

11 Cu、Ni メッキの研究

1. 研究の動機・目的

高校の化学の教科書には、電気分解を行う際の電圧に関する記述が無い。電池の起電圧の違いのよう電気分解を行う際にもある決まった電圧が存在すると考え、この研究を開始した。

金属の表面処理として、メッキは電気エネルギーによる金属イオンの還元である。この反応が起こるポテンシャルエネルギー(還元電位 V)を調べ、合金メッキの可能性を探る。

2. 研究の内容

- (1) CuSO_4 溶液、 NiSO_4 溶液の濃度の違いによる分極曲線(電位ー電流)の測定。
- (2) NiSO_4 溶液は、光沢剤(NH_4Cl 、ホウ酸)を添加し、分極曲線の変化を調べた。
- (3) CuSO_4 溶液に浸した銅板ー炭素棒間に生じる電位差の測定。

3. 実験方法

金属イオンの還元反応(メッキ)が起こる電位測定のため、二電極間の電圧ではなく、ポテンショスタットを用いて三点電位測定を行った。溶液には硫酸銅(II)水溶液、硫酸ニッケル(II)水溶液を用いた。メッキを生じる作用極は10Bの鉛筆(三菱の Hi-uni)、対極は炭素棒、参照電極は $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極を用い測定した。通常の電気分解では陰極に炭素棒や白金板を用いるが、それらは溶液に接する表面積を一定にすることが難しい。また、側面と底面、陽極側の側面とその裏面ではメッキの析出が異なる。つまり、表面の場所によって電流の不均衡が生じるのは測定として不適切である。そこで、一定面積の底面だけをもち、周りは木で絶縁されている鉛筆が作用極として最適と判断した。各種の鉛筆から、底面積がやや広く、電気伝導性のよい10Bを用いることにした。また、溶液内の電極の距離・位置関係が毎回の測定で変化しないように固定装置を作成し(写真1)、コード類もクリップで留め、測定精度を高める工夫をした。

作用極の電位を $10\sim20\text{mV}$ ずつ負に過電していく、その都度電流値を測定する。電流値は金属の析出量と見なすことができる。こうして測定した作用極の電位 V と電流 A をプロットしたのが分極曲線(図1、2)である。

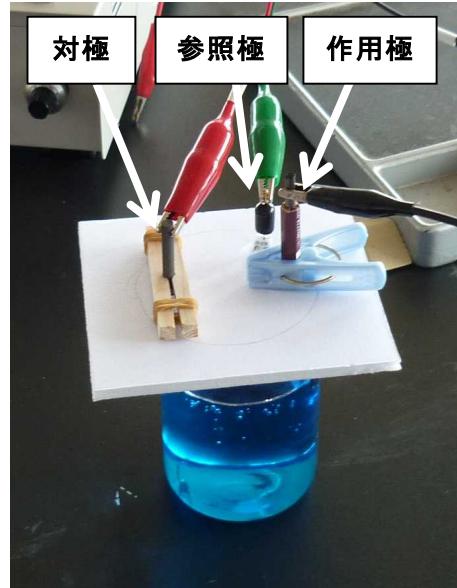


写真1 実験装置

4. 実験結果

以下の図1、2は、Niメッキの分極曲線である。

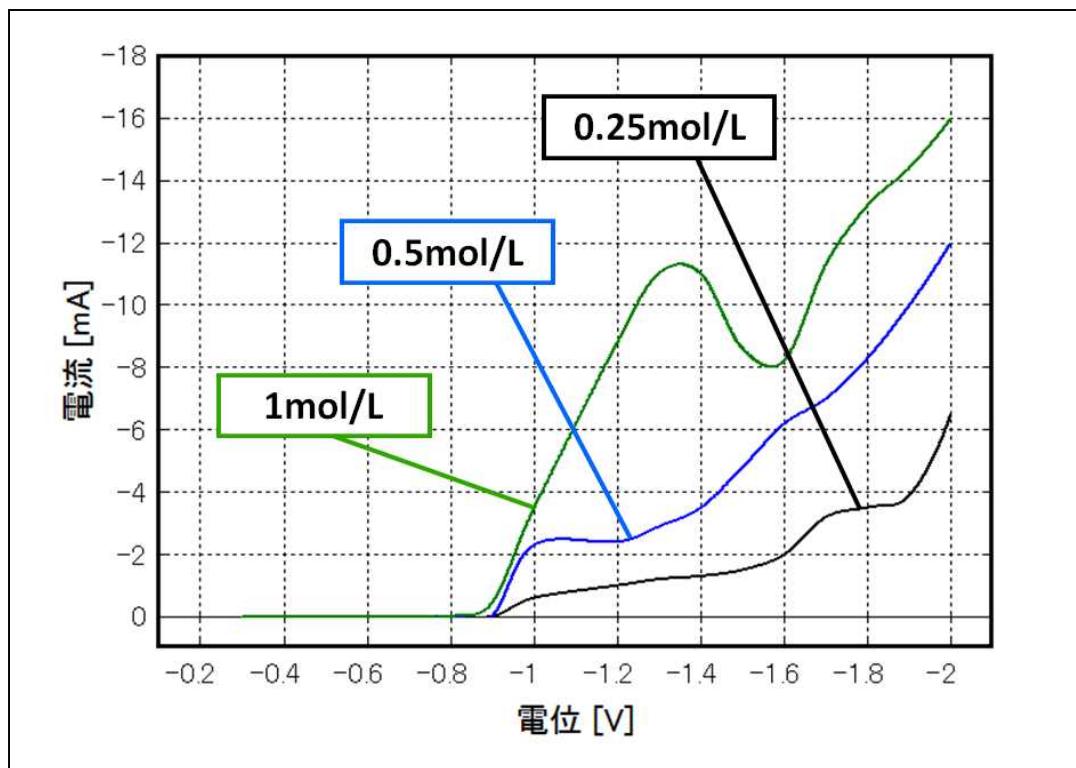


図1 Niメッキ溶液濃度による違い

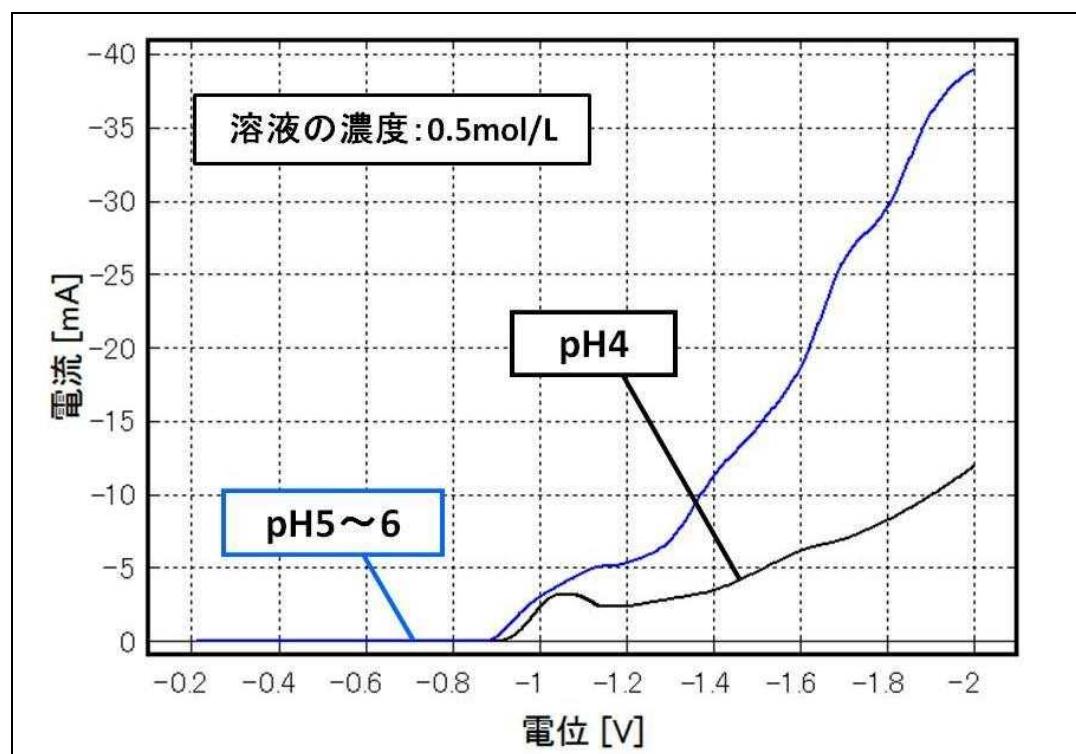


図2 Niメッキ光沢剤の有無(pHも変化)

図1はNiSO₄溶液の溶液濃度による違い、図2は0.5mol/L NiSO₄溶液の、光沢剤添加の有無である。光沢剤を添加するとpHは4→5~6に変化し、酸性が弱くなった。

5. 考察

図1の分極曲線より、電流が流れ始める電位(以後電流の立ち上がりと記す)は-0.9V付近である。今回の実験の電位Vは全て参照電極に対しての値である(vs.Ag-AgClと記す)。

溶液濃度が高いほど、小さい電位Vで電流が立ち上がる(メッキが始まる)と予想したが、ほとんど変わらなかった。ただし、わずか0.02~0.03Vほど高い濃度のほうが電流の立ち上がりが早いことが分かった。それに対し、濃度は電流値と大きな関連がある。つまり、溶液濃度は、金属イオンの還元電位にわずかの影響しか与えないが、電流値(金属メッキの析出量)に大きな関わりがある。

分極曲線で、電流値が大きく増加するところと増加しない、または低下するところがある。電流値が増加しないところでは、水素が発生した。0.5mol/Lでは-1.12V、1.0mol/Lでは-1.3Vで水素が発生し始めることが確認された。0.25mol/Lも、水素は発生したが、発生し始める電位がはっきりとしなかった。

図2の水素の発生電位は光沢剤がない場合では-1.12V、光沢剤がある場合では-1.45Vであった。pHが大きくなることで溶液中の水素イオンが減少したためと考えられる。光沢剤の有無によって過電圧後の作用極表面は肉眼でも明らかな違いが見られた。光沢剤がないと、ニッケルメッキの状態は、全体が黒ずんだ色で、表面が所々はがれ、雑な金属面であった。光沢剤があると、平らな部分が広くなり、部分的に黒ずみは残るもの、全体に銀白色の金属光沢が観察できた。

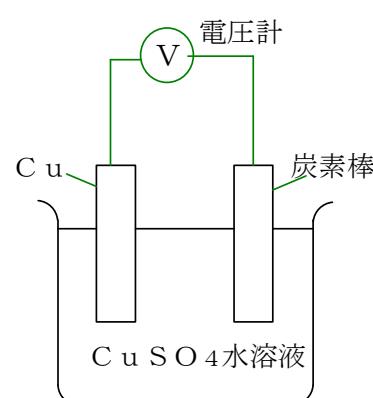
6. 研究中の新たな発見

高校の実験では、硫酸銅(II)水溶液を用い、陽極にCu板、陰極に炭素棒を用い、電源装置で電流を流すと炭素棒に銅が析出してメッキされる実験をした。今回、電源装置も電池も使わず、硫酸銅(II)水溶液にCu板と炭素棒を浸して接続し、銅板-炭素棒の電圧を測定した(図3)。

【実験結果】電源装置や電池が接続していないにも関わらず、約0.1Vの電圧が生じた。高校の教科書の知識では、硫酸銅(II)水溶液に銅板も炭素棒も反応はしないはずだが、電圧が生じ一種の電池になっているのは不思議である。以下に現在分かっていることを挙げる。

- ・炭素棒が正極、銅板が負極になる。
- ・溶液に浸けた後、銅板表面が黒く変化する。
- ・溶液の濃度が薄くなるにつれ、電圧は低くなる。

これらのことから銅板表面ではCuの酸化反応が起こり、負極になると考えられる。しかし、炭素棒は測定後にも肉眼での変化は認められず、表面の反応は不明である。可能性として、炭素棒が多孔性であることから、炭素棒内の無数の孔に存在する溶存酸素が還元反応をし、燃料電池に見られるような現象が起きていると考えられる。



7. 今後の研究

図3

図4はCu、Ni、それぞれ0.5mol/Lの分極曲線を示したものである。+0.03Vから-0.9Vまでの電位ではCuのみが析出し、Niのメッキが始まる-0.9Vから水素の発生が始まる-1.12Vの電位(図

中の矢印)では、Cu と Ni が同時に析出すると考えられる。 $-1.12V$ よりも負に過電すると、電極表面の水素発生により、きれいなメッキができない。よって、今後は、2 つの溶液を混合し、適当な混合濃度と電位($-0.9V$ ～ $-1.12V$)に設定しメッキをすることで、合金メッキに挑戦したい。

また、6 の CuSO_4 溶液中の銅板－炭素棒間に生じる電位差は、溶液中の溶存酸素を除去するなどして、炭素棒で起こる反応の解明に努めたい。

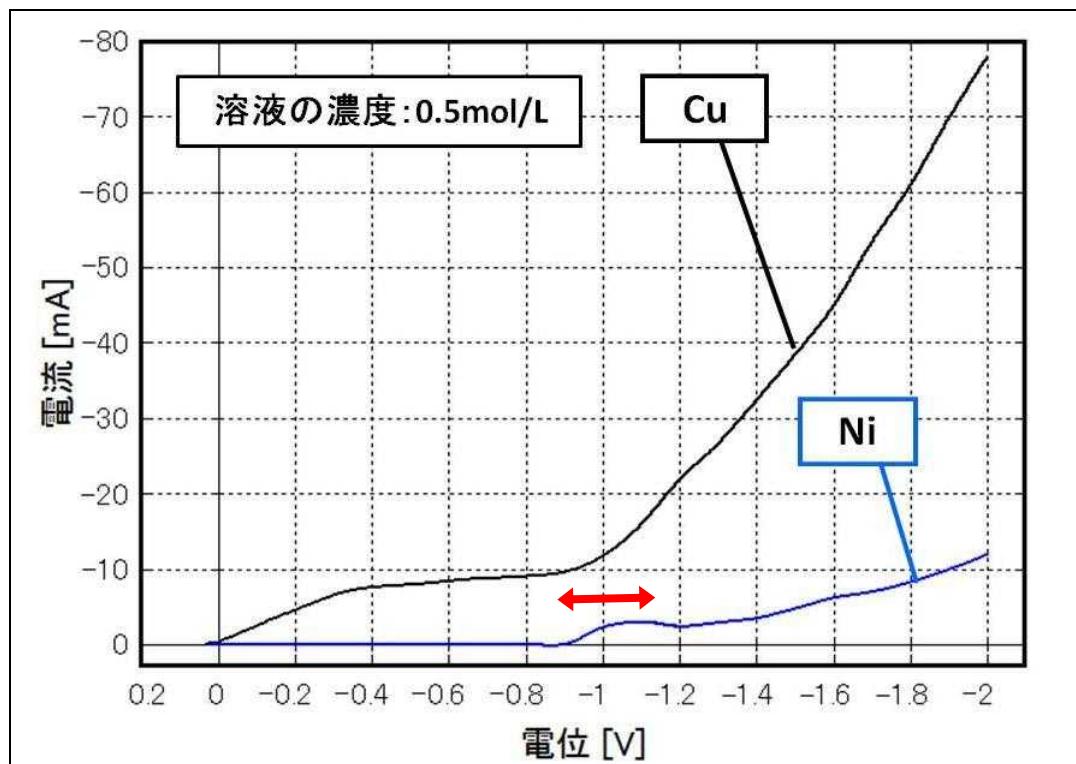


図 4

8. 参考文献

- ・高校で教わりたかった化学（日本評論社）
- ・めっき基礎のきそ（日刊工業新聞社）
- ・図解実験観察大辞典（東京書籍）
- ・基礎化学コース電気化学（丸善）