(b) 他の電解質との比較

それぞれアンモニアで pH 7.0 にした硼酸 (1%), 硫酸 (1%), クエン酸 (1%) 及び $(\text{COOH})_2$ (2%) 中で測定した場合及びこれ等を 90 min 後 $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}$ (pH 7.0) 溶液中に移した場合は, Fig. 9 の如くである。

Fig. 9 Neutralized with NH_4OH to pH 7.0

$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}$ 中に移した場合の電位の変化は, $(\text{COOH})_2$, 硫酸の場合には電位が相当貴に変化するが, 硼酸及びクエン酸の場合は, 洗滌だけの時と同様に, 逆に卑の方向の変化を示す。これは硼酸やクエン酸は陽極酸化された表面に非常に不安定に結合していることを示すものと考えられる。

4. 実験結果の要約

洗滌しただけ, 煮沸水で侵蝕させたもの, 或いは陽極

酸化を施したアルミニウム箔を硼酸の存在する水溶液中或いは存在しない水溶液中に浸漬して自然電極電位一時曲線を求め, 或いは溶液を互に交換した時の電位の変化の具合を比較検討した結果, 硼酸イオン(或いは分子)は, アルミニウムと安定な化合物を生成したり, 或いはゲル状の析出物を沈積する磷酸, 硫酸或いは珪酸ソーダ⁽⁵⁾等の場合とは違って, アルミニウム表面と非常に不安定に結びついて表面を保護し, Al^{3+} が表面から溶液中へ移動するために生ずる表面の侵蝕は防止され, 又水酸化物の如き Al^{3+} の二次的酸化生成物の沈積による表面の劣化変質も防止されるものと考えられる。この結合の有無及び詳細は今後の研究にまたねばならないが, これが電解蓄電器の化成用電解液や駆動用電解液(ペースト)に硼酸やその塩が使用される最大の理由と推察する。クエン酸も硼酸と似た作用を呈する。

6. 結 言

終りに臨み本研究に対し御指導御教示をいただいた京都大学岡田辰三教授, 並びに当社研究所石川室長及び麻生室長代理に対し, 深く感謝する。

(昭 30—6—15 受理) (昭 32—5—9 再受理)

文 献

- (1) 小久保 (Kokubo): アルミニウムの性質及び用途, 130, 内田老鶴園 (1940)
- (2) N. Hackerman, J.D. Sudbury: *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 109 (1950)
- (3) 佐藤 (Sato): 電化 (this Journal), **25**, 8 (1957)
- (4) 佐藤 (Sato): 同誌 (ibid.), **24**, 506 (1956)
- (5) J.M. Bryan: *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 169 (1950)

ピロリン酸浴によるニッケル合金の電着*

Electrodeposition of Nickel Alloys from the Pyrophosphate Bath

S.K. パニッカー**, T.L. ラマチャー**

S.K. Panikkar and T.L. Rama Char

1. 緒 言

先に Panikkar と Rama Char⁽¹⁾はピロリン酸サク塩がニッケルメッキに好適であることを示した。別に亜鉛上にニッケルメッキするのに zialite 浴⁽²⁾なるものが提唱されており, これはニッケルをアンモニア性ピロリン酸及びクエン酸サク塩の形で含むものとされている。またピロリン酸浴は既に銅メッキに対して実用上確立されている。ニッケルと銅はピロリン酸によって何れもサク

塩を作るので, この系統の浴による合金メッキも可能のように思われる。実際にピロリン酸浴におけるニッケルと銅の二つの陰分極曲線は交叉し, この可能性を裏付けている。本研究はピロリン酸浴よりの種々の金属, 合金の電着に関する研究の一環をなすものであって, Ni-Sn 合金電着については既に別報⁽³⁾であり, 本報においては Ni-Cu, Ni-Co, Ni-Mn, Ni-W の共析について報告する。

2. Ni-Cu

Ni-Cu 合金メッキ浴は塩化ニッケル, ピロリン酸銅, ピロリン酸カリを含み, K : P_2O_7 の比は 7 (重量) である。ニッケル量は単独浴の結果に基づいて一定に保った。ニッケル含量の多い合金電着を得るには銅濃度を低くす

* Presented originally in English and translated into Japanese by S. Tajima, Tokyo Metropolitan University, Tokyo

** Electrochemistry Laboratory, Department of General Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore (India)

ることが静止条件では必要であった。陰極は多くの場合白金筒を用い、これを鑄込んだ合金陽極の内側におき、必要あれば回転させた。槽は 200 cc ビーカーでメッキ時間は 5~40 min である。

Table 1 は電着合金組成、電流効率、陰極電位に及ぼす電流密度、液中の金属含量の影響を示す。

Table 1

Anode 45% Ni, 55% Cu, Temp. 60°C, Still Plating, Bath Voltage 0.7~2.0 V, pH 8.7~9.4 for each Concentration, the First figure under C.D. gives Ni % by Weight in the Deposit, the Second the Cathode Efficiency %, and the Third the Cathode Potential (negative sign) in Volts on Hydrogen Scale.

Concentration in solution, M		Current density A/dm ²									
Ni	Cu	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
0.3	0.15	1	16	29	24	22	19	14			
		100	99	93	92	91	90	87			
		0.51	0.84	0.89	0.92	0.93	0.94	0.95			
	0.10	2	19	46	42	38	34	29	27		
		96	95	92	91	90	85	83			
		0.59	0.82	0.87	0.92	0.95	0.95	0.96	1.00		
	0.05	19	46	55	50	49	43	34	31	20	18
		93	92	90	86	81	80	74	67	53	42
		0.73	0.78	0.86	0.90	0.95	0.96	0.99	1.05	1.06	1.17
	0.025	45	66	71	69	66	62	52	41	30	28
		86	84	80	79	64	58	44	40	33	27
		0.74	0.77	0.82	0.88	0.95	0.95	1.00	1.07	1.08	1.19
	0.0125	71	78	78	72	71	68	65	46	42	31
		84	71	70	66	52	47	42	30	24	18
		0.77	0.81	0.85	0.87	0.96	0.97	1.01	1.08	1.09	1.20
0.5	0.05	37	53	59	55	54		51		22	
		78	79	81	83	76		67		40	
		0.80	0.84	0.90	0.91	0.94		0.97		1.06	
	0.1	10	35	40	36	36		24		17	
		95	91	89	87	83		72		59	
		0.74	0.85	0.93	0.94	0.98		1.04		1.18	
0.05		8	33	30	26	15		11			
		96	94	87	87	80		74			
		0.75	0.88	0.94	0.95	1.02		1.07			

これにより 1~78% ニッケルを含む合金電着が白金又は銅陰極上に得られることがわかる。これらは何れも密着性よく平滑であり、組成により赤~白の色調が得られる。メッキ中のニッケル量は浴中の銅の減少、ニッケルの増大に伴って大となる。電流密度を増すとメッキ中のニッケル量を増し約 1 A/dm² の点で逆転が起る。即ちニッケルの方が貴な金属となり、ニッケル量は減る。

逆転は大抵の条件の下で起り、二金属についての陰分極曲線を求めてもこれを確かめることができる。Raub⁽⁴⁾は青化浴より黄銅電着の際にこれを認めており、この現象は更に研究する価値があると思われる。ピロリン酸の量と液の pH 並びに陽極組成 (27, 45% ニッケル) はメッキの組成にほとんど影響しない。温度の上昇 (40~80°C) は高電流密度において電着物のニッケル量を増す。1 A/dm² 以下ではその変化の度合は規則的でない。陰極を回転させるとニッケル%を低める。添加剤については、クエン酸アンモン、ロッセル塩、蔞酸アンモン、青化カリ、ト

リエタノールアミンなどについて試みた。これらはいずれもニッケル量を高めたが、析出物の状況は余りよくなかった。最適の液組成 0.3 M Ni, 0.05 M Cu の液にクエン酸塩 (20 g/l) 或いは青化カリ 5 g/l を加えるとニッケル 80% にまで到らしめることができた。

陰極電流効率 (ニッケルに対してのみ) は多くの場合ほとんど 85% に近いが、高電流密度で、液中に銅の濃度が低い場合には銅の効率が低いため、効率は低かった。温度の上昇と添加剤——クエン酸アンモン、蔞酸アンモン (20 g/l)、青化カリ——は効率と限界電流 (8 A/dm² まで) を高めた。陰極電位は電流密度の増大或いは温度の低下に伴って増大した。金属含量或いは添加剤の変動の影響は一定したものではなく、また著しくなかった。メッキ液のスローイングパワーは満足すべきもので、陽極の溶解に伴うトラブルはなかった。これらの電着層の構造及び諸性質については更に研究を進めている。

3. Ni-Co

コバルトは塩化コバルト (0.3 M) とピロリン酸カリ (P₂O₇: Co=8 (重量)) を含む浴より約 90% の電流効率で 3 A/dm² 迄の電流密度で電着せしめることができる。ただし銅を陰極、コバルトを陽極とした。温度は 60°C、浴は静止とする。この二つの金属はピロリン酸浴でサケ塩を作り、陰極電位を測定すると、両者の値は単塩浴におけるように近接していることがわかる。ニッケルとコバルトに対する電位曲線は交叉し共析の可能性を示している。

Table 2 は電着合金組成、陰極効率及び陰極電位に及ぼす電流密度、コバルト含量の影響を示す。

Table 2

Electrolyte Concentration-Ni 0.3 M (as chloride), Cobalt Chloride, P₂O₇: Metal=8, Ammonium Citrate 20 g/l. pH 9.5, Cathode: Platinum, Anode: Stainless Steel. Temp. 60°C, Still Plating. Bath Voltage 1~3 V. For each Concentration, the First Figure under C.D. gives Ni % by Weight in the Deposit, the Second the Cathode Efficiency %, and the Third the Cathode Potential (negative sign) in Volts on Hydrogen Scale.

Cobalt conc. in solution, M	Current density A/dm ²											
	0.5	1	2	3	4	5	6	8	10	12		
0.3	42	42	40	40	42							
	77	77	78	78	81							
	0.75	0.78	0.82	0.86	0.90							
0.1	64	67	66	70	67	65						
	76	77	77	83	82	79						
	0.76	0.79	0.84	0.89	0.91	0.93						
0.05	82	82	82	82	83	83	84	85	85	88		
	82	82	83	91	88	87	88	84	80	76		
	0.77	0.82	0.90	0.97	0.98	1.04	1.09	1.12	1.18	1.31		
0.025	91	91	91	91	91	90	90	90	92	92		
	83	85	85	85	90	88	87	85	83	78		
	0.78	0.84	0.93	0.98	1.02	1.05	1.11	1.13	1.24	1.31		

密着性よく平滑で白色光沢の, あたかも光沢ニッケルのような良好なる合金電着を得ることが可能である. ニッケル量は電解条件により 40~92% の分析値を示す. 電着物中のニッケル量は液中のコバルト量を減ずると増すが, 色々の濃度において合金組成は電流密度にはほぼ無関係である. このような現象は当研究室において Sathyanarayana と Rama Char⁽⁵⁾ がスルファミン酸浴による Ni-Zn 合金の電着の際に認めた処であり, 更に詳しく研究する必要がある. 陰極電流密度は電流密度により著しくは変動せず, ピロリン酸浴 (0.3 M ニッケル) よりのニッケル電着の場合とほぼ同じオーダーである. ニッケルの限界電流密度は 5 A/dm² であるから, 共析によりこの値は大となっていることがわかる. 陰極電位は電流密度と共に増し, 液中のコバルト量が減っても増している.

4. Ni-Mn

マンガンもピロリン酸とサク塩を作る. Table 3 はマンガン (9% 迄) がニッケルとかなり高い陰極効率で共析し得ることを示している. この合金電着は平滑で密着性よく, 光沢ニッケルメッキの外観を示す. 液中のマンガン量 (塩化マンガンとして) は 0.05 M 以上に上げられない. これ以上では浴が不安定となる. 析出物の分析の誤差は $\pm 0.5\%$ である. 両金属の分析の結果より明かにされたことだが, 析出中には外部からの物質の介入は認められなかった.

Table 3 Bath Voltage 1.0~2.6 V. Other Conditions Same as in Table 2

Manganese conc. in solution, M	Current density, A/dm ²						
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0
0.05	99	98	96	92	91.5	91.5	91.0
	84	82	82	82	81	75	70
0.025	0.86	0.91	0.97	1.00	1.02	1.08	1.10
	100	98	98	97.5	97.5	97.0	96.5
	82	82	81	81	80	78	76
	0.86	0.87	0.89	0.98	0.99	1.02	1.06

5. Ni-W

タングステンもピロリン酸浴よりニッケルと共析する

ことができる. Table 4 にこれを示す. 共析物はタングステン 13% 迄は光沢ニッケルメッキの外観を示し, 2 A/dm² 以上ではヤケを生ずる. 分析値は $\pm 1\%$ の精度である.

Table 4 Electrolyte Concentration-Ni 0.3 M (as chloride), P₂O₇: Ni=7, Sodium Tungstate 0.1 M. Cathode Cu, Anode Ni. Bath Voltage 2~3 V. Other Conditions as in Table 2.

Current density, (A/dm ²)	Deposit composition (%)		Cathode efficiency (%)
	W	Ni	
0.25	11	89	91
0.50	13	86	61
1.0	13	87	55
2.0	13	87	38
3.0	24	75	14
4.0	40	56	5

特殊な金属の共析がこのピロリン酸浴によって可能であり興味深いので合金電着について電解条件の影響, 添加剤, 陽極現象, 析出物の構造と性質などについて更に詳細なる研究を行うべく計画している. また始めに得た結果より有望に思われるのでこの浴よりの Ni-Zn 合金の電着の研究も行いたいと考えている.

〔感謝〕 本研究を行うに当り大なる関心を寄せられた学部長 K.R. Krishnaswami 教授に厚く感謝する. 著者の一人 (S.K. Panikkar) は本研究期間中 Senior Research Scholarship を与えられたことに対しインド政府に厚く感謝する. (昭 32-6-18 受理)

文 献

- (1) S.K. Panikkar, T.L. Rama Char: *J. Sci. Ind. Research India*, **14B**, 603 (1955)
- (2) R.L. Tuttle: U.S. Pat. 2,069,566 (1937); *Modern Electroplating*, The Electrochemical Soc., New York, 246 (1942)
- (3) J. Vaid, T.L. Rama Char: *J. Sci. Ind. Research, India*, under publication
- (4) E. Raub: *Metallüberfläche*, **1**, 17 A (1953); *Products Finishing*, **17**, No. 11, 55 (1953)
- (5) S. Sathyanarayanan, T.L. Rama Char: *Bull. India Section, Electrochem. Soc.*, **5**, 83 (1956)
- (6) M.L. Holt, A.G. Gray: *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 144 (1940)