

分子軌道計算によるNiめっき膜中への ナノダイヤモンド共析機構の解明

伊藤耕悦、松原浩、○内田希

長岡技術科学大学(〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1)

緒言

高い表面潤滑性と耐久性を持つナノダイヤモンド(ND)粒子を共析させた無電解ニッケルめっき膜が開発された。この共析プロセスではNiイオンの沈殿を防ぐため錯化剤が用いられているが、その選択が共析量に大きく影響を与えることが分かっているものの、その理由は明らかではなかった。これまで我々はその共析プロセスについて、量子化学計算を用いて解析を続けてきたており今回その成果を報告する。

計算

- (1)ND表面上の有機酸Ni錯体の吸着構造及び機構、
- (2)Niめっき表面上における有機酸ニッケル錯体吸着ND粒子の吸着構造および機構、
- (3)共析における錯化剤としてのクエン酸の優位性、の順で解析を行った。

先ず半経験的ハミルトニアンUPM6を用いて安定構造や生成熱について大凡の計算を行い、その結果を基にUB3LYPによる計算を進めた。Ni錯体のスピン多重度は三重項とし、UPM6、UB3LYP計算とも水中条件を想定して、溶媒効果を導入するCOSMO法、及びPCM(Polarizable continuum model)法を使用した。

結果

ND粒子表面へのNi錯体吸着は配位子置換反応によるものであり、Ni錯体は配位結合によってND粒子表面のカルボキシル基に吸着していることがわかった。また、Ni錯体吸着NDがNiめっき表面に吸着する際には、クエン酸が吸着媒体となっており、クエン酸Ni錯体吸着NDからNiめっき表面への電荷移動相互作用によってND粒子がNiめっき表面に吸着していることが示された。錯化剤の中でグルコン酸を用いた場合、クエン酸よりも強くND表面上に吸着するものの、Niめっき表面との電荷移動相互作用が弱く、ND粒子をNiめっき表面に吸着させておけないことが明らかとなった(図1)。他の錯化剤を用いた場合でも、同じ理由でND粒子はNiめっき表面に吸着できず、これがクエン酸の優位性の根拠であると考えられる。

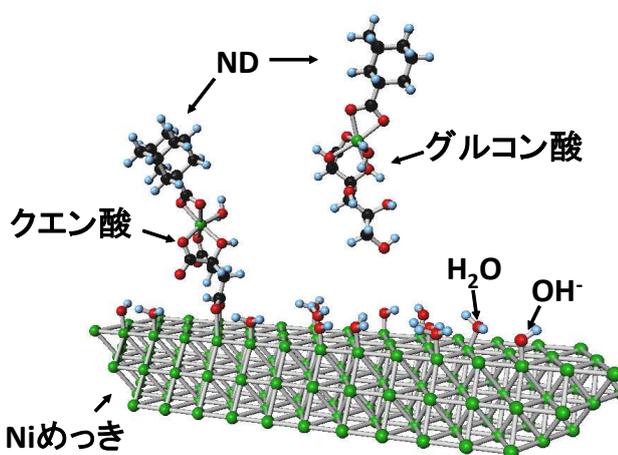


図1 Niめっき-Ni錯体吸着NDの吸着イメージ