研 究

直流およびパルス電解法による

エチレンジアミンパラジウム(II)錯体溶液からの パラジウムの電析

吉村俊一*, 千田 伸*, 久保田昇**, 佐藤栄一***

Electrodeposition of palladium from Ethylenediamine-Palladium (II) Complex Solutions by Direct Current and Pulsed Current Electrolysis

Shun-ichi YOSHIMURA*, Shin CHIDA*, Noboru KUBOTA**
and Eiichi SATO***

Electrodeposited palladium films were obtained by the use of the direct current and pulsed current electrolysis in ethylenediamine-palladium (II) complex solutions. The effects of electrolysis parameter on the current efficiency, hydrogen content and morphology of palladium deposits were investigated under varying conditions of electrolysis. Direct current electrolysis, increases in current density resulted in a black, dusty deposit reduced current efficiency and higher hydrogen content. The adoption of pulsed current electrolysis made it possible to obtain smooth deposits of fine grain and to lower the hydrogen content markedly. This behavior is thought to be due to the fact that the pulsed current density (I_p) and off-time (T_{off}) have a considerable affect on the deposits. The fine grain deposits were obtained by inducing a large overpotential as a result of increasing I_p . It would seem that the smooth deposits were due to the occurrence of T_{off} , which had the effect of depressing the concentration polarization on account of the mass transport of metal ions on electrode surface. In addition, it is thought that the hydrogen is removed from the deposits during T_{off} .

1. 結 言

金属電析反応へのパルス電解法の適応性について、近年多くの研究が行なわれている^{1)~9)}。パルス電解法の特徴は、瞬間的に非常に高い電流密度で電解が行なわれること、電極表面に形成される拡散層がきわめて薄くなることなどであり、その結果、電析物の結晶粒径、結晶構造や配向性、水素や添加剤などの共析量や表面形態などが変化し、電析物の物性がかなり変わることが認められている。また、溶液内物質移動現象の理論解析や電極反応機構に関する研究も行なわれている^{6)~8), 10)}。

本研究では、パラジウムの電析に対しパルス電解法を用いた。パラジウムは近年の電子産業の発展にともない、金、銀の代替材料として注目されている^{11)~13)}。しかし、電析の際、結晶内に水素を吸蔵し電析物の特性が低下するという欠点がある^{14), 15)}。さらに従来のパラジウムめっき浴はアンモニア系溶液を用いているため、浴の安定性や操作条件などに問題を残し、その改善が望まれている。ここでは、エチレンジアミンパラジウム(II)錯体溶液をパラジウム電解液として用いた。なお、電解電源として直流およびパルス電流によるパラジウムめっきを行ない、めっき皮膜の形態、水素吸蔵量や電流効率におよぼす各電解パラメーターの影響について測定し、皮膜改質の手段としてのパルス電解法の適応性および電析物の微細化、平滑化について検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 電解液

電解液は、支持電解質として 0.269 M EDTA-2 Na, 0.198 M Na₂SO₄, 0.012 M NaAsO₂ 水溶液を用いた。パ

* 宇都宮大学大学院 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Graduate School of Utsunomiya Univ. (2753 Ishii-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

** 熊本県工業試験場 (〒862 熊本県熊本市東町3-11)
Industrial Research Institute of Kumamoto Prefecture
(3-11 Higashi-machi, Kumamoto-shi, Kumamoto 862)

*** 宇都宮大学工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Faculty of Engineering, Utsunomiya Univ. (2753 Ishii-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

ラジウムは、ジクロロジアミンパラジウムとエチレンジアミンを次式のように反応させ、種々の濃度 (0.088 M, 0.044 M, 0.022 M) のエチレンジアミンパラジウム (II) 錯体溶液 (250 ml, pH=8) を調整した。

2-2 直流およびパルス電解法

電解槽は容量 250 cm³ で、アノードに白金被覆チタン電極、試料極には表面積 1.0 cm² の無酸素銅 (99.99%) 板を用いた。前処理として、バフ研磨→化学研磨→酸浸せきを施したのち溶液を25℃に保ち、スターラーでかく拌しながら18クーロン一定の条件でパラジウムめっきを行なった。直流およびパルス電源としてパルス電流発生器 (北斗電工: HC-111, パルス幅: 10⁻⁴s ~ D.C.) を使い、図 1(a) に各パルスパラメーターの変化を示した。

試料極の電位変化は、飽和甘コウ電極 (SCE) を参照電極とし、シンクロスコープ (菊水電子: DSS-6521) で電解終了直前の電位-時間曲線から観測した (図 1(b))。ここで得られた電位変化は iR -drop を含んでおり、以下に示す過電圧とは、全電位変化から iR -drop を差し引いた値をさしている。また、 T_{off} の電位減衰曲線あるいは T_{on} の充電曲線の初期勾配から擬容量 (吸着容量) を次式にしたがって求めた¹⁶⁾。

$$C_{\text{ad}} = i_p / (d\eta/dt) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 C_{ad} は擬容量 (F/cm²)、 i_p はパルス電流密度である。

2-3 電流効率と水素吸蔵量

電流効率は、電析前後の重量増加を測定することにより求めた。また、皮膜中の水素吸蔵量は 1N-NaOH 水

溶液中で試料極を酸化水銀電極に対し +0.122 V 注) に保って吸蔵水素をアノード酸化し、記録した電流-時間曲線を図積分することにより電氣量を算出し求めた¹⁴⁾。

得られた皮膜の表面形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

注) 標準水素電極 (SHE) に対し +0.250V となるよう換算した。

3. 実験結果および考察

3-1 直流電解による電析

直流電解により、各溶液から得られたパラジウム皮膜の電流効率と水素吸蔵量におよぼす電流密度の影響を図 2、図 3 にそれぞれ示した。各溶液において、電流効率は電流密度の増加とともに低下し、 $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 濃度が高いほど向上した。しかし、水素吸蔵量は電流効率の最も高い 0.088 M $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 溶液中で著しく増加した (図 3(a))。これは、パラジウムの水素吸収特性に依存すると考えられる。すなわち、 $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 濃度の増加は、電析の際、電極表面上に高濃度の吸着原子 (ad-atom) を生成させるため、より多くの $\text{Pd}_{\text{ad-atom}}$ と $\text{H}_{\text{ad-atom}}$ の結合が生じるためであろう。

図 4 は、得られたパラジウムめっき皮膜の SEM 像を示している。電流密度の増加とともに、平滑光沢表面から粉末状の黒色表面に変化した (図 4(a)~(c))。電流密度の増加は、電極界面の拡散層を拡大させ、球状拡散により析出が凸部に集中するため粉末状晶になると考

Fig. 1 Schematic diagram of applied pulsed current (a) and resulting electrode potential (b)

Fig. 2 Effects of direct current density on current efficiency of palladium deposits obtained from each solutions $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ complex ion concentration (mol·dm⁻³); a: 0.088, b: 0.044, c: 0.022

えられる。しかし、 $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ 濃度の減少により、比較
的平滑で光沢あるいは半光沢を持つ皮膜が得られた (図
4 (d)~(f))。これは、表 1 に示したように、浴濃度
の減少にともなう電極電位の卑方向へのシフトが、より
大きな過電圧を発生させ、結晶核発生速度を増大させて
いるためであろう。

ところで、図 3 (a)において高い水素吸蔵量を持つ皮
膜は、図 4 の(a)と(b)のようにきわめて粗な皮膜とな
った。このような表面形態の改善さらに水素吸蔵量の低
下を目的として、本研究ではパルス電解法によるパラジ
ウムめっきを行なった。

Fig. 3 Effects of direct current density on hydrogen content of palladium deposits obtained from each solutions. $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ complex ion concentration ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); a: 0.088, b: 0.044, c: 0.022

Fig. 4 SEM photographs of the palladium deposits
(a): 0.088 M $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$, 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
(b): 0.088 M $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$, 5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
(c): 0.088 M $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$, 2 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
(d): 0.044 M $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$, 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
(e): 0.044 M $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$, 5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
(f): 0.022 M $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$, 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Table 1 Effects of direct current density on electrode potential in each solutions

D.C. ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ complex ion concentration		
	0.0880	0.0440	0.0220 (M)
1	-0.625	-0.740	-0.790
2	-0.780	-0.895	-1.020
5	-0.940	-0.990	-1.190
10	-1.030	-1.140	-1.240
(V vs. SCE)			

3-2 パルス電解による電析

パルス電源を用いたときの電流効率、水素吸蔵量およ
び過電圧におよぼす各パルスパラメーターの影響、さら
に表面形態におよぼす影響について検討した。

図 5 は、 I_a (10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), T_{off} (5 ms) を一定にした
とき、すなわち、パルス周期 (θ) 中に流れる電気量を一
定にしたときの I_p の影響を示している。 I_p の増加にとも
ない過電圧は増加した。しかし、電流効率と水素吸蔵量は
 $I_p=500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ をのぞいてほぼ一定となった。

図 6 は、 I_p (60 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), I_a (10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), duty
cycle ($T_{\text{on}}/\theta=0.167$) を一定にしたときの T_{on} の影響
を示している。 $T_{\text{on}}=0.1 \text{ ms}$ での電流効率の低下と水素
吸蔵量の増加は、短い T_{on} にもなって T_{off} も短くな
る (duty cycle が一定のため) から、電極界面の濃度
勾配が十分に解消されないためと考えられる。また、
 T_{on} の増加とともに過電圧が増加した。ところで、Ibl
ら³⁾は、パルス電解において拡散層をパルス拡散層と定
常拡散層に分離した二重拡散層模型を提案し、前者がパ
ルス電流密度 (I_p) に対応し、後者がパルス平均電流密

Fig. 5 Effects of I_p on current efficiency (a), hydrogen content (b) and overpotential (c) in the pulsed current electrolysis from 0.088 M $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ solution at $T_{\text{off}}=5 \text{ ms}$ and $I_a=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

度 (I_a) に対応することを示した。さらに、パルス拡散層はパルス電流のオン、オフにともない脈動し、その時間によって変化する。すなわち、図 6 の T_{on} の増加は、パルス拡散層の厚さを拡大させるため、過電圧が大きくなると考えられる。 $T_{on}=10\text{ ms}$ での電流効率の低下と水素吸蔵量の増加は、 T_{on} が長くなるためパルス拡散層が定常拡散層に近づき、直流めっきに近い状態になっているためであろう。

次に $T_{on}(1\text{ ms})$, $I_p(30\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ を一定にしたとき、すなわち、1 パルス当たりの電気量を一定 (3×10^{-5} クーロン) にしたときの T_{off} の影響を図 7 に示した。 T_{off} が長くなると、電流効率の上昇と水素吸蔵量の減少が認められた。これは、長い T_{off} 中に電極表面への物質移動が十分に行なわれること、およびこの条件において T_{off} の増加は I_a を減少させ定常拡散層が薄くなったためと考えられる。さらに、 T_{off} 中に吸蔵水素の脱離が生じていることが考慮される。しかし、過電圧は T_{off} が長くなると増加した。 T_{on} が一定で T_{off} が短いとき、 T_{off} 中の電極電位は定常値に到達せずあまり貴方向に移行しないため過電圧が低くなり、長い T_{off} では電極電位が十分に貴に移行するため過電圧が増加していると推考した。

図 8 は、 $T_{on}(1\text{ ms})$, $T_{off}(5\text{ ms})$ を一定にしたときの I_a の影響について示した。 I_a の増加とともに電流効率は低下し、水素吸蔵量と過電圧は増加した。 I_a の増加は、濃度分極を引き起こし定常拡散層を拡大させるものと考えられ、図 2 および図 3 で示された直流電解から得られた結果と同様な傾向を示した。電流効率は直流電解に比べほぼ同程度であったが、水素吸蔵量は著しく減少させることができた。

Fig. 6 Effects of T_{on} on current efficiency (a), hydrogen content (b) and overpotential (c) in the pulsed current electrolysis from $0.088\text{ M Pd(en)}_2^{2+}$ solution at $I_p=60\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $I_a=10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and duty cycle=0.167

図 9 は、各パルスパラメーターを変化させたときに得られたパラジウムめっき皮膜の SEM 像を示している。粉末状の直流めっき皮膜 (a) に対し、パルス電解により微細で平滑なめっき皮膜を得ることができた (b ~ f)。しかし、 I_a が大きいときおよび T_{on} が長いときは、比較的粗雑な皮膜が得られた。これらの条件は、それぞれ定常拡散層を厚くする条件およびパルス拡散層を厚くする条件であり、電極表面におけるイオンの輸送に関与していると考えられる。

Fig. 7 Effects of T_{off} on current efficiency (a), hydrogen content (b) and overpotential (c) in the pulsed current electrolysis from $0.088\text{ M Pd(en)}_2^{2+}$ solution at $T_{on}=1\text{ ms}$ and $I_p=30\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 8 Effects of I_a on current efficiency (a), hydrogen content (b) and overpotential (c) in the pulsed current electrolysis from $0.088\text{ M Pd(en)}_2^{2+}$ solution at $T_{on}=1\text{ ms}$ and $T_{off}=5\text{ ms}$

Fig. 9 Effects of pulse parameter on SEM photographs of palladium deposits in the pulsed current electrolysis from 0.088 M Pd(en)₂²⁺ solution

No.	T _{on} (ms)	T _{off} (ms)	I _p (mA·cm ⁻²)	I _a (mA·cm ⁻²)
a	Direct current density=10mA·cm ⁻²			
b	1	5	60	10
c	1	50	510	10
d	0.1	0.5	60	10
e	10	10	60	30
f	10	50	60	10

3-3 電析物表面の平滑化におよぼす因子

直流めっき皮膜に対し、パルス電解法を適用することにより得られためっき皮膜は、水素吸蔵量の減少と電析物表面の平滑化をもたらした。また、電析形態におよぼす最も重要な因子は、過電圧と電極表面への物質移動の効果であると考えられた。ところで、二次元核発生理論によれば¹⁾、核発生速度 J は、

$$J = K \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) = K \exp \left(-\frac{\pi h \gamma^2 V}{RTzF\eta} \right) \\ = K \exp \left(-\frac{K' \gamma^2}{\eta} \right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

で与えられる。ここで、 K , K' は定数、 η は過電圧、 γ は電位の関数である。すなわち、過電圧の増加が核発生速度を活発にさせることを示している。また、大野ら¹⁰⁾もパルス電解による溶液内物質移動の理論解析に基づき、結晶の微細化をもたらす因子として過電圧の増大による結晶核発生速度の増大が直接の要因であることを示した。

本研究において、過電圧を顕著に増加させるパルスパラメーターは I_p と T_{on} であった。 I_p や T_{on} の増加は過電圧を増大させ電析物の平滑化をもたらしたが、長い T_{on} や大きな I_a ではその析出形態が直流めっきに近づき、拡散層が拡大して粉末状や樹枝状結晶の原因となる。

以上のことから、電析物表面の平滑化の因子は、過電圧の増大による核発生速度の増加と物質移動の効果、すなわち、パルス電解特有の T_{off} の効果によると考えられた。電流効率、水素吸蔵量および電析形態に対して適当な過電圧範囲は、およそ 200~400mV であった。ま

た、このときのパルスパラメーターの範囲は、 $T_{on}=0.5 \sim 5$ ms, $T_{off}=1 \sim 25$ ms, $I_p=15 \sim 110$ mA·cm⁻² であり、この範囲で物質移動や結晶の微細化が効果的となり、各パルスパラメーターを適宜組み合わせることにより良好な皮膜が得られた。さらに、擬容量（吸着容量）を測定したところ 40~80 μF·cm⁻² の範囲で得られたが、電析形態や皮膜特性に対する相関性は見出されなかった。

4. 結 論

エチレンジアミンパラジウム(II)錯体溶液からのパラジウムの電析において、直流およびパルス電解法を用いて得られた皮膜の電流効率、水素吸蔵量と電析形態について検討した。

直流めっき皮膜に対し、パルス電解法の適用により微結晶で平滑なめっき皮膜を得ることができ、水素吸蔵量も著しく低下した。これらの要因として、 I_p および T_{off} が大きく影響すると考えた。 I_p の増加は大きな過電圧を発生させるため核発生速度の増大による結晶の微細化、平滑化をもたらし、さらに、 T_{off} 中に電極表面への物質移動および吸蔵水素の脱離が起こると考えられた。また、パラジウムめっき浴の改良として、本浴はパルス電解法を適用することにより、従来のめっき浴に匹敵する電析物を得ることができ、水素吸蔵量もかなり低い値が得られた。さらに、浴の安定性も良好であった。

(1985年3月15日 受理)

文 献

- 1) 大野 淳, 春山志郎; 電化, **52**, 445 (1984)
- 2) 細川邦典, 松永守央; 金表誌, **34**, 98 (1983)
- 3) N. Ibl; *Surf. Tech.*, **10**, 81 (1980)
- 4) N. Ibl, J. Cl. Puipple, H. Angerer; *ibid.*, **6**, 287 (1978)
- 5) M. Viswanathan, Ch. J. Raub; *ibid.*, **4**, 339 (1976)
- 6) H.Y. Cheh; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 551 (1971)
- 7) D-T. Chin; *ibid.*, **130**, 1657 (1983)
- 8) K. Viswanathan, H.Y. Cheh, G.L. Standart; *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 37 (1980)
- 9) 津留 豊, 深川勝義, 松永守央, 細川邦典; 金表誌, **36**, 110 (1985)
- 10) 大野 淳, Lam Trieu Lan, 春山志郎; 電化, **52**, 752 (1984)
- 11) J.A. Harrison, J. Thompson; *Electrochem. Acta*, **18**, 829 (1973)
- 12) A.W. Grobin, Jr., V. Veronesi; *Praktische Metallographie*, **18**, 181 (1981)
- 13) R.T. Hill; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **59**, 135 (1981)
- 14) H.D. Hedrich, Ch. J. Raub; *Metalloberfläche*, **31**, 512 (1977)
- 15) 福島幸男, 河嶋康夫, 半田慶一, 林 忠夫; 金表誌, **34**, 576 (1983)
- 16) 電気化学協会編集; 電気化学測定法, p.73 (電気化学協会, 1972)