ピロリン酸浴からのCu-Zn合金めっき過程の 交流インピーダンス挙動

藤 原 裕*, 榎 本 英 彦*

A. C. Impedance Behaviors during Electrodeposition of Cu-Zn Alloys from Pyrophosphate Baths

Yutaka FUJIWARA* and Hidehiko ENOMOTO*

Key Words : Brass Plating, Pyrophosphate Bath, A. C. Impedance

1. 緒 言

Cu-Zn合金（黄銅）めっきは装飾めっきとして広く用いられているが、工業的に用いられている黄銅めっき浴は毒性の強いシアン浴である。ピロリン酸浴は、ノーシアンCu-Zn合金めっき浴として実用化の可能性のある浴である^{1), 2)}。我々は、ピロリン酸浴にヒスチジンを添加することにより広い電流密度範囲で平滑なCu-Zn合金めっき皮膜が得られることを報告した³⁾。また、このことは、ヒスチジンと Zn^{2+} イオンを含むピロリン酸浴において、Cu電析の部分電流が著しく小さいことと対応した⁴⁾。ヒスチジンの作用機構を明らかにするためには、電気化学的な測定が有効であると考えられる。そこで、本研究では、ピロリン酸浴からのCu-Zn合金電析時の交流インピーダンスを測定し、ヒスチジンの作用機構を考察した。

2. 実験方法

めっき浴組成は、 $CuSO_4$ 0.1M, $ZnSO_4$ 0~0.05M, $K_4P_2O_7$ 1.0M, L-ヒスチジン塩酸塩0.01Mまたは無添加であり、pH調整は行ななかった。ヒスチジン添加浴はpH9.3~9.4、無添加の浴はpH9.9~10.0であった。陰極（試料極）にはCu板、対極にはPt被覆Ti板、参照電極には飽和KCl中のAg/AgCl電極を用いた。浴温度30°C、無かくはんの条件でポテンシostatを用いて定電位電解を行った。以下に示す電極電位はすべてAg/AgCl電極基準の値である。電流電位曲線は定電位ステップ法で測定した。

交流インピーダンス測定の際には、定電位に保持した試料極に、ポテンシostatを介して10mV_{p-p}の正弦波を印加した。印加正弦波の周波数範囲は50mHz~5 kHzとした。ポテンシostatの電位出力および電流出力を2チャンネルFFTアナライザに入力し、チャンネル間の伝達関数を求めてインピーダンスを導出した。

Niめっきしたステンレス板上の電析物を濃 HNO_3 に溶解し、原子吸光法で分析することによりZnの共析の有無を確認した。

3. 結果および考察

ヒスチジン無添加の合金浴の電流電位曲線は分離の不鮮明な二段波の形状を示し、Cu析出電流に対応する第1波は-1.1~-1.2Vで、Zn析出電流に対応する第2波は-1.4~-1.5Vで電流プラトーに達することを先に報告した⁵⁾。第1波が電流プラトーに達した-1.2VにおけるCu単独浴および合金浴のインピーダンスの複素平面プロットを図1に示す。いずれも低周波数側で傾き45°の直線状のWarburgインピーダンスの挙動を示している。すなわち、第1波の電流プラトーは、 Cu^{2+} イオンの拡散限界電流を示している。したがって、ヒスチジン無添加のピロリン酸浴では、ZnはCu電析反応が拡散律速に達した条件でのみ共析することが確認できた。

Fig. 1 Complex plane impedance plots obtained during Cu and Cu-Zn alloy deposition from the pyrophosphate baths without histidine at -1.2V vs. Ag/AgCl.

* 大阪市立工業研究所 (〒536 大阪市城東区森之宮1-6-50)
Osaka Municipal Technical Research Institute (6-50, 1-chome, Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536)

Fig. 2 Current density-potential curves of the pyrophosphate baths containing histidine.

ヒスチジン添加Cu単独浴および合金浴の電流電位曲線を図2に示す。電流電位曲線には、 -0.8V で明瞭な電流プラトーが認められた。ヒスチジン無添加の浴の場合には、 -0.8V では第1波の電流プラトー (Cu^{2+} イオンの拡散限界電流)に達しなかった⁵⁾。この電流プラトーまでの電位領域では、ヒスチジン無添加浴の第1波の領域と同様に、Cuだけが電析した。また、合金浴における第2波の電流プラトーは明瞭に認められなくなった。プラトーからの電流の立ち上がりの電位領域 (-1.2V より卑な電位)では、水素発生が起り、合金浴ではZnが共析した。この電位領域では、 Zn^{2+} イオン濃度が大きい浴ほど電流が小さかった。すなわち、 Zn^{2+} イオン濃度が大きい浴ほど合金電析の析出電位が卑である、という特徴的な挙動を示した。

ヒスチジン添加合金浴のインピーダンスプロットを図3に示す。電流がプラトーに達している -1.2V 、および、電流が再び立ち上がり、Znが共析して平滑な合金めっき皮膜が得られる -1.5V におけるインピーダンスを測定した。 -1.2V におけるプロットは歪んだ容量性半円のみを示しており、Warburgインピーダンスの挙動は認められなかった。したがって、ヒスチジン添加浴における電流プラトーは、 Cu^{2+} イオンの拡散限界電流を示すものではないと考えられる。電流電位曲線における電流プラトーは、電極反応が拡散律速である場合のほか、先行化学反応に律速されている場合にもみられると考えられる⁶⁾。ヒスチジン添加浴からのCu電析反応における先行化学反応としては、たとえば、反応中間体の Cu^+ イオンと電極上に吸着したヒスチジンとの錯形成のような反応が推察される。

Fig. 3 Complex plane impedance plots obtained during Cu-Zn alloy deposition from the pyrophosphate bath (Zn^{2+} 0.05M) containing histidine.

-1.5V におけるインピーダンスプロットには、高周波数側の容量性半円に加えて低周波数側に誘導性の半円が認められた。しかし、 -1.2V でのプロットと同様に、Warburgインピーダンスの挙動はまったく認められなかった。したがって、 Cu^{2+} イオンの拡散律速でZnが共析するという合金電析機構は、ヒスチジン添加浴にはあてはまらないと考えられる。インピーダンスプロットにおける誘導性の半円は、反応中間体の吸着の緩和 (coverage relaxation) を示しているという考え方⁷⁾が最も一般的である。誘導性半円が認められたことは、ヒスチジン添加ピロリン酸浴からのCu-Zn合金電析過程に吸着中間体が関与していることを示している。

4. 結 言

ヒスチジン無添加のピロリン酸浴からは、Cu電析反応が拡散律速になる条件でのみZnが共析した。ヒスチジン添加浴からは、Znは、Cuの電析が拡散律速に達していない条件においても共析した。また、合金電析過程への吸着中間体の寄与が示唆された。

(1989-10-14 受理)

文 献

- 1) T. Vagramyan, J. S. L. Leach, J. R. Moon; *Electrochim. Acta*, **24**, 231 (1979)
- 2) 藤原 裕, 榎本英彦; 科学と工業, **61**, 460 (1987)
- 3) 藤原 裕, 榎本英彦; 表面技術, **40**, 136 (1989)
- 4) 藤原 裕, 榎本英彦; 表面技術, 投稿中
- 5) 藤原 裕, 榎本英彦; 金属表面技術, **37**, 411 (1986)
- 6) 玉虫伶太; 電気化学, p.248 (東京化学同人, 1967)
- 7) I. Epelboin and R. Wiart; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1577 (1971)