

## Ni-P 電析膜作製におけるマイクロバブルの効果

戸嶋 茂郎<sup>\*1</sup>, 高橋 樂龍<sup>2</sup>, 八幡 有美<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 鶴岡工業高等専門学校 創造工学科 (〒999-8511 山形県鶴岡市井岡字沢田 104)

<sup>2</sup> 鶴岡工業高等専門学校専攻科 生産システム工学専攻 (〒999-8511 山形県鶴岡市井岡字沢田 104)

<sup>3</sup> 平岡織染株式会社 技術本部 (〒340-0013 埼玉県草加市松江 4-1-8)

\* shigero@tsuruoka-nct.ac.jp

## Effects of Microbubble on Ni-P Electrodeposition

Shigero TOSHIMA<sup>\*1</sup>, Garyo TAKAHASHI<sup>2</sup> and Ami YAHATA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College

(104 Sawada, Inooka, Tsuruoka, Yamagata 999-8511 Japan)

<sup>2</sup> Department of Advanced Engineering Course, National Institute of Technology, Tsuruoka College

(104 Sawada, Inooka, Tsuruoka, Yamagata 999-8511 Japan)

<sup>3</sup> Technical R&D Div., HIRAOKA & CO., LTD.

(4-1-8 Matsue, Soka, Saitama 340-0013 Japan)

(Received July 26, 2022; Accepted September 20, 2022)

### Abstract

We investigated the effect of microbubble dispersion in a Watts-type Ni bath containing phosphorous acid on the chemical composition and crystal structure of Ni-P alloy electrodeposition. The presence of microbubbles during electrodeposition was found to accelerate the co-deposition of phosphorus into deposits, resulting in the amorphization of the Ni-P deposit.

*Key words* : Microbubble, Electrodeposition, Ni-P Alloy, Amorphous

### 1. 緒言

発生時の気泡径が 10 $\mu$ m~数 10 $\mu$ m の微細な気泡はマイクロバブル (Micro-Bubble, 以下 MB と略記する) と呼ばれる[1, 2]. 近年, この MB の微細なサイズに由来する様々な特性が注目されており, 工業分野, 環境分野さらには健康分野などへの応用が進められている[1-5]. しかしながら電気化学プロセスに MB を応用した報告はこれまでほとんどなされていない. MB はその微細なサイズおよび表

面張力の作用により気泡内部の圧力が増大するため, MB 存在下における電極反応においては, MB 消滅時のメカニカルな作用や気体電極活物質の溶解度の増加等によって, 例えば電極表面吸着種の表面濃度の変化や濃度過電圧低下などが起こることが予想される. 従って, 電気化学系への MB の導入は, 結果的に電極反応生成物の化学組成や結晶構造等に影響を及ぼすものと推察される.

一方, Ni-P 電析膜は古くから研究が行われてきた代表

的な二元系電析膜であり、例えば熱処理に伴って高い硬度を得ることが可能であることから、耐摩耗性表面処理等に用いられてきた。また P 共析量が 10mass%以上になると非晶質単相になることが知られており[6]、結晶粒界を有しない均一な非晶質 Ni-P 合金膜は、精密微細加工用材料として近年その用途を拡大しつつある[7]。

本研究の目的は、MB を分散させた電析浴中において定電流電解による Ni-P 合金電析を試み、得られた電析膜の結晶構造および化学組成の分析を行い、電析時の MB の存在が Ni-P 電析膜にどのような影響を及ぼすかを調べることである。

## 2. 実験方法

本研究で使用した MB 発生装置は石川により開発された旋回式微細気泡発生装置(アクアソリューションズ株式会社製)である[8,9]。電解浴は代表的な Ni 電析浴である Watts 浴に、P ソースとして亜リン酸  $H_3PO_3$  を  $10\sim 20g/dm^3$  ( $0.12\sim 0.24mol/dm^3$ ) 添加した酸性浴を用いた。浴組成を Table1 に示す。なお一部の電析については亜リン酸添加量  $10g/dm^3$  未満の条件においても行った。また試料電極には銅板を、対極にはチタン-白金-酸化イリジウム系不溶性アノード(日新化成株式会社製アノデック 200)を用いた。試料電極は  $10.0cm \times 2.0cm$  の銅板を電極面積が  $1.0 cm^2$  になるようにポリエステル基材粘着テープ(日東電工株式会社製 No.31B)で被覆し、直前に  $0.5mol/dm^3$  の希硫酸でエッチングを行い電析に供した。電気化学セル中に両電極を対向させて設置し、電極間距離を  $50 mm$  とした。また電気化学セル中の電析浴の体積は  $1.5 dm^3$  とした。

ガルバノスタット(北斗電工株式会社製 HA-151B)を用いて、一定電流密度  $50mA \cdot cm^{-2}$  で電析を行った。電析時間は  $120 min$  とし、電析中は浴電圧をモニターした。MB 存在下での電析については、MB 発生装置を  $20 min$  作動させて電析浴全体に MB を分散した後に電析を開始し、電析中も MB 発生装置を作動し続けた。なお本研究では電析浴中の気泡径の測定や気泡径の影響に関する解析は行わなかったが、常に同じ条件で電析浴中に MB を分散させた。また MB を分散しなかった場合は、電析中マグネティ

ックスターラーによる攪拌を行った。MB の分散および電析は全て浴温  $45^\circ C$  で行った。

得られた電析膜について X 線回折測定および組成分析を行った。組成分析は、電析膜を酸水溶液に溶解した後、Ni は ICP-AES 法、P はモリブデンブルー吸光光度法によりそれぞれ定量を行った。分析結果より電析膜の組成を決定した。

Table 1 Bath composition for Ni-P electrodeposition.

Chemicals	Concentration, $c / g \cdot dm^{-3}$
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	240
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45
$H_3BO_3$	30
$H_3PO_3$	10, 15, 20 (pH 0.8 – 1.2)

## 3. 結果および考察

電析中に浴電圧をモニターした結果、MB 分散の有無に関わらず約  $2.2V$  と一定であったことから、電解浴中への MB の分散によって見かけの電気伝導度および両電極上の電極反応に関わる過電圧に大きな変化はないと考えられる。

亜リン酸添加量を変えたそれぞれの浴組成で得られた電析膜の X 線回折測定の結果を Fig.1 に示す。なお基板である銅電極から電析膜を剥離することが困難であったことから、銅電極ごと測定を行っているため Cu のピークも現れている。これらの図から明らかのように、MB を分散させなかった場合は、亜リン酸添加量  $10g/dm^3$  では明確な Ni の回折ピークが現れ、亜リン酸添加量の増加とともにブロードなピークへと変化した。一方、MB 分散下において作製した電析膜の X 線回折測定結果は、亜リン酸添加量  $10g/dm^3$  ですでに Ni のピークがブロードになっており、Ni-P 電析膜の非晶質化が促進されていることが分かった。

次に電析膜の組成分析の結果を Fig.2 に示す。ここでは電析膜組成を膜中の P の含有量 mass% で表した。図のように MB 分散の有無に関わらず、亜リン酸添加量の増加に伴って、電析膜中の P 含有量は増加しているが、亜リン酸

添加量 10~15g/dm<sup>3</sup> の場合, MB 分散によって電析膜中の P 含有量が大きく増加することが分かった. 従って, Fig.1 に示した X 線回折測定において, MB 分散下での Ni-P 電析膜の Ni のピークがブロードとなったのは, 電析膜中の P 共析量が増大したためであることが明らかである. しかしながら亜リン酸添加量 20g/dm<sup>3</sup> の場合は, 電解浴中の

MB 分散の有無による X 線回折測定結果および電析膜組成の違いは認められなかった. このことからリン酸添加量が少ない場合に, MB 分散の影響が大きいと言える.

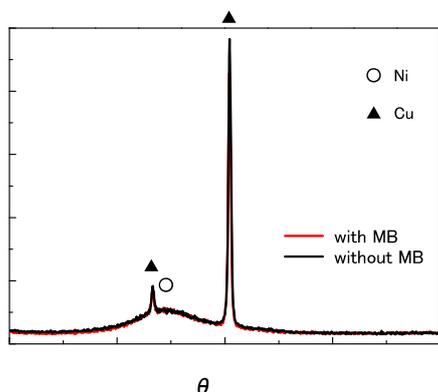
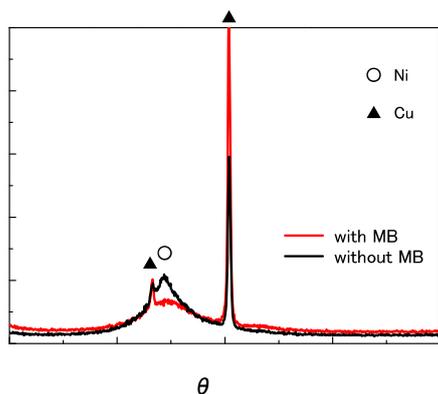
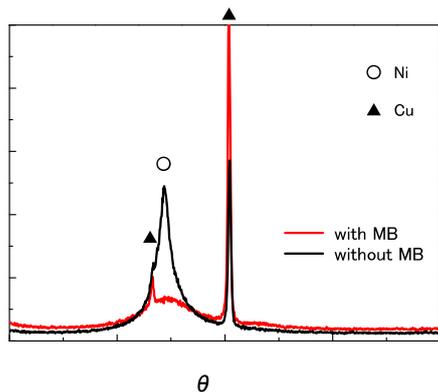


Fig.1 X-ray diffraction patterns of Ni-P films electrodeposited with or without MB. H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> concentration : (a) 0.12 mol/dm<sup>3</sup>, (b) 0.18 mol/dm<sup>3</sup>, (c) 0.24 mol/dm<sup>3</sup>

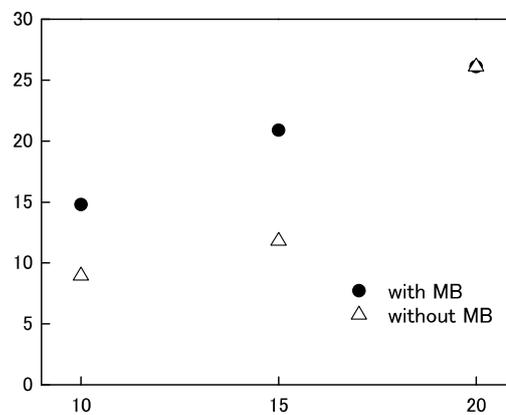


Fig.2 Variation of P content in Ni-P electrodeposit with phosphorous acid concentration.

Fig.3 は P 含有量がほぼ同程度 (約 6 mass%) であった電析膜の X 線回折測定結果を比較したものである. 図のように電析浴中に MB を分散しない条件で電析した試料は明確な Ni のピークを示したものの, MB 分散下で作製した電析膜は非晶質化に必要と言われている 10mass%以下の P 含有量であるにもかかわらず, Ni ピークがブロードとなっていることが分かる.

以上の結果より, 電析浴中の MB の存在が電析膜中の P

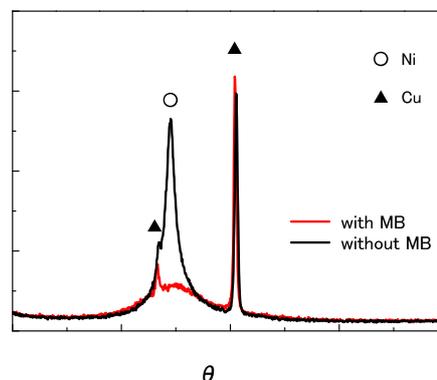
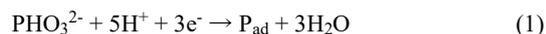


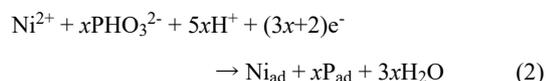
Fig.3 X-ray diffraction patterns of Ni-P film with approximately same P content electrodeposited with or without MB.

共析量を増大するだけでなく、非晶質化も促進していることが確認できた。

リンを単独で電気化学的に還元析出させることは不可能であるが、鉄族金属との合金膜として析出可能である。化学量論的には亜リン酸イオンからリン単体へのカソード還元は以下のように表すことができる。



ここで、添字の“ad”は電極表面吸着種を表す。従って、鉄族金属であるニッケルとの共析となる Ni-P 合金の析出は、化学量論的に以下に示すカソード還元過程および合金化（固相化）過程を経て進むものと考えられる。



MB は表面への OH<sup>-</sup> イオンの吸着により負に帯電しているという表面電位特性を有し、また MB 消滅時のメカノケミカルな作用も考えられることから[10]、MB の物理的・化学的性質やそれに付随する現象が、電極近傍および電極面における Ni<sup>2+</sup> イオン、PHO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンおよび電極吸着種に影響を及ぼしていることが推測できるが、電析浴中に分散している MB が析出過程のどの段階にどのような影響を及ぼし、P 共析量増加および非晶質化の促進に寄与しているかについては今後詳細に検討する必要がある。

#### 4. 結 論

Watts 浴型の Ni-P 電析浴を用いて、Ni-P 電析膜に及ぼす MB の影響について調べた結果、電析浴中への MB の導入により P 含有量が増加し、少ない亜リン酸添加量でも非晶質 Ni-P 電析膜を作製することが可能であることが明

らかとなった。また MB を導入することにより、同じ P 含有量であっても非晶質化が促進されることが分かった。

#### 謝 辞

本研究を遂行するにあたりアクアソリューションズ株式会社石川俊一氏より MB 発生装置をご提供頂きました。ここに記して深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] 大成博文, マイクロバブルのすべて, 日本実業出版 (2006), pp.166-279.
- [2] 柘植秀樹, マイクロバブル・ナノバブルの最新技術, シーエムシー出版 (2007), pp.1-108.
- [3] Z. Xiao, D. Li, F. Wang, Z. Sun and Z. Lin, Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> with a new recycling micro-nanobubble oxidation-absorption process based on HA-Na, *Separation and Purification Technology*, **242**, 116788(2020).
- [4] K. Bae, G. -S. Gu, N. -S. Noh, Y. -I. Lim, J. -W. Bae and D. -H. Lee, Bubble characteristics in pressurized bubble column associated with micro-bubble dispersion, *Chemical Engineering Journal*, **386**, 121339(2020).
- [5] S. Haris, X. Qiu, H. Klammler and M. M. A. Mohamed, The use of micro-nano bubbles in groundwater remediation: A comprehensive review, *Groundwater for Sustainable Development*, **11**, 100463(2020).
- [6] 増本 健, 渡部 徹, アモルファスめっき法とその応用, 日刊工業 (1990), p.245.
- [7] 森川 務, 石田幸平, 中出卓男, 電気 Ni-P 合金めっき皮膜の電着応力, 表面技術, **68**, 291(2017).
- [8] 特開 2012-239953
- [9] 特開 2011-088045
- [10] 穴戸道明, 佐藤 司, 成田洗杜, マイクロバブルの基礎特性と応用分野, 鶴岡工業高等専門学校研究紀要第 49 号, 62(2015).