

図5 電気二重層のモデル

表2 ゼータ電位の測定法

測定法	動くもの	測定量
電気泳動法	粒子	粒子の速さ
電気浸透法	液体	体積移動量
流動電位法	液体	電圧
流動電流法	液体	電流
沈降電位法	粒子	電圧
超音波電位法	粒子	電圧

この部分を固定二重層と呼ぶ。一定距離を隔てて反対符号のイオンが向き合った状態は、キャパシターに類似しており、この間の電位の変化は直線的である。対イオンは熱運動によって溶液内部へ拡散する性質があるので、固定二重層の外側では緩やかな電位勾配が生じ、拡散二重層と呼ばれる層が形成される。このような構造をもつ粒子をこれと接する液体に対して相対運動させたとき、図に示す滑り面(ずり面ともいう)と呼ばれる面よりも内側に存在するイオンは粒子と一体となって運動する。(滑り面の位置は、Stern 面のやや外側であると考えられている。)溶液本体に対する滑り面の電位をゼータ電位とよび、その値、符号が粒子の帯電状態の指標として用いられる。ゼータ電位は厳密には固体表面の電位(内部電位)とは異なるが、内部電位が原理的に測定不可能であるのに対して測定可能な量であるため重用される。

3. 2 帯電状態の測定

ゼータ電位の測定法について、測定対象や測定量により分類したものを表2に示す⁷⁾。

このうち流動電位法について、簡単に示そう⁸⁾。帯電したキャピラリーの中に圧力をかけて液体を流すと、固体表面の電荷はその場にとどまるが、拡散二重層内の電荷は液体の流れに沿って動く。したがって、キャピラリー内に電流が流れ、キャピラリー両端間の電気抵抗に比例した電位差が発生する。発生する電位差はキャピラリーの太さには関係がなく、流動電位と呼ばれる電位差 E とゼータ電位 ζ との間には、Helmholz-Smoluchowski 式と呼ばれる次の関係式が成り立つ。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\lambda E}{\varepsilon P}$$

ここで λ は液体の比伝導度、 E は流動電位、 P は印加した圧力、 η は液体の粘性率、 ε は液体の誘電率である。大きな粒子や凝集しやすい粒子など電気泳動法に適さない試料であっても、充填して多孔体にするにより測定が可能となる。後述するようにめっき浴のように電解質濃度が高いものについても測定が可能である。

3. 3 酸性硫酸銅浴からの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 共析⁹⁾

ニッケル浴からの共析は比較的容易であるのに対して、酸性硫酸銅浴からの共析は、粒子の種類にかかわらず難しい。Sautter らは、酸性硫酸銅浴から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は共析できるが $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は共析できないと報告している¹⁰⁾。また浴のエージングにより $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の共析量は低下し、また高温で煅焼した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は同じ条件で共析したことを報告している。

Roos と Celis は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ も $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同様共析することを見出しているが、その共析量は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比べてはるかに低い^{11),12)}。

共析の機構を明らかにする目的で、粒子への吸着カチオン

の量や粒子のゼータ電位の測定が行われているが、一部を除くとその測定対象は10倍以上に希釈された溶液であり、実際のめっき時の状態を反映しているかどうかはわからない。

粒子共析に影響を与えている因子を明らかにする目的で、電流密度、粒子濃度の寄与を検討した。また、流動電位法により酸性硫酸銅浴と接した α - Al_2O_3 のゼータ電位を求め、また Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} それぞれの粒子への吸着量を測定した。

酸性硫酸銅浴($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, H_2SO_4 0.5 M)および硝酸銅浴($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5M)に α - Al_2O_3 粒子(住友化学工業(株)製, AKP-20, 平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$, 比表面積 $4.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)を $6 \sim 50 \text{ g L}^{-1}$ となるようめっき浴に添加してめっきを行い、析出皮膜中の粒子共析量を測定したところ、双方の浴ともに電流密度にかかわらず共析量は粒子濃度の増加とともに増え、一定値に近づいた。この挙動は、Guglielmiによって提案されたモデルのようにLangmuir型の吸着等温線に類似していた。

図6に、流動電位法により求めたゼータ電位 ζ と溶液pHの関係を示した。

酸性硫酸銅浴では、ゼータ電位の値はすべて負であり、pH上昇にともない、その絶対値は小さくなった。一方、硝酸銅浴中では、ゼータ電位の値はすべて正であった。 α - Al_2O_3 粒子のゼータ電位は H^+ だけでなくアニオンの影響を受けることがわかる。

酸性硫酸銅浴からの Cu^{2+} および SO_4^{2-} の吸着量はそれぞれ、 $2.2 \pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ mol/g-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $1.5 \pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ mol/g-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ である。 α - Al_2O_3 粒子の比表面積は $4.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるので、酸化物表面 1 nm^2 あたりの Cu^{2+} および SO_4^{2-} の吸着数は、それぞれ0.3, 2.2となる。

以上の結果から、ゼータ電位の符号は共析の可否を決めることはできないことが分かる。吸着実験の結果と併せて考えると、酸性硫酸銅浴中での負帯電は SO_4^{2-} の吸着量が過剰であったため、 Cu^{2+} および H^+ 吸着による正電荷を上回ったためと考えられる。ここで注目すべき点は、 Cu^{2+} が粒子表面に

吸着していることである。帯電状態の符号にのみ目を向けるのではなく、その状態をもたらししている化学種の存在が重要であることをこの結果は示している。

4. ま と め

複合めっきプロセスを明らかにするために粒子とめっき浴の界面反応に注目したアプローチを紹介した。電位差滴定法の測定結果には、粒子の固体酸・塩基としての性質だけでなく、粒子とめっき浴内成分との反応が反映されている。また、複合めっきに用いる粒子のゼータ電位測定結果は単にそれらの帯電状態だけでなく、粒子の周りの電気二重層の構造やそれを構成している化学種の状態を反映している。いずれも比較的簡単な非破壊的評価方法であり、これらの測定に目を向けることにより、粒子の共析機構に対するヒントが得られると考えられる。なお、これまでに提案されてきた複合めっきにおける共析機構については、著書¹³⁾、解説など^{14)~18)}を参考にされたい。

(Received November 14, 2013)

文 献

- 1) P. W. Schindler ; Surface Complexes at Oxide-Water Interfaces, in Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, chap.1, (Ann Arbor Science, 1981).
- 2) 小久見善八(編); 新世代工学シリーズ 電気化学, p.36 (オーム社, 2000).
- 3) H. Hayashi, T. Matsunaga, I. Tari ; *Denki Kagaku*, **66**, 844 (1998).
- 4) J. S. Noh, J. A. Schwarz ; *Carbon*, **28**, 675 (1990).
- 5) 林 秀考, 中村邦昭, 田里伊佐雄 ; 電気化学, **67**, 344 (1999).
- 6) 田里伊佐雄, 鈴木貴志, 松永貴裕, 林 秀考 ; 電気化学, **67**, 340 (1999).
- 7) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 ; ゼータ電位, p.53 (サイエンティスト社, 1995).
- 8) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 ; ゼータ電位, p.76 (サイエンティスト社, 1995).
- 9) H. Hayashi, S. Izumi, I. Tari ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 362 (1993).
- 10) E. S. Chen, G. R. Lakshminarayanan, F. K. Sautter ; *Metallurgical Transactions*, **2**, 937 (1971).
- 11) J. P. Celis, J. R. Roos ; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1508 (1977).
- 12) J. R. Roos, J. P. Celis, J. A. Helsen ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **55**, 113 (1977).
- 13) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順 ; 複合めっき (日刊工業新聞社, 1989).
- 14) M. Musiani ; *Electrochim. Acta*, **45**, 3397 (2000).
- 15) C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Waish ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 371 (2006).
- 16) A. Hovestad, L.J.J. Janssen ; *Modern Aspects of Electrochemistry*, No.38, 475 (2005).
- 17) 林 秀考 ; 表面技術, **57**, 466 (2006).
- 18) 林 秀考 ; 表面技術, **60**, 766 (2009).

図6 ゼータ電位と溶液pHの関係