

論文

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

土井 正^{*1)}

Acting mechanisms of citric acid on the properties of nickel citrate electroplated film

Tadashi Doi^{*1)}

For coping with the strict effluent regulations on boron discharge established for environmental protection in Japan, the authors have developed a new nickel electroplating bath (hereinafter simply referred to as a "Citrate bath") using citric acid instead of boric acid in a Watts bath. The citrate bath offers an excellent, practical, and more environmentally friendly plating method for bright nickel decoration and protection. The hard deposit obtained from the citrate bath has the crystal structure of fine and random orientation not achievable with the conventional methods. In order for clarifying the coating mechanism the citrate bath, an investigation was made on the relation between the properties of the film and the presence status of chemical species of the complexes with nickel ion using the citric acid and acetic acid and succinic acid. Based on the results, it assumed that abundant free nickel ions are present in a citrate bath and the nickel is electrodeposited from the chelate of nickel citrate complexes. I concluded that the finely-grained hard deposit of randomly-oriented structure is produced through the electrodeposition of nickel from the specific structure of the nickel citrate complexes forming the chelate of the nickel ion with two carboxyl groups of citrates among three.

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, 皮膜特性, カルボキシル基, キレート

Keywords : Citric acid, Electroplating, Nickel citrate electroplating bath, Properties of the film, Carboxyl groups, Chelate

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。電気ニッケルめっき浴のうち、一般的に広く使用されているワット浴は1916年にWatts氏により開発され、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、およびホウ酸で構成されている。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変動を制御して、皮膜の内部応力や延性などの物性を改善するとされている。しかしながら、ホウ素が、水質汚濁防止法により排水基準値が設けられたため、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電気めっき浴（以下、クエン酸浴と略記する）を開発した^{(1)~(6)}。クエン酸浴は、ワット浴中のホウ酸をクエン酸に置き換えただけのめっき浴で、ワット浴と同様の設備、作業条件で同等の特性を有し、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ている。

一方、クエン酸浴の優れた特性として、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微細、かつ硬い皮膜が得られることを見出したものの、理論的考察はなされていない。そこで、クエン酸浴から得られる皮膜形態にクエン酸がどのように関与するのかを明らかにするために、クエン酸と同類のカルボン酸類である酢酸、コハク酸を用いて、ニッケルめっき液中でのMono-, Di-, Tri-カルボン酸の存在状態と得られた皮膜特性との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 実験に供しためっき浴 実験に供した4種のめっき浴は、硫酸ニッケル; 1.07 M (ただし、Mはmol/dm³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; 0.1 Mを添加した浴をクエン酸浴、酢酸; 0.1 Mを添加した浴を酢酸浴、コハク酸; 0.1 Mを添加した浴をコハク酸浴とし、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。

2.2 化学種の計算 各カルボン酸の化学種の形態を調べるために、表1に示す酸解離定数 (pKa値⁽⁶⁾)、および表2に示すニッケルとの錯体の安定度定数⁽⁷⁾を用いて、カルボン酸; 0.1 M, ニッケルイオン; 1 Mとして、各浴pHにおけるカルボン酸の化学種濃度を計算により求めた。

2.3 皮膜試験用試料の作製、および皮膜試験方法 めっき皮膜の硬さ、X線回折に供した試料は、既報⁽⁸⁾と同様に作製したものをを用いた。めっき皮膜の硬さは、マイク

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

*1) 表面技術グループ

表1. 実験に使用したカルボン酸の酸解離定数

| カルボン酸 | 化学平衡式 | 酸解離定数 |
|-------|------------------------------------|---------------|
| 酢酸 | $HL \rightarrow L^- + H^+$ | $pK_1 = 4.56$ |
| コハク酸 | $H_2L \rightarrow HL^- + H^+$ | $pK_1 = 4.00$ |
| | $HL^- \rightarrow L^{2-} + H^+$ | $pK_2 = 5.24$ |
| クエン酸 | $H_3L \rightarrow H_2L^- + H^+$ | $pK_1 = 2.87$ |
| | $H_2L^- \rightarrow HL^{2-} + H^+$ | $pK_2 = 4.35$ |
| | $HL^{2-} \rightarrow L^{3-} + H^+$ | $pK_3 = 5.69$ |

L: カルボキシル基に水素が配位していない化学種を示す

表2. 実験に使用したカルボン酸とニッケルとの安定度定数

| カルボン酸 | 化学平衡式 | 安定度定数 |
|-------|---|-------------------|
| 酢酸 | $Ni^{2+} + L^- \rightleftharpoons NiL^+$ | $\log K_1 = 0.70$ |
| | $Ni^{2+} + 2L^- \rightleftharpoons NiL_2$ | $\log K_2 = 1.25$ |
| コハク酸 | $Ni^{2+} + L^{2-} \rightleftharpoons NiL$ | $\log K_1 = 1.60$ |
| クエン酸 | $Ni^{2+} + HL^{2-} \rightleftharpoons NiHL$ | $\log K_1 = 3.89$ |
| | $Ni^{2+} + L^{3-} \rightleftharpoons NiL^-$ | $\log K_2 = 5.11$ |

L: カルボキシル基に水素が配位していない化学種を示す

ロビッカース硬度計 (試験荷重49 mN) により表面硬さを測定した。めっき皮膜の結晶構造は、X線回折装置 (Cu-K α 線) を用いて調べた。

2.4 陰極分極曲線の測定 陰極分極曲線の測定は、対極に電解ニッケル板、照合電極には銀/塩化銀電極を用い、めっき実験と同様の条件下で、自動分極装置を用いて電位走査法 (走査速度; 20 mV/min) により、自然電位から銅板を陰極分極して行った。

3. 結果と考察

3.1 各カルボン酸の化学種の形態 各カルボン酸の化学種と浴pHとの関係を計算により求めた結果を図1に示す。

いずれのカルボン酸もpHが高くなるにしたがって、カルボキシル基から水素が解離するとともに、ニッケルイオンとの錯体を形成している形態の濃度割合が多くなる傾向を示した。

既報⁽¹⁾における各浴のpH滴定曲線の測定結果から、滴定曲線がpH緩衝性を示すpH領域においては、添加されたOH⁻に対してH⁺を供給することのできる水素が配位したカ

ルボキシル基を持つカルボン酸が存在することを表している。pH 4以上の領域では、いずれのカルボン酸浴も浴のpH緩衝性が低下し滴定曲線は立ち上がる。特に、クエン酸浴は極端に変化した。この領域においては、カルボキシル基から水素がほぼ全て解離したカルボン酸が主に存在することを示す。化学種計算の結果から、この領域でのカルボン酸は、水素が解離したカルボキシル基にニッケルイオンが配位した錯体が形成されていると考えられる。

これらの化学種計算結果とpH滴定曲線から、pH 2~6の範囲において、主に存在する化学種の形態と化学種平衡の

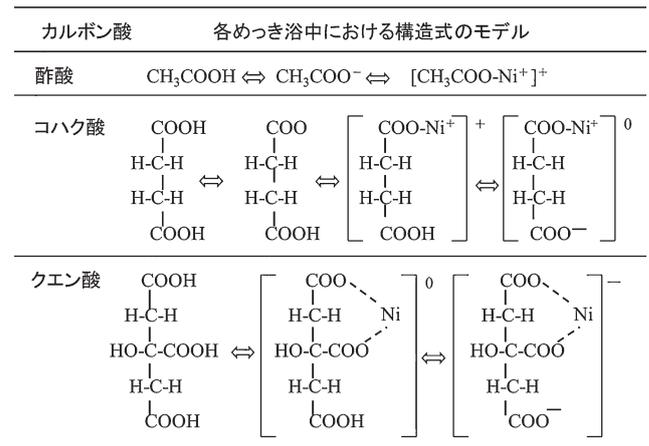


図2. 化学種の簡易平面構造式モデル

簡易構造式モデルを図2に示した。

酢酸 (HL) は、pH 2~6の範囲において、酢酸、酢酸イオン ([HL]⁻)、酢酸ニッケル錯体 ([NiL]⁺) との化学平衡を形成する。pHが4を超えるとニッケルイオンが単座配位した酢酸ニッケル錯体の濃度割合が多くなると考えられる。

コハク酸 (H₂L) は、pH 2~4の範囲においてコハク酸として存在する割合が多く、pH 4~5の範囲においては、主に、2つのカルボキシル基のうちの1つから水素が解離したコハク酸イオン ([HL]⁻) とコハク酸とが化学平衡を形成する。

pH 5~6の範囲においては、コハク酸イオンとコハク酸ニッケル錯体 ([NiL]) が化学平衡を形成し存在すると考えられる。

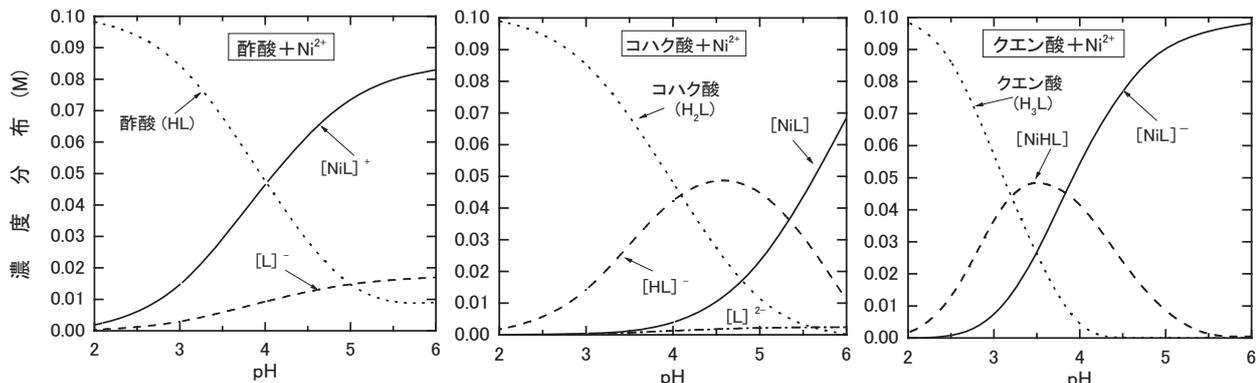


図1. 各カルボン酸の化学種と浴pHとの関係

クエン酸 (H_3L) は, pH 2~3の範囲においては主にクエン酸と一部カルボキシル基から水素が解離したクエン酸イオンとして存在する。pH 3.5近傍において, 3つのカルボキシル基のうちの2つとニッケルイオンがキレートを形成し, 他に水素が配位したカルボキシル基を持つ酸性クエン酸ニッケル錯体 ($[Ni(HL)]$) が主に存在する。pH 4.0以上においては, クエン酸のカルボキシル基から水素が全て解離したクエン酸とニッケルイオンとのクエン酸ニッケル錯体 ($[NiL]$) となり, 3つのカルボキシル基のいずれか2つとニッケルイオンが等価にキレートを形成し, 他のカルボキシル基はマイナスの電荷を帯びる。ニッケルイオンとのキレートは, クエン酸のみにおいて容易に形成されると考えられる。

一方, 酢酸は, 酢酸にニッケルイオンが単座配位するのみで, 酢酸単分子においてニッケルイオンとのキレートは形成しない。また, コハク酸ニッケル錯体の形態は, コハク酸は二座配位子であるが, 2つのカルボキシル基の距離間が大きく, その障害によって2つのカルボキシル基とニッケルイオンとのキレートは形成されにくいと考えられる。

なお, 無添加浴中, およびカルボン酸添加浴においてカルボン酸と錯体または化合物を形成していない他のニッケルイオンは, 水和ニッケルイオン ($[Ni(OH_2)_6]^{2+}$) として存在すると考えられる。

3. 2 めっき皮膜の硬さとカルボン酸の形態との関係

めっき浴中の化学種の形態と皮膜特性との関係を探るために, 浴pHを変化させて各浴から得られた皮膜の硬さを調べた結果を図3に示す。

カルボン酸を含まない無添加浴からの皮膜硬さは, 浴pH 2~5の範囲において変化は極少なく, ほぼ同等の硬さ値 (HV 220前後) を示す。

カルボン酸浴からの皮膜硬さは, いずれの浴においても浴pHが高くなるにしたがって明らかに高くなる傾向を示した。皮膜硬さは酢酸浴<コハク酸浴<クエン酸浴の順に高くなる傾向を示した。特にクエン酸浴のみにおいては, 浴pH 4近傍以上において, ほぼ一定の高い硬さ値 (HV 450) を示し, クエン酸ニッケル錯体 ($[NiL]$) 濃度の浴pH分布曲

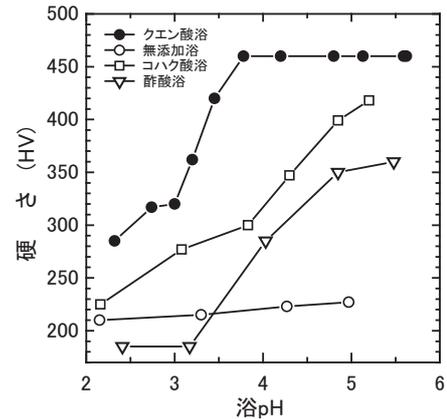


図3. 皮膜硬さと浴pHとの関係

線と近似する傾向となった。これらの結果から, 皮膜の硬さは, めっき浴中のカルボン酸とニッケルとの錯体の形態が関与しているものと推察される。

3. 3 めっき皮膜の結晶構造とカルボン酸の形態との関係

浴pHを変化させて各浴から得られた皮膜のX線回折測定を行い, その結果から Willsonら⁽⁹⁾の方法により, 配向指数を求めて皮膜の配向性を調べた結果を図4に示す。

既報⁽⁹⁾においてカルボン酸を含まない無添加浴からの皮膜の配向性は, 広いpH領域において (100) 面優先配向を示し, 結晶構造は浴pHの影響を受けないことを報告した。

カルボン酸を含む酢酸浴, およびコハク酸浴からの皮膜の配向性は, 浴pHが高くなるにしたがって変化が認められ, (100) から (110) 面優先配向へと変化する皮膜構造となり, カルボン酸の化学種の変化に類似する傾向を示した。

一方, クエン酸浴のみにおいて得られた皮膜の配向性は, 浴pH 4以上において (110), (111), (100) 面の配向指数が1に近く, 無配向組織に近い結晶構造を示し, 微細な皮膜であることを示している。浴pH 4以下においては, pHが低くなるにしたがって, (100) 面の配向指数が高くなり, 浴pH 3以下では (100) 面優先配向へと大きく変化した。皮膜硬さの傾向と同様に, めっき皮膜の結晶構造も浴中のクエン酸ニッケル錯体濃度の浴pH分布曲線と近似した傾向

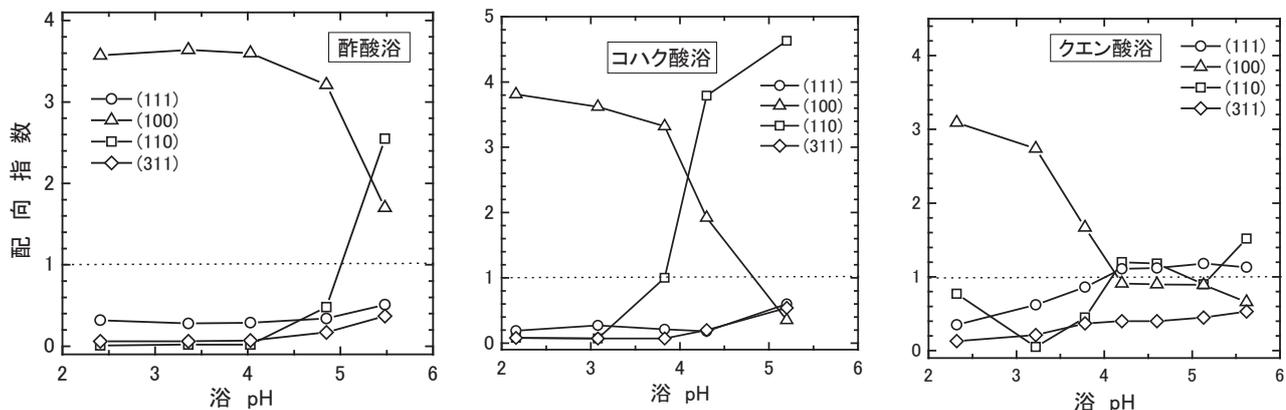


図4. 皮膜の配向性と浴pHとの関係

となった。

3. 4 陰極分極曲線とカルボン酸の形態との関係 各浴のpH4における陰極分極曲線を測定した結果を図5に示す。

3 A/dm²における各浴の析出過電圧は、無添加浴<コハク酸浴<酢酸浴<クエン酸浴の順に高くなり、最も高いクエン酸浴の析出過電圧は無添加浴に対して約100 mV卑へ移行した。一般に、析出過電圧が高くなるほど、得られた電析皮膜の結晶は微細化し、硬くなる⁽¹⁰⁾。クエン酸浴の析出過電圧は他浴に比べて最も高く、配向性のない微細で硬い皮膜が得られる結果と一致する。また、析出過電圧が高いことは、ニッケルイオンが単に配位した錯体からの電析でなく、錯体の安定度(表2)が高いクエン酸ニッケル錯体のキレート環からの電析であることを示唆している。

3. 5 クエン酸の作用機構 クエン酸と同類の酢酸、コハク酸を用いて、浴中での存在状態とめっき特性との関係を調べ、比較した結果から、クエン酸浴からのニッケル電析機構を考察する。

いずれの浴も浴pHが高くなるにしたがってカルボン酸とニッケルとの錯体化合物が形成され、それに伴って得られた皮膜の構造が変化する結果を得た。したがって、皮膜の形態は、明らかに浴中のカルボン酸の構造に依存する。このうち、最も硬く配向性のないランダムな構造の特異的な皮膜が得られるのはTri-カルボン酸であるクエン酸を含む浴のみである。クエン酸浴中のクエン酸の形態は、pH4以上において、水素が解離した3つのカルボキシル基のうち、いずれか2つのカルボキシル基とニッケルイオンとが等価にキレートを形成することができるクエン酸ニッケル錯体を形成する。この錯体はニッケルイオンが配位していないカルボキシル基のCの電子密度が小さくなる⁽¹¹⁾ため、マイナスの電荷が増してニッケルイオン濃度が高いバルクからニッケルイオンが容易に供給され配位し、クエン酸ニッケル錯体は見掛け上プラスの電荷に変化する。プラスに電荷した錯体は、陰極表面に吸着しやすくなり、それと同時に錯体の3つのカルボキシル基のいずれか2つとニッケルイオンとのキレートから交互に電析が行われる。このため、結晶核の発生が促進されて、ランダムなニッケル電析となり、得られた皮膜は、微細化し、硬く、無配向に近い結晶構造となると考えられる。

一方、低pH領域で酸性クエン酸ニッケル錯体が主に存在する浴の場合には、水素が配位したカルボキシル基へのニッケルイオンの配位が困難となる。このため、一つのキレートからの一方向からのニッケル電析となるため、Mono-, Di-カルボン酸である酢酸やコハク酸と同様に、結晶構造は方向性を持つ構造となり、皮膜の硬さが低下すると考えられる。

さらに、低pH領域におけるニッケルとの錯体を形成していないクエン酸が主に存在する浴の場合には、ニッケル錯体からの電析でないため、皮膜の構造はカルボン酸を添加しない浴からの皮膜と同様になると考えられる。

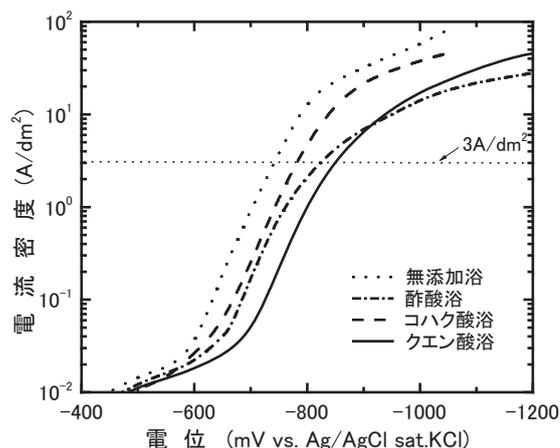


図5. 陰極分極曲線

4. まとめ

クエン酸ニッケルめっきは、めっき浴中に水和ニッケルイオンを十分に存在させ、1/10 Mほどのクエン酸ニッケル錯体を介してニッケル電析が行われる。クエン酸浴から配向性のない微細で硬い皮膜が得られる要因は、Tri-カルボン酸であるクエン酸とニッケルとの錯体の構造に起因する。クエン酸ニッケル錯体は、ニッケルイオンと3つのカルボキシル基のうちのいずれか2つとニッケルイオンとのキレートを単分子のみで等価に形成することができる構造であり、そのキレートを介してニッケルが見掛け上交互に電析することにより、クエン酸浴でしか得られない特性を持つ皮膜が得られると考えられる。このことにより、電気ニッケルめっき浴の構成成分としてのニッケルイオンとの錯化剤を選択することにより、また新たな皮膜特性を持つ電気ニッケルめっき浴の創製が期待できる。

(平成27年7月14日受付, 平成27年8月12日再受付)

文 献

- (1)土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一: 表面技術, Vol.51, p.718 (2000)
- (2)土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一: 表面技術, Vol.52, p.462 (2001)
- (3)土井正, 水元和成, 青沼昌幸, 田中慎一: 表面技術, Vol.53, p.335 (2002)
- (4)T.Do, K.Mizumoto, S.Tanaka, T.Yamashita: "Bright Nickel Plating from Nickel Citrate Electroplating Baths", Metal Finishing, Vol.102, No.4, p.26 (2004)
- (5)T.Do, K.Mizumoto, S.Tanaka, T.Yamashita: "Effect of Bath pH on Nickel Citrate Electroplating Bath", Metal Finishing, Vol.102, No.6, p.104 (2004)
- (6)電気化学協会編: 電気化学便覧, 丸善, p.88 (1985)
- (7)Anders Ringbom: 錯形成反応, 産業図書, p.302 など(1965)
- (8)土井正, 吉本圭子, 上原さとみ, 山本良雄, 高橋延夫: 東京都立産業技術研究所研究報告, 第8号, p.19 (2005)
- (9)K.S.Willson and J.A.Rogers: Tech.Proc.Amer.Electroplaters Soc, 51, p.92 (1964)
- (10)春山志郎: 表面技術者のための電気化学, p.69 (2001)
- (11)井上 稔: 有機電子論解説(上) 有機化学の基礎, 東京化学同人, p.55 (1980)