

分子軌道法を用いたチタニア共析めっき機構の研究

○宮井菜月、島崎峻州、内田 希

¹長岡技術科学大学 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

【緒言】

本学（長岡技術科学大学）の松原等は、無電解ニッケル皮膜中にチタニアを分散共析させた複合めっき膜を開発し、その共析機構を提案している。その機構は4つの吸着段階を経て共析が完了すると考えられているが、それら吸着状態については分子レベルでの解明には至っていない。チタニア粒子の共析メカニズムを分子レベルで解明することは、その複合めっき膜の材料開発の自由度を向上させるためのみならず、様々なナノ粒子の共析機構に有益な情報を与えるだろう。

現在提案されている機構では、チタニア粒子表面と有機酸 Ni 錯体との親和性と、チタニア粒子と有機 Ni 錯体の金属錯体と Ni めっき膜表面との親和性が重要視されている。そこで本研究ではこの二つの親和性に注目し、分子軌道法を用いてチタニア共析機構を明らかにすることを目的とした。

【方法】

チタニア粒子表面と有機酸 Ni 錯体の吸着反応と、チタニア粒子と有機 Ni 錯体の金属錯体と Ni めっき膜表面の吸着反応における吸着機構の解析を行うとともに、チタニアの表面電荷による影響についても検討を行った。また有機酸には最も優位性の高いクエン酸を用いた。

- (1) チタニア表面上のクエン酸 Ni 錯体の吸着構造及び機構
- (2) Ni めっき表面上のクエン酸 Ni 錯体吸着チタニアの吸着及び機構 (図1)
- (3) 共析に最適な酸化チタン表面

クエン酸と Ni 錯体の吸着状態を特定するために、酸性(金属表面が正に帯電)、中性、塩基性(金属表面が負に帯電)のチタニアモデルを作成し、その溶媒条件に対応するクエン酸で検討を行った。さらにクエン酸 Ni 錯体の安定性を解析した。

解析にはハミルトニアン PM7 を用いた半経験的分子軌道法を使用し、溶媒効果は COSMO 法を取り入れた。得られた計算結果について実験結果と比較検討を行った。

【結果】

チタニア表面への Ni 錯体反応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チタニア表面の酸素原子と結合していることが分かった。また、クエン酸 Ni 錯体吸着チタニアの Ni めっき表面への吸着に関しては、クエン酸由来の酸素原子がドナーとして働き、電荷移動相互作用があることが分かった。注目すべき点はチタニア表面が酸性のクエン酸 Ni 錯体は、強い吸着エネルギーを持ち、チタニア表面が中性、塩基性のクエン酸 Ni 錯体の吸着エネルギーは正の値を持つことである。これがめっき浴条件における酸性条件の優位性であり、本研究ではめっき浴を酸性条件することを推奨する。

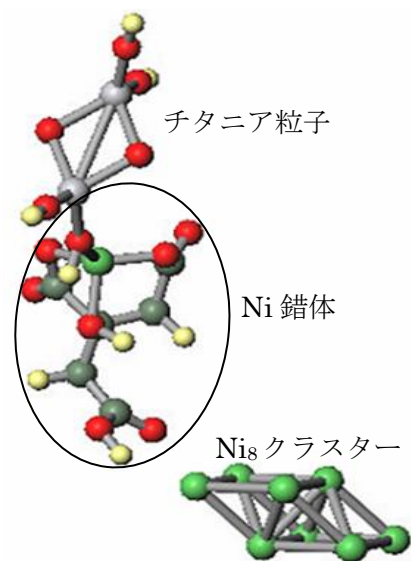


図1. クエン酸 Ni 錯体吸着チタニアを Ni₈上に配置させたモデル