

〈第 58 回鈴木賞 準賞〉

3 Cu・Ni 合金メッキへの挑戦

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に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ということから、研究目的は次の(1) (2)とした。

(1) Cu^{2+} 、 Ni^{2+} の還元反応（銅、ニッケルの析出）が起こるポテンシャルエネルギー(還元電位 V)を調べる。

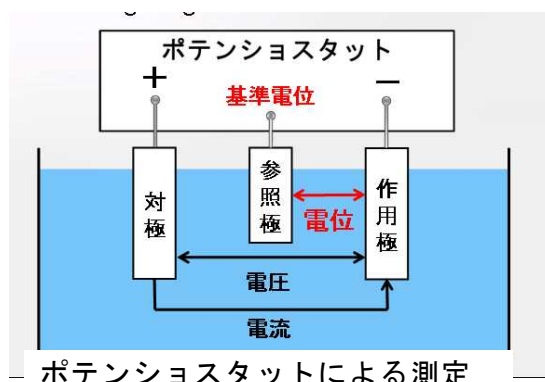
(2) Cu^{2+} 、 Ni^{2+} の混合溶液から、同時に両方の金属を析出させ、合金メッキができるか調べる。

2. 実験方法

—実験 1— Cu^{2+} 、 Ni^{2+} の還元電位 V の測定

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ostat（北斗電工製 HA-151A）を用いて三点電位測定を行った。

三点電位測定では、電流は対極と作用極を流れるが、測定する電位は、参照電極（Ag-AgCl）に対する作用極の電位を測る（右図）。



(ア)実験装置

メッキが生じる作用極は 10B の鉛筆（三菱の Hi-universe）、対極は炭素棒、参照電極は Ag-AgCl 電極（ピーエーエス製）を用いた。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。



測定機器 ポテンシostat
北斗電工 HA-151A

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。

(イ) 溶液は硫酸銅(Ⅱ)水溶液、硫酸ニッケル(Ⅱ)水溶液を用いた。それぞれ 1 mol/L、0.5 mol/L、0.25 mol/L のモル濃度に調整した。

(ウ) ポテンシostat を用いて、平衡電位 V から、作用極の電位を 10～20mV ずつ負に過電していき、その都度電流値を測定・記録した(表 1)。

(エ) 測定した電位 V 、電流値 A をプロットし、分極曲線(電位 V －電流値 A)をグラフに表した。

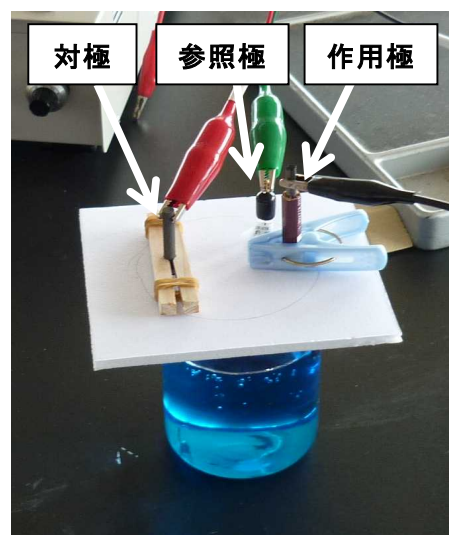


写真 1 実験装置

電位(V)	電流 (mA)
0.31	0
0.3	0
0.295	0
0.235	-0.00009
0.23	-0.0001
0.225	-0.00012
0.22	-0.00015
⋮	⋮

表 1 0.5mol/L CuSO_4 溶液
測定データの 一部

—実験 2— 合金メッキの作成

実験(1)で用いた実験装置(写真 1)の溶液に CuSO_4 溶液と NiSO_4 溶液の混合溶液を用いて、Cu、Ni の両方の金属を同時に析出させることを試みた。

(ア) 金属の析出(メッキ)が生じるのは作用極だが、実験(1)で用いた鉛筆底面のグラファイトや炭素棒はメッキが剥がれやすいため、作用極には銅線(直径 3 mm)を用いた。銅線は表面が汚れていたり酸化されている可能性があるため、メッキ直前に 6 mol/L 硫酸溶液で表面処理をした。

(イ) 溶液は、 CuSO_4 溶液と NiSO_4 溶液の濃度が 0.5mol/L : 0.5mol/L、0.25 mol/L : 0.75 mol/L のように Cu^{2+} と Ni^{2+} のそれぞれのイオン濃度が異なる溶液を調整した。

(ウ) 実験 1 の分極曲線で明らかになったように、銅とニッケルが共に析出し、水素の発生が起こらない電位 V が $-0.9 \sim -1.12\text{V}$ であるため、ポテンシostat を用いて作用極の電位を -1.0V に設定し、60 秒間通電した。(※電位は Ag－AgCl 参照電極に対する電位)

(エ) メッキの組成を分析するため、原子吸光分析によって調べた。

※原子吸光分析は静岡大学工学部の機器(ヤナコ製 SOLAAR AA)を使用。

3. 実験結果

(1) 実験1の結果

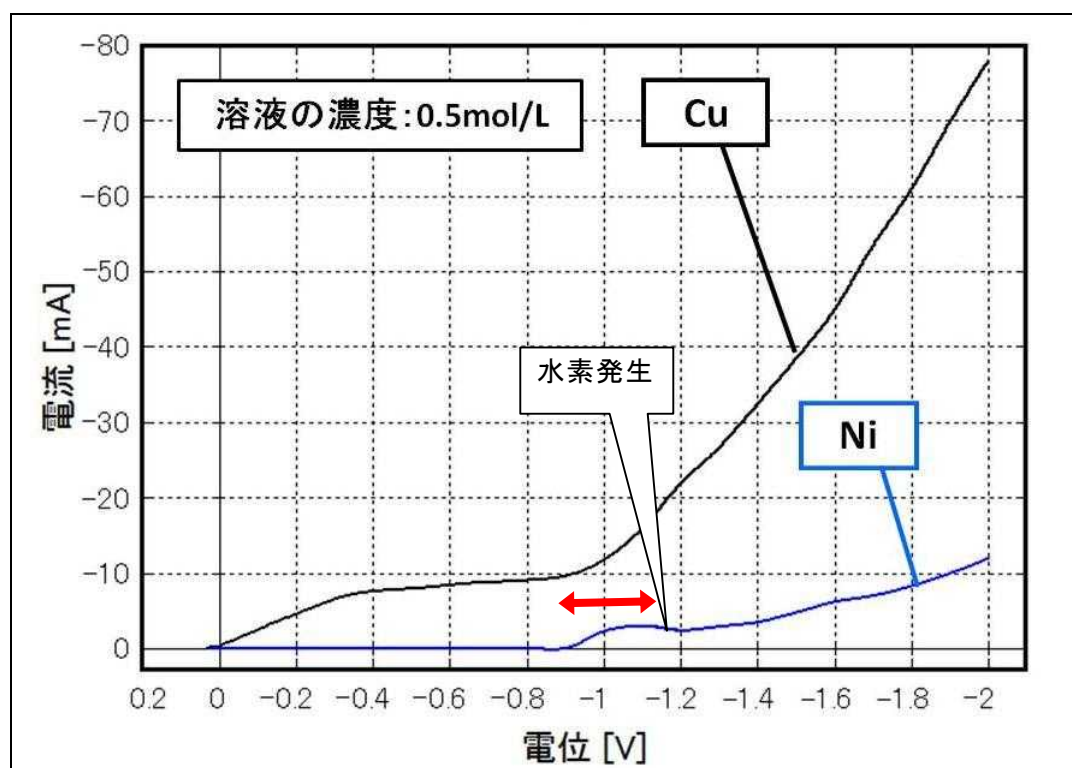


図1 0.5mol/L NiSO₄ 溶液と 0.5mol/L CuSO₄ 溶液のそれぞれの分極曲線

図1はNiSO₄溶液とCuSO₄溶液のそれぞれ0.5mol/Lの分極曲線を同じグラフに示したものである。+0.03Vの電位からCuの析出が始まり、Niの析出は-0.9Vの電位から始まる。金属の析出を阻害する水素の発生は、光沢剤を添加しない0.5mol/L NiSO₄溶液では-1.12Vの電位から始まる。

そこで、NiSO₄溶液とCuSO₄溶液を混合すれば、+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の間の電位では、CuとNiが同時に析出する合金メッキができるのではないかと考えた(図1の矢印)。

(2) 実験 2 の結果

CuSO_4 溶液と NiSO_4 溶液の混合溶液（光沢剤添加）はいくつかの物質質量(mol)比のものを調製し、 $-1.0\text{ V(vs. Ag-AgCl)}$ の電位でメッキを試みたが、見た目では図 5 の試料 A のような赤茶色、もしくは試料 B や C のような黒色のものしか得られなかった。

試料 A～C のメッキに用いた混合溶液の Cu^{2+} 、および Ni^{2+} の濃度は下の表 2 に示した。

表 2 試料 A～C に用いた混合溶液のイオン濃度

	試料 A	試料 B	試料 C
$\text{Cu}^{2+}(\text{mol/L})$	0.5	0.25	0.1
$\text{Ni}^{2+}(\text{mol/L})$	0.5	0.75	0.9

図 5 混合溶液から生じたメッキ

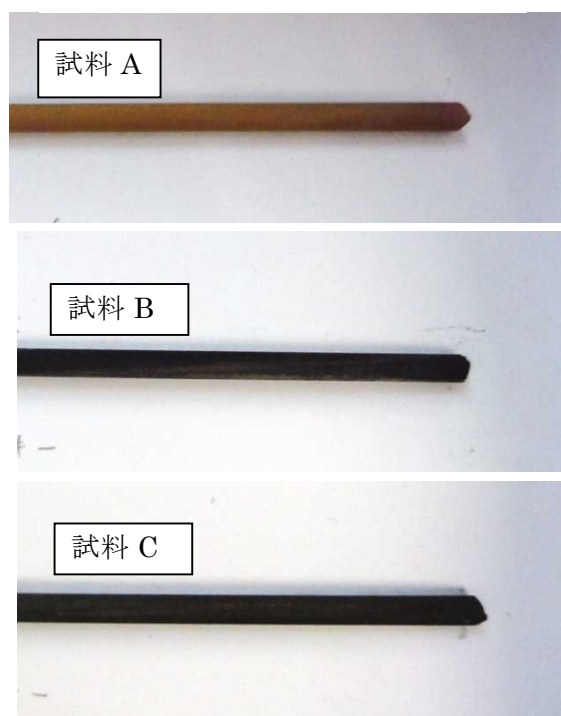


表 2 に示したように、混合溶液に含まれる Cu^{2+} と Ni^{2+} の物質質量(mol)比は試料 A は 1 : 1、試料 B は 1 : 3、試料 C は 1 : 9 である。

メッキ表面の組成を調べるための原子吸光分析の結果は以下の通りである。

表 3 原子吸光分析による試料分析結果

試料	試料 A	試料 B	試料 C
用いた溶液($\text{Cu}^{2+} : \text{Ni}^{2+}$ の mol 比)	(1:1)	(1:3)	(1:9)
分析結果 メッキの Ni /Cu の割合	0	0.096	0.730

※ () は混合溶液のイオンの物質質量比

表 3 の分析結果の Ni /Cu の割合は、析出した銅原子 1 に対してのニッケル原子の割合である。試料 A は、見た目で赤茶色の土のような銅が析出しているような状態であったように、Ni が全く析出しないことが分かった。試料 B と試料 C のメッキ表面は、黒い粉膜が析出したような状態で、肉眼でほとんど違いがないように見えた。しかし、析出した Ni は、試料 B では Cu の 1 割以下、試料 C は Cu の 7 割以上に達し、ニッケルの析出量に 8 倍近い大きな違いがあった。

4. 考察

実験1の結果で、Cu、Niそれぞれの析出しはじめる電位 V は、溶液イオン濃度が異なってもほとんど変わらないことが明確になった（ただし、濃度が高い方がわずかだけ正（+）よりの電位 V で析出）。結果では触れていないが、ポテンショスタットを用いて、 NiSO_4 溶液や CuSO_4 溶液に作用極と参照極を浸すと、はじめ電流を流さなくても平衡電位（レストポテンシャル）が発生する。



つまり、式（1）の平衡状態の電子 e^- のエネルギーは、電流を流さなくても存在する。そこで、平衡状態を保つ場合や式（1）を右向き（ $\Rightarrow$ ）に進める還元反応を起こし始める時は、決まった電位 V があるということである。その電位 V は、それぞれの金属のメッキが始まる電子 e^- のポテンシャルエネルギーが異なることを表している。電位の単位 ボルト $[V] = [J/C]$ ジュール毎クーロンであることの意味が理解できる。

また、メッキの析出を行う上で、電位 V を負（-）に大きくしていくと、金属イオン濃度が低いほど水素発生が早く始まるため、メッキに用いる金属イオン濃度は高い方がよい。

実験2の合金メッキの作成では、 $\text{Cu}^{2+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 1$ の溶液からメッキした試料 A から、分析により Ni が全く検出されなかったことは、Ni は Cu に比べ極めて析出しにくいことである。これは、イオン化傾向の差（還元電位 V の差）が非常に大きいことを表している。

$\text{Cu}^{2+} : \text{Ni}^{2+} = 1 : 9$ の溶液からメッキした試料 C は、Cu が 1 に対し Ni が 0.7 以上の割合で析出したので、 Ni^{2+} イオン濃度をさらに高めれば、析出するメッキの $\text{Cu} : \text{Ni} = 1 : 1$ に近づけることは可能と考えられる。

メッキの状態は、試料 B と試料 C は Ni の含有率がかなり異なるにも関わらず、見た目は違いのない黒色である。他にイオン濃度の比を変えた溶液からも同様の黒いメッキ状態しかできなかった。 NiSO_4 溶液のみからメッキした場合は、きれいな銀白色の金属光沢が得られたため、Cu を含んだ合金メッキは赤みがかかった金色のようなメッキになると予想したが、今回の実験ではそのようなものは得られなかった。今回得られた黒色のメッキ面は、Cu 原子と Ni 原子が規則正しい結晶構造を持つことができないことが考えられる。他の要因は、メッキ表面が平滑でないことが考えられる。

5. 今後の研究

今回の実験に用いた光沢剤として、図解実験観察大辞典（東京書籍）に記載されていた NH_4Cl とホウ酸を金属イオン溶液に添加した。合金メッキの作成で、黒色の光沢がない原因がメッキ表面が平滑でないことであれば、工業的にはメッキの光沢剤は数え切れないほど様々なものが知られているので、それらの光沢剤を試していきたい。また、メッキ温度や pH など、実験条件を変えることで光沢のある合金メッキが作成できるのではないかと考えられる。

また、イオン化傾向に近い Cu と Ag の合金メッキを試みれば、光沢のある合金メッキができると考えられるので挑戦してみたい。

6. 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）
- ・基礎化学コース電気化学（丸善）