鉄-ニッケル合金電着用スルファミン酸塩浴の溶液特性^{*1,*2}

(昭和43年8月13日受理)

大野 淑・向 正 夫^{*3}

前報までに鉄-ニッケル合金薄膜電着用電解液としてスルファミン酸ニッケルを主剤とする電解浴を開発してきた。本論文ではその溶液特性に関して従来の硫酸ニッケルを主剤とする電解液と対比しつつ二、三の検討を行なった。

波長 300~750 mμ の範囲での吸収スペクトルの観察、比導電率、粘度の測定を行ない、また比重測定から見掛け分子容を計算した。吸収スペクトルの観察では、スルファミン酸塩浴中のニッケルの吸光度が同一ニッケル濃度において硫酸塩浴のそれよりも多少大きく現われている。さらにこれらの溶液特性の観察からスルファミン酸塩浴中のニッケルイオンの溶液構造を考察した。濃厚なスルファミン酸ニッケル溶液中のニッケルイオンは解離しないで水分子や他の分子種を会合したクラウドと呼ばれるような大きなイオン集団を形成しているように考えられる。

1 緒 言

著者らは細線材の表面に連続的に鉄-ニッケル合金の薄膜を電着させ、これを電算機の記憶素子とすることを目的として、この合金電着の電解液の種類、組成、電解条件、電解槽構造などの諸因子について検討し、それらの結果を報告してきたが^{1~6)}、これまでの研究でとくに実用性があると認められ、事実その電着薄膜が電算機記憶素子としての厳密な磁気特性の試験に合格させることに成功したスルファミン酸ニッケルを主剤とする電解液（以下スルファミン酸塩浴と呼ぶ）について、今回はこの多元系混合電解質溶液におけるニッケルイオンをめぐる溶液構造に関する基礎的知見を得るためにつぎのような溶液特性の検討を行なった。

まずスルファミン酸ニッケルはその飽和溶解度が他のニッケル塩に比較して非常に大きく、したがって電解液中の金属イオン濃度を高く保持することが可能で、これは電着合金組成を再現性よく期待するために極めて好都合のことであるが、さらに著者らの過去の研究では、一定の合金組成のためには鉄イオンやニッケルイオンが溶液構造において安定であることや相互にある程度の会合作用のあることが望ましいことも知られているので¹⁾、そのような見地からこのスルファミン酸塩浴がその組成、濃度においてこのような溶液構造上の期待がもてるであろうか否か、とくにニッケルイオンをめぐる溶液構造をどのように推論することができるかなどを検討することを目的として、吸収スペクトルによる観察と比導電率、比重および粘度の測定、さらに見掛け分子容の計算などを試みた。ついでこの電解液には各種の配合塩や添加剤を加えているので、これらと基本組成との間の相互作用についても検討した。

2 実験方法

2.1 試料溶液の調製

この研究に取扱ったスルファミン酸塩浴は市販のニッケル濃度 86.5 g/l のスルファミン酸ニッケル溶液を原液とし、これに硫酸第一鉄、ホウ酸、有機還元剤、光沢剤などをそれぞれ表1のa欄に示す濃度となるように配合した。また比較試料溶液とするためこの種の合金電着に他の研究者が試みている表1のb欄に示すような硫酸ニッケルを主剤とし、これに鉄塩などを配合した硫酸塩浴をも用意した。

表1 電 解 液 組 成

a) スルファミン酸塩浴			
スルファミン酸ニッケル	Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ (Ni ²⁺ として)	86.5 g/l	
硫酸第一鉄	FeSO ₄ (Fe ²⁺ として)	4.5 "	
ホウ酸	H ₃ BO ₃	30.0 "	
塩化ヒドロキシルアミン	HCl・NH ₂ OH	3.0 "	
サッカリンソーダ	NaC ₆ H ₄ (SO ₂)(CO)N	0.6 "	
ラウリル硫酸ソーダ	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	0.075 "	
スルファミン酸	HSO ₃ NH ₂	pH調整	
b) 硫酸塩浴 (M. E. Henstock) ⁷⁾			
硫酸ニッケル	NiSO ₄ ・6H ₂ O	200.0 g/l	
硫酸第一鉄	FeSO ₄ ・7H ₂ O	8.0 "	
塩化ニッケル	NiCl ₂ ・6H ₂ O	5.0 "	
ホウ酸	H ₃ BO ₃	25.0 "	
サッカリン	C ₆ H ₄ (SO ₂)(CO)NH	3.0 "	

2.2 吸収スペクトルの観察

ニッケルめっき用の硫酸ニッケルを主剤とする電解浴中のニッケルイオンをめぐる溶液構造に関しては Saubestre ら⁸⁾がいろいろの会合体の存在を推論している。同様にスルファミン酸ニッケル溶液においてもニッケルイオンとスルファミン酸イオンをめぐる溶液構造上の相互作用を想像することが可能であろう。そこで両浴におけるニッケルイオンの吸収帯について吸収波長域の移行や吸光度を比較検討するとともに、それらに硫酸第一鉄の配合による影響、pH 依存性、その他添加剤による影響などを観察することとした。

吸収スペクトルの測定には試料溶液を光路長 2 mm の水晶セルに入れ、島津光電分光光度計 QR 50 型を使用し、ニッケルイオンの吸収帯を中心として近紫外から可視部の波長範囲 (300~750 mμ) にわたって波長-吸光度関係曲線を求めた。

7) M. E. Henstock, E. S. Spencer, Timms, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 40, 179 (1963).

8) E. B. Saubestre, *Plating*, Sept. 1958, 927.

*1 この報文を「鉄-ニッケル合金電着に関する研究(第7報)」とする。

*2 前報(第6報)、大野、向、金属表面技術、19, 201 (1968)。

*3 Izumi OHNO, Masao MUKAI 東京工業大学工学部応用電気化学科：東京都目黒区大岡山。

1) 大野、向、金属表面技術、15, 48 (1964)。

2) 大野、戸田、向、金属表面技術、16, 52 (1965)。

3) 戸田、大野、向、金属表面技術、16, 241 (1965)。

4) 大野、戸田、向、金属表面技術、17, 465 (1966)。

5) 大野、向、金属表面技術、18, 86 (1967)。

6) 大野、向、金属表面技術、19, 201 (1968)。

2.3 比導電率の測定

溶液会合の有無は導電率の加成性に関係があるので、吸収スペクトルの観察に対応させつつ各単独溶液およびそれらの混合溶液について比導電率の測定を行なった。比導電率測定管中の試料溶液の抵抗を横河製コールラッシュブリッジ (K-1 型) により測定し、比導電率を求め、比導電率におよぼす濃度の影響を観察した。比導電率測定管は径 25 mm のガラス製 U 字管で、両極の白金板は測定の都度、常法により新しく白金黒めっきした。これらを 45°C に保持する恒温槽内に固定し、30 分間保持してのち抵抗測定を行なった。

2.4 粘度の測定

比導電率測定と同様に各試料溶液の粘度をオストワルド粘度計によって 45°C に保持する恒温槽内で測定し、絶対粘度を計算した。

3 実験結果

3.1 吸収スペクトル

スルファミン酸は固体の硫酸ともいわれ、その水溶液は硫酸と類似の性質を有することから、その塩であるスルファミン酸ニッケルの溶液と硫酸ニッケルの溶液とはニッケルイオンに関して互いに類似した溶液構造をもつことが想像される。そこで両溶液について主としてニッケルイオンの吸収帯の詳細な観察を行なうこととした。

a) ニッケルイオンの吸収帯

両溶液のニッケル吸収帯について対比した結果は図 1~4 のようであった。すなわち、スルファミン酸ニッケルおよび硫酸ニッケルの両単独溶液のニッケル濃度を 1.5 mol/l として測定した図 1 によれば、いずれもニッケルイオンの吸収帯が 395, 660, 720 mμ に存在し、両溶液の吸収波長域はまったく一致しているが、吸光度を比較してみると、多少スルファミン酸ニッケル溶液の方が大きく現われている。これはスルファミン酸ニッケルは 1:2 塩であるが、硫酸ニッケルは 1:1 塩であること、またスルファミン酸イオンの中にはアミンが含まれていることなどから、両溶液中のニッケルイオンをめぐる溶液構造には多少相違があるものと思われる。

b) pH の影響

スルファミン酸ニッケル溶液におけるニッケルイオンの吸収帯

図 1 スルファミン酸ニッケル溶液と硫酸ニッケル溶液の比較

1: スルファミン酸ニッケル 1.5 mol/l, 2: 硫酸ニッケル 1.5 mol/l

図 2 pH の影響

についてその pH 依存性を観察するために、ニッケルイオン濃度は 86.5 g/l と固定し、添加する遊離スルファミン酸濃度を加減して pH 1 と pH 2 の溶液をつくり、この両者について吸光度を比較した。その結果は図 2 に示すように、pH 2 の方がわずかながらニッケルイオンの吸光度が大きく現われている。ニッケルイオン濃度は両溶液において等しく、遊離スルファミン酸の濃度は pH 1 の方がむしろ高いはずであるから、この吸光度の差は結局溶液内部における pH の変化にともなうニッケルイオンをめぐる和水平衡に多少の変化が生じたためと考えられる。

c) 鉄イオン添加の影響

鉄-ニッケル合金電着に用いられる電解液では、上記のニッケル塩溶液に鉄塩として硫酸第一鉄を配合している。そこでスルファミン酸ニッケル溶液に鉄塩を添加した溶液について吸収スペクトルを測定した結果は図 3 のようであった。波長域 300 mμ 以下に見られる第一鉄イオンの吸収は、鉄塩配合の重量百分率 $\left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+}} \times 100 \right)$ を 0~20 と増大するとともに、吸光度が増大している。またこの混合系溶液中におけるニッケルイオンの吸収はスルファミン酸ニッケル単独溶液の場合よりもわずかに減少する傾向にあることが認められた。なおスルファミン酸ニッケル浴の場合のこの鉄の吸収帯は硫酸ニッケル浴の場合よりも多少不明瞭であった。

図 3 鉄塩の影響

1: $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Ni}} \times 100 = \text{FN} = 0$, 2: FN=3, 3: FN=10, 4: FN=20
Ni: 1.5 mol, pH: 1.0

これらのことから、スルファミン酸塩浴では鉄イオンがスルファミン酸イオンとなんらかの相互作用をもつことも想像されるが、先に報告したりピロリン酸ニッケル-鉄塩系混合溶液において想像されたニッケルイオン、鉄イオン共存の錯体のような溶液構造を推論することは不可能であった。

d) 各種添加剤の影響

すでに表1に示したように著者らが開発した鉄-ニッケル合金電着浴には、ホウ酸をpH緩衝剤としてばかりでなく、この種の磁性合金電着にはとくに大切な結晶微細化ないし磁気特性を支配するものとして大量に添加することが行なわれている。

またこの電解浴中の第一鉄イオン (Fe^{2+}) は大気中の酸素や陽極反応によって第二鉄イオン (Fe^{3+}) に酸化される恐れがあるので、これを防止する目的で還元剤として塩酸ヒドロキシルアミンを加えている。

さらに一般のニッケルめっきに慣用の光沢剤、平滑化剤としてサッカリンや界面活性剤なども配合している。

したがってこれらの各種の添加剤とニッケルイオンとの相互作用についても考慮がはらわれなければならない。しかしこれらの添加剤を表1の組成に配合したスルファミン酸塩浴の吸収スペクトルを観察した結果は図4のように、ニッケルイオンの吸収に関する限りスルファミン酸ニッケル単独溶液のそれとほとんど一致していることから、これらの添加剤はいずれもニッケルイオンとなら特別な相互作用を起こさないものと判断された。

図4 添加剤の影響

1: スルファミン酸ニッケル単独溶液, 2: スルファミン酸ニッケル+ホウ酸, 3: スルファミン酸ニッケル+硫酸第一鉄+ホウ酸, 4: スルファミン酸ニッケル+硫酸第一鉄+ヒドロキシルアミン

3.2 比導電率

表2はスルファミン酸ニッケル溶液と硫酸ニッケル溶液の両単独溶液においてニッケル濃度を同濃度として、その比導電率を測定し、さらに両溶液に同濃度の硫酸第一鉄を混合した場合の加成性について検討した結果である。

両溶液に硫酸第一鉄を配合した場合の加成性については、硫酸ニッケル溶液の場合硫酸第一鉄単独溶液の比導電率を加算した計算値が混合系溶液の実測値にはば等しいがやや小さく現われているのに対して、スルファミン酸ニッケル溶液の場合には実測値の方が約10%小さく現われている。このことは前記スペクトルの観察結果とも考え併せて、スルファミン酸塩浴における鉄塩の混合が単純でなく、溶液構造に硫酸ニッケル浴の場合より多少複雑

表2 比導電率 (κ) の加成性

	硫酸塩浴 $\kappa (\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	スルファミン酸塩浴 $\kappa (\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
Ni 塩単独溶液濃度 1.5 mol/l	0.072	0.012
FeSO_4 単独溶液濃度 0.086 mol/l	0.066	0.066
計算値 (合算値)	0.138	0.168
混合溶液実測値	0.144	0.155

(温度 45°C)

図5 比導電率、分子導電率と濃度の関係

1: スルファミン酸ニッケル, 2: 硫酸ニッケル

な因子を考えてよいものと考えられる。

図5は両単独溶液の比導電率および分子導電率と濃度の関係を求めた結果であるが、全濃度範囲にわたってスルファミン酸ニッケル溶液は硫酸ニッケル溶液よりも高い比導電率を示し、硫酸ニッケル溶液の比導電率は飽和濃度まで上昇しているのに対して、スルファミン酸ニッケル溶液の比導電率は1.5 mol/l 付近に極大値をもち、これ以上の濃度ではかえって減少を示している。これは1.5 mol/l 以上の濃度でスルファミン酸ニッケルはもはや解離せず、むしろこの非解離性の溶液構造がイオンの移動を妨げているようなことが考えられる。

3.3 粘度

両溶液の粘度測定結果は図6に示すように、濃度の増大にともなって粘度の濃度勾配がより大きくなっている。しかし両溶液の

図6 粘度と濃度の関係

—○—: スルファミン酸ニッケル, —●—: 硫酸ニッケル

粘度特性としては比導電率で見られたような明瞭な差異が認められない。このように両溶液の間に比導電率と粘度の対応を見出せない理由として、ニッケルイオンをめぐる水和状態の差異、あるいは陰イオンとの相互作用の差異が考えられよう。

3・4 見掛け分子容の計算

比導電率、粘度の測定と同濃度の両ニッケル塩溶液の比重を測定し、次式⁹⁾によって見掛け分子容 (Φ) の計算を試みた。

$$\Phi = \left[\frac{1000}{m d d_1} (d - d_1) + \frac{M}{d_1} \right]$$

m : molality で表わした濃度, d_1 : 溶液の密度

d : 純水の密度, M : 溶質の分子量

見掛け分子容と濃度の関係を求めた結果を図 7 に示す。両溶液とも 1 mol/l 以下の低濃度域ではニッケルイオン特有の周囲の水分子との強い結合に起因するマイナス値を現わしているのに対して、高濃度域ではプラス値を現わし、とくにスルファミン酸塩溶液では大きいプラス値の見掛け分子容となっている。これは和したニッケルイオンをスルファミン酸イオンがとり囲んで、これが周囲の水分子を排除しているような溶液構造、あるいは不解離のスルファミン酸ニッケルの分子状の溶液構造を想像することができよう。

図 7 見掛けの分子容

—○—: スルファミン酸ニッケル, —●—: 硫酸ニッケル

4 考 察

硫酸ニッケル溶液におけるニッケルイオンの錯体に関する Saubestre の推論⁸⁾を参考にして、スルファミン酸塩浴におけるニッケルイオンをめぐる溶液構造について考察を加えたい。

スルファミン酸の溶液の性質には硫酸と類似していることからスルファミン酸ニッケル溶液も一応硫酸ニッケル溶液と同様のニッケルイオンをめぐる溶液構造をとると仮定して考えてみると、希薄領域ではまず常識的にニッケルは 6 配位であるから簡単に (a) のような水和錯体が考えられよう。しかしニッケルイオンは (b) のような 4 分子の水をもった水和錯体の形成も推論され、また硫酸イオンと (c), (d) のような 3 量体, 4 量体の会合体の形成も考えられているから、これらと同様にスルファミン酸イオンとニッケルイオンとが (c'), (d') のような 3 ないし 4 量体を形成

することも想像される。とくにスルファミン酸ニッケルが 1:2 塩であることから考えると、(c'), (d') のような 3~4 量体の形成は 1:1 塩である硫酸ニッケルの場合よりも可能性が大きいと思われる。しかしこのような会合体を形成するとしても、中心と

なるニッケルイオンにはつねに 4~6 個の水分子が強固に結合して、そのまわりにスルファミン酸イオンが存在することとなる。そしてこのような会合体ないしイオンの集団はさらに互いに静電引力による相互作用を受けて巨大なイオン集団にまで発達することも考えられる。すでに Saubestre によってこのような巨大なイオンの集団に対して“cloud”と呼ぶことが提案されている⁸⁾、濃厚なスルファミン酸ニッケル溶液中のニッケルイオンの溶液構造としては典型的なこのような“cloud”を想定することが可能と思われる。

前述の実験結果のうち、スルファミン酸ニッケル溶液における濃度の増大にともなう比導電率の極大からの減少、粘度の上昇、見掛け分子容の大きなプラス値などの諸現象や諸特性はいずれもこのような“cloud”の想定を肯定するものであろう。そして吸収スペクトル曲線において吸収帯波長域が不変で、吸光度だけが多少変化する事実は、この“cloud”における中心のニッケルの配位は不変で、その周囲の溶液構造における転移を示唆しているものと考えられる。

5 要 旨

この研究報告では、スルファミン酸ニッケル溶液およびこれを主剤とする鉄-ニッケル合金電着浴についてその溶液諸特性から溶液構造になんらかの知見を求めることを目的として、既往の硫酸ニッケルを主剤とする電解浴と対比しつつ吸収スペクトル曲線、比導電率、粘度、見掛け分子容などを検討した結果、ニッケルイオンをめぐる溶液構造はスルファミン酸ニッケル溶液において硫酸ニッケル溶液におけるよりも多少複雑な会合体を想像できるが、とくに明瞭な錯体の形成は考えられなかった。しかし考察の項で述べたようなニッケルイオンを中心とし、さらに互いに集合した巨大なイオン集団、いわゆる“cloud”の存在を肯定することができ、このようなニッケルイオンをめぐる会合構造は著者らの目的とする鉄-ニッケル合金薄膜電着の面から考えてみると、ニッケルイオンが化学分極因子の大きい状態にあることから数 1000 Å の薄膜電着という極めて短時間の電解反応をとりあつた電着のためには、また合金組成の再現性を強く要望する合金電着という目的には重要な影響もつものと推論された。とくにこれらの実験や考察結果は、スルファミン酸ニッケル溶液において 1.5 mol/l 以上の高濃度域での電極反応ないし電着の操作を考える上に、ニッケルイオンの解離、拡散定数、濃度勾配などを支配する因子として複雑な溶液構造をどのように取扱ってゆけばよいか多くの課題を残している。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会講演)

9) 小寺 明, “物理化学実験法”, 朝倉書店 (1958) p. 91.