

フラーレンを用いた複合めっき

山田直輝

1 目的

複合めっきは、セラミックスなどの不溶な微粒子をめっき皮膜中に共析させることで、単一金属では発現しない様々な機能性を付与できる成膜技術である。最近ではカーボンナノチューブをはじめとしたナノカーボンを用いた複合めっきの研究が盛んであるが、フラーレン(以下、 C_{60})を用いた研究例は少ない。 C_{60} はダイヤモンドよりも理論体積弾性率が高く、皮膜の硬さ向上やベアリング効果などが期待できる。しかし、未処理の C_{60} は水溶液に対して疎水性を示すため、めっき液へ直接添加しても均一に分散しない。本研究では、親水基を付与した二種類の水酸化 C_{60} を複合材料としてめっき液に添加して得られた皮膜の機能性について調べた。

2 実験方法

複合材料の水酸化 C_{60} として、 C_{60} (SIGMA-ALDRICH製, 98%)を発煙硫酸と反応させて得られた不溶性 $C_{60}(\text{OH})_{12}$ もしくは市販薬の水溶性ポリヒドロキシル化フラーレン(SIGMA-ALDRICH製, $C_{60}(\text{OH})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, ($n \geq 40$, $m \geq 8$))を用いた。めっき液には、副反応の可能性の観点から添加物にホウ酸のみを含む硫酸ニッケル(Ni)と塩化ニッケルからなるワット浴を作製し、炭酸ニッケルによりpH 4に調整した。この濾過液に水酸化フラーレンを添加したものをめっき液として使用した。カソードに銅板、アノードにNi板を用い、電流密度 $500\text{A}/\text{m}^2$ 、浴温 55°C で電析を行った。得られた膜の表面及び断面観察を光学顕微鏡(OM)、走査電子顕微鏡(SEM)及び走査イオン顕微鏡(SIM)、膜の構造解析を高速X線回折(XRD)により実施した。皮膜の硬さ評価にはマイクロビッカース硬さ試験(荷重 25g)及び耐食性評価に $0.5\text{M-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中での分極曲線を測定した。

3 結果と考察

図1に得られためっき膜のOM像及びSEM像を示す。 C_{60} 無添加のワット浴から得られたNi膜は表面に数マイクロの凹凸があり非光沢であった。 $C_{60}(\text{OH})_{12}$ -Ni膜は凹凸が顕著にみられる皮膜であり、皮膜の凹凸性の均一性が小さく、茶褐色の粒子が観察された。この粒子は元素分析から炭素であった。 $C_{60}(\text{OH})_n$ -Ni膜はNi膜よりも凹凸が小さく平坦化しており、 $C_{60}(\text{OH})_{12}$ -Ni膜に見られた炭素粒子は観察されなかった。これらの膜の断面粗さを測定すると、 $C_{60}(\text{OH})_{12}$ -Ni膜及び $C_{60}(\text{OH})_n$ -Ni膜の粗さはそれぞれNi膜のおよそ3倍、1/3倍であった。水溶性の $C_{60}(\text{OH})_n$ をめっき液に添加することで得られる膜は平滑化することがわかった。図2に得られためっき膜のビッカース硬さの結果を示す。 $C_{60}(\text{OH})_{12}$ -Ni膜はNi膜と同等の値であり、ワット浴から得られるNi膜の標準的な値と一致した。一方、 $C_{60}(\text{OH})_n$ -Ni膜の皮膜硬さはNi膜の1.4倍となった。

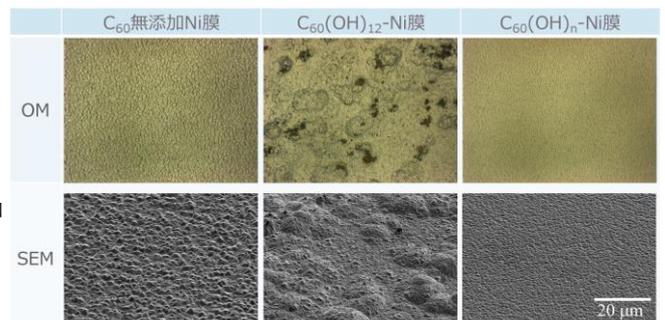


図1 得られためっき膜のOM像及びSEM像

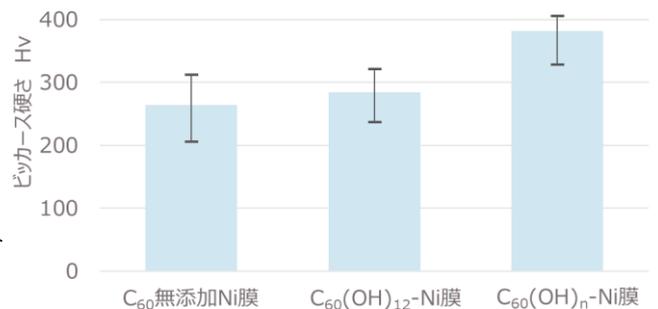


図2 ビッカース硬さ試験結果

これは一般的な光沢 Ni めっき膜と同等の値であった。以上のことから、 $C_{60}(OH)_n$ はめっきにおいて膜を平滑化させる光沢剤の役割を果たすと考えられる。

図 3 に得られた膜の X 線回折パターンを示す。いずれの膜も Ni で同定でき、Ni 膜及び $C_{60}(OH)_{12}$ -Ni 膜は無配向の多結晶膜であったのに対して、 $C_{60}(OH)_n$ -Ni 膜は Ni (311) への配向が示唆される結果となった。表面 SIM 像から、Ni 膜及び $C_{60}(OH)_{12}$ -Ni 膜表面からは多結晶であることを示す様々なコントラストの結晶が観察されたのに対して、 $C_{60}(OH)_n$ -Ni 膜表面からは面間隔が広いことを示す暗いコントラストの結晶が多く観察された (図 4)。これは X 線回折の結果と一致しており、 $C_{60}(OH)_n$ -Ni 膜は Ni(311) へ優先配向した膜であることがわかった。また、断面 SIM 像から基板垂直方向への結晶成長が顕著であった。皮膜硬さの向上については、 $C_{60}(OH)_n$ が光沢剤として働くことで結晶粒が微細化したこと並びに膜の配向したことに起因するものと考えられる。

表 1 に 0.5M- H_2SO_4 水溶液中での各 Ni 膜に対する分極測定の結果から得られた腐食に関連するパラメータを示す。Ni 膜及び $C_{60}(OH)_{12}$ -Ni 膜において腐食電位は大きな差はみられなかったが、 $C_{60}(OH)_n$ -Ni 膜では約 40mV vs. Ag/AgCl 貴な方向にシフトし、腐食電流もおよそ 1/2 となった。分極抵抗は、Ni 膜、Ni- $C_{60}(OH)_{12}$ 膜、Ni- $C_{60}(OH)_n$ 膜の順に大きくなった。以上のことから、 $C_{60}(OH)_n$ を含むことで耐食性が向上することがわかった。

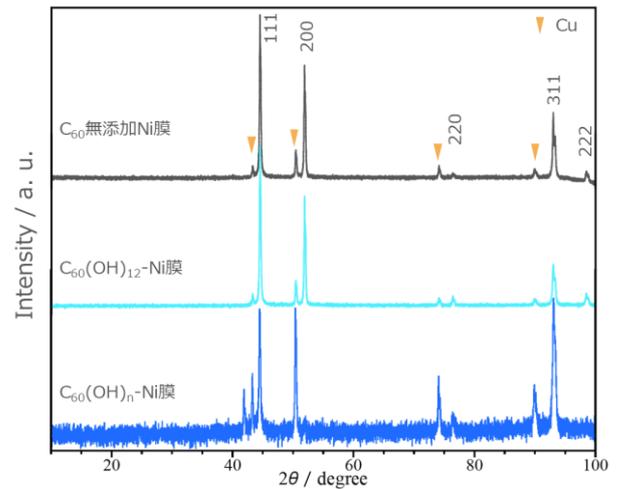


図 3 XRD パターン

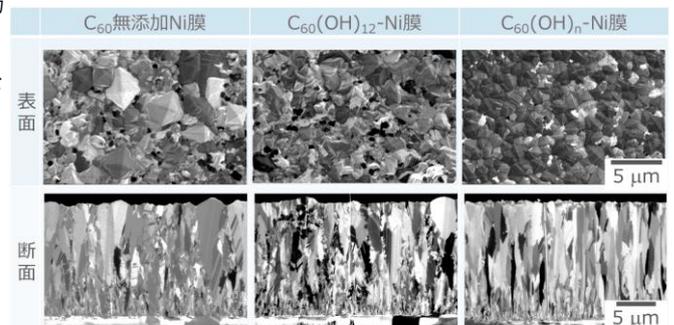


図 4 得られた膜の表面及び断面 SIM 像

表 1 分極曲線から算出した腐食パラメータ

	腐食電位 V vs. Ag/AgCl	腐食電流 mA/cm ²	分極抵抗 Ω · cm ²
Ni 膜	-0.247	6.28	19.7
$C_{60}(OH)_{12}$ -Ni 膜	-0.255	5.70	31.3
Ni- $C_{60}(OH)_n$ 膜	-0.215	2.75	40.0

結論

本研究では二種類の水酸化 C_{60} を複合材料として添加しためっき液から得られるめっき膜について検討を行った。不溶性な $C_{60}(OH)_{12}$ を添加した液から得られためっき皮膜は、無添加のめっき皮膜と同様の機能性を有した。一方で水溶性の $C_{60}(OH)_n$ を添加した液から得られためっき皮膜は表面が平滑化し半光沢の膜であり、その皮膜硬さも向上した。 $C_{60}(OH)_n$ がめっき膜中に取り込まれたことで、結晶粒が小さくなり硬さが向上したと考えられる。また、耐食性評価より腐食電位は貴な電位にシフトし、腐食電流も低下したことから $C_{60}(OH)_n$ を含有した膜は耐食性の向上の期待もできる。

(問合せ先 山田直輝)