

2P11

分子軌道法を用いたコロイドTiO₂ 粒子/Ni めっき膜中への複合化機構の研究

○島崎峻州、内田 希、堀切直樹、松原浩

長岡技術科学大学(〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

【緒言】

数あるめっき手法で無電解めっきは不導体の対象物に均一な膜を生成できる。無電解めっきNi-P系のめっき膜は高温で処理することにより硬度が上昇し耐摩耗性の向上につながると言われている。

本学の松原らは無電解めっきでナノサイズ酸化チタンとNiめっきを共析させることにより、更なる耐摩耗性などの膜性能の上昇がみられることを発見した。次の反応プロセスが考えられている。

1. 粒子のめっき表面への移動
2. 粒子のめっき表面への吸着
3. めっき成長にともなう粒子の取り込み

使用する錯化剤の種類によってTiO₂共析量は変化し錯化剤としてクエン酸を用いた場合に最も高い共析量を示した。

有機酸-Niと酸化チタンとの共析機構を解明することにより材料開発の手助けとなる。しかし、数ある有機酸の中でクエン酸がもっとも多くの共析量を示す理由は解明されていない。酸化チタンにはアナターゼ、ルチル、ブルスカイトの三つの結晶構造があり、結晶面によって反応の起こりやすさは異なる。

本研究の目的は、ニッケルと酸化チタンの共析機構を解明し、半経験的分子軌道法によって有機Ni錯体と酸化チタンの相互作用及びその複合モデルとニッケル粒子の相互作用を解析することである。

【方法】

計算の第一段階として実際に実験で使用されているアナターゼ(TiO₂)について(001),(101),(010)面を作製し、水と酸化チタンの反応面との吸着エネルギーを計算した。この際、ハミルトニアンPM7を用いた。

計算方法

$$\Delta H = H_f(\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}) - \{H_f(\text{TiO}_2) + H_f(\text{H}_2\text{O})\}$$

解析にはWimmstarを使用し、各モデルの計算はESP=78.3で行った。

【結果】

アナターゼ(001)面へ水分子が吸着したときの吸着エネルギー ΔH は-10.1 kJ/molとなった。得られた計算結果から、アナターゼ面に水分子が吸着する時、酸化チタン由来の酸素原子による立体障害が少ない位置の方が有利だとわかった。

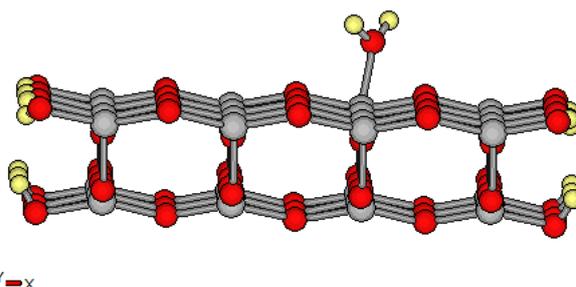


図1. アナターゼ(001)面に水分子が吸着したモデル