硫酸ニッケル水溶液中でのアルミニウム陽極酸化皮膜 のカソード分極特性に及ぼす電解質の影響

佐藤 敏彦*・酒井 茂*

Effects of Electrolytes on Cathodic Polarization Curves of Aluminum Oxide Films in a Nickel Sulfate Solution

Toshihiko SATO* and Shigeru SAKAI*

Anodic oxide films on aluminum formed in a sulfuric acid bath are cathodically polarized in a mixed solution of nickel sulfate with boric acid by the potential sweep method. Three peaks of cathodic current are observed on the voltammograms. The peak current at -4V is due to reduction of H^+ ions, and the cause of the peak current at -13V is unknown. The peak current at -18V is due to reduction of Ni^{2+} ions.

1. 緒 言

アルミニウム陽極酸化皮膜を金属塩水溶液中でカソード分極すると、アルミニウム陽極酸化皮膜がかっ色ないし黒色に着色される。この現象はアルミニウム表面処理技術において、“直流電解着色法”として国内外で工業化されている¹⁾。しかし、直流電解着色法の基礎研究は少なく、広兼らによる報告が発表されているだけである²⁾。

本報では硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液中でのアルミニウム陽極酸化皮膜のカソード分極特性及び分極特性に対する電解質の影響について報告する。なお、厚い多孔質酸化皮膜で覆われたアルミニウム電極を金属塩水溶液中でカソード分極する実験に対して、金属/水溶液系の電極反応論的アプローチをすることには多くの問題がある³⁾。したがって、金属/酸化皮膜/水溶液系の厳密な電極反応論を展開することは本研究の目的ではない。本研究は、あくまでも、アルミニウム直流電解着色法の基礎研究として行なった実験である。

2. 実験試料及び方法

アルミニウム試料は純度 99.5% Al のアルミニウム板 ($2 \times 5 \times 0.03\text{cm}$) を用いた。アルミニウム陽極酸化皮膜は 15wt.% H_2SO_4 水溶液 (液温 20°C) 中で直流電圧 15 V にて定電圧化成により作成した。いずれの陽極酸化皮膜も皮膜厚さを $9\mu\text{m}$ 一定とした。

硫酸ニッケル水溶液中でのアルミニウム陽極酸化皮膜

のカソード分極は図 1 に示す装置により行なった。直流電源は高砂製作所製直流安定化電源装置 (GP 0110-1 型) を使用した。直流電圧のリップルは 110 V 出力電圧のとき 5 mV 以下であった。電位走査器は筆者らの研究室で試作した装置を用いた。10 sec/V を標準電位走査速度とした。電解電流は図 1 に示してある固定抵抗、 R_0 (1.0Ω) による電圧降下として検出した。 R_0 による電圧降下が印加電圧に与える影響は 0.1 V 以下であった。アルミニウム陽極酸化皮膜で覆われている作用電極の電極電位は 100cm^2 の白金対極と作用電極の両端の浴電圧で代用した。浴電圧を作用電極の電極電位とみなしても、その差異は 0.5 V 以下であった。本実験では、カソード部分の電位降下が -20V にも及ぶので浴電圧をそのままカソード電位とみなしても実験結果に重大な影響を与えない。

アルミニウム陽極酸化皮膜のカソード分極は 30 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —30 g/l H_3BO_3 混合水溶液 (浴温 25°C) を標準電解液として行なった。なお、本実験において使用した化学薬品はいずれも特級試薬である。一部の実験以外は電解液中の溶存酸素除去を行わずに実験した。

3. 実験結果及び考察

図 2 は硫酸浴で化成した $9\mu\text{m}$ のアルミニウム陽極酸化皮膜を 30 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —30 g/l H_3BO_3 混合水溶液中でカソード分極した時の分極曲線を示す。 -4V 、 -13V 及び -18V に 3 つのカソード電流ピークが認められる。以下の文章において、 -4V の電流ピークを第 1 ピーク、 -13V 及び -18V の電流ピークを、それぞれ第 2 ピーク及び第 3 ピークと呼ぶことにする。電気めっきなどの金属/水溶液系のカソード分極曲線に比べて、図 2 のカソード過電圧が著しく大きい。この原因は、作用電

* 芝浦工業大学 (〒108 港区芝浦 3-9-14)
Shibaura Institute of Technology
3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108

極上のアルミニウム陽極酸化皮膜による抵抗過電圧のためである。

吉田らは硫酸ニッケル水溶液中で白金電極をカソード分極すると -0.5V (vs. SCE) に水素イオンの還元電流, -0.8V (vs. SCE) にニッケル・イオンの還元電流, -1.0V (vs. SCE) に水の直接還元($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)による還元電流が現われることを報告している⁴⁾。なお、吉田らの実験においては電解液中の溶存酸素を除去している。吉田らの研究結果も参照しながら、図2のカソード電流ピークの帰属を検討していく。

図3は硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液に硫酸を添加して、電解液のpHを変化させた時のアルミニウム陽極酸化皮膜の分極曲線を示す。pH2.4'の時のボルタングラムは硫酸を添加していない硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液(pH 3.6)の時のボルタングラムとほとんど同じである。しかし、pH2.0になると、 -3V で電流が急激に流れはじめて単調増加する。このことより、図2のボルタングラムにおける第1電流ピークは水素イオンの還元電流である。

第2電流ピークの帰属を決定するために2, 3の実験

Fig. 1 Measurement of voltammogram by control of cell voltage.

Fig. 2 Cathodic polarization curves of oxide film in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution—Standard curve.

を行なったが、結論は得られなかった。開放系電解セルに窒素ガスを吹き込んでカソード分極実験を行なったが第2電流ピークは数%程度減少したにすぎなかった。図4は硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液に過酸化水素を添加した時のアルミニウム陽極酸化皮膜のカソード分極曲線を示す。過酸化水素の添加量が増加すると、第2電流ピークは貴な方向へ移動した。また、第3ピークも貴な方向へ移動し、その電流値は著しく減少した。なお、過酸化水素の添加により第3ピークの電流が減少したのは、過酸化水素の還元によって生成された OH^- のためにニッケル・イオンの電析(後述)が妨害されたためである。硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液の過酸化水素濃度が増加すると、アルミニウム陽極酸化皮膜は着色されにくくなり、かわりに水酸化ニッケルと思われる緑色の付着物が現われた。ここで、第2電流ピークの帰属を溶存酸素の還元反応($\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$)であると仮定すると以下の2点が問題になる。

- (1) 一般の電極反応においては H^+ の還元よりも貴な電位で溶存酸素の還元が起る。
- (2) 一般に水溶液中の溶存酸素の濃度は常温で $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ と、極めて低く、この溶存酸

Fig. 3 Cathodic polarization curves of oxide film in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution.—Effects of pH.

Fig. 4 Cathodic polarization curves of oxide film in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution.—Effects of H_2O_2 addition.

素の還元拡散限界電流密度は $1 \times 10^{-3} \text{ A/dm}^2$ のオーダーであることが知られている。第2電流ピークの値はこの値よりはるかに大きい。

したがって、現時点で第2電流ピークの帰属は不明であるが、今後の問題としてアルミニウム陽極酸化皮膜自身のカソード還元の可能性を検討する必要があるだろう。

図5は硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液への硫酸ナトリウム添加の影響を示す。硫酸ナトリウム濃度が 10 mg/l と 20 mg/l になると、第3ピークは消滅する。また、これらの浴においてはアルミニウム陽極酸化皮膜は着色されなかった。アルミニウム陽極酸化皮膜の直流電解着色法においては、電解着色浴中に 10 ppm 程度のナトリウム・イオンが共存すると、アルミニウム陽極酸化皮膜が着色されなくなることが工業的にも知られている²⁾。このことより、図2の第3ピークはニッケル・イオンの還元電流である。なお、硫酸ナトリウム添加により第2ピークの電流は増加している。

硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液のホウ酸濃度を一定 (30 g/l) にして、硫酸ニッケルの濃度を 10 g/l から 210 g/l まで変化させた。図6はアルミニウム陽極酸化皮膜のカソード分極特性に及ぼす硫酸ニッケル濃度の影響を示す。硫酸ニッケル 10 g/l の時は -3 V 付近からカソード電流は単調に増加し、アルミニウム陽極酸化皮膜は着色されなかった。硫酸ニッケル濃度が 30 g/l の時と 50 g/l の時はボルタングラムがほとんど同一であった。 90 g/l 以上の硫酸ニッケル濃度の時は硫酸ニッケル濃度の増加にたがって、第3ピークはアノード側へ移動した。第3ピークの電流値は 150 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の時に最大であった。硫酸ニッケル濃度の変化による第2ピークの変化は小さかった。図6のデータからも第3ピークはニッケル・イオンの還元電流であることがわかる。なお、図6の実験においては硫酸根アニオンのイオン強度を一定にす

べきであったが、適当な無関係電解質を見いだすことができなかった。例えば、 30 g/l 硫酸ニッケル- 30 g/l ホウ酸混合水溶液に硫酸アンモニウムを添加すると、アルミニウム陽極酸化皮膜の分極曲線は図7のように変化した。硫酸アンモニウム添加量が増加すると着色皮膜の色の濃さが淡くなり、硫酸アンモニウムが 3.77 g/l 以上の時は着色しなくなる。

図8は 30 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 30 g/l H_3BO_3 混合水溶液中でのアルミニウム陽極酸化皮膜のカソード分極における電位走査速度の影響を示す。走査速度の増加により、第3ピークは卑な方向に移動していく。このことより、アルミニウム陽極酸化皮膜中へのニッケル・イオンの電析反応は非可逆性が大きいといえる。

図9はホウ酸濃度の影響を示す。硫酸ニッケル濃度は 30 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 一定とした。ホウ酸濃度が低い時、淡かっ色に着色されたアルミニウム陽極酸化皮膜上に多量の緑色付着物が認められた。ホウ酸濃度の変化により分極曲線は複雑な変化を示した。

Fig. 6 Cathodic polarization curves of oxide film in $\text{NiSO}_4\text{--H}_3\text{BO}_3$ solution.—Effects of NiSO_4 concentration.

Fig. 5 Cathodic polarization curves of oxide film in $\text{NiSO}_4\text{--H}_3\text{BO}_3$ solution.—Effects of Na_2SO_4 addition

Fig. 7 Cathodic polarization curves of oxide film in $\text{NiSO}_4\text{--H}_3\text{BO}_3$ solution.—Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ addition.

Fig. 8 Cathodic polarization curves of oxide film in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution.—Effects of scanning speed.

本報の実験においてはアルミニウム陽極酸化皮膜の厚さを一定にしたが、陽極酸化皮膜のバリアー層が薄い時は、 -15V 以上のカソード過電圧で第4電流ピークが現われてくる⁵⁾。この電流ピークは吉田らが指摘している水の直接還元によるカソード電流⁴⁾と思われる。

4. 結 言

硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液中でアルミニウム陽極酸化皮膜（硫酸浴化成、皮膜厚さ $9\mu\text{m}$ ）を電位走査法によりカソード分極したところ3つのカソード電流ピークが観察された。これら電流ピークの帰属を決定するために、電解液組成を変化させてカソード分極曲線を測定した。その結果、 -4V 付近に現われる電流ピークは H^+ イオンの還元電流であり、 -13V 付近に現われる電流ピークの帰属は不明であった。 -18V 付近の電流ピークは

Fig. 9 Cathodic polarization curves of oxide film in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ solution.—Effects of H_3BO_3 concentration.

Ni^{2+} イオンの還元電流であった。

(1978-1-24 受理)

文 献

- 1) 日本特許 公開昭50—67241
- 2) 広兼斉, 月安正, 佐藤朋有; アルミニウムの新しい表面処理法, 住友化学, 特, 1974—II, 32 (1974)
- 3) 佐藤敏彦, 福島敏郎, 馬場宜良; アルミニウム酸化皮膜上への金属電析, 本誌, **29**, 196 (1978)
- 4) T. Yoshida, I. Matsuda, S. Nomoto, T. Naruse; Potentiostatic Studies in the Early Stage of Nickel Deposition on Platinum, *DENKI KAGAKU*, **41**, 102 (1973)
- 5) 佐藤敏彦, 酒井茂; 硫酸ニッケル水溶液中でのアルミニウム陽極酸化皮膜のカソード分極特性に及ぼす酸化皮膜厚さの影響, 本誌, 投稿中