クエン酸を含有する硫酸塩浴からの Zn 電析の臨界電流密度

Win MAW SOE*, 大貝 猛**, 秋山徹也**, 福島久哲**

Critical Current Density for Zinc Deposition from Sulfate Baths Containing Sodium Citrate

Win MAW SOE*, Takeshi OHGAI**,
Tetsuya AKIYAMA** and Hisaaki FUKUSHIMA**

The critical current density at which massive Zn deposition began was measured in Zn and Zn-Ni alloy plating baths containing sodium citrate.

Results were as follows :

- (1) The Zn deposition potential from citrate-containing baths was 0.1V less positive than from citrate-free baths, indicating that citrate behaves as a complexing agent with Zn ion.
- (2) Ni partial polarization curves also shifted to a less positive region with the addition of citrate in Ni and Zn-Ni alloy plating baths.
- (3) The addition of sodium citrate and a decrease in pH in baths increased the Zn critical current density.
- (4) pH in the cathode layer attained the value for Zn hydroxide formation at the critical current density in both citrate-containing and citrate-free baths.

Since the pH for Zn hydroxide formation is higher in citrate-containing than citrate-free baths, the critical current density at which adsorbed Zn hydroxide suppresses the hydrogen evolution rate to initiate massive Zn depositions is increased by the addition of citrate to baths.

Key Words : Electroplating, Critical Current Density, Sodium Citrate, Zinc Hydroxide, Cathode Surface pH

1. 緒 言

水溶液からの Zn 電析は湿式 Zn 製錬の電解工程や鉄鋼の表面処理として利用されている。Zn 電解採取においては、エネルギー効率の観点から高硫酸濃度浴が、高耐食性表面処理鋼板の製造に利用される Zn 合金めっきにおいては、主として pH 1 ~ 3 程度の低酸性硫酸塩浴が用いられている。いずれの浴においても、低電流密度域では水素および鉄族金属などの Zn より貴な第二元素が優先析出するが、電流密度を上昇させ、臨界電流密度（または転移電流密度）と呼ばれる電流密度に達すると Zn 電析が開始し、それ以上の電流密度では高電流効率で Zn および Zn 合金の電析が進行する。このとき、水素および鉄族金属より電気化学的に卑な Zn が優先析出するという異常性が出現する。

電解採取や合金めっきにおけるこの特徴的電流密度は、Zn および Zn 合金電析が実用的な電流効率で進行する最小の電流密度という意味で、工業的に重要であるばかり

でなく、複雑な Zn および Zn 合金の電析過程の本質を反映したもので、学問的にも極めて興味深い研究対象である。

本研究では、著者等が現在までに行ってきた Zn 電析の臨界電流密度に関する研究^{1)~5)}の一環として、Zn イオンの陰極上での加水分解挙動に着目し、この加水分解抑制剤としてのクエン酸^{6), 7)}の効果について検討した。

2. 実験方法

本実験で採用した基本電解浴組成および電解条件を表 1 に示す。浴調製に際しては、市販特級の試薬を純水に溶解させ、pH を硫酸あるいは水酸化ナトリウム溶液で所定の値に調整した。この基本浴のほかに、クエン酸ナトリウムを含有しない浴、Zn あるいは Ni の単独浴を

Table 1 Standard electrolysis conditions.

Bath composition		Operating conditions	
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.25mol/L	Amount of coulombs	100kC/m ²
NiSO ₄ · 4H ₂ O	0.25mol/L	Temperature	40°C
Sodium Citrate	1.0mol/L	Cathode	Cu (2 cm ²)
		Anode	Pt (2 cm ²)
pH	3.0*	Quiescent bath	

* pH was adjusted with sulfuric acid

* 九州大学 大学院 (〒812-81 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1) Graduate School, Kyushu Univ. (6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812-81)

** 九州大学 工学部 (〒812-81 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1) Fac. of Eng., Kyushu Univ. (6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812-81)

Fig. 1 Effect of sodium citrate on partial polarization curve for Zn deposition from Zn single bath (a) and alloy bath (b).

使用したが、詳細は結果を述べる際に示す。

陰極には Cu 板 ($1 \times 2 \text{ cm}^2$), 陽極には Pt 板 ($1 \times 2 \text{ cm}^2$) を用い、恒温槽で 40°C に保持した。電解は定電流定電気量で行い、得られた電析物を 50% 硝酸で溶解し、原子吸光法により合金組成および陰極電流効率を決定した。さらに、電解時の陰極電位の経時変化を飽和 Ag/AgCl 電極を参照電極として測定し、電位の定常値を読み取った。この電位の定常値と Zn および Ni の析出量から電気量を計算し、部分分極曲線を作製した。

また、電解時の水素発生による陰極-電解液界面の pH 変化を調べるために、微小 Sb 電極^{8), 9)} を作製した。実験では、マイクロメータに取り付けた微小 Sb 電極を陰極面から $10 \mu\text{m}$ の位置に設置し、所定の電流密度で電解を行った際の Sb 電極の電位を測定した。そして、電解前にあらかじめ求めた電解液の pH と Sb 電極の電位との関係 (pH-電位校正曲線) を利用して、電解時における陰極界面 pH を求めた。

3. 結果および考察

3.1 クエン酸浴からの Zn および Ni の電析挙動

図 1-(a), (b) には、それぞれ Zn 単独浴および Zn-Ni 合金浴からの Zn 析出の部分分極曲線を、クエン酸を含有しない浴から得られた分極曲線と比較して示した。なお、これらの電解浴の組成は、表 1 に示した合金浴から

Fig. 2 Zn-H₂O system potential-pH diagram (a) and Zn-Cit-H₂O system potential-pH diagram (b).

単純に金属イオンあるいはクエン酸ナトリウムを除いたものである。

クエン酸を含有しない場合、単独電析および合金電析のいずれにおいても Zn はその平衡電位 (約 -0.78 V vs. NHE) 付近から電析を開始し、さらに電流密度の増加とともに分極し、 1 kA/m^2 以上の電流密度で限界電流に達した。一方、クエン酸を含有する浴においては、Zn の析出開始電位はクエン酸を含有しない場合に比べ約 0.1 V 卑に移行していることがわかる。

ところで、水溶液中でクエン酸は種々の金属イオンと錯体を形成することが知られており、本系においても Zn^{2+} -クエン酸錯体形成による電析挙動の変化が予想される。そこで、Charlot¹⁰⁾ により与えられたクエン酸の酸解離定数および Zn^{2+} -クエン酸錯体の安定度定数 ($\text{Zn}^{2+}/\text{Cit}^{3-}$: 4.6, $\text{Zn}^{2+}/\text{HCit}^{2-}$: 3.0) を用い、本実験の溶液組成における Zn-クエン酸-H₂O 系の電位-pH 図 (Zn^{2+} イオン活量 = 0.25) を作製した (ただし、温度 $20 \sim 25^\circ\text{C}$)。その結果を図 2 に示す。なお、図中には参考のためにクエン酸を含まない Zn-H₂O 系の電位-pH 図も示した (ここで、クエン酸を H₃Cit として表わす。ただし、H はクエン酸のカルボキシル基の H 原子である)。これより、浴本体の pH 3.0 においては、 Zn^{2+} は単純な水和イオンとして存在するが、pH が 3.5 以上で Zn^{2+} -クエン酸錯体を形成し、その結果 Zn イオンから金属 Zn への平衡電位が卑に移行し始めることがわかる。したがって、図 1-(a) でみられたクエン酸を含有することによる Zn 電析の開始する電位の卑な領域への移行は、水素発生により陰極界面の pH 上昇の結果、 Zn^{2+} -クエン酸錯体が生成したことを予想させる。こ

Fig. 3 Effect of sodium citrate on the current density-dependence of the current efficiency for Zn deposition from Zn single bath (a) and from alloy bath (b).

のことは、クエン酸を含有する浴からの電析の限界電流密度が、クエン酸無添加の場合に比べ大きく減少していることから伺える。

図3-(a), (b)には、単独浴および合金浴におけるZn電析の部分電流効率の電流密度依存性を示す。クエン酸の有無あるいは単独浴、合金浴のいずれの場合も電流密度が極端に低い領域では電流効率は極端に低く、電流密度の上昇に伴って特定の電流密度で電流効率が急激に上昇した。さらに電流密度を増加させると、 Zn^{2+} イオンが拡散限界になり電流効率が徐々に低下している。また、クエン酸の影響を比較すると、クエン酸含有により電流効率が上昇する電流密度が高い領域へと移行していることがわかる。

ところで、著者等はすでに、硫酸塩浴からのZn電析において、図3にみられるような低電流密度域での低い電流効率がある電流密度を境にして急激に上昇する原因を以下のように推定している。すなわち、低電流密度域では、陰極電位はZnの平衡電位に達せず、より貴な成分である水素（Zn-鉄族金属合金電析の場合には水素および鉄族金属）が陰極素地に特有の水素過電圧 η_H^0 を伴って還元されている^{11), 12)}。電流密度の増加により、水素発生による陰極層のpH上昇がZnの加水分解域まで達し、陰極上にZn水酸化物の吸着が起これ、水素イオンの放電サイトが、このZn水酸化物により封鎖され

Fig. 4 Effect of sodium citrate on partial polarization curve for Ni deposition from Ni single bath (a) and alloy bath (b).

ると水素発生反応に対して更に過電圧（Zn水酸化物吸着による新たな水素過電圧を η_H^{inh} とする）が生じることになる。その結果、陰極電位（水素発生電位）が更に卑に移行し、Znの平衡電位まで分極するとZnが電析を開始する。したがって、水素の平衡電位を E_H^{eq} とすると $E_H^{eq} - \eta_H^0 - \eta_H^{inh} = E_{Zn}^{eq}$ を満足する電流密度になるとZnの電析が始まり³⁾、この電流密度は臨界電流密度と呼ばれる。

図3に示した結果は、単独浴および合金浴のいずれにおいてもクエン酸を含有することによりZn電析の臨界電流密度が増加することを意味している。また、合金浴の臨界電流密度が単独浴からの電析に比べ増加していることがわかる。これは、単独浴においてZnが電析を開始する際、素地金属であるCu上へZnが電析することになるが、合金浴の場合、電解開始後、水素発生とともにNiも僅かに共析するため、初期Cu面はより水素過電圧の小さなNi面へと変わり、陰極電位がZnの平衡電位まで到達できないことになる。その結果、Znを電析させるためには、更に電流密度を増加させて陰極電位を卑に移行させる必要があり、Zn電析を開始する臨界電流密度は上昇することになる。

図4-(a), (b)には、それぞれNi単独浴およびZn-Ni合金浴からのNi析出の部分分極曲線¹³⁾を、クエン酸を含有しない浴から得られた分極曲線と比較して示した。

Fig. 5 Ni-H₂O system potential-pH diagram (a) and Ni-Cit-H₂O system potential-pH diagram (b).

Zn-Ni 合金電析における Ni の共析挙動も、上述した水素析出の場合と全く同様な分極挙動をとることが予想される。すなわち Ni などの鉄族金属が元来有する固有の過電圧 η_{Ni}^0 ¹³⁾、および吸着した Zn 水酸化物による Ni 析出の抑制過電圧 $\eta_{\text{Ni}}^{\text{inh}}$ が Ni と Zn の平衡電位の差を打ち消すほど大きい場合 ($E_{\text{Ni}}^{\text{eq}} - \eta_{\text{Ni}}^0 - \eta_{\text{Ni}}^{\text{inh}} = E_{\text{Zn}}^{\text{eq}}$) には、Zn の析出電位で Zn-Ni 合金の変則型共析が進行する。このような観点から図 4 の結果をみると、単独浴からの Ni 電析は、クエン酸を含有しない浴においても、鉄族金属固有の過電圧を伴って、平衡電位 (約 -0.27V vs. NHE) から約 0.2V 卑な電位から析出を開始した。一方、合金浴においては、陰極上に吸着した Zn 水酸化物より単独浴からの析出には認められない Ni の抑制過電圧が新たに加算され、Zn の平衡電位付近で Ni の本格的な共析が起っていることがわかる。また、クエン酸を含有する浴においては、単独浴、合金浴のいずれにおいても 0.1V 程度析出開始電位が卑に移行した。

ここで、Zn の場合と同様、Ni-クエン酸-H₂O 系の電位-pH 図を作製し、クエン酸による Ni の平衡電位の変化を計算した。その結果を図 5 に示す。図より、Ni の場合はすでに浴本体の pH 3.0 においてクエン酸との錯体生成 (安定度定数 = $\text{Ni}^{2+}/\text{Cit}^{3-}$: 5.1, $\text{Ni}^{2+}/\text{HCit}^{2-}$: 3.2) が予想され、平衡電位も Ni^{2+} が単純な水和イオンで存在する場合に比べ卑になっている。さらに、電解に伴って陰極界面の pH が上昇すると金属 Ni への平衡電位の卑な領域への移行はさらに大きくなり、このことが単独浴においてクエン酸含有により析出開始電位が卑に移行した原因であると思われる。一方、Zn-Ni 合金電析における変則型共析領域では、Zn 水酸化物

Fig. 6 Effect of sodium citrate on the current density-dependence of the current efficiency for Ni deposition from Ni single bath (a) and from alloy bath (b).

により封鎖されていた Ni 放電の活性点が、Zn 水酸化物から金属 Zn への還元により開放され、この時点で Ni の共析速度も大きくなる。すなわち、Ni の部分分極曲線は Zn の部分分極曲線とほぼ同じ電位域で立ち上がることになる。したがって、クエン酸を含有する合金浴においては、 Zn^{2+} -クエン酸錯体生成により Zn の分極曲線が卑に移行しており、その結果 Ni の共析もその分だけ卑な電位域から開始した。

図 6-(a), (b) には、単独浴および合金浴における Ni 電析の部分電流効率 (陰極電流効率 $\times$ Ni 含有率)¹⁶⁾ の電流密度依存性を示す。図より、単独浴においては、クエン酸を含有することにより電流効率の大幅な低下が認められた。これは、副反応である水素の部分分極曲線は、クエン酸含有により、さほど変化しないにもかかわらず Ni^{2+} -クエン酸錯体による Ni の析出電位の低下により、水素の優先的析出がより顕著になった結果によるものと考えられる。一方、合金電析の場合、変則型の共析が進行しており、Zn の大きな優先析出が認められる。したがって、Ni の部分電流効率はクエン酸を含有しない場合でも極端に低く、クエン酸を含有する場合には共析電位の卑な領域への移行によりさらに電流効率は減少した。

3. 2 Zn 電析の臨界電流密度に及ぼす pH の影響

前節においては、クエン酸を含有することにより、単

Fig. 7 Effect of sodium citrate on the current density dependence of the partial current efficiency for Zn deposition from alloy baths of pH 1 (a), pH 3 (b), pH 5 (c).

独浴および合金浴のいずれにおいても Zn 電析の臨界電流密度が上昇することがわかった。さらに、この現象は浴中において Zn^{2+} -クエン酸錯体の生成が大きく関与していることが示唆された。ところで、すでに示した電位-pH図からもわかるように、 Zn^{2+} -クエン酸錯体の安定度は浴の pH に大きく依存する。そこで、本節においてはクエン酸を含有する Zn-Ni 合金浴からの Zn 電析の臨界電流密度に及ぼす pH の効果について検討した。

図 7 には、pH を 1, 3 および 5 に調整した Zn-Ni 合金浴からの Zn の部分電流効率と電解電流密度の関係を示す。それぞれの浴についてクエン酸を含有する場合と無添加の場合とあわせて示した。さらに、図 7 より求めた Zn の臨界電流密度の値を浴本体の pH に対してプロットした結果を図 8 に示した。いずれの pH の浴においても、クエン酸を含有することにより、Zn の電流効率が急増する臨界電流密度は大きくなっていることがわかる。一方、浴本体の pH が低下すると、同様に臨界電流密度は増大した。すでに示した電位-pH図によると、pH が上昇するにつれ Zn^{2+} -クエン酸錯体の安定度が増加し、クエン酸含有による効果が現れるものと思われるが、図 7, 8 に示した pH による臨界電流密度の変化を示し

Fig. 8 Effect of bath pH on the critical current density for Zn deposition from the sulfate and the citrate baths.

た結果は、クエン酸の効果よりむしろ浴の pH が低下した分、pH 緩衝能が増大し、Zn の加水分解域まで pH を上昇させるのに必要な電流密度が増加することを反映したものと考えられる。

図 9 には、図 7 に示した Zn 析出の電流効率を測定した場合と同一の条件下で陰極界面の pH を測定した結果を示す。クエン酸を含有しない浴の場合、いずれの pH においても低い電流密度域では陰極界面の pH は浴本体の pH とほぼ一致した。さらに電流密度を増加させると、陰極界面の pH は次第に上昇するが、いずれの浴においても pH 5.7 で一旦 pH の停滞が認められた。この pH は、図 2-(a) に示した電位-pH 図からもわかるように Zn の加水分解 pH であり、また、pH 5.7 に到達する電流密度が臨界電流密度と一致することから、すでに述べたように Zn 水酸化物の生成が水素および鉄族金属の析出を抑制し、高電流効率での変則型析析を可能にしている^{8), 9), 14), 15)}。一方、クエン酸を含有する浴においては、pH が停滞する値が 8 とクエン酸を含有しない場合に比べ高い pH 域に上昇した。この pH 8 という値もクエン酸を含有する溶液での Zn の加水分解 pH と一致している (図 2-(b))。したがって、クエン酸を含有する場合、錯体形成により Zn イオンが安定化し、Zn 水酸化物生成に余分な駆動力が必要であることを示唆している。すなわち、クエン酸含有により Zn の臨界電流密度が増加する原因は、加水分解 pH の変化により Zn 水酸化物を生成するのに要する電流密度の大きさが変化したことによるものと思われる。一方、浴の pH を変化させても (図 7), 浴本体の Zn イオンの安定度は変化するが、結局高電流効率で Zn 電析が進行するためには陰極界面の pH は Zn 水酸化物生成域まで上昇する必要がある、Zn 水酸化物生成 pH の値およびその pH でのイオンの形態

Fig. 9 Effect of sodium citrate on the current density dependence of pH in cathode layer {pH 1 (a), pH 3 (b), pH 5 (c)}.

で臨界電流密度が決まることになる。したがって、浴本体のpHの低下は陰極界面のpHをZn水酸化物生成域まで押し上げるための電流密度の増加をもたらすことになる。

4. 結 言

クエン酸を含有するZn単独浴およびZn-Ni合金浴を用いて、Zn電析の臨界電流密度を測定した結果、次に示すような結果を得た。

- (1) クエン酸含有浴からのZn単独およびZn-Ni合金電析のいずれの場合も、Znはその平衡電位から約0.1V卑な電位から電析を開始した。これは、浴中において、Znがクエン酸と錯体を形成し安定化したことによるものと思われた。
- (2) クエン酸含有浴からのNi電析の場合も、単独浴および合金浴のいずれの場合も、クエン酸を含有しない場

合に比べより卑な電位からその析出が起こった。

- (3) Zn電析の臨界電流密度は、クエン酸を含有することにより増大し、またpHが大きくなるほど減少した。

- (4) 電解時の陰極界面のpHを測定した結果、クエン酸の有無にかかわらず、臨界電流密度で陰極界面のpHはZnの水酸化物生成pHまで上昇していることがわかった。クエン酸含有浴においてはZn水酸化物生成pHがクエン酸無添加浴に比べ高いことから、Zn水酸化物生成により水素発生を抑制し高電流効率でのZn析出を開始する臨界電流密度の値もクエン酸含有により増加したものとされた。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金基盤研究(B)(2)(課題番号08455348)により行われている。

(Received February 18, 1997, Accepted April 21, 1997)

文 献

- 1) 福島久哲, 秋山徹也; 表面技術, **41**, 888 (1990)
- 2) 福島久哲, 秋山徹也, 大貝 猛; 資源と素材, **110**, 661 (1994)
- 3) T. Ohgai, T. Akiyama and H. Fukushima; Proc. Int. Symp. Extraction and Applications of Zinc and Lead, p. 352 (1995)
- 4) T. Akiyama, T. Ohgai and H. Fukushima, Proc. Int. Symp. Extraction and Applications of Zinc and Lead, p. 343 (1995)
- 5) 大貝 猛, 福島久哲, 秋山徹也, 平井 豊; 資源と素材, **112**, 885 (1996)
- 6) 秋山徹也, 福島久哲, 宮川洋一, 東 敬, 鷺山 勝, 浦川隆之, 金属表面技術, **39**, 730 (1988)
- 7) 秋山徹也, 福島久哲, 宮川洋一, 東 敬, 浦川隆之, 鷺山 勝, 金属表面技術, **40**, 927 (1989)
- 8) K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya and K. Matsudo, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2081 (1981)
- 9) 福島久哲, 秋山徹也, 李 在夏, 山口雅彦, 東 敬, 金属表面技術, **33**, 574 (1982)
- 10) G. Charlot 著, 曾根興三, 田中元治共訳, 定性分析化学II, p. 561 (共立出版, 1974)
- 11) 外島 忍, 基礎電気化学, p. 333 (朝倉出版, 1965)
- 12) 喜多英明, 本多正孝, 電気化学, **38**, 17 (1970)
- 13) 沖 猛雄, 金属電気化学, p. 82, p. 208 (共立出版, 1969)
- 14) H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel, and M. Karimkhani; *Metall.*, **42**, 242 (1990)
- 15) H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel, and M. Karimkhani; *Metall.*, **44**, 754 (1990)
- 16) 電気鍍金研究会編, めっき教本, p. 8 (日刊工業新聞社, 1986)