ヨウ化カリウム浴からの銀の電析機構

井上 博之*, 山川 宏二*, 正木 征史**

Mechanisms of Silver Electrodeposition from Potassium Iodide Bath

Hiroyuki INOUE*, Koji YAMAKAWA* and Seishi MASAKI**

The mechanism of silver electrodeposition from a potassium iodide bath composed of 9.26×10^{-2} mol/L of $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Ag}$, 2.0mol/L of KI, $0.00 \sim 4.12 \times 10^{-2}$ mol/L of HBPSA (N-(3-Hydroxy-1-buthylidene)-p-sulfanilic acid) was examined by using a rotating disk electrode. The form of silver-iodide complex ion was estimated by the concentration dependence on the rest potential of Ag in an aqueous solution of potassium iodide.

The form of the silver-iodide complex ion in the bath was either $\text{Ag}_2\text{I}_5^{4-}$ or $\text{Ag}_2\text{I}_7^{6-}$. It is suggested that electro-deposition of silver from the potassium iodide bath proceeds according to the equations (i) and (ii), with (ii) being the rate-determining step.

Key Words: Silver Plating, Silver-Potassium Iodide Bath, HBPSA, Rotating Disk Electrode, Cyanide-Free Plating Bath

1. 緒 言

現在、工業的に使用されている銀めっき浴は、すべて、19世紀の中ごろに英国で発明されたシアンアルカリ浴を基本としている¹⁾。ところが、シアンアルカリ浴は、安全な作業環境の確保や排水処理に多大なコストを必要とする。そのために、シアンアルカリ浴の発明以来、多くの非シアン銀めっき浴が試みられてきたが、実用化に至った浴は知られていない¹⁾。

著者らは、銀-ヨウ化カリウム水溶液を用いることによって、銅素地上に良好な銀めっき物を電析させ得ることを確認した²⁾。しかし、得られた銀電析物の結晶粒径は、シアン浴からの銀電析物に比較すると、著しく粗大であった²⁾。そこで、ハルセル試験を用いて、めっき物の結晶粒を微細化する、適当な添加剤を探索した。その結果、銀-ヨウ化カリウム水溶液にHBPSA(N-(3-ヒドロキシ-1ブチリデン)-P-スルファニル酸)を添加した浴を用いると、シアンアルカリ浴からの銀電析物に劣らない外観を持つめっき物が得られることを見いだした^{3), 4)}。

本報では、錯イオン種の推定ならびに分極特性の測定をおこない、HBPSAを添加したヨウ化カリウム浴からの銀の電析機構について検討した結果を示す。

2. 実験方法

2. 1 試験極および前処理

浸せき電位測定の試験極には、10mm×10mm、厚さ1mmの高純度銀板を用いた。カソード分極特性は、回転ディスク電極を用いて測定した。電極には、直径16mmのテフロン製丸棒の切断面の中心に、直径8mmの高純度円板を埋め込んだものを用いた。試験極は、いずれも、2000番までエメリー研磨し、アセトン中で超音波洗浄をおこなってから測定に使用した。

2. 2 浸せき電位の測定

試験極を、銀濃度が異なるヨウ化カリウム浴に浸せきさせて、電極電位を測定した。試験液には、ヨウ化カリウムの濃度を2.0mol/Lに固定し、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ (メタンスルホン酸銀)³⁾の濃度を、 3.2×10^{-4} mol/Lから 9.4×10^{-2} mol/Lまでの間で、適当に変化させた溶液を用いた。試験液のpHは、メタンスルホン酸および水酸化カリウム水溶液を用いて5.0に調整した。参照電極には、飽和KCl水溶液を内部溶液とする銀・塩化銀電極を使用した。この参照電極の水素基準電極に対する電位は、25℃において、0.199Vであることが知られている⁵⁾。液温は 25 ± 1 ℃に保持し、窒素ガスの吹き込みによって脱気をおこなった。

2. 3 分極特性

表1に挙げた各試験液のカソード分極特性を、回転ディスク電極を用いて測定した。測定系を図1に示す。試験液と参照電極の間は、ルギン管を介して液絡されている。分極測定をおこなう前に、溶液抵抗によって生じる抵抗過電圧を測定した。以下の分極測定結果における各電位

* 大阪府立大学工学部 (〒593 大阪府堺市学園町1-1)
College of Eng., Univ. of Osaka Pref. (1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 593)

** 倅大和化成研究所 (〒674 兵庫県明石市二見町南二見21-8)
Daiwa Fine Chemical Co., Ltd. (21-8, Minamifutami, Futami-cho, Akashi-shi, Hyogo 674)

Table 1 Bath compositions.

	CH ₃ SO ₃ Ag	KI	HBPSA
Bath-A	9.26×10 ⁻² mol/L	2.0 mol/L	0.00 mol/L
Bath-B	9.26×10 ⁻² mol/L	2.0 mol/L	4.12×10 ⁻⁴ mol/L
Bath-C	9.26×10 ⁻² mol/L	2.0 mol/L	4.12×10 ⁻⁴ mol/L
Bath-D	9.26×10 ⁻² mol/L	2.0 mol/L	4.12×10 ⁻⁴ mol/L

Fig. 1 Schematic diagrams of the experimental apparatus.

値は、ポテンシostatの設定電位ではなく、設定電位から抵抗過電圧成分を差し引いた値を示した。

2. 3. 1 抵抗過電圧の測定

電流パルス発生装置を用いて、試験極—対極間にパルス電流を印加した際の、試験極電位の経時変化を観測した。電流パルスをOFFからONに変化させてから約1 μs間の電極電位の変化量を、オシロスコープを用いて測定し、パルスON時の電流密度に対する抵抗過電圧として記録した。参照電極には、過渡特性を重視するために白金線を使用し、図1の銀・塩化銀電極と同じ場所にセットした。試験極には、上述の回転ディスク電極を、静止した状態で使用した。対極には白金線を用いた。測定は、パルスON時の電流密度を、540A/m²以下の電流密度域において、60A/m²間隔で変化させておこなった。また、パルスOFF時の電流密度は0A/m²とした。

2. 3. 2 カソード分極特性の測定

回転ディスク電極を用いてカソード分極特性を求めた。ポテンシostatを用いて回転ディスク電極の電位を任意の一定値に規制し、回転速度を500, 1000, 2000, 3000r.p.m. と変化させた場合の電流値を測定した。対極には白金線を、参照電極には銀・塩化銀電極を使用した。液温は25±1℃に保持し、窒素ガスの吹き込みによって脱気をおこなった。

3. 結 果

3. 1 銀—ヨウ化カリウム水溶液中における錯イオン種の推定

銀イオンを含む水溶液中に銀電極を浸せきさせた際の酸化還元平衡は式(1)で表せる。

この場合の銀電極の電位はNernstの式⁶⁾より

$$E = E_0 + (RT/F) \ln(a_{\text{Ag}^+}) \dots\dots\dots(2)$$

となる。ここで、 E は銀電極の電位(V)、 E_0 は標準電極電位(V)、 R は気体定数(J/mol・K)、 T は温度(K)、 F はFaraday定数(C/mol)である。式(1)の電極反応の標準電極電位を0.80V⁷⁾、水溶液の温度を25℃とするとき式(2)は以下のように整理される。

$$E = 0.80 + 0.059 \log(a_{\text{Ag}^+}) \dots\dots\dots(2')$$

ヨウ化カリウム水溶液中に銀を溶解すると、銀イオンはヨウ素イオンと錯イオンを形成する(式(3))。

式(3)で示される解離平衡の安定度定数は、錯イオン $\text{Ag}_m\text{I}_n^{m-n}$ の種類によって異なる。したがって、水溶液中の銀ならびにヨウ素の濃度が既知であれば、銀イオンの活量から $\text{Ag}-\text{I}$ 錯イオンの化学式を決めることができる。一方、式(2')より水溶液中の銀イオンの活量は銀電極の浸せき電位から計算できる。つまり、浴組成が既知である銀—ヨウ化カリウム水溶液に浸せきさせた銀電極の電位を測定することによって、溶液中の $\text{Ag}-\text{I}$ 錯イオンの化学式を推定することができる。式(3)で示される解離平衡の安定度定数 β_{nm} を以下のように定義する。

$$\beta_{nm} = \log([\text{Ag}_m\text{I}_n^{m-n}] / ([\text{Ag}^+]^m \cdot [\text{I}^-]^n)) \dots\dots(4)$$

ヨウ化カリウム水溶液中での $\text{Ag}-\text{I}$ 錯イオンは、主として以下の3種類が知られており、それぞれの解離平衡に関する安定度定数が報告されている⁸⁾。

Fig. 2 Concentration dependence on the rest potential of Ag in bath. Open circles indicates the measured value. Dashed lines show the estimated value calculated from stability constants written in the figure.

なお β_4 については、違う研究者によって異なった値が報告されていたので併記した。

図2に、銀-ヨウ化カリウム水溶液に浸せきさせた銀電極の電位を測定した結果を示す。試験液は、ヨウ化カリウム濃度を2.0mol/Lに固定し、銀濃度のみを変化させた。図中の白丸は測定データを、破線はそれぞれの安定度定数を持つ錯イオンが形成されていると仮定した場合の推定値を示している。測定データと推定値を比較すると、銀濃度約0.03mol/Lを境にして、溶液中で形成されている錯イオンが変化していると判断される。銀濃度の低い領域では AgI_4^{3-} ($\beta_4=14.00$) が生成しているのに対し、濃度が約0.03mol/Lを越えると $\text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}$ ないしは $\text{Ag}_2\text{I}_7^{5-}$ が形成されると考えられる。上述の試験液に、HBPSAを 5.0×10^{-2} mol/L添加した溶液を用いて実験を繰り返したが、各銀濃度において測定される電位に有意な差は認められなかった。したがって、HBPSA濃度が 5.0×10^{-2} mol/L程度以下である限り、HBPSAを添加しても、生成される錯イオンの種類は変化しないと判断される。

3. 2 抵抗過電圧の測定

図3に、HBPSAを添加しない試験液(表1, Bath-A)と 4.12×10^{-2} mol/L添加した試験液(表1, Bath-D)について、溶液抵抗による抵抗過電圧を測定した結

Fig. 3 I -drop values between rotating disk electrode and Luggincapillary.

果を示す。HBPSAを添加しても溶液抵抗は変化しなかった。HBPSA濃度の異なる他の試験液(表1のBath-BならびにBath-C)に関しても測定をおこなったが、任意の電流値に対する抵抗過電圧値は、図3に示した結果と同一であった。

3. 3 カソード分極特性の測定

回転ディスク電極上における溶液の流れが、層流でかつ定常状態にある場合の物質輸送方程式はLevichによって解かれている。ディスク電極の回転数が任意の値 ω (rad./s)の場合に観測される電流密度を i (A/m²), ω が無限度の際に流れる電流密度を i_r (A/m²), 沖合いでの反応物質の濃度を C_0 (mol/L), 反応次数を p 次とすると式(8)が成立する⁹⁾。

$$i/\sqrt{\omega} = HC_0(1 - (i/i_r)^{1/p}) \dots\dots\dots(8)$$

ただし,

$$H = 0.62zFD^{2/3}\nu^{-1/6} \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 z は反応に参与する電子数、 F はFaraday定数(C/mol), D は拡散係数(m²/s), ν は動粘性係数(m²/s)である。式(8)を変形すると,

$$1/i = i_r^{(1/p)-1}/i_r^{1/p} + 1/(H \cdot C_0 \cdot \sqrt{\omega}) \dots\dots\dots(10)$$

反応次数が1次であると仮定するならば、式(10)は,

$$1/i = 1/i_r + 1/(H \cdot C_0 \cdot \sqrt{\omega}) \dots\dots\dots(11)$$

となる。つまり、反応次数が1次であるならば、観測された電流密度の逆数 $1/i$ と設定した回転速度の逆数 $1/\sqrt{\omega}$ は、直線関係を有する。図4に、HBPSAを添加しない試験液(表1, Bath-A)と 4.12×10^{-2} mol/L添加した試験液(表1, Bath-D)について、カソード分極測定をおこない、適当な電位における $1/i - 1/\sqrt{\omega}$ 線図を作成した結果を示す。図中の破線で示されるとおり、 $1/i$ と $1/\sqrt{\omega}$ は直線関係にあると判断される。つまり、式(11)の関係を満たしており、これら試験液における銀の電析反応は1次反応であると推察される。表1に挙げたいずれの試験液も、浸せき電位は、 -0.38V (vs Ag/AgCl)であった。HBPSAを添加しない試験液(表1, Bath-A)は、過電圧を -0.05V 以上に設定すると、カソード電流が拡散限界電流密度を越えてしまう。したがって、カソード過電圧が -0.05V 以上の電位領域においては、樹枝状の銀析出物がディスク電極上に生成し、有意なデータを得ることができなかった。

図4の $1/i - 1/\sqrt{\omega}$ 線図において、 $1/\sqrt{\omega} \rightarrow 0$ に補外した点での $1/i$ 値は、式(11)の $1/i_r$ に相当する。ディスク電極の回転速度が無限度に達すると、拡散層の厚さは無限小となる。つまり、 i_r は、濃度過電圧を含まない電位における電流密度に相当する。図4中に記入した各電位は、図3の結果を用いて、ポテンシostatの設定電位から抵抗過電圧成分を差し引いた後の値である。したがって、ある電位 E において観測される電流密度が i_r である場合、 E から濃度過電圧ならびに抵抗過電

Fig. 4 Relationship between $1/i$ and $1/\sqrt{\omega}$ on the various electrode potentials.

圧を差し引くと図中に示した電位になる。HBPSA添加濃度の異なる他の試験液（表1のBath-BならびにBath-C）に関しても、図4と同様な $1/i - 1/\sqrt{\omega}$ 線図を作成し、各電位に対する i_c 値を読み取った。HBPSAの濃度毎に、各電位に対する $\log(i_c)$ 値をプロットした結果を図5に示す。同図は、濃度過電圧ならびに抵抗過電圧を含まない電位に対するカソード分極曲線と見なせる。HBPSA濃度が 4.12×10^{-3} ないしは 4.12×10^{-2} (mol/L) の試験液の場合、過電圧が約 $-0.05V$ を越える電位域において明瞭な直線関係が見られた。直線の傾きは、 $0.038V/\text{dec.}$ であった。

4. 考 察

高い交換電流密度を持つ金属電極反応系では、わずかなカソード過電圧によってカソード電流が拡散限界電流密度に達してしまうために、高過電圧下でめっきをおこなうことが困難となる。めっき物の成長層において、継続して成長できる結晶核の臨界半径は過電圧に反比例する¹⁰⁾。つまり、低過電圧下では、結晶粒に成長し得る結晶核の単位面積あたりの発生数が少なくなるために、めっき物の結晶粒は粗大となる。式(1)で示される銀電極反応は、金属電極反応の中で、特に大きな交換電流密度を持つ反応の一つとして知られている。

HBPSAを添加しない試験液における i_c 値は無限大と見なせる（図4）。これは、交換電流密度が非常に大きいために、濃度過電圧ならびに抵抗過電圧以外の過電圧が観測されなかったことを示している。

図4は、HBPSAの添加によって、 i_c が有限な値となることを示している。つまり、濃度過電圧ならびに抵抗

Fig. 5 Relationship between cathodic current density and electrode potential.

過電圧以外の、何らかの過電圧が発生している。この測定結果は、銀-ヨウ化カリウム浴にHBPSAを添加すると、得られる銀電析物の結晶粒が著しく微細化されるという実験結果⁴⁾と対応している。図2に示した結果より、表1に挙げた銀-ヨウ化カリウム水溶液中では、大部分の銀イオンが、 $\text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}$ ないしは $\text{Ag}_2\text{I}_7^{5-}$ として存在しているものと推定される。ここで、表1の各溶液からの銀の電析反応が式(12)ならびに式(13)にしたがって進行すると仮定する。

さらに、式 (13) の電荷移動反応が律速段階であると仮定し、かつ、対称因子 β が 0.5 で近似できるとするならば、還元反応の移動係数 α は 1.5 となる¹¹⁾。したがって、温度が 25°C の場合、カソード反応における Tafel 直線の傾き b は 0.040V となる。

図 5 は、HBPSA 濃度が 4.12×10^{-3} ないしは 4.12×10^{-2} (mol/L) で、かつ、過電圧が約 -0.05V を越える電位域において、電位と電流密度の対数値との間に 0.038V/dec. の直線関係があることを示している。ここで、 $0.038V = 0.040V$ と判断するならば、上記の仮定が成立している可能性が高いと考えられる。つまり、式 (12) ならびに式 (13) にしたがって反応が進行し、かつ、式 (13) の電荷移動反応が反応の律速段階であると推測される。

5. 結 論

非シアン銀めっき浴である、ヨウ化カリウム浴からの銀の電析機構を検討した。その結果、

I) ヨウ化カリウム浴中では、錯イオン $Ag_2I_6^{4-}$ あるいは $Ag_2I_7^{5-}$ が形成される。

II) 錯イオンからの銀の電析反応は、次式 (i) ならびに (ii) にしたがって進行し、反応の律速段階は式 (ii) の反応であると推測される。

(1992-8-31 受理)

文 献

- 1) 金属表面技術協会編；金属表面技術便覧 改訂新版，p.358 (日刊工業新聞社，1976)
- 2) 井上博之，山川宏二，近藤哲也，正木征史；表面技術，**41**，1178 (1990)
- 3) 近藤哲也，正木征史，井上博之，山川宏二；表面技術，**42**，241 (1991)
- 4) 井上博之，山川宏二，近藤哲也，正木征史；表面技術，**43**，478 (1992)
- 5) 藤島 昭，相澤益男，井上 徹；電気化学測定法，p.96 (技報堂出版，1984)
- 6) 電気化学協会編；電気化学便覧第 4 版，p.149 (丸善，1985)
- 7) M. S. Antelman；Chemical Electrode Potentials，p.87 (Plenum Press，1982)
- 8) J. Bjerrum，G. Schwarzenbach and L. G. Sillen；Stability Constants，Part II Inorganic Ligands，p.119 (The Chemical Society，1958)
- 9) 吉沢四郎，竹原善一郎，山川宏二；電気化学，**42**，62 (1974)
- 10) J. O'M Bockris and G. A. Razumney；Fundamental Aspects of Electrocrystallization，p.61 (Academic Press，1967)
- 11) 喜多英明，魚崎浩平；電気化学の基礎，p.178 (技報堂出版，1983)