研 究

白金メッキに関する研究(第2報)

(白金電着量に与える浴の濃度, 温度および電極の浸せき表面積の影響)

安 房 信 輝*

Studies on Platinum Plating

(2) Effects of Bath Concentration, Bath Temperature and Surface Area of Electrode on the Amount of Electrodeposition of Platinum

Nobuteru AWA*

Amount of platinum electrodeposition becomes greater when a surface of electrode, current density, bath concentration and bath temperature increase, but the increase rate of electrodeposition somewhat drops when the surface area of electrode becomes above 0.01 dm^2 , current density above 5 A/dm^2 , platinum content in 1 l solution above 13 g, content of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ above 180 g, that of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ above 16 g or bath temperature above 70°C .

What control the amount of platinum electrodeposition most are bath temperature and current density.

The amount of platinum content is rather important as it controls the brightness of plating surface and time of plating.

1. 緒 言

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を主成分とする白金メッキ浴はPiletによって考案され、それより97年後の1930年にPfanhauserによって浴の処方が次のように改められた¹⁾。

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 20g, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 100g, H_2O 1l

しかしこの浴を使って浴電圧3V, 電流密度 1 A/dm^2 , 浴温 90°C でメッキしたところ, メッキ表面は60secですでに光沢を失い, 80secで完全に曇り, それより薄茶色, カッ色に変わり, 180secではその色を濃くして一見黒灰色を呈するようになり, 白金電着量も $15 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{min}$ を下まわる程度であることが解った。

単位時間における電着量が少なく, しかも電着物の着色が速かであると厚メッキをすることが全く不可能になってしまう。

Pfanhauser浴は瞬間メッキ用には適するが, 厚メッキ用には不適當である。まず白金含有量が少なすぎること, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の添加量が系統的な研究によらず経験的に定められていることが厚メッキ不可の一つの原因として考えられる。高価な白金を多量に使用することは, くみ出しによる白金損失を多くすることになり実用上好ましくないが, 厚いメッキをほどこすのに白金含有量がある程度多くすることは, やむを得ない処置であると考えられる。

この報告は, 第1報の場合と同じ低濃度, 中濃度および高濃度の3種の浴を使って, 浴の濃度, 温度および電極の浸せき表面積の変化が白金の電着量に対していかなる影響をおよぼすかについて系統的に研究した結果の一部である。

2. 実験方法

実験結果を比較するために第1報と同じ装置を用い, 同一方法で実験した。

メッキ浴には第1報第1表の3種の浴および同報第5図に記した9種類の浴を使い, 陰極には白金の電着状態を観察する目的でニッケルに 0.01 mm 程度のシアン化銅メッキをほどこした平板を用いた。白金陽極と陰極は表面積 $10 \times 20 \text{ mm}$, 厚さ 0.1 mm の平板で, 実験する場合, 陽極と陰極は通電しながら同時に浸せきした。

電源には6V, 48AHの蓄電池1基を用い, 常時 0.1 A の電流を通じて電極の浸せき表面積を増減させることによって所定の電流密度を保つようにした。

メッキ時間はいずれの実験の場合も1minとし, 浴の温度は 10°C の間隔で 30°C から 90°C の間に変えた。

3. 研究結果ならびに考察

3-1 電極の浸せき表面積と電着量の関係

電着物の光沢や軟硬性などについても一考を要するが, ここでは光沢の有無その他に関係なく, 粉末状白金の一部も一応電着物とみなして計算した。

電着量は電極の浸せき表面積が大きく, 浴の濃度と温

* 日本大学工学部 (東京都千代田区駿河台)
Nihon University, Faculty of Eng.

度が高いほど増加するが、電極を 0.01 dm^2 以下の表面積にする場合は 40°C 以下の温度において電着量の差がほとんど無くなる。 0.01 dm^2 以上の表面積では 70°C 以上の温度で電着量の増し方がいくぶんゆるやかになる。

以上の結果は、低濃度浴では第1図、中濃度浴では第2図、高濃度浴では第3図の通りで、変化の傾向は3種の濃度浴に共通しているとみられる。

3—2 電流密度と電着量の関係

巾 10 mm の電極の深度を変えて所定の電流密度を保ち、 1 min 流電したときの電着量を測定した。この結果は、低濃度浴では第4図、中濃度浴では第5図、高濃度浴では第6図の通りである。

この3つの図から、浴温の変化に伴う電流密度と単位表面積当りの白金電着量の関係を考察すれば大要次のようである。

(1) $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ の間では電着量は浴温に比例して増す。

(2) $3 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の間では浴温が 65°C に達するまで電着量と浴温とがほぼ比例関係にある。浴温を 65°C より高くすると電着量の増し方が幾分低減する。

(3) 電流密度を 15 A/dm^2 より高くすると、電着量は 50°C までは浴温に比例して増加し、 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ ではいちじるしく増加する。浴温を 70°C 以上にすると電着量の増し方が幾分ゆるやかになる。高温におけるこのような現象は浴の濃度が大きいほどいちじるしい。

単位表面積当りの電着量が電流密度にほぼ比例して増

加することは当然なことであるが、電着量の増加率は低い電流密度で上昇させる方が大きい。仮りに電流密度が 1 A/dm^2 のときの電着量を1として電流密度と電着量比の関係を濃度別に図示すると第7図のようになる。

この図から、電着量は中濃度浴を使った場合に最も多くなり、総じて 5 A/dm^2 以上の電流密度で増し方がゆるやかになると云える。

第7図の横軸の線を延長すると、もはや電着量が増加しなくなる限界電流密度があることが予想される。現に第7図において 90°C の高濃度浴では 12 A/dm^2 より電流密度を高くしても電着量は増さない。電着量はある程度の濃度をもつメッキ浴では濃度によるよりも温度の影響を強く受けると考えてさしつかえない。

3—3 メッキ浴の組成と電着量の関係

白金含有量を 2.6 g 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 30 g 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を 2 g ずつ増加した9種類のメッキ浴をつくり、電流密度を 2 A/dm^2 ときめて所定浴温における電着量の変化を測ったところ第8図に示す通りの結果を得た。

第7図 電流密度と電着量の比の関係

第1図 両電極の浸せき表面積を変えたときの電着量と浴温との関係

第2図 両電極の浸せき表面積を変えたときの電着量と浴温との関係

第3図 両電極の浸せき表面積を変えたときの電着量と浴温との関係

第4図 所定の電流密度における浴温と電着量の関係

第5図 所定の電流密度における浴温と電着量の関係

第6図 所定の電流密度における浴温と電着量の関係

第8図 濃度の異なる8種のメッキ浴を用い、浴温を系統的に変えた場合の電着量の増加

この図から電着量は白金含有量 2.6g, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 60g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 16g, H_2O 1l の浴から白金含有量 13g, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 180g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 24g, H_2O 1l の浴にかけて増加し、相対濃度をそれ以上大きくしても電着量はあまり増えないことがわかる。

3-4 電流密度および浴温と電着量の関係

上記と同じメッキ浴を使い、電流密度を 1, 2, 5, 10 および 20 A/dm^2 、浴温を 50, 70 および 90°C に変えて浴の組成と単位表面積当たりの電着量の関係についてしらべた。第9図がその結果で、当然予想されるように電着量は濃度、温度、電流密度が高いほど総じて増加する傾向にあることがわかる。

3-5 白金含有量と電着量の関係

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 180g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 25g, H_2O 1l に $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 21.13, 34.33 および 68.66g を添加した3種のメッキ浴をつくり、浴温を 30, 70 および 90°C に変えて電流密度と電着量の関係についてしらべた。第10図は両者の関係を示す曲線である。

次にこの図から浴中の白金含有量が減少していくときに電流密度と電着量の関係がどのようになるかの点についてしらべた。塩化物含有量の影響は次報にゆずるとして、ここでは人為的に白金含有量を変えた浴をつくり、これをメッキの経過時間とともに刻々変化した浴と仮定する。浴中の白金含有量が減ると電着物の色が濃くなり、電着する量が減る。浴温別に総括的に考察すれば次の通りである。

(1) 30°Cの場合 浴中の白金含有量が初めの $\frac{1}{3}$ 程度に減っても電着量は約 5~10 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$ 減るにすぎない。この減量差は電流密度が高いほど大きい。著者は電流密度の許容限度を一応 5 A/dm^2 と定めているが(次報参照)、5 A/dm^2 の場合浴中の白金含有量 $\frac{1}{3}$ 減に対する電着量の減少は初めの白金含有量の浴に対して

第9図 濃度の異なる8種のメッキ浴を用い、両電極の電流密度および浴温を系統的に変えた場合の電着量

第10図

6 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$ 程度である。

(2) 70°Cの場合 1l の浴中に白金が 26g 含有しているときには高電流密度における電着量がいちじるしく増加する。すなわち白金 13g を含有する浴にくらべ 5 A/dm^2 では約 10 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$, 20 A/dm^2 では約 45 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$ だけ電着量が多くなる。浴中の白金含有量が 13g から 8g に減ると電着量はにわかに低減し、5 A/dm^2 では約 5 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$, 20 A/dm^2 では約 10 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$ の差ができる。

(3) 90°Cの場合 白金含有量がかかなり少なくても電着量は予想以上の量になる。すなわち電流密度を 5 A/dm^2 以上に保つときに、白金含有量 13g, 浴温 90°C で得られる電着量は、白金含有量 26g, 浴温 70°C で得られる電着量よりも多くなる。

白金含有量を 26g 程度にすると 1 A/dm^2 から 10 A/dm^2 にかけて電着量がいちじるしく増加する。すなわち 1 A/dm^2 で 40 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$ 電着されるものが、10 A/dm^2 では 188 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$ も電着される。しかし電流密度をそれ以上高くしても電着量はあまり増えない。20 A/dm^2 では 220 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}$ 程度である。

白金含有量が26 gから13 gに減ると5 A/dm²では32 mg/dm²・min, 10 A/dm²では48 mg/dm²・min, 20 A/dm²では22 mg/dm²・minだけ, また13 gから8 gに減ると5 A/dm²では10 mg/dm²・min, 20 A/dm²では20 mg/dm²・minだけそれぞれ電着量が少なくなる。

以上より, 電着量を増すための最大の要素は浴温と電流密度で, 白金含有量はむしろ二次的要素と考えてさしつかえないと思う。白金含有量は電着量を増す目的よりも次報で述べるメッキ膜の光沢, メッキの許容時間延長などに関連して重要なものであると云える。

浴温が低いと, 電流密度を高めてもまた白金含有量をいくら増しても電着量は増さない。第10図はこの点を強調した一つの例であるとも云える。

4. 結 言

白金の電着量は電極の浸せき表面積が大きく, また浴の濃度と温度が高いほど増えるが, 電極表面積が0.01 dm²以上に増すと70°Cより高い浴温において電着量の増し方がいくぶん減る。また電着量は1 A/dm²から2 A/dm²の間の電流密度では浴温に比例して増し, 2~5 A/dm²の間の電流密度では50°Cから70°Cにかけてさらに顕著にふえるが, 70°C以上の浴温では増加の割合が減少する。しかし中濃度浴だけは電流密度に関係なく50°Cから90°Cにかけての電着量が直線的に増加する。中濃度浴すなわち白金を13 g含有するメッキ浴は低濃度浴, 高濃度浴にくらべて浴温や電流密度を変えたときの電着量がより多くなる。高濃度浴は90°Cの浴温において電流密度を12 A/dm²より高くしても電着量を増さない。

電着量は白金含有量 2.6 g, Na₂HPO₄・12H₂O 60 g,

(NH₄)₂HPO₄ 16 g, H₂O 1 l から白金含有量 13 g, Na₂HPO₄・12H₂O 180 g, (NH₄)₂HPO₄ 24 g, H₂O 1 l に濃度を高めたときに直線的に増加し, 相当濃度をこれより大きくしてもあまり増さない。白金含有量 13 g, Na₂HPO₄・12H₂O 180 g, (NH₄)₂HPO₄ 24 g, H₂O 1 l 浴は著者による中濃度白金メッキ浴である。

30°Cの浴温では白金含有量に関係なく電着量は電流密度に比例して増加する。

70°Cの浴温では白金含有量を13 gから26 gに増したときに電着量がいちじるしく増加する。しかし2~5 A/dm²の間の電流密度では電着量に及ぼす白金含有量の影響は比較的小さく, 5 A/dm²のときに白金を13 g含有する浴は26 g含有する浴にくらべて電着量が約10 mg/dm²・min 少ない程度である。

90°Cの浴温では白金含有量がある程度少なくても, 電着量はかなり多い量になる。

相対的にみて, 2~5 A/dm²の電流密度の場合は, 白金含有量を8 g以上, 浴温を70°C以上にしたときに電着量が最も多くなる。電流密度を5 A/dm²以上にしても電着量を増加させる効果はきわめて小さい。すなわち5 A/dm²は許容電流密度の最大値である。

第1報では白金含有量 13 g, 浴温 70°Cで比較的良好な結果を得たが, 本報においてもこれと同じ結果を得ている。なおこの点の詳細については次報に発表する。

研究の遂行に当り御指導をいただいた山本洋一教授に感謝する。

(1957. 12. 17 受理)

引用文献

- (1) W. Pfannhauser, "Electrolytische Metallniederschläge", 512~513 (1922)

デポライズドニッケル陽極の溶解について

(その工業的実験)

江 原 三 郎* 加 瀬 敬 年**

An Investigation on Dissolution of Depolarized Nickel Anode in Bright Plating.

Saburo EHARA*, Hiroto KASE**

Electrochemical properties of depolarized Nickel Anode in Co-Ni alloy bright plating bath were studied. The conclusion of this research is as follows:

- (1) Anode slime gathered in anode bag was 1.956% in average for dissolved anode metal in Co-Ni alloy bright plating bath.
- (2) Anode current efficiency was very high and the surface corroded was smooth and there was no massive slime from anode. So, there was a little change of metallic constituent in plating solution and the maintainance of the bath was easy.
- (3) The metallic ion consumed during plating including drag out loss was 84.46% in average from anode and 15.54% in average from salt added.
- (4) There was no influence of the throwing power on cathode in the case of the depolarized nickel anode.

* 江原メッキ工場 (東京都港区芝白金三光町) Ehara Plating Shop

** 武蔵工業大学 (東京都世田谷区等々力町) Musashi Institute of Technology