ピロリン酸浴からのニッケル電析

石川 正巳*, 榎本 英彦*

Electrodeposition of Nickel from Pyrophosphate Baths

Masami ISHIKAWA* and Hidehiko ENOMOTO*

The electrodeposition of nickel from pyrophosphate baths has been studied with reference to the effect of the pH buffer capacity (dB/dpH) of the bath on the purity of the nickel deposit. The dB/dpH vs pH curves of several nickel pyrophosphate baths were evaluated by pH titration, and showed broad peaks in the pH 5 to 9 region and sharp peaks at about pH 11. By comparison with simulated curves, it was found that the wide peaks were due to free pyrophosphate ion and the sharp peaks were due to precipitation equilibrium of nickel hydroxide. These curves provide significant information regarding the pH buffer capacity at the present pH and the allowable pH range of the electroplating bath.

In baths with low pH buffer capacity, such as baths with low P_2O_7 concentration and/or highly basic baths, it was found that the partial current densities for nickel deposition were low and suppressed at more negative cathode potential. X-ray photoelectron analysis indicates that the electrodeposits from such baths contain oxygen and phosphorous, and the Ni $2p_{3/2}$ spectra suggest formation of nickel hydroxides. However, in the case of baths with high pH buffer capacity, such as baths with high P_2O_7 concentration and neutral pH or basic baths with low P_2O_7 concentration but containing B_4O_7 , the nickel deposition current rose rapidly and remained high even when at higher potential. Deposits from such baths contained no oxygen or phosphorous.

These results indicate that pure nickel deposits can be obtained from such high pH buffer capacity baths.

Key Words : Electrodeposition, Nickel, Pyrophosphate, Buffer capacity, X-ray Photoelectron analysis

1. はじめに

ピロリン酸浴からのニッケルめっきは密な組織と優れた均一電着性を示すことで知られているが、ニッケル基合金めっきの研究・開発・改良のためにも極めて重要なめっき法である。ピロリン酸浴からのニッケルめっきは古くは1880年のPowellの特許¹⁾に始まり、1930年代にはZialiteの特許²⁾、さらに1950年以降になってPanikker & RamaChar^{3),4)}やソ連の研究者たちの報告^{5)~7)}などが知られているが、同じニッケルめっきのワット浴などに比べると、その発表論文は極めて少ない。それはピロリン酸浴を含め、アルカリ錯塩浴からのニッケルめっきは析出に際しての分極が極めて大きいため、電流効率が低くて実用化には不適当と考えられたためで

あろう。さらに電解中はカソード近傍の浴pHが著しく高くなり、 $NiOH^+$ やゾル状の $Ni(OH)_2$ などが生成し⁸⁾、これらは電極の有効表面積を低下させ、分極をさらに大きくさせるほか、皮膜中に水酸化物として混入し、皮膜物性を低下させる可能性がある。そこでピロリン酸浴からのニッケル電析において、pH緩衝性とニッケル析出部分電流および皮膜組成について検討を加え、この浴の性質について調べた。

2. 実験方法

2.1 試料浴の調製

試料浴は硫酸ニッケル、ピロリン酸カリウム、さらにpH緩衝剤として代表的な四ホウ酸ナトリウムを様々な比率および様々なpHで調製して用いた。浴組成は表1に示した。試薬はいずれも市販特級および一級品を用いた。また浴のpH設定は硫酸および水酸化カリウムを用いておこなった。

Table 1 Bath compositions

	(A) $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.3$	(B) $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.7$	(C) $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.3 + B_4O_7$
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ mol/L	0.1	0.1	0.1
$K_4P_2O_7$ mol/L	0.3	0.7	0.3
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ mol/L	—	—	0, 0.1, 0.15
pH	7, 9, 11	7, 9, 11	9

* 大阪市立工業研究所 (〒536 大阪府大阪市城東区森之宮1-6-50)

Osaka Municipal Technical Research Institute (6-50, Morinomiya 1-chome, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536)

2.2 pH 緩衝能曲線の測定

一定量の pH 未調整の試料浴をとり、1 N 硫酸標準溶液および 1 N 水酸化カリウム標準溶液を一定時間ごとに一定量づつ滴下し、その pH 変化を計測した。そして標準溶液の滴下量および試料溶液量から容量補正をおこない、pH 緩衝能 (dB/dpH) を求め、pH 緩衝能曲線を作成した。

2.3 ニッケル析出部分電流の測定

表 1 に示した試料浴を、様々な電位で定電位電解をおこない、析出したニッケル量を計量してニッケル析出部分電流を求めた。陰極電位の設定は -0.8 V から 0.05 V きざみに -1.65 V までおこなった。実験に用いた電解装置の模式図を図 1 に示す。浴温度は 50°C 一定とし、無かくはんで、電解時間は 5 分に定めた。試料極には裏面を樹脂コーティングした $1.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の黄銅板を用い、常法の前処理をおこなった後、実験に供した。電解においては、水素発生に伴う電極界面の乱れによる再現性の低下を防ぐため、試料極は図 1 に示すように水平極とした。対極には $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の白金めっきチタン板を用い、試料極と同様に水平極とした。試料極近傍にはルギン管を設置し、参照電極には飽和甘コウ電極を用いて、ルギン管とは寒天橋で液絡させた。試料極と対極の距離は 2 cm 一定とした。

2.4 析出皮膜の X 線光電子分光分析

X 線光電子分光分析装置 (株式会社島津製作所製, ESCA 750 形) を用いて電析皮膜中のニッケル, 酸素, リンを調べた。照射 X 線は $\text{MgK}\alpha$, 8 kV , 30 mA とし、得られたスペクトルの結合エネルギー値は $\text{C } 1s_{1/2}$ を基準として補正した。測定に際しての汚染を極力少なくするために、銅製の X 線光電子分光分析用試料プローブを作製し、それに直接ニッケルを析出させたものを測定に供した。電解装置は前述の部分電流測定用の装置を利用し、電解電位は -1.40 V 、電解時間は 10 分とした。X 線光電子分光分析に際しては試料表面の汚染の影響を除外するために種々の条件下でスパッタをおこなった結果、いずれもアルゴンスパッタを 5 分以上おこなうとピーク形状がほ

ぼ一定になるため、測定の前には常に試料に対して 5 分間のアルゴンスパッタをおこなって、実験に供した。

2.5 析出皮膜の電子顕微鏡観察

定電位電解法によって得られたピロリン酸ニッケルめっき皮膜の表面を走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製, T-100 型) を用いて観察した。

3. 実験結果

3.1 ピロリン酸ニッケル浴の pH 緩衝能曲線

ピロリン酸浴は pH 緩衝性の優れた浴としてよく知られている。ピロリン酸ニッケル浴の pH 緩衝能を測定すると、図 2 の (A)(B) に示すように pH 5 から 9 にかけて遊離のピロリン酸イオンによるピークが観測された。浴中のピロリン酸濃度を増加させるとこの遊離のピロリン酸イオンによるピークは pH 8 付近で大きくなり、ピロリン酸濃度の高い浴ではこの領域より低 pH 域で優れた pH 緩衝性を示すことが予想される。ピロリン酸カリウムのみの pH 緩衝能曲線と比較すると、ニッケルと配位した分だけピークが小さくなっていることがわかる。

Fig. 2 pH buffer capacity curves of Ni- P_2O_7 solutions
(A) Ni 0.1 + P_2O_7 0.3
(B) Ni 0.1 + P_2O_7 0.7
(C) (A) + B_2O_3 0.1

Fig. 1 Electrolytic apparatus

そして pH 11 前後には Ni, P_2O_7 各々単独では認められなかった新しい鋭いピークが現れた。このピークは、浴中のピロリン酸濃度を増加させるとより鋭くなり、かつアルカリ側にシフトする。このピークは Ni- P_2O_7 錯体と $Ni(OH)_2$ の間の沈殿平衡によるものであり(考察参照)、浴の pH 緩衝性には寄与しないと考えられる。

四ホウ酸塩を添加した浴の pH 緩衝能曲線は図 2 の (C) に示した。四ホウ酸による大きな pH 緩衝能ピークが pH 9~10 にあり、ピロリン酸濃度が低くとも pH 9 以下の領域で優れた pH 緩衝性を示すことが予想される。

3.2 ピロリン酸ニッケル浴のニッケル析出部分電流

ピロリン酸ニッケル浴のニッケルの析出部分電流を測定した結果を図 3 の (A)(B) に示した。実線がニッケル析出部分電流で、点線は全電流である。電位を卑に増加させるに従い、全電流は著しく上昇するが、部分電流は極大を示し、より卑な電位になると著しく減少した。極大部分電流を示す電位は浴組成による影響は比較的小さかったが、極大電流値はピロリン酸濃度の減少および浴 pH の増加に伴い、著しく減少した。しかし図 3 (B) に示す $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.7$ (pH 7) 浴では卑な電位域での減少も見られず、部分電流値も他に比較して著しく高かった。また他の浴では卑な電位域での析出皮膜は不溶性化合物が生成していたが、この浴ではち密で光沢のある平滑な皮膜であった。図 4 に $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.7$ (pH 7, 9, 11) 浴から得られた皮膜の表面電子顕微鏡写真を示した。浴組成は同じであっても、pH が高くなるにしたがい、不溶性化合物の生成量が急増することが認められる。

四ホウ酸塩を添加した浴のニッケル析出部分電流は図 3 の (C) に示したように、添加量の増加とともにニッケル析出部分電流は増大し、 $0.15\ mol/L$ 添加浴 ($Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.3 + B_4O_7\ 0.15$ (pH 9) 浴) では図 3 (B) の無添加浴の $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.7$ (pH 7) 浴と同じく、卑な電位域での減少も見られず、部分電流値も高い値を示した。また、得られた皮膜もち密で光沢があり、平滑であった。

3.3 X 線光電子分光分析法による

ピロリン酸ニッケルめっき皮膜の定性分析

ピロリン酸浴から得られたニッケルめっき皮膜の X 線光電子分光分析をおこなった結果、図 5 に示したように、酸素およびリンが検出された。これらのピークはめっき浴中のピロリン酸濃度が低くなるほど、また浴 pH が高くなるほどそのピークは大きくなり、それに伴いニッケルのピークは逆に小さくなった。しかし図 5 (B) の $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.7$ (pH 7) 浴から得られた皮膜中には酸素もリンもほとんど検出されず、ニッケルのピークは非常

Fig. 4 Scanning electron micrographs of electrodeposited Ni from $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.7$ baths (a) pH 7, (b) pH 9, and (c) pH 11

Fig. 3 Ni deposition current vs cathode potential curves from Ni- P_2O_7 baths (A) $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.3$ (pH 7, 9, 11) (B) $Ni\ 0.1 + P_2O_7\ 0.7$ (pH 7, 9, 11) (C) (A) + $B_4O_7\ 0, 0.1, 0.15$ (pH 9)

Fig. 5 X-ray photoelectron spectra of Ni_{2p} , O_{1s} , and P_{2p} levels for electrodeposited Ni from $\text{Ni}-\text{P}_2\text{O}_7$ baths

- (A) $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.3$
(pH 7, 9, 11)
(B) $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.7$
(pH 7, 9)
(C) (A) + $\text{B}_4\text{O}_7 \text{ } 0, 0.1, 0.15$
(pH 9)

に鋭いものであった。

四ホウ酸塩を添加した浴からのニッケルめっき皮膜のX線光電子分光分析では、図5の(C)に示したように、四ホウ酸塩の添加量の増加に伴い、酸素およびリンのピークは減少し、添加量を0.15 mol/L ($\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.3 + \text{B}_4\text{O}_7 \text{ } 0.15$ (pH 9) 浴) にするとピークはほぼ消失し、一方ニッケルのピークは非常に鋭くなった。

4. 考 察

ピロリン酸浴はpH緩衝性の優れた浴として知られているが、浴組成および浴pHによっては必ずしも十分なpH緩衝性を示すわけではないことが明らかになった。今回検討したピロリン酸ニッケルめっき浴のpH緩衝能曲線(図2)、ニッケル析出部分電流曲線(図3)、ニッケルめっき皮膜の表面組織(図4)、および皮膜表面のX線光電子スペクトル(図5)はいずれもが非常に明瞭な対応を示しており、めっき浴のpH緩衝性はpH緩衝能曲線を測定することにより十分に予想することができ、大きなpH緩衝能ピークを持つ浴を用い、かつそのピークを示すpHより低pHに浴pHを設定しない場合は十分なpH緩衝性が得られないことがわかった。pH緩衝性が高いと予想される例えば $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.7$ (pH 7) 浴や $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.3 + \text{B}_4\text{O}_7 \text{ } 0.15$ (pH 9) 浴のような浴では、ニッケル析出部分電流は非常に大きな値を示し、かつより卑な電位で減少することもなかった。また得られた皮膜は平滑で密で光沢があり、皮膜中に酸素もリンも検出されず、ニッケル皮膜の純度が高いことを示している。

X線光電子分光分析の結果、pH緩衝性の低い浴からのニッケルめっき皮膜には酸素およびリンが含まれていることがわかったが、これらは皮膜中に水酸化ニッケルおよびピロリン酸ニッケルの形で存在していると思われる。図6にワットニッケルめっき浴、および今回の研究で検討したpH緩衝性の高い $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.7$ (pH 7) 浴とpH緩衝性の低い $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.3$ (pH 11) 浴から

得られたニッケルめっき皮膜のX線光電子 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ によるピークを示した。これらはいずれもスムージング処理およびバックグラウンド補正したものである。ワットニッケルめっき浴、および $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.7$ (pH 7) 浴からの皮膜はいずれも酸素が検出されず純度の高いニッケル皮膜と考えられ、853.4 eVに $\text{Ni } 2p_{3/2}$ のメインピーク、および859.1 eVにエネルギーロスによるサテライトピークが観測された。これらはいずれも金属ニッケルの特徴的なパターンと一致している。一方、pH緩衝性の低い $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.3$ (pH 11) 浴から得られたニッケルめっき皮膜の場合、 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ のメインピーク位置はほとんど変化していないが、ピーク形状は低くかつブロードになっている。またサテライトピークが消失し、約857.5 eVと約863 eVに小さなショルダーピークが表れている。この2つのショルダーピーク位置はK.S. Kimら⁹⁾が報告した水酸化ニッケルのピーク位置と金属ニッ

Fig. 6 $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$ spectra for electrodeposited Ni
(a) from Watt Ni bath
(b) from $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.7$ (pH 7) bath
(c) from $\text{Ni } 0.1 + \text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.3$ (pH 11) bath

ケルピークからのシフト値が一致しており、皮膜から検出された酸素の多くは水酸化ニッケルの形で存在していると思われる。ただ遷移金属元素の電析の場合、種々の中間化合物が生成される可能性があり¹⁰⁾、ピーク形状がブロードになっているのは種々の中間化合物のためであるかもしれない。皮膜からはリンも検出されており、これはおそらくピロリン酸ニッケルの形で存在していると思われるが、確認はされていない。水酸化ニッケルとピロリン酸ニッケル以外に様々な中間化合物が混在していると考えほうが妥当であろう。

Ni-P₂O₇ 系の pH 緩衝能を測定すると、図 2 の(A) (B)に示すように pH 5 から 9 にかけて遊離のピロリン酸イオンによる幅広い大きなピークと、pH 11 前後に Ni, P₂O₇ 各々単独では認められなかった新しい鋭いピークが現れる。この鋭いピークが、浴中の錯平衡によることは明らかであるが、どのようなイオン種による錯平衡であるのかを調べるために、種々のパラメータを変化させ、コンピュータによるシミュレート法で理論 pH 緩衝能曲線を求めて実験結果と比較した。図 7 にその結果を示す。なお演算に用いたパラメータはできるだけ既に報告されている値を利用した^{11)~15)}。図 7 に示す曲線 a は浴中に存在する錯イオン種を NiP₂O₇ と NiHP₂O₇ と仮定した場合で、高アルカリ域にピークは表れない。曲線 b はさらに Ni(OH)₃ を仮定した場合で、パラメータを変化させることによってピークは表れるが、実験結果のような鋭いピークではない。Ni(OH)₂<Soluble>や Ni(OH)₂P₂O₇ を仮定した場合も同様であった。なお NiOH や Ni(OH)P₂O₇ の場合はピークは表れない。一方、曲線 c は Ni(OH)₂ の沈殿が生成すると仮定した場合であり、高アルカリ域に鋭いピークが表れ かつピロ

リン酸濃度を高くすればピークは大きくなりかつアルカリ側にシフトするという実験結果と同様の傾向を示した。これらのことより Ni-P₂O₇ 系の pH 緩衝能曲線の高アルカリ域の鋭いピークは沈殿平衡に起因するものであると考えられる。またこの鋭いピークはすなわち沈殿生成 pH を示していることになるわけで、pH 緩衝能曲線はこのように浴の pH 緩衝性ばかりでなく、許容 pH 範囲を知る上でも有効であることがわかる。

5. ま と め

ピロリン酸浴は遊離のピロリン酸イオンによって優れた pH 緩衝性を示すことはよく知られているが、ピロリン酸ニッケル浴の pH 緩衝能曲線測定・ニッケル析出部分電流測定および皮膜の定性分析・電子顕微鏡観察などの結果、ニッケルめっき皮膜組成は浴の pH 緩衝性に著しく影響を受けることがわかった。そしてめっき浴の pH 緩衝能は浴組成・浴 pH によって大きく変化するため、最適な浴組成・浴 pH を判定するのに pH 緩衝能曲線測定が非常に有効であることがわかった。またピロリン酸ニッケルめっきは水酸化物が共析しやすいが、pH 緩衝能の優れた浴であれば、純度の高いち密で光沢のある平滑なニッケル皮膜が得られることがわかった。

(1986-12-18 受理)

文 献

- 1) D. Powell ; US Pat. 228389 (1880)
- 2) Zialite ; US Pat. 2069566 (1937)
- 3) S.K. Panikkar, T.L. RamaChar ; *J. Sci. Ind. Res. Sect. B.*, **144**, 603 (1955)
- 4) S.K. Panikkar, T.L. RamaChar ; *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 494 (1959)
- 5) V.I. Lainer, B.L. Reizin, L.I. Deryabina ; *Vestn. Mashinost.*, **47**, 52 (1967)
- 6) B. Purins, G.S. Sinyakova ; *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis. Khim. Ser.*, **2**, 239 (1968)
- 7) L.S. Belinskaya, M.I. Bykova, V.S. Kublanovskii, V.S. Galinker, O.K. Kudra ; *Ukr. Khim. Zh.*, **39**, 778 (1973)
- 8) B.A. Purin ; *Electrodeposition of metals from pyrophosphate electrolyte (ZINATNE, 1975)*
- 9) K.S. Kim, N. Winograd ; *Surface Science*, **43**, 625 (1974)
- 10) A.V. Gorodyskii, N.D. Ivanova, S.V. Ivanova, Y.I. Boldyrev ; *Surface & Coatings Tech.*, **29**, 59 (1986)
- 11) 日本化学会 ; 化学便覧 2 nd & 3 rd (丸善, 1975 & 1984)
- 12) J.A. Dean ; *Lange's Handbook of Chemistry 11 th & 13 th* (McGraw-Hill, 1973 & 1985)
- 13) L.G. Sillen ; *Stability Constants of Metal-Ion Complexes Sec.I* (The Chemical Society, 1964)
- 14) M. Pourbaix ; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pergamon press-Cebelcor, 1960)
- 15) G.G. Hammes, M.L. Morrell ; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1497 (1964)

Fig. 7 Simulated pH buffer capacity curves for Ni 0.1 + P₂O₇ 0.7 bath

$$\begin{aligned}
 \log \frac{[\text{HP}_2\text{O}_7]}{[\text{H}][\text{P}_2\text{O}_7]} &= 8.01^{12)} & \log \frac{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]}{[\text{H}]^2[\text{P}_2\text{O}_7]} &= 13.85^{12)} \\
 \log \frac{[\text{NiP}_2\text{O}_7]}{[\text{Ni}][\text{P}_2\text{O}_7]} &= 7.01^{14)} & \log \frac{[\text{NiHP}_2\text{O}_7]}{[\text{Ni}][\text{H}][\text{P}_2\text{O}_7]} &= 12.74^{14), 10)} \\
 \log \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_3]}{[\text{Ni}][\text{OH}]^3} &= 14.6 & \log [\text{Ni}][\text{OH}]^2 &= -13.0
 \end{aligned}$$