

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560715

研究課題名（和文） カーボンナノチューブ複合めっきの共析メカニズムの解明

研究課題名（英文） Investigation into the codeposition mechanism of carbon nanotube composite plating

研究代表者

新井 進（ARAI SUSUMU）

信州大学・工学部・教授

研究者番号：20313835

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ（CNT）複合めっきメカニズムの解明を目的として、その共析挙動について検討した。CNT が均一に分布しためっき膜を形成するためには、めっき浴中の CNT の均一分散が重要であった。Guglielmi の二段階吸着理論により CNT 複合めっきメカニズムを考察した。CNT の持つ繊維状形状が、めっき膜中の CNT 含有量に影響することが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Codeposition behaviors of carbon nanotubes (CNTs) with metals from plating baths have been investigated to elucidate CNT composite plating mechanism. Homogeneous dispersion of CNTs in the plating baths was important to fabricate CNT composite plating films with homogeneous CNT distribution. The mechanism of the CNT composite plating was studied using Guglielmi's two-step adsorption theory. It was suggested that the fibrous shape of the CNTs might affect the CNT contents in the plating films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：電気化学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：複合めっき，カーボンナノチューブ，共析メカニズム

1. 研究開始当初の背景

CNT 複合めっき膜は低接触抵抗や低摩擦係数といった優れた諸特性を持つため、電子産業や機械産業等の産業界からその実用化が期待されていた。しかし CNT 複合めっきは新しい表面処理技術であり、その実用化を後押しするための共析機構は、ほとんど明らかになっていなかった。CNT 複合めっき膜の諸特性は CNT の共析量に大きく依存しているため、共析機構の解明は CNT 複合めっき

膜の特性を制御する意味で極めて重要である。

CNT 複合めっきの研究は、CNT 複合めっき膜の物性・特性に着眼したものが多く、その共析機構に関する報告は見当たらなかった。従来の複合めっきの共析モデルはカソード表面における粒子の吸着過程とカソードの電界による影響を考慮して構築されており、共析粒子の形状は球状を仮定していた。また、粒子はアルミナやジルコニア等の親水

性粒子であり、サイズもミクロンからサブミクロンオーダーであったため、めっき浴中に分散剤を添加しなくても粒子は完全分散していると仮定できた。

このような状況を鑑み、①ナノサイズ、②疎水性、③繊維状形状という特徴を持つCNTの複合めっき共析メカニズムの解明が望まれていた。

2. 研究の目的

(1) CNTをめっき浴に分散させるための分散剤がCNT複合めっき挙動に与える影響を明らかにする。

(2) CNTの繊維状形状が共析挙動に与える影響を明らかにする。

(3) CNT複合めっきの共析メカニズムを提案する。

3. 研究の方法

(1) 分散剤が金属の析出挙動に与える影響

CNTの分散剤の一つであるポリアクリル酸(PA)が銅の析出挙動に与える影響を評価した。銅めっき浴として硫酸浴を用いた。カソード分極曲線を測定し、ターフェルプロットにより移行係数と交換電流密度を求めた。

(2) めっき浴中におけるCNTの分散性評価

各種めっき浴中に分散剤としてPA以外にトリメチルステアリルアンモニウムクロリド(TMSAC)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を単独または併用添加して、めっき浴中のCNTの粒度分布およびゼータ電位を評価した。粒度分布はレーザー回折法と超音波減衰法、ゼータ電位は電気泳動法と振動電流法によりそれぞれ測定した。

(3) CNTの形状が共析量に与える影響

CNTの繊維状形状が共析挙動に与える影響を調べるために、CNTに結晶構造が似ており、粒子状形状を有するカーボンブラック

(CB)を用いてCNT複合めっきと同様に実験を行い、CNT複合めっきとの共析量の比較を行った。めっき金属として銅を選択し、Cu/CNT複合めっき浴およびCu/CB複合めっき浴を調製した。電流規制法により電析を行い、めっき浴中のCNTおよびCBの濃度とめっき膜中のCNTおよびCBの含有量の関係を調べた。めっき膜中のCNTおよびCBの含有量は重量法により評価した。

(4) CNT複合めっき共析メカニズムの提案

複合めっきの共析理論として広く知られているGuglielmiの二段階吸着理論を用いてCNTの繊維状形状を考慮したCNT複合めっき共析メカニズムを考察した。また、逆電流パルス電解法によるCNT複合めっきを行い、CNTの繊維状形状が共析メカニズムに与える効果の検証を行った。

4. 研究成果

(1) 分散剤が金属の析出挙動に与える影響

カソード分極曲線よりPAは銅の析出を抑制することが分かった。よってPAはCNTの分散剤として働くだけでなく、銅析出の抑制剤としても作用することが明らかとなった。PAの濃度が変化しても移行係数は0.5付近の値となりあまり変化しなかった。これはPAが銅の析出機構にはあまり影響しないためと考えられる。一方、交換電流密度はPA濃度の増大に伴い減少した。これはPAが銅めっき膜表面に吸着し、比表面積を減少させるためと考察される。

(2) めっき浴中におけるCNTの分散性

めっき浴中におけるCNTの分散性は粒度分布計により評価することができた。粒度分布はレーザー回折法により再現性良く測定可能であった。超音波減衰法ではCNTの繊維状形状のため、今回は再現性のある測定は困難であった。図1にレーザー回折法で測定した硫酸銅めっき浴中におけるCNTsの粒度分布を示す。分散剤であるPAの濃度が 2×10^{-6} Mの場合と比べると濃度 2×10^{-5} Mでは明らかにCNTの分散性が向上している。PA濃度 2×10^{-5} Mの場合、 $10^{-1} \mu\text{m}$ (100 nm)と $10^1 \mu\text{m}$ ($10 \mu\text{m}$)に二つのピークが確認できるが、これは用いたCNTの直径($100\text{-}150 \text{ nm}$)と長さ($10\text{-}15 \mu\text{m}$)とそれぞれ対応しており、めっき浴中でCNTが一次粒子まで分散していることを示唆していると考えられる。このような粒度分布計によるCNTの分散性評価結果は、複合めっき膜中のCNTの共析状態と良い相関性が認められた。めっき浴中のCNTの分散状態の評価は極めて重要であり、本知見はCNT複合めっきの制御に有効な知見であると言える。

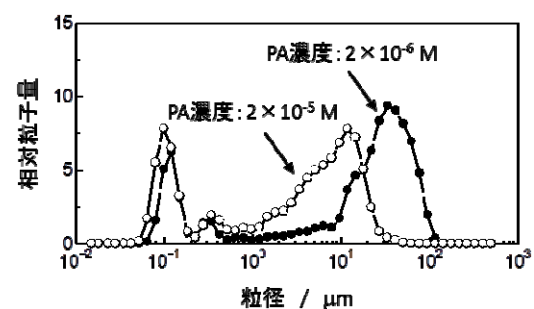


図1 粒度分布計によるCNTの分散性評価

めっき浴中におけるCNTのゼータ電位は電気泳動法により再現性良く評価できた。振動電流法ではCNTが繊維状形状のため、今回の実験では再現性の良いデータは得られなかった。CNTのゼータ電位はカチオン系の分散剤を添加しても必ずしもプラスにはな

らないことが明らかとなった。これはゼータ電位が吸着した分散剤の電荷だけでなく、電気二重層を形成するすべてのイオンに依存するためと考えられる。高分子系の分散剤を用いた場合、めっき浴中における CNT の分散性は、高分子の立体効果により主に支配されるが、ゼータ電位も CNT の分散性に影響することが確認された。

(3)めっき浴中のCNTのゼータ電位とめっき膜へのCNTの共析量

めっき浴中の CNT がプラスのゼータ電位を持つと、静電的な引力によりめっき膜中に CNT が共析し易いことが考えられる。一方、CNT は凝集し易く、分散剤を添加しないと大きな二次粒子としてめっき浴中に存在するため、めっき膜中に取込まれない。今回の実験ではゼータ電位がプラスであっても、必ずしもめっき膜への共析量は増大しなかった。これは CNT の分散性も大きくめっき膜への共析量に影響するためと考えられる。このことは CNT 複合めっきを制御する上で重要な知見である。

(4)CNTの形状が共析量に与える影響

めっき浴中の粒子 (CNT, CB) の濃度とめっき膜中の粒子 (CNT, CB) 含有量の関係を図 2 に示す。めっき浴は硫酸銅浴である。粒子濃度が低い場合 (CNT では 3 g dm^{-3} 以下, CB では 2 g dm^{-3} 以下), ラングミュアの吸着等温式を示唆する関係が得られた。このことから吸着過程が粒子の共析過程と関係していることが考えられる。CB の場合 2 g dm^{-3} 以上の濃度では、めっき膜の表面形態が大きく変化したため (析出した銅の凹凸が急激に変化したため)、相関性が得られなかった。一方、CNT の場合、 3 g dm^{-3} 以上の濃度で共析量が急激に増大した。この場合、CB の場合のような析出銅の表面凹凸の変化は確認さ

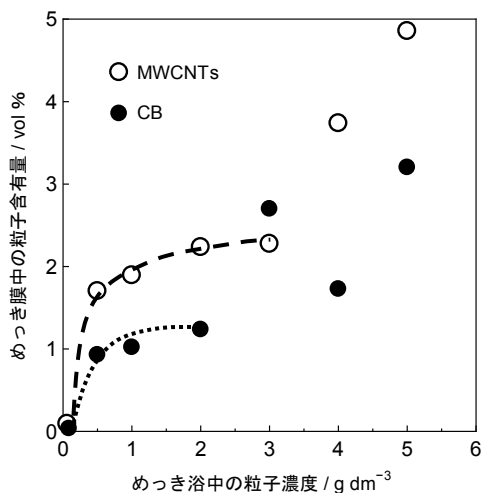


図 2 めっき浴中の粒子濃度とめっき膜中の粒子含有量の関係

れず、めっき膜表面の CNT 密度の増大が確認された。よって、CNT 複合めっきの場合、吸着以外の要因が CNT の共析過程に関与していると思われる。

Guglielmi の二段階吸着モデルを用いてめっき浴中の CNT および CB の濃度とめっき膜中の CNT および CB の含有量の関係をさらに解析した。図 3 にめっき浴中の粒子 (CNT, CB) の体積分率 C とめっき膜中の粒子 (CNT, CB) の体積分率 α の関係 (C vs. α/C) を示す。Guglielmi の理論によれば、 C vs. α/C に直線関係が得られた場合、粒子は二段階吸着過程で共析することを意味する。図 3 よりめっき浴中の粒子の体積分率が低い場合 (めっき浴中の粒子濃度が低い場合), C と α/C には直線関係が認められる。このことからめっき浴中の CNT および CB の濃度が低い場合, CNT および CB は二段階吸着理論により共析することが示唆された。一方、めっき浴中の CNT 濃度が高い場合、プロットは直線から大きくはずれた。よって二段階吸着理論とは異なる共析メカニズムが示唆された。

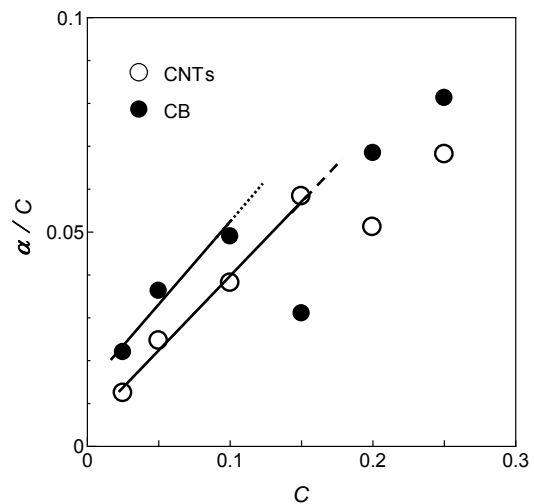


図 3 めっき浴中の粒子の体積分率 C と α/C の関係 (α はめっき膜中の粒子の体積分率)

(5)CNT 複合めっき共析メカニズムの提案

実験結果に基づき、CNT の繊維状形状を考慮した共析メカニズムを考案した。本メカニズムでは CNT 複合めっきは基本的に Guglielmi の二段階吸着理論によって進行するが、めっき膜中に CNT が多く取り込まれるとめっき表面の比表面積が増大するだけでなく、めっき膜表面の CNT にめっき浴中の CNT が物理的に絡まり、共析量がさらに増大するというものである。本メカニズムを検証するために、逆電流パルス電解による Cu/CNT 複合めっきを行った結果、直流めっ

きと比較し、多量の CNT が銅めっき膜中に取込まれることを確認した。これは CNT の絡まりの効果が影響した結果と考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) Susumu Arai, Yoriyuki Suwa, Morinobu Endo, Cu/Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films Fabricated by Pulse-Reverse Electro-deposition, Journal of The Electrochemical Society, 158, D49-D53 (2011). 査読有

〔学会発表〕(計 18 件)

(1) 藤田淳良, 新井 進, サイズの異なる CNT を用いた Ni/CNT 複合めっき膜の作製および電界放出特性, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012/11/10, 名古屋工業大学.

(2) 大崎拓真, 新井 進, 異なるサイズの CNT を含有する無電解 Ni-P 合金/CNT 複合めっき膜の作製, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012/11/10, 名古屋工業大学.

(3) Takuma Osaki, Susumu Arai, Fabrication of Electroless Cu/CNT Composite Films Containing Different Sized CNTs, PRIME 2012 (222th ECS Meeting), Abstract No.127, Oct. 8, 2012, Honolulu, Hawaii, USA.

(4) 加藤暁博, 新井 進, Cu/CNT 複合めっきの共析メカニズムの解明, 表面技術協会第 126 回講演大会, 2012/9/28, 室蘭工業大学.

(5) 福岡良介, 新井 進, ピロリン酸浴からのスズ/カーボンナノチューブ複合めっき膜の作製, 表面技術協会第 126 回講演大会, 2012/9/28, 室蘭工業大学.

(6) 新井 進, 各種複合めっき膜の作製と特性—カーボンナノチューブ複合めっきを中心に—(基調講演), 日本金属学会 2012 春季大会, 2012/3/28, 横浜国立大学常盤台キャンパス.

(7) 大崎拓真, 新井 進, 異なるサイズの CNT を含有する無電解 Cu/CNT 複合めっき膜の作製, 表面技術協会第 125 回講演大会, 2012/3/13, 東京都市大学世田谷キャンパス.

(8) 澤野佑輔, 新井 進, Ni-W 合金/CNT 複合めっき, 表面技術協会第 125 回講演大会, 2012/3/13, 東京都市大学世田谷キャンパス.

(9) 藤田淳良, 遠藤守信, 新井 進, ピロリン酸浴を用いた Ni/CNT 複合めっき膜の作製および電界放出特性, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011/11/6, 信州大学長野キャンパス.

(10) 田辺智志, 遠藤守信, 新井 進, クエン酸浴を用いた Ni/CNT 複合めっき膜の作製及

びその電界放出特性, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011/11/6, 信州大学長野キャンパス.

(11) 加藤暁博, 鈴木陽介, 遠藤守信, 新井 進, 銅および Cu/CNT 複合めっきに与えるポリアクリル酸の影響, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011/11/6, 信州大学長野キャンパス.

(12) 坂口真之, 遠藤守信, 新井 進, Fe-P 合金/MWCNT 複合めっき膜の作製と摩擦摩耗特性, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011/11/6, 信州大学長野キャンパス.

(13) 田辺智志, 遠藤守信, 新井 進, クエン酸を用いた Ni/CNT 複合めっき, 表面技術協会第 124 回講演大会, 2011/9/21, 名古屋大学東山キャンパス.

(14) 藤田淳良, 遠藤守信, 新井 進, ピロリン酸浴を用いた Ni/CNT 複合めっき, 表面技術協会第 124 回講演大会, 2011/9/21, 名古屋大学東山キャンパス.

(15) 加藤暁博, 鈴木陽介, 遠藤守信, 新井 進, Cu/CNT 複合めっきに与えるポリアクリル酸の影響, 表面技術協会第 124 回講演大会, 2011/9/21, 名古屋大学東山キャンパス.

(16) 加藤暁博, 鈴木陽介, 新井 進, 銅電析に及ぼすポリアクリル酸の作用の電気化学的解析, 2011 年電気化学会秋季大会, 2011/9/11, 朱鷺メッセ(新潟市).

(17) Taishi Kanazawa, Susumu Arai, Morinobu Endo, Cu-MWCNT composite films formed by an electroless plating technique, NME 2010, Sep. 20, 2010, Genoa, Italy.

(18) 坂口真之, 新井 進, 遠藤守信, Fe/MWCNT 複合めっきの作製と特性評価, 表面技術協会第 122 回講演大会, 2010/9/7, 東北大学川内北キャンパス.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新井 進 (ARAI SUSUMU)

信州大学・工学部・教授

研究者番号: 20313835