

分子軌道計算によるダイヤモンド/ニッケルめっき過程の研究

○伊藤耕悦、松原浩、内田 希

長岡技術科学大学（〒940-2136 新潟県長岡市上富岡町 1603-1）

【緒言】

ナノダイヤモンド粒子を共析させた無電解ニッケル複合めっき膜が開発された。その共析量は錯化剤としてクエン酸を使用した際に最も大きくなり、また、その共析確率はめっき浴中でナノダイヤモンド (ND) 粒子に吸着した Ni 錯体が多いほど高くなることが示された。1)

Ni 錯体と ND 粒子の相互作用及び ND 粒子とニッケル膜の相互作用を解析し、共析機構をすることが材料開発の自由度を上げるためにも重要である。しかし、どのようにして ND 表面に Ni 錯体が吸着し、共析するのかという具体的な共析機構や、錯化剤としてなぜクエン酸が他の有機酸と比較して優れているのかはまだ明らかになっていない。

本研究の目的は、分子軌道計算によって有機酸 Ni 錯体と ND 粒子の吸着特性及びその複合モデルと Ni 膜の相互作用を解析し、Ni と ND の共析機構を解明することである。

【方法】

まず、半経験的ハミルトニアン PM6 を用いてクエン酸等の各有機酸と Ni^{2+} との錯体生成反応のギブズエネルギー変化 ΔG を計算した。次に各有機酸 Ni 錯体の ND への吸着特性を調べるために、同様の手法を用いて各有機酸 Ni 錯体と一つの窒素原子を有する ND クラスタ $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ との相互作用のギブズエネルギー変化を計算した。

そして、ND の Ni めっき膜への吸着には、ND 表面に吸着している有機酸 Ni 錯体の有するカルボキシル基が影響しているという予測の下、Ni-P めっきクラスタ Ni_5P_2 の上に有機酸のカルボキシル基を配置させたモデルを作製し、同様の手法で相互作用エンタルピー変化 ΔH を計算した。

各モデルの計算は COSMO 法による水中条件で行った。また、各 Ni 錯体は UHF 近似に基づいて計算した。計算には SCIGRESS MO Compact Version 1.0.6

Professional (富士通) を使用した。

【結果】

図 1 に Ni^{2+} と各有機酸との錯体生成反応のギブズエネルギー変化と ND 表面への錯体の吸着量(実測値)の関係を示す。ND 表面に大量に吸着している有機酸 Ni 錯体ほど錯体の安定性は低いという結果が得られた。計算結果の詳細は口頭発表にて報告する。

【参考文献】

- 1) H. Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, Y. Inoue, *Electrochimica. Acta*, 52 (2007)

	ΔG [kJ/mol]	吸着量[個] (実測値)
グルコン酸	-35.3	214
クエン酸	-98.7	180
グリシン酸	-263	67
アラニン酸	-240	74
アスパラギン酸	-227	45
イミノ二酢酸	-247	38

図 1 Ni^{2+} と各有機酸との錯体生成反応のギブズエネルギー変化と ND 表面への錯体の吸着量(実測値)の関係