めっき業界における

ナトリウムボロハイドライドの応用(下)

The Application of Sodium Borohydride (SBH)
to the Recovery of Precious Metals in Metal Finishing (Part II)

伊 賀 久 矩*

Hisanori Iga

無電解めっき還元剤, SBH とその誘導体についての歴史, 現況をのべ, その関連としてオーディオ界で話題のメタルテープの展望, 更に公害防止, ガラス表面処理, 燃料電池用電極材料などのSBHの用途を解説する。

1. 無電解ニッケルめっき還元剤

1-1 SBH による無電解めっきの歴史

SBH による無電解めっきについては, 1960年代に E.A. Sullivan¹⁾ がニッケルその他の金属に適用し, また安定剤に特徴のある K. Lang のニボダー法²⁾ が発表され, 日本では上村工業³⁾ がバイエル社と共同で開発に尽力されたことは広く知られている。

しかし, 日本における SBH による無電解めっき (特にニッケル) は, pH の制約, 或いは特許の関係等で, 最近まで研究が停滞していたような感じをうける。この問題について, 以前, 業界の方々の色々な意見を調査する機会があり, その当期限切れ寸前の無電解めっきの基本特許⁴⁾ があり, この特許に対するあきらめの意識が非常に強かった。念のためこの特許を調査したところ, 既に無効になっていることが判明し, 関係者に連絡したことがある。

最近の研究機関, 業界共に SBH による無電解めっきが改めて見直されるようになってきており, 実用面ではシアン化浴の無電解金めっきにかなり SBH が使用されている。これは多分 K. Okinaka⁴⁾ のカリウム浴をナトリウム浴に変えた独自の浴組成が開発されてきていると考えられる。また, 同じくシアン化浴の無電解銀めっきも研究され, 実用に近づいている。これは多分ホルモージェン・コーポレーションの特許⁵⁾ 等を応用しているのではないと思われる。

ニッケル或いはコバルトの無電解めっきに対して, SBH はあまり使われていないようであるが, 研究としては大阪府立大の林教授を始め数多くの研究が行なわれている⁶⁾。

一方外国では, ニッケル或いはコバルト等の無電解めっきの研究, 或いは特許が古くから数多くあり, SBH の他に, 有機ホウ水素化合物のジメチルアミンボラン (DMAB), 或いはジアミンボラン (DEAB) 等のアミンボランを還元剤とする方法も研究され, 数多

*日曹ベントロン(株)・営業課長, 技術士
〒100 東京都千代田区大手町2-2-1 新大手町ビル
☎03 (245) 6078

*Nisso-Ventron Co., Ltd.
Shin-Ohtemachi Building,
2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100

くの文献，特許が発表されている。

日本でも，最近では同様な研究が散見されており⁷⁾，上村工業㈱ではこのアミンボランを還元剤とする高純度無電解ニッケル浴，“BEL ニッケル”の開発に尽力されているが，アミンボランの価格がかなり高価とのことである。他に1社アミンボランを還元剤とするニッケル無電解めっき調合液が輸入販売されている。

1-2 アミンボランと SBH について

$R_3N : BH_3$ (RはH，又アルキル基その他)で表わされる物質はアミンボランと呼ばれ，既に述べた DMAB，DEAB はこのアミンボラン類である。無電解めっきの還元剤として，外国の特許にはこの他にプロピルアミンボラン，トリメチルアミンボラン，ピリジンボラン，ルチジンボラン等が記載されているが，特許の請求範囲を広くするための DMA Bからの連想と思われ，これらの還元剤を使用した実施例は極めて少ない。DEAB も実施例は殆んどなく，大部分は DMAB の実施例である。

SBH を原料として DMAB 又は DEAB を国内で安価に供給し，日本のめっき業界に役立てようと色々と検討してみたが，残念ながら現在知られている合成法では，ますます厳しさを加えている日本の法規の下では DMAB，DEAB の合成製造は不可能に近いと思われる。この理由を簡単に述べると，DMA B，DEAB を製造する場合，SBH からジボラン (B_2H_6) という毒物を製造する過程を経ねばならず，このジボランは猛毒のため，極めて危険な合成法となり，とても日本での製造許可は得られないと思われる。

しかし，このままではニッケル等の無電解用の還元剤は高価な輸入品にたよるか，或いは既述のように SBH を使用する方法を徹底的に研究するか，また安全で経済的な DMAB の合成法の研究も必要と思われる。

1-3 ピリジンボランについて

以上の考察の結果，SBH を原料として DMAB 等に代替し得る，安価で合成容易なアミンボラン類を検討した。その結果，既述のピリジンボラン (PYAB) がジボランを経由せず，SBH から比較的容易に合成できることが判明した。

一方，有機合成の分野では，PYAB は SBH より弱い還元剤として研究されており，组成的にはボランのルイス塩基付加物といわれ，同類のものとして DMAB，DEAB が例示されている。有機合成の特許で，実施例が PYAB のみで特許請求範囲には DMAB，DEAB が含まれており，ちょうど無電解めっきの特許の逆の連想による特許請求範囲の取り方となっているものがある⁸⁾。

問題は性能として，果して PYAB が無電解めっきの還元剤として有効であるかどうかである。大阪府立大学，林教授の下で PYAB について色々と基礎的に検討していただき，昨年11月の金属表面技術協会第58回学術講演大会で中間発表され⁹⁾，更に検討が進められている。

PYAB を還元剤とする無電解めっきの試験を希望される場合，有償サンプルとして PYAB を提供できるので問い合わせ願いたい。

1-4 ホウ水素化合物によるニッケル等の無電解めっきの現況

ホウ水素化合物を還元剤とする無電解めっきは，初期には従来の次亜リン酸塩を還元剤とする方法と競合すると思われていたが，現在では周知のごとく，めっき膜の強度，耐熱性等に極めてすぐれており，次亜リン酸塩還元とは全く異ったものと理解されるようになり，将来が期待されている。

ホウ水素化合物を還元剤とする無電解めっきの動向については，本誌（'77-11月号）に上村工業㈱の詳細な報文があるので参照されたい¹⁰⁾。

以上、ニッケル等の無電解めっきについて還元剤を主体にまとめてみたが、SBHを還元剤とする場合、SBH粉末には固化防止剤が含まれており、これが水に溶けないため、SBH粉末を水に溶解して無電解めっき液に添加する際、必ず汙過して不溶解を除く必要があり、このことは案外知られていないのでご注意いただきたい。また、初歩的な疑問であるが、なぜ金、銀と同様なシアン浴でSBHを還元剤とするニッケル等の無電解めっきが研究されていないのか、技術的に無理な面があるのかもしれないが、ご意見があればお知らせ願いたい。

2. SBHのプラめっきへの応用

めっき関係で、この他にSBHが使われている例は、プラスチックへのめっきの前処理の工程、すなわち、活性化処理工程で使用されている¹¹⁾。また、同じくプラスチックの銅無電解めっきの還元剤として、一時公害で問題となったホルマリンのかわりに使用されたことがある¹²⁾。

3. 磁気記録材と無電解めっき

最近、オーディオ界で新登場したメタルテープは色々と話題となったが、簡単に説明すれば、メタルテープの出現で磁気テープの記録性が向上し、カセット方式でオープンリール並みの性能をこのメタルテープは出すことができるうえ、高密度記録ができるためビデオテープに使用すればビデオコードを小型化することも可能といわれている。従来の磁気テープはポリエステル等のテープの上に磁気材料の酸化鉄、或いは酸化クロム等の微粉末を塗っていたが、これに対しメタルテープは磁気材料として鉄を主成分とし、コバルト等を含む合金微粉末を使用している。

この合金微粉末の製造法は色々となるが、SBHによる水溶液還元が主流となってきた¹³⁾。具体的な方法は公表されていないが、一つの見方として合金成分のおおのの無電解めっきの条件を色々と変えて、微粉状析出を行なわせる条件を応用しているものと思われる。この方法で特筆すべきことは、SBH還元を行なう場合、塩類の水溶液を強力磁場中においてからSBHを添加して、生成する合金微粉末に磁性的に方向性を持たせている。しかもこの方法は、この分野で古くから公知の方法である。むしろ析出した微粒子を酸化を防ぎながらテープの上に塗布する工程がポイントだといわれている。

無電解めっきの立場から見れば、ポリエステルのテープ素地に、無電解めっきすることも当然考えられるが、長尺のテープに連続的に、かつ、均一に無電解磁性めっきを行なうことは技術的にどうであろうか。むしろ無電解めっきは磁気記録テープ以外の磁気記録材料（例えば、ディスクメモリー等）の磁性めっきとして次亜リン酸塩還元による無電解めっきが現在の主流であり報文も多い¹⁴⁾。その中にはホウ水素化合物還元による無電解めっきもあり、メタルテープとの関連でどのように展開されるかが今後の問題と思われる。

4. SBHによる重金属公害防止

外国では四エチル鉛工場の排水中の鉛除去処理、水銀法苛性ソーダ工場の排水中の水銀除去等にSBHが使用されているが、日本における公害規制は遙に厳しく、周知のごとく四エチル鉛工場の操業は認められず、水銀法苛性ソーダ工場は転換促進中のため、いずれも日本ではSBHの用途として成立しない。

SBHの還元力により有害な重金属を還元分離して除去できるが、回収物の評価は貴金属を除く殆どの場合、薬剤費などの処理費

以下であるため、経済的には無理がある。しかし、これは公害以前の回収業の考え方であり、公害処理費ということで考えれば検討の対象となる。すなわち、高額な公害処理設備を取付け、高額な償却費を負担する方法と設備を簡略にして、SBH 還元で除害処理して、ランニングコストがやや高くなる方法との比較ということになり、めっき業も含めて検討の対象となってきている。

極端な例として、ある重金属の公害処理にて、廃液集荷、集中除害処理のシステムが完成しているが、廃液集荷費が非常に高いコストになっている場合がある。この場合、廃液中の重金属を SBH で還元し、沈殿物のみの集荷を行なえば、相当に集荷コストが低減できるので検討中のものがある。

〔ビルディング等のガラスの表面処理による断熱について〕

ビルディング等に使用されるガラスの表面に、透明に近いニッケル、コバルト等の薄膜を SBH を還元剤とする無電解めっき法により生成させ、輻射熱の反射により断熱し、建物の暖冷房を省エネルギーする方法が米国等で行なわれている¹⁵⁾。日本では、まだこの方法は普及していないが、一部で化学的方法により、酸化チタン等の薄膜をガラスの表面に生成させ、同様な効果をもたらす方法が行なわれている。

5. 燃料電池用電極材料

SBH は分子量当りの水素含有量が高い(約 10%) ため、非常用の燃料電池の水素源としてこの分野に知られているが、経済的には疑問である。しかし、外国で試作されている酸水素燃料電池の電極材料の白金を節減する助剤 Ni_2B (触媒ともいわれている) の製造に

SBH の使用が期待されている¹⁶⁾。これについては、ニッケルの無電解めっきで pH を中性に近づけると Ni-B の混合析出中の B の含量が多くなるという、めっき関係では周知の技術が応用できる。

6. む す び

以上、めっき業界およびそれに関連した金属関係での SBH の用途について解説した。これらの SBH の用途に対して、日本での SBH の使用量はまだ極めて少なく、今後の拡大が期待されている。

文 献

- 1) U.S.P. 2,492,990 Ventron Corp.
- 2) Metalloberfläche, 19, 257 (1965)
- 3) 特公昭37—6111, パイエル A.G.
- 4) J. Electrochem Soc., 121, 56 (1974)
- 5) 特公昭52-28729, コルモーゲン・コーポレーション (USA)
- 6) 松岡ほか; 電気化学, 41, 211 (1973)
沢井ほか; 電気化学, 43, 721 (1975)
渡辺ほか; 金属表面技術, 25, 36(1974)
- 7) 沢井ほか; 電気化学, 44, 402 (1976)
- 8) 特許出願中—1977, 城西大学
- 9) 松岡ほか, 第58回学術講演大会要旨集, 50 (1978, 金属表面技術協会)
- 10) 大高; 実務表面技術, 11月号, 528 (1977)
- 11) 特公昭52—16696, ソニー(株)
- 12) 特開昭52—59028, 奥野製薬工業(株)
- 13) 特開昭50—41756, 富士写真フイルム(株)
- 14) 鷹野; 金属表面技術, 28, 541 (1977)
- 15) U.S.P. 3,672,939 PPG Industries Inc.
- 16) U.S.P. 3,183,124 Allis-Chalmers Manufacturing Co.