Ni-TiO₂ 共析とその共析機構

山口 文雄*, 小 浦 延 幸**

Studies on the Co-deposition Mechanism of Ni-TiO₂

Fumio YAMAGUCHI* and Nobuyuki KOURA**

The co-deposition mechanism of TiO₂ and Ni was studied. The amount of TiO₂ particles in composite coating films increased linearly with the electrodeposition time and amount of Nickel deposited. Therefore, it was surmised that TiO₂ particles close to the cathode are entrapped by the reduction of Ni²⁺ ion to Ni.

TiO₂ particles that adsorb cationic surfactants have a positive charge. Therefore, this adsorption affects the concentration of TiO₂ particles close to the cathode and then the amount of co-deposited TiO₂.

Key Words : Co-deposition Mechanism, Ni-TiO₂, Electrodeposition

1. 緒 言

粒子を分散しためっき液中で、電気めっきあるいは化学めっきを行うと、粒子を包含する複合めっき膜が得られることはよく知られている。

その粒子の共析機構については、Guglielmi¹⁾の共析機構が通説になっている。即ち (1) 被覆率は大きい弱い吸着力の物理的吸着、(2) カソード電場によるクーロン力の強い吸着の2段階過程による共析機構が考えられているが、はっきりとした結論は得られていない。それは、複合めっきには関与する因子が多く、まとめきれないことによるものと考えられる。その解決策として、めっき液の液組成を単純化して研究する方法も行われつつあるが²⁾、本研究では、通常のめっき液組成における複合めっきについて、共析に関与する因子と粒子の共析量から共析機構の検討を行った。

なお、分散粒子には、前報³⁾のフッ化グラファイトとは異なり、界面活性剤の吸着が無くても分散が可能な二酸化チタン（以下TiO₂と記す）を選び、共析量の評価は、従来の重量%、体積%で表わす共析率ではなく、共析の実態がつかみやすい粒子の共析重量で行った。その結果、いままでの共析率評価では見えなかった現象をとらえることができた。

2. 試料および実験方法

2. 1 分散粒子

分散粒子は、平均粒径0.330 μm（㈱島津製作所製 遠

心沈降式粒度分布装置 SA-CP 4 Lによる実測値）のアナターゼタイプTiO₂粒子を用いた。

なお、表面電位の測定のための粒子には、測定機器の関係から平均粒径0.441 μm（上記機器による実測値）のTiO₂粒子（㈱レアメタリック製 純度99.99%アナターゼタイプ）を用いた。

2. 2 カチオン界面活性剤および複合めっき液

TiO₂粒子表面に正の電位を付与するため使用するカチオン界面活性剤は、めっき膜に包含されるとめっき膜の物性に良い影響を与えないことから、少量の添加で酸性電解液中でもその効果の期待できる前報と同様のフルオロカーボン系カチオン界面活性剤 [C₈F₁₇SO₂NH(C₂H₅)₂R]⁺I⁻（住友スリーエム㈱製）を選んだ。なお、TiO₂粒子への正電位の付与は、TiO₂粒子1 gあたり10, 25, 50mgのカチオン界面活性剤が溶解している水溶液中に、TiO₂粒子を添加して、TiO₂粒子にカチオン界面活性剤を吸着させる方法で行った。

電解液は、ニッケルワット浴 (NiSO₄ · 6 H₂O : 240 g/L, NiCl₂ · 6 H₂O : 45g/L, H₃BO₃ : 30g/L) にTiO₂粒子10g/Lを分散した液、およびそれに界面活性剤を添加した液を複合めっき液とした。

2. 3 電解方法および共析粒子量の測定

複合めっきは、粒子を分散した液温45℃の複合めっき液中で各種電流密度、時間で電解を行い、直径8 mmのステンレス棒の側面10cm²にNi-TiO₂複合めっき膜を得た。その膜中の共析TiO₂粒子量は、ステンレス棒よりはく離れた複合めっき膜を1:1の硝酸液中で溶解し、その溶液をデシケーター中で保存乾燥した孔径0.2 μmのメンブランフィルターで吸引ろ過して、フィルターに残ったTiO₂粒子を、デシケーター中で乾燥し、重量測定を行い共析量とした。

なおフィルターを通過する共析粒子については、前報と同様にプラス補正を行い、共析量とした。

*大阪職業能力開発短期大学校 (〒596-01 大阪府岸和田市稲葉町1778)

Osaka Polytechnic College (1778, Inaba-cho, Kishiwada-shi, Osaka 596-01)

**東京理科大学 理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎2641)
Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Sci. (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

Fig. 1 Amount of co-deposited TiO_2 with electrodeposition time.
Current density : $40\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
Electrolyte temperature : 45°C

2. 4 粒子の表面電位の測定

粉体や繊維の表面電位の測定に利用されている流動電位法により、 TiO_2 粒子の表面電位の測定を行った。流動電位は、流動電位測定装置 ZP-10B (株式会社津製作所製) により測定し、(1) 式からゼータ (ζ) 電位を求めた。

$$\zeta = (4 \pi \eta / \epsilon) \times (\lambda E / P) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 E は流動電位、 P は液体を流すために加えた圧力、 η は液体の粘性係数、 λ は液体の導電率、 ϵ は液体の誘電率である。

3. 実験結果および考察

3. 1 電解時間および Ni 析出量と粒子の共析量

電解時間と TiO_2 粒子の共析量の関係を図 1 に示す。20 分以後の共析量は、電解時間にほぼ比例して直線的に増加する。

一方、図 2 から粒子の共析量は、Ni 析出量の増加にともなって増加していることがわかる。このことから、粒子の共析は、Ni の析出時に取り込まれる機構で、共

Fig. 2 Relation between an amount of deposited Ni and a co-deposited TiO_2 particle.

析することが考えられる。すなわち、陰極付近の粒子が、析出過電圧により引き込まれ、あるいはクーロン力で陰極に吸着され^{(1), (5)} その粒子の周りに Ni の析出が進むことにより、 TiO_2 粒子が埋め込まれるかたちで共析するものと考えられる。

3. 2 電流密度および電解時間と共析量

TiO_2 粒子分散濃度 10g/L 、通電量 1440 クーロン一定とし、電流密度を変動させて、粒子の共析量 (図 1 とは、条件が同一でないで比較できない) をみると、図 3 に示すように、電流密度が増加するにともなって、粒子の共析量は減少傾向を示し (図 3 a)、電解時間の増加にともなって、粒子の共析量は増加傾向を示している (図 3 b)。なお、電流密度による共析量の減少は、前報のフッ化グラファイト共析の場合と同様、過電圧の変化で説明づけられよう。

3. 3 TiO_2 粒子の表面電位

親水性の TiO_2 粒子は、純水中で $+4.95\text{mV}$ (pH 5.60)

Fig. 3 Amount of co-deposited TiO_2 with current density and electrodeposition time.
Electricity : 1440 coulomb

Fig. 4 Relation between amount of adsorbed cationic surfactant on TiO₂ and ζ potential.

の正の表面電位を示す。この系に、カチオン界面活性剤を添加すると、活性剤分子は親水基を粒子側に、疎水基を外側に向けて吸着するため、粒子の表面電位は減少し(図4)、粒子は撥水性を帯びるようになる。さらに、界面活性剤を添加していくと、正の電荷をもつ活性剤の親水基を外側に向けての吸着が生じるため粒子の表面電位は+13.43mV(pH 5.67)(図4)にまで高まる。しかし、この+13.43mVの表面電位をもつ粒子も硫酸ニッケル溶液(NiSO₄ · 6H₂O 240g/L)の添加量の増加にともない、対イオンを吸着するため電気二重層の拡散層が圧縮され、表面電位は減少する(図5)。この傾向は、粒子の表面電位に関係なく同様であるが、正の表面電位の大きいほうが顕著に現れている。

3. 4 TiO₂ 粒子の表面電位と共析量

TiO₂ 粒子分散濃度10g/L、電解時間60分の電解条件で、カチオン界面活性剤吸着 TiO₂ 粒子と吸着させていない TiO₂ 粒子の粒子共析量を比較した(図6)。どの電流密度においても、カチオン界面活性剤吸着 TiO₂ 粒子の共析量が多く、その差は、電流密度の大きいほど顕著であった。これは前報の電流密度の増加からくる析出過電圧の増加、および粒子の正の表面電位の大きさによるものと考えられる。

以上のことから、陰極近傍の TiO₂ 粒子は、Ni²⁺ イオンの還元反応により取り込まれるかたちで共析するものと考えられ、その粒子の共析量は、陰極近傍の粒子濃度に影響されることが分かった。

4. 結 言

Ni-TiO₂ 複合めっき膜中の TiO₂ 粒子の共析量から TiO₂ 粒子の共析機構の検討を行い、以下のことが明らかになった。

Fig. 5 Relation between concentration of NiSO₄ and ζ potential of TiO₂.

Fig. 6 Change of co-deposited TiO₂ amount with the current density.

Electrolyte: Watt's type Nickel bath added
10g · L⁻¹

TiO₂ particle with (○) or without (△) cationic surfactant

- (1) 粒子の共析量は陰極近傍の粒子濃度に比例することが分かる。
- (2) Ni の析出過電圧は、陰極近傍の粒子濃度に関係し、粒子の共析量に關与している。
- (3) TiO₂ 粒子は、カチオン界面活性剤を吸着することにより正電位を有することができ、析出過電圧の影響とあいまって陰極近傍の粒子濃度に大きく影響している。

(Received October 13, 1995; Accepted November 22, 1995)

文 献

- 1) N. Guglielmi; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972)
- 2) 林 秀考; 表面物性研究会テキスト(表面技術協会関西支部), 5月, 15-24 (1992)
- 3) 山口文雄, 小浦延幸; 表面技術, **47**, 448 (1996)
- 4) F. K. Sauter; *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 557 (1963)
- 5) F. K. Sauter; *Metal*, **18**, 596 (1964)