

## 論文

## クエン酸ニッケルめっきにおける水素発生反応の抑制機構

土井 正\*<sup>1)</sup>

## Inhibition mechanism of hydrogen evolution reaction in the nickel citrate electroplating

Tadashi Doi\*<sup>1)</sup>

In response to the strict regulations on the discharge of boron that have been established for environmental protection in Japan, the authors developed a new nickel electroplating bath known as a “citrate bath” using citric acid instead of boric acid in the Watts bath. The citrate bath offers an excellent, practical and more environmentally friendly plating method in decorative and anti-corrosion applications. The citrate bath exhibits the same level of cathode current efficiency and pH buffering capacity of the bath as the Watts bath. To clarify the acting mechanism of the hydrogen evolution reaction in the citrate bath, we investigated the relationship between the electroplating properties and the form and existing state of the complexes formed with the nickel ions using citric acid and acetic acid. These results indicate that abundant nickel ions are present in the citrate bath and that nickel electrodeposition from the nickel citrate complexes is carried out. The results also suggest the possibility that the citrate bath results in inhibition of the hydrogen evolution reaction, resulting in a high cathode current efficiency and excellent pH buffering capacity of the bath.

キーワード：クエン酸, 電気ニッケルめっき, クエン酸ニッケルめっき浴, 水素発生反応, クエン酸ニッケル錯体

Keywords : Citric acid, Nickel electroplating, Nickel citrate electroplating bath, Hydrogen evolution reaction, Nickel citrate complexes

## 1. はじめに

電気ニッケルめっきは、主に各種めっきの下地めっきとして、装飾や防食を目的としたものから機械、電子部品などへの工業的用途まで、最も幅広く利用されている。めっき浴は、1916年にWatts氏により開発された、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、およびホウ酸で構成されるワット浴が最も広く使用されている。その浴の構成成分の役割は、硫酸ニッケルはニッケルイオンの供給源、塩化ニッケルはニッケル陽極の溶解促進とめっき液の電導性の向上、ホウ酸はめっきの副反応である水素の発生により生じる焦げの発生を防止して使用電流密度の範囲を広げ、浴のpH変動を抑制して、皮膜の内部応力や延性などの物性を改善する必要不可欠な成分とされている。しかしながら、ホウ酸のホウ素が、水質汚濁防止法により排水基準値が設けられ、そのホウ素の排水処理技術がないことから、著者らは、ホウ酸の代わりにクエン酸を用いたクエン酸ニッケルめっき浴（以下、クエン酸浴と略記する）を開発した<sup>(1)~(5)</sup>。クエン酸浴は、ワット浴中のホウ酸をクエン酸に置き替えためっき浴で、ワット浴と同様の設備、および作業条件で同等のめっき特性を有し、装飾・防食用途の電気ニッケルめっき

法としてすでに実用化され稼働実績を得ている。このようにクエン酸浴がワット浴と同様に、高い陰極電流効率と浴のpH変動を抑制する優れためっき特性を有することは、クエン酸がホウ酸と同様にめっきの副反応である水素の発生を抑制する作用をもつためと考えられる。しかしながら、水素の発生に関わるホウ酸の作用機構については、水素の発生により生じた水酸化イオンをホウ酸から一つの水素を解離して中和することにより、陰極表面でのpHの上昇を防ぐpH緩衝剤としての作用、あるいはホウ酸がニッケルとの錯体を形成し、その錯体が水素発生反応そのものを抑制するとの二通りの説<sup>(6), (7), (8)</sup>が報告されているものの、その作用機構を含めて未だ解明されていない。

ここで、著者は、クエン酸浴の皮膜特性について、ホウ酸を使用したニッケルめっき浴では得られない平滑で硬く、かつ、配向性のない微細な皮膜特性が得られる要因について、クエン酸浴中のクエン酸ニッケル錯体の構造を明らかにし、そのクエン酸ニッケル錯体の特有の構造からのニッケル電析に起因することを報告した<sup>(9)</sup>。したがって、クエン酸ニッケル錯体からのニッケル電析は、水素発生反応にも関与することが考えられる。

そこで、本研究では、クエン酸浴における陰極電流効率、および浴のpH緩衝性などの溶液特性に関与する水素発生反応の抑制機構について、クエン酸浴とワット浴、およびクエン酸浴と異なる皮膜特性が得られた酢酸浴<sup>(9)</sup>を用いて、

事業名 平成20~22年度 (財)東京都中小企業振興公社  
基盤技術産業グループ支援事業

\*<sup>1)</sup> 表面・化学技術グループ

3種のめっき浴のめっき特性やめっき浴中のニッケルイオンの形態を比較することにより検討を行った。

## 2. 実験方法

**2.1 実験に供しためっき浴** 実験に供しためっき浴は、硫酸ニッケル;1.07 M (ただし、Mは mol/dm<sup>3</sup>である)と塩化ニッケル;0.19 Mとの混合液を無添加浴とし、この浴に、クエン酸浴はクエン酸;0.1 M, ワット浴はホウ酸; 0.5 M, 酢酸浴は酢酸;0.1 Mを添加し、希硫酸、および塩基性炭酸ニッケルを用いて所定の pHに調整した。また、光沢ニッケルめっきにおける光沢剤には、サッカリンナトリウムと 2-ブチン 1,4-ジオールを用いた。

**2.2 ハルセル試験** 広範囲の電流密度におけるクエン酸、ホウ酸、酢酸の作用と役割を確認するために、上記の4種のめっき浴についてハルセル試験を行った。ハルセル試験は、陰極にはハルセル黄銅板、陽極には電解ニッケル板を用い、ハルセル試験条件は、液量 250 mL, 総電流は、3 A一定とし、5分間通電した。めっき浴の pHは 4.2, 温度は 50°C に設定し、めっき浴の攪拌は行わなかった。ハルセル試験終了後、ニッケルめっき面の外観観察を目視にて行った。また、ハルセル試験前後のめっき浴の pHを測定し、浴の pH変動を調べた。

**2.3 陰極電流効率の測定と浴 pHの変動** 水素発生反応へのクエン酸などの作用を調べるために、3 A/dm<sup>2</sup>の条件でめっきを行い陰極電流効率と浴の pH変動の測定を行った。めっきは、(株)山本鍍金試験器製めっき実験装置を使用して、既報<sup>2)</sup>と同様に行った。なお、浴の pH条件は、浴 pHによってクエン酸、および酢酸の化学種が異なる pH4.2 (標準 pH), および pH3.2 (低 pH) の2条件とした。陰極電流効率は、試料のめっき前後の質量差から計算により求めた。また、めっき前後の pHを測定し、浴の pH変動を調べた。

**2.4 めっき外観の評価** めっき外観の評価は、3 A/dm<sup>2</sup>でめっきした陰極電流効率測定試料を用いて、光沢度、およびめっき試料面の観察を目視により行った。

**2.5 皮膜中の炭素含有量の分析** 光沢剤の作用効果を調べるために、皮膜中の炭素、および硫黄共析量の分析を行った。分析試料は、同様のめっき装置を使用してステンレス上に 3 A/dm<sup>2</sup>でめっきを行い、めっき皮膜をはく離して箔を作製し分析試料に用いた。皮膜中の炭素、および硫黄共析量は、(株)堀場製作所製炭素/硫黄分析装置(酸素気流中高周波加熱燃焼—赤外線吸収法)により測定した。

## 3. 結果と考察

**3.1 ハルセル外観と浴の pH変動** 光沢剤を添加しない各無光沢めっき浴から得られたハルセル試験でのめっき外観と、ハルセル試験前後の浴 pHの変化を図1に示す。

無添加浴から得られたハルセル外観には、ハルセル中央部の中電流部には水素発生反応が起きたことによると考えられる条痕が認められ、高電流部では水素ガスの発生 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ ) により生じた水酸化物イオンとニ

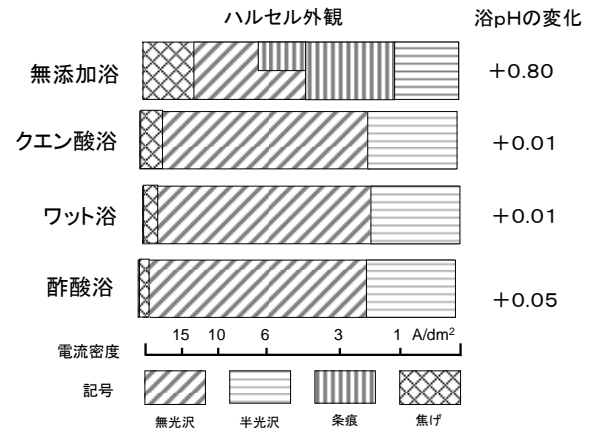


図1. ハルセル外観と浴の pH変動

ッケルイオンとが反応して生じた水酸化ニッケルの析出 ( $2\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$ ) などによる焦げが生じた。また、水素ガスの発生に伴う水酸化物イオンの生成によりハルセル試験後の浴の pHが上昇した。一方、クエン酸浴やワット浴、および酢酸浴では、いずれも条痕は生じず、高電流部の焦げも極少なくなり、広い電流密度の範囲において無光沢、および半光沢のめっき面が得られた。また、ハルセル試験後の浴 pHの変動は極わずかであった。

このことからクエン酸、ホウ酸、酢酸は、いずれも水素の発生に起因する焦げや条痕の発生を防止して、浴の pH変動を抑制する作用があると考えられる。しかし、これらのハルセル試験の結果から、クエン酸などの添加剤が水素発生反応そのものを極力抑制するからか、または水素発生後に陰極表面での pHの変動を抑制する pH緩衝剤として作用するのかわかりにくい。

**3.2 陰極電流効率と浴 pHの変動** 既報<sup>9)</sup>において、カルボン酸であるクエン酸と酢酸は、浴の pHによりその化学種の形態が変化し、皮膜特性に影響を及ぼすことを報告した。そこで、化学種の形態と陰極電流効率、および浴 pHの変動との関係を調べるために、pH4.2近傍(標準 pH)、および pH3.2(低 pH)近傍での各光沢ニッケルめっき浴の陰極電流効率を調べた結果を図2に、その時のめっき前後の浴の pH変化を調べた結果を図3に示す。

標準 pH条件でのクエン酸浴の電流効率はワット浴とほぼ同等で 91~92%であった。電流効率低下の要因は、主に水素発生反応である。一方、酢酸浴は両浴に比べて 87%と低くなった。めっき浴の pHが低くなると水素イオン濃度が高くなるため水素発生反応が起こりやすくなる。低 pH条件でのワット浴の電流効率は、標準 pH条件と比べてほぼ同等であるが、めっき後に浴の pHが大きく上昇した。これは、電流効率の低下に相当する水素発生反応が起こり、発生した水素が水素ガスとして放出したことで水酸化物イオンが浴に残留し浴 pHが上昇したことによると考えられる。一方、低 pH条件でのクエン酸浴と酢酸浴の電流効率は、標準 pH条件に比べて明らかに低下し、ワット浴より電流効率が低下したにもかかわらず浴 pHの変動が認められなかつ

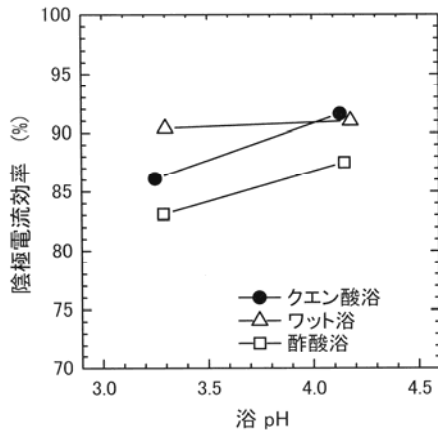


図 2. 光沢めっき浴の陰極電流効率と浴 pH との関係

た。これらのことから、水素発生反応と浴の pH 変動の傾向は、めっき時のニッケルイオンの形態に大きく関与することが考えられる。

ここで、クエン酸浴、および酢酸浴において、標準 pH 条件ではクエン酸ニッケル錯体、および酢酸ニッケル錯体が主に存在し、低 pH 条件においては酸性クエン酸ニッケル錯体、および酢酸が共存し平衡状態を形成する<sup>(9)</sup>。したがって、浴 pH4 以上の領域において、水素が全て解離したカルボン酸 (RCOO<sup>-</sup>) とニッケルイオンとの錯体が主に存在する場合には、水素発生が起こり難く、一方、水素が配位したカルボキシル基 (-COOH) を持つ酸性クエン酸ニッケル錯体、および酢酸が共存する低 pH 条件下では、水素発生反応が起こりやすくなる傾向を示した。また、低 pH 条件において、水素が配位したカルボキシル基が存在する条件下で電流効率の低下に相当する水素発生反応が起こるにも関わらず浴 pH の変化が小さいのは、水素ガスの発生によって陰極近傍に生成した水酸化物イオン OH<sup>-</sup> に対して、水素が配位したカルボキシル基から H<sup>+</sup> を供給し、水酸化物イオンを中和することで浴の pH 変動を抑制する pH 緩衝剤として作用するためと考えられる (RCOOH ⇌ RCOO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>O)。これらのことから、高い電流効率を得られる標準 pH 条件でのクエン酸浴、およびワット浴では、水素発生反応そのものが極力抑制されるものと考えられる。また、低 pH 条件でのクエン酸浴、および酢酸浴では pH 緩衝剤としての作用も有すると考えられる。

**3.3 光沢めっき皮膜の外観** 光沢めっきの光沢・レベリング不良の原因の一つに、浴 pH の不適合が知られている<sup>(10)</sup>。したがって、水素の発生はめっきの外観に影響を及ぼすことが考えられる。既報<sup>(1)</sup>において、標準 pH 条件における光沢剤を添加したクエン酸浴、およびワット浴からの光沢めっき皮膜の断面組織に光沢めっきの特徴である明瞭な層状組織が認められるのに対して、酢酸浴から得られた皮膜には層状組織が認められないことを報告した。これらの結果からも、クエン酸、およびホウ酸と酢酸との光沢剤への作用の違いが考えられる。

pH 条件を変えた 3 種のめっき浴から得られた光沢めっき

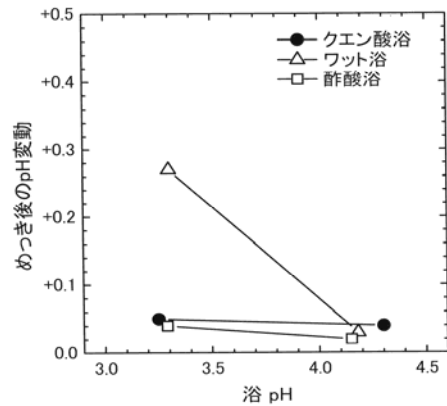


図 3. めっき後の pH 変化

表 1. 光沢めっき皮膜の外観の評価

めっき浴	pH 3.2	pH 4.2
クエン酸浴	○	◎
ワット浴	◎	◎
酢酸浴	△	△

◎：鏡面光沢，○：僅かな曇り，△：曇り

皮膜の外観を、目視により評価した結果を表 1 に示す。

標準 pH 条件におけるクエン酸浴とワット浴から得られためっき試料外観は、鏡面光沢めっきとなった。一方、酢酸浴から得られためっき試料外観には曇りが観察された。また、低 pH 条件におけるめっき外観は、ワット浴では標準 pH 条件と同様に鏡面光沢めっきであった。一方、クエン酸浴ではわずかに曇りを認める光沢めっき、酢酸浴では曇りの外観を示した。光沢度の低下の傾向は、陰極電流効率の結果と同様の傾向を示し、電流効率が低くなるほど光沢度は低下する。したがって、水素発生反応が抑制される条件下の浴からは光沢度の高いめっきが得られ、一方、pH 緩衝剤としても作用する条件下の浴では、水素発生反応が促進され、その結果、光沢度が低下するものと考えられる。

**3.4 光沢めっき皮膜中の炭素含有量** 光沢ニッケルめっき皮膜には、光沢作用をもたらすブチンジオール成分である炭素が共析する。ブチンジオールは、不飽和結合により電極に強く吸着し、その大部分は水素化されて脱着する。その一部は還元されて、めっき膜中に炭素質として残留する。また、水素添加反応により分解し、ブテンジオールに変化するとされている<sup>(11)</sup>。したがって、皮膜中の C 含有量は、水素発生反応が関与すると考えられる。pH 条件を変えた 3 種のめっき浴から得られた光沢めっき皮膜中の炭素 (C) 共析量の結果を図 4 に示す。

クエン酸浴から得られた皮膜の C 含有量は、標準 pH 条件ではワット浴と同等であり、低 pH 条件では酢酸浴と同等であった。酢酸浴から得られた皮膜の C 含有量は、いずれの pH においても明らかに少ない傾向を示した。3 種のめっき浴からの皮膜の C 含有量の傾向は、陰極電流効率の結果と同様の傾向を示すことから、水素の発生によりブチンジオールが水素化されめっき表面への吸着作用が低下すること

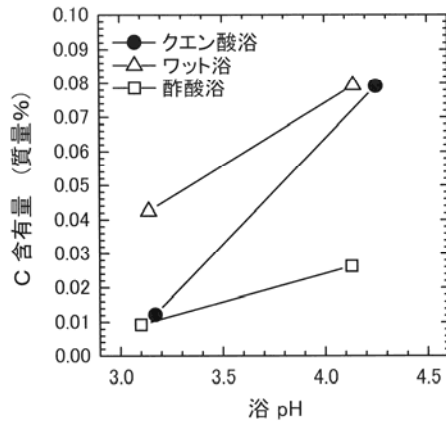


図4. 皮膜中の炭素含有量と浴 pH との関係。

が考えられる。電流効率が他浴に比べて低い酢酸浴の場合、電流効率の低下に相当して発生した水素はブチンジオールの三重結合を水素化してブテンジオールに還元する。このため、吸着能が低下し、その結果、皮膜中への炭素の共析量が少なくなると考えられる。よって、酢酸浴では光沢度が低下する。標準 pH 条件でのクエン酸浴とワット浴では、水素発生反応が起こりにくくなり、わずかに発生した水素はガス化してブチンジオールの吸着作用に大きな影響を及ぼさないため、正常な光沢めっきが得られると考えられる。

**3.5 ニッケルイオンの形態と水素発生反応** クエン酸浴とワット浴、および酢酸浴とのめっき特性を比較し、水素発生反応に関わるニッケルイオンの形態からニッケル電析の機構を考察した。

ここで、弱酸性のニッケル塩溶液での反応機構は、水和ニッケルイオン ( $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ) から  $(\text{NiOH})^+$  の中間体が陰極表面の近傍で形成され、陰極表面で吸着分子となり放電し、ニッケル電析が行われ、これとともに水素発生反応が生じるとされている<sup>(12)</sup>。したがって、硫酸ニッケルと塩化ニッケルのみの浴からは水素の発生が多く起きたことから、水分子が配位した水和ニッケルイオンからの中間体を経由したニッケル電析は水素発生反応を多く伴うこととなる。一方、クエン酸浴は、解離する水素が配位していないクエン酸ニッケル錯体からニッケル電析が行われるため、水和ニッケルイオンからの中間体を経たニッケル電析が排除されるため、水素発生反応が起こりにくくなると考えられる。したがって、クエン酸ニッケル錯体からニッケル電析が行われることが、水素発生反応そのものを抑制する機構と考えられる。

ここで、ワット浴のホウ酸の作用については、従来から言われている陰極表面で生成した  $\text{OH}^-$  に対して  $\text{H}^+$  を供給する pH 緩衝剤として作用する<sup>(13)</sup>のではなく、弱いホウ酸ニッケル錯体 ( $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2]$ )<sup>(7), (8)</sup> を形成し、ニッケル電析はクエン酸ニッケル錯体と同様に解離する水素を持たないホウ酸ニッケル錯体から行われることで水素発生反応を抑制するものと考えられる。しかし、ホウ酸ニッケル錯体の存在は確認されていないほど、その錯体の安定度はごく弱いと考

えられる。ワット浴では全ニッケルイオン濃度が 1.1 M ほどに対してホウ酸濃度は 0.6 M 以上の高濃度で使用する。このことは、水素発生反応を抑制するホウ酸ニッケル錯体を十分に存在させるために、あえてホウ酸を高濃度に存在させているものと考えられる。このことは、ワット浴がクエン酸などの有機カルボン酸類を低濃度で使用するためめっき浴とは異なり、低 pH 条件においても水素発生反応が抑制され、高い電流効率が得られる要因と考えられる。

#### 4. まとめ

クエン酸浴における水素発生反応に関与するクエン酸の作用機構を明らかにするため、ワット浴、および酢酸浴とのめっき特性を比較し調べた結果、以下のことを明らかにした。

クエン酸浴は、めっき浴中にニッケルイオンを十分に存在させ、かつ、1/10 M ほどのカルボキシル基の水素が全て解離したクエン酸ニッケル錯体からニッケル電析が行われる。このことにより、ニッケル電析の副反応である水素発生反応が抑制され、クエン酸浴からは高い陰極電流効率と浴の pH 緩衝性能が得られると考えられる。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 8 月 2 日再受付)

#### 文 献

- (1) 土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一:「電気ニッケルめっき浴のホウ酸の代替物質の検討」, 表面技術, Vol.51, No.7, pp.718-723 (2000)
- (2) 土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一:「クエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴」, 表面技術, Vol.52, No.6, pp.462-466 (2001)
- (3) 土井正, 水元和成, 青沼昌幸, 田中慎一:「クエン酸を用いた電気ニッケルめっきの皮膜特性」, 表面技術, Vol.53, No.5, pp.335-340(2002)
- (4) T. Doi, K. Mizumoto, S. Tanaka, T. Yamashita: "Bright Nickel Plating from Nickel Citrate Electroplating Baths", Metal Finishing, Vol.102, No.4, pp.26-35 (2004)
- (5) T. Doi, K. Mizumoto, S. Tanaka, T. Yamashita: "Effect of Bath pH on Nickel Citrate Electroplating Bath", Metal Finishing, Vol.102, No.6, pp.104-111 (2004)
- (6) 津留豊, 高松亮汰, 細川邦典:「ワット浴からのニッケルめっきに及ぼすホウ酸の影響」, 表面技術, Vol.44, No.1, pp.39-43 (1993)
- (7) B. V. Tilak A. S. Gendron and M. A. Mosoiu: "Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes", J. Appl. Electrochem., Vol.7, pp.495-500(1977)
- (8) J. Horkanse: "On the Role of Buffers and Anions in NiFe Electrodeposition", J. Electrochem. Soc., Vol.126, pp.1861-1867 (1979)
- (9) 土井正:「クエン酸ニッケルめっきの皮膜特性に及ぼすクエン酸の作用機構」, 東京都立産業技術研究センター 研究報告 第10号, pp.18-21 (2015)
- (10) 職業能力開発総合大学校 能力開発研究センター編:「二級技能士コース めっき科」, (一財) 職業訓練教材研究会, p.164 (2000)
- (11) 春山志郎:「表面技術者のための電気化学 第2版」, 丸善(株), p.178(2005)
- (12) I.Epelboin and R.Wiart: "Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution", J.Electrochem.Soc, Vol.118, pp.1577-1582 (1971)
- (13) 職業能力開発総合大学校 能力開発研究センター編:「二級技能士コース めっき科」, (一財) 職業訓練教材研究会, p.158 (2000)