

# アルミニウム上へのコバルト／モリブデンコンポジット機能めっき作製プロセス

Forming process of Mo/Co composite plating on the aluminum plate

藤野 隆由\*

Takayoshi FUJINO

## 1 緒言

アルミニウムは軽量で加工性の良い両性金属であるため表面処理を施すことによって様々な機能性<sup>1), 2)</sup>を発現させることができる。また、現在、脱硫触媒や水素添加触媒<sup>3)</sup>として常用されているが、粉体で使用されているために、分離や回収などの取り扱いが困難という課題を抱えている三酸化モリブデンを、表面処理の一つである電気めっき法<sup>4)</sup>によって金属上へ固定化することが強く要望されている。しかし、モリブデンが単一浴中から電析することは困難であるとされており、その固定化の研究が盛んに行われている<sup>5) ~7)</sup>。そこで、本研究ではニッケルやコバルトなどの金属とくえん酸塩などの錯化剤を用いて錯イオン<sup>8)</sup>を形成させ、ニッケルやコバルトの電析に伴うモリブデンの誘起電析により、アルミニウム上へのモリブデン複合めっきを作製することを目的とした。さらに、作製した複合めっきの組成や形態の解析を行い、製膜プロセスの解明についても検討した。

アルミニウム表面には不導体である自然酸化膜を1nm程度形成し、直接、電解めっきを固定化させることは困難であるため、前処理として脱脂、エッチングを行った後に、アルミニウム表面上にダブルジケート処理(亜鉛置換)を行った。次に、ニッケルイオンおよびコバルトイオンとくえん酸イオンの錯体形成比を求めるために、電気伝導度滴定を行い、その錯体形成比を求めた。それをもとに作製した無電解めっき浴にて、無電解Ni-Pめっき<sup>9)</sup>を施した後に、Co-Moの複合皮膜

を定電流電解法にて作製した。固定化した皮膜に対し、種々の分析装置により分析を行った。まず、電界放射型走査電子顕微鏡を用いて表面観察を行うことで、初期成長段階における皮膜の形状変化を追跡した。次に二次イオン質量分析装置<sup>10)</sup>を用い、質量分析および深さ方向分析を行うことによって界面から素地であるアルミニウム板にかけての三次元的なCo,Mo元素分布を測定し、めっき中のモリブデン系複合皮膜の製膜プロセスを電解条件の変化とともに追跡した。また、モリブデンの存在形態を確認するためにX線光電子表面分析装置を用いめっき表面を分析した。また誘導結合プラズマ発光分光分析装置により、めっき中での金属の含有比率の推移を電気量変化とともに追跡した。これらの結果から製膜プロセスの解明やCo-Mo含有比率の制御についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 電気伝導度法

#### 2.1.1 各種金属と錯化剤との錯イオン生成挙動

めっき浴中における各種金属イオンとくえん酸イオンの錯体の生成比を求めるために、0.002mol/L硫酸ニッケル、0.0014mol/L七モリブデン酸六アンモニウム25cm<sup>3</sup>にそれぞれ0.01mol/Lくえん酸三アンモニウムを室温下で0.5cm<sup>3</sup>ずつ滴下した。また、0.002mol/L硫酸コバルト25cm<sup>3</sup>に0.01mol/Lくえん酸三ナトリウムを室温下で0.5cm<sup>3</sup>ずつ滴下し、電気伝導度を測定した。

\* 近畿大学理工学部

— 論 文 —

2.1.2 めっき浴の液性と電気伝導度の関係

めっき浴の pH の違いによる錯体生成反応について探究するために、0.14mol/L くえん酸三アンモニウム、0.07mol/L 硫酸ニッケル、0.01mol/L セモリブデン酸六アンモニウムの混合浴 50cm<sup>3</sup> にアルカリ側には 10% 水酸化ナトリウム水溶液、酸性側には 10% 硫酸を室温下で滴下し、pH3 ~ pH13.5 の領域での電気伝導度を測定した。

また同様に 0.14mol/L くえん酸三ナトリウム、0.07mol/L 硫酸コバルト、0.01mol/L セモリブデン酸六アンモニウムの混合浴 50cm<sup>3</sup> にアルカリ側には 10% 水酸化ナトリウム水溶液、酸性側には 10% 硫酸を室温下で滴下し、pH3 ~ pH13.5 の領域での電気伝導度を測定した。

2.2 基板および前処理法

母材にアルミニウム板 (99.99% 3.0 × 5.0 0.05cm) を用いて、5% 水酸化ナトリウム水溶液で 2 分脱脂した後、5% 硝酸水溶液でスマット除去を行った。

純アルミニウム板は厚い酸化膜を生成しやすく、直接電気めっきするのが難しいため Table1 に示した浴にて、2 分間浸漬し、ジンケート処理を行った後、5% 硝酸水溶液にて亜鉛剥離を行った。再度 2 分間ジンケート浴に浸漬させ、これをダブルジンケート処理 (亜鉛置換処理) とした。

Table 1 Bath compositions of the zincate treatment

(Unit: mol/L)	
ZnO	1.23
NaOH	12.5
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	0.05
FeCl <sub>3</sub>	0.01

Bath temperature : 293 K  
Dipping time : 2 min

2.3 無電解めっき処理

前項 (3.2) でダブルジンケート処理を施したアルミニウム板を、Table2 に示した浴に、浴温度 353K で 10 分間浸漬させ、無電解 Ni-P めっき

を作製し、これを基板とした。

Table 2 Bath compositions and conditions of the electroless Ni-P plating

(Unit: mol/L)	
NiCl <sub>2</sub>	0.015
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	0.11
NaP <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.16
DL-Malic Acid	0.11
tri-ammonium citrate	0.04

Bath temperature : 353 K  
Dipping time : 10 min

2.4 Ni-Mo および Co-Mo 複合めっきの作製

Table3 に示した浴にホウ酸を添加した後、液性をアンモニア水により pH9 に調整し、陰極に基板を、陽極にはニッケル板を使用し、陽極を陰極の両側に配置し、両面に対して均等に電解できるように配置し、Table 5 に示した電解条件にて Ni-Mo 複合めっきを作製した。また同様に、Table4 に示した浴にホウ酸を添加し、陰極で作製した無電解 Ni-P めっきを、陽極にはチタン板を使用し、陽極を陰極の両側に配置し、両面に対して均等に電解できるようにし、Table5 に示した電解条件にて Co-Mo 複合めっきを作製した。ホウ酸を添加した理由としては、基板側である陰極から、H<sub>2</sub> ガスが激しく発生するため、水素を吸着する特性をもつホウ酸を添加することにより、めっき密着性の向上を目的で添加した。

Table 3 Bath compositions of the Ni-Mo composite platings

(Unit: mol/L)	
NiSO <sub>4</sub>	0.07
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	0.01
tri-ammonium citrate	0.21

Table 4 Bath compositions of the Co-Mo composite platings

(Unit: mol/L)	
CoSO <sub>4</sub>	0.07
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	0.01
tri-sodium citrate	0.21

Table 5 Electrolytic conditions of the composite platings

Current density (A / dm <sup>2</sup> )	0.33
Sample area (dm <sup>2</sup> )	0.3
Bath temperature (K)	293
Quantity of electricity (C)	30 ~ 360
Counter electrode	Ni-Mo Ni plate
	Co-Mo Ti plate

— 論 文 —

2.5 FE-SEMによるめっきの表面観察

作製したNi-Mo、Co-Mo複合めっきについて、含有金属の異なる各めっきの電気変化による表面形状の推移を観察するために、めっき表面に9nm程度のPt-Pd蒸着を行い、電界放射型走査電子顕微鏡により表面観察を行い、それぞれの比較を行った。

2.6 ESCAによるめっき中のモリブデン存在形態の同定

Ni-Mo、Co-Mo複合めっきを構成するモリブデンの存在形態を同定するために、X線光電子表面分析により、電解条件変化によるモリブデンへの影響を追跡した。

2.7 ICP-AESによるめっきの組成分析

作製したNi-Mo、Co-Mo複合めっき中のそれぞれの組成比を算出するために、母材に鉄板を用いて種々の条件下で作製しためっきを、濃硝酸と濃塩酸の混合溶液(1+3)に溶解し、メスフラスコにて全量を100mlに希釈した後、誘導結合プラズマ発光分光分析した。また、電流量変化による各めっき中の金属の含有量を分析し、それぞれの含有比率を算出した。

2.8 めっきの二次イオン質量分析

2.8.1 質量分析

それぞれのめっき中でのモリブデンの存在状態を確認するために、二次イオン質量分析により質量分析(Mass analysis)を行った。Massは1~100の領域で行い、めっき中のモリブデン検出を目的で行った。

2.8.2 深さ方向分析

皮膜中の主要元素の分散状態によって皮膜物性に影響を与える。したがって皮膜構成元素の三次元的な分布を観察するために、二次イオン質量分析による深さ方向分析を行った。測定領域は、めっき表面から素地までを行い、触針式表面形状測定装置によりスパッタ膜厚を算出し、電解条件の変

化、組成の違いによるモリブデンの分布挙動について追跡した。

3. 結果および考察

3.1 めっき浴の電気伝導度測定結果

3.1.1 各種金属と錯化剤との電気伝導度測定結果

めっき浴中における各種金属イオンとくえん酸イオンの錯体の生成比を求めるために、0.002mol/L硫酸ニッケル 25cm<sup>3</sup>、0.0014mol/L七モリブデン酸六アンモニウム 25cm<sup>3</sup>にそれぞれ0.01mol/Lくえん酸三アンモニウムを室温下で0.5cm<sup>3</sup>ずつ滴下した時の電気伝導度の測定結果をFig.1、Fig.2に示した。その結果、ニッケルに関しては滴定値5.21cm<sup>3</sup>、モリブデンに関しては滴定値5.22cm<sup>3</sup>のところまで変曲点が確認できた。また、0.002mol/L硫酸コバルト 25cm<sup>3</sup>に0.01mol/Lくえん酸三ナトリウムを室温下で0.5cm<sup>3</sup>ずつ滴

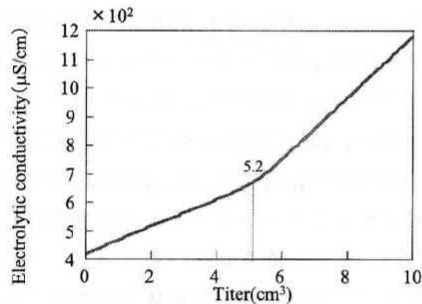


Fig.1 Conductometric titration curve of nickel sulfate with tri-ammonium citrate

Sample: NiSO<sub>4</sub> 2 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> 25cm<sup>3</sup>  
 Titrant: tri-ammonium citrate 1 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>

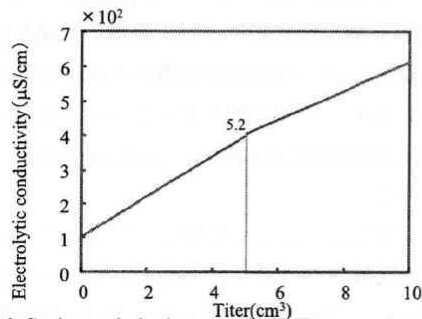


Fig.2 Conductometric titration curve of Hexaammonium Heptamolybdate Tetrahydrate with tri-ammonium citrate

Sample: Hexaammonium Heptamolybdate Tetrahydrate 1.4 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> 5cm<sup>3</sup>  
 Titrant: tri-ammonium citrate 1 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>

— 論 文 —

下した時の電気伝導度の測定結果を Fig.3 に示した。この結果、滴定値  $5.17\text{cm}^3$  のところで変曲点を確認された。したがって、各種金属イオンは共通してくえん酸イオンと 1 : 1 で錯体を形成することがわかった。

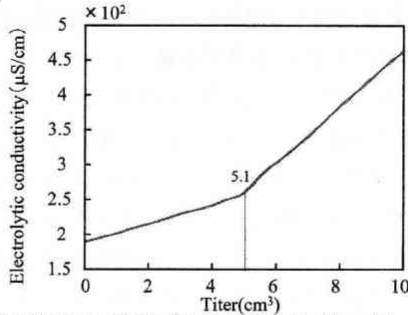


Fig.3 Conductometric titration curve of cobalt sulfate with tri-sodium citrate Dihydrate  
 Sample: Cobalt(II) Sulfate Heptahydrate  $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} 25\text{cm}^3$   
 Titrant: tri-sodium citrate Dihydrate  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

3.1.2 めっき浴の液性と電気伝導度測定結果

0.14mol/L くえん酸三アンモニウム、0.07mol/L 硫酸ニッケル、0.01mol/L セモリブデン酸六アンモニウムの混合液にアルカリサイトでは、10% 水酸化ナトリウム水溶液を、酸性サイトでは 10% 硫酸を用い、pH を変化させたときの電気伝導度の測定結果を Fig.4 に示した。pH7.0 以下では、くえん酸イオンとニッケルイオンが単独で存在しているため、電気伝導度が高い値を示し、くえん酸イオンとニッケルイオンが錯体を形成していないと考えられるが、pH7.0 以上では、電気伝導度が減少し、値が安定しているため、錯体を形成していると考えられる。アルカリサイトでは水酸化ナトリウム水溶液の滴下によって pH11.5 以上では、錯体が分解し始めることで、過剰の水酸化物イオンの添加に伴った電気伝導度の上昇が確認された。これより、くえん酸イオンとニッケルイオンの安定な錯体領域は pH7.0 ~ pH11.0 であることがわかった。

同様に、0.14mol/L くえん酸三アンモニウム、0.07mol/L 硫酸コバルト、0.01mol/L セモリブデン酸六アンモニウムの混合液においての pH を変化させたときの電気伝導度の測定結果を Fig.5 に示した。この Fig.5 より、ここも同様の原因によ

り pH4.0 以下では各イオンが単独で存在しており、pH4.0 ~ pH12.0 までの電気伝導度が安定している領域では錯体が形成し、pH12.0 以上では錯体が分解し始めると考えられる。これより、くえん酸イオンとコバルトイオンの安定な錯体領域は pH4.0 ~ pH12.0 であることがわかった。

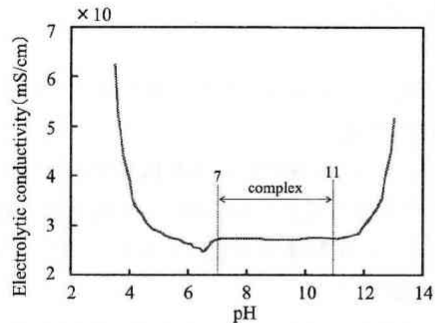


Fig.4 Relationships between electrolytic conductivity and pH by Ni-Mo composite platings bath

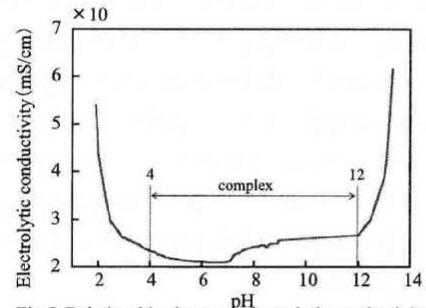


Fig.5 Relationships between electrolytic conductivity and pH by Ni-Co composite platings bath

3.2 FE-SEM によるめっきの表面観察

3.2.1 無電解めっき処理による表面観察

アルミニウム板に脱脂、エッチング、ダブルジンケート処理を行い、各過程の表面観察を行った。結果を Fig.6 に示した。これにより、ジンケートの処理に比べてダブルジンケートの処理を施した皮膜は、粒子がより緻密になることがわかった。次に、Table2 に示した浴にて浴温度 353K、10 分間浸漬させ無電解 Ni-P めっき処理を施した皮膜と、母材であるアルミニウム板の表面観察結果を Fig.7 に示した。

また、作製した皮膜において基盤目試験による簡易的な密着性試験を行ったところ、皮膜の剥離はまったく見られなかった。

— 論 文 —

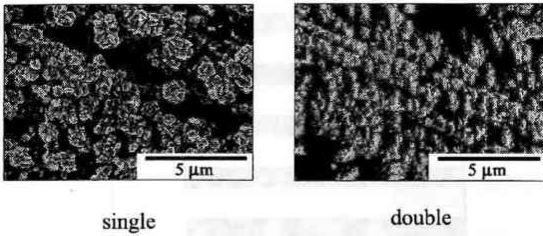
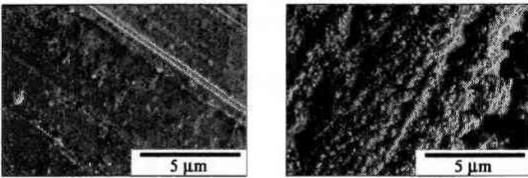


Fig.6 Scanning electron micrographs of the surface of the single zincate and the double zincate



(a) Al plate (b) electroless Ni-P plating

Fig.7 Scanning electron micrographs of the surface of Al plate and electroless Ni-P plating

3.2.2 Ni-Mo および Co-Mo 複合めっきの表面観察

無電解 Ni-P めっきを施したアルミニウム板を基板として、それぞれの浴組成を Table3、Table4 に電解条件を Table5 に示し、Ni-Mo および Co-Mo 複合皮膜の作製を行った。次に、組成の違いによるめっき成長過程の形状変化の影響を検討するために電界放射型走査電子顕微鏡により、それぞれのめっきの表面観察を行い、その結果を Fig.8 に示した。まず無電解 Ni-P めっきと 120C で作製した Ni-Mo 複合めっきを比較すると基板上に粒子の析出が確認できた。また、素地と思われる部位が確認できることから、皮膜の成長過程であると考えられる。360C ではさらに平滑化が進み素地と思われる部位の確認はできなかった。一方、Co-Mo 複合めっきでは 120C の時点で平滑化した皮膜が素地を覆っていることが確認できた。また、360C では皮膜はさらに平滑化していることが確認できた。また、それぞれ作製された皮膜に対して粘着テープを使用した簡易的な密着性試験を行ったところ、皮膜の剥離が多少みられた。このことからコバルトを使用することにより皮膜の成長速度が上昇することがわかった。

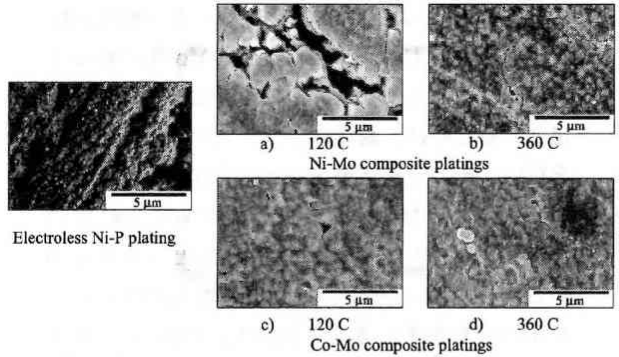


Fig.8 Scanning electron micrographs of the surface of composite platings

3.3 めっき中におけるモリブデン存在形態の同定

作製した Ni-Mo および Co-Mo 複合めっき表面におけるモリブデンの存在形態を同定するために、X 線光電子表面分析を行った。その結果を Fig.9、10 に示した。これより 240、360C 共に 232.5eV と 235.9eV 付近にピークが確認されたため三酸化モリブデンの形態で存在していることがわかった。

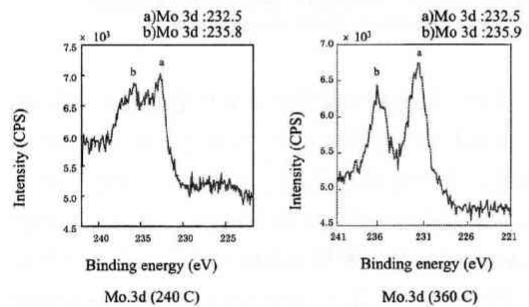


Fig.9 XP spectra of Mo 3d electron binding energy of Ni-Mo composite plating

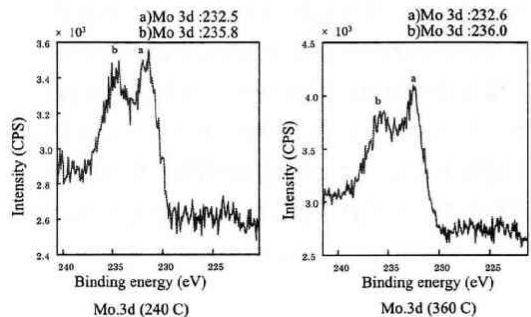


Fig.10 XP spectra of Mo 3d electron binding energy of Co-Mo composite plating

— 論 文 —

3.4 Ni-Mo および Co-Mo 複合めっきの組成分析

電気量変化による作製したNi-Mo 複合めっき中のニッケルとモリブデンの含有比率への影響を追究するために、誘導結合プラズマ発光分光分析を行い、その定量結果をもとに含有比率を算出しFig.11に示した。初期成長過程である30Cでの含有比率はモリブデンが約77wt%とニッケルが約23wt%であったが、電気量の増大に伴いニッケルの含有比率が著しく減少し、360Cではモリブデンが約94wt%、ニッケルが約6wt%と偏った比率(分極)となった。

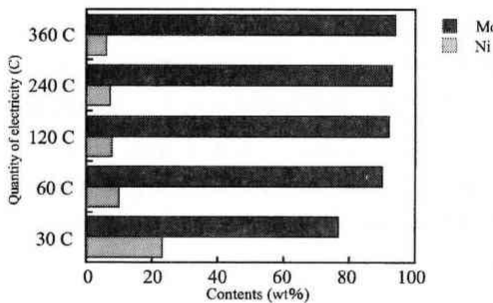


Fig. 11 Mo and Ni contents and the difference of quantity of electricity by Ni-Mo composite plating

また、電気量の変化により作製したCo-Moめっきにおいても同様にコバルトとモリブデンの含有量比率の推移をFig.12に示した。30Cでの含有比率はモリブデンが約79wt%、コバルトが約21wt%であり、電気量の増大に伴いモリブデンの比率が大きくなり360Cでは、モリブデンが約88wt%、コバルトが約12wt%であることがわかった。この結果よりコバルトを使用することによりモリブデン含有比率のコントロールが可能であることがわかった。またNi、Coいずれにおいても電気量の増加により著しく含有比率が減少した。その理由としては三酸化モリブデンの電析量が増加することにより皮膜の電気抵抗が増大し、発熱することで錯イオン構造が壊れるためにモリブデン酸が化学吸着するためと考えられる。

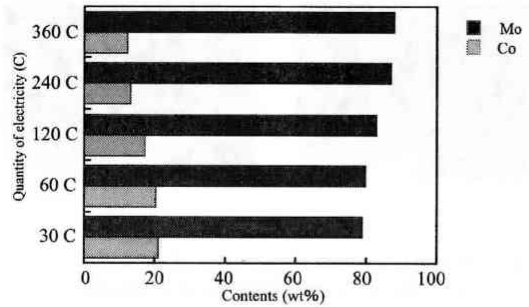


Fig. 12 Mo and Co contents and the difference of quantity of electricity by Co-Mo composite plate

3.5 二次イオン質量分析結果

3.5.1 質量分析結果

それぞれ得られためっきの質量分析結果をFig.13に示した。これよりモリブデンの顕著なピークが確認できたため、めっき中にモリブデンが含まれていることがわかった。

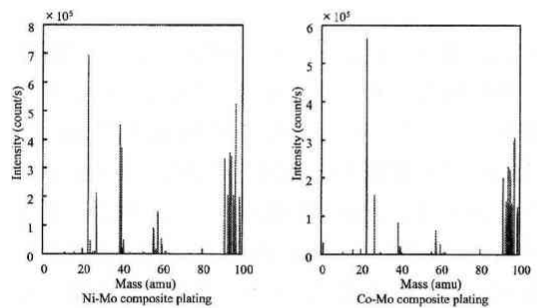


Fig. 13 Mass spectra of the molybdenum composite platings

3.5.2 深さ方向分析結果

Ni-Mo 複合めっきにおける深さ方向分析結果をFig.14に示した。これより無電解Ni-Pめっき中に含有する<sup>31</sup>Pのカウント数が増加し、めっき主に含有する<sup>31</sup>Pのカウント数が増加し、めっき主

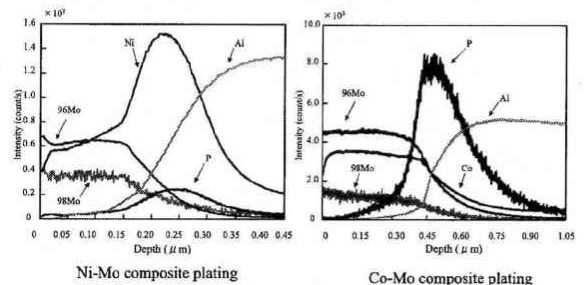


Fig. 14 Depth profile of the molybdenum composite platings



— 論 文 —

成分である  $^{98}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$  のカウント数が減少している付近が Ni-Mo 複合めっきの界面と判断でき、皮膜は約  $0.15\mu\text{m}$  であると確認できた。

また Co-Mo 複合めっきにおける深さ方向分析結果を Fig.14 に示した。これも同様に  $^{31}\text{P}$  のカウント数が増加し、 $^{98}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$  のカウント数が減少している付近が Co-Mo 複合めっきの界面と判断でき皮膜は約  $0.40\mu\text{m}$  であると確認できた。これより、コバルトを使用することでめっきの厚膜化が可能であることが解明した。これは、Ni-Mo 複合めっきの方が皮膜の成長に伴い三酸化モリブデンの含有比率が著しく増大するために、皮膜の抵抗値が増大し、成長が初期段階で停止したためと考えられる。

3.6 モリブデン系めっきの製膜プロセス

製膜化イメージを Fig.15 に示した。これより無電解 Ni-P めっき上に錯体を形成したニッケルやコバルトが電析し、SIMS の結果からそれに伴って錯体を形成したモリブデンが誘起され電析すると考えられる。しかし、ICP-AES、ESCA の結果より、著しく三酸化モリブデンの電析比率が増加しているため、めっき界面の抵抗値が増大し、発熱のためにモリブデンの錯体構造が壊れてモリブデン酸の化学吸着が促進する過程で、めっきが生成すると考えられる。

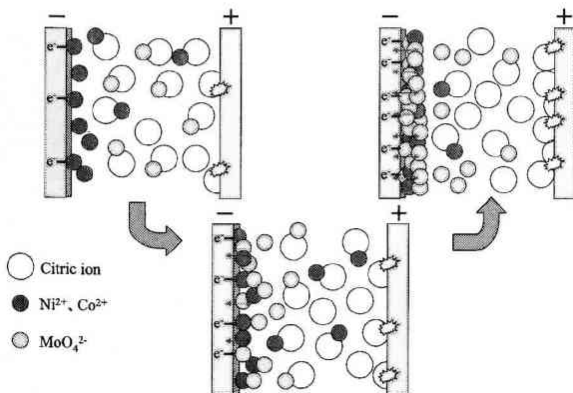


Fig.15 The formation process for the molybdenum composite platings

4. 結 言

アルミニウム上への Ni-Mo 複合めっきと Co-Mo 複合めっきにおける組成と形状の比較、製膜プロセスについて検討した結果、以下の事が明らかとなった。

- ① Ni-Mo 複合めっき、Co-Mo 複合めっき共に主成分であるモリブデンは三酸化モリブデンの形態で電析した。
- ② めっきの成長速度は Ni-Mo 複合めっきより Co-Mo 複合めっきの方が大であった。
- ③ めっき中の金属の含有比率は皮膜の成長に伴いニッケルとコバルトの比率が減少し、その後、モリブデンの比率が増加した。しかし、コバルトを使用することでモリブデンの含有比率を容易にコントロールすることが可能となり、めっきの厚膜化に成功した。
- ④ 二次イオン質量分析において Ni-Mo 複合めっきは  $^{98}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$  と Ni が同一挙動を示していることから、めっき中でモリブデンはニッケルと誘起電析することがわかった。同様に、Co-Mo 複合めっきにおいても  $^{98}\text{Mo}$ 、 $^{96}\text{Mo}$  と Co が同一挙動を示していることから誘起電析した。

めっき法による三酸化モリブデン粒子の固定化に成功し、脱硫触媒、水素添加触媒能を有す新規機能材料として期待される。

参考文献

- 1) アルミニウムの組織と性質：軽金属学会編
- 2) 林忠夫、山本久：機能皮膜の物性，電気鍍金研究会編（日刊工業新聞社）
- 3) 環境触媒ハンドブック（2001）：エヌ・ティー・エス編
- 4) 川崎元雄、榎本英彦：めっき教本 電気鍍金研究会（日本工業新聞社）
- 5) 北村浩司、森河務、中出卓男、横井昌幸、石田幸平：グルコン酸塩浴からの電析 Ni-Mo 合金の作製と耐食性 表面技術（2004）vol.55 No.8 p.56

— 論 文 —

- 6) Marlot,A,Kern.P:Pulse plating of Ni-Mo alloys from Ni-rich electrolytes(2002)29-36
- 7) 藤野隆由、小木曾元洋：交直ハイブリット電解法によるアルミニウム上へのNi-Moめっきの作製、近畿アルミニウム表面処理研究、219 (2004)10
- 8) F.BASOLO,R.JOHNSON 共著 山田祥一郎 訳：配位化学—金属錯体の化学—
- 9) M.Red,a,A.El-Magd;Additives for Electroless Nickel Alloy Coating Processes,2 (2001)77
- 10) 日本表面科学会編：二次イオン質量分析(1999) 丸善