研 究

インターラプター法によるニッケル電着反応の解析[†]

林 忠 夫*・石 田 武 男*

Analysis of Electrode Reactions in the Electrodeposition of Nickel by the Interrupter Method

Effects of Addition Agents in the Electrodeposition of Nickel (Part 1)

Tadao HAYASHI* and Takeo ISHIDA*

The constant current interrupter method has been applied to the study of irreversible polarization of cathodic deposition of nickel.

The interrupter was constructed by a mercury wetted electromagnetic relay combined with thyatron. Its performance characteristics were checked by the electrodeposition of nickel from nickel sulfate bath as well as from Watt's type plating bath.

The resistance polarization, the differential capacity of electric double layer, and also the activation overpotential were determined by the analysis of potential decay curves.

1. 緒 言

金属電着機構の解析法としては、従来主として定常法による分極曲線の測定が行われてきたが、近年電気化学的測定法の進歩によって、各種の非定常状態における分極現象の解析が試みられるようになった。

このような電極反応における分極の過渡現象の解析においては、反応に関与する各因子を時間の函数として取扱ひ、それぞれの作用因子を固有のものとして分離、解析しようとするものである。過電圧の測定におけるインターラプター法も、このような方法の一つといえる。

インターラプター法では、一定の周期の矩形波電流パルスを電解槽に流し、それにとりまう試料電極の電位の Build up または Decay を観測することによって、抵抗分極の影響を除き、濃度過電圧の無視できる時間内に活性化過電圧を測定することができ、同時に電気二重層の微分容量を求めることができる。

このような考え方から、定電流インターラプター法によるニッケル電着反応の解析、さらに添加剤の作用機構の解明を行なうために、インターラプターを試作した。インターラプターは、Hickling¹⁾の電子管式インターラプターの出現以来各種の装置が発表され、電極反応の解析に用いられている。とくにニッケル電着反応に対しては Salt²⁾, Yeager ら³⁾, Fischer ら⁴⁾の報告がある。

[†] ニッケル電着反応における添加剤の作用 (第1報)

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町)

College of Engineering, Univ. of Osaka Pref.

インターラプターには、回路の開閉を電子管で行なうものと、リレー接点を使用するものがあり、前者はごく短時間の動作が可能であるが、電気的回路が複雑なことで、また大電流を用いる場合に不便である。これに対しリレー接点を用いるものは、回路は簡単になるが、パルス電流の立上り特性が悪く、接点のチャタリングについても多少問題がある。

本研究では、水銀接点を有する電磁リレーを用いる比較的簡単なインターラプターを試作し、性能のよい動作特性が得られたので、ニッケル電着反応に適用した結果を報告する。

2. 実 験

2-1 インターラプターの試作

インターラプターを用いる過電圧の測定において重要

R_1 : 1 M Ω	C_1 : 0.1, 0.5, 1, 2, 4 μ F	S_5 : 水銀接点電磁リレー (日立, ET-105)
R_2 : 5 k Ω	C_2 : 0.1 μ F	E : 乾電池 90 V
R_3 : 1 k Ω	C_3 : 5 pF	V_1 : サイラトロン (MT-2D 21)
R_4 : 20 k Ω	S_1 : DPDT スイッチ	
R_5 : 10 k Ω	S_2 : " "	
R_6 : 5 k Ω	S_3 : マイクロスイッチ	
R_7 : 1 k Ω ~ 1 M Ω	S_4 : ロータリースイッチ	

第1図 インターラプター

なことは、電流パルスの立上り特性のよいことである。本実験においては、水銀接点を用いる電磁リレー（日立製作所 ET-105 型）を用いてインターラプターを試作し、ほぼ満足できる結果を得た。

インターラプター回路を第1図に示した。本装置では V_1 のサイラトロンにより電流を自動的にシャ断する回路と、 S_3 のマイクロスイッチにより手動で単一パルスを加える回路とを、 S_1 のスイッチで切換えるようにした。サイラトロンの場合は、シャ断時間は C_1 および R_2 により調節する。その動作特性を第1表に示したが、 V_1 のグリッドバイアスを制御することにより、さらに広範囲の時間の調節ができる。単一パルスの場合は、シャ断時間は C_1 および R_4 により調節する。また、スイッチ S_5 を切換えることにより、パルス電流の極性を変えることができる。 C_3 および R_5 は、リレー接点を保護するためのもので、 R_6 は回路の自己誘導のために生ずる立上り時間が悪くなるのを防いでいる。電解電流は、 R_7 により調節する。

パルス電流の立上り時間は、電解電流の大きさによって異なるが（第2表参照）、本実験ではオシログラムの時間軸は最小 $10 \mu\text{s}/\text{cm}$ としたので、この程度の立上り時間で測定に支障はなかった。写真1に代表的なパルス電流波形を示した。

2-2 測定回路

過電圧の測定において、陰極と照合電極間の電位差を電位補償回路を経て検出器（シンクロスコープ）へ導くとともに、スイッチの切換えによって電流波形を観測できるように、第2図に示すような測定回路を作成した。

陰極電位の Decay Curve を観測するときは、 S_1 を2に、 S_2 および S_3 を1にし、 R_3 および R_4 の可変抵抗を調節し、 R_2 により適当な逆電位差を与え、Decay Curve がシンクロスコープのブラウン管面に出るようにする。また、電流波形を観測するためには、 S_1 を1に、 S_2 および S_3 を2に切換え、 R_1 (50Ω 標準抵抗) の両端における IR 降下として、その電圧をシンクロスコープで測

写真1 パルス電流波形

第1表 パルス波形の固有値

	C_1	$4 \mu\text{F}$	$2 \mu\text{F}$	$1 \mu\text{F}$	$0.5 \mu\text{F}$	$0.1 \mu\text{F}$
R_2						
$t(\text{msec})$	0Ω	17.0	10.5	6.6	5.0	2-4
	$5 \text{ k}\Omega$	52.0	25.5	10.0	5.5	—
$\lambda(\text{sec})$	0Ω	2.5	1.3	0.67	0.35	0.25
	$5 \text{ k}\Omega$	2.7	1.4	0.65	0.31	—

第2表 パルスの立上り特性

$i(\text{mA})$	0.071	0.32	1.60	3.20	6.40	16.0
$t_d(\mu\text{sec})$	2.0	1.8	1.2	1.0	1.0	0.8

注) 第1表および第2表における t , λ , t_d は下図の定義にしたがった。

Decayパルスのオシログラムの模式図

定する。なお、電解槽を流れる電流波形を観測するとき、スイッチ S_1 を2の位置に置き、上と同じ操作を行えばよい。

検出器には、シンクロスコープ（岩崎通信機製 SS 5102、前置増幅器 SP-02 DFH 使用）を用いた。オシログラムは接写用フードを用い、高感度フィルム（ネオパン SSS）を使用しキャノンカメラで撮影した。

2-3 電解槽、電極、照合電極

本実験に用いた電解槽を第3図に示した。電解槽は、二重管により外部から電解液を恒温に保つようにしたH型セルを用いた。測定室と予備電解用陽極室は、ガラスフィルターで分離した。陽極は電解ニッケル板を用い、陰極には Pt 線 ($\phi 0.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) に純粋なワットニッケル浴*を用いて、ニッケルメッキを約 20μ の厚さにメッキしたものを用いた。

C : 電解槽 R3 : 200Ω R.E. : 照合電極
R1 : 50Ω R4 : 1000Ω
R2 : 100Ω E1 : 1.5 V 乾電池

第2図 電位補償および検出回路

* ワット浴 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 240 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g/l, H_3BO_3 30 g/l, pH 3.5, 温度 45°C , C.D. $2 \text{ A}/\text{dm}^2$

第3図 電 解 槽

陰極電位の過渡現象の測定に、照合電極として飽和甘
コウ電極を用いるときは、写真2に示すように、容量性の
誘導現象によって電位の立上り特性が悪くなり、Decay
Curveの初期の観測には不適当なことが分かったので、微
小白金黒付白金電極を照合電極として使用した。

2-4 水素ガス精製装置

水素ガスは、市販ボンベガスを Bockris ら⁵⁾の方法に
準じて精製して使用した。

2-5 電解液

インターラプターの動作特性を調べるために、電解液
として硫酸ニッケル浴およびワットニッケル浴を用い
た。

a) 硫酸ニッケル浴

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280 g/l
H_3BO_3	30 〃
pH	4.0

b) ワットニッケル浴

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 〃
H_3BO_3	30 〃
pH	4.0

2-6 データの解析法

インターラプター法によって測定した過電圧—時間
(η - t) 曲線から電極反応のパラメーターを決定するた
めに、次の各因子について解析を行なった。

- 抵抗分極の分離測定 (η_a - i 曲線)
- 電気二重層微分容量の測定 (C_{dl} - E 曲線)
- 活性化過電圧の測定 (η_a - $\log i$ 曲線)
- 過電圧の Decay 曲線の解析 (η_a - $\log t$ 曲線)

第4図 過電圧の
Decay 曲線の模
式図

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 280 g/l, H_3BO_3 30 g/l,
pH 4.0, C.D. 50 mA/cm²

- (a) 微小白金黒付白金電極を照合電極として使用
(b) 甘コウ電極を照合電極として使用

写真2 電位—時間曲線

一定のパルス電流を電解槽に流したときの過電圧の
Decay 曲線は、一般に第4図模式図に示ようになる。
ここで、抵抗分極 (η_a)、活性化過電圧 (η_a) および全過
電圧 (η) を第4図に示すように定義した。

硫酸ニッケル浴における Ni 電着の過電圧の Decay 曲
線を、写真3に示した。

3. 実験結果ならびに考察

3-1 抵抗分極の分離測定

一般に電極反応の過電圧の測定においては、抵抗分極
は 10^{-5} s 以内において認められるので、分極電位の Decay
曲線から、その立上りの最初の不連続部分を抵抗分極と
して分離測定することができる。

硫酸ニッケル浴およびワット浴について、抵抗分極
(η_a) の電流密度依存性を調べた結果を第5図に示した
が、いずれの場合も η_a が電流密度に比例することが分
る。なお、ニッケルメッキ浴においては、電流密度が非
常に高くなると、いわゆる二次的妨害作用として抵抗分
極が増大する傾向が認められるが、この場合には陰極界
面の pH が上昇し、水酸化物の沈殿を生じ、これが抵抗
成分となるものと考えられる。

3-2 電気二重層微分容量

ニッケルメッキ浴におけるニッケル電着反応について

写真3 過電圧の Decay 曲線

の電気二重層微分容量の測定は、ニッケル電着にともなう表面状態の変化によって、その測定値の再現性に問題があるが、添加剤の吸着についての定性的な知見を得ることはできる。硫酸ニッケル浴における電気二重層微分容量の電位依存性について、得られた結果を第6図に示した。この場合、Decay 曲線の測定は電流密度の非常に小さいときは、シンクロスコープの掃引時間を 50 μ s/cm、また通常の電流密度では 10 μ s/cm とした。Decay 曲線の最初の立上りにおける切線の傾斜から、次式によって電気二重層微分容量 (C_{dl}) を求めた。

$$C_{dl} = \left(\frac{dt}{d\eta} \right)_{t \rightarrow 0} \cdot i$$

第7図 過電圧—電流密度曲線

第5図 抵抗分極の電流密度依存性

3-3 活性化過電圧 (η_a)

ニッケル電着反応において測定される準定常状態の過電圧から、さきに述べた抵抗分極 (η_p) を差引いた値を活性化過電圧 (η_a) と定義すると、 η_a と電流密度 D.C. との関係は、電解電流をシャ断した後の $t=4 \times 10^{-5}$ s までは η_a -D.C. とが直

線関係を示し、 $t=5 \times 10^{-4}$ s 以上では、 η_a -log D.C. が Tafel 式に類似する関係を示すことが認められた。

ここで、一定電流密度 I における過電圧の Decay 曲線において、 t 時間後の活性化過電圧の値を $\eta_a(I, t)$ とすると、一般に、

$$\eta_a(I, t) = a^*(t) + b^*(t) \ln I$$

の関係が得られる。各電流密度に対する $\eta_a(I, t)$ の値をプロットすると第7図が得られる。この場合、 $t \rightarrow \infty$ における a^* および b^* の値を考えると、この値は定常状態における Tafel 常数 a および b に対応し、この値を用いて電極反応のパラメーター αn を求めることができる⁶⁾。すなわち、

$$\eta_a(I, t) = a + b \ln I$$

4. 結 言

定電流インターラプター法によるニッケル電着反応の解析、さらに添加剤の作用機構を解明する目的で、水銀接点を有する電磁リレーを用いたインターラプターを試作した。このインターラプターの動作特性を調べるために、硫酸ニッケル浴およびワットニッケル浴からのニッケル電着反応について検討した結果、立上り特性のよい電流パルスが得られ、過電圧の測定についてもほぼ満足

できる結果が得られた。

得られた過電圧—時間曲線の解析から, i) 抵抗分極の分離測定, ii) 電気二重層微分容量の決定, iii) 活性化過電圧の測定を行なった。(1966. 6. 20 受理)

文 献

(1) A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1540 (1937)

(2) F. W. Salt, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 169 (1947)

(3) Y. Yeager, J. P. Cels, E. Yeager, F. Hororka, J. *Electrochem. Soc.*, **106**, 328 (1959)

(4) H. Fischer, M. Seipt, G. Morlock, Z. *Elektrochem.*, **59**, 440 (1955); H. J. Reiser, H. Fischer, *ibid.*, **59**, 769 (1955)

(5) E. Mattson, J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1586 (1954)

(6) 木下宏, 林忠夫, 石田武男, 本誌, **17**, 423 (1966)

硫酸ニッケル浴における ナフタリンスルホン酸ナトリウムの作用†

木 下 宏*・林 忠夫**・石田武男**

The Effects of Sodium Naphthalene Sulfonates on the Electrodeposition of Nickel from Nickel Sulfate Bath

Effects of Addition Agents in the Electrodeposition of Nickel (Part 2)

Hiroshi KINOSHITA*, Tadao HAYASHI** and Takeo ISHIDA**

By the oscillographic determination of the potential decay curves, analysis was made on the resistance polarization, the differential capacity of double layer, and the activation overpotential with respect to the inhibitor action of naphthalene sulfonates in the electrodeposition of nickel from nickel sulfate bath.

It was found that naphthalene sulfonates had no specific effects on the resistance polarization as well as on the activation overpotential in the electrodeposition of nickel. However, the dependence of the differential capacity of double layer upon the electrode potential in the presence of naphthalene sulfonates was very significant even though there were no special relations between the differential capacity and the number or positions of sulfonate groups in naphthalene ring.

1. 緒 言

ニッケル電着における添加剤の作用については、従来から非常に多くの研究が行なわれているが、近年レベリング光沢ニッケルメッキの工業化にともない、添加剤の作用が注目されている。

一般に、有機添加剤を用いる光沢ニッケルメッキにおいては、添加剤がなんらかの形で電極表面に吸着し、電着反応の素反応に影響を及ぼし、結晶成長を妨害するものと考えられ、その作用機構についてもこれらの2点について検討されている。

ニッケルメッキの光沢剤としては、いわゆる第1および第2光沢剤があり、両者の併用によって優れたレベリング光沢ニッケルメッキが得られる¹⁾。ニッケルメッキ浴に、添加剤として第2光沢剤のみを用いるときは、優

れた光沢効果は得られるが、しばしばニッケルメッキの展延性を悪くし、ヒズミの大きいメッキの生成によって、メッキの割れ、素地からのハク離現象を起こすことがある。このような場合に、ナフタリンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホンアミドなどのいわゆる第1光沢剤を同時に添加すると、メッキの性質は著しく改良され、優れた光沢メッキが得られる。

ニッケルメッキにおける第2光沢剤の作用については、従来から非常に多くの報告²⁾があり、最近においても Fischer ら³⁾によってブチンジオール、プロパルギルアルコール、β-ナフトキノリンなどについてその吸着作用が検討されている。

しかし、第1光沢剤の作用についてはその研究も少なく、その研究方法も、定常法によるニッケル電着の過電圧に及ぼす添加剤の作用を中心に検討されているにすぎない。すでに岡田ら⁴⁾は、各種のナフタリンスルホン酸ナトリウムと第2光沢剤の作用について、そのレベリング作用と分極現象に及ぼす影響について検討を行ない、また石田ら⁵⁾、Kendrick⁶⁾らも、α-ナフタリンスルホン

† ニッケル電着における添加剤の作用 (第2報)

* 大阪府立大学教養部化学教室(大阪府堺市百舌鳥梅町)
Faculty of Liberal Arts and Sciences

** 大阪府立大学工学部応用化学教室(〃)
College of Engineering, Univ. of Osaka Pref.