亜鉛－ニッケル合金めっき浴からの共沈物の電解還元

林 秀考*, 五藤 佳子*, 田里伊佐雄*

Electrochemical Reduction of the Precipitated Hydroxide Obtained from the Zn-Ni Alloy Plating Bath

Hidetaka HAYASHI*, Yoshiko GOTO* and Isao TARI *

With electrodeposition of Zn-Ni alloy from a sulfate bath, less noble Zn preferentially deposits compared to noble Ni. This behavior is classified as “anomalous codeposition.” The anomalous codeposition of Zn-Ni may be due to the preferential precipitation of zinc hydroxide on the cathode and the inhibition of nickel deposition according to the hydrogen production at the cathode and the pH increase. However, when both Zn^{2+} and Ni^{2+} coexist in the solution, the zinc hydroxide does not precipitate while the double hydroxide of both metals does. In this paper, the role of the double hydroxide obtained from a plating bath containing Zn^{2+} and Ni^{2+} has been clarified. The double hydroxide production process and the electroreduction of the hydroxide have been investigated.

Key Words: Coprecipitates, Potentiometric Titration, Alloy Plating

1. 緒 言

亜鉛－ニッケル合金は主として、鋼板に耐食性を付与する皮膜として用いられている。この合金めっき皮膜を電気めっき法で作る場合、電気化学的に卑な金属である亜鉛が貴な金属であるニッケルに優先して析出することはよく知られている。Brenner¹⁾によればこのような析出挙動を示す合金めっきはいわゆる「異常型共析」に分類されるが、その原因については未知の点も多い。

亜鉛－ニッケル合金めっきには、硫酸塩浴や塩化物浴などの酸性浴が使用されている。水溶液では陰極表面で金属の析出だけでなく水素発生も起こるため、溶液本体は酸性であっても陰極表面の pH は中性域まで上昇することが知られている^{2)~4)}。このことから、陰極近傍に存在する金属イオンは水酸化物を生成するなどの酸塩基反応を起こし、この酸塩基反応が金属析出反応に影響を及ぼすことによりいわゆる「異常型共析」が起こるのではないかと考えられている^{5)~8)}。

Dahms らは⁵⁾、ニッケル－鉄合金めっきに対する陰極表面 pH の影響を検討し、溶液本体の pH、水素発生速度、緩衝剤の濃度および拡散条件から陰極表面の pH を見積もる式を導出した。また、回転円板電極を用いた測定結果から表面 pH が水酸化第一鉄の生成に十分な pH にまで上昇した場合にのみニッケルの析出が抑制され、鉄がニッケルに優先して析出することを示した。

東らは^{6),7)}、亜鉛－鉄族合金めっきにおいて、電解電流密度が転移電流密度と呼ばれる一定の値以上になると陰極拡散層の pH が上昇し、水酸化亜鉛が生成し、これが陰極に吸着して鉄族金属の析出が抑制され、亜鉛が優先析出すると考えた。

以上の考え方はいずれも、優先析出する金属のイオンが陰極近傍で水酸化物を作り他の金属の析出を阻害するという観点からのものである。

しかしながら、めっき液中に 2 種類の金属イオンが共存する場合、必ずしもどちらか一方の金属イオンが優先的に水酸化物を形成するとは限らない。勝らは⁹⁾、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ － $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 混合系にアルカリを加えた際の水酸化物生成を検討し、 Zn^{2+} と Ni^{2+} が複合化しながら同時に沈殿することを明らかにした。またこのような水酸化物の複合化現象は、 Zn^{2+} と Ni^{2+} にとどまらず多くの系で見出されている。

本報告では、金属イオンを含む溶液にアルカリを滴下することと、めっき時に水素発生のため陰極近傍の pH が上昇することには共通点があると考え、いわゆる「異常型共析」において、水酸化物の複合化が合金析出反応に影響を与えている可能性があるとの観点から研究を進めた。そこで、まずめっき浴にアルカリ溶液を加える際の水酸化物の生成過程を電位差滴定法により検討し、X 線回折法などで生成物の分析同定を行った。次に、得られた水酸化物を金属イオンを含まない溶液中で還元し、析出した合金を走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置で分析し、通常の合金めっきの挙動と比較したので報告する。

* 岡山大学 工学部 (〒700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1)
Fac. of Eng., Okayama Univ. (3-1-1, Tsushima-naka,
Okayama-shi, Okayama 700-8530)

Table 1 Relation between the composition of Zn-Ni Alloys and applied potential.

Potential / V vs. Ag/AgCl	-0.7	-0.9	-1.0	-1.1	-1.2	-1.3	-1.4	-1.5
Ni / wt%	84	86	58	6	9	13	14	14
Zn / wt%	16	14	42	94	91	87	86	86
Current efficiency / %	trace	0.3	0.3	40	43	33	24	55

2. 実験方法

2. 1 溶液調製

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (石津製薬(株)製, 試薬特級) を $\text{pH}=2.0$ に調整した硫酸水溶液に溶かして, $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ZnSO_4 , $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 , $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{ZnSO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 の3種類の溶液を調製した。

2. 2 電気めっき

試験極として銅板(三津和化学薬品製, 99.9%, 厚さ 0.5 mm) を $2 \times 2\text{ cm}$ に切出したものを用い, $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{ZnSO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 中で定電位法により電解を行った。参照電極には Ag/AgCl 電極を用い, めっき浴と参照電極を浸漬した飽和 KCl 溶液は, 寒天橋($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K_2SO_4)で導通をとった。対極には亜鉛板を用いた。電解前後の試験極の重量変化とクーロンメータで記録した通電量から電流効率を算出した。析出合金中の Zn/Ni の比率は走査型電子顕微鏡(日立製作所製 S-3200 N)/エネルギー分散型 X 線分析装置(堀場製作所製 EMAX-5770 W)によって決定した。

2. 3 電位差滴定

自動滴定装置(東亜電波工業(株)製, AUT-3000)を用い, マグネチックスターラーでかくはんしながら各溶液 100 cm^3 に $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の KOH を 0.2 cm^3 ずつ3分間隔で加えて電位差滴定を行った。

2. 4 生成した水酸化物の分析

溶液 100 cm^3 に対して, 5.0 , 10.0 , 17.5 , 25.0 , 32.5 cm^3 の $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の KOH を加えて4分間かくはんし, 水酸化物の沈殿を生成させた。得られた水酸化物を十分に水洗し, ろ過したのち乾燥器(60°C)で乾燥させた。これを乳鉢で粉碎した後, 粉末 X 線回折を行い(株式会社島津製作所製 XD-3 A を使用), 走査型電子顕微鏡(日立製作所製 S-3200 N)/エネルギー分散型 X 線分析装置(堀場製作所製 EMAX-5770 W)で分析し, 水酸化物中の Zn/Ni の比率を求めた。

2. 5 水酸化物の電解還元と析出物の分析

沈殿反応により得た水酸化物 100 mg を錠剤成型器で $9.8 \times 10^6\text{ Pa}$ で1分間加圧して成形した。得られたペレットを円形に切りだした銅板(1.5 cm^2)にのせ, 陰極とした。なお, 銅板は15%リン酸溶液中で電解研磨し,

鏡面仕上げした。陽極には白金板を用いた。陰極, 陽極を KOH で $\text{pH}=9$ に調整した $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K_2SO_4 溶液に浸漬し, これを密閉容器内に設置し酸素雰囲気にした後, -1.4 V vs. Ag/AgCl の設定電位で24時間電解還元を行った。なお, この設定電位 -1.4 V は, 別に測定した定電位電流電位曲線から決定した。めっき後, 銅板上のペレットを取り除き, 蒸留水で洗浄, 乾燥ののち, 走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置で銅板表面の観察と組成分析を行った。

3. 結果および考察

3. 1 電気めっき

$\text{pH}=2$ に調整した $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{ZnSO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 溶液を用い定電位法により電解を行って得た析出物の電流効率, Zn/Ni 重量比と設定電位の関係を表1に示した。なお, 電流効率の値は全般に通常の合金めっきの場合よりも低いが, これは使用した浴の金属イオン濃度が低いことや pH がやや低いことが原因と考えられる。 Ag/AgCl に対する電位が -1.1 V 以下では電流効率は40%に達し, 亜鉛の析出量が多いことがわかった。また, -1.2 V 以下では亜鉛の含有率はやや低くなり80%台となったが, 電位をさらに卑な値に設定しても, 含有率はあまり変わらなかった。このように, 設定電位に関わらず析出した合金中の Zn/Ni 比がほぼ一定となることから, 電極反応とは直接関係しない化学反応によってめっき中間体が生成し, それが電極で還元を受けて合金になる経路も考えられる。

この実験において電流効率は最大55%程度であり, 副反応として水の分解による水素発生が起こっている。したがって, 陰極近傍では pH 上昇によってめっき金属イオンから水酸化物が生成する条件が満たされている。これらの結果を踏まえここではめっき反応の中間体として水酸化物が関与すると考えてさらに検討を進めた。

3. 2 水酸化物の生成過程

図1はそれぞれ 100 cm^3 の $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ZnSO_4 (以下 ZnSO_4 単独系と呼ぶ), $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 (以下 NiSO_4 単独系と呼ぶ), $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{ZnSO}_4 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 (以下混合系と呼ぶ)に, $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KOH を滴下した際の滴下量と pH の関係を示したものである。 ZnSO_4 単独系の場合, $\text{pH}=6.0$ から 6.5 にか

Fig. 1 Potentiometric titration curves.

- : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$
 □ : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$
 △ : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$

Fig. 2 EDX spectrum of the precipitate from 100 cm^3 of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$ with 5 cm^3 of $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$.

けて水酸化亜鉛生成と思われる平坦部が出現した。また NiSO_4 単独系の場合、 $\text{pH}=7.5$ から 8.0 に水酸化ニッケル生成と思われる平坦部が出現した。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$ の場合、滴下初期は水酸化亜鉛生成の pH に近い値を示したが、 Zn^{2+} からの水酸化亜鉛の沈殿反応が完了と思われる滴下量をこえても水酸化ニッケル生成の pH には至らず、 pH はなだらかに上昇していった。混合系において、 Zn^{2+} からの水酸化亜鉛生成ならびに Ni^{2+} からの水酸化ニッケルの生成がそれぞれの水酸化物の溶解度積の順に逐次的に起こるのであるならば、水酸化亜鉛の生成完了後に pH の値は $1 \sim 1.5$ ジャンプし、水酸化ニッケルの生成に対応する新たな pH 平坦部が出現するはずである。実験結果がそのようになっていないことは水酸化亜鉛でも水酸化ニッケルでもない複合化した水酸化物の沈殿が生成していることを示していると考えられる。

100 cm^3 の $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$ に $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ を 5 cm^3 加えて得た水酸

Fig. 3 Relation between the amounts of added KOH solution and Ni^{2+} contents in the precipitates.

化物の EDX スペクトルを図 2 に示した。図 1 の滴定曲線から判断すると、この試料の作製条件では Zn^{2+} が優先して沈殿すると考えられる。しかし EDX スペクトルには、 Zn だけでなく Ni のピークも観測されている。すなわち、水酸化物生成の初期段階から Ni^{2+} が Zn^{2+} とともに沈殿物に含まれていることが分かる。

図 1 を参考にして 100 cm^3 の $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$ に $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ をそれぞれ、 $5.0, 10.0, 17.5, 25.0, 32.5 \text{ cm}^3$ 加えて水酸化物を生成させ(これらをそれぞれサンプル A, B, C, D, E と表す)、得られた水酸化物中の Zn/Ni 比を EDX により求めたところ図 3 に示す結果を得た。水酸化物生成の初期段階から Ni^{2+} が Zn^{2+} 亜鉛とともに含まれていることが示されている。

図 4 にサンプル A～E の粉末 X 線回折図形を示す。比較のため $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$ 単独系に $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ を 15.0 cm^3 加えて生成させた水酸化物の沈殿の X 線回折図形も示した。A～C の回折図形のピークは、 $2\theta=20^\circ$ 付近のピークを除き基本的には同じ位置に出現している。また沈殿生成のために加えるアルカリの量が A, B, C と増えるに従い回折ピークは、より明瞭になっている。さらに、C の回折図形は $2\theta=20^\circ$ 付近のピークを含めて ZnSO_4 単独系からの沈殿物(以下、水酸化亜鉛とあらわす)の回折図形と類似である。既に述べたように、滴定の初期に相当するアルカリ添加量が少ない段階での沈殿物の中に Ni^{2+} が含まれていることと併せて考えると、滴定の前半部分では Ni^{2+} と Zn^{2+} を含む水酸化亜鉛に類似した構造の化合物が生成していると考えられる。

アルカリ添加量 25 cm^3 以上で生成した D, E では A～C で見られた水酸化亜鉛のピークはほとんどみられな

Fig. 4 XRD patterns of the precipitates obtained from,
 (1) 100 cm³ of 0.1 mol·dm⁻³ ZnSO₄ with 15 cm³ of 1 mol·dm⁻³ KOH
 (2) A ; 100 cm³ of 0.1 mol·dm⁻³ ZnSO₄+0.1 mol·dm⁻³ NiSO₄ with 5 cm³ of 1 mol·dm⁻³ KOH
 (3) B ; 100 cm³ of 0.1 mol·dm⁻³ ZnSO₄+0.1 mol·dm⁻³ NiSO₄ with 10 cm³ of 1 mol·dm⁻³ KOH
 (4) C ; 100 cm³ of 0.1 mol·dm⁻³ ZnSO₄+0.1 mol·dm⁻³ NiSO₄ with 17.5 cm³ of 1 mol·dm⁻³ KOH
 (5) D ; 100 cm³ of 0.1 mol·dm⁻³ ZnSO₄+0.1 mol·dm⁻³ NiSO₄ with 25 cm³ of 1 mol·dm⁻³ KOH
 (6) E ; 100 cm³ of 0.1 mol·dm⁻³ ZnSO₄+0.1 mol·dm⁻³ NiSO₄ with 32.5 cm³ of 1 mol·dm⁻³ KOH

い。D, E の回折図形は NiSO₄ 単独系からの沈殿物の回折図形とも異なっていた。滴定の後半部分で、溶液中に残存している Ni²⁺ から水酸化ニッケルが生成するのであれば、水酸化亜鉛のピーク以外に水酸化ニッケルに相当するピークが観察されるはずであるが結果はそうっていない。したがって、A~C とは異なる複合化した水酸化物が生成していると考えられるが、その詳細は今後検討する必要がある。

以上のことから、亜鉛-ニッケル合金めっきでは陰極表面の pH 上昇にともない、水酸化亜鉛だけではなく Zn²⁺ と Ni²⁺ の複合化した水酸化物が形成されており、その形態や組成は水酸化物生成時の pH に依存すると考えられる。

3. 3 沈殿物の電解還元と生成物の分析

前節での検討より Zn²⁺ と Ni²⁺ が共存している溶液の pH が上昇すると複合化した水酸化物が生成することが明らかとなった。また pH 上昇の初期段階では複合化した水酸化物中には Ni²⁺ よりも Zn²⁺ のほうが多く含

Fig. 5 Potentiostatic i-E curves for electroreduction of the precipitates in 0.1 mol·dm⁻³ K₂SO₄ solution.

○ : Zn(OH)₂
 △ : sample B

まれることが明らかとなった。既に述べたようにめっき時には陰極近傍の pH は上昇することから、このような複水酸化物がめっき時に生成することは十分考えられる。ここではこの複水酸化物の電解還元を試み合金が得られるかどうか検討した。

図 5 に、試料 B および水酸化亜鉛をそれぞれ錠剤成型したものを 2.5 節で示した方法で銅板上に保持し 0.1 mol·dm⁻³ K₂SO₄ 溶液中で電解還元した際の電流電位曲線を示した。なお測定は定電位法で行い、電位設定後 5 分経過後の電流値をサンプリングして電流電位曲線を得た。-0.8 V より卑な領域で電流の増加が見られるがこれは水素発生によるものと考えられる。水酸化亜鉛の場合に -1.15 V 付近に、試料 B の場合には、-1.07 V に電流の平坦部が見られるが、これがそれぞれの水酸化物の還元に対応すると考えられる。

そこで電位を -1.4 V に設定して 24 時間電解還元を行った後、電極表面の付着物を取り除き、蒸留水で洗浄・乾燥ののち、SEM/EDX で表面の観察を行った。比較のため、水酸化亜鉛と水酸化ニッケルについても実験を行った。その結果、水酸化亜鉛は電解還元することができ、銀白色の亜鉛と思われる析出物が得られたが、水酸化ニッケルを還元することはできなかった。A~E の試料はいずれも還元することができた。図 6 は、試料 B の SEM/EDX 像を示す。EDX スペクトルにおいて 0.5 KeV 付近に酸素 Kα のピークがほとんど見られないことから銅板上に水酸化物でなく合金が析出していると考えられる。表 2 には、各試料を電解還元した後銅板上に得られた合金中の Zn/Ni 比を示した。サンプル A の場合には亜鉛の比率がやや高いが、これは滴定の初期の生成物にはもともと Ni²⁺ があまり含まれていないことによる。B 以降のサンプルについては、ほぼ同一の合金組成であった。図 4 に示したように、A~C のサンプ

Fig. 6 Scanning electron micrograph and EDX spectrum of the reduction product of the hydroxide precipitates.
Sample B, x 200 Zn/Ni=87/13

ルと D, E とは異なる水酸化物と考えられる。既に述べたように水酸化亜鉛はこの条件で還元可能であるので、 Zn^{2+} の含有率が高く水酸化亜鉛に類似した A～C のサンプルは還元されて亜鉛の比率が高い合金になったものと考えられる。D, E については、その一部が還元されにくい水酸化ニッケルになっており、残りの Zn^{2+} を多く含む部分が還元されたとも考えられるが、XRD の結果からは判断できない。

実験の結果、亜鉛とニッケルの複合化した水酸化物を還元して得られた合金の組成は、表 1 に示した合金め

Table 2 Zn/Ni weight ratio of the reduction products of the precipitates.

Precipitate	Zn : Ni
Sample A	95 : 5
Sample B	87 : 13
Sample C	88 : 12
Sample D	87 : 13
Sample E	84 : 16

き浴からの析出合金の組成に近いことがわかったが、B～E の試料の還元時の合金組成がほぼ同じ理由については、水酸化物の構造などについて今後検討が必要と考えている。

4. 結 論

亜鉛－ニッケル合金めっき時には水素発生のため陰極表面の pH が上昇するが、このとき生成するのは水酸化亜鉛ではなく、亜鉛とニッケルが複合化した水酸化物である。この水酸化物を合成し電解還元すると、合金めっきで得られるものと類似組成をしめすニッケルに比べて亜鉛の割合が多い合金が得られた。

このことから、亜鉛－ニッケル合金めっきにおいて、亜鉛とニッケルが複合化した水酸化物を経由する反応経路が存在する可能性が示された。

(Received September 24, 1999 ; Accepted March 13, 2000)

文 献

- 1) A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York and London, (1963)
- 2) 西村一実, 三吉康彦, 羽田隆司 ; 金属表面技術, 38, 217 (1987)
- 3) 津留 豊, 山部賢二, 細川邦典 ; 表面技術, 40, 345 (1989)
- 4) 東 敬, 福島久哲, 秋山哲也, 日野英治 ; 西日本防蝕研究, 8, 1 (1977)
- 5) H. Dahms, I. M. Croll ; *J. Electrochem. Soc.*, 112, 771 (1965)
- 6) 東 敬 ; 表面技術, 42, 1134, (1991)
- 7) H. Fukushima, T. Akiyama, J. H. Lee, M. Yamaguti, K. Higashi ; *Trans. J. I. M.*, 24, 125 (1983)
- 8) 安谷屋武志 ; 東京大学学位論文, (1987)
- 9) 藤 永紅, 武田真一, 田里伊佐雄 ; 日本化学会誌, 1995, 426, (1995)