

# 発泡金属と新たなめっき技術

稲澤 信二\*・細江 晃久・真嶋 正利  
新田 耕司

Novel Plating Technology for Metallic Foam — by Shinji Inazawa, Akihisa Hosoe, Masatoshi Majima and Koji Nitta — The nickel foam CELMET® has such characters as the over 98 % porosity, the large relative surface area and easily processing, and is widely used for the cathode current collector of Ni-MH batteries, mainly applied for hybrid electric vehicles. CELMET® is produced by the following methods: conductive treatment of urethane, nickel electroplating, and burning away of urethane under reducing atmosphere. From the increasing awareness of environmental issues in recent years, the low emission process of conducting treatment is strongly demanded. We have been studying some electroless plating methods for the conducting treatment of urethane foam. Conventional method using hypophosphite as a reducing agent was well known that phosphorus was co-deposited into nickel film derived from a reducing agent. Also there was a problem of waste from plating solution. To this end, we proposed the titanium redox process as a pure nickel electroless plating method of zero-emission. In this process, Ti (IV) formed during electroless nickel plating was electrolytically reduced to Ti (III), which was simultaneously recycled as a reductant of plating solution by using the regeneration system. Furthermore, the charge-discharge test of the obtained CELMET® cathode using Ni-MH batteries showed that the cycle life of the Ni-MH battery obtained from this process was far longer than that from the nickel electroless plating method using sodium hypophosphite.

Keywords: metallic foams, porous metals, nickel electroless plating, electrodeposition, titanium redox

## 1. 緒 言

近年の地球環境問題への意識の高まりから、さまざまな分野で環境に配慮した製品が求められる中、二次電池も急速に需要を伸ばしている。特に、その排気ガスや使用する燃料が環境に深くかかわってくる自動車分野において、環境問題への対応は非常に重要な項目となっている。そのため、各自動車メーカーは電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車の開発に注力し、ハイブリッド電気自動車は既に市販されて大きな市場を形成している。

このハイブリッド電気自動車の電源にはニッケル水素電池、リチウムイオン電池、キャパシタ、あるいはこれらの組み合わせなどが候補にあがっている。これらのうちリチウムイオン電池は安全性の確保と低廉化が、キャパシタは容量が大きな課題になっている。ハイブリッド電気自動車で特に需要を伸ばしている車種にはニッケル水素電池が搭載されており、正極の活物質に水酸化ニッケル、負極に水素吸蔵合金、電解液にアルカリ水溶液を用いた電池で、高容量と安全性が特長である。

この電池の電極集電体として、負極にはパンチングメタルのような二次元の金属基材が用いられているのに対して、正極には、正極活物質が電気伝導性の点で劣るために、三次元構造の発泡ニッケル基材が使われている。また、一部には焼結式正極も採用されている。

## 2. 発泡金属

2-1 製造方法 現在、広く実用化されている発泡ニッケル基材は、連通孔を有する発泡ウレタンシートに無電解ニッケルめっきで導電性処理を付与し、その上に電解によるニッケルめっきを行う。その後、酸化雰囲気下で加熱した後、アンモニア分解ガスなどの還元雰囲気下で引き続き加熱する。この加熱工程でウレタンは燃焼し焼失する。ニッケルは一段目の酸化雰囲気による加熱でニッケル層の内部を残し殆ど酸化ニッケルとなるが内部に金属ニッケルの層が残ることで発泡形状を維持し、次の還元雰囲気下での加熱でニッケルに還元させる（焙焼）ことにより製造されている（図1）。

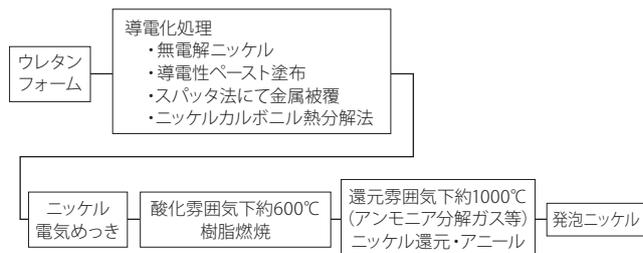


図1 発泡ニッケル基材の製造工程

絶縁体であるウレタン樹脂に対して導電性を付与する手段として、無電解ニッケルめっきの他に、液相法では①天然黒鉛粉末などをペースト塗料に加工し、ウレタン表面に塗布する方法、気相法では②スパッタ法にて金属を被覆する方法、同じく気相法である③ニッケルカルボニルの熱分解反応を利用したニッケル析出法等が工業的に実施されている。①は、ペーストが発泡ウレタンの外表面上に厚く塗布される傾向があり、電気伝導性が発泡ウレタンの外表面と内表面で異なる。この結果、ニッケル電気めっきが、外面は厚く内面は薄く形成されるため、製造された発泡ニッケル基材は十分な引張強さを有しないという欠点がある。特に高容量を要求されるニッケル水素電池では活物質充填の際にロールプレス機で大きな張力をかけプレスを繰り返す。このため、十分な引張強さが要求され、①で導電性を付与した発泡ニッケル基板は②に関しても①と同様に発泡ウレタンの内外面でのニッケル厚さのばらつきは存在したが、発泡ウレタンシートが薄い場合には本来直進性の高いスパッタ粒子がウレタン内部まで到達するため、導電性皮膜の均一形成が可能となる。本手法は、導電性皮膜が純ニッケルであり導電性も高く、高純度であるため電池特性に悪影響もない。また、導電性付与に伴う産業廃棄物が存在しない点も有利である。しかし、工業的な観点からは、スパッタリングが高真空プロセスであるため、製造能力と設備投資額がほぼ正比例し、製品単価に占める設備償却費が大きくなる傾向があり、低価格化が困難という課題もある。③に関しては、導電性皮膜として析出する層は純ニッケルからなり、また、発泡ウレタン内面にも比較的均一な厚さで析出するため、製造される発泡ニッケルの品質も良好である。しかしながら、原料として使用されるテトラカルボニルニッケルガスは非常に毒性が高く、特に気管支内で生成するニッケル微粉末は、配位子として含まれている一酸化炭素よりも危険性が高いと考えられ、吸引した場合は致命的となる。日本国内では、大気汚染防止法施行令でテトラカルボニルニッケルガスの濃度は作業環境評価基準で0.001ppm以下と規定され、操業そのものが困難な状況であり、世界でも生産されているのはカナダ1国に限定されている。

無電解ニッケルめっきを導電性付与するための処理として使用した発泡ニッケル基材には、前述の内部と外面でのニッケル厚さばらつきに起因する強度不足は少なく、使用される工業薬品の毒性も低レベルなものである。しかしながら課題も存在し、その最も大きなものはニッケル皮膜中にリンやホウ素が共析することである。例えば次亜リン酸浴の場合、皮膜中のリン含有量はpH依存性があり、pH9のアルカリ性の浴では析出皮膜中に不純物として約7wt%のリンが混入するといわれている<sup>(1)~(3)</sup>。無電解ニッケルめっきの工業的な応用例は数多くあるが、磁性を考慮した用途などについては特に高純度が要求される分野もあり、例えばヒドラジンを還元剤とするニッケルめっき法は皮膜

中の不純物は少なく高純度であるが、それでも2wt%程度の窒素が含まれる<sup>(4)</sup>。また、ヒドラジンは標準状態でも危険性を伴う不安定な化合物であることから、その取り扱いには注意を要する。発泡ニッケル基材中に含まれる不純物は、Ni<sub>3</sub>P等の金属間化合物を形成すること、ニッケルに固溶することが考えられるが、いずれにせよ電子の散乱によるニッケルの高抵抗化に繋がる。このため電極として使用した場合、特に高速充放電の場合は利用率の低下原因になると考えられている。また、リンを含有する発泡ニッケル基材を使用した場合、寿命低下に繋がるのが判明し、ニッケル水素電池の高寿命化に無電解ニッケルめっきの高純度化が要望されている。また発泡ニッケル基材そのものに関する課題ではないが、無電解めっきにより発生する廃液、廃材などの環境面への配慮も十分考慮する必要がある。無電解ニッケルめっき廃液の処理方法としては、以下に示す各種方法が知られており、それぞれ環境負荷低減に関する課題が存在する<sup>(5)</sup>。

廃液をアルカリ性にして金属水酸化物を形成させる中和沈殿法では、廃液中に無機系のCOD (Chemical Oxygen Demand: 化学的酸素要求量) を増加させる物質やニッケルイオンの錯化剤として使用されている有機酸が多量に含まれているため、金属水酸化物の生成が妨げられ、凝集沈殿処理が満足すべき程度に行われ難い。

微生物の存在下に廃液の空気曝気を行う生物学的酸化法では、有機系物質は処理できるものの、亜リン酸などの無機系のCODを増加させる物質やニッケルイオンは殆ど処理できない。

・廃液を電氣的に酸化分解する方法によれば、重金属の処理は可能であるが、亜リン酸等の無機系のCOD物質等を十分に処理することができないので、処理液が高いCOD値を示すことになる。

近年、産業廃棄物の海洋投棄禁止に関するロンドン-ダンプینگ条約締結やISO14000シリーズなどからの影響により無電解めっき廃液処理は重要な課題となっている<sup>(6)</sup>。当社においても、廃棄物量の削減と生産に占める廃液処理コスト低減のため、水中バーナーで水分を蒸発させ、廃液量をまず低減し、その後、廃液処理メーカーでニッケル塩と他の無機塩及び有機酸を含む廃液に分離し、ニッケル塩のニッケル地金への改鑄と残部の廃液は燃焼分解を実施している。

**2-2 発泡金属の特徴<sup>(7)</sup>** 発泡ニッケルの外観は写真1に示す構造であり、その特徴については、以下にまとめた。

- (1) 多孔性である：多孔率はニッケルを析出させるウレタンフォームに依存するが、焼成過程で形状を維持できる範囲で制御可能である。現状、98%程度までの多孔率が達成されている。
- (2) 連続気泡である：ウレタンフォームは、防爆チャンバー内で真空引きした後に水素：酸素が2：1の混合

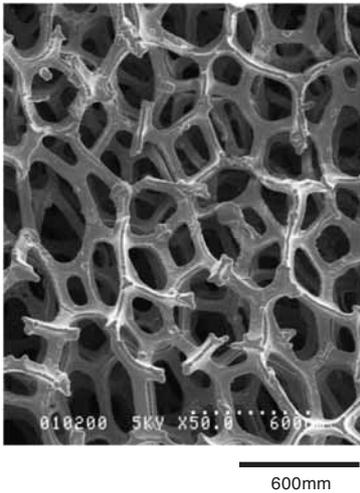


写真1 発泡ニッケル基材の外観

比のガスでチャンバー内を真空置換し、点火される。爆風でウレタンフォーム内の殆ど全ての気泡が破れ(除膜処理)、連続気泡を有するウレタンフォームとなり、このためこのウレタンフォームを使用して作成される発泡ニッケルも連続気泡を有する。このような発泡ニッケルを電池用集電体に用いた場合、容易に全てのセル空間に活物質を均等に充填することができる。

- (3) 通気抵抗が小さい：セル空間を囲む骨格は極めて細かい網目構造であり、液体や気体の通過抵抗が極めて小さい。排気ガス浄化触媒の担体やフィルターとして用いることが可能で、極めて小さな圧損で運転可能である。例えば、セル数が48～52個/inchの発泡ニッケルに気体の流速を変化させ通過した場合の前後差圧を図2に示す<sup>(8)</sup>。
- (4) 比表面積が大きい：多孔性であるため、重量あたりの表面積が極めて大きい。例えば、セル数が48～52個/inchの発泡ニッケルでは比表面積が7500m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>であ

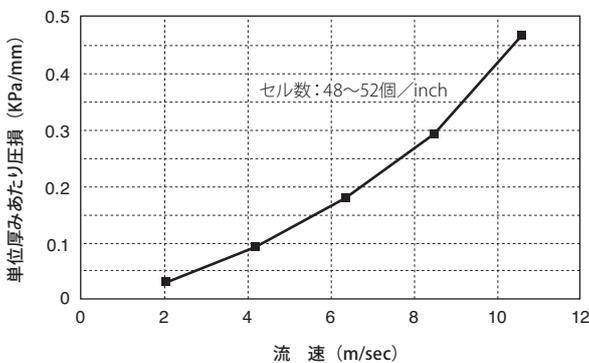


図2 発泡ニッケルの圧損

る。この特長のため、触媒担体や放射電熱部材用途に適用されている。

- (5) 加工が容易である：多孔率が高く、金属割合が少ないため極めて小さな加工力で切断や曲げ加工が可能である。また、発泡ニッケルでは、導電性と磁性の双方を有するため電磁波シールドにも使用される。例えば、病院等で必要な区画に電磁遮蔽を行う場合、タッカー(建設用ホチキス)で簡単に壁面に発泡ニッケル基材を敷き詰めることが可能である。

### 2-3 発泡金属の用途

#### 2-3-1 電池用電極板への適用

発泡ニッケル基材は、1985年にニッケルカドミウム電池の電池用正極芯材としてはじめて使用された<sup>(9)</sup>。従来は、ニッケルめっきを施した鉄シート表面に硝酸ニッケルの中和により生成した水酸化ニッケルを焼結することで、正極が製造されていた。この焼結タイプの正極では多孔率が最大80%程度であり、活物質の充填率を向上する市場要求に応じるため、より大きな多孔率を有する発泡ニッケル基材が採用されることとなった。充填率の向上のため、ニッケルカドミウム電池はビデオカメラやノートパソコン等のコードレス機器に急速に普及し、リサイクル電池として小型二次電池の需要も伸びることとなった。

次に、1990年に入り実用化されたニッケル水素電池においては、当初は焼結型と発泡ニッケル基材を使用するタイプが共存する形であった。その後、発泡ニッケル基材の多孔率が98%に達し、主流は発泡ニッケル基材に推移した。また、導電助剤である水酸化コバルトにより形成される金属コバルトのネットワークを形成する方法と活物質の充填方法に関しても改良が加えられ、ニッケル水素電池のエネルギー密度は図3に示すように年々拡大した<sup>(10)</sup>。

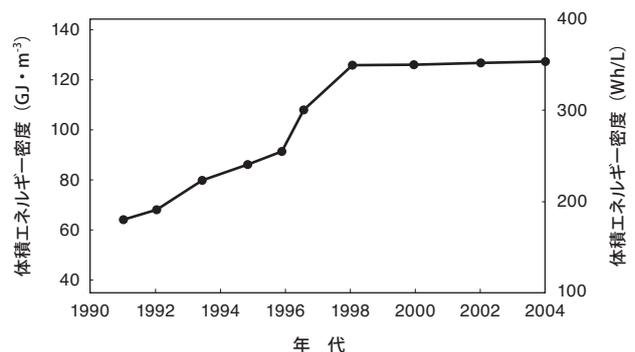


図3 ニッケル水素電池のエネルギー密度推移

1998年には126GJ/m<sup>3</sup>とリチウムイオン電池同等以上の容量密度を有するニッケル水素電池も実用化された<sup>(11)</sup>。

しかしながら、完全に発泡ニッケル基材に置き換わったのではなく、一部高出力電池用には引き続き焼結型が使用された。これは、焼結式正極芯材では、焼結体を支えるニッケルめっき鉄シートが存在するため、支持体端部全面に集電板を溶接できる<sup>(11)</sup>。このため、集電経路が集電部にほぼ垂直にとれ、面方向の集電抵抗が小さい構造が容易に形成できる。このため焼結型を使用することにより、高出力電池には不可欠な電池内部抵抗の低減を達成することができ、発泡ニッケルに勝る結果となった。

発泡ニッケル基材においても、端部1箇所溶接した集電端子によって集電するのではなく、発泡ニッケル基材の長辺片端をプレスにて圧縮成型し高密度な金属片とし、この部分に集電板を溶接することで、焼結型と同等の集電構造を実現できる。本方式で作製された高出力電池の放電特性を図4に示す。

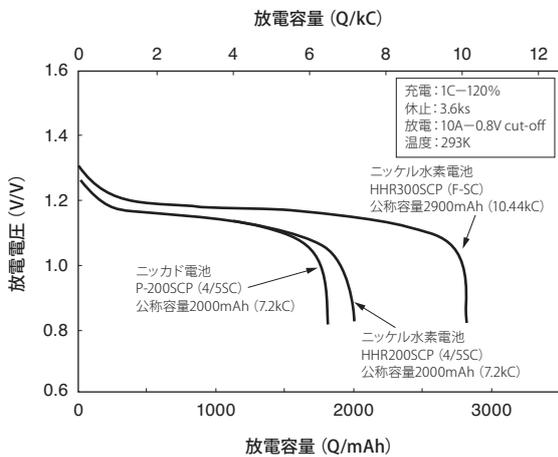


図4 ニッケル電池及びニッケル水素電池の放電特性

発泡ニッケル基材は、集電体と活物質の支持体の機能を担うが、基本的に電池における電気化学反応には寄与しない。しかしながら、金属イオン源であるため、発泡ニッケルに含まれる不純物が電解液に悪影響を及ぼす場合がある。ニッケルより比較的、貴である金属では電解液中に溶出した後、セパレータで析出し短絡の原因となることや、卑な金属でも負極側で析出し負極を被うことで電池反応を阻害することもある。また、イオンとして溶出せずとも金属中の不純物元素は特に固溶合金を形成した場合大きな電気抵抗の増大につながり、電池内部抵抗の増大要因となる。これらの観点から、今後、発泡ニッケル基材については高い多孔率と強度の両立に加えて、ニッケルの高純度化が必要であると考えられる。

### 2-3-2 電池以外の用途

(1) 灯油ファンヒーター：発泡ニッケルは灯油ファンヒー

ターの気化促進部品として広く使用されている。発泡ニッケル基材の有する多孔率の高さと灯油をセル内部に保持できる形状であること、及び灯油に対する耐食性が優れるなどの利点から本用途に使用されている。さらに発泡ニッケル基材に保持された灯油は、ニッケルの熱伝導率が高いためバーナーの熱が瞬時に伝わることで気化し、安定した灯油蒸気を供給することができる。

(2) 排気ガスの浄化：触媒の担持体として使用され、発泡ニッケル基材の有する多孔率の高さと高耐熱性のため本用途に使用されている。例えば、貴金属触媒を担持させ、プリンターやコピー等に排気脱臭触媒として使用されている。また、ディーゼル車の排気ガス規制強化に伴い、排気ガス中の煤を低減するためのフィルター（DPF = Diesel Particulate Filter）への応用が検討されている。しかしながら、市販車に対する適応は、耐久性及びコストの観点から今のところ実用化には至っていない。

## 3. 無電解ニッケルめっき技術

3-1 無電解ニッケルめっきの特徴 無電解めっきは、電気めっきのように外部電源を使用せず、還元剤により金属膜を析出させる自己触媒型還元処理のことを一般的にいう。無電解ニッケルめっきは1944年、BrennerとRidellによって発見され、1946年に公表された<sup>(12)</sup>。その後、General American Transportation Corp.により錯化剤の検討がなされ、CANIZEN (Catalytic Nickel Generation) 法として工業化された。無電解めっきの歴史は古く、研究開発が成熟しており、析出する金属の結晶粒径が小さく、ABS等の投錨効果が主な密着機構である有機材料との密着性に優れており、特にニッケルめっきが最も工業的に使用されている。

無電解ニッケルめっきにより生成する皮膜は、還元剤に由来する元素が共析することが多く、ニッケルに数%程度の元素を含む合金を形成する。次亜リン酸塩を還元剤に使用したものはNi-P、ジメチルアミノボラン等のホウ素化合物を還元剤を使用したNi-B、またヒドラジンを還元剤としたほぼ純粋なNiの3種類に分けられる。これらのうち、実用化されている無電解ニッケルは大部分がNi-Pであり、他は特殊な電子部品用途に限定され実用化されている。Ni-Pでは、リンの含有率によって用途が分かれることが多く、工業的にはリン濃度が1~4wt%を低リン、8~9wt%を中リン、11~13wt%を高リンと呼んでいる。代表的な実用無電解ニッケルめっきについて、表1にまとめる<sup>(13)</sup>。

次亜リン酸を還元剤として使用する無電解ニッケルめっきであってもリン含有率によって特性が異なる。一般に広く使用されている無電解ニッケルめっきは8~11wt% P程度の中リン~中高リンとよばれるものであり、外観や析出速度

表1 代表的な無電解ニッケルめっきの機能と特性

| 皮膜の特性                          |          | ニッケルリン合金                    |                 |              |                          |                        | ニッケルホウ素合金                 |
|--------------------------------|----------|-----------------------------|-----------------|--------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|
| 還元剤                            |          | 次亜リン酸ナトリウム                  |                 |              |                          |                        | ジメチルアミノボラン                |
| リン, ホウ素含有率 (wt%)               | 低リン      | 中低リン                        | 中リン             | 中高リン         | 高リン                      | 低ホウ素                   |                           |
|                                | 1~4      | 5~7                         | 8~9             | 10~11        | 11~13                    | B: 0.2~1.0             |                           |
| 浴種                             |          | 中性~アンオニアアルカリ                | 弱酸性             |              |                          |                        | 中性                        |
| 機能                             |          | 高硬度, 導電性, 半田濡れ性, EMC        | 置換金めっき下地        | 汎用, 高硬度, 耐食性 | 耐食性, 耐薬品性, 非磁性           | 離型層, 耐薬品性, 快削性, 高電気抵抗  | 高硬度, 導電性, 半田濡れ性           |
| 用途                             |          | 摺動部品, EMC筐体, ICヘッダ, リードフレーム | PCB, FPC, BGA下地 | 汎用耐食部材, 摺動部品 | 汎用耐食部材, 摺動部品, ハーメティックシール | 射出成型金型, 薄膜抵抗, クリーンルーム床 | 摺動部品, ハーメティックシール, リードフレーム |
| 結晶構造                           | 熱処理無     | 結晶質                         | 結晶~アモルファス       | 結晶~アモルファス    | アモルファス                   | アモルファス                 | 結晶質                       |
|                                | 300℃ 2hr | 結晶質                         | 結晶質             | 結晶質          | 結晶質                      | アモルファス                 | 結晶質                       |
| 密度 (g・cm <sup>-3</sup> )       |          | 8.5                         | 8.1             | 7.9          | 7.9                      | 7.6                    | 8.6                       |
| ヤング率 (GPa)                     |          | 50~52                       | 62~66           | 50~60        | 50~70                    | 50~70                  |                           |
| 引張強さ (MPa)                     |          | 150~200                     | 420~700         | 800~1100     | 650~900                  | 650~900                |                           |
| 融点 (°C)                        |          | 890                         |                 |              |                          |                        | 1380                      |
| 熱膨張係数 (μm・m <sup>-1</sup> ・°C) |          | 13                          | 12              | 12           | 11                       | 11                     | 12                        |
| 磁性                             | 熱処理無     | 軟磁性                         | 非磁性             | 非磁性          | 非磁性                      | 非磁性                    | 軟磁性                       |
|                                | 400℃ 2hr | 軟磁性                         | 軟磁性             | 軟磁性          | 軟磁性                      | 非磁性                    | 軟磁性                       |
| 比抵抗 (μΩ・cm)                    |          | 30~60                       | 60~75           |              |                          | 150~200                | 5~6                       |
| 抵抗温度係数 (ppm・°C <sup>-1</sup> ) |          | 1000                        | 300             |              |                          | 100                    | 2000                      |
| 耐酸性                            |          | 劣る                          | 普通              |              |                          | 良好                     | 劣る                        |
| 耐アルカリ性                         |          | 良好k                         | 普通              |              |                          | やや良好                   | 劣る                        |
| 耐食性 (SST)                      |          | 普通                          | 良好~優秀           |              |                          | 良好                     | 劣る                        |
| 半田付け性                          |          | やや良好                        | 普通              |              |                          |                        | 良好                        |
| 析出速度 (μm・hr <sup>-1</sup> )    |          | 15~20                       | 15~25           |              |                          | 5~10                   | 3~8                       |
| 浴温 (°C)                        |          | 70~90                       | 80~95           |              |                          | 85~90                  | 60~70                     |
| 浴安定性                           |          | 普通                          |                 |              |                          | 良好                     | 普通                        |
| 浴寿命                            |          | 3~6 MTO                     | 5~10 MTO        |              |                          | 3~4 MTO                | 4~6 MTO                   |

の点で最も使いやすいと考えられる。この表中で明らかのように、リン濃度が大きくなると析出皮膜の結晶性が低下し、リン含有率が低下することで結晶性が高くなる。アモルファスとして析出する高リンめっきは粒界腐食等が発生しにくく、耐食性に優れるが、リン含有率の高い皮膜を得るためにはpHを低く維持する必要があり、そのため析出速度も低下する。また、結晶性と磁性は相関性を持ち、非磁性皮膜が要求されるハードディスクの下地めっきとしてはアモルファス皮膜が得られる高リンタイプが用いられる。

無電解ニッケルめっきと電気ニッケルめっきの大きな相違点として、その硬度の大きさがあげられる。光沢剤を用いない電気ニッケルめっきでは、ピッカース硬度は100~200Hv程度であるが、無電解ニッケルでは熱処理無しの状態でも450Hv以上の硬度を示す。また、適切な熱処理を施すことにより、700Hv以上の硬度が得られることが知られている。析出直後では、ニッケル格子中にリン原子が侵入

した構造であり、熱力学的に非平衡な準安定相を形成することが多い。しかしながら、加熱することで、熱力学的に安定な平衡状態に変化する。すなわち、300℃程度の加熱では格子中のリン原子がニッケル格子外へ放出されると共に、ニッケルの再結晶が進行する。このため、ニッケルの結晶粒径が粗大化することによる硬度低下が認められるが、さらに高温に加熱を続けることでニッケルとリンの反応が進行し金属間化合物であるNi<sub>3</sub>Pを生成する。この微細なNi<sub>3</sub>Pが生成することでニッケルが分散強化され硬度が増加する。図5に筆者が、厚み0.5mmの圧延銅板に中高リン無電解ニッケル皮膜を厚さ10μm程度被覆した試料の熱処理によるNi皮膜の結晶構造変化を測定した結果を示す。

析出直後の中高リン無電解ニッケル皮膜は、2θで45°付近を中心にブロードなピークを示した。この付近は、ニッケル(200)面に由来する回折ピークが存在する位置である。300℃、1時間の熱処理後であっても同様の傾向

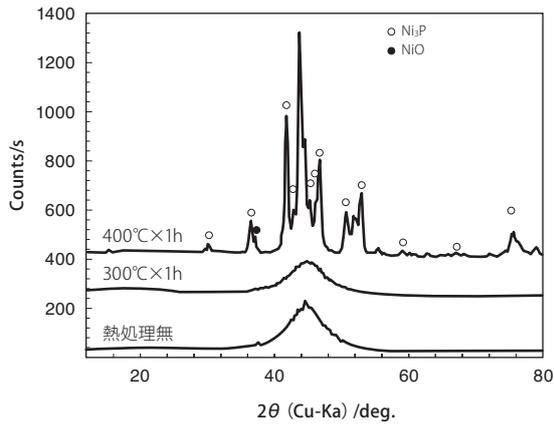


図5 無電解ニッケルめっきの熱処理温度と薄膜X線回折

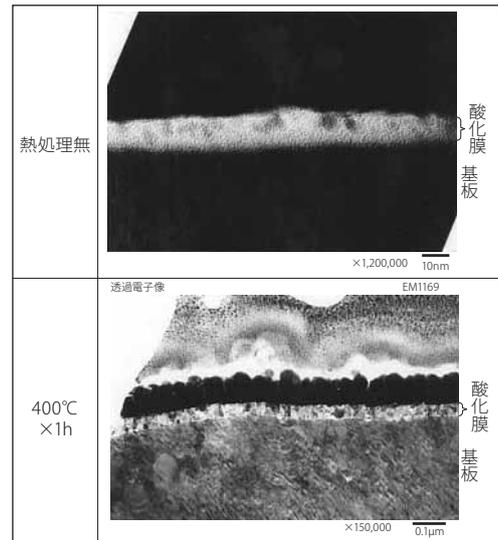


図7 中高リン (P = 10%) 無電解ニッケルめっきの表面酸化膜

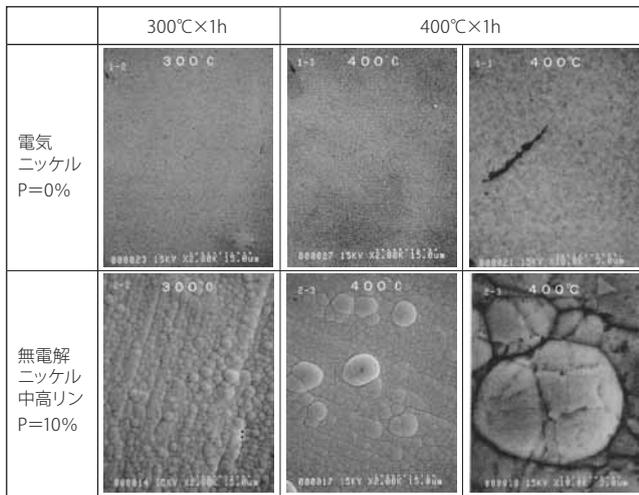


図6 無電解ニッケルめっきの熱処理と表面状態

が見られるが、400°Cの加熱処理後では明瞭な回折ピークが出現し、表面の酸化とNi<sub>3</sub>P形成が認められる。

また、図6には熱処理後の表面状態の変化をSEM観察した結果を示す。図中には、対比のためリンを含まない電気ニッケル皮膜のSEM写真も示した。中高リン無電解ニッケル皮膜では、400°Cの熱処理で塊状の表面組織が粗大化している模様が観測され、表面にクラックが多数確認された。薄膜X線回折と表面SEM写真から400°C付近で急激にニッケルの再結晶が起こり、再結晶の際に大きく原子が移動するため表面酸化膜の破壊と再生成が起こったと考えられる。

図7には中高リン無電解ニッケルの表面酸化膜をTEM観察した結果を示す。熱処理無しの状態では、酸化膜は10nm程度であるが、400°Cで1時間の熱処理後には50～60nmの厚さに成長していた。

**3-2 無電解ニッケルめっき浴<sup>(14)</sup>** 電気ニッケルめっきでは、外部電源により供給された電子によりニッケルイオンが還元されカソード基板の上に析出する。無電解ニッケルめっきにおいても、ニッケルイオンが電子を受け取り還元されることには変わりがない。しかし、この電子の供給源が外部電源ではなく浴中に含まれる次亜リン酸塩などの還元剤が触媒金属の表面で酸化されたときに放出される電子である点が異なる。この触媒金属にはパラジウムが多用されるが、金属パラジウムが水素引抜触媒として機能することと水素吸蔵能力を兼ね備えることが主な理由である。

表2には代表的な無電解ニッケルめっき浴の組成を示す<sup>(15)</sup>。基本的には、ニッケルイオン源、還元剤、錯化剤及び安定剤から構成される。ニッケルイオン源としては、硫酸ニッケルや塩化ニッケル、還元剤としては次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミノボラン、水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジンなどが使用される。錯化剤は有機酸塩やアンモニウム塩、安定剤として鉛、タリウムなどの重金属、メルカプトベンゾチアゾールやチオ尿素などの硫黄系有機化合物、ポリエチレングリコールなどが使用される。

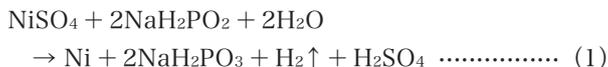
表2 無電解ニッケルめっき浴組成

|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| 硫酸ニッケル六水和物     | 0.13 mol/dm <sup>3</sup>  |
| 次亜リン酸ナトリウム一水和物 | 0.18 mol/dm <sup>3</sup>  |
| 錯化剤：酢酸ナトリウム    | 0.035 mol/dm <sup>3</sup> |
| 錯化剤：クエン酸ナトリウム  | 0.12 mol/dm <sup>3</sup>  |
| 安定剤 (Pb)       | —                         |
| pH調整剤          | アンモニア水ー希硫酸                |

無電解ニッケル皮膜の組成は、使用した還元剤に依存し、次亜リン酸塩を使用すればNi-P合金となり、ホウ素系化合物を使用すればNi-B合金、ヒドラジンをを用いた場合、純ニッケルとなる。

また、工業的に使用される無電解ニッケルめっき浴は析出速度やピット等や表面平滑性等のめっき品質が重要視され、前述の錯化剤がキーテクノロジーとなる。錯化剤はニッケルイオンに配位することで、イオン状態を安定化させるため、錯化剤の種類及び添加量により析出速度が大きく変化する。この錯化剤の添加量については通常「cM<sup>TM</sup> (キレートモル)」という単位が使用され、モル濃度に配位数を掛けた数字として定義される。例えば、配位子がカルボキシル基一つで構成される酢酸1.0mol/dm<sup>3</sup>はキレートモルでも同じ値であるが、2座配位子である乳酸1.0mol/dm<sup>3</sup>は2.0cM<sup>TM</sup>/dm<sup>3</sup>となる。このcM<sup>TM</sup>を活用することで、単独錯化剤浴の基礎データが存在すれば、複数の錯化剤を混合した浴の析出速度の推定が可能となる。同じキレートモル濃度の場合、カルボン酸系錯化剤である酢酸塩、プロピオン酸塩及びコハク酸塩を使用した浴は析出速度が速く、リン含有率が比較的低い中リン皮膜が得られる。一方、ヒドロキシカルボン酸系錯化剤であるクエン酸塩、アミノ酸系錯化剤であるグリシンやアスパラギン酸塩を用いた浴は析出速度が非常に遅く、リン含有率が大きな皮膜となる。

**3-3 無電解ニッケルめっきの析出機構** 無電解めっきの基本反応は、ニッケルイオンが溶液中で還元剤により電子を受け取り還元され、還元剤は酸化されることであるが、還元剤からの電子放出についての詳細機構については未だ定説はない状況である。提唱されている機構は原子状水素説<sup>(15)</sup>、局部電池形成説<sup>(16)</sup>、脱水素説<sup>(17)</sup>等が存在する。また、ニッケル析出についての基本反応は、還元剤によるニッケルイオンの還元反応とリンの析出反応があり、一般的には次式で表せる。



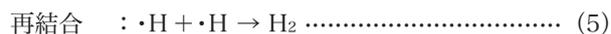
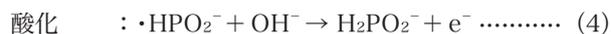
**反応(1)**はニッケル析出の主反応で生成した原子状のニッケルが触媒となり、析出反応が進行し、主成分の低下とpH低下を生じる。**反応(2)**によってリンが析出し皮膜中に取りこまれる。また、**反応(2)**が存在することで、消耗される還元剤の総量は**反応(1)**と**反応(2)**の合計となる。

現在まで、多くの研究において、実験事実として生成するH<sub>2</sub>/Niの比は1以下にはならず、リンの共析量は1~13wt% Pで変化することが報告されている<sup>(18)~(20)</sup>。**反応式(1)**及び**(2)**は酸化、還元反応の総括反応として表記した式であるが、還元剤からの電子放出についての詳細機構

について、最も実験結果との矛盾が少ない機構として脱水素化機構があげられる<sup>(21)</sup>。

本機構は、van den Meerakkerにより提唱された機構であるが、基本的にめっき金属と還元剤にかかわらず、全無電解めっきにおいて共通して反応の第1段階は還元剤の脱水素化反応であるとしている。例えば、次亜リン酸塩による無電解ニッケルめっきに適応すると以下のようなになる。

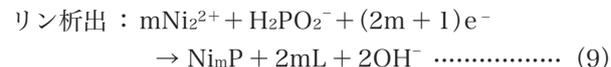
〈局部アノード反応〉



〈局部カソード反応〉



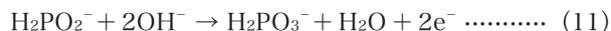
〈共析反応〉



局部アノード反応において**(5)**と**(6)**、局部カソード反応の**(7)**と**(8)**はそれぞれ競争反応であり、金属種や還元剤種によりどちらが優先するかが決まる。次亜リン酸塩による無電解ニッケルめっきでは、**反応(5)**が**反応(6)**に優先しほぼ100%の割合で進行するため、全アノード反応は**(10)**で表され還元剤の利用効率は最大で50%となる。



また、ホルムアルデヒドによる無電解銅めっきの場合には、**反応(6)**が**反応(5)**に優先し、全アノード反応は**(11)**で表されるので還元剤の利用効率は最大で100%となる。



第1段として還元剤の脱水素化反応が起こり、**反応(6)**の水素が酸化することにより電子を生じる反応機構を適用することで、全ての無電解めっきの析出機構を説明できるとされている。

**3-4 新たなめっき技術** 従来の無電解めっきでは、還元剤中に含まれるリンやホウ素などの元素がめっき皮膜中に共析して、めっき皮膜の電氣的、機械的あるいは化学的な特性に影響を及ぼす。機械的強度が要求される用途や非磁性であることが要求される用途に対しては、リンやホウ素などが共析したニッケル合金皮膜が好ましいが、電池の集電体として用いられる発泡ニッケルやニッケルの磁性が必要な用途に対しては純ニッケル皮膜が求められている。

表3 チタンイオンを使用するめっき浴組成と条件

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| Nickel sulfate   | 0.04 mol/dm <sup>3</sup>             |
| Titanium chloride (TiCl <sub>3</sub> and TiCl <sub>4</sub> ) | 0.08 mol/dm <sup>3</sup>             |
| Trisodium citrate (Na-Cit.)                                  | 0.24 mol/dm <sup>3</sup>             |
| Nitrilotriacetic acid (NTA)                                  | 0.04 mol/dm <sup>3</sup>             |
| Amino acid   | 100~500 ppm                          |
| pH   | 8~9 (adjusted by NH <sub>3</sub> aq) |
| Bath temp.   | 323 K                                |

新たな無電解めっき技術としてチタンレドックス法と呼ばれるチタンイオンを還元剤として使用する無電解めっきが検討されている<sup>(22)</sup>。表3に本めっき法の代表的な浴組成を示す。このチタンレドックスではリンやホウ素などの元素を含む還元剤を使用しないため、共析物を含まない純金属のめっき皮膜が形成できる。また、リンやホウ素等の共析のため、ニッケル無電解めっきが採用できなかった分野への適用が考えられる。チタンレドックスは、チタンイオンを電解により還元再生することにより、めっき反応に伴う多量の副生物の蓄積を起さない、ゼロエミッションのプロセス<sup>(23)</sup>についても検討されている。また、ウレタンの導電化処理としてチタンレドックスを採用した発泡ニッケルの適用例について述べる<sup>(23)</sup>。図8は50°Cでの発泡ニッケルをニッケル水素電池の正極集電体として使用した高温サイクル寿命試験の結果を示す。図からリン濃度が高い試料では約100サイクルで初期容量の80%程度に達していることが分かる。一方、リン濃度の低減に伴い、サイクル寿命が長くなる傾向を示した。ホウ素を含む試料はその量を変えて実験していないため傾向は不明だが、おおよそリンと同程度の濃度で若干良好な寿命特性を示すことが分かった。チタンレドックスプロセスで作製した試料では300サイクル経過時点で容量維持率が95%と最も高く長寿命であった。

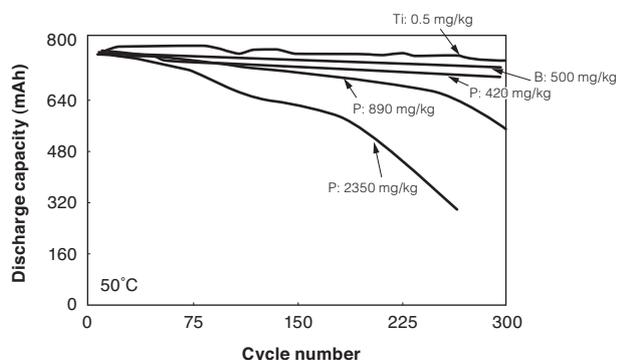


図8 Ni-MH電池の高温サイクル寿命試験

た。メカニズムについては、まず、集電体と電解液間の界面抵抗がニッケル溶出に伴い不溶性リン化合物が残留した層により増大し、その結果、集電体表面での温度上昇に伴う電解液の電気分解が促進されたものと考えられている。

#### 4. 結 言

本論文は、まずは二次電池用として近年需要を伸ばしているニッケル水素電池、ニッカド電池の正極として使用される発泡ニッケル基材の製法に関する新しい無電解ニッケルめっき法についてとりまとめたものである。新たなめっき技術として、1) 基本的にニッケル以外の不純物を含まない、2) 環境調和型の無電解ニッケルめっき浴を目指し、使用後の電解浴を再利用することで繰返しニッケル析出が可能なチタンレドックス法についても紹介した。チタンレドックス法で作成した発泡金属をニッケル水素電池に採用した場合は高温サイクル寿命試験において、300サイクルまでの充放電評価では初期容量からの低下が極めて少ないことも示した。

#### 参 考 文 献

- (1) 内田衛、表面技術、48、400 (1997)
- (2) G. Gutzeit, Plating, 46, 1275 (1959)
- (3) H. Narcus, Plating, 54, 380 (1967)
- (4) D. J. Levy, Electrochem. Technology, 1, 38 (1963)
- (5) 河野恵宣、特願2003-279801 (2003)
- (6) 手塚正博、北海道立工業試験場報告No.294 (1995)
- (7) 本多正明、まてりあ、38、471 (1999)
- (8) 水野修、SEIテクニカルレビュー、161号、112 (2002)
- (9) 海谷英男、National Tech. Rept., 32、631 (1986)
- (10) 谷川太志、Matsusita Tech. Jnl., 44、419 (1998)
- (11) 竹島広樹、Matsusita Tech. Jnl., 44、413 (1998)
- (12) A. Brenner, Proc. Am. Electroplaters Soc., 33, 16 (1946)
- (13) 岡博幸、表面技術、53、7 (2002)
- (14) 田代雄彦、表面技術、50、140 (1999)
- (15) 土井正、ぶんせき、5、206 (2006)
- (16) A. Brenner, Proc. Am. Electroplaters Soc., 34, 156 (1947)
- (17) 石橋知、表面技術、12、364 (1961)
- (18) 無電解めっき—基礎と応用、27、電気鍍金研究会編 (1994)
- (19) G. Gutzeit, Plating, 47, 63 (1960)
- (20) J. Randin, Plating, 54, 523 (1967)
- (21) van den Meerakker, J. Appl. Electrochem., 11, 395 (1981)
- (22) 稲澤信二、表面技術、53、694 (2002)
- (23) 環境調和型めっき技術、93、日刊工業新聞社 (2004)
- (24) 稲澤信二、表面技術、55、741 (2004)

執筆者

---

稲澤 信二\* : シニアスペシャリスト  
エレクトロニクス・材料研究所  
金属無機材料技術研究部 グループ長  
博士 (エネルギー科学)  
金属表面処理および電気化学技術に関する研究開発業務に従事



細江 晃久 : エレクトロニクス・材料研究所  
金属無機材料技術研究部 主席

真嶋 正利 : エレクトロニクス・材料研究所  
金属無機材料技術研究部 主席 博士 (エネルギー科学)

新田 耕司 : エレクトロニクス・材料研究所  
金属無機材料技術研究部 主査 博士 (エネルギー科学)

---

\*主執筆者