

非水めっき浴からの金属薄膜コーティング

解説

高橋 節子*・小浦 延幸*2

Thin Metal Coating from Non-aqueous Electrolytes

Setsuko TAKAHASHI and Nobuyuki KOURA

1. 緒 言

既存の材料では果たし得なかった性能を持ち、しかも限界を超えた過酷な使用条件に耐え得る新しい材料へのニーズがますます高まっている。そのため、基材の特性を生かしつつ表面に機能性を持たせるといふ、新しい表面処理材が注目されつつある。

表面処理法としては、熔融めっき、電気めっき、蒸着等が主なものとしてあげられる。電気めっきは、高純度・高品位（ピンホールが少ない等）なめっき層が得られる点、組成比の正確な合金めっき層が得られる点、厚さの調整が理論的に行える点、しかもそれらが連続的に行える点等から、高機能性材料の大量生産に最も適している。現在工業的に行われている電気めっきは、ほとんどが水溶液を用いるものであり、主なめっき金属としては、Cu, Cr, Ni, Znなどがあげられるが、その種類は限られる。酸素親和力がきわめて強いTi, Ta, Nb, V等については、 H_2O からの酸素あるいは溶存酸素の影響により、また、酸化還元電位の著しく卑な1A族、2A族等は、 H_2O あるいは H^+ からの H_2 ガスの優先析出により、いずれも水溶液中からのめっきは不可能である。このようなめっき不可能とされてきた金属めっきが可能となれば、存在しえなかった新材料の創出が可能となる。それを可能とするのが、 H_2O の存在しない系から行われる“非水めっき”である。

ここでは、過去に行われた非水めっきの研究例を調査・整理してそれらの現状を把握するとともに、基礎事項として電析機構、微視的浴構造解析についてもまとめてみた。また、高機能化を求めて、“非水めっき”の分野でもその工業化が試みられている現状を、Alめっき、Al-Mnめっきを例に概説した。さらに、あえて“非水めっき”の展望についても言及を試みた。

2. 非水めっきの研究例

2.1 各金属のめっき方法と特徴

これまで非水めっきとして研究されてきた金属を、表1の網がけで示した。水溶液からのめっきが不可能な金属に関する研究が主であるが、水溶液でも可能な金属(Ni, Cu)に関する研究もされている。このように、非水浴（有機溶媒浴、熔融塩浴）を用いることによって、めっきの範囲が広がり、多くの分野での使用が見込まれる。そこで、周期表に従って各金属を分類し、それらの電析について概説する。

1A族のアルカリ金属は非常に活性であり、電位が卑であるため、二次電池用活物質として注目され、それらの電析に関しては、表2に示したようにかなり古くから検討されている。最近では、リチウム二次電池が注目を浴び、充電時(Liの電析が起こる)におけるLiのデンドライト対策が重要課題として上げられている。また、触媒としても有望視されている。

2A族についての研究例を表2に示したが、この族についても古くから多くの研究がなされている。特に、Beは軽い高耐食性材料のため、この電析については要

表1 周期表による非水めっきの研究例

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8			1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Pa	Ac															

平成2年12月25日受付 (Received Dec. 25, 1990) (依頼解説)

* 日新製鋼(株)新材料研究所係長研究員 工博 (New Materials Research Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koyashinmachi Ichikawa 272)

*2 東京理科大学理工学部教授 工博 (Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo)

Key words: metal coating; non-aqueous electrolyte; molten salt.

表 2 A 族の非水めっき研究例

	金属	め っ き 浴	電 析 状 態	文献名
1	Li	LiCl+(アセトン, ピリジン, ニトロメタン, エチレンジアミン) LiCl+ジメチルホルムアミド (DMF), アセトニトリル LiCl, LiClO ₄ , ジメチルスルホキシド (DMSO), THF	緻密な皮膜 電流効率 70%	1)~9) 10)11) 12)13)
	Na	NaI+アセトン, ピリジン, エチレンジアミン 有機金属化合物		9)14) 15)
	K	KCNS+アセトン, ピリジン, エチレンジアミン		9)16)
	Rb	プロピレンカーボネート		17)
	Cs	プロピレンカーボネート		17)
2	Be	有機溶媒, ジメチルベリリウム+ジエチルエーテル Be 塩+アセトアミド Be(NO ₃) ₂ , Be ハロゲン化合物+アルキルピリジニウム塩 有機金属 Be 化合物+4 級アンモニウム塩 ジメチルベリリウム+BeCl ₂ +ジエチルエーテル (DEE) ジメチル Be+デカボラン+BeCl ₂ +DEE, アセトニトリル	黒い電析物, 電流効率 70% 黒色アモルファス Be の電析は得られない Be の電析可能 電流効率 95% 灰色平滑電析, 電流効率~90%	18)19) 20) 21) 22) 19)23) 24)25)
	Mg	マグネシウムアルキルハライド+デカボラン+THF, エーテル メチルマグネシウムクロリド+トリエチルボロン+THF	白い平滑な電析 99% の Mg	26) 24)
	Ba	BaI ₂ +ピリジン		27)
	Ca	CaCl ₂ +アセトン, カルシウムアミド+ホルムアミド		28)
	Sr	Sr(NO ₃) ₂ , SrI ₂ +アセトン		28)
4	Ti	TiCl ₃ +DMSO NaCl+KCl+K ₂ TiF ₆ ピロゾル法 (浴中に Ti を浸漬)	電析可能 デンドライト, 均一なめっき 900°C, 7 h で 80~100 μm のめっき	30) 31)~33) 34)
	Zr	KCl+LiCl, NaCl+ZrCl ₄ , KF+LiF+K ₂ ZrF ₆	デンドライトまたは粉末状析出	35)
	Hf	塩化物+DMSO	電析可能	30)
5	V	溶融塩	電析可能	36)
	Nb	LiF+NaF+KF+K ₂ NbF ₇	平滑な電析	37)38)
	Ta	LiF+KF+NaF+K ₂ TaF ₇ , LiF+KF+K ₂ TaF ₇ TaCl ₅ +AlCl ₃ +EMIC	平滑な電析 10 μm 以上可能 浴中イオンの検討	39)40) 41)
6	Cr	CrCl ₃ +アセトン, ホルムアミド+KCrCl ₂ (NH ₄)(Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄)H ₂ O (Cr(NH ₃) ₅ SCN)(SCN) ₂ +アセトアミド+ホルムアミド Cr(III)+アセテート	ダル状析出, 密着性良好 電析可能 電析状態良好	42)~45) 46) 47)
	Mo	アンモニア, ホルムアミド, アセトアミド, ヒドラジン K ₃ MoCl ₆ +NaCl(LiCl)+KCl KF+Li ₂ B ₄ O ₇ +Li ₂ MoO ₄ , KF+Na ₂ B ₄ O ₇ +K ₂ MoO ₄	電析可能 粉末またはデンドライト析出 厚づけにおいても平滑析出	48) 49) 50)~54)
	W	LiCl+KCl+K ₂ WO ₄ , LiF+KF+K ₂ WO ₄ +Na ₂ O Na ₂ P ₂ O ₇ +NaPO ₃ +WO ₃ +NaCl りんタンクステン酸ナトリウム+THF LiF+NaF+KF+K ₂ WO ₄ , WO ₃ +ZnBr ₂ +NaBr	Na ₂ O 添加で平滑析出 99.8% の W 銀白色金属状電析 750°C, 5~25 A/dm ²	55)56) 57) 58) 59)60)

求が強い。しかしながら、ほとんどの浴において黒色の析出物であり、良好な電析は得られていない。Mg については、有機金属塩を用いることにより、かなり良好なめっきが得られている。

3A 族の Sc, Y については、有機溶媒を用いた研究が行われている¹⁸⁾が、電析されないと報告されている。また、La の研究例は見当たらない。

4A 族 (表 2) では、Ti の電析に関する研究が盛んである。溶融塩浴からの電析では、デンドライト析出になるという報告が主であるが、均一なめっきになるという報告も見られる。Zr の電析も、溶融塩からの検討が主

である。有機溶媒として、主として DMSO (ジメチルスルホキシド) 浴の検討が行われている。

5A 族 (表 2) の Nb, Ta は高融点および高耐食性材として、めっきの要求が強い。V については、溶融塩で検討されている。Nb については、Li₂NbF₇ をプロピレンカーボネート、THF (テトラヒドロフラン)、アセトニトリルに溶解した浴からの電析についての報告があり、3 μm の Nb めっきを得ている。また、ふっ化物系溶融塩浴を用いた場合、700~825°C で 0.5~12.5 A/dm² の電流密度で平滑な Nb めっきを得ている。Ta については、溶融塩浴からの検討だけで、750~850°C

と高温ではあるが、 $3\sim 10\text{ A/dm}^2$ で、厚いめっき厚 ($\sim 200\text{ }\mu\text{m}$) でもかなり平滑な電析物が得られている。

6A 族 (表 2) では、Cr, Mo, W いずれも非水溶液からのめっきが検討され、金属状の平滑なめっきが得られている。Cr については、アセテート浴を用い、電流密度は低い、Cr 析出を得ている。Mo については、溶融塩浴での検討が主で、 K_2MoO_4 等の酸化物を含む溶融塩を用い、 $750\sim 850^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 10\text{ A/dm}^2$ で電解して、95% 以上の効率でしかも $70\text{ }\mu\text{m}$ と厚い平滑な皮膜を得ている。W についても多くの検討がなされている。有機溶媒浴としては、りんタングステン酸ナトリウムを THF に溶解した浴が最適とされているが、析出物は、W とタングステン酸化物の共析である。溶融塩浴としては、 $\text{WO}_3\text{-ZnBr}_2\text{-NaBr}$ 浴およびふっ化物浴からの検討があるが、ふっ化物浴からかなり平滑な W めっきが得られている。

7A 族の Mn については、有機溶媒浴からの電析が検討されている^{61)~63)} が、Tc, Re についての研究例は見られない。

8 族は水溶液からのめっきが可能であるが、Fe, Co, Ni については、有機溶媒を用いた浴からの検討も行われている⁶¹⁾⁶³⁾⁶⁴⁾⁶⁸⁾⁶⁹⁾。Rh, Pd, Ir, Pt については、シアン系溶融塩を用いた浴からの電析が検討されている¹⁰⁹⁾。

1B 族については、有機溶媒を用いて検討されている

が、とくに Cu については、かなり多くの溶媒で検討されている⁷⁰⁾⁷¹⁾。

2B 族については、ほとんど研究されていない。

3B 族 (表 3) の Al については、Al の持つ機能性と耐食性を各種基板材料に付与したいという古くからの希望があり、多くの検討がなされている。Ga については、常温溶融塩浴からの電析の報告があり、興味深い。

4B 族 (表 3) では、Si の電析が近年の太陽電池あるいは半導体分野の発展に伴い、注目を浴びている。Ge, Sn, Pb についても、有機溶媒を用いた浴からの電析が検討されている。

5B 族については、研究例が少ない。As については、やはり半導体分野に関係するため、最近、常温の溶融塩からの電析が検討されている¹⁰⁰⁾。

6B 族については、研究例はみられない。

合金 (表 4) については、自動車鋼板用防食めっきとして使われている Zn-Ni 系合金めっきを、非水溶液から検討している例がある。Al 合金は高強度で高耐食性を示すなどの点から、Al-Mg および Al-Mn についての研究が盛んに行われている。また、半導体としての Ga-As 合金めっきの検討も進められている。

2.2 電析機構

この“非水めっき”の研究例は古い、実用化されたものはまだほとんどなく、その分基礎研究面はひどく遅れているのが現状である。従って、電析機構について系

表 3 B 族の非水めっき研究例

金 属	め っ き 浴	電 析 状 態	文献名
Al	$\text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{KCl}$ $\text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3 + \text{THF}$ $\text{AlBr}_3 + \text{エチルベンゼン} + \text{トルエン}$ $\text{AlBr}_3 + \text{KBr} + \text{アルキルベンゼン}$ $\text{NaF} + \text{AlEt}_3 + \text{トルエン}$ $\text{AlBr}_3 + \text{ジメチルアニリン}$ トリフルオロ酢酸 $\text{AlBr}_3 + \text{芳香族溶媒}$ $\text{AlCl}_3 + \text{BPC, EMIC}$	デンドライト 平滑な電析 平滑な電析 平滑な電析 平滑な電析 平滑な電析 平滑な電析	75)76) 77)~80) 81)~84) 85)~87) 88)~90) 91)92) 93)94) 95)96) 97)~99)
Ga	$\text{GaCl}_3 + \text{EMIC}$	電析可能	100)
Si	$\text{SiX}_4 (\text{X} = \text{Cl, Br, I}), \text{H}_n\text{SiX}_{4-n} (n = 1\sim 3)$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{酢酸}$ $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6, \text{K}_2\text{SiF}_6) + \text{有機溶媒}$	白色-灰色電析, $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 青色アモルファスシリコンの電析 青色アモルファスシリコンの電析	101) 102) 103)
Ge	$\text{GeCl}_4 + \text{プロピレングリコール}$	光沢 Ge の電析	104)
Sn	塩化すず + DMF, DMSO		30)
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{-ブチンジオール} + \text{DMF}$	電流効率 50%	30)

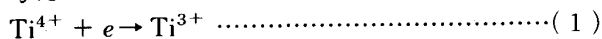
表 4 合金の非水めっき研究例

合 金	め っ き 浴	電 析 状 態	文献名
Zn-Ni	$\text{ZnCl}_2 + \text{NiCl}_2 + \text{メタノール, エタノール}$	正常型共析	105)
Ga-As	$\text{GaCl}_3 + \text{AsCl}_3 + \text{EMIC}$	常温, 共析	100)
Al-Mn	$\text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{MnCl}_2$	光沢, アモルファス	106)
	$\text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MnCl}_2$	光沢, アモルファス	107)
Al-Mg	$\text{KF} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al} + \text{iso}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{トルエン}$	0~100% Al の合金析出が可能	108)

統的に整理することは不可能で、散見される例をいくつか取り上げてみることにする。

(1) NaCl-KCl-K₂TiF₆ 浴からの Ti の電析³¹⁾

NaCl-KCl(1:1)-K₂TiF₆ 系でのボルタモグラムの測定し、Ag 参照極に対して、陰分極曲線で -0.3 V および -1.5 V の二つのピークが観測され、次の 2 段階反応が考えられた。



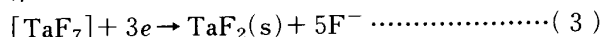
(2) Nb の電析

SENDEROFF ら³⁷⁾ は、クロノポテンシオメトリーによってふっ化物系溶融塩からの Nb の還元反応について検討している。その結果、Nb⁵⁺ は 3 ステップで還元が起こることを示している。参照極を Ni/Ni²⁺ として測定し、-0.11 V で Nb⁵⁺ + e → Nb⁴⁺ の反応、-0.76 V で Nb⁴⁺ + 3e → Nb⁺ の反応、-1.02 V で Nb⁺ + e → Nb の反応が起こって金属析出となる。高効率で密着性の良い金属を得るためには、浴の平均価数をあらかじめ 4 に還元しておけばよい。

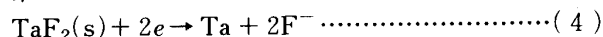
(3) ふっ化物浴からの Ta の電析⁴⁰⁾

SENDEROFF らは、LiF-NaF-KF 共晶塩に K₂TaF₇ を添加した浴について、650~850°C で Ta 金属の電析機構について検討し、以下のような電析機構を報告した。

第一ステップ



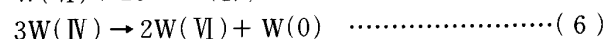
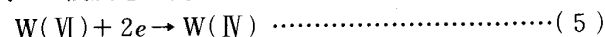
第二ステップ



また、Ta(V)の拡散定数は $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (750°C) と求められた。

(4) W の電析

伊藤⁵⁵⁾ は LiCl-KCl 共晶塩に K₂WO₄ を添加し、WO₄²⁻ の還元反応について RRDE (回転リング・ディスク電極) 法およびボルタンメトリーによって検討し、次の二段反応を提唱した。

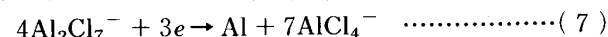


また、WO₄²⁻ の拡散定数を RRDE から、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と求めている。

(5) Al の電析

i) AlCl₃-NaCl 浴および AlCl₃-NaCl-KCl 浴

MAMANTOV ら¹¹⁰⁾ は、175°C における Al の電極反応をボルタンメトリーから検討し、Al の析出は



によるとした。しかし、Al のような多価イオンの場合、中間体をとって反応が進み、その素反応の一つが律速段階となると考えられる。K. SCHULZE¹¹¹⁾ によると、Al²⁺ + e → Al⁺ あるいは Al³⁺ + 3e → Al が律速となるとされている。さらに筆者ら¹¹²⁾ は、AlCl₃-NaCl-KCl 浴において、RRDE 法による中間体の検出を試み、

還元反応では Al(I) なる反応中間体を検出した。

ii) AlCl₃-BPC (ブチルピリジニウムクロリド) および AlCl₃-EMIC (エチルメチルイミダゾリウムクロリド) 浴

これら常温溶融塩での Al の還元および溶解反応は、上に示した系と同様である。AlCl₃-BPC 系では、AlCl₃ 濃度変化に対する分極曲線や電位測定等から、反応形態や反応機構を求めている¹¹³⁾¹¹⁴⁾。また、Al₂Cl₇⁻ の拡散定数は、 $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と求められている¹¹⁵⁾。さらに、AlCl₃-EMIC 浴では、P. K. LAI ら¹¹⁶⁾ は、クロノポテンシオメトリーおよびサイクリックボルタンメトリーから検討している。

(6) Si の電析

Si(OC₂H₅)₄ からの a-Si の析出¹⁰²⁾ は、Si(OC₂H₅)₄ が水により加水分解をうけて Si(OH)₄ となり、これが電気化学的あるいは発生水素により還元され、ニッケル板上に析出すると考えられている。

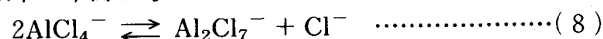
2.3 浴特性

非水めっきに関しては、電析機構についてもあまり研究は進んでいないが、非水めっき浴に関する微視的な浴構造や浴中イオン種等、溶液論的な立場からの研究はさらに少ない。Al, W に関しての若干の結果を紹介する。

(1) AlCl₃-NaCl 系溶融塩

i) 浴中イオン種

浴中における Al 錯体に関する平衡を考慮し、AlCl₃ 濃度変化に対する Al 極の自然電位変化を調べることにより、各イオン種の活量が求められている。AlCl₃-NaCl 系については多くの研究が行われ^{117)~119)}、以下の平衡が考えられている。



この平衡定数は、 10.6×10^{-8} (175°C) である¹¹⁷⁾。AlCl₃ 濃度に対するイオン種の活量変化を図 1 に示す。これから、50 mol% AlCl₃ 以下の浴 (塩基性浴) では AlCl₄⁻ が主として存在するが、50 mol% 以上の酸性浴

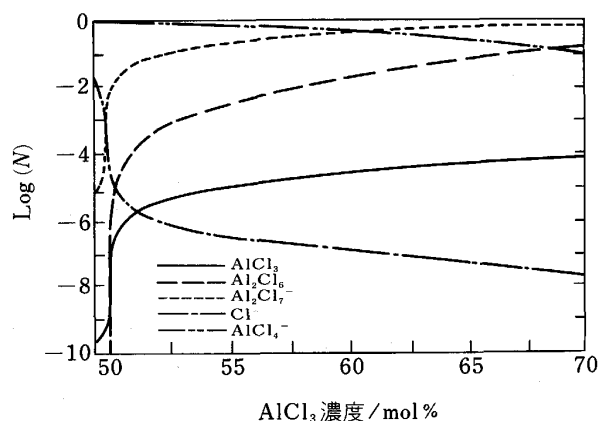


図 1 AlCl₃-NaCl 系浴中での各イオン種の活量変化

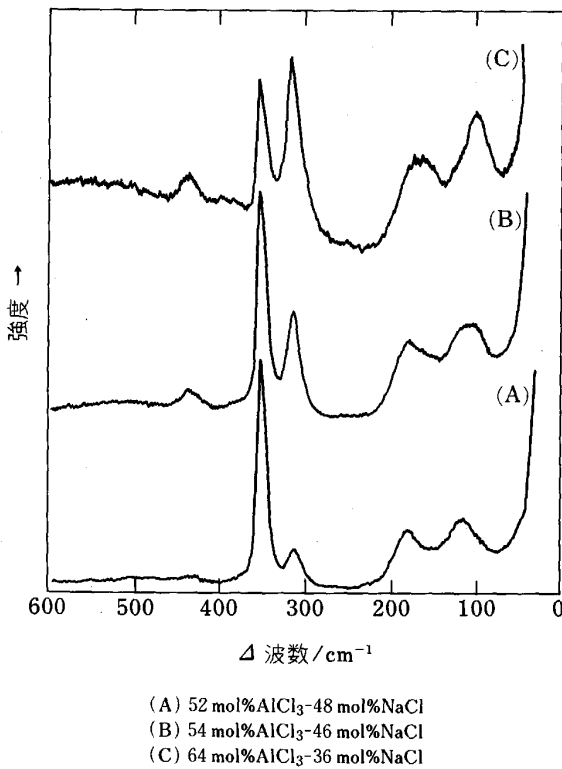


図2 熔融 AlCl₃-NaCl 系のラマンスペクトル (225°C)

では, Al₂Cl₇⁻ の活量の増大することがわかる。

ii) 構造解析

上に示したように, イオン種についての推定は可能であるが, 実際的にはラマン分光分析や NMR で, さらにより実際的には溶液 X 線回折や MD (分子動力学) 法コンピュータシミュレーションにより構造解析ができる。ラマンによる解析結果¹²⁰⁾ を図2に示す。50 mol% AlCl₃ 浴ではほとんどの Al イオンが AlCl₄⁻ 構造, 高

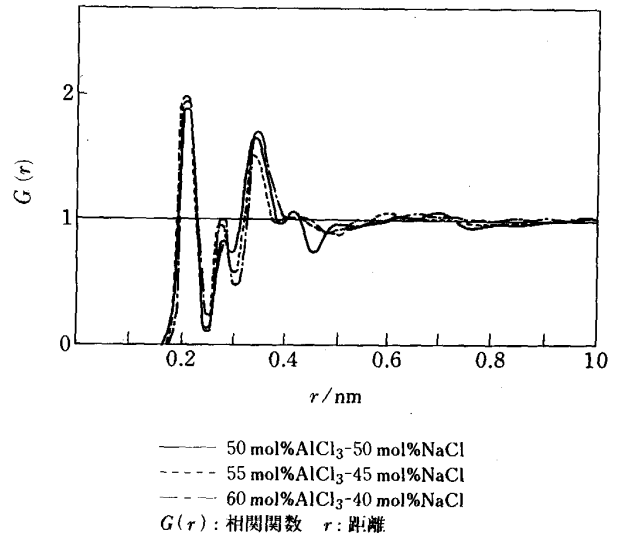
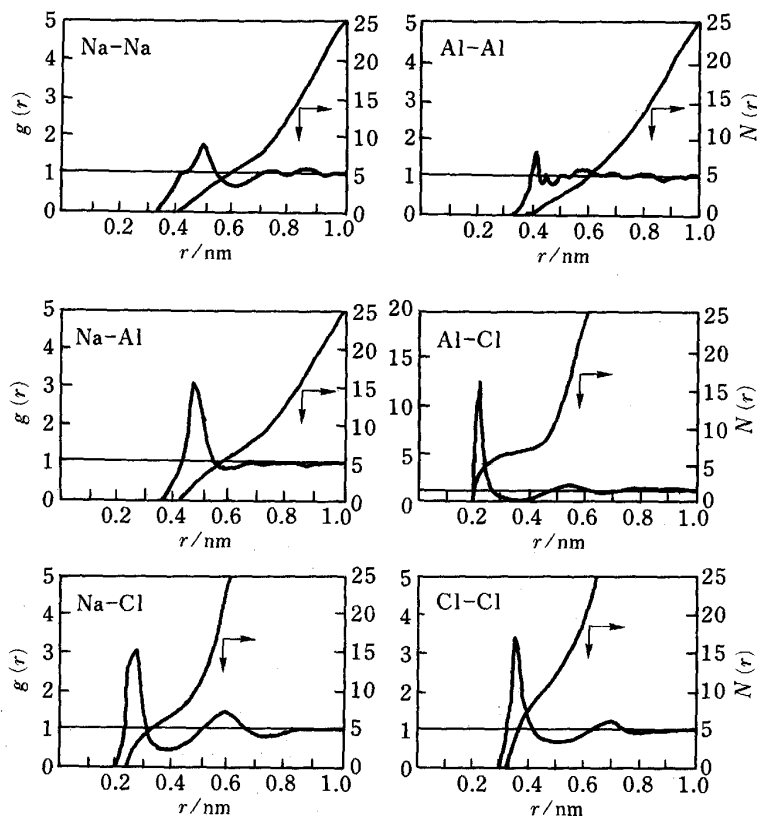
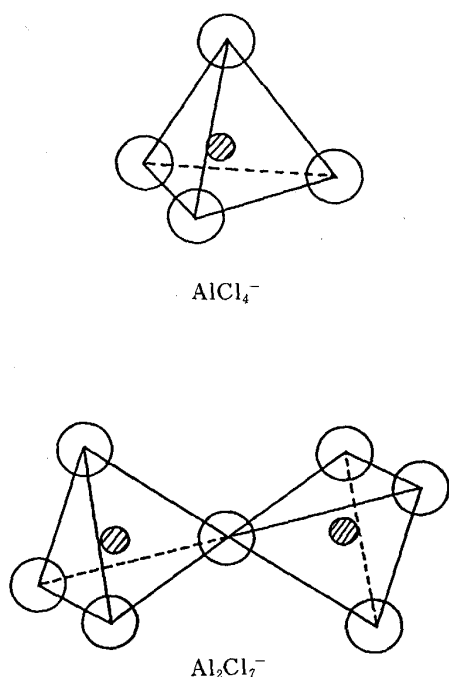


図3 熔融 AlCl₃-NaCl 系の相関関数



$g(r)$: 二体相関関数 $N(r)$: 平均配位数 r : 距離

図4 熔融 60 mol%AlCl₃-40 mol%NaCl 系の二体相関関数と平均配位数

図 5 AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- のモデル図

濃度 AlCl_3 浴ではほとんどが Al_2Cl_7^- であることは明らかである。また、溶液 X 線回折¹²¹⁾ による各 AlCl_3 濃度の動径分布関数を図 3 に示す。これから各原子間距離も求めることが可能で、Al-Cl は 0.215 nm と求まる。さらに、MD 法¹²²⁾ を用いれば、各原子の存在状態（各時間での存在位置、原子間角度、動的性質等）がよくわかる。60 mol% AlCl_3 -40 mol% NaCl 浴における二体相関関数を図 4 に示した。これによって、各イオン間の最近接距離は Na-Na 0.493, Na-Al 0.452, Na-Cl 0.260, Al-Al 0.425, Al-Cl 0.215, Cl-Cl 0.345 nm であることが分かる。また、角度分布関数より、 AlCl_4^- イオンにおける Cl-Al-Cl の角度分布をみると約 109 度で、Al のまわりに Cl が四つ配位した正四面体構造の存在していることが分かる。さらに Al_2Cl_7^- は、二つの AlCl_4^- イオンが一つの Cl を頂点共有した構造となっていることも分かる（図 5）¹²³⁾。

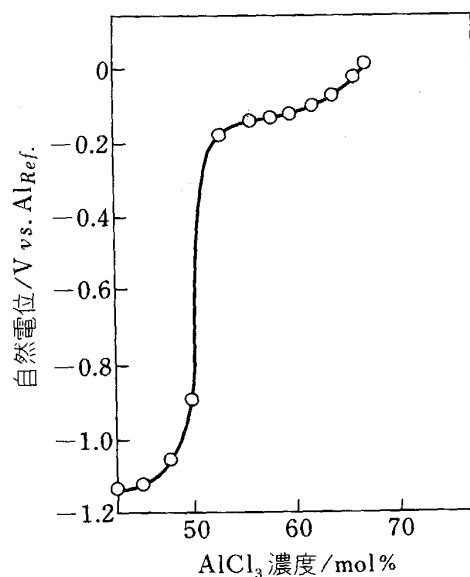
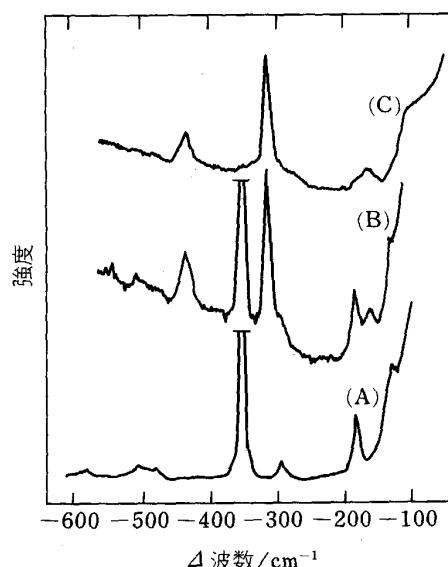
(2) AlCl_3 -BPC (ブチルピリジニウムクロリド) 系 溶融塩

i) 浴中イオン種¹¹⁵⁾

AlCl_3 濃度の変化による Al の浸漬電位変化を調べると、図 6 のように 50 mol% AlCl_3 濃度を境に急激な変化がみられ、イオン種の活量の急激なる変化が予想される。この電位の変化から、 $K = 1.54 \times 10^{-13}$ と求まっている。各 AlCl_3 濃度に対するこの浴中での AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , Cl^- の活量を計算して、図 1 とほぼ同様な結果が得られている。

ii) 構造解析

この常温溶融塩のラマンスペクトル¹²⁴⁾ を図 7 に示

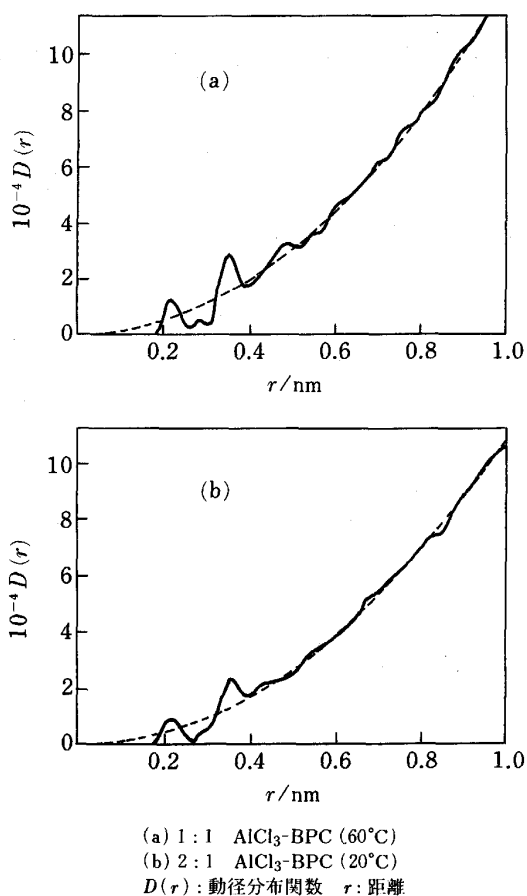
図 6 AlCl_3 -BPC 浴中での Al 極の電位変化

(A) 50 mol% AlCl_3 -50 mol% BPC
(B) 60 mol% AlCl_3 -40 mol% BPC
(C) 67 mol% AlCl_3 -33 mol% BPC

図 7 溶融 AlCl_3 -BPC 系のラマンスペクトル

す。やはり AlCl_3 -NaCl 系と同様、 AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- に関するピークが見られている。 AlCl_3 濃度に対してみると、50 mol% では AlCl_4^- のみで 60 mol% 濃度では AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- が 1:1 の比で存在し、67 mol% では Al_2Cl_7^- のピークだけになる。これによって上の活量変化が裏づけられる。

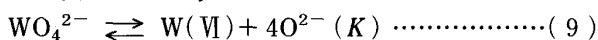
また、溶液 X 線回折法により 1:1 および 2:1 組成浴の構造解析が行われている¹²³⁾。図 8 に 1:1 および 2:1 組成の動径分布関数曲線を示した。どちらにおいても 0.215 nm と 0.350 nm とにピークが見られ、それぞれ Al-Cl, Cl-Cl の原子間距離を示すと考えられて

図8 溶融 AlCl_3 -BPC 系の動径分布関数

いる。その距離の比および Al に対する Cl の配位数 4 から、 AlCl_4 は正四面体構造を基本とした浴構造をとっていることが推測されている。2:1 組成浴の動径分布関数曲線には、1:1 組成では見られなかった 0.420 nm 付近にピークがあらわれ、これは二つの AlCl_4 正四面体が一つの Cl を頂点共有した Al_2Cl_7^- が浴中に存在している、その Al-Al 対の結合距離を示していると考えられている (図5 参照)。このように、錯体構造の距離まで求めることができるのである。さらに、MD 法でシミュレーションできれば、各原子の配置や動きまで明らかになるが、現状ではまだそこまで至っていない。

(3) W めっき浴

伊藤ら⁵⁶⁾は、 $\text{LiF-KF-K}_2\text{WO}_4$ 浴中のタンゲステン酸イオンの平衡状態について検討しており、全体の平衡反応は次のように考えている。



上の平衡は以下の 4 ステップの解離反応から成っている。

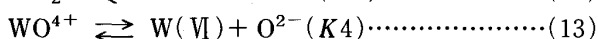
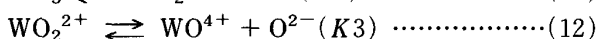
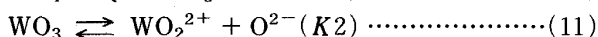
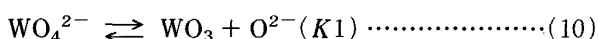


表5 アルミニウムめっきの主な電解条件

めっき温度	90~100°C
電流密度	1~2 A/dm ²
めっき電圧	5~30 V
比電導度	約 $1.5 \cdot 10^{-2}$ S/cm
電流波形	逆角形パルス
電解質の耐負荷	0.5~0.8 A
析出速度	約 12~24 $\mu\text{m/h}$
陰極電流効率	90~100%

これらの電位変化から、 $K = 5 \times 10^{-12}$ と求めている。

3. 非水めっきの実用化

工業規模で行われている有機溶媒系浴 (OS 浴と略記) の Al めっき⁸⁸⁾、実用化に近い常温溶融塩浴 (RT 浴と略記) からの Al めっき⁹⁹⁾、および中高温 (約 200°C) 溶融塩浴からの Al-Mn 合金めっき¹⁰⁷⁾ について、いくぶん詳細に紹介する。

OS 浴 Al めっきについては、量産化技術の確立とともに、パイロットプラントも完成されている。工程は、前処理、脱水処理、Al めっき処理、後処理から成る。前処理では、脱脂、洗浄、Ni めっき、活性化を行う。脱水処理では、めっき母材に付着した水分を完全に除去するため、脱水油を用いている。Al めっき工程は、若干加圧した N_2 ガスを満たしたユニット内で行われる。ユニット内には洗浄槽、めっき槽が装備されており、前洗浄、Al めっき、後洗浄の順に処理される。Al めっきの電解条件を表5に示す。なお、めっき浴は前に述べたように、爆発性のあるトリアルキルアルミニウムを使用するため、空気の混入に対してかなり注意を要しているようである。後処理では、耐食性を要求される製品に関しては、黄色クロメートまたは無色クロメートを行う。また、外観性、電気絶縁性が要求される場合には、陽極酸化処理を行う。プラントはラック式が主であるが、バレル式についても開発が進められている。

最近開発された RT 浴 Al めっきにおいては、コイルへの連続めっきや部品へのめっき (ラック方式、バレル方式) について、パイロットラインによる操業の検討が行われている。めっき浴の劣化を防ぐため、 N_2 雰囲気中で Al めっきを行うが、空気と触れても引火等の危険はなく、操業上の取扱いも容易である。基本的な浴特性および電析機構等については前述したが、実用化のためには、生産性を向上させるための電流密度の向上、めっき面の平滑化のための添加剤の開発、また密着性向上のための前処理法の検討、さらにはパイロット操業条件の検討等が行われている。電流密度の向上では、めっき浴温度の効果について調べられ (図9)、100°C まであげると BPC 系では 12 A/dm²、EMIC 系では 20 A/dm² まで可能である。また超音波および噴流の効果の検討 (表6) では、BPC 系において、超音波で 1.5 倍、噴流 (2.5 m/s) で 3 倍の電流密度まで向上させている。一方、めっき面の平滑化においては、添加剤による効果が

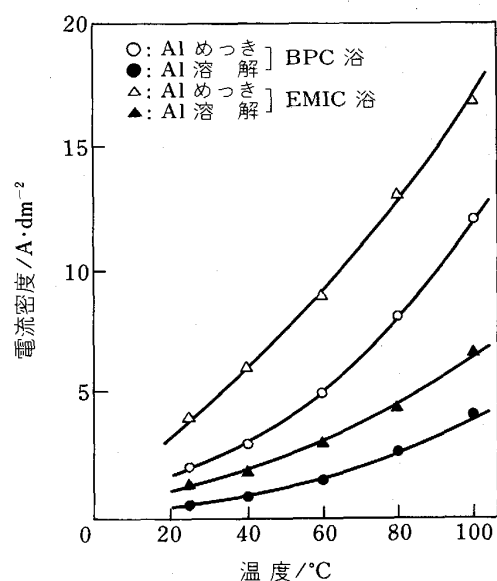


図 9 Al の電析および溶出の電流密度-温度曲線

表 6 Al めっき可能な電流密度範囲

めっき条件	電流密度/A dm ⁻²					
	2	4	6	8	10	12
25°C スターラー攪拌	2	4	6	8	10	12
25°C 超音波攪拌	2	4	6	8	10	12
25°C ジェット噴流	2	4	6	8	10	12
60°C スターラー攪拌	2	4	6	8	10	12
60°C 超音波攪拌	2	4	6	8	10	12
100°C スターラー攪拌	2	4	6	8	10	12

調べられ、30 μm 以上の厚めっきでも平滑な面が得られている。密着性向上のための前処理の検討では、めっき直前に同一溶融塩を用い、陽極溶解処理を施すと母材がステンレスであっても密着性に優れた Al めっきが可能である。現在得られている製品例を写真 1 に示した。常温での操業であり危険もないことから、大型のコイルへのめっきも期待される。また、小物部品に対しても大量処理が可能となるであろう。

Al-Mn 合金めっきは、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-MnCl}_2$ 系溶融塩を用いて約 200°C で行われている。製造工程はアルカリ電解脱脂→水洗→塩酸酸洗→水洗→乾燥→予熱→前電解活性化処理→Al-Mn めっき→水洗→乾燥の順であり、予熱槽およびめっき槽出口まで窒素雰囲気中に保たれている。Mn の含有量に対して電析結晶の表面状態を観察すると、15 wt% を超えたところから光沢のある外観を呈するようになり、45 wt% を超えるところでパウダー状の析出となっている。その皮膜の X 線回

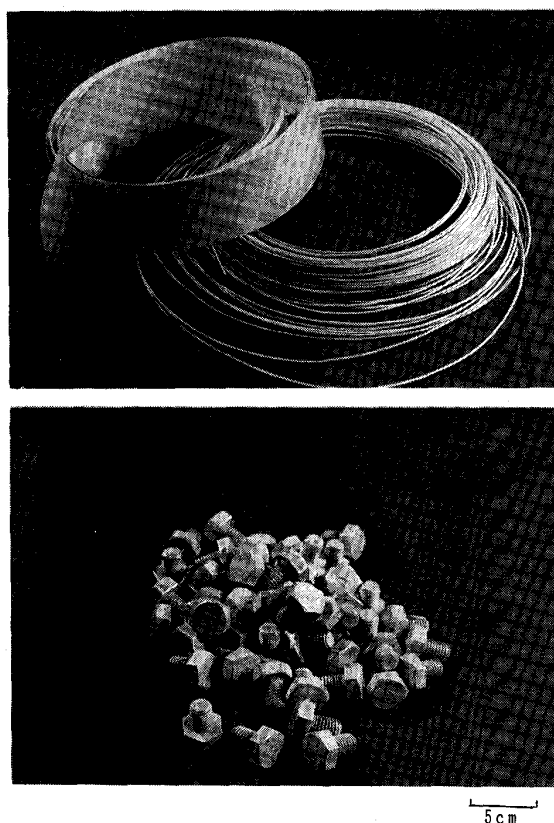


写真 1 Al めっきしたコイル、ワイヤー、ボルト

折から、25~40 wt% ではほとんど非晶質となることが分かっている。ベンチスケールの連続コイル実験がすでになされ、実用レベルへのスケールアップが期待されている。

4. 非水めっきの展望

上記 2. で示したように、非水浴を利用することによってめっき可能な金属の種類は増大し、今後表面処理の重要な位置を占めることになると予想される。現在、実用化に近づいたものは Al 系のめっきだけであり、その他の金属はラポレバルでの可能性が示唆されているにすぎない。これを実用化に近づけていくためには、操業上の問題点が少ないこと、めっき浴が安定であることが最低限必要である。その点から考えると、“非水=危険、溶融塩=高温”というイメージを払拭した常温溶融塩を用いためっき技術が注目値すると考えられる。すなわち、有機系イオン性ハロゲン化合物と各種金属ハロゲン化合物との混合溶融塩は、かなり低温（常温付近）の融点を示すと予想され、組成比によって電析しやすい錯体を形成できれば、多くの金属電析が可能になる。それを進めるためには、各組成比での電析実験とともに基礎的解析、すなわち、電析反応機構、イオン種の平衡状態や浴の微視的構造解析を十分行う必要がある。非水めっきの実用化達成には、基礎解析の積み重ねが重要であろう。

今後、Al めっきにつづき Ni めっきが高耐食表面処理として注目されるであろう。また、高融点金属として W, Mo, Nb, Ta 等、軽量で耐食性を有する Be 等も検討対象としてあげられるであろう。このような金属のめっきが可能となれば、さらに合金電析へと目が向けられ、これまで存在しなかった新しい材料の開発も大いに期待される。

5. ま と め

新しい表面処理の分野として、非水めっきを取り上げ、研究例の紹介から今後の展望まで述べてみた。周期表の 1~8 まではめっきの可能性は示されているが、実用化に近づいているのは Al 系のめっきだけである。非水めっきの普及にはかなり時間を要するとも考えられるが、これまで電気めっきとして不可能であった金属のめっきが可能となることを考えると、この分野の研究にもっと力が注がれるべきであろう。

文 献

- 1) S. V. LASZCZYNSKI: Z. Electrochem., **2** (1895), p. 55
- 2) A. SIEMENS: Z. Anorg. Allg. Chem., **41** (1904), p. 249
- 3) H. E. PATTEN and W. R. MOTT: J. Phys. Chem., **8** (1904), p. 153
- 4) H. E. PATTEN and W. R. MOTT: J. Phys. Chem., **12** (1908), p. 49
- 5) S. V. LASZCZYNSKI and S. V. GORSKI: Z. Electrochem., **4** (1897), p. 290
- 6) L. KAHLBERG: J. Phys. Chem., **3** (1899), p. 602
- 7) S. I. YAKUBSON and M. A. ABRANOVA: Ukr. Khim. Zh., **17** (1951), p. 902
- 8) H. C. MANDELL, Jr., W. M. McNABB and J. F. HAZEL: J. Electrochem. Soc., **102** (1955), p. 263
- 9) G. L. PUTHAN and K. A. KOBE: Trans. Electrochem. Soc., **74** (1938), p. 609
- 10) M. GIORODANO and J. BAZAR: Electrochim. Acta, **11** (1966), p. 741
- 11) K. B. KHLYSTOVA and V. N. KORSHUNOV: Sov. Electrochem., **7** (1971), p. 981
- 12) T. TAKEI: Surf. Technol., **9** (1979), p. 285
- 13) T. TAKEI: J. Appl. Electrochem., **9** (1979), p. 587
- 14) H. E. PATTEN and W. R. MOTT: Electrochem. Ind., **1** (1903), p. 417
- 15) K. ZIEGLER, H. LEHMKUHL and W. GRIMME: German Patent 1, 114, 330 (1961); 1, 146, 258 (1963); 1, 144, 490 (1963)
- 16) M. G. LEVI and M. VOGHERA: Gazz. Chem. Ital., **35** (1905), p. 277
- 17) J. JORNE and C. W. TOBIAS: J. Appl. Electrochem., **5** (1975), p. 279
- 18) A. BRENNER: Adv. Electrochem. Eng., **5** (1967), p. 209
- 19) G. B. WOOD and A. BRENNER: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), p. 29
- 20) T. P. DIRKSE and H. T. BRISCOE: Met. Ind. (N. Y.), **36** (1938), p. 284
- 21) F. H. HARLEY and T. P. WIER, Jr.: J. Electrochem. Soc., **98** (1951), p. 203
- 22) W. STROHMEIR: German Patent 1, 179, 074 (1964)
- 23) I. A. MENZIES, D. L. HILLS and L. W. OWEN: Nature (London), **183** (1959), p. 816
- 24) A. BRENNER and J. L. SINGH: Trans. Inst. Met. Finish., **49** (1971), p. 71
- 25) T. TAKEI: Surf. Technol., **9** (1979), p. 285
- 26) A. BRENNER: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), p. 99
- 27) G. von HEVESY: Z. Electrochem., **16** (1910), p. 672
- 28) A. von SIEMENS: Z. Anorg. Chem., **41** (1904), p. 249
- 29) A. P. STUART: U. S. Patent 2, 813, 067 (1957)
- 30) E. SANTOS and F. DYMENT: Plating (East Orange, NJ), **60** (1973), p. 821
- 31) L. P. POLYAKOVA, P. T. STANGRIT and E. G. POLYAKOV: Electrochim. Acta, **31** (1986), p. 159
- 32) T. TOMONARI: DENKI KAGAKU, **38** (1970), p. 382
- 33) 小川芳樹, 久松敬弘, 河村和孝: 日本金属学会誌, **21** (1957), p. 599
- 34) 小川芳樹, 久松敬弘, 河村和孝, 立間準治: 日本金属学会誌, **21** (1957), p. 597
- 35) G. W. MELLORS and S. SENDEROFF: J. Electrochem. Soc., **113** (1966), p. 60
- 36) G. W. MELLORS and S. SENDEROFF: Canadian Patent, 688, 546 (1964)
- 37) S. SENDEROFF and G. W. MELLORS: J. Electrochem. Soc., **113** (1966), p. 66
- 38) G. W. MELLORS and S. SENDEROFF: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), p. 266
- 39) P. LOS, J. JOSIAK, A. BOGACZ and W. SZKLARSKI: Archiwum Hutnictwa, **29** (1984), p. 515
- 40) S. SENDEROFF, G. W. MELLORS and W. J. REINHART: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), p. 840
- 41) P. A. BARNARD and C. L. HUSSEY: J. Electrochem. Soc., **137** (1990), p. 913
- 42) V. M. DOKVAS: German Patent 237, 014 (1910)
- 43) C. U. CHISHOLM: Trans. Inst. Met. Finish., **47** (1969), p. 134
- 44) R. D. BLUE and F. C. MATHERS: Trans. Electrochem. Soc., **63** (1933), p. 231
- 45) L. F. YNTEMA and L. F. AUDRIETH: J. Am. Chem. Soc., **52** (1930), p. 2693
- 46) D. J. LEVY and W. R. MOMYER: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), p. 563
- 47) I. DRELA, J. SZYNKARCZUK and J. KUBICKI: Electrochimica Acta, **33** (1988), p. 589
- 48) T. T. CAMPBELL: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), p. 119
- 49) S. SENDEROFF and A. BRENNER: J. Electrochem. Soc., **101** (1954), p. 16
- 50) K. KOYAMA, Y. HASHIMOTO, S. OMORI and K. TERAWAKI: Trans. Jpn. Inst. Met., **25** (1984), p. 265
- 51) K. KOYAMA, Y. HASHIMOTO and K. TERAWAKI: J. Less-Common Metals, **132** (1987), p. 57
- 52) K. KOYAMA, Y. HASHIMOTO, S. OMORI and K. TERAWAKI: Trans. Jpn. Inst. Met., **26** (1985), p. 198
- 53) 寺脇和夫, 香山洗一郎, 橋本 彦, 大森慎一郎: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 303
- 54) K. KOYAMA, Y. HASHIMOTO and K. TERAWAKI: J. Less-Common Metals, **134** (1987), p. 141
- 55) H. YABE, S. HIKINO, K. EMA and Y. ITO: Electrochimica Acta, **35** (1990), p. 1233
- 56) H. YABE, K. EMA and Y. ITO: J. Electrochem. Soc., **137** (1990), p. 1739
- 57) S-T. LEO and T-N. SHEN: Sixty-sixth General Meeting (1934), p. 461
- 58) 武井たつ子: 電気化学, **47** (1979), p. 25
- 59) M. L. DEANHARDT and K. H. STERN: J. Electrochem. Soc., Extended Abstracts 84-2 (1984), p. 628
- 60) 林 秀考, 宇野清文, 林 憲器, 片桐 晃, 竹原善一郎:

- 電気化学, **56** (1988), p. 40
- 61) 森崎重喜, 馬場宣良, 田島 栄: 電気化学, **38** (1970), p. 365
 - 62) S. MORISAKI, N. BABA and S. TAJIMA: DENKI KAGAKU, **38** (1970), p. 746
 - 63) 馬場宣良, 竹内幸夫, 森崎重喜: 金属表面技術, **22** (1971), p. 175
 - 64) 武井たつ子: 金属表面技術, **25** (1974), p. 488
 - 65) 武井たつ子: 金属表面技術, **25** (1974), p. 343
 - 66) 武井たつ子: 金属表面技術, **25** (1974), p. 533
 - 67) 武井たつ子: 金属表面技術, **26** (1975), p. 353
 - 68) 武井たつ子: 金属表面技術, **27** (1976), p. 601
 - 69) A. A. SARABI and V. B. SINGH: J. Electrochem. Soc., **136** (1989), p. 2950
 - 70) I. A. MENZIES, T. BROUGHTON and V. O. NWOKO: Trans. Inst. Met. Finish., **43** (1965), p. 9
 - 71) 武井たつ子: 金属表面技術, **40** (1989), p. 109
 - 72) Y. M. POVAROV, L. V. EROSHKINA and P. D. LUKOVTSSEV: Sov. Electrochem., **5** (1969), p. 468
 - 73) R. MULLER, E. PINTER and K. PRETT: Monatsh. Chem., **45** (1924), p. 525
 - 74) J. M. ROSAMILIA and B. MILLER: J. Electrochem. Soc., **136** (1989), p. 1053
 - 75) L. QINGFENG, H. A. HJULER, R. W. BERG and N. J. BJERRUM: J. Electrochem. Soc., **137** (1990), p. 2794
 - 76) L. QINGFENG, H. A. HJULER, R. W. BERG and N. J. BJERRUM: J. Electrochem. Soc., **137** (1990), p. 593
 - 77) N. ISHIBASHI and M. YOSHIO: Electrochim. Acta, **17** (1972), p. 1343
 - 78) 芳尾真幸, 中村博吉, 宇賀村心是, 野口英行, 永松政俊: 電気化学, **49** (1981), p. 794
 - 79) 日新製鋼株式会社: 特公昭 48-44608, 48-44609, 特開昭 49-1437, 49-1439, 49-41239
 - 80) T. DAENEN: Nature, **280** (1979), p. 378
 - 81) G. A. CAPUANO and W. G. DAVENPORT: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), p. 1688
 - 82) G. A. CAPUANO and W. G. DAVENPORT: Plating, **60** (1973), p. 251
 - 83) G. A. CAPUANO, R. LAFORTUNE and C. GOBEIL: Plating, **64** (1977), p. 49
 - 84) G. A. CAPUANO, J. CAZA and N. HOMS: 68th Annu. AES Tech. Conf., **G3** (1981), p. 12
 - 85) E. PELED and E. GILEADI: Plating, **62** (1975), p. 342
 - 86) E. PELED and E. GILEADI: J. Electrochem. Soc., **123** (1976), p. 15
 - 87) E. PELED and E. GILEADI: 68th Annu. AES Tech. Conf., **G2** (1981), p. 14
 - 88) S. BIRKLE, J. GEHRING and K. STÖGER: J. Met., **36** (1982), p. 673
 - 89) R. DOTZER: Chem. Ing. Tech., **45** (1973), p. 653
 - 90) R. DOTZER: 68th Annu. AES Tech. Conf., **12** (1981), p. 16
 - 91) T. HISANO, T. TERAZAWA, I. TAKEUCHI, S. INOHARA and H. IKEDA: Bull. Chem. Soc. Jpn., **44** (1971), p. 599
 - 92) T. HISANO, T. TERAZAWA and H. MATSUI: Chemistry Lett., (1973), p. 219
 - 93) T. TAKEI: Surf. Tech., **9** (1979), p. 285
 - 94) T. TAKEI: 68th Annu. AES Tech. Conf., **G4** (1981), p. 6
 - 95) 津留寿昭, 小林繁夫, 大場耕治, 乾 忠孝: 金属表面技術, **31** (1980), p. 371
 - 96) 久米道之: 金属表面技術, **31** (1980), p. 487
 - 97) 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯 功: 表面技術, **40** (1989), p. 548
 - 98) 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯 功: 表面技術, **40** (1989), p. 134
 - 99) 森田有彦, 高橋節子: 表面技術, **40** (1989), p. 56
 - 100) M. K. CARPENTER and M. W. VERBRUGGE: J. Electrochem. Soc., **137** (1990), p. 123
 - 101) A. E. AUSTIN: U. S. Patent 3990953 (1976)
 - 102) Y. TAKEDA, R. KANNO, O. YAMAMOTO, T. MOHAN, C. LEE and F. A. KROGER: J. Electrochem. Soc., **128** (1981), p. 1211
 - 103) 武田保雄, 菅野了次, 沖林勝司, 永田祥一, 山本 治: 電気化学, **51** (1983), p. 215
 - 104) G. SZEKELY: J. Electrochem. Soc., **98** (1951), p. 318
 - 105) 小林繁夫, 津留寿昭, 柳ヶ瀬勉: 表面技術, **40** (1989), p. 138
 - 106) G. R. STAFFORD: J. Electrochem. Soc., **136** (1989), p. 635
 - 107) 渋谷敦義, 津田哲明, 山本康宏, 内田淳一, 瀬戸宏久: 溶融塩および高温化学, **33** (1990), p. 129
 - 108) A. MAYER: J. Electrochem. Soc., **137** (1990), p. 2806
 - 109) 馬場宣良: 実務表面技術, **30** (1983), p. 6
 - 110) P. ROLLAND and G. MAMANTOV: J. Electrochem. Soc., **123** (1976), p. 1299
 - 111) K. SCHULZE and H. HOFF: Electrochim. Acta, **17** (1972), p. 119
 - 112) S. TAKAHASHI and N. KOURA: J. Electroanal. Chem., **188** (1985), p. 245
 - 113) 小浦延幸, 村瀬正典: 電気化学, **56** (1988), p. 1022
 - 114) 小浦延幸, 村瀬正典: 軽金属, **39** (1989), p. 333
 - 115) 高橋節子, 佐伯 功, 田中菊子, 金刺久義: 日新技報, **60** (1989), p. 36
 - 116) P. K. LAI and M. SKYLLAS-KAZACOS: J. Electroanal. Chem., **248** (1988), p. 431
 - 117) L. G. BOXALL, H. L. JONES and R. A. OSTERYOUNG: J. Electrochem. Soc., **119** (1972), p. 801
 - 118) A. A. FANNIN, L. A. KIND and D. W. SEEGMILLER: J. Electrochem. Soc., **119** (1972), p. 801
 - 119) 佐藤忠夫, 石川達雄, 緑川林造: 電気化学, **41** (1973), p. 123
 - 120) G. TORSI and G. MAMANTOV: Inorg. Nucl. Chem. Letters, **6** (1970), p. 553
 - 121) S. TAKAHASHI, K. MARUOKA, N. KOURA and H. OHNO: J. Chem. Phys., **84** (1986), p. 408
 - 122) 棟田高行, 小浦延幸: 電気化学, **55** (1987), p. 65
 - 123) 高橋節子, 小浦延幸, 中島玲子: 電気化学, **54** (1986), p. 263
 - 124) R. J. GALE, B. GILBERT and R. A. OSTERYOUNG: Inorg. Chem., **17** (1978), p. 2728