

水酸化カリウムを用いたジンケート浴からの亜鉛の電析挙動とその微細構造に及ぼす有機添加剤の影響

福元 健太^{1,*} 大上 悟² 丹羽 司³ 菊池 義治³
赤松 慎也³ 中野 博昭²

¹九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

²九州大学大学院工学研究院材料工学部門

³ユケン工業株式会社

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 85, No. 2 (2021), pp. 59-66

© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Organic Additives on Electrodeposition Behavior of Zn from Zincate Solution Containing Potassium Hydroxide and Its Micro Structure

Kenta Fukumoto^{1,*}, Satoshi Oue², Tsukasa Niwa³, Yoshiharu Kikuchi³, Shinya Akamatsu³ and Hiroaki Nakano²

¹Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Department of Materials Science & Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

³Yuken Industry Co., Ltd., Kariya 448-8511

Electrodeposition of Zn was performed on an Fe electrode at a current density of 50-5000 A·m⁻² and a charge of 4 × 10⁴ C·m⁻² in an unagitated zincate solution at 313 K containing 0.62 mol·dm⁻³ of ZnO, 4.0 mol·dm⁻³ of KOH or NaOH, and organic additives. The effects of KOH and NaOH on the deposition behavior of Zn in solution containing organic additives and the microstructure of the deposits were investigated. In solution containing a quaternary ammonium cation (PQ) and a quaternary ammonium salt with a benzene ring (QA), the current efficiency for Zn deposition at high current density region of 1000 to 5000 A·m⁻² to produce the glossy films was higher with KOH than that with NaOH. At high current densities above 1000 A·m⁻², Zn deposition approaches the diffusion limitation of ZnO₂²⁻ ions. With additions of PQ and QA, the diffusion of ZnO₂²⁻ ions was significantly suppressed, and the degree of suppression was smaller with KOH than that with NaOH. The polarization resistance at 200 A·m⁻² investigated by AC impedance revealed that the adsorption ability of PQ and QA onto the cathode was smaller with KOH than that with NaOH. Since the suppression effect of additives on the Zn deposition is smaller with KOH than that with NaOH, the current efficiency for Zn deposition at high current density region is larger with KOH. The upper limit of current density to produce the glossy films was smaller with KOH than that with NaOH, and the spongy thin films were partially observed on the platelets crystals obtained at high current density in KOH solution. The content of C resulting from the additives in deposited Zn was smaller with KOH. These phenomena are attributed to the adsorption ability of PQ and QA onto the cathode being smaller with KOH. [doi:10.2320/jinstmet.J2020043]

(Received September 9, 2020; Accepted October 8, 2020; Published December 18, 2020)

Keywords: electrodeposition, zincate solution, zinc, potassium hydroxide, polarization curve, crystal orientation, gloss, organic additive, overpotential, diffusion

1. 緒 言

電気 Zn めっきの均一電着性、外観、硬度、耐食性、浴電圧、電流効率等は、ジンケート浴¹⁻⁶⁾、ホウフッ化物浴⁷⁾、塩化物浴⁸⁻¹¹⁾、硫酸塩浴¹²⁻¹⁶⁾、ピロリン酸塩浴^{17,18)}、シアン化物浴^{19,20)}等の浴の種類により異なる。これらの浴種の中で、アルカリ性の電解浴は均一電着性に優れており、シアン化物浴、ジンケート浴が使用されてきたが、シアン化物浴は排水処理に難があり、環境問題の観点から、近年ではジンケート浴の使用が増加している。ジンケート浴を用いて Zn めっきされる部品は小物で数量が多いため、めっきの高速化すなわ

ち高電流密度電析が求められている。高電流密度電析において平滑な Zn 膜を得るためには、添加剤の使用が不可欠である。そこで著者らは前報にて、添加剤として第四級アンモニウムカチオンが直鎖状に結合した高分子およびベンゼン環を含む第四級アンモニウム塩の2種を選定し、ジンケート浴からの Zn 電析挙動とその微細構造に及ぼす添加剤の影響について報告した^{21,22)}。

一方、ジンケート浴からの電析では、ベースとなる塩基性薬剤として通常 NaOH が使用されている。塩基性薬剤の種類が異なれば、浴の粘度、導電率、溶媒水分子の状態、OH⁻の活量等が変化し、Zn の電析挙動および電析膜の構造に及ぼす添加剤の効果が異なる可能性があるが、詳細は不明である。そこで、本研究では、塩基性薬剤として NaOH に比べ浴の粘度が低くなる KOH を選定し、Zn の電析挙動とその微細構造に及ぼす添加剤の影響について通常の NaOH を使用した

*九州大学大学院生、現在：トヨタ自動車九州(株)(Graduate Student, Kyusyu University, Present address: Toyota Motor Kyushu, Inc.)

場合と比較し、相違点がある場合はその要因について考察した。

2. 実験方法

電解浴組成および電解条件を Table 1 に示す。電解浴は ZnO $0.62 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 KOH または NaOH を $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加して作製した。この溶液に有機添加剤として第四級アンモニウムカチオンが直鎖状に結合した高分子(分子長 20 nm, 以下, PQ と称す)を $2.9 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、ベンゼン環を含む第四級アンモニウム塩(以下, QA と称す)を $0.14 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるように添加した。陰極には Fe 板($2.5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)、陽極には Fe 板($5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$)を用いた。陰極の Fe 板は、アルカリ性の脱脂剤に 5 min 浸漬し、その後純水で洗浄を行い、電析に供した。電析は、定電流電解法により電流密度 $50\text{--}5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量 $4 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 、浴温 313 K において攪拌なしで行った。得られた電析膜は硝酸で溶解し、ICP 発光分光分析法により Zn を定量し、Zn 電析の電流効率および Zn 析出の部分電流密度を求めた。H₂ の部分電流密度は、全電流密度から Zn の部分電流密度を差し引いて求めた。分極曲線を測定する際、参照電極として Ag/AgCl 電極(0.199 V vs. NHE, 298 K)を使用した。電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

浴の粘度は、音叉振動式レオメーター(振幅 1.2 mm)を用いて静粘度を測定し、浴の密度を用いて算出した。浴の導電率は、電極式導電率計にて測定した。次に、電流密度 $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ において $\pm 50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の交流正弦波(周波数 100 mHz–20 kHz, 10 点/decade)を重畳し、陰極-参照電極間の電圧変化から周波数応答解析器を用いてインピーダンスおよび位相差の周波数依存性を測定した。各周波数に対応するインピーダンスの実数部と虚数部から Nyquist 図を作成した。

電析膜に共析している添加剤の量を評価するため、C, H, K, Na, Zn, Fe の発光強度を高周波グロー放電発光分析法(rf-GDOES)により、分析径： $\phi 2 \text{ mm}$ 、アルゴン圧力： 600 Pa 、出力： 40 W 、パルス周波数： 2000 Hz 、デューティサイクル： 0.125 の条件により測定した。電析膜の表面、断面形態を SEM により観察した。なお、SEM 観察においては、2 次電子像および反射電子像により解析した。反射電子像は、角度選択式反射電子検出器 AsB (Angle Selective Backscattered Electron Detector) の検出器を用いて得た²³⁾。電析膜の Zn の結晶配向性を X 線回折装置(Cu-K α , 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA)により測定した。Zn の結晶配向性は 0002 から 11 $\bar{2}$ 2 反射の X 線回折強度を測定した後、Willson と Rogers の方法²⁴⁾で求めた配向指数により表示した。また、電析 Zn の結

晶子のサイズは、X 線の 10 $\bar{1}$ 1 反射の半値幅から Scherrer の式²⁵⁾を用いて算出した。

3. 実験結果

3.1 電析膜の外観

Fig. 1 に添加剤有り無しの KOH 浴、NaOH 浴において種々の電流密度で得られた Zn 電析膜の外観を示す。なお、写真左下の九という文字は、供試材の対面に置いた文字を撮影時に反射させたものであり、その文字が明瞭になるほど、光沢度が高いことを表している。KOH 浴において添加剤なしの場合および添加剤として QA のみを添加した場合、何れの電流密度においても光沢は見られなかったが、PQ のみを添加した場合、 $2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の高電流密度でやや光沢が生じた。添加剤として PQ, QA の両方を添加した場合、 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ での光沢が顕著となった。一方、NaOH 浴において PQ, QA の両方を添加した場合、 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ にて光沢が生じた。KOH 浴においては、 $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ではエッジ部で光沢が消失しており、

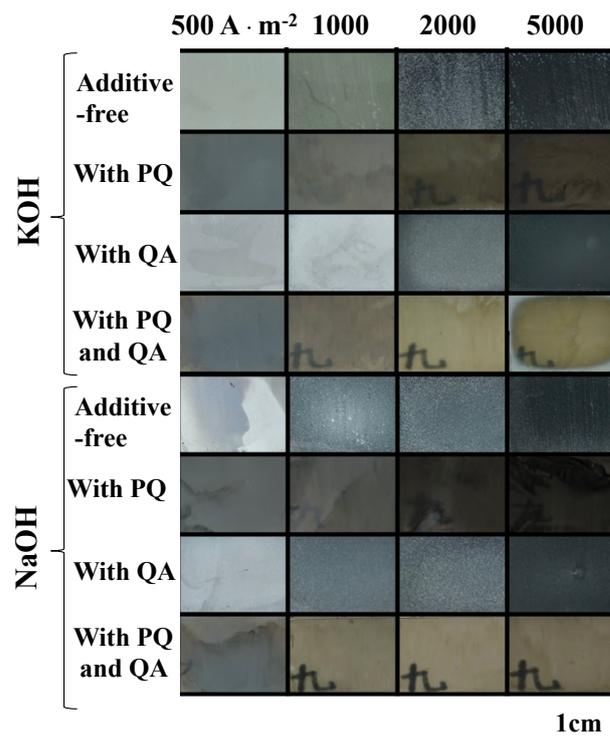


Fig. 1 Appearance of Zn films deposited at various current densities from the KOH and NaOH solutions with and without additives.

Table 1 Solution composition and electrolysis conditions.

ZnO	(mol · dm ⁻³)	0.62	Current density (A · m ⁻²)	50~5000
KOH or NaOH	(mol · dm ⁻³)	4.0	Amount of charge (C · m ⁻²)	4.0 × 10 ⁴
Polymer composed of quaternary ammonium cation (PQ)	(g · dm ⁻³)	2.9	Temperature (K)	313
Quaternary ammonium salt with benzene ring (QA)	(g · dm ⁻³)	0.14	Cathode	Fe(2.5 × 2 cm ²)
			Anode	Fe(5 × 2.5 cm ²)
			Quiescent bath	

光沢が生じる電流密度の上限が NaOH 浴の場合より小さくなるのがわかった。

3.2 Zn の電析挙動

Fig. 2 に KOH 浴から Zn 電析を行った際の全分極曲線を示す。添加剤の有無に関わらず電流密度が $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超えると大きく分極した。全電流密度域において、PQ のみまたは PQ, QA の両方を添加すると、添加剤なしの場合に比べて分極が大きくなった。PQ, QA の両方を添加すると、特に $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の領域で分極が顕著となった。

Fig. 3 に KOH 浴, NaOH 浴から Zn 電析を行った際の全分極曲線を示す。KOH 浴, NaOH 浴からの全分極曲線を比較すると、添加剤がない場合は、ほぼ同一であったが、PQ, QA を添加すると、両浴とも添加剤なしの場合に比べて分極が大きくなった。 $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の高電流密度では、PQ, QA を添加した場合の分極効果は、NaOH 浴からの方が大き

かった。次に Zn 電析と水素発生の部分分極曲線を調査した。

Fig. 4 に Zn 電析の部分分極曲線を示す。KOH 浴, NaOH 浴からの Zn 電析の部分分極曲線は、添加剤がない場合は、ほぼ同一であった。PQ, QA を添加すると、KOH 浴, NaOH 浴ともに全ての測定領域において無添加の場合に比べ明らかに分極しており、その分極の程度は、Zn の部分電流密度 $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の領域で特に大きくなった。Zn の部分電流密度 $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の領域では、Zn 電析は、 ZnO_2^{2-} イオンの拡散限界電流密度に近づいており、PQ, QA を添加すると ZnO_2^{2-} イオンの拡散が大きく抑制されることがわかる。KOH 浴, NaOH 浴からの相違に着目すると、PQ, QA を添加した場合、部分電流密度 $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上での分極効果は NaOH 浴の方が大きかった。

Fig. 5 に水素発生の部分分極曲線を示す。KOH 浴からの水素発生は、PQ, QA を添加すると全ての電位域において抑制された。NaOH 浴においても $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の高部分電流密

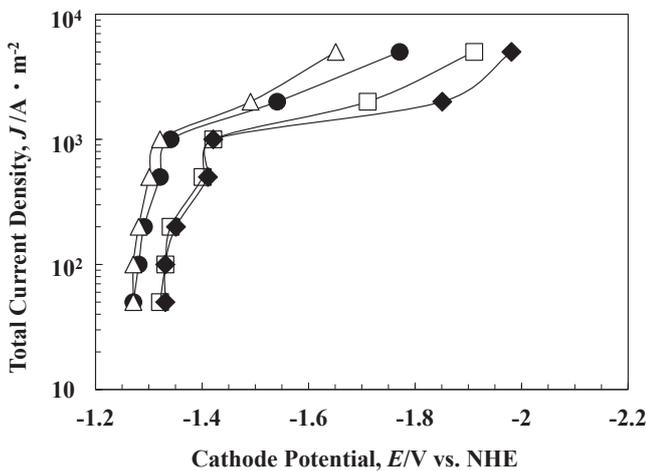


Fig. 2 Total polarization curves for Zn deposition from the KOH solution with and without additives. [● additive-free, △ with QA, □ with PQ, ◆ with PQ and QA]

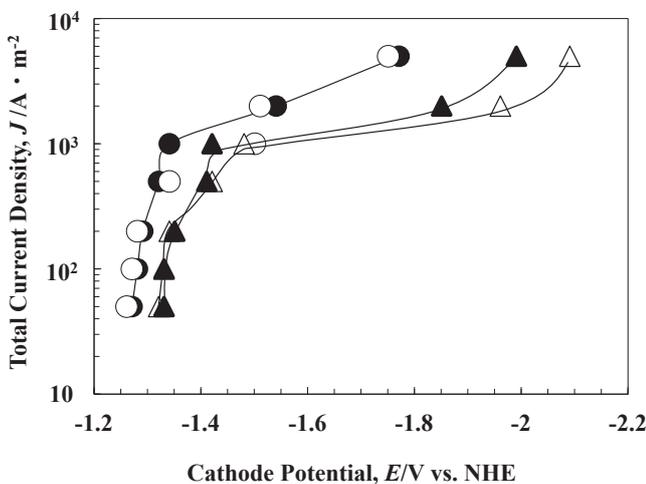


Fig. 3 Total polarization curves for Zn deposition from the KOH and NaOH solutions with and without additives. [● KOH without additive, ▲ KOH with PQ and QA, ○ NaOH without additive, △ NaOH with PQ and QA]

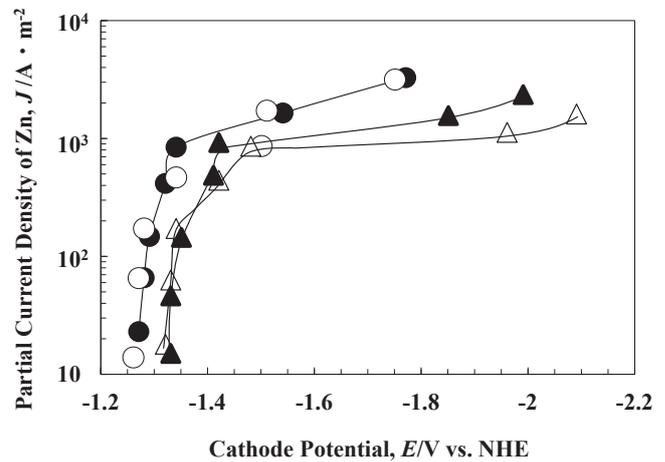


Fig. 4 Partial polarization curves for Zn deposition from the KOH and NaOH solutions with and without additives. [● KOH without additive, ▲ KOH with PQ and QA, ○ NaOH without additive, △ NaOH with PQ and QA]

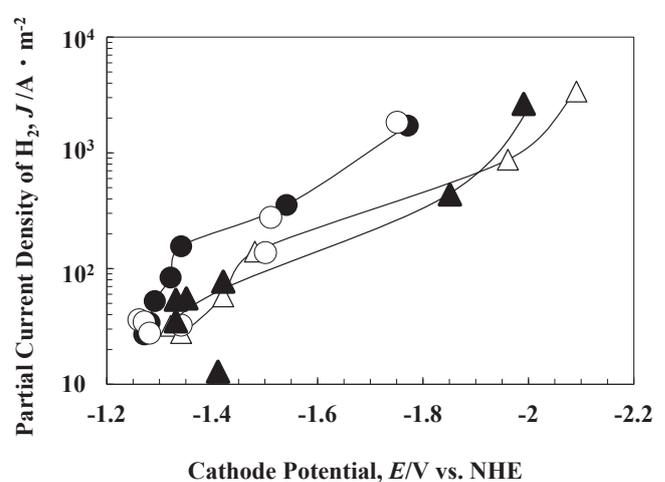


Fig. 5 Partial polarization curves for H_2 evolution from the KOH and NaOH solutions with and without additives. [● KOH without additive, ▲ KOH with PQ and QA, ○ NaOH without additive, △ NaOH with PQ and QA]

度域では PQ, QA を添加すると水素発生は抑制された。添加剤 PQ, QA による水素発生の方極の程度を KOH 浴と NaOH 浴で比較すると, NaOH 浴の方が若干大きかった。

Fig. 6 に Zn 電析の電流効率を示す。Zn 電析の電流効率は, KOH 浴, NaOH 浴ともに, 添加剤の有無に関わらず $500\text{--}1000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で最大となり, それ以上の電流密度では大きく低下した。Zn 電析は, $1000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超えると ZnO_2^{2-} イオンの拡散限界電流密度に近づいており (Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4), このため高電流密度域では電流密度の増加に伴い電流効率は低下したと考えられる。PQ, QA を添加した場合に光沢が生じる実用領域の $1000\text{--}5000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Fig. 1) に着目すると, PQ, QA を含む浴からの Zn 電析の電流効率は, KOH 浴からの方が NaOH 浴からよりも高くなった。 $2000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $5000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ では, 添加剤を含まない KOH 浴と NaOH 浴からの電流効率の差は小さく, PQ, QA を添加すると NaOH 浴の方が電流効率はより大きく低下した。これは, 添加剤 PQ, QA による Zn 電析の抑制効果が NaOH 浴からの方がより大きい (Fig. 4) ためと考えられる。

KOH 浴と NaOH 浴からの Zn 電析において添加剤の吸着能を評価するために電荷移動過程が律速と考えられる $200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Fig. 3, Fig. 4) での分極抵抗を交流インピーダンス法にて調査した。Zn 電析中における電極インピーダンスの Nyquist 図を Fig. 7 に, また Fig. 7 の原点付近を拡大したものを Fig. 8 に示す。Nyquist 図の容量性半円の径は, Zn 電析の分極抵抗を表している。本研究では, Zn 電析の分極抵抗の大きさに着目するため, 以下全て, 電解液の抵抗はゼロに補正して, Nyquist 図を作成した。Zn 電析の分極抵抗 R は, KOH 浴, NaOH 浴に関わらず $R(\text{PQ} + \text{QA}) > R(\text{PQ}) \gg R(\text{QA}) \geq R(\text{non})$ となった。KOH 浴と NaOH 浴における分極抵抗を比較すると, 添加剤を含まない場合は, ほぼ同一であったが (Fig. 8), 添加剤 PQ, PQ + QA を含む場合は, NaOH 浴からの方が大きくなった。(Fig. 7) すなわち, Zn 電析における電荷移動過程の添加剤 PQ, PQ + QA による抑制効果は NaOH 浴からの方がより大きいことを示しており, 陰極面への PQ,

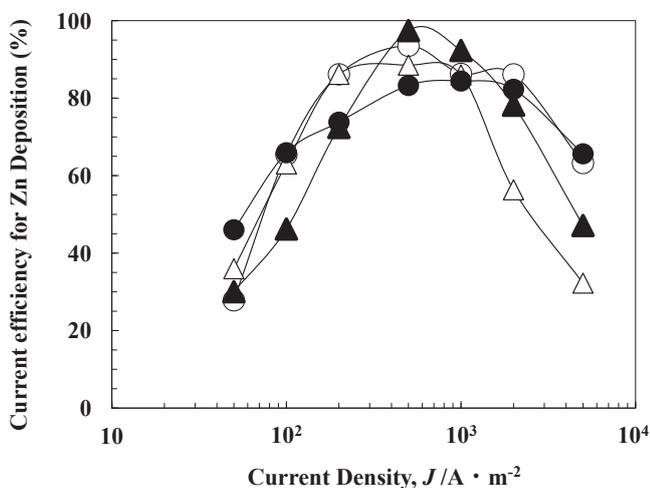


Fig. 6 Current efficiency for Zn deposition from the KOH and NaOH solutions with and without additives. [● KOH without additive, ▲ KOH with PQ and QA, ○ NaOH without additive, △ NaOH with PQ and QA]

PQ + QA の吸着能は, NaOH 浴の方が大きいと考えられる。なお, 本研究では添加剤の有無に関わらず, 容量性半円とともに誘導性半円(下向きのループ)も観察された。誘導性半円は, 吸着中間体を含む逐次電析反応において生じることが報告されている²⁶⁾。アルカリジネート浴からの Zn 電析は, 多段階反応により進行することが報告されており²⁷⁾, 吸着中間体を含む逐次電析反応が生じていることが推察される。

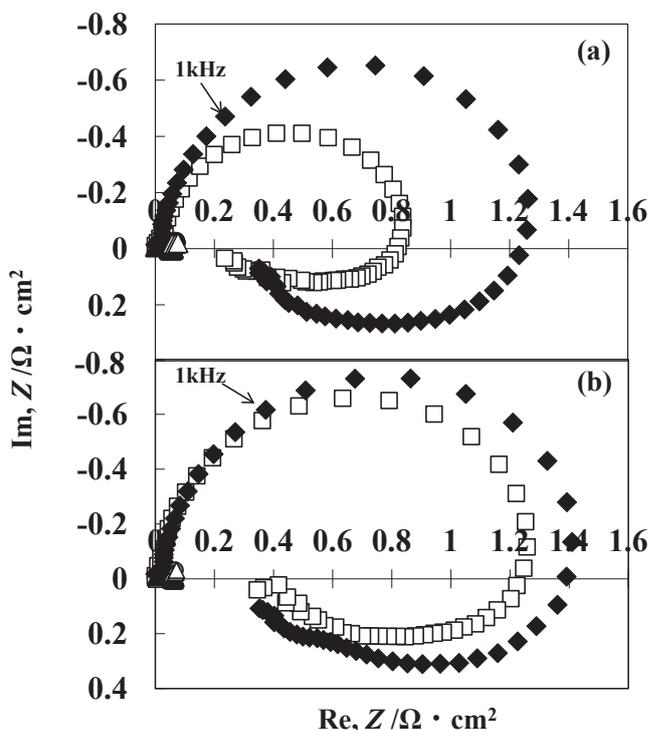


Fig. 7 Nyquist plots obtained at $200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ in (a) KOH and (b) NaOH solutions with and without additives. [● additive-free, △ with QA, □ with PQ, ◆ with PQ and QA]

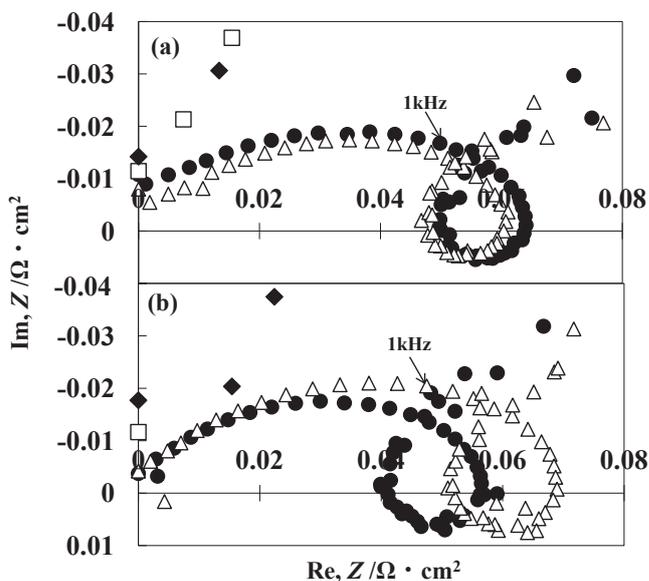


Fig. 8 Nyquist plots obtained at $200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ in (a) KOH and (b) NaOH solutions with and without additives. [● additive-free, △ with QA, □ with PQ, ◆ with PQ and QA]

3.3 電析膜の構造

Fig. 9 に添加剤を含まない KOH 浴, NaOH 浴から $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた Zn 電析膜の表面 SEM 像を示す. KOH, NaOH の何れの浴においても添加剤なしの場合, 不均一な Zn の板状結晶が基板に対して直立した状態で大きく成長した. 両浴とも $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた方が, 板状結晶のサイズは, 小さくなった.

Fig. 10 に PQ, QA を添加した KOH 浴, NaOH 浴から $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた Zn 電析膜の表面 SEM 像を示す. PQ, QA を添加すると KOH 浴, NaOH 浴からの Zn 電析膜はともに板状結晶が微細となり表面が平滑となった. KOH 浴と NaOH 浴の相違に着目すると, KOH 浴からの Zn 電析膜には, 部分的に板状結晶の上にスポンジ状の薄膜が見られ,

$5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ でその傾向が顕著となった.

Fig. 11 に PQ, QA を添加した KOH 浴, NaOH 浴から $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた Zn 電析膜断面の 2 次電子像と反射電子像 (AsB) を示す. 何れの浴から得られた Zn 電析膜とも光沢を有する表面は平滑であったが内部に 100 nm 以下の多数の空洞が見られた. KOH 浴, NaOH 浴における空洞の数量, サイズに大きな差は見られなかった.

Fig. 12 に KOH 浴, NaOH 浴から種々の電流密度で得られた Zn 電析膜の結晶配向性を示す. KOH 浴において, 添加剤がない場合 (Fig. 12(a)), 特徴的な優先配向は見られなかったが, PQ, QA を添加すると (Fig. 12(b)), 光沢が生じる $1000\text{-}5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の高電流密度域で $\{10\bar{1}0\}$ 面への配向が増加した. NaOH 浴においては, 添加剤がない場合 (Fig. 12(c)), $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 前後の低電流密度域で $\{0001\}$ 面に優先配向し, 電

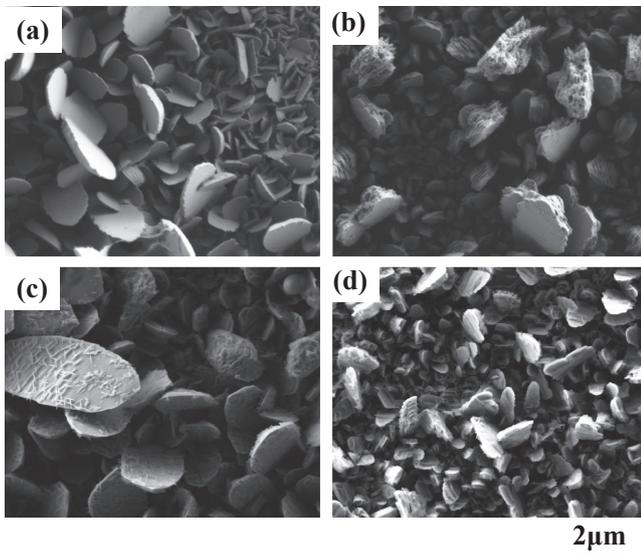


Fig. 9 SEM images of the surface of Zn films deposited from the KOH and NaOH solutions without additive. [(a) KOH, $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, (b) KOH, $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, (c) NaOH, $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, (d) NaOH, $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$]

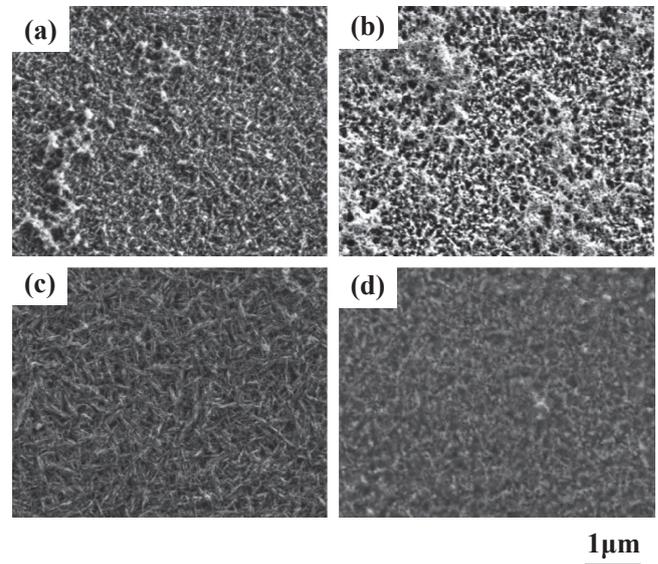


Fig. 10 SEM images of the surface of Zn films deposited from the KOH and NaOH solutions with PQ and QA. [(a) KOH, $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, (b) KOH, $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, (c) NaOH, $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, (d) NaOH, $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$]

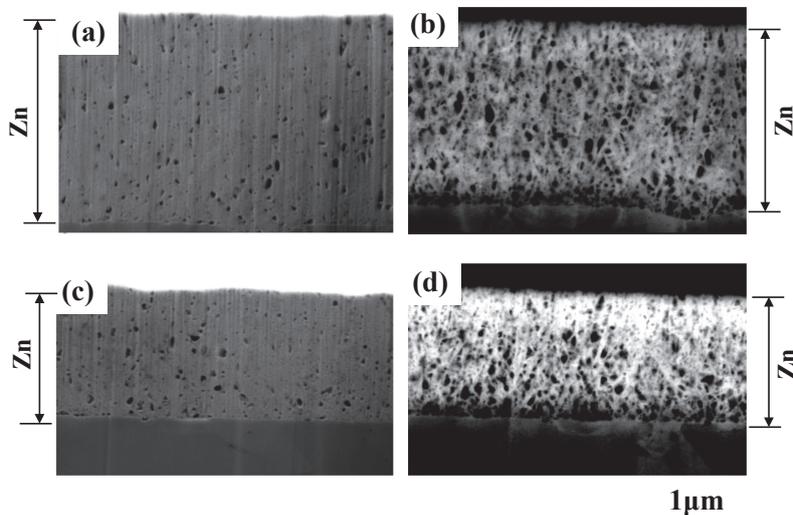


Fig. 11 (a), (c) Secondary electron images and (b), (d) backscattered electron images of the cross section of Zn films deposited at $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ from the KOH and NaOH solutions with PQ and QA. [(a), (b) KOH, (c), (d) NaOH]

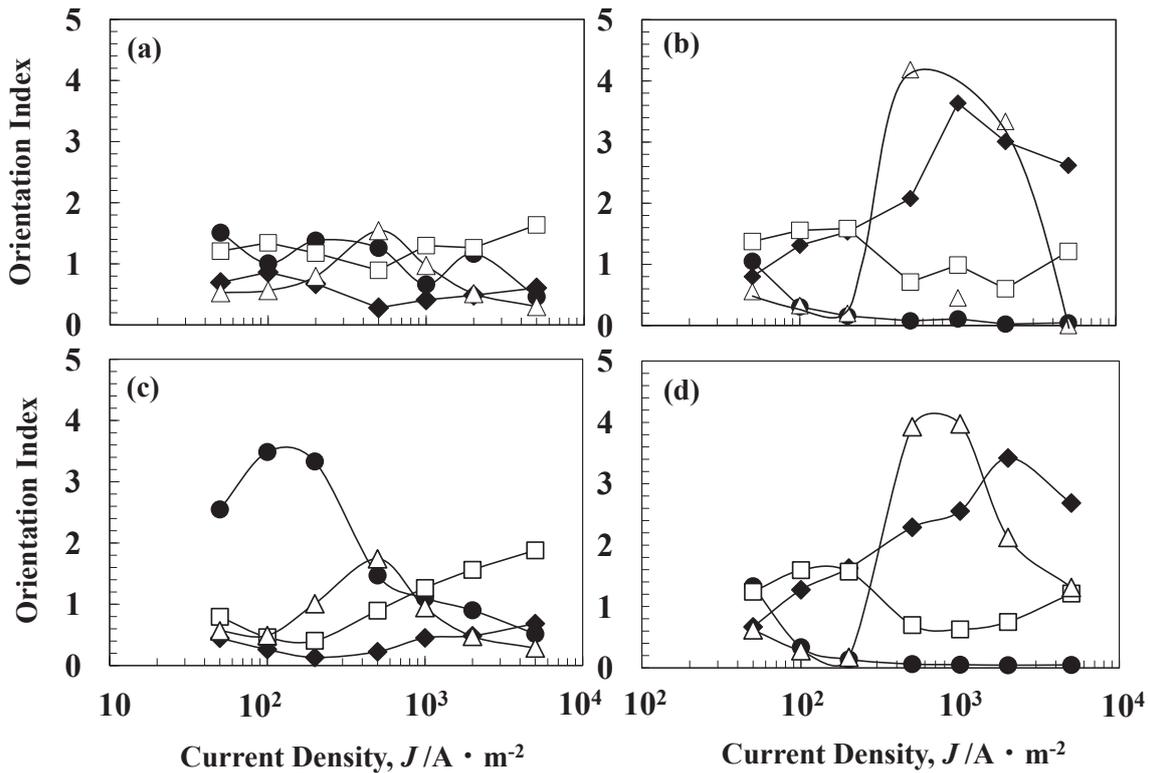


Fig. 12 Crystal orientation of Zn deposited at various current densities from the KOH and NaOH solutions with and without additives. [(a) KOH without additive, (b) KOH with PQ and QA, (c) NaOH without additive, △ NaOH with PQ and QA, ● 0002, △ 101̄3, □ 101̄1, ◆ 101̄0]

流密度が高くなるに従い、{0001}面への配向が減少し、代わりに{101̄1}面への配向が増加した。PQ, QAを添加すると(Fig. 12(d)), 光沢が生じる1000-5000 A·m⁻²の高電流密度域で{101̄0}面への配向が増加した。電析Znの結晶配向性は、電析過電圧に依存し、過電圧の増加に伴い、{0001}→{101̄1}→{112̄0}→{101̄0}面へと変化することが報告されている^{28,29}。KOH浴, NaOH浴ともにPQ, QAを添加すると1000-5000 A·m⁻²の高電流密度域で{101̄0}面への配向が増加したのは、電析過電圧が増加したためと考えられる。KOH浴, NaOH浴から得られたZn電析膜の結晶配向性を比較すると、添加剤がない場合は低電流密度域で相違が見られたが、PQ, QAを添加するとほぼ同様の傾向を示した。

Fig. 13にKOH浴, NaOH浴から種々の電流密度で得られたZn電析膜の結晶子径を示す。Zn電析膜の結晶子径は、添加剤の有無に関わらず、総じて電流密度が高くなるほど小さくなった。PQ, QAを添加すると無添加の場合に比べ、Zn電析膜の結晶子径は明らかに小さくなったが、KOH浴, NaOH浴からの有意差は特に見られなかった。一般に電析の過電圧が大きくなると、電析物の核形成速度がその成長速度より相対的に速くなるため電析物の結晶子径は小さくなる³⁰⁻³⁵。本研究において、Zn電析膜の結晶子径は、添加剤の有無に関わらず、総じて電流密度が高くなるほど小さくなったのは、過電圧の増加に伴い、核形成速度が相対的に速くなるためと考えられる。200 A·m⁻²以上の高電流密度域で、PQ, QAを添加すると無添加の場合に比べ、Zn電析膜の結晶子径が小さくなったのは、更に過電圧が増加したためと考えられる。

Fig. 14に5000 A·m⁻²の電流密度で得られたZn電析膜の

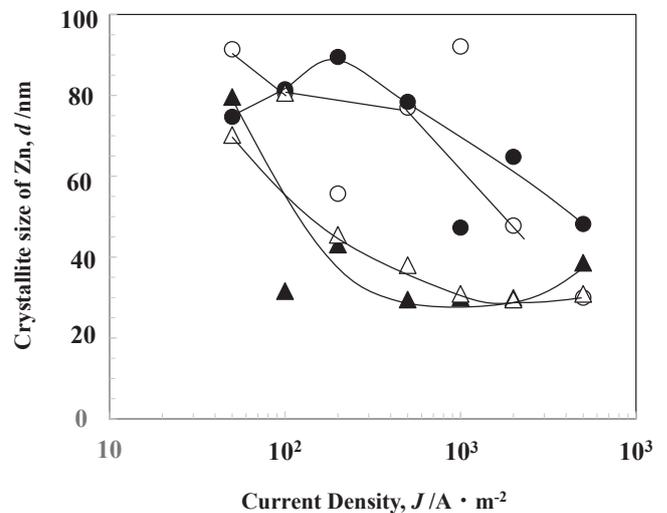


Fig. 13 Crystallite size of Zn deposited at various current densities in the KOH and NaOH solutions with and without additives. [● KOH without additive, ▲ KOH with PQ and QA, ○ NaOH without additive, △ NaOH with PQ and QA]

rf-GDOES 深さプロファイルを示す。添加剤なしのNaOH浴から得られたZn電析膜(Fig. 14(a))には、溶液中の水分由来するHの含有が見られた。一方、PQ, QAを添加したKOH浴, NaOH浴から得られたZn電析膜(Fig. 14(b), Fig. 14(c))には、C, H, K, Naが膜の深さ方向においてほぼ均一に共析した。KOH浴, NaOH浴からの相違に着目すると、添加剤由来するCの共析量はNaOH浴からの方が2倍ほど多かった。また、KOH浴からのZn電析膜にはKが、NaOH浴からの電

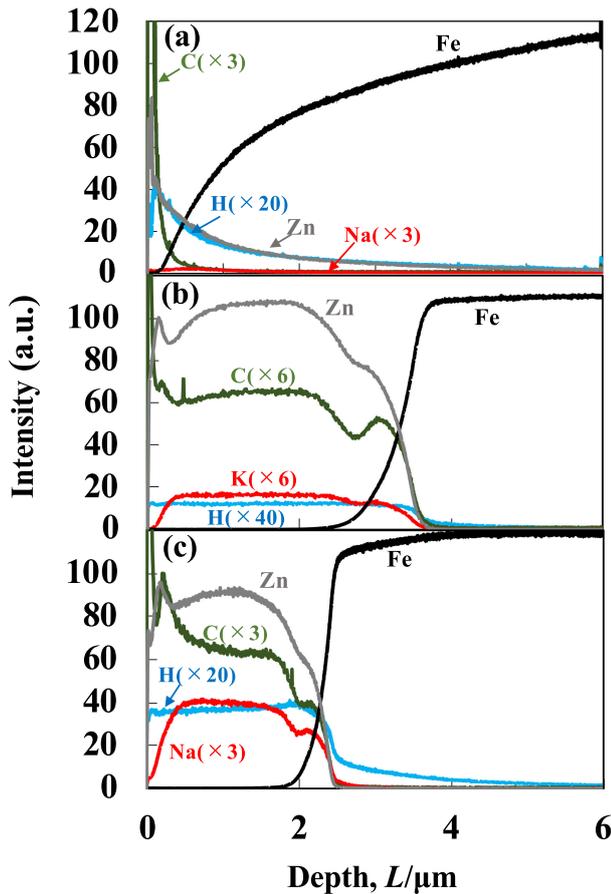


Fig. 14 Rf-GDOES depth profile of films deposited at $5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ from the KOH and NaOH solutions with and without additives. [(a) NaOH without additive, (b) KOH with PQ and QA, (c) NaOH with PQ and QA]

析膜には Na がそれぞれ検出された。K, Na 成分は添加剤に含まれていないため、これらは溶液に由来するものと考えられる。PQ, QA を添加した浴から得られた Zn 電析膜には、微細な空洞が見られており (Fig. 11)、その空洞内に電解液が取り込まれている可能性がある。

4. 考 察

塩基性薬剤として KOH, NaOH を用いた浴からの Zn の電析挙動、電析膜の構造を比較すると、添加剤を含まない場合は、ほとんど差が見られなかった。しかし、PQ, QA を添加した場合、光沢が生じる実用領域の $1000\text{--}5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ では、Zn 電析の電流効率は KOH 浴からの方が高くなった。(Fig. 6) $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超える領域では、Zn 電析は、 ZnO_2^{2-} イオンの拡散限界電流密度に近づいており、PQ, QA を添加すると ZnO_2^{2-} イオンの拡散が大きく抑制され、その抑制の程度は KOH 浴からの方が小さかった。(Fig. 4) また、Zn 電析において電荷移動過程が律速と考えられる $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ での分極抵抗 dE/di を交流インピーダンス法にて調査した結果、陰極への PQ, QA の吸着能は、KOH 浴からの方が小さいことが予想された。(Fig. 7, Fig. 8) PQ, QA を含む浴からの電析で、光沢の生じる高電流密度域で Zn の電流効率が KOH 浴からの

方が高くなる要因としては、添加剤による Zn 電析の抑制効果が NaOH 浴より小さいためと考えられる。

一方、KOH 浴においては光沢の生じる電流密度の上限が、NaOH 浴からより小さく (Fig. 1), KOH 浴から高電流密度域で得られた電析膜には、Zn 板状結晶の上に部分的にスポンジ状の薄膜が見られた (Fig. 10)。また、電析膜中の添加剤由来の C の共析量は、KOH 浴からの方が少なかった。(Fig. 14) これらの現象は、何れも陰極への PQ, QA の吸着能が、KOH 浴からの方が小さいためと考えられる。

本研究の KOH 浴, NaOH 浴における液粘度を測定したところ、それぞれ $1.31 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $3.01 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、KOH 浴の方がかなり小さかった。また、KOH 浴, NaOH 浴における溶液の導電率を測定したところ、それぞれ $516 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, $400 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、KOH 浴の方が大きかった。本研究の陰極への PQ, QA の吸着能に及ぼす浴の粘度、導電率の影響については現状不明である。一方、 K^+ イオンへの水の配位数は、分子動力学計算からは 7.8 ± 0.2 、第一原理分子動力学シミュレーションからは 8.3 ± 0.3 と求められているのに対して、 Na^+ イオンへの水の配位数はそれぞれの計算により 6.5 ± 0.2 , 5.6 ± 0.3 と報告されており、何れの計算においても水の配位数は K^+ イオンに対する方が多い³⁶⁾。すなわち、電解浴中の自由水は KOH 浴の方が少ないと予想される。高分子添加剤は、浴中の自由水が減少すると溶解性が劣化し、その吸着能が低下することが報告されている^{37,38)}。本研究において、陰極への PQ, QA の吸着能が、KOH 浴からの方が小さい要因の 1 つとして、浴中の自由水が NaOH 浴に比べ少ないことが推察される。

5. 結 言

塩基性薬剤として KOH を用いたジネケート浴からの Zn の電析挙動とその微細構造に及ぼす添加剤の影響について調査した。添加剤として第四級アンモニウムカチオンが直鎖状に結合した高分子 (PQ) とベンゼン環を含む第四級アンモニウム塩 (QA) を添加した場合、Zn 電析の電流効率は、光沢が生じる $1000\text{--}5000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の高電流密度域では NaOH 浴からの場合に比べ高くなった。 $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超える高電流密度域では Zn 電析は、 ZnO_2^{2-} イオンの拡散限界に近づいており、PQ と QA を添加すると ZnO_2^{2-} イオンの拡散が大きく抑制され、その抑制の程度は NaOH 浴からの場合に比べ小さかった。電荷移動過程が律速と考えられる $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ での分極抵抗を交流インピーダンス法にて調査した結果、陰極への PQ, QA の吸着能は、NaOH 浴からに比べ小さいことが予想された。光沢の生じる高電流密度域で Zn の電流効率が NaOH 浴からより高くなる要因としては、添加剤による Zn 電析の抑制効果が NaOH 浴より小さいためと考えられる。一方、KOH 浴においては、光沢の生じる電流密度の上限が、NaOH 浴からより小さく、高電流密度域で得られた電析膜には、Zn 板状結晶の上に部分的にスポンジ状の薄膜が見られた。また、電析膜中の添加剤由来の C の共析量は、KOH 浴からの方が少なかった。これらの現象は、何れも陰極への PQ, QA の吸着能が、KOH 浴からの方が小さいためと考えられる。

文 献

- 1) H. Nezu, S. Fujii, N. Kaneko and M. Ofuchi: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **32** (1981) 17-22.
- 2) Y. Tsuru, Y. Nakagawa, M. Matsunaga and K. Hosokawa: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **34** (1983) 376-383.
- 3) J.O'M. Bockris, Z. Nagy and D. Drazic: *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 30-41.
- 4) R.D. Naybour: *Electrochim. Acta* **13** (1968) 763-769.
- 5) P.J. Sonneveld, W. Visscher and E. Barendrecht: *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1199-1205.
- 6) Y. Tsuru, M. Matsunaga and K. Hosokawa: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **35** (1984) 196-200.
- 7) M. Kawasaki: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **20** (1969) 621-627.
- 8) H. Noguchi: *Hyomen Gijutsu* **52** (2001) 456-461.
- 9) D.J. Mackinnon, J.M. Brannen and V.L. Lakshmanan: *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 321-334.
- 10) I. Tomov, Chr. Cvetkova, V. Velinov, A. Riesenkampf and B. Pawlik: *J. Appl. Electrochem.* **19** (1989) 377-382.
- 11) H. Noguchi, I. Kotani and T. Suzuki: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **34** (1983) 554-559.
- 12) H. Nakano, S. Oue, Y. Hamaguchi, S. Kobayashi and H. Fukushima: *ISIJ Int.* **49** (2009) 1769-1775.
- 13) H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and K. Miki: *Tetsu-to-Hagané* **85** (1999) 806-813.
- 14) H. Nakano: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **19** (2009) 835-841.
- 15) H. Nakano, S. Oue, S. Taniguchi, S. Kobayashi and H. Fukushima: *ISIJ Int.* **48** (2008) 634-639.
- 16) H. Nakano, S. Oue, T. Miki, S. Kobayashi and H. Fukushima: *Tetsu-to-Hagané* **92** (2006) 501-506.
- 17) A. Nakagawa and H. Enomoto: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **20** (1969) 109-114.
- 18) Y. Imai: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **18** (1967) 313-318.
- 19) T. Hayashi and T. Ishida: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **11** (1960) 638-643.
- 20) K. Okubo, S. Suyama and S. Toba: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **30** (1979) 641-645.
- 21) K. Fukumoto, S. Oue, Y. Kikuchi, S. Akamatsu, T. Takasu and H. Nakano: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **83** (2019) 399-406.
- 22) K. Fukumoto, S. Oue, Y. Kikuchi, S. Akamatsu, T. Takasu and H. Nakano: *Mater. Trans.* **61** (2020) 497-505.
- 23) K. Shimizu, T. Mitani, S. Tachibana and H. Habazaki: *J. JILM* **56** (2006) 454-458.
- 24) K.S. Willson and J.A. Rogers: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.* **51** (1964) 92-95.
- 25) T. Watanabe: *Hyomen Gijutsu* **40** (1989) 280-286.
- 26) M. Itagaki, K. Watanabe and N. Koura: *Hyomen Gijutsu* **49** (1998) 900-904.
- 27) K. Aotani: *Gokin Mekki VI* (in Japanese), (Nippon Plating Kyokai, Tokyo, 2005) pp. 133-135.
- 28) N.A. Pangarov: *J. Electroanal. Chem.* **9** (1965) 70-85.
- 29) N.A. Pangarov: *Electrochim. Acta* **9** (1964) 721-726.
- 30) R. Winand: *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 377-385.
- 31) K. Kashida, S. Oue and H. Nakano: *Mater. Trans.* **58** (2017) 1418-1426.
- 32) H. Nakano and H. Fukushima: *Tetsu-to-Hagané* **88** (2002) 236-242.
- 33) K. Fuchi, S. Oue, Y. Kikuchi, S. Akamatsu, Y. Kashiwa and H. Nakano: *Mater. Trans.* **59** (2018) 1767-1776.
- 34) F. Yang, W. Tian, H. Nakano, H. Tsuji, S. Oue and H. Fukushima: *Mater. Trans.* **51** (2010) 948-956.
- 35) K. Fuchi, S. Oue, Y. Kikuchi, S. Akamatsu, Y. Kashiwa and H. Nakano: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **82** (2018) 281-288.
- 36) A. Tongraar, K.R. Liedl and B.M. Rode: *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 10340-10347.
- 37) H. Nakano, S. Oue, T. Ohgai, K. Izumi, T. Akiyama and H. Fukushima: *Shigen-to-Sozai* **119** (2003) 663-667.
- 38) T. Yoshida, S. Sindo, T. Ohgaki and K. Yamanaka: *Kaimen Kasseizai Hand Book*, (Kogaku Tosho, Tokyo, 1987) p. 25 (in Japanese).