

氏 名	稲 澤 信 二
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	論エネ博第 50 号
学位授与の日付	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	チタンイオンを使用する無電解ニッケルめっきに関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 萩 原 理 加 教授 尾 形 幸 生 助教授 野 平 俊 之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、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を製造するための新しい無電解ニッケルめっき法の研究をとりまとめたものである。更に、無電解めっき浴から得られた金属粉末の、特に導電ペーストや電磁波シールドへの適用について詳細に検討した結果についてもまとめており、全 5 章からなっている。

第 1 章は緒言であり、二次電池に正極として使用されている発泡ニッケル基材の製造方法、発泡ニッケル基材の特徴と課題につき述べた後、発泡ニッケル基材を工業的に製造するために実施されている無電解ニッケルめっきの課題と本論文の目標および範囲についてまとめている。

第 2 章では、チタンイオンを還元剤として用いる無電解ニッケルめっき法について、浴組成、析出条件及び再生条件について検討した結果を述べている。無電解ニッケルめっき浴の Ti (Ⅲ) イオン濃度、Ni (Ⅱ) イオン濃度、添加剤濃度、および pH とニッケルめっき速度との関係を検討し、得られた知見をもとに銅板ならびに多孔質ウレタン上へニッケル無電解めっきを実施した。この際、析出したニッケル皮膜は純度 99% 以上の高純度ニッケルであること、また、再生処理に関しては、使用後の無電解ニッケルめっきを pH 7~9 の中性からアルカリ性領域において電解還元することで、Ti (Ⅳ) イオンから Ti (Ⅲ) イオンへの再生が可能であることを明らかにしている。なお、本研究の無電解ニッケルめっきは、チタンイオンを還元剤としてチタンイオンの酸化還元を可逆的に実施するため、「チタンレドックスプロセス」と命名した。

第 3 章では、本手法によるニッケル発泡基材の連続試作を行っている。ニッケル発泡基材の工業レベルでの製造は、発泡ウレタンのフープ材（テープ状の連続体）を供給し、連続的に無電解めっきを実施することが主流である。本研究でも工業化の可能性を見極めるため、ニッケル析出とめっき浴の電解再生を同時に連続して行うシステムの構築とニッケル発泡基材の試作を実施し、連続操業の可能性につき検証した。検証実験では 100 時間以上の連続運転を実施し、本試作で得られた試料は、発泡金属製造において本工程に続く電気ニッケルめっき工程においても十分な導電性を示し、工業的に適応可能なプロセスであることを実証した。また、本連続試作で得た発泡ニッケル基材を使用したニッケル水素電池は、300 サイクルまでの充放電性能評価において初期容量からの低下が極めて少ないことも確認している。

第 4 章では、本研究のチタンレドックスプロセスの応用展開について述べている。チタンレドックスプロセスでは、高純度金属の析出が可能であることに着目し、基材上に被覆材としてニッケルを析出するのではなく、安定剤を加えず pH を 9 以上にした電解浴で、電解浴中にナノ粒径の粉末を析出させることに成功した。

更にニッケル以外の金属析出も可能であることにも言及し、本研究で得た金属微粉末の応用展開として、高導電ペースト、電磁波吸収材料への適用を検討した。導電ペーストへの適用については、本法で得られたニッケル微粉末が平均粒径 50 nm の鎖状クラスターであり、球状粉末適用時に比べ体積固有抵抗は約 1/8 以下に低減できることから、実用化が可能であることを述べた。電磁波シールド用途への適用の可能性については、先ず磁性粉末として飽和磁化の大きなニッケル鉄合金粉末を得る無電解ニッケルめっき浴組成を検討し、Ni-Fe20% 組成の粉末を得る浴組成を見出した。本金属微粉末を樹脂と混

合し、電磁波吸収特性を評価した結果、1 MHz～1.8 GHz の高周波数領域で透磁率の実部 (μ') が透磁率の虚部 (μ'') を上回り、携帯電話用途で要望されている、電磁波の減衰を抑え人体頭部への電磁波暴露を抑制する電磁波被爆 (SAR) 対策用途への有効性を述べた。

第5章では、以上の各章の総括と今後の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新しい無電解ニッケルめっき法に関するものであり、基本的にニッケル以外の不純物を含まないこと、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である環境調和型の無電解ニッケルめっき法の開発を目指したものである。開発したプロセスを適用することで、高純度な発泡ニッケル基材、ナノ粒径の金属微粉末が得られ、ニッケル水素電池、導電ペースト及び電磁波吸収材料への用途展開が可能であることを述べている。得られた成果は、以下のとおりである。

1. ニッケル無電解めっき浴の Ti (Ⅲ) イオン濃度、Ni (Ⅱ) イオン濃度、添加剤濃度、および pH とニッケルめっき速度との関係を検討し、得られた知見をもとに銅板ならびに多孔質ウレタン上へニッケル無電解めっき皮膜の析出に成功した。
2. 開発した無電解めっき法は、使用後、pH 7～9 の中性からアルカリ性において電解還元することで、Ti (Ⅳ) イオンから Ti (Ⅲ) イオンへの再生が可能であることを確認した。
3. 析出したニッケル皮膜は純度99%以上の高純度ニッケルであった。発泡ウレタンの導電化処理に本手法を適用し、発泡ニッケル基材を試作した。この基材を正極として使用したニッケル水素電池は、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を確認した。
4. 発泡ウレタンのフープ材を連続的に供給し、ニッケル析出とめっき浴の電解再生を同時に連続して行うシステムを構築した。検証実験では100時間以上の連続運転を実施し、工業的に適用可能なプロセスであることを実証した。
5. 本手法では、高純度金属の析出が可能であることに着目し、基材上に被覆材としてニッケルを析出するのではなく、安定剤を加えず pH を 9 以上にすることで、ナノ粒径のニッケル粉末として析出させることに成功した。ニッケルナノ粉末をペースト状に調製し、ポリイミド上に塗工した試料は、球状粉末適用時に比べ体積固有抵抗は約 1/8 以下に低減でき、導電ペーストとして実用可能であることを確認した。
6. 磁性粉末として、Ni-Fe 20%組成の粉末を得る浴組成を見出し、本金属微粉末を樹脂と混合したシートは、1 MHz～1.8 GHz の高周波数領域で透磁率の実部 (μ') が透磁率の虚部 (μ'') を上回り、携帯電話の電磁波被爆 (SAR) 対策用途へ有効であることを確認した。

これらの研究は、高純度なニッケル皮膜、ニッケルナノ粉末およびニッケル基合金粉末を得る新規な無電解めっき法であり、更に浴を再利用することで廃液を低減でき、環境負荷物質低減にも貢献できるものである。

よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月22日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認められた。