

## 研究ノート

Ni-TiO<sub>2</sub> 複合めっきの TiO<sub>2</sub> 共析量に及ぼす  
過電圧と XPS 分析による共析機構の検討

大阪総合高等職業訓練校 山口文雄

TiO<sub>2</sub> Deposition Behavior to Overvoltage of Composite  
Deposition Ni-TiO<sub>2</sub> and XPS Analysis

Fumio Yamaguchi

**要約** 複合めっきによる機能表面の作製(表面改質)についていろいろ検討を行っている。この表面機能は粒子の共析量に大きく影響されるので、共析機構の解明が必要である。

今までの研究で、粒子の懸濁濃度、攪拌速度、粒子の電荷と共析量の関係について検討を行ってきた。

そこで、本報では、過電圧と共析量の関係および共析粒子の XPS 分析により共析機構の検討を行った。

その結果、次のことがわかった。Ni と TiO<sub>2</sub> 粒子の共析は試料表面に吸着したカチオン性界面活性剤を介して起こり、初期段階では Ni<sup>2+</sup> イオンの還元が優先的に起こり、拡散速度の遅い TiO<sub>2</sub> 粒子はその濃度が濃くなった状態で析出が始まると考えられる。さらに、このカチオン性界面活性剤の吸着が過電圧を増加し、TiO<sub>2</sub> の共析量にも影響を与えているものと考えられる。なお、共析 TiO<sub>2</sub> 粒子は外殻から中央に向かって層状に還元された状態で共析している。

## I 緒言

近年、新素材に代表されるように材料への関心が高まってきている。

各々のニーズにあった機能を有する材料が要求されている。その機能が材料の中身全体におよぶ場合と表面近くだけに必要な場合がある。

表面近くだけに必要な機能には、耐食性、耐摩耗性、断熱性、電導性などがある。

そのような表面改質技術には、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの乾式法と、電気めっき、化学めっきなどの湿式法がある。

以前から、著者は難溶性または不溶性の微粒子を懸濁しためっき液中で電析を行い、微粒子を包含する複合めっき皮膜による表面改質の検討を行っている。(1,2,3,4,5,6)

その皮膜の機能特性は、金属相に包含された微粒子の含有量や共析状態などによって決まる。

以前の著者の研究からカチオン性、アニオン性、ノニオン性界面活性剤吸着粒子の間で共析量に差が認められ<sup>(2)</sup>粒子の電荷が何らかの影響を与えていると考えら

れる結果を得た。

そこで、本報では二酸化チタン粒子(以下 TiO<sub>2</sub> と記す)についてめっき液の過電圧と析出量の関係およびその粒子の XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA: Electron spectroscopy for Chemical Analysis) 分析による析出状態から共析機構の検討を試みた。

## II 実験方法

## 1 陰極分極曲線の測定

北斗電工(株)製 HA-310 ポテンショスタットを用い硫酸銅めっき液(CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O:200g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:50g/l, PH:0.48) ニッケルワット液(NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O:240g/l, NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O:45g/l, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:30g/l, PH:3.23) にフッ系アニオン性界面活性剤<sup>(7)</sup>を添加した液、ニッケルワット浴、ニッケルワット浴にフッ系カチオン界面活性剤<sup>(8)</sup>を添加した液(PH:4.11)、スルファミン酸ニッケル浴(Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O:450g/l, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:30g/l, PH:3.69) について液温25℃、陰極:白金、陽極:白金、比較電極:銀/塩化銀、走査速度:60mv/min で測定した。

## 2 試料の作製

共析 TiO<sub>2</sub> 量測定用試料および XPS 分析用試料は各々のめっき液中にカチオン性またはアニオン性界面活性剤を吸着した 325 mesh pass アナターゼタイプ TiO<sub>2</sub> を 10g/l および 30g/l 懸濁して回転子によるスターラー攪拌をしながらアルミニウム線またはステンレス板上に電解電流密度 20mA/cm<sup>2</sup>、50mA/cm<sup>2</sup>、100mA/cm<sup>2</sup> 液温 45℃ で電析を行った。TiO<sub>2</sub> の共析量は既報<sup>(1)</sup> 同様複合めっき皮膜を 1 : 1 の硝酸に溶解し、孔径 0.2 μm メンブランフィルター濾過後、残渣をよく乾燥して秤量を行い、Vol.% で示した。

また、XPS 分析用試料についてはカチオン性界面活性剤を吸着した TiO<sub>2</sub> 粒子について複合めっきを行いステンレス板より剥離して分析に供した。

## 3 XPS 分析

ステンレス板上より剥離した Ni-TiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の内表面 (ステンレス板とめっき皮膜が接していた面) と外表面を ESCA 750 (島津製作所製) を使い、X 線源 : Mgk α<sub>1,2</sub> (1.253keV)、真空度 : 3.0 × 10<sup>-6</sup> Pa 以下の条件下で Ti<sub>2p</sub>, F<sub>1s</sub> スペクルの分析を行った。また、イオンエッチングは真空度 5.0 × 10<sup>-4</sup> Pa エミッション電流 22~24mA、ビーム電圧 2 KV の Ar<sup>+</sup> イオンビームで行った。エッチング深さは毎分約 10 Å である。

## III 実験結果および考察

### 1 陰極分極曲線

硫酸銅めっき液、ニッケルワット液、ニッケルワット浴にカチオン性界面活性剤を添加した液、ニッケルワット浴にアニオン性界面活性剤を添加した液、とスルファミンニッケル浴についての電流電位曲線を図 1 に示す。

析出電位は、硫酸銅めっき液が最も貴な電位を示し、アニオン性界面活性剤添加液、ニッケルワット浴、カチオン性界面活性剤添加液、スルファミンニッケル酸浴と卑な電位に移行している。

### 2 過電圧と析出量

図 1 より各種の液についての過電圧 (=各電流密度での電位 - その液の析出電位) を求め、その過電圧での各種の複合めっき皮膜中の TiO<sub>2</sub> の析出量についてプロットすると図 2 のように電流密度が同じ場合、過電圧が大きいほうが共析量も大きくなる結果が得られた。

このことは、既報<sup>(2)</sup> の粒子の電荷と同様、共析には電気的な力が大きく関与していると考えられる。

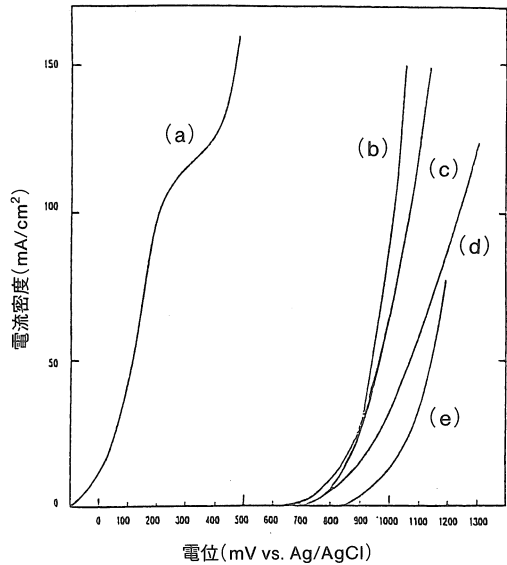


図 1 陰極分極曲線

- (a) 硫酸銅浴
- (b) ニッケルワット浴+アニオン性界面活性剤
- (c) ニッケルワット浴
- (d) ニッケルワット浴+カチオン性界面活性剤
- (e) スルファミンニッケル浴

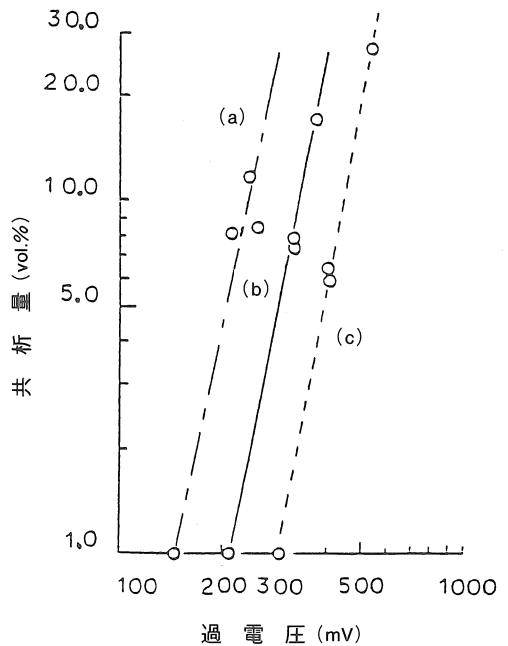


図 2 過電圧と共析量

- (a) 20mA/cm<sup>2</sup> (b) 50mA/cm<sup>2</sup> (c) 100mA/cm<sup>2</sup>
- TiO<sub>2</sub> 粒子懸濁濃度 : 10g/l

### 3 Ni-TiO<sub>2</sub> 複合皮膜の XPS スペクトル

図 3 に Ni-TiO<sub>2</sub> 粒子、Ni-TiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の外表面、内表面の XPS ワイドスキャンスペクトル、図 4 (a) (b) に内表面、外表面の Ti<sub>2p</sub> スペクトルの結果を示す。Ti<sub>2p</sub> スペクトルはエッチング後の外表面には存在するが、1200秒エッチングまでの内表面からは検出されない。

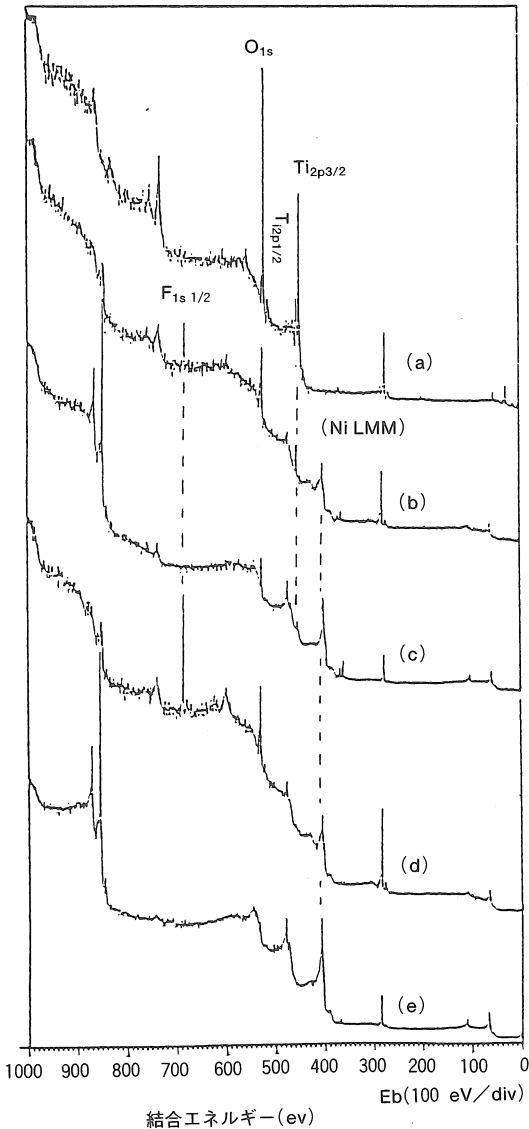


図 3 TiO<sub>2</sub>, Ni-TiO<sub>2</sub> の光電子スペクトル  
(a) TiO<sub>2</sub> 粒子 (1 分間アルゴンイオンエッチング)  
(b) Ni-TiO<sub>2</sub> 外表面、(c) Ni-TiO<sub>2</sub> 外表面 (1 分間アルゴンイオンエッチング)、(d) Ni-TiO<sub>2</sub> 内表面  
(e) Ni-TiO<sub>2</sub> 内表面 (1 分間アルゴンイオンエッチング)

これは、懸濁めっき液中の Ni<sup>2+</sup> イオンと TiO<sub>2</sub> 粒子の析出を考えた場合、初期段階では Ni<sup>2+</sup> が優先的に還元析出するが、電析の進行に伴いカチオン性界面活性剤などの吸着膜で拡散速度の遅い TiO<sub>2</sub> 粒子が濃縮された段階で TiO<sub>2</sub> 粒子が析出し始めるものと考えられる。

図 4 (b) に Ni-TiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜中の TiO<sub>2</sub> 粒子を深さ方向について分析結果を示す。

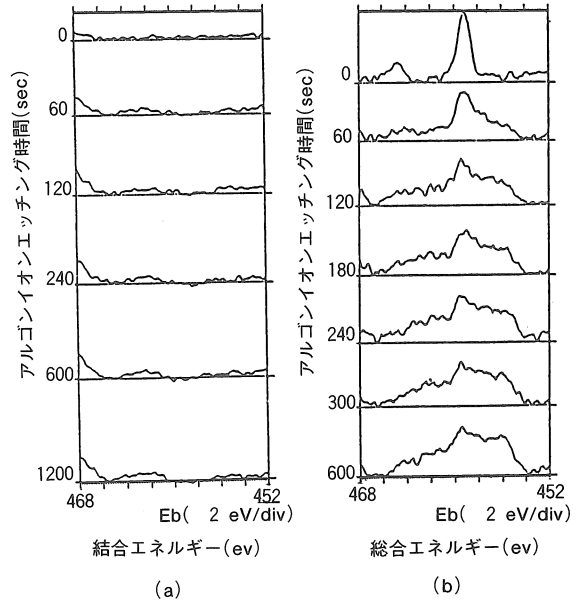


図 4 Ni-TiO<sub>2</sub> の Ti<sub>2p</sub> 光電子スペクトル  
(a) 内表面、(b) 外表面

単体 (Ti) の Ti<sub>2p3/2</sub> スペクトルは 454 eV、Ti<sub>2p1/2</sub> スペクトルは 460 eV に存在して、その強度比はほぼ 1/2 である。懸濁 TiO<sub>2</sub> 粒子は図 5 に示すように Ti<sub>2p3/2</sub>、Ti<sub>2p1/2</sub> のピークが 459 eV と 465 eV にあり、約 5 eV のシフトが見られる。

図 4 (b) では、Ni-TiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜中の TiO<sub>2</sub> 粒子は 459 から 454 eV へと連続的なスペクトルが認められる。つまり、外殻は Ti 単体まで還元され、その内部は還元されずに TiO<sub>2</sub> の状態で存在し、外殻から中央に向かって価数の異なる TiO<sub>2</sub> が層状に分布しているものと推察される。この還元は電析後の反応によるものか、電析時の発生期の水素によるものかわからない。

### 4 界面活性剤の共析

複合めっき液中に添加されたカチオン性界面活性剤は懸濁粒子に吸着して正電荷を付与し共析量に影響を与え、また、めっき膜中には検出されず内表面から検出された F<sub>1s</sub> より、粒子の共析は電析初期に吸着した界面活性剤

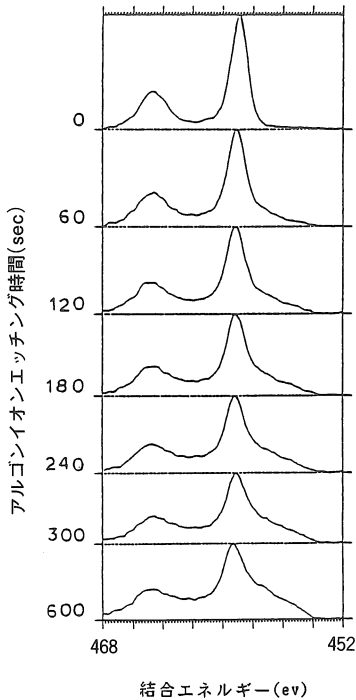


図5 TiO<sub>2</sub> の Ti<sub>2p</sub> 光電子スペクトル

を介して進んでいるものと考えられる。なおこの吸着膜が過電圧を増加し、共析粒子の共析量の増加に影響しているものと考えられる。

#### IV 結言

Ni と TiO<sub>2</sub> の共析は試料表面に吸着したカチオン性界面活性剤を介して起こり、初期段階では Ni<sup>2+</sup> イオンの還元が優先的に起こり、拡散速度の遅い TiO<sub>2</sub> 粒子はその濃度が濃くなった状態で析出が始まると考えられる。

さらに、このカチオン性界面活性剤のめっき面への吸着が過電圧を増加し、TiO<sub>2</sub> の共析量にも影響を与えているものと考えられる。

また、共析粒子の TiO<sub>2</sub> は外殻から中央に向かって層状に還元された状態で共析している。この還元は電析後の反応によるものか、電析時の発生期の水素によるものか今後の課題である。

しかし、懸濁 TiO<sub>2</sub> 粒子が還元された Ti 状態で析出することは Ni-Ti 皮膜作製の一方法として可能性がある。

謝辞 XPS の分析にあたって機器の使用ならびに御助言を頂いた大阪市立大学工学部矢野元威先生、また測定に協力いただいた大阪総合高等職業訓練校大井浩氏に感謝いたします。

(注)

- (1) 山口文雄、黒崎重彦、渡辺信淳：ニッケルとフッ化黒鉛の共析について、電気化学、1975年1月 P57-59
- (2) 山口文雄、岡本陽一郎、黒崎重彦、渡辺信淳：フッ化黒鉛と銅の共析、電気化学、1975年2月 P106-107
- (3) 黒崎重彦、岡本陽一郎、山口文雄：固体潤滑剤包含複合めっき、潤滑、1974年10月 P752-753
- (4) 山口文雄：フッ化黒鉛の分散と複合化、技能と技術、1987年No 1 (1月) P44-47
- (5) 山口文雄：分散粒子の析出、技能と技術、1987年 No 6 (11月) P44-47
- (6) 山口文雄：(CF)<sub>n</sub>-Cu 複合めっき膜の潤滑性、技能と技術、1988年No 1 (1月) P47-49
- (7) [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] K<sup>+</sup>
- (8) [C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>R]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>