

めっき技術を利用した多孔質材料の開発

中 村 知 彦^{*1}

松 田 実^{*2}

[要 旨]

ポリマー微粒子を分散剤とした複合めっき法により皮膜を電析させ、粒子の分解脱離により多孔質皮膜の作製を試みた。その結果、膜の加熱処理により多孔質皮膜作製が可能であることが確認された。また開孔密度は浴中のポリマー微粒子の添加濃度に伴い増加した。

1 緒 言

複合めっきは種々の機能性粒子をめっき膜中に共析させることにより耐磨耗性や潤滑性の向上などめっき膜の機能性を付与する技術であり、我々もこれまで複合めっきにより芳香性や色調を付与させるなど、感性の側面からめっきの高機能化を検討してきた¹⁾²⁾。一方多孔質材料は次世代型二次電池のひとつであるニッケル水素電池の正極材料等に用いられているが、多孔度の増大による高エネルギー密度化に加え、より低コストな電極基板の開発や微細形状化の検討も進められようとしている³⁾。

本研究では低コストで高开孔率を得る多孔質材料作製技術として複合めっきの適用を試みた。ここでは共析粒子をめっき膜内部の空隙生成物質としてとらえ、共析膜中から粒子を分解除去することにより多孔質化をねらい、この場合の浴中の分散剤添加量や分解除去方法の検討を行った結果について報告する。

2 実験方法

予備実験の結果、スルファミン酸浴では界面活性剤の添加なしには複合材が共析せず、添加すると皮膜の不均一析出が発生することが判明したため、複合めっきのマトリックスとしてはWatt浴によるニッケルめっきとし、浴中に高架橋タイプのアクリルポリマー粒子（積水化学工業株製：一次粒径80～300nm）を分散材として加えた。ポリマー微粒子の浴とのぬれを確保するために、めっきは全て浴調整後1昼夜以上攪拌後に行った。基材は20mm×50mmの片面被覆軟鉄板上を用い、前処理としてアルカリ脱脂を行った。めっき浴組成およびめっき条件を表1に示す。また共析後のめっき膜開孔処理として500℃1時間の大気中での熱処理とトルエン中での12時間浸漬の2種類の方法を検討した。めっき膜の表面および断面をSEM観察することにより開孔状態を評価した。

表1 めっき浴組成およびめっき条件

硫酸ニッケル	240 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
光沢剤等	適量
浴温度	50
pH	4.0
電流密度	3 A/dm ²
通電電荷量	600 coulomb

*1 研究開発課 主査

*2 研究開発課 主任研究員

（現在 企画総務課 企画調査係長）

3 結果および考察

浴中へのアクリルポリマー微粒子の添加量は、膜中粒子共析量を変え、開孔状態に変化をもたらすことが予想される。そこで添加量を300mLの浴に対し10g～40gと変化させてめっきを行った。開孔処理として熱処理を行っためっき膜について300mLの浴中へのポリマー添加量とめっき表面での1 cm²当たりの開孔数（開孔密度）の関係を図1に、表面観察SEM像を図2に示す。開孔密度はポリマー添加量が30gまで添加量に伴い増大しており、特に20gから30gに変化させた場合にその変化が大きかった。また添加量30gで開孔密度が最大となり993 × 10⁵ cm²の皮膜が得られた。表面SEM像から添加量が10、20gでは生成した孔

の径が6～15 μmと比較的大であったが添加量が30g、40gの場合、開孔径は最大でも6 μm程度と減少する傾向を示した。この要因としてめっき浴中でμmサイズに凝集していると考えられる浴中のポリマー粒子の濃度が高い場合、大粒径の粒子は小粒径の粒子衝突により電着面への吸着が起こりにくく、共析される粒子の径が減少するものと推定される。

図3に熱処理後の膜の断面形状を示す。表面観察の結果と対応して添加量に従い開孔数の増加が認められた。さらに生成した孔は深さ方向でほぼ均一に分散していた。また添加量10g、20gでは脱離粒子によると推定される球形の孔以外に底面から柱状の孔が多数形成されており、特に添加量

10gの場合その密度が大であった。また熱処理膜のX線回折を行った結果、金属ニッケルの明瞭な回折線の他に微小な酸化ニッケル(NiO)の回折線が認められた。従って熱処理により多孔質マトリックスであるめっき層は開孔による空気接触により酸化が進むが、今回の熱処理条件では

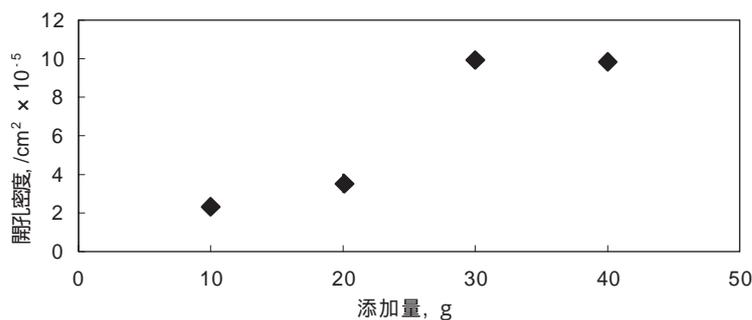


図1 加熱処理膜の表面開孔密度

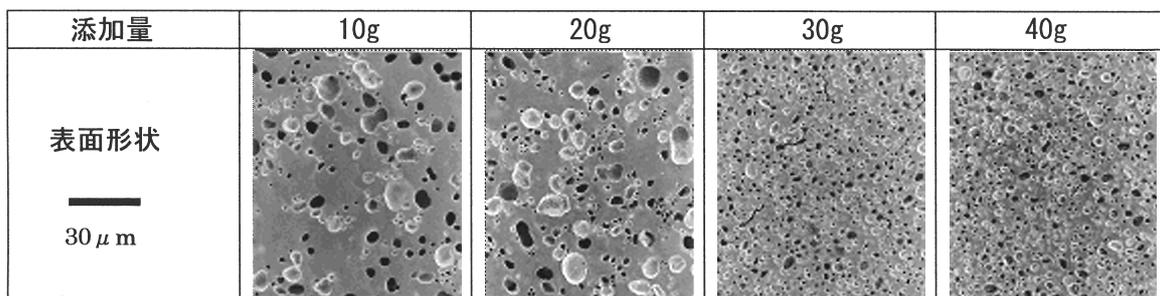


図2 加熱処理後の膜表面形状

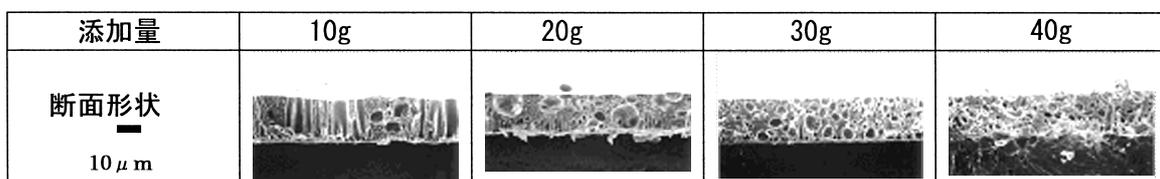


図3 加熱処理後の膜断面形状

添加量	10g	20g	30g	40g
(a)加熱処理 — 10 μm				
(b)トルエン浸漬処理 — 10 μm				

図4 膜断面の炭素面分布

大部分が金属ニッケルにより構成されており、導電性が要求される場合、容易に酸化層が除去可能であると考えられる。

今回形成しためっき膜厚は約25 μmであり、内部に共析されたポリマー粒子は残存している可能性もある。そこでポリマー粒子の主成分である炭素についての断面の面分析をEPMAにより行った。図4(a)に500 1時間熱処理しためっき膜断面のCK線の面分析結果を示す。その結果浴中へのポリマー添加量によらず、断面の孔等に炭素は偏析しておらず、共析された粒子は完全に分解脱離しているものと考えられた。従って深部に共析した粒子の分解成分が表面まで通過していることから膜中に形成された孔は独立した空間ではないことが推定される。

一方トルエン中に浸漬処理を行なった場合、ポリマー粒子の溶解除去効果が期待される。表面形状観察の結果、表面状態は加熱処理の場合と差異は少なく表面上の共析粒子はほぼ除去されていることがわかった。次にトルエン浸漬処理めっき膜の断面での炭素面分析結果を図3(b)に示す。この場合、添加量によらず形成された孔付近に炭素の偏析が認められ、共析されたポリマー粒子が膜内部からは完全には溶解除去されていないことが明らかとなった。

4 結言

ポリマー微粒子を分散剤とした複合めっき法により電析した膜を加熱することにより多孔質皮膜の作成を試みたところ以下の結果が得られた。

- 1) ポリマー微粒子複合めっき皮膜の加熱処理により多孔質皮膜作製が可能であることが確認された。また開孔数は浴中ポリマー微粒子の添加量の増加に伴い増大し、表面開孔密度で最大 $993 \times 10^5 \text{ cm}^2$ となった。
- 2) ポリマー微粒子複合めっき皮膜の加熱処理により生成した孔は深さ方向で均一に分散し、ポリマーの残存は認められなかった。
- 3) トルエンによる膜の浸漬処理では皮膜内部に共析したポリマー粒子の溶解除去が行えなかった。

参考文献

- 1) 松田 実、関 浩子、中村知彦、北垣 寛；
京都府中小企業総合センター技報、26、65
(1998)
- 2) 関 浩子、中村知彦、北垣 寛、松田 実；
京都府中小企業総合センター技報、27、79
(1999)
- 3) 池田宏之助、岩倉千秋、松田好晴編著；いま
注目されるニッケル・水素二次電池のすべて
(株)エヌ・ティー・エス(2001)