研究論文

回転リングディスク電極を用いた界面 pH 測定と その Ni-Al(OH)₃ 複合めっきへの適用

林 秀考*, 見津 正一*, 岸本 昭*

*岡山大学 大学院自然科学研究科(〒700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1)

In Situ Interfacial pH Measurement Using Rotating Ring Disk Electrode and Its Application for Ni-Al(OH)₃ Composite Plating

Hidetaka HAYASHI*, Masakazu MITSU* and Akira KISHIMOTO*

*Graduate School of Science and Technology, Okayama University(3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700-8530)

The interfacial pH during Ni plating from the Watts bath was measured by using a rotating ring disk electrode system where the Sb-plated ring electrode acts as a pH sensor. It was clarified that a linear relationship exists between the electrode potential of the Sb-plated ring electrode and the pH in the range from 2.0 to 6.5 and was also clarified that the Sb-plated rotating ring electrode could be used as a pH sensor for the electroplating process in these pH ranges. The Ni-Al(OH)₃ composite film was electrodeposited by controlling current density under certain conditions, while the rise of interfacial pH during the plating process was estimated from the in situ pH measurement described above. The results of the SEM/EDX observations showed that minute particles, probably aluminum hydroxide, could be deposited with nickel from Al³⁺ contained in a non-turbid Watts bath under certain conditions determined by the interfacial pH measurement described herein.

Keywords: Rotating Ring Disk Electrode, Interfacial pH, Sb pH Sensor, Watts Bath

1. 緒 言

電気めっきにおける基本操作の一つに浴の pH 管理がある。一般には種々の緩衝剤の組み合わせを利用して、pH の大きな変化を抑制する場合が多い。ここで、電気めっきが水素発生をとまなう場合、pH 上昇は溶液の沖合いに比べ電極近傍で著しい。このため水素発生は、電流効率の低下のみならず、電極近傍での pH 変化を介してめっき反応機構およびめっき物の化学的、機械的性質に影響を及ぼす。したがって、電極近傍での pH を正しく把握することは、めっき反応を研究する上で多くの知見を得ることになる¹⁾。

pH 測定法としては、種々の電極の電位差測定によって pH を求める方法がある。指示薬を用いた比色法の精度はせいぜい pH の小数位 1 桁目までであるが、電位差法ではさらに精密に pH を求めることができる。pH 測定に用いられる電極としては水素電極、キンヒドロン電極、金属酸化物電極、ガラス電極などがある²⁾。それらの中で、測定 pH 範囲が 0-14 と広く、精度、信頼性、利便性などの利点から、ガラス電極が最も一般的に使用されている。しかし、このガラス電極には内部液の必要性、ガラスの脆さ、小型化の困難などの欠点があり、pH センサーの超小型化が要求される界面 pH 測定には不適である。そのため界面 pH 測定において、非ガラス電極が必要となる。

近年、非ガラス電極として伝導性ポリマーのような有機系材料を用いた pH センサーや金属酸化物を用いた pH センサーが報告されている。金属酸化物 pH センサーは、小型化が可能であり、長寿命で機械的強度が高い特徴がある。金属酸化物 pH センサーの報告例としては、アンチモン、イリジウム、タングステン³⁾などを用いたものがあり、本研究ではアンチモンを選択した。

一般的に界面 pH 測定として行われる方法として、ナノサイズ、マイクロサイズの微小 pH 電極をめっき浴の陰極近傍に直接接近させて測定している方法がよく報告されている^{4),5)}。S. Leopold ら⁶⁾は、2 本のマイクロバンド電極(10 μm×1 mm)を用いて、1 つの電極で電気分解反応を起こし、他方の電極を pH センサー(炭素繊維上にポリアニリンを電解重合させたもの)として用いており、2 本のマイクロバンド電極の間隔を 30 μm として界面 pH 測定を行った。また津留らは、SUS 304 線(0.10 φmm)の断面にアンチモンめっきを行い pH 電極とし、マイクロメータヘッドを利用してめっき電極から 10 μm の精度で垂直方向へ移動できるようにして界面 pH を測定した¹⁾。微小 pH 電極として Xueji Zhang ら⁷⁾は、炭素繊維の先端をアルゴンビームで 100 nm から 500 nm になるようにエッチングし、そこにポリアニリン薄膜を電解重合させ pH センサーとするナノサイズの pH 電極を提案した。

しかし、界面 pH 測定において界面すなわち拡散層内に pH 電極を配置させることは電流分布を乱すことにつながり、電析条件を変化させる原因ともなる。

拡散層内にセンサーを侵入させることなく電解時の pH を測定する方法として、底面が平坦なガラス電極にメッシュ状の陰極を取り付け、ガラス電極自体を回転させる方法が提案されている⁹⁾が、本論文ではこれと異なり回転リングディスク電極を用いた界面 pH 測定法を提案した。

回転リングディスク電極において、電極を電解液に浸漬して偏心のないように回転させると、遠心力により電極近傍の溶液は渦を描きながら電極平面に沿って移動し、その分の電解液が電極面に対して垂直方向から供給される。すなわち、電極回転数により、反応物質の電極への拡散速度と電極反応生成物の溶液沖合いへの拡散速度が制御できる特徴がある⁹⁾。このことを利用すると、ディスク電極でめっきを行い、その溶液を pH センサーとして作動するリング電極に強制的に送ることにより、界面 pH の測定が可能であると考えられる。

本論文では、回転リングディスク電極のリング電極部分にアンチモンめっきを施し pH センサーとして使用し、ワット浴における Ni めっきの界面 pH を測定した。

ワット浴に Al^{3+} イオンを添加し電解を行うと、その加水分解反応が起こるような pH では、生じた水酸化物が電析皮膜中に共析し、ナノサイズの水酸化アルミニウム粒子を含有する複合めっき皮膜が得られる可能性がある。Ni- Al_2O_3 複合めっきにおいては、通常めっき浴に Al_2O_3 微粒子を添加し懸濁させて共析させる。しかしこれらの微粒子は、電析の際および電解液を保管する際に凝集しやすく、また電解液を循環させる際に配管などに目詰まりを起こしやすいなどの製造プロセス上の問題も指摘されている。非懸濁液からの共析¹⁰⁾を行うことにより、これらの問題は解決すると考えられる。

このことを踏まえて、本研究では対象として Ni-Al(OH)₃ 系を選択し、アンチモンめっきを施した回転リング電極をセンサーに用いて界面 pH 上昇を計測し、pH その場測定が Ni めっき皮膜中にアルミニウム水酸化物を共析させるための条件設定に適用できるかどうか検討した。

2. 実験方法

2. 1 Sb めっき電極の pH 応答

$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SbCl}_3 + 3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, pH=0.3(HCl で調整)の浴を調製し、 10 C cm^{-2} (5 mA cm^{-2} で 2000 s) の条件でポテンショスタット(北斗電工(株) HA-151)を使って室温かくはん下で定電流法により回転リングディスク電極(北斗電工(株)製, HR-E 2, ディスク(Pt)面積 0.2 cm^2 , リング(Pt)面積 0.15 cm^2)の Pt リング電極部分に Sb を電析させた。アノードには炭素棒を用いた。 $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ 0.91 mol dm^{-3} $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ 0.19 mol dm^{-3} ホウ酸 0.47 mol dm^{-3} の浴組成で調製したワット浴に任意の濃度の KOH と H_2SO_4 を滴下して pH と電位の関係を調べ、検量線を作成した。このとき、電極回転数 100, 500, 1000 rpm と無回転で溶液のスターラーかくはん下についてそれぞれ測定した。参照電極には、Ag/AgCl を用いた。

2. 2 ワット浴による Ni めっきの界面 pH 測定

上記の条件で作成した Sb めっきリング電極を pH センサーとし、ディスク電極(Pt, 0.20 cm^2)をカソード、Ni 板をアノードとして、ディスク電極に定電流でワット浴から Ni めっきを行った。Ni めっきは、回転速度 500 rpm, 電流密度 5 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} , 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} , pH=3.8 の条件で行った。リング電極の電位を測定し、検量線から pH に換算して界面 pH とした。また実験中、浴の pH を常に pH メーターを用いて測定し、界面 pH との差を界面 pH 上昇とした。使用した回転リングディスク電極は、DYNAMIC ELECTRODE(北斗電工(株) HR-201)に取り付け、DYNAMIC ELECTRODE CONTROLLER(北斗電工(株) HR-202)と接続して回転速度を制御して使用した。

2. 3 Ni-Al(OH)₃ 系への応用

Ni-Al 系での Al(OH)_3 の生成する pH を調べるため自動滴定装置(東亜電波工業(株) AUT-501)を用いて電位差滴定をおこなった。溶液は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ $0.091 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ $0.019 \text{ mol dm}^{-3}$ ホウ酸 $0.047 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18 \text{ H}_2\text{O}$ 0.12 mol dm^{-3} を用い、マグネチックスターラーを用いて溶液 90 cm^3 に 1 mol dm^{-3} の KOH を 0.1 cm^3 づつ 45 秒間隔で加えて電位差滴定を行った。Ni-Al(OH)₃ めっき浴は、ワット浴 100 cm^3 に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を 0.12 mol dm^{-3} となるように添加し、調製したものを用いた。アノードには Ni 板を使用し、カソードには回転ディスク電極(Cu, 0.20 cm^2)を使用して定電流で電析させた。Ni-Al(OH)₃ めっき条件を表 1 に示す。電析によって得た皮膜は、電界放射型電子顕微鏡 FESEM(HITACHI(株) s-4300)を用いて表面観察を行い、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDAX)を用いて元素分析を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 Sb めっき電極の pH 応答

Sb めっきリング電極の電位と pH の関係には電極回転数の依存性は見られず、図 1 に示すように直線が $\text{pH} \approx 2-6.5$ の範囲で得られ、この領域で pH センサーとして使用できることがわかった。

また、作成した Sb 電極の安定性を調べるため、Sb 電極をワット浴に浸漬させて電位を測定した。この結果を図 2 に示す。図 2 から、約 150 分までは電極の回転数にかかわらず比較的電位が安定しており、この時間までは pH センサーとして使用できる結果となった。Sb 電極の pH 応答には、Sb と Sb_2O_3 が関与しており、Sb めっきを作成した後の乾燥過程で生じる酸化物の割合が安定性に依存すると考えられる。この実験においては、約 150 分までは比較的電位が安定していたため、短時間のめっき観察に十分に使用できると判断し

Table 1 Conditions of Ni-Al(OH)₃ plating.

initial pH	3.5			2.8
current density (mA cm^{-2})	20	50	75	50
rotating rate (rpm)	100	100	100	0
		1000	1000	1000
			2000	

た。

3. 2 ワット浴による Ni めっきの界面 pH 測定

Ni めっきにおける界面 pH を測定し、電流密度と界面 pH 上昇 (Δ pH) の関係をまとめた結果を図 3 に示す。電流密度と界面 pH シフトの関係は、初期 pH=2.8 および pH=3.8 についてほぼ同じであり、この pH 範囲で電流密度から界面 pH シフトを見積もることが可能であることがわかる。初期 pH=3.8 の場合、電流密度を 50 mA cm^{-2} とすれば界面 pH は約 6 になると予測できる。

3. 3 Ni-Al(OH)₃ 系への応用

電位差滴定の結果を図 4 に示す。図 4 から、pH=4 以上で Al(OH)₃ が生成し、pH=7 付近で Ni(OH)₂ が生成することがわかった。よって、Al(OH)₃ と Ni²⁺ イオンが共存する範囲は、pH=5–7 弱となり、界面 pH をこの範囲に制御することによって、Ni めっき皮膜中に Al(OH)₃ を共析することが可能であると考えられる。初期 pH=2.8、 50 mA cm^{-2} の条件で電解した結果、界面 pH は 5.2 となり、初期 pH=3.5 のとき、 20 mA cm^{-2} 、 50 mA cm^{-2} 、 75 mA cm^{-2} の条件で電解すると界面 pH はそれぞれ 4.4、5.7、6.8 まで

上昇すると予測できる。

Ni-Al(OH)₃ めっきを行い SEM で表面観察を行った。初期 pH=2.8、電極回転数 0 rpm、 50 mA cm^{-2} の条件で作成した試料について表面観察を行った結果、析出皮膜上に粒子が観察できた。図は示していないが EDAX による元素分析の結果、一様に析出した Ni 皮膜の表面には Al 元素を含む粒子の存在が確認できた。しかし、この Al を含有した粒子はわずかししか観察されず、電極回転数が 1000 rpm および 2000 rpm のときは観察できなかった。これは浴 pH が低いためと考え、初期 pH を上げて Ni-Al(OH)₃ めっきを行った。

図 5 に初期 pH=3.5 の場合に得られた試料の表面観察結果を示す。図 5 (a) は 50 mA cm^{-2} 、100 rpm の時の析出物表面を示し、析出皮膜上に微粒子が確認できた。この微粒子にも Al が含まれていたが、微粒子はごくわずかししか観察できず、また、 20 mA cm^{-2} 、100 rpm の場合も同様であった。図 5 (b) は、 50 mA cm^{-2} 、1000 rpm で得られた試料の表面

Fig. 1 The relationship between the Sb-plated rotating ring electrode potential and solution pH.
solution : Watts bath ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ 0.91 mol dm^{-3} , $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ 0.19 mol dm^{-3} , boric acid 0.47 mol dm^{-3})
solution pH was adjusted by adding KOH or H_2SO_4 solution

Fig. 2 Time dependence of the Sb-plated rotating ring electrode potential immersed in Watts bath.
rotating rate : (a) $\circ$: 0 rpm (b) $\triangle$: 500 rpm (c) $\square$: 1500 rpm, initial pH=3.8

Fig. 3 The relationship between the interfacial pH shift (Δ pH) and current density.
solution : Watts bath, rotating rate : 500 rpm,
 $\circ$: initial pH=2.8
 $\bullet$: initial pH=3.8

Fig. 4 Potentiometric titration curve.
Solution : $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ $0.091 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ $0.019 \text{ mol dm}^{-3}$, boric acid $0.047 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{--}18 \text{ H}_2\text{O}$ $0.012 \text{ mol dm}^{-3}$
Titrant : 1 mol dm^{-3} KOH
Condition : $0.1 \text{ cm}^3/\text{drop}$, interval 45 seconds

Fig. 5 SEM images of the Ni-Al(OH)₃ film deposited from Al³⁺ containing Watts bath (NiSO₄·6 H₂O 0.91 mol dm⁻³, NiCl₂·6 H₂O 0.19 mol dm⁻³, boric acid 0.47 mol dm⁻³, Al₂(SO₄)₃·14-18 H₂O 0.12 mol dm⁻³).
(a) 100 rpm, (b) 1000 rpm
Initial pH=3.5, 50 mA cm⁻²

である。この場合にはNi析出皮膜表面上にかなり多くのAlを含有する微粒子が確認できた。なお、75 mA cm⁻²から析出した膜には水酸化ニッケルと思われる緑色の付着物があり、めっき皮膜は得られなかった。

以上から、初期pH=3.5で電流密度を20 mA cm⁻²、50 mA cm⁻²、75 mA cm⁻²に設定し、図3から界面pHがそれぞれ4.4、5.7、6.8に到達するように電解を行った結果、50

mA cm⁻²の条件のときにのみ皮膜表面上にAlを含む粒子が多く観察できた。Niめっき皮膜にAl(OH)₃を共析させることのできるpH範囲は図4から判断するとpH=5-7弱の範囲であり、表面状態の観察結果と一致していることから、この条件で予測した界面pHまで上昇していると考えられる。以上示したようにこの測定法を活用して界面pHを測定し非懸濁液からの共析条件設定に利用できることがわかった。

4. 結 論

回転リングディスク電極を用いた界面pH測定について検討した。作製したSbめっきリング電極は、pH≒2-6.5の範囲で電位とpHの関係が直線を示し、この領域でpHセンサーとして使用できる。本研究の条件で作製したSbめっきリング電極は約150分までは安定して使用することができ、短時間めっきにおける界面pH測定には十分に使用できることがわかった。

初期pH=3.5、50 mA cm⁻²の条件のとき界面pHが5.7に到達していると予測し電解を行った結果、Ni皮膜表面上にAlを含む微粒子が多く観察できた。ここで示した界面pH測定法が有効であることが明らかとなった。

(Received December 20, 2005 ; Accepted May 8, 2006)

文 献

- 1) 津留 豊, 山部賢二, 細川邦典; 表面技術, **40**, 157 (1989)
- 2) 吉村壽人, 松下 寛, 森本武利; pHの理論と測定法, p. 79 (丸善, 1968)
- 3) K. Yamamoto, G. Shi, T. Zhou, F. Xu, M. Zhu, M. Liu, T. Kato, J.-Y. Jin and L. Jin; *Analytica Chimica Acta*, **480**, 109 (2003)
- 4) 東 敬, 福島久哲, 秋山徹也, 日野英治; 西日本防食研究, **8**, 17 (1977)
- 5) EINAR BARDAL; *Corrosion Science*, **9**, 887 (1969)
- 6) S. Leopold, M. Herranene, J.-O. Carlsson and L. Nyholm; *J. Electroanal. Chem.*, **574**, 45 (2003)
- 7) X. Zhang, B. Ogorevc and J. Wang; *Analytica Chimica Acta.*, **452**, 1 (2002)
- 8) H. Deligianni, and L. T. Romankiw; *IBM J. Res. Develop.*, **37** 85 (1993)
- 9) 渡辺政廣, 内田裕之; *Electrochemistry*, **68**, 816 (2000)
- 10) 大上 悟, 中野博昭, 小林繁夫, 秋山哲也, 福島久哲, 奥村和夫; 表面技術, **53**, 134 (2002)