総 説

光沢めっき研究に用いられる電気化学的測定法

松 田 好 晴*

Electrochemical Measurements Used in Studies of Bright Plating

Yoshiharu MATSUDA*

1. は じ め に

光沢剤を用いる光沢めっきに関する研究を行なうさいに、電気化学的測定法を利用して、めっき条件や光沢剤の優劣などを決定することができればどれほど役に立つかはかり知れない。しかし、このようなことは実際にはなかなか難しいことである。それにしても、光沢めっきの現象が電気化学的なイオンのカソード上での放電による析出反応であり、光沢剤が被めっき材とめっき浴の界面で吸着の挙動を行なうのであれば、電気化学的測定法をこの分野の研究に用いることが不可能なはずはない。ここでは、現在までにめっきならびにそれに関連する分野で用いられてきている電気化学的測定法について述べる。

2. 被めっき材上での光沢剤の吸着

めっき浴の中に有機物を添加した場合の効果については最近小西¹⁾がその作用機構について解説しており、その作用として、(1)マクロ均一電着性への作用、(2)レベリング作用、(3)光沢化作用、(4)めっき物性（硬さ、柔軟性、引張り強さなど）への作用、などをあげている。このうち(1)～(3)は直接にめっきの光沢性に関係を持っている。めっき浴に添加された有機物は一般には電極上に、すなわち被めっき材上に吸着すると一般に考えられている。

めっき浴中の有機添加剤は腐食環境下での吸着型腐食抑制剤とよく似た挙動をとり、被めっき材上へ吸着すると言われている。たとえば、West²⁾によれば、添加剤は基体上の溶液側に突き出た隆起部分に吸着し、完全な吸着層を形成して電析を阻害し、レベリング作用を示すとされ、添加剤は成長エッジに選択的に吸着するか全面

を包むことにより、結晶方位性の成長を阻害すると言われている。

ところで溶液中に添加された有機化合物がその溶液中の電気化学反応を抑制する過程としては前述したように吸着型腐食抑制剤による腐食防止がある。たとえば、アルキルアミン類などは腐食浴中にある金属上に吸着し、金属上での腐食反応の進行を抑制する³⁾。この場合、吸着された腐食抑制剤は腐食のカソード反応に関与する反応種、すなわち水素イオンや溶存酸素が金属に近づくのをさまたげると言われている。

このように、めっきのさいの光沢剤と吸着型腐食抑制剤はともに溶液中に浸された金属上に吸着し、その金属上での電気化学反応を抑制する。しかし、この両者の役割には大きな差がある。と言うのは腐食防止剤の場合には、その金属上への吸着が強く、吸着が完全であればあるほど優れた腐食抑制剤であると言えるのに対し、光沢剤は金属イオン M^{+n} が式(1)により還元されて金属 M にならなければならない、吸着があまりに強すぎると M^{+n} が溶液の沖合から被めっき材へ近づくことができず、式(1)のめっきの電気化学反応が進まなくなり、良好なめっきが行われなくなる恐れがある。

それで、光沢めっきのさいの光沢剤の吸着は強すぎることなく、弱すぎもせず、適度の強さで吸着することが必要である。このような事情から、腐食抑制剤の研究では、電気化学的吸着の測定法がそのまま用いられることができるのに対し、光沢剤の研究にこのような測定法を用いようとする、種々の特別な考慮が必要となる。

それでは光沢剤が適当に吸着しているのはどのようにして知ることができるであろうか。一例として、電気化学的測定法の一つとして電位走査法を用いた測定例をあげて説明しよう⁴⁾。

光沢剤が被めっき材上に吸着すると、そこでの電気化

*山口大学工学部 (〒755 宇部市常盤台2557)
Faculty of Engineering, Yamaguchi University
(2557 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755)

学反応が抑制され、電位-電流曲線上の電流が減少する。取り上げた例では試験極にスズ板を用い、対極に白金板を用い定常的なサイクリックボルタンメトリーを用いて測定している。そして、その結果が図1に示されている。曲線1は $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 硫酸水溶液中で得られたボルタムグラムであり、 -0.7V (vs. SCE) より卑な電位で水素発生に基づく大きなカソード電流が認められる。これに界面活性剤 [KAOエマルゲン-409P($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$)], ベンズアルデヒド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), ベンザルアセトン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$) を含むような場合の曲線2, 4, 5ではこれら有機物の吸着により水素発生反応の電流値が低下するのが認められる。またホルマリンの添加により、逆にカソード電流が増加する特異な作用がみられる。ところで、これらのうち光沢効果の強いベンザルアセトン添加の場合(曲線5)に、その吸着は電流値の減少の度合からみて、ベンズアルデヒドより弱いことがわかる。しかも、ベンザルアセトン添加の場合には電位-電流曲線上にショルダーが現われており、これはこの種化合物が式(2), (3)のように電解二量化され^{5), 6)},

そのために吸着される分子の大きさと構造が光沢めっきに対し適当な条件となり、強過ぎもせず弱過ぎることもない吸着条件が達成されるものと推察される。

3. 定常法による分極曲線

前述した電位走査法でも分極曲線が得られるが、最も典型的な分極曲線は定電位法あるいは定電流法を用いた定常法分極曲線であろう。この種分極曲線も有機添加物の吸着による電析反応の抑制により影響を受ける。

種々の電解浴中で銅板上に $1.0\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ の電流密度で15分間スズめっきしたものを試験極とし、この電極の定電位法により測定した定常法分極曲線を図2⁴⁾に示す。図中の曲線のうち、一番良好な光沢めっきがほどこされたベンザルアセトンを含む電解液からめっきされた試料

図1 スズ電極の電位-電流曲線におよぼす有機添加物の影響
循環三角波走査速度 $0.08\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, 電解液 (1): $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 , (2): $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ エマルゲン, (3): $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ エマルゲン + $5\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ホルマリン, (4): $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ エマルゲン + $0.3\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ベンズアルデヒド, (5): $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ エマルゲン + $0.3\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ベンザルアセトン

図2 種々の電解液からのスズ電析に対する分極曲線(1)

めっきの電流密度: $1.0\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (15min), 25°C , 電解液: $\blacktriangle$: $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ SnSO_4 , $\bullet$: $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{SnSO}_4 + 2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ エマルゲン, $\triangle$: $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{SnSO}_4 + 2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ エマルゲン + $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ クレゾールスルホン酸 + $5\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ホルマリン, $\circ$: $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{SnSO}_4 + 2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ エマルゲン + $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ クレゾールスルホン酸 + $5\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ホルマリン + $0.3\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ベンザルアセトン

電極の分極曲線 ($-\circ-\circ-$) は $0.005\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 程度の非常に小さい電流密度の領域で大きな分極が認められる。他の場合に得られるめっき面は粗であり、それらに対する分極曲線では大きな分極が現われはじめる電流密度は

注1) Xは $-\text{C}_6\text{H}_5$, Yは $-\text{COCH}_3$ または $-\text{COH}$

0.1~1.0A・dm⁻²と大きく、特に硫酸と硫酸スズのみを含む電解液中での分極(—▲—)は非常に小である。

前述したベンザルアセトンとベンズアルデヒドのほか、に光沢剤としてシンナムアルデヒド(C₆H₅CH=CHCHO)

図3 種々の電解液からのスズ電析に対する分極曲線(2)

めっきの電流密度: 1.0A・dm⁻² (15min), 25°C, 電解液: 98g・l⁻¹ H₂SO₄+40g・l⁻¹ Sn SO₄+2g・l⁻¹ エマルゲン+10g・l⁻¹ クレゾールスルホン酸+0.3g・l⁻¹ 有機添加物。○: 無添加, △: シンナムアルデヒド, ◆: ベンザルアセトン, ▲: クミンアルデヒド, ●: ベンズアルデヒド

図4 各種溶液中の銅電極の分極曲線

曲線1: 0.02M CuSO₄+0.12M IDA(イミノ二酢酸),
曲線2: 0.12M IDA+0.6M HCHO,
曲線3: 0.02M CuSO₄+0.12M IDA+0.6M HCHO

とクミンアルデヒド(C₆H₄(CHO)(i-C₃H₇))をそれぞれ含む電解液を用いて同様のスズめっきをした試験極に対する分極曲線を図3⁹⁾に示す。電解液中のベンズアルデヒドとクミンアルデヒドは強く試験極に吸着し、0.01A・dm⁻²の電流密度で大きな分極を示している。次にベンザルアセトンとクミンアルデヒドを含む電解液からめっきすると良好な光沢めっきが得られるが、これに対する分極曲線は前二者に対するものよりも分極は減少しており、二重結合を含む化合物であるクミンアルデヒドとベンザルアセトンは前章で述べたように電解二量化し、分子も大きくなり適度の強さの吸着をしていることがわかる。

このように定常法によって測定される分極曲線はめっき条件とその機構を研究するにさいしては有力な測定法であると言える。

4. 分極抵抗法

一般的な電気化学反応の速度を測定するのに用いられる方法の一つに分極抵抗法がある。しかし、この方法は例えば式(1)のような単一の反応の前向き反応と逆向き反応がそれぞれカソード反応とアノード反応である場合に用いられることが多い^{7),9)}。ところでこの分極抵抗法はめっきの分野ではこれまで主として無電解めっきに対する研究に対して用いられてきている⁹⁾。無電解めっきではカソード反応とアノード反応はそれぞれ別個の反応であり、しかもこの両反応の速度が電子移動について同じ速度となる場合に、その電流が無電解めっき速度(めっき電流)と対応し、その速度で無電解めっきが進行する。そして、このような系に対しても分極抵抗法を用いた測定法は有効である。

例えばイミノ二酢酸(IDA)を錯化剤とする無電解銅めっき浴における銅の析出反応は式(4)で示されるカソード反応と、式(5)で示されるアノード反応の合成からなりたっている⁹⁾。

そして、その分極曲線は図4¹⁰⁾に示されるように、銅錯イオンのカソード析出反応と還元剤のホルムアルデヒドのアノード酸化反応の重畳による分極曲線で表わされ、そのアノードおよびカソード部分電流が等しくなる電位(-0.63V)がこの浴から銅が無電解めっきされる電位(混成電位)となる。

無電解めっきされる電位の近傍(±10mV)での分極挙動は電位と電流の間に式(6)で示されるよ

図5 無電解銅めっきされた電極のめっき電位近くでの分極曲線
 溶液: 0.026M CuSO_4 + 0.026M IDA + 0.6M HCHO , pH: 12.0
 曲線 1: めっき時間, 5min, 曲線 2: めっき時間, 60min

図6 電極系の等価回路
 C: 容量, R: 抵抗, C_p : 界面の容量, R_p : 界面の抵抗, R_{sol} : 電解液の抵抗

うな直線関係が成立する。この式の導出については前記の文献⁹⁾を参照されたい。

$$\frac{di}{d\eta} = \frac{1}{R_{pl}} \quad \dots\dots(6)$$

ここで η は分極値であり, R_{pl} は分極抵抗である。そして式(7)の関係がある。

$$\frac{1}{R_{pl}} = \frac{i_{pl}}{K} \quad \dots\dots(7)$$

ここでKは反応により決る定数で, R_{pl} がわかれば分極電流すなわちめっき電流 i_{pl} がわかる。

IDA浴からの銅の無電解めっきに対する分極測定の一例を図5¹¹⁾に示す。電位と電流の間に直線関係が成立していることがわかるであろう。

5. 電気二重層容量

一般に溶液に浸された電極表面での抵抗と容量から合成される最も単純なインピーダンスは図6(i)のような等価回路で表わされる。そしてこのような電極と電解液

図7 インピーダンス測定装置
 OSC: 発振器, OS: X-Y オシロスコープ,
 T: 試験電極, R: 参照電極, C_1 : C_2 : 対極,
 R_s : 抵抗器, V: エレクトロメーター,
 B: 蓄電池, CH: チョークコイル

図8 X-Y オシロスコープ上のリサージュ図形

の界面に形成される電気二重層の中に有機化合物が入り込み、電極に吸着すると言う機構が成り立つと電気容量が減少する。このことはこの領域に存在していた高い誘電率の水が低誘電率の有機物と置換して誘電率が減少することと、二重層コンデンサーの極板の間隔^{注2)}が開くことによるとされている¹²⁾。

電気二重層容量の測定は交流ブリッジ法, 交流ポーログラフを用いる方法, 充電曲線より求める方法, パルス法などがあるがこれらについては文献^{12), 13)}を参照されたい。ここではそのうちの一つとして容量性インピーダンスの変化をオシロスコープのリサージュ図形より求める方法について述べる¹⁴⁾。図7¹⁵⁾にこの方法の測定装置を示す。

この装置では試験片の電位を電池で変化させて容量性インピーダンスの変化をX-Y オシロスコープの上に現われる図8に示すようなリサージュ図形を観察すること

注2) ここでは電極と電解液の沖合との間の界面層がこれに相当する。

により行なう。対極は試験極よりもはるかに大きな表面積を持つ白金板を用い、対極のインピーダンス変化を無視できるようにする。溶液に浸された電極界面のインピーダンスは前述したように図6(i)で示されるが、この回路は(ii)のような簡単な回路におきかえて解析する。図8のようなオシロスコープ上のリサージュ図形のa, bの値より、抵抗Rと容量性インピーダンス $1/\omega C$ を下記の式より計算する。なお式中の φ は位相角, k は比定数である。

$$\varphi = \sin^{-1} \frac{b}{a} \quad \dots\dots(8)$$

$$R = 2ak \cos \varphi \quad \dots\dots(9)$$

$$\frac{1}{\omega C} = 2ak \sin \varphi \quad \dots\dots(10)$$

各種有機化合物 ($0.3\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) を添加しためっき浴中でスズめっきした試験極の電位-微分容量曲線を図9¹⁴⁾に示す。この場合、有機化合物の種類により、(a)強吸着型吸着(吸着を示す電位範囲が広く、その微分容量が $2.5 \times 10^{-2}\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$ 以下)と、(b)弱吸着型吸着(吸着を示す電

位範囲が狭く、その微分容量が $2.5 \times 10^{-2}\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上)に分けられる。良好な光沢性を与えるものは強吸着型のものの中に認められ、この種のものにはベンザルアセトン、ベンズアルデヒド、シナムアルデヒドおよびクミンアルデヒドが属しており、それらのめっき時の電位は各々 $-0.79, -0.87, -0.97, -0.95\text{V}$ であった。これら光沢剤のうち、ベンザルアセトンとベンズアルデヒドをめっき浴に添加した場合により光沢性が得られている。シナムアルデヒドとクミンアルデヒドは吸着の範囲が広すぎ、めっき電位と水素発生電位が重畳するために良好なめっきが得られない。

このように電極と電解液の界面電気二重層の電気容量の大きさとその電位変化の様子は光沢めっきの条件と密接な関係を持っている。

6. 電極インピーダンス法

電極系の研究には主として電気化学的測定は直流を用いて行われるが、交流インピーダンスの測定によって界面の抵抗と容量を解析することも可能である。そして、電解液中の有機物が電極に吸着すると界面の抵抗が大きくなるから、電極インピーダンス法を光沢剤の研究に用いることが可能であると考えられる。

電極インピーダンス法についてはいくつかの解説や総説があり^{16)~19)}、その中に測定法についても説明されている。金属と電解液の界面の最も単純な電気的等価回路はすでに述べたように図6(i)で表わされる。このような回路の合成インピーダンスは式(11)で示される¹⁹⁾。

$$Z = R_{\text{sol}} + \frac{R_P}{1 + \omega^2 C_P^2 R_P^2} - j \frac{\omega C_P R_P^2}{1 + \omega^2 C_P^2 R_P^2} \quad \dots\dots(11)\text{注3)}$$

ところで金属と電解液の間の界面のインピーダンスの測定は前章でも述べたように図6(ii)のような抵抗Rと容量Cの直列回路として測定することが多く、このような回路のインピーダンスは式(12)で表される。

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} \quad \dots\dots(12)$$

これらの式の実数部と虚数部をそれぞれ対応させると式(13), (14)が得られる。

$$R - R_{\text{sol}} = \frac{R_P}{1 + \omega^2 C_P^2 R_P^2} \quad \dots\dots(13)$$

$$\frac{1}{\omega C} = \frac{\omega C_P R_P^2}{1 + \omega^2 C_P^2 R_P^2} \quad \dots\dots(14)$$

これらの式の両辺を二乗し、さらに加え合せると式(15)となる。

注3) ω は角速度, $\omega = 2\pi\text{Hz}$, Hz: 周波数

図9 有機添加物を含む硫酸塩浴からめっきされたスズ上での電位-微分容量曲線

めっきの電流密度: $1.0\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (15min), 25°C , 電解液: $98\text{g}\cdot\text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{g}\cdot\text{l}^{-1} \text{SnSO}_4 + 2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ エマルゲン + $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ クレゾールスルホン酸 + $5\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ホルマリン + $0.3\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 有機添加物

●: アセトフェノン, ●: クミンアルデヒド,
△: ケイ皮酸エチル, ○: ケイ皮酸メチル,
△: シナムアルデヒド, ▲: プロピオフェノン,
○: ベンザルアセトン, ●: ベンジルアセトン,
▲: ベンズアルデヒド, ●: ベンゾフェノン

図10 電極インピーダンスの複素平面での軌跡の一例

R_P : 界面の抵抗, C_P : 界面の容量,
 R_{sol} : 電解液の抵抗

$$\left\{ R - \left(R_{sol} + \frac{R_P}{2} \right) \right\}^2 + \left(\frac{1}{\omega C} \right)^2 = \left(\frac{R_P}{2} \right)^2 \quad \cdots \cdots (19)$$

この式に従って周波数をかえて複素平面に表わすと, 中心が $(R_{sol} + R_P/2, 0)$ の半円となる。印加する周波数が低くなり, 電荷移動反応と拡散がともに関与する場合には, 拡散による表面濃度の変化に対する Warburg インピーダンスが R_P と直列に入り, 複素平面上では 45° の直線となる。したがって, このような場合は一般に図10に示されるような図形が得られる。この図形から, 溶液抵抗 R_{sol} と電極界面の抵抗 R_P を求めることができ, $1/\omega C$ が最高になるときの値が $1/(C_P \cdot R_P)$ であることから電極界面の容量 C_P の値も求めることができる。

このような手法は光沢めっきの分野ではまだ用いられておらず, 腐食の分野でよく用いられている。吸着をとまなう過程である吸着型腐食防止剤の機構についての報告²⁰⁾で, 1M NaClO₄ 中に 10mM N, N-di (phosphonomethyl) methylamine を含む溶液に浸された鉄電極の挙動を図11に示した。このような測定法が今後, 光沢めっきの研究にも用いられる可能性がある。

7. 電位走査法

本稿の第2章にあげた例でもわかるように, 電位走査法は光沢めっきの研究に有効である。この方法についての詳細は他の文献^{21)~23)}を参照されたい。

この方法はめっきの機構を研究するさいにも有力な手段となる。たとえば, スズめっきのさいに, 硫酸と硫酸スズ(II)を含むめっき浴中に加えられる種々の有機化合物の電気化学的挙動を単掃引電位走査法を用いて測定した結果が図12に示されている⁶⁾。これによると, 有機化合物が無添加の場合, あるいはクレゾールスルホン酸やベンザルアセトンを添加した場合にはスズ析出のピーク電位は $-0.50V$ 付近にある。しかし, エマルゲンが浴に添加されるとエマルゲンが電極に吸着してスズの電析を

図11 溶液中での鉄電極の電極インピーダンスの複素平面での軌跡の一例

電解液: 1M NaClO₄ + 10mM CH₃N(CH₂PO₃H₂)₂

図12 有機化合物を含む硫酸塩浴からめっきされたスズ上での単掃引ボルタムグラム
電位走査速度: $0.08V \cdot s^{-1}$, $25^\circ C$
電解液: $98g \cdot l^{-1} H_2SO_4 + 60g \cdot l^{-1} SnSO_4$

抑え, スズ析出のピーク電位が $-0.8V$ 付近へ移行する。またクレゾールスルホン酸, ベンザルアセトンおよびエマルゲンを混合添加すると, これらの吸着によりスズのピーク電位は卑に移行し $-1.10V$ 付近に移る。しかし, ホルマリンを添加するとスズ析出のピーク電位は貴な電位 ($-0.95V$) に移行することがわかり, ホルマリンが他の有機化合物の吸着を弱める作用があり, それがかえって良い光沢めっきが行われる原因になっていることが

図13 ピロリン酸銅浴中の回転白金電極で得られたサイクリックボルタムグラム
 電位走査速度: $0.05V \cdot s^{-1}$

図14 ピロリン酸銅浴中での光沢剤 (PY61-H) 濃度の銅相対析出速度比 (A_r/A_s) に対する影響
 22°C

推察された。

さらに最近、小西ら²¹⁾も紹介しているように、電位走査法を用いた興味ある測定法が Tench ら^{24)~27)}により提案された。回転白金電極を用いるサイクリックボルタメトリックストリッピング法で、ピロリン酸銅浴につい

てのボルタムグラムを図13²⁸⁾に示す。カソードックな電位走査で $-0.3V$ から $-0.7V$ 付近の範囲で銅が電析する。そして、その銅は $-0.3V$ から $-0.1V$ の範囲でストリッピングされる。この場合、溶解ピークの面積は電極が回転しているときのピークの面積 A_r と静止時のピークの面積 A_s の比 A_r/A_s で示される相対析出速度比がめっきのレベリング作用の指標になると報告している。Tench らは回転していない電極上では光沢剤 (PY61H) の濃度は零に近いが回転電極上では光沢剤が拡散により供給される速度が大になり、スズ電析のピーク面積が減少すると述べている。また光沢剤の濃度が $1.0mM$ から $2.0mM$ になると A_r の減少が認められる。

この相対析出速度比 A_r/A_s は電極の回転速度、光沢剤濃度、電流密度、めっき浴の汚染などにより影響を受ける。光沢剤濃度の A_r/A_s に対する影響の一例を図14²⁸⁾に示す。 A_r/A_s が 1.0 より高い場合には光沢剤により銅の析出が加速され、それが 1.0 以下になるときは減速される。レベリング作用が最大の点は曲線が負の勾配を持つ部分の A_r/A_s 値が低い点を示す条件の場合であるとされている。

このような方法も含めて、電位走査法は今後ますます合金めっきや光沢めっきの分野で利用されるようになるだろう。

8. その他の方法

以上述べた方法は光沢剤を用いる光沢めっきの研究に対して比較的利用しやすい電気化学的方法である。その他にも電極上への吸着を測定する電気化学的方法はいくつか考えられる。たとえば、光の反射を利用した電極界面の in situ 測定法に属する偏光解析法 (Ellipsometry) や鏡面反射法 (Specular reflection method)、電極の表面張力の測定や有機物の吸着にともなう電極表面の抵抗の変化の測定、放射性同位元素を用いるトレーサー法などである²⁸⁾。しかし、これらの方法は光沢めっきのさいに光沢剤の吸着と金属の電析が同時に進行するという特殊環境下で適用されなければならない点や、装置の複雑なことなどのために、現在のところ光沢めっきの研究に用いるのは非常に難しいことと考えられる。

文 献

- 1) 横井昌幸, 小西三郎; めっき添加剤の作用機構, 実技誌, **29**, [6] 258 (1982)
- 2) 石川達雄, 柴田俊夫訳; J. M. ウェスト著 電析と腐食 (第2版), p. 129 (1977), 産業図書
- 3) 中川 哲, 防食技術, **26**, [8] 461 (1977)
- 4) 松田好晴, 小山文男, 花田祐策, 田中良枝; 酸性スズ電気めっきに対する有機カルボニル化合物添加の光

- 沢効果と電気化学挙動に対する影響について, 金表誌, **29**, [4] 185 (1978)
- 5) A. Bewick, D. Pletcher; *Organic Electrochemistry-Synthetic Aspects, Electrochemistry 1*, Chap. 4, *Chemical Soc.* (1970), p. 103
- 6) 松田好晴, 伊丹 淳, 花田祐策, 田中良枝; 硫酸塩浴を用いる光沢スズめっきに及ぼす有機添加物の影響, 金表誌, **32**, [5] 253 (1981)
- 7) M. Stern, A.L. Geary; *Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, J. Electrochem. Soc.* **104**, [1], 56 (1957)
- 8) 田村英雄, 松田好晴; 現代電気化学, p. 102 (1977) 培風館
- 9) 大野 淳; 分極抵抗法による無電解めっきの析出速度の推定, 金表誌, **32**, [11] 546 (1981)
- 10) 大野 淳; イミノニ酢酸浴における銅の無電解めっき速度, *ibid.* **29**, [8] 419 (1978)
- 11) 大野 淳; 分極抵抗法による化学銅めっきの析出速度, *ibid.* **29**, [11] 600 (1978)
- 12) 玉虫伶太, 佐藤 弦訳; H.H. Bauer 著, 電極反応 (1976) 東京化学同人
- 13) 上田静男; 電気容量の測定, 電気化学 **32**, [1] 53; [3] 235 (1964)
- 14) 松田好晴, 野村 修, 田村英雄; ポリオキシエチレン基を有するアルキルホスホネートの酸性浴中における鉄に対する防食作用, 防食技術, **23**, [9] 433 (1974)
- 15) 松田好晴, 花田祐策, 森脇和郎, 釧持彰宏, 田中良枝; 酸性光沢スズめっきの際の界面微分容量とめっき表面との関係について, 金表誌, **29**, [11] 578 (1978)
- 16) 春山志郎; 電気化学における交流測定, 電気化学, **39**, [6] 536; [8] 658 (1971)
- 17) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治; 腐食している電極の交流インピーダンス, 防食技術, **27**, 449 (1978)
- 18) 水流 徹, 春山志郎; 交流インピーダンス法, *ibid.* **28**, [3] 134 (1979)
- 19) 杉本克久, 沢田可信; 電極インピーダンス法による腐食の研究, *ibid.* **24**, [12] 669 (1975)
- 20) A. Marshall; An Investigation into the Mechanism of Inhibition of a Synergistic Dianodic Corrosion Inhibitor, *Corrosion* **37**, [4] 214 (1981)
- 21) P. Delahay; *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, (1954) Interscience Publishers, Inc.
- 22) 高村 勉; 電位走査法, 電気化学, **39**, [5] 445 (1971)
- 23) 高村 勉, 佐藤祐一; 電位走査法(II), (III), *ibid.* **40**, [4] 265; [5] 324 (1972)
- 24) D. Tench, C. Ogden; A New Voltammetric Stripping Method Applied to the Determination of the Brightener Concentration in Copper Pyrophosphate Plating Baths, *J. Electrochem. Soc.* **125**, [2] 194 (1978)
- 25) D. Tench, C. Ogden; On the Functioning and Malfunctioning of Dimercapthiadiazoles as Leveling Agents in Circuit Board Plating from Copper Pyrophosphate Baths, *ibid.* **125**, [8] 1218 (1978)
- 26) C. Ogden, D. Tench; Optimized Circuit Board Plating with Copper Pyrophosphate Baths, *Plating & Surf. Finish.* **1979**, Sept. 30
- 27) R. Heak, C. Ogden, D. Tench; Cyclic Voltammetric Stripping Analysis of Acid Copper Sulfate Plating Baths, *ibid.* **1981**, April 52
- 28) たとえば, B.E. Conway; *Special Techniques in the Study of Electrode Processes and Electrochemical Adsorption*: E. Yeager, A.J. Salkind; *Techniques of Electrochemistry*, Vol. 1, Chap. 5 (1972), Wiley-Interscience, Inc.