

# 濃厚塩水溶液を用いる錯形成および水分解の抑制に優れためっき液

安 達 謙<sup>\*1</sup>・北 田 敦<sup>\*2</sup>・深 見 一 弘<sup>\*3</sup>・邑 瀬 邦 明<sup>\*4</sup>

Ken Adachi · Atsushi Kitada · Kazuhiro Fukami · Kuniaki Murase

■ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 <sup>\*1</sup> 博士課程 <sup>\*2</sup> 助教 博士(工学) <sup>\*3</sup> 准教授 博士(工学) <sup>\*4</sup> 教授 博士(工学) ■

## 1. はじめに

金属めっきは、装飾性や電気伝導性、耐腐食性や耐摩耗性といった機能を下地となる素材に付与することを目的として、宝飾や電子部品、工業用加工部品等といった多くの分野の表面加工として使用される重要な技術である。これまで時代のニーズに合わせてめっき技術は進歩を遂げてきたが、近年では環境意識の高まりと排出規制に大きく影響を受け、環境負荷の低減と生産性の向上を両立できるめっき技術の開発が求められている<sup>1)</sup>。

環境負荷の低減に向けた重要なアプローチとして、シアン化合物や六価クロム( $\text{Cr}^{6+}$ )などの毒性の高い薬剤の代替が挙げられる。シアン化合物は、金属イオンとの錯形成による金属塩の溶解度の向上やめっき膜の平滑化などを目的として現在も一般的に使用される<sup>2)</sup>。また、従来  $\text{Cr}^{6+}$  浴を用いて得られていた、優れた装飾性や耐摩耗性を有する Cr めっき皮膜と同等のものを、毒性の少ない三価クロム( $\text{Cr}^{3+}$ )浴から得る技術はまだ確立されていない<sup>3,4)</sup>。一方、めっきプロセスの生産性を考える上では、浴分解および水素発生を抑制し電流効率を向上させることが重要となる。析出電位が水素発生電位より卑な金属の電析では水素発生が避けられず、また析出電位が貴な金属の電析においても高いめっき速度を

達成するため過電圧が大きくなる結果、水素が発生する。よって水素発生を抑制し電流効率を向上する技術が求められている。

これらの課題を解決するための取り組みとして、有機物やイオン液体といった、水を含まない物質を溶媒として用いるめっき浴の研究開発が盛んに行われてきた<sup>5~7)</sup>。しかし、一般に水より電気分解しにくく錯形成能に優れるこれらの物質はめっき液の溶媒として魅力的であるものの、その反面でめっき皮膜への有機物混入による品質低下や、大気中の水分に敏感であること、高価な薬剤コストなどのデメリットから、実用化には至らないものがほとんどである。

われわれは、塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )をはじめとする金属塩を高濃度で含有する濃厚塩水溶液をめっき液の溶媒として用いることで、これらの課題の解決を試みた。工業用  $\text{CaCl}_2$  は 1 キロあたり約 100 円以下と安価で排水基準もなく、工業的な取扱いが容易な薬剤である<sup>8)</sup>。 $\text{CaCl}_2$  を多量に溶解した水溶液は、水分子がカルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )に強力に配位した構造を有することが報告されており<sup>9)</sup>、特に  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のような高濃度の溶液は室温付近に融点を持つ溶融水和物として、水溶液でありながらカチオンとアニオンのみで液体が構成されるような状態にあり、通常の水溶液とは異なる環境となる(図 1)。このよう

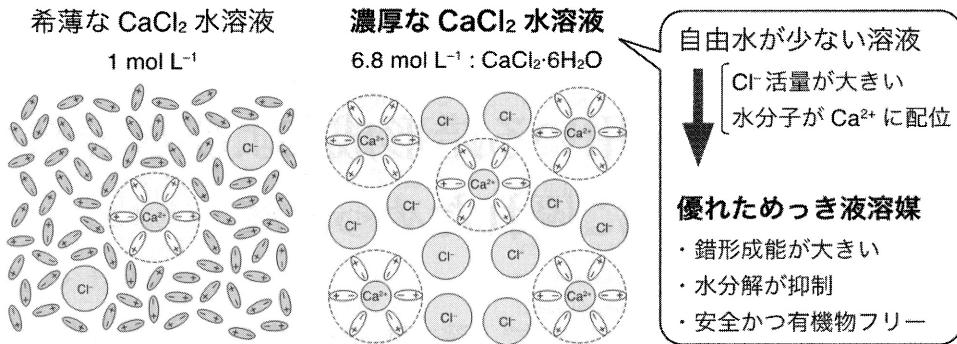


図1 濃厚  $\text{CaCl}_2$  水溶液の分子構造イメージおよびその特長

に水分子の多くが  $\text{Ca}^{2+}$  に束縛された自由水の少ない溶液は、 $\text{Cl}^-$  活量に由来する高い錯形成能<sup>10)</sup>や水分解の抑制といった特長を有し、溶媒として用いることで低コスト・安全かつ有機物を含まない電流効率に優れためっき液が得られると期待される。濃厚な金属塩水溶液のこのような特長は以前から着目されていたが、従来は電池の電解液<sup>11, 12)</sup>や核燃料処理<sup>13)</sup>といった用途での研究に終始しており、金属のめっきプロセスに積極的に活用した例はない。

本稿では、 $\text{CaCl}_2$  水溶液を中心に、濃厚塩水溶液のめっき液溶媒としての利用可能性を検討した研究について説明する。

## 2 濃厚塩水溶液を用いた金属めっき

### 2. 1 高い錯形成能を利用した金属塩化物の溶解

濃厚  $\text{CaCl}_2$  水溶液を溶媒として用いてさまざまな金属塩化物塩の溶解試験を行い、めっき浴として重要な金属塩の溶解性を確認した。実験は室温・大気雰囲気において行い、研究試薬グレードの薬剤を用いた。まず、純水に一定量の  $\text{CaCl}_2$  を溶解させて濃厚  $\text{CaCl}_2$  水溶液を作製し、続いて一定量の金属塩化物をそれぞれ加えてその溶解性を確認した。その際、塩化銀( $\text{AgCl}$ )および塩化鉛( $\text{PbCl}_2$ )に関しては、十分量を加えてこれらを飽和濃度まで溶解させたのち、残渣をろ過することで  $\text{AgCl}$  または  $\text{PbCl}_2$  が飽和した  $\text{CaCl}_2$  水溶液を作製

表1  $\text{CaCl}_2$  水溶液の金属塩溶解試験結果

金属塩	溶解度 $/ \text{g kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2$ 濃度 $/ \text{mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}^{3+}] > 20$	9.25
$\text{SnCl}_2$	$[\text{Sn}^{2+}] > 20$	9.25
$\text{BiCl}_3$	$[\text{Bi}^{3+}] > 20$	9.25
$\text{MnCl}_3$	$[\text{Mn}^{3+}] > 20$	9.25
$\text{PdCl}_4$	$[\text{Pd}^{4+}] > 10$	5.55
$\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Au}^{3+}] > 10$	5.55
$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	$[\text{Pt}^{2+}] > 10$	5.55

した。続いて ICP-AES 分析によりその飽和溶解度を測定し、 $\text{CaCl}_2$  濃度との相関を調べた。また、表1に示した金属塩化物に関しては、一般的めっきプロセスで採用される金属イオン濃度に相当する量の金属塩化物を加え、溶け残りの有無のみを確認した。

図2に  $\text{CaCl}_2$  水溶液中での  $\text{AgCl}$  よび  $\text{PbCl}_2$  の飽和溶解度を  $\text{CaCl}_2$  濃度の関数として示した。これらはいわゆる難溶性塩として知られ、純水への溶解度積がそれぞれ  $1.77 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、 $1.70 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$  と非常に小さいが<sup>14)</sup>、 $\text{CaCl}_2$  濃度が高くなるとともに溶解度は増大し、最大で純水 1 kg に対して  $\text{AgCl}$  は 54.9 mmol、 $\text{PbCl}_2$  は 452 mmol 溶解した。

これは、式(1-1)から(1-4)および(2-1)から(2-4)のように  $\text{Ag}^+$  イオンおよび  $\text{Pb}^{2+}$  イオンは高  $\text{Cl}^-$  活量下で  $\text{Cl}^-$  錯体として安定に溶存できるためであると考えられる<sup>14)</sup>。

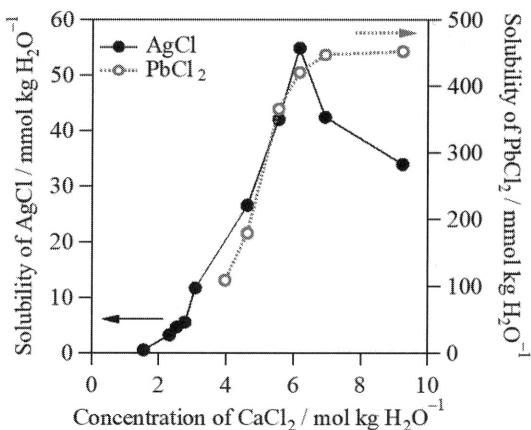
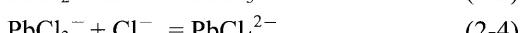
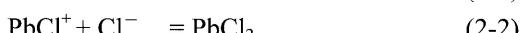
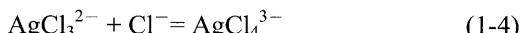
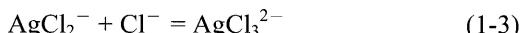
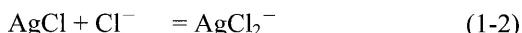


図2 CaCl<sub>2</sub>水溶液のAgClおよびPbCl<sub>2</sub>の飽和溶解度



CaCl<sub>2</sub>濃度が6 mol kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>Oを超えると溶解度は増大せず、AgCl溶解度は減少に転じたが、これは各イオン間のクーロン相互作用が強まったためと考えられる。また、表1で示した金属塩化物は、いずれも記載の濃度のCaCl<sub>2</sub>水溶液に完全に溶解した。

これらの結果から、今回着目した濃厚CaCl<sub>2</sub>水溶液は錯形成能に優れ、さまざま

金属塩化物を溶解できることがわかった。特に、通常は水にほとんど溶解しないAgClを44.4 mmol dm<sup>-3</sup> ([Ag<sup>+</sup>] = 4.79 g dm<sup>-3</sup>)まで溶解できた。

## 2.2 シアンフリー置換銀めっき

本項ではAgClを溶解した濃厚CaCl<sub>2</sub>水溶液をAgめっき液として用いた実験に関して解説する。Agめっきは、錯形成剤としてめっき浴中にシアン化合物を多量に含む代表的なプロセスであり、シアンフリーのめっき浴が特に求められている<sup>2)</sup>。一般的なプロセスにおけるめっき浴中のAgイオン濃度は20～300 mmol dm<sup>-3</sup>であり<sup>15)</sup>、今回着目した濃厚CaCl<sub>2</sub>水溶液は、一般的なAgめっき浴と同程度のAgClを溶解可能である。その中でも特に、低いAgイオン濃度が採用される置換めっき浴やストライクめっき浴用途での利用を想定して、置換Agめっきが可能か否か検討した。

試験条件は、めっき浴として [CaCl<sub>2</sub>] = 4.68 mol dm<sup>-3</sup>, [Ag<sup>+</sup>] = 37.1 mmol dm<sup>-3</sup> ([Ag<sup>+</sup>] = 4.0 g dm<sup>-3</sup>) の組成のCaCl<sub>2</sub>-AgCl水溶液を使用し、基板として脱脂・酸洗いの前処理を施した銅板を使用した。室温でめっき浴に基板を20分間浸漬し、置換めっきを行った。

置換めっきにより、平滑性のある無光沢で灰色の外観を有するめっき皮膜が得られた。めっき皮膜の各分析結果を図3に示す。

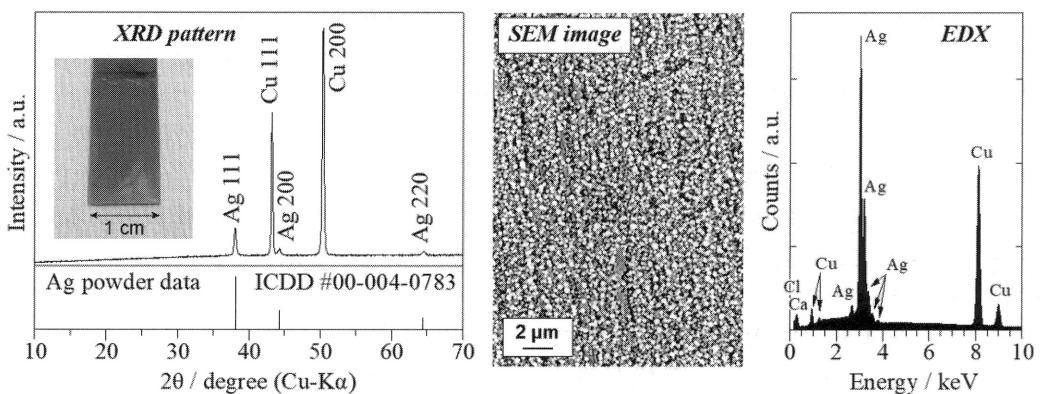


図3 CaCl<sub>2</sub>-AgCl水溶液から得られた置換Agめっきの特性評価

XRD パターンからは結晶性のよい金属 Ag の単相が確認された。SEM 画像では緻密だが凹凸のある表面が確認された。EDX スペクトルからは微量の Ca と Cl が検出されたが、これは凹凸の多い表面形状のために、電解液が皮膜中に残留したためと考えられる。

これらの結果より、AgCl を溶解した濃厚  $\text{CaCl}_2$  水溶液は、シアソフリーリの置換 Ag めっき浴として利用可能であることがわかった。得られた Ag 膜は無光沢であるが、光沢のある Ag 膜を得るために、平滑添加剤の選定が必要であると考えられる。また、さらなる平滑化により、凹凸表面に起因する微量の電解液成分が低減できると期待される。

### 2 3 水分解の抑制による高効率 $\text{Cr}^{3+}$ めっき浴

本項では  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を溶解した濃厚  $\text{CaCl}_2$  水溶液を Cr めっき液として用いた実験結果について解説する。現状の  $\text{Cr}^{3+}$  めっき浴の抱える課題の主なものとして、副反応である水分解に起因する低い電流効率や、有機錯形成剤由来の炭素などのコンタミネーションによる皮膜の純度および結晶性などの品質の低下が挙げられる<sup>3,4)</sup>。濃厚  $\text{CaCl}_2$  水溶液を  $\text{Cr}^{3+}$  めっき浴の溶媒として用いることにより、これらの課題の解決を試みた。

Cr 電析に関する分極曲線の測定および Cr めっき試験を三電極法により行った。作用極として黄銅板上に Watt 浴を用いて形成した Ni めっきを施したものを使用した。対極として酸化イリジウム被覆したチタン電極を、参照極として銀-塩化銀電極 ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$  in 3.3M  $\text{KCl}_{\text{aq}}$ ) をそれぞれ使用した。分極曲線の測定試験では、 $\text{CaCl}_2$  濃度が異なる  $\text{CaCl}_2\text{-CrCl}_3$  水溶液を電解液として使用し、 $\text{CaCl}_2$  濃度の影響を検討した。 $\text{CrCl}_3$  濃度は  $0.75 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $[\text{Cr}^{3+}] = 39.9 \text{ g dm}^{-3}$ ) で一定とした。Cr めっき試験では、電位を  $-1.2 \text{ V}$  (参照極基準) で一定とし、電解時間を 30 分、電解液組成を  $[\text{CaCl}_2] = 4.68 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{CrCl}_3] = 0.75 \text{ mol dm}^{-3}$

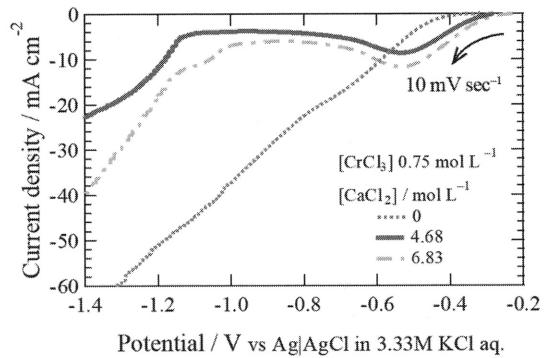


図 4 Cr 電析に関する分極曲線

$\text{dm}^{-3}$  (すなわち  $[\text{Cr}^{3+}] = 39.9 \text{ g dm}^{-3}$ ) とした。浴温は全て  $50^\circ\text{C}$  とした。

図 4 に Cr 電析に関する分極曲線の測定結果を示す。 $\text{CaCl}_2$  を含まない電解液では、卑な方向に電位を掃引することで  $-0.4 \text{ V}$  近傍でカソード電流が立ち上がり、過電圧の増大と共にカソード電流が単調に増大した。その際カソード付近で気泡が激しく発生したことから、カソード電流の多くは水分解による水素発生反応で消費されたと考えられる。また、電解後の作用極には電析物は見られなかった。一方で、 $\text{CaCl}_2$  を  $4.68 \text{ mol dm}^{-3}$  および  $6.83 \text{ mol dm}^{-3}$  と高濃度で含有する電解液においては  $-0.5 \text{ V}$  より卑な電位になるとカソード電流が減少するが、 $-1 \text{ V}$  より卑な電位で再び増加した。 $\text{CaCl}_2$  を含まない場合と比較してカソード電流が少なく、目視できるカソード付近での気泡発生量も明らかに少ないことから、この挙動の違いは電解液中の  $\text{CaCl}_2$  による水分解の抑制に起因すると考えられる。また、電解後の基板上には黒灰色の電析物が得られた。

図 5 に Cr めっき試験で得られためっき皮膜の外観および粉末 X 線回折 (XRD) パターンを示した。皮膜は一部光沢のある黒灰色の外観を有し、XRD パターンからは結晶性のよい金属 Cr の単相が確認された。これは、 $\text{CaCl}_2$  を含まない電解液では大量の水素ガスが発生するため金属 Cr の核生成および核成長が不利であるのに対し、 $\text{CaCl}_2$  を高濃度

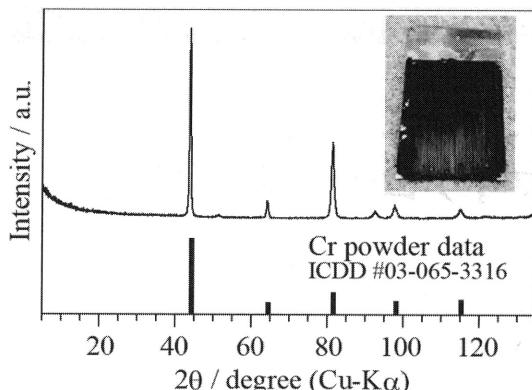


図5 Crめっき試験で得られた電析物外観およびXRDパターン

で含有する場合は水素発生が抑制され、Cr皮膜の形成が可能になったものと考えられる。

これらの結果より、 $\text{CrCl}_3$ を溶解した $\text{CaCl}_2$ 濃厚水溶液において、水素発生が抑制されることにより金属Crの電析が可能となることがわかった。また、電解液に有機系錯形成剤が含まれないため、これらのコンタミネーションが起こらないことで電析Crが良い結晶性を有することもわかった。

### 3 おわりに

以上、自由水の少ない濃厚塩水溶液についてめっき分野での利用可能性を検討した。具体的には、濃厚塩化カルシウム水溶液の優れた錯形成能を活かして $\text{AgCl}$ を溶解することでシアノフリーのAgめっき浴として、また、水分解が抑制されることを活かして金属Crが電析可能な $\text{Cr}^{3+}$ めっき浴としての利用可能性を示した<sup>16)</sup>。本稿では紙面の都合上省略

したが、 $\text{CaCl}_2$ 以外を用いる濃厚塩水溶液あるいは、AgとCr以外の金属塩を溶解しためっき液においても電析は可能であると考えられ、これらの検討を進めている。めっき産業は、それ自体の歴史は古いが、環境対策やめっきされる製品の変遷とともに常に革新をしてきた産業分野の代表例である。本解説記事で取り上げた濃厚塩水溶液を用いるめっきが、環境対策やIoT製品などへの対応が求められるめっき分野の発展の一助になれば幸いである。

### 参考文献

- 1) 斎藤 圏, 表面技術, **58**, 12 (2007).
- 2) 正木征史, 井上博之, 山川宏二, 表面技術, **48**, 5 (1997).
- 3) 星野重夫, 表面技術, **56**, 6 (2005).
- 4) 森河 務, 中出卓男, 表面技術, **68**, 1 (2017).
- 5) R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardi, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 24 (2007).
- 6) A. P. Abbott, K. J. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **37**, 8 (2006).
- 7) A. Basile, A. I. Bhatt, A. P. O'Mullane, S. K. Bhargava, *Electrochim. Acta*, **56**, 7 (2011).
- 8) 化学工業日報社, 16112の化学商品 (2012).
- 9) A. A. Chialvo, and J. M. Simonson, *J. Chem. Phys.*, **119**, 15 (2003).
- 10) J. A. Rard and S. L. Clegg, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 819 (1997).
- 11) Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada, *Nat. Energy*, **1**, 10 (2016).
- 12) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, *Science*, **350**, 6263 (2015).
- 13) A. Uehara, O. Shirai, T. Fujii, T. Nagai, and H. Yamana, *J. Appl. Electrochem.*, **42**, 455 (2012).
- 14) A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Springer (1982) pp. 393-424.
- 15) 清水茂樹, 大久保和博, 表面技術, **53**, 1 (2002).
- 16) 北田 敦, 安達 謙, 邑瀬邦明, 特願2018-004381, 2018-1-15.