純クロム酸溶液中での陰極分極特性[†]

井 川 進*

Cathodic Polarization Characteristics of
Pure Chromic Acid Solution
Studies on Chromium Plating (Part 1)

Susumu IGAMA

The cathodic polarization characteristics of pure chromic acid solution were measured by potentiostatic method for the investigation of its cathodic reaction.

The following results were obtained :

1) Electro-deposition of metallic chromium appeared in the chromic acid solution to which anions had been added in the potential range of the 4th branch on the polarization curve ; whereas, in pure chromic acid solution, deposition of hydrated chromium oxide film appeared at first, and subsequently black chromium plating occurred.

2) Significant hysteresis was observed in pure chromic acid solution when it was polarized to the potential range of the 4th branch.

1. 緒 言

クロム酸水溶液からのクロム電着機構について、古くから数多くの研究論文^{1)~3)}があるが、今までのところ完全な理論は提出されていないのが現状である。現在行なわれているクロムメッキ法は、それが発見された当初から現在にいたるまでほとんど変わりなく、クロム酸を主成分として、それに少量の硫酸を添加したものがおもであり、そのほかにフッ酸、ケイフッ酸などのフッ化物を添加した浴組成がある。このようにクロムメッキ浴は比較的単純な浴組成をもつものであるが、硫酸などのアニオンがクロメート皮膜に作用する機構はきわめて複雑であり、これらの点を解明するために力がそそがれ、多くの成果が得られている⁴⁾。

一方、アニオンを添加したクロム酸溶液に比較して大電流を用いると、なんらの触媒アニオンを添加していない純粋なクロム酸溶液からも酸化物を含んだ黒色クロムメッキが得られることが報告されている⁵⁾。この黒色クロムメッキをX線回折法などを用いて検討してみると、明らかに金属クロムが電析していることを示している。純粋なクロム酸溶液からたとえ少量であっても金属クロムが電着するという事実は、純粋なクロム酸溶液中でのクロム電極反応を検討すれば、クロム電着機構に関する有益な知見が得られると考えられるので、定電位法によって、純クロム酸溶液の分極曲線、分極特性におよぼす

電解条件の影響、履歴現象について検討した。

2. 実 験

2-1 試 片

陰極試片はおもに 直径 1 mm の白金線と金線を用いた。電着させた表面積は 0.1 cm² である。素地金属の影響についての実験においては、同様な寸法の銅線、鉄線(ピアノ線)を用いた。光沢ニッケルメッキ試片としては直径 0.95 mm の銅線に、次の浴組成で直径 1 mm になるように光沢ニッケルメッキを施したものをを用いた。

硫酸ニッケル	280 g/l
塩化ニッケル	45 g/l
ホウ酸	40 g/l
1.3.6-ナフタリントリスルホン酸ナトリウム	5 g/l
1.4-ブチンジオール	0.2 g/l
pH	4.0
Dk	5 A/dm ²
温度	50°C

白金線と金線は陰極電位測定によってクロメート皮膜または金属クロムが電着した場合には4規定の水酸化ナトリウム溶液中で陽極電解処理をして除去し、水洗、6規定の塩酸溶液浸せき、水洗して用いた。銅線、鉄線はアルコール、アセトンで脱脂し、水洗して用いた。光沢ニッケルメッキ試片はメッキ後水洗してただちに使用した。

陰極分極特性の測定には金電極、履歴現象の測定には白金電極をそれぞれ使用した。

[†] クロムメッキの研究 (第1報)

* 上村工業株式会社 中央研究所(大阪府枚方市出口)
Central Research Laboratory, C. Uyemura & Co., Ltd.

A: 陽極 B: ポテンシオスタット 日亜計器製 HP-E500型
C: 陰極 D: 中間液 E: S.C.E. F: 寒天橋
G: 設定電位自動加減装置 日亜計器製 MK-3 型
H: X-Y 記録計 東亜電波製 X-YR-1 A

第1図 陰極電位測定装置

2-2 液組成と電解条件

とくにことわらない限りクロム酸濃度は 300 g/l, 温度 30°C, 加電位速度は 250 mV/6 min である。

2-3 陰極分極の測定

第1図に示すような電解槽を用い、陰極を中央におき、その両側に 2 cm × 2 cm (厚さ 0.2 mm) の白金板を陽極として置いた。なお、供試溶液は 200 cc を用いた。陰極電位は陰極に接近させた細いルギン管を用いて、飽和甘汞電極に対して測定した。電源としてはポテンシオスタットを使用し、自動加減電位装置で設定電位を変化させ、電流-電位曲線を X-Y 記録計で記録した。実験はすべて恒温槽中で行なった。

3. 実験結果および考察

無水クロム酸 300g/l の溶液に硫酸を 2 g/l 添加したクロムメッキ浴において、金電極を用い、応答速度の速いポテンシオスタットで電解し、分極曲線を作成すると、第2図に示すように、4つの電位範囲において電流が上昇している。それはそれぞれ第1枝、第2枝、第3枝、第4枝といわれている。それぞれの電極反応は次の通りであるといわれている。

純粋なクロム酸溶液においては第2枝反応は起こらずに第1枝反応からただちに第3枝反応が起こるが、次の第4枝反応においては電流の大部分が水素発生のために

第2図 定電位法による金電極の分極曲線

第3図 分極特性におよぼすクロム酸濃度の影響

消費される。さらに高電流密度になってくると、きわめて電流効率は悪いが、酸化物を含んだ黒色クロムメッキを電着するといわれている⁶⁾。

アニオンを含んだクロム酸溶液において分極曲線が第2枝を経て第3枝の電位範囲になると、純粋なクロム酸溶液での分極曲線の第3枝にはほぼ一致してくることなどから、第2枝の電位範囲の陰極皮膜が変化して生成した陰極皮膜は純粋なクロム酸溶液において形成された皮膜と同じような性質をもっているといわれている⁷⁾。このように両者の皮膜の性質は同じものであると考えられるにもかかわらず、第4枝においては異なった挙動の電極反応を行なっている。

さらに純粋なクロム酸溶液における電極反応を検討するためにクロム酸濃度 300 g/l の溶液について分極曲線を作成する(第3図)と、第4枝の電解電流の立上り電位である -1000 mV 付近から水素ガスを発生しながら電解電流は増加し、-1450 mV 付近で屈曲点を生じた。さらに分極を続けてゆくと、はげしく水素ガスを発生しながら電解電流は増加していった。-1450 mV で分極曲線にはっきりした屈曲点があらわれたことは、この電位付近で陰極皮膜の性質が変化したものと考えられ

第4図 分極特性におよぼすクロム酸濃度の影響

る。そこで陰極皮膜の外観を観察したのが第1表である。

第1表に示したそれぞれの電位における陰極皮膜を赤外吸収スペクトル、X線回折法などを用いて検討してみると、 -1100 mV から -1400 mV までの電位範囲の陰極皮膜は水和酸化クロム皮膜であり、 -1500 mV 以上の電位の陰極皮膜は黒色クロムメッキであった。電位が卑な方向に増加するとともに黒色クロムメッキの表面状態は粗雑になっていった。

純粋なクロム酸溶液中において、第4枝の電位範囲で陰極分極すると、クロメート皮膜の状態からどのような段階を経るか不明であるが、クロメート皮膜が変化して水和酸化クロム皮膜が生成し、陰極電位が卑な方向に増加するにしたがって皮膜は成長し、膜厚は増加するが、屈曲点の電位に達すると水和酸化クロム皮膜は黒色クロムメッキに還元される。屈曲点より卑な電位範囲においては、水和酸化クロム皮膜が還元されて生成した黒色クロムメッキの上に、水和酸化クロム皮膜の段階を経過しないでクロメート皮膜の段階からただちに黒色クロムメッキが電着してゆくものと考えられる。

クロム酸濃度と屈曲点の電位との関係を検討した結果を第4図に示す。クロム酸 $150 \sim 500$ g/l の濃度範囲においては、濃度増加にしたがって分極は減少し、屈曲点の電位はほぼ同じ値をとっている。 $500 \sim 1000$ g/l の濃度範囲においては、濃度増加にしたがって分極は大きくなり、屈曲点の電位は若干貴な方向に移動している。

クロム酸濃度が比較的低濃度である 40 g/l 以下の場合

第5図 分極特性におよぼす温度の影響

を第5図に示す。 150 g/l 以上の場合に比較して著しく分極されている。 40 , 10 g/l の場合には明瞭な屈曲点が認められ、水和酸化クロム皮膜から黒色クロムメッキへの変化が起こっていることを示している。しかし屈曲点の電位は著しく卑な方向に移動し、分極が著しいことを示している。 2.5 g/l の場合にも著しく分極されており明瞭な屈曲点は生じなかった。

液温度と分極曲線の関係を第5図に示した。温度が低下するにしたがって分極は増大し、屈曲点の形状も明瞭にあらわれ、水和酸化クロム皮膜から黒色クロムメッキへの変化が鋭く起こることを示している。液温度が上昇するにしたがって屈曲点のあらわれかたは緩慢になり、 50°C 以上においては明瞭に認めることができなくなった。このことは皮膜の変化が広い電位範囲にわたって起こるためであると考えられる。

分極特性と加電位速度との関係を第6図に示す。加電位速度が大になるにしたがって屈曲点の電位は卑な方向に移動し屈曲点の形状も緩慢に変化する。加電位速度がおそいほど、それぞれの電位における電流は減少している。このことは電極反応が平衡に達するためにはかなりの時間がかかることを示しており、純粋なクロム酸液中での電極反応がおそいことを示していると考えられる。

分極特性と素地金属との関係を第7図に示す。鉄、銅、金、光沢ニッケルメッキは約 -1000 mV で第4枝の電解電流は立上るが、白金は約 -1200 mV で立上る。しかし水和酸化クロム皮膜から黒色クロムメッキに変化する電位はすべての素地金属において、ほぼ同じ値であ

第1表 陰極皮膜の外観

電位(-V)	0.8	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.7	2.0
温度(°C)									
20	無色透明	無色透明	干渉色	干渉色	濃干渉色	カッ色	黒色	黒色	黒色
30	無色透明	無色透明	干渉色	干渉色	濃干渉色	カッ色	黒色	黒色	黒色

第6図 分極特性におよぼす加電速度の影響

第7図 分極特性におよぼす素地金属の影響

第8図 硫酸添加浴の履歴現象

第9図 純クロム酸溶液中での履歴現象

第10図 純クロム酸溶液中での履歴現象

ることがわかる。このことはいったん、水和酸化クロム皮膜が電着すると素地金属に関係なく陰極電位によって定まる屈曲点があるものと考えられる。また分極曲線の傾斜は素地金属に関係なくほぼ同じである。

第8図に硫酸を添加したクロム酸溶液中における履歴現象を示す。図中の曲線の矢印は電位をかけてゆく方向を示し、電位を貴な方向に変えはじめたのは曲線中の●の点、卑な方向には○印の点である。-0.5Vより卑に分極した場合は顕著なヒステリシスを示している。このことは電極上の皮膜の性質が変化したことを示している。-1000mV以上に分極した場合はクロム電極の分極曲線を示している。

第9図に純クロム酸溶液中で-1300mVまで分極した場合の履歴現象を示す。著しいヒステリシスを示している。第8図の場合とは異なって電極上にクロム金属が電着せず、水和酸化クロム皮膜が生成しているためクロム金属の分極曲線を示さないものと考えられる。

黒色クロムメッキが生成する電位まで分極した場合の履歴現象を第10図に示す。この場合にも著しいヒステリシスを示す。-1700mVまで分極して黒色クロムメッキを電着させて、今度は貴な方向に分極してゆくと第1

番目の屈曲点が-1300mV付近で起こる。これは黒色クロムメッキ電極上で水和酸化クロム皮膜が電着したものである。第2番目の屈曲点が-1650mV付近で起こる。これは水和酸化クロム皮膜が黒色クロムメッキに還元されたものである。このように黒色クロムメッキ電極上で再び水和酸化クロム皮膜が生成し、還元されて黒色クロムメッキになるためには第1回の分極のときよりもさらに大きく卑な方向に分極しなければならないのは、黒色クロムメッキ電極の水素過電圧が低いことを示していると考えられる。

4. 結 論

クロム電着機構に関する有益な知見を得るために、定電位法によって純粋なクロム酸溶液中における陰極分極特性、陰極分極特性におよぼす電解条件の影響について検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) 分極曲線の第4枝の電位範囲において、アニオンを添加したクロム酸溶液の場合には金属クロム電着反応が起こるが、純粋なクロム酸溶液の場合には最初に水和酸化クロム皮膜の電着反応が起こり、それに引続いて黒色クロムメッキ電着反応が起こる。

(2) 純粋なクロム酸溶液において、第4枝の電位範囲まで分極した場合には顕著なヒステリシスを示す。

(昭和45年5月、本協会第41回学術講演大会にて発表)

(1970—7—23 受理)

文 献

- 1) G. J. Sargent, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **37**, 479 (1920)
- 2) E. Liebreich, Z. Elektrochem., **39**, 628 (1933); **40**, 73 (1934)
- 3) E. Müller, Z. Elektrochem., **50**, 172 (1944)
- 4) M. Breiter, H. Feigl U. C. A. Knorr, Metalloberfläche, **11**, 80 (1957)
- 5) 石田研究室, 電気メッキに関する研究 [1], p. 60 (1962)
- 6) H. Feigl, L. Kandler und I. Reinholt, Metalloberfläche, **67**, 329 (1963)
- 7) 石田研究室, 電気メッキに関する研究 [1], p. 73 (1962)

塩酸溶液中における銀板の陽極酸化条件に関する研究[†]

尾上秀夫*・美和一芳*・松野武雄*

Studies on Anodic Oxidation of Ag Plates in HCl Solutions Studies on Ag·AgCl Electrodes (Part 3)

Hideo ONOUE, Kazuyoshi MIWA and Takeo MATSUNO

Studies were made on the conditions of anodic oxidation of Ag·AgCl electrodes during its preparation by electrochemical chlorination of Ag plate in HCl solution.

The results obtained were as follows:

1) The optimum quantity of electricity was 1 mAmp. hr./cm² in the chlorination for 10~120 min. under the current density of 2 mAmp./cm² and in the anodic polarization test of these electrodes in 1 mol NaCl solution.

2) Better polarization characteristics were obtained in the electrode chlorinated under the current density of 2 mAmp./cm² by the experiments in the range of 1~10 mAmp./cm².

3) The effect of concentration of HCl for chlorination on the limiting current density for anodic oxidation in 1 mol NaCl solution was examined. It was shown that the optimum concentration of HCl was 1 N.

4) The limiting current density for anodic polarization in 1 mol NaCl solution was higher with the rise in both temperatures of HCl and NaCl solution. However, the overvoltage of anodic polarization in 1 mol NaCl solution was higher with the rise in temperature of HCl.

5) The overvoltage of the electrode specimen in anodic polarization was lower and the limiting current density in 1 mol NaCl solution was higher by the chlorination of the Ag plate in 1 N HCl containing a small amount of H₂O₂.

1. 緒 論

銀・塩化銀電極は参照電極¹⁾として用いられるばかり

でなく、種々の電池^{2)~6)}や電槽⁷⁾の電極として広く用いられている。

著者らはすでに塩化銀板の表面を化学的に還元して銀・塩化銀電極を作る場合の還元条件によって⁸⁾、また陽極酸化法および化学還元法によって銀・塩化銀電極を作った場合に、その後の陰分極処理条件によって電気化学的な性質が著しく変化するなど、非常に複雑な挙動を示すことについて述べた^{8), 9)}。

[†] 銀・塩化銀電極に関する研究 (第3報)

前報(第2報): 電気化学, **38**, 503 (1970)

* 横浜国立大学工学部 (神奈川県横浜市南区大岡)
Faculty of Engineering, Yokohama National University