九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

アルカリジンケート浴からの亜鉛の電析挙動とその結晶形態に及ぼす有機添加剤の構造の影響

今谷，智貴
九州大学大学院工学府材料工学専攻

大上，悟
九州大学大学院工学研究院材料工学部門

谷ノ内，勇樹
九州大学大学院工学研究院材料工学部門

青木，泰紀
ユケン工業株式会社化学品技術部

他

https://hdl.handle.net/2324/7172661

出版情報：Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 88 (3), pp.58-67, 2024-03-01. The Japan Institute of Metals and Materials
バージョン：
権利関係：© 2024 The Japan Institute of Metals and Materials

KYUSHU UNIVERSITY

日本金属学会誌 第88巻 第3号(2024)58-67

アルカリジンケート浴からの亜鉛の電析挙動とその結晶形態に及ぼす有機添加剤の構造の影響

今谷智貴[1,*]　大上　悟[2]　谷ノ内勇樹[2]　青木泰紀[3]　中野博昭[2]

[1] 九州大学大学院工学府材料工学専攻
[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化学品技術部

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 88, No. 3 (2024), pp. 58-67
© 2023 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Structure of Organic Additives on Electrodeposition Behavior of Zn from Alkaline Zincate Solution and Its Crystal Morphology

Tomoki Imatani[1,*], Satoshi Oue[2], Yu-ki Taninouchi[2], Yasunori Aoki[3] and Hiroaki Nakano[2]

[1] *Department of Materials, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395*
[2] *Department of Materials Science & Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395*
[3] *Chemical Products Engineering, Yuken Industry Co., Ltd., Kariya 448-8511*

The effect of structure of organic additives on the electrodeposition behavior of Zn from alkaline zincate solution and its crystal morphology was investigated. Zn was electrodeposited on an Fe electrode at 20-1000 $A \cdot m^{-2}$, 2.4×10^4 $C \cdot m^{-2}$, 300 K from unagitated zincate solutions containing the various organic additives as a leveling agent. The suppression effect of additives on the charge transfer and diffusion of ZnO_2^{2-} ions in Zn electrodeposition corresponded to the number of adsorption site per a straight chain molecule of polymer. The effect of polymer alone on the decrease in size of Zn platelets crystals was small, but the crystal size significantly decreased with coexistence of low molecular additive. The crystal size of deposited Zn decreased in spite of small suppression effect on Zn deposition, showing that the crystal size of deposited Zn doesn't depend on the overpotential for deposition. With coexistence of low molecular additive with polymer, the crystal of deposited Zn was fine regardless of kind of polymer even though Zn deposited at the diffusion control of ZnO_2^{2-} ions.
[doi:10.2320/jinstmet.J2023018]

(Received June 5, 2023; Accepted November 27, 2023; Published December 8, 2023)

Keywords: *zincate, zinc, deposition, polymer, polarization, crystal, additive, charge transfer, overpotential, diffusion*

1. 緒　　言

電気Znめっきは，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]等から行われており，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いることが知られており，近年ではめっき組成が単純で管理しやすいアルカリジンケート浴の使用が増加している．

ジンケート浴からのZn電析において平滑な膜を得るためには，添加剤の使用が不可欠であり，Znの電析挙動，結晶形態に及ぼす添加剤の影響については多くの研究が行われている[21-24]．例えば，第4級アンモニウム塩を添加するとZn電析が抑制され，ニコチン酸スルフォン化塩を共存させるとZn電析の抑制効果が増大し光沢を有する平滑な外観が得られることが報告されている[21]．また，ポリクオタム-2を添加するとZn電析が抑制され，Naプロパギル・スルフォン酸塩を共存させるとZn電析の抑制効果が更に大きくなり，結晶が微細化され光沢が生じることが示されている[22]．一方，ヘキサメチレンテトラミンとエピクロルヒドリンの反応物を添加すると{11$\bar{2}$0}面に優先配向した光沢膜が得られることが知られている[24]．

上述のように添加剤を含むジンケート浴からのZn電析について報告があるものの，Znの電析挙動および電析膜の構造に及ぼす添加剤の構造の影響については不明な点が多い．第四級アンモニウムイオンが直鎖状に結合した高分子は，ジンケート浴からのZnめっきにおいて，平滑化剤として作用することが報告されている[25-28]．そこで，本研究では，第4級アンモニウムイオンが直鎖状に結合した高分子において，吸着座となる第4級アンモニウムイオンの数，高分子の分子量，高分子の直鎖のアルキル基の種類を変化させ，Znの電析挙動および電析膜の形態に及ぼす添加剤の構造の影響について調査した．また，直鎖状高分子を単独で添加するよりも低分子のベンゼン環を含む第四級アンモニウム塩を共存させた方が電析膜がより平滑になることが報告されているがその

* 九州大学大学院生，現在：三池製錬㈱(Graduate Student, Kyusyu University, Present address: Miike Smelting Co., Ltd.)

J-STAGE Advance Publication date : December 8, 2023

相乗効果の詳細については不明である[25-28]．そこで，構造を変化させた直鎖状高分子と低分子の第 4 級アンモニウム塩を共存させた溶液からの Zn の電析挙動および電析膜の形態の調査も実施した．電析挙動に及ぼす添加剤の影響は Zn 析出の部分分極曲線に基づき考察した．

2. 実　験　方　法

電解液は市販の特級試薬を用い，常温にて ZnO 0.153 mol·dm^{-3}, NaOH 3.0 mol·dm^{-3} を純水に溶解させて作製した．この溶液に各種の添加剤を添加した．

Fig. 1 に添加剤の構造式を，Table 1 にその概略を示す．PB は，直鎖状のアルキル基がプロピル基（N と N 間の炭素数が 3）となっており，吸着座となる第 4 級アンモニウムイオンがカルボニル基（-C(=O)-）の周囲に 2 つあるものである．PM は，直鎖状のアルキル基がプロピル基となっており，吸着座となる第 4 級アンモニウムイオンがカルボニル基の周囲に 1 つあるものである．本研究では，カルボニル基の周囲に吸着座が 1 つあるもの，2 つあるものをそれぞれモノ体，ビス体と称する．PB・PM は，PB の末端が PM となっているものである．EB は，直鎖状のアルキル基がエチル基（N と N 間の炭素数が 2）となっており，吸着座となる第 4 級アンモニウムイオンがカルボニル基の周囲に 2 つあるものである．EM は，直鎖状のアルキル基がエチル基となっており，吸着座となる第 4 級アンモニウムイオンがカルボニル基の周囲に 1 つあるものである．PB5, EB5 は，PB, EB の重量平均分子量をそれぞれ約 5 倍としたものである．Q は，ベンゼン環を含む第 4 級アンモニウム塩の低分子である．高分子は 1.6 g·dm^{-3}，低分子の Q は 0.093 g·dm^{-3} となるように電解液に添加した．

電析は，定電流電解法により電流密度 20–1000 A·m^{-2}，通電量 2.4×10^5 C·m^{-2}，浴温 300 K において無撹拌下で行った．通電量 2.4×10^5 C·m^{-2} は，電流効率 100％で純 Zn の電析を仮定すると膜厚 11.4 μm に相当する．陰極には Fe 板（2.5 cm × 2 cm），陽極には Fe 板（2.5 cm × 6 cm）を用いた．Zn

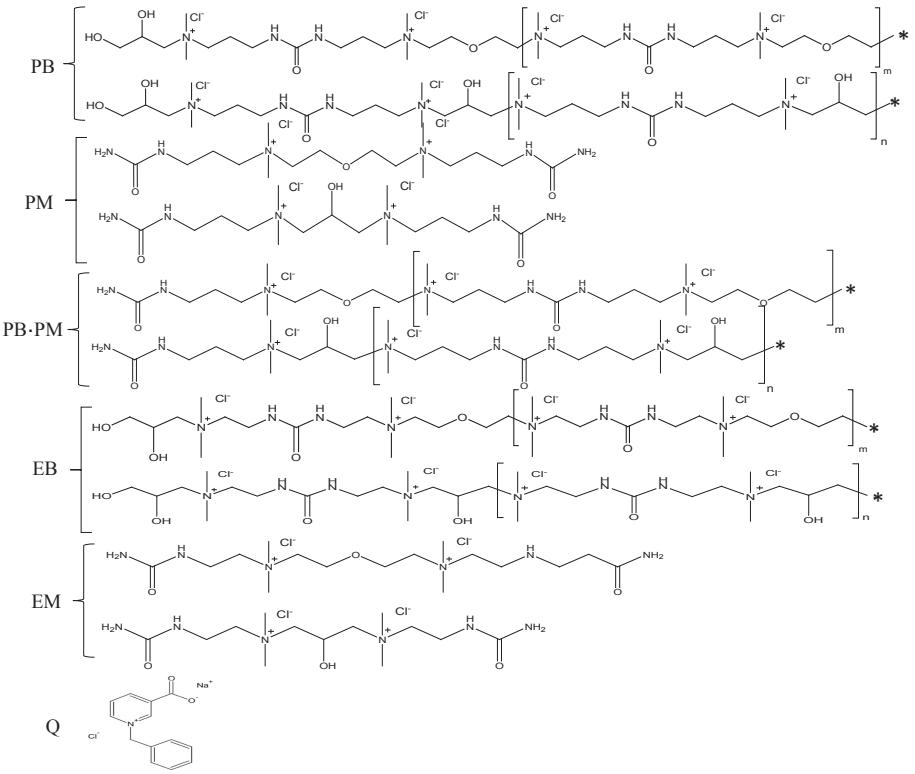

Fig. 1　Abbreviation and structural formulae of each additive used in this study.

Table 1　Outline of each additive used in this study.

Symbol	Outline	Molecular weight	Amount of addition (g·dm^{-3})
PB	Propyl, carbonyl group : adsorption site = 1 : 2	2805	1.6
PM	Propyl, carbonyl group : adsorption site = 1 : 1	1428	1.6
PB·PM	Ending site of PB is PM	2933	1.6
EB	Ethyl , carbonyl group : adsorption site = 1 : 2	2370	1.6
EM	Ethyl , carbonyl group : adsorption site = 1 : 1	1254	1.6
PB5	5 times molecular weight of PB	13824	1.6
EB5	5 times molecular weight of EB	10145	1.6
Q	Quaternary ammonium salt with benzene ring	–	0.093

電析の電流効率は，得られた電析膜を硝酸で溶解し，ICP 発光分光分析法により Zn を定量することで求めた．Zn 析出の部分電流密度は，全電流密度に Zn の電流効率(%)/100 を乗じて算出した．分極曲線を測定する際，参照電極として Ag/AgCl 電極(飽和 KCl, 0.199 V vs. NHE, 298 K)を使用したが，電位は標準水素電極基準に換算して表示した．

なお一部の実験においては，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)にて分極曲線を測定した．LSV では，陰極に Zn 板(2.5 cm × 2 cm)，陽極に Fe 板(2.5 cm × 6 cm)を用い，浸漬電位から−1.8 V まで 10 mV·s^{-1} で電位を掃引しカソード反応の電流密度を測定した．

電析膜の表面形態は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した．

3. 実　験　結　果

3.1　Zn 電析に及ぼす添加剤の抑制効果

Fig. 2 に LSV にて測定した分極曲線を示す．添加剤を含まない溶液から得られた分極曲線(①)は，−1.27 V より立ち上がり，300 A·dm^{-2} を超えたところで電流値がピークとなり，その後一旦減少し，−1.5 V より卑な電位で再度電流値が増加した．−1.3 V 近傍にて電流値がピークとなるのは，ZnO_2^{2-}イオンの拡散限界になるためと考えられる．−1.5 V より卑な電位域における電流値の増加は，水素発生によるものと考えられる．低分子の Q を添加した場合(②)，ZnO_2^{2-}イオンの拡散限界による電流値のピーク値がやや低下するものの，無添加の場合とほぼ同様の挙動を示した．それに対して，高分子の PB, PM, PB・PM, EB, PB5 を添加した場合(③-⑦)は，分極曲線の最初の立ち上がりの途中から大きく分極し，その後，電流値が一旦ピークとなり(−1.40〜−1.45 V)，−1.6 V より卑な電位域において，再度電流値が増加した．分極曲線の最初の立ち上がりの途中からの分極は，Zn 電析が抑制されるためと考えられる．また，−1.40〜−1.45 V における電流値のピーク値は，いずれの高分子添加(③-⑦)においても無添加浴の−1.3 V 近傍のピーク値に比べ低下した．特に，PB を添加した場合，電流値のピーク値は小さくなった．−1.40〜−1.45 V で電流値がピークとなるのは，ZnO_2^{2-}イオンの拡散限界になるためと予想され，−1.6 V より卑な電位域における電流値の増加は，H_2 発生によるものと考えられる．Zn 電析に及ぼす添加剤毎の比較は，定常法により測定した以下に示す Zn の部分分極曲線を用いて行った．

Fig. 3 に 1 本の直鎖状分子当たりの吸着座の数が異なる高分子添加剤 PB, PM, PB・PM を含む溶液から得られた全分極曲線および Zn 電析の部分分極曲線を示す．なお，添加剤を含まない溶液および低分子の Q のみを添加した溶液においては，後の Fig. 10(a)，Fig. 11(a)に示すように電析物の凹凸が大きいため，定常法では正確な分極曲線を評価できなかった．Zn 電析の部分分極曲線(Fig. 3(b))を見ると，−1.4 V より貴な電位域で Zn 電析が始まっており，その領域，すなわち電荷移動律速の領域では PB を添加した場合が最も分極しており，次に PB・PM，PM の順で分極していた．−1.4 V より卑な電位域では，Zn 部分電流密度はほぼ一定であり，ZnO_2^{2-}イオンの拡散が律速となっていることがわかる．ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速となっている領域における Zn 電析の電流密度の大きさを比較すると PB を添加した場合が最も小さくなっており，次に PB・PM 添加が小さく，PM 添加が最も大きかった．このように，電荷移動律速および拡散律速の領域共に，Zn 電析に対する添加剤の抑制効果は，(大) PB ＞ PB・PM ＞ PM (小)であった．この順番は，1 本の直鎖状分子当たりの第 4 級アンモニウムイオン，すなわち吸着座の数の順番と一致している．

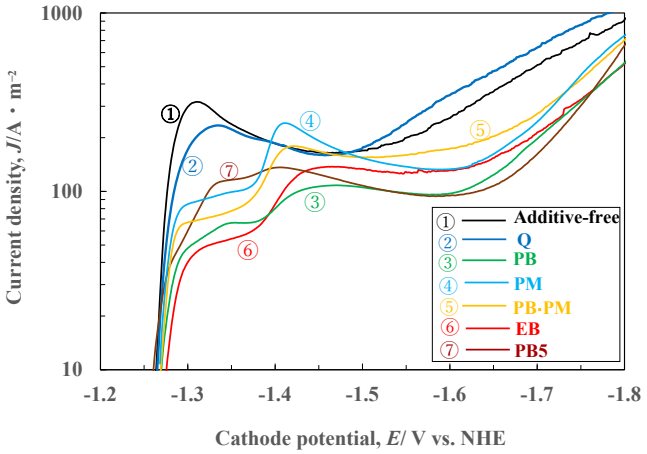

Fig. 2　Polarization curves obtained by LSV in zincate solutions containing various additives.

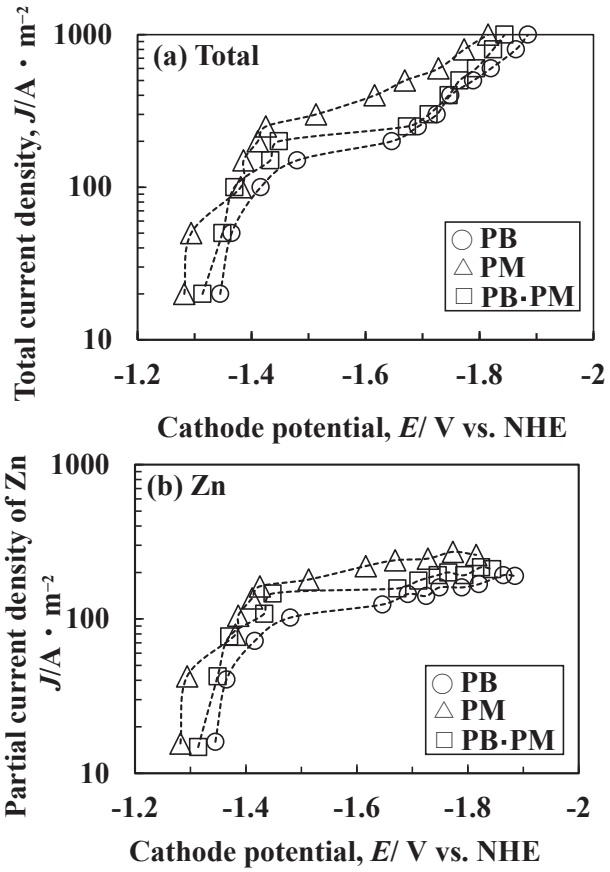

Fig. 3　Polarization curves for Zn deposition from the zincate solutions containing additives with adsorption site of different number. [(a) Total polarization curves and (b) partial polarization curves of Zn]

Fig. 4 に高分子の直鎖のアルキル基，吸着座の数が異なる添加剤 PB, EB, PM, EM を含む溶液から得られた全分極曲線および Zn 電析の部分分極曲線を示す．Zn 電析の部分分極曲線(Fig. 4(b))からわかるように，−1.4 V より貴な電荷移動律速の領域，−1.4 V より卑な ZnO_2^{2-} イオンの拡散律速の領域共に，プロピル，エチルのビス体である PB, EB を添加した方がそれぞれのモノ体である PM, EM を添加するより分極が大きかった．全分極曲線(Fig. 4(a))においても同様に，吸着座の数が多いビス体(PB, EB)の方がプロピル，エチルに関わらず電流密度を低下させており，アルキル基の種類よりも吸着座の数が支配的であることがわかる．

次に，プロピル，エチルの相違に着目すると，−1.4 V より貴な電荷移動律速の領域では(Fig. 4(b))，プロピルの PB と PM を添加した方がエチルの EB, EM を添加するより僅かに分極が大きくなったがその差は小さかった．−1.4 V より卑な ZnO_2^{2-} イオンの拡散律速の領域においても，ビス体どうしの PB と EB，またモノ体どうしの PM と EM 添加を比較すると，電流密度にほとんど差がなかった．

以上のように，ビス体(PB, EB)，モノ体(PM, EM)共に高分子の直鎖のアルキル基がエチル(EB, EM)とプロピル(PB, PM)では，Zn 電析に及ぼす影響に大きな差は見られなかった．

Fig. 5 に分子量が異なる高分子添加剤 PB, PB5, EB, EB5 を含む溶液から得られた全分極曲線および Zn 電析の部分分極曲線を示す．Zn 電析の部分分極曲線(Fig. 5(b))よりわかるように，−1.4 V より貴な電荷移動律速の領域では，直鎖のアルキル基がエチルとプロピル共に分子量の大きい PB5, EB5 を添加した方が分極が明らかに小さかった．−1.4 V より卑な ZnO_2^{2-} イオンの拡散律速の領域では，エチル基(EB, EB5)では，分子量の大きい方(EB5)が電流密度は大きくなったが，プロピル基(PB, PB5)では，分子量を変化させても電流密度に差は見られなかった．

Fig. 6 にプロピルのビス体(PB)，モノ体(PM)に低分子の Q を共存させた溶液から得られた全分極曲線および Zn 電析の部分分極曲線を示す．Zn 電析の部分分極曲線(Fig. 6(b))から，−1.4 V より貴な電荷移動律速の領域では，PB，PM 共に低分子の Q を共存させても分極はほとんど変化しなかった．それに対して，−1.4 V より卑な ZnO_2^{2-} イオンの拡散律速の領域では，PB，PM 共に低分子の Q を共存させると電流密度が僅かに低下した．

Fig. 7 に分子量が異なる高分子添加剤 PB, PB5 に低分子の Q を共存させた溶液から得られた全分極曲線および Zn 電析の部分分極曲線を示す．Zn 電析は，PB に低分子の Q を共存させても部分分極曲線の変化は僅かであったが，分子量の大きい PB5 に Q を共存させると Zn 電析の抑制効果が大きくなった(Fig. 7(b))．これは，高分子添加剤の分子量が大きくなると，低分子 Q との相乗効果が大きくなることを示唆している．

Fig. 8 に 1 本の直鎖状分子当たりの吸着座の数が異なる高分子添加剤 PB, PM, PB・PM に低分子の Q を共存させた溶液

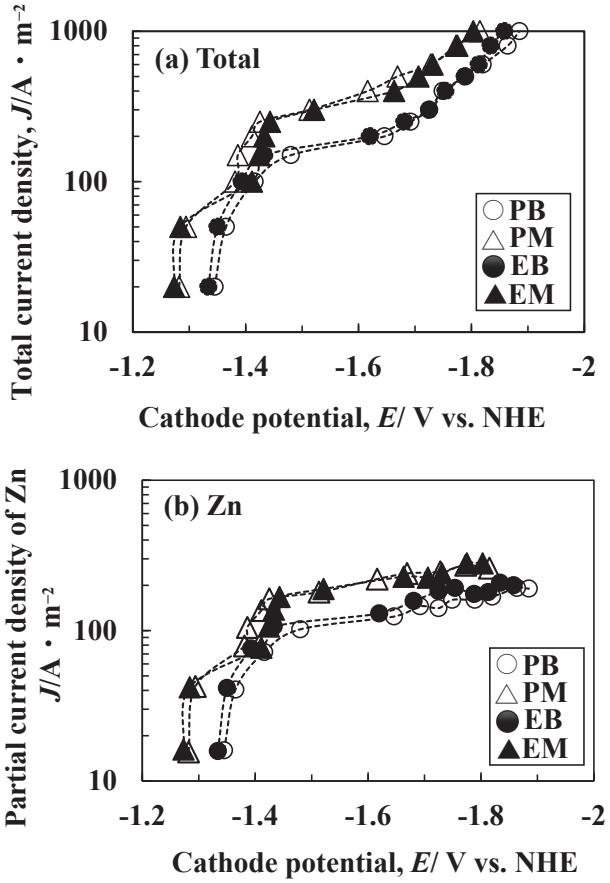

Fig. 4　Polarization curves for Zn deposition from the zincate solutions containing additives with propyl and ethyl groups. [(a) Total polarization curves and (b) partial polarization curves of Zn]

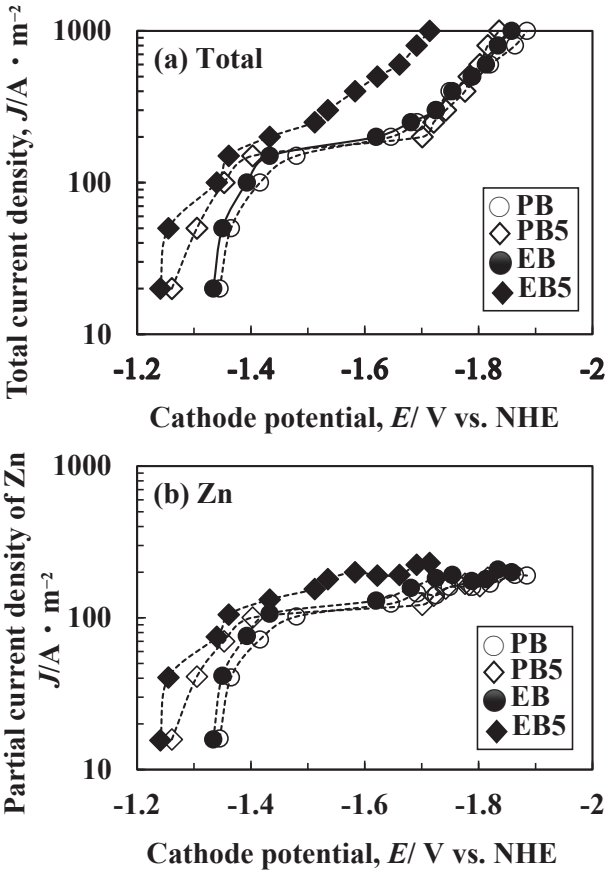

Fig. 5　Polarization curves for Zn deposition from the zincate solutions containing additives of different molecular weight. [(a) Total polarization curves and (b) partial polarization curves of Zn]

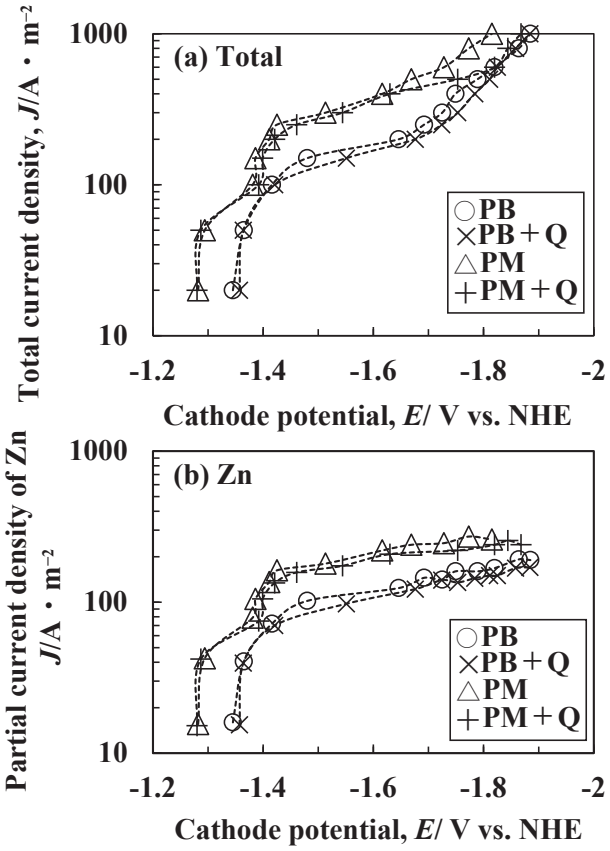

Fig. 6 Polarization curves for Zn deposition from the zincate solutions containing both additives of polymer and low molecular compound. [(a) Total polarization curves and (b) partial polarization curves of Zn]

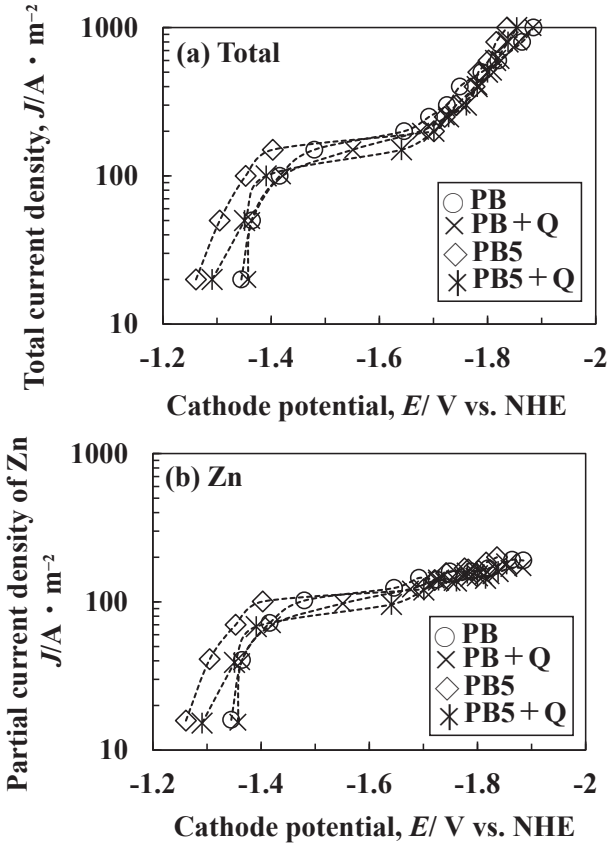

Fig. 7 Polarization curves for Zn deposition from the zincate solutions containing both additives of polymer and low molecular compound. [(a) Total polarization curves and (b) partial polarization curves of Zn]

から得られた全分極曲線およびZn電析の部分分極曲線を示す．Zn電析は，高分子添加剤PB, PM, PB・PMを単独で添加した場合(Fig. 3)と同様の傾向を示し，Zn電析に対する添加剤の抑制効果の順は，(大) PB ＞ PB・PM ＞ PM (小)であり，1本の直鎖状分子当たりの吸着座の数の順番と一致した．

3.2 Zn電析の電流効率に及ぼす添加剤の影響

Fig. 9に各種添加剤を含む溶液においてZn電析を行った際の電流効率を示す．1本の直鎖状分子当たりの吸着座の数が異なる高分子添加剤PB, PM, PB・PMを含む溶液におけるZn電析の電流効率(Fig. 9(a))は，高分子添加剤の種類に関わらず電流密度が高くなるほど低下した．200 A·m^{-2}を超える電流密度域では，電流効率は(大) PM ＞ PB・PM ＞ PB (小)となっており，Zn電析に対する添加剤の抑制効果の順と逆になった．すなわち，Zn電析に対する添加剤の抑制効果が大きいほど，電流効率は小さくなった．

高分子の直鎖のアルキル基，吸着座の数が異なる添加剤PB, EB, PM, EMを含む溶液から得られたZn電析の電流効率(Fig. 9(b))では，ビス体どうしのPBとEB，またモノ体どうしのPMとEM添加をそれぞれ比較すると，エチルとプロピルでは，ほとんど差が見られなかった．これは，Zn電析に対する抑制効果がエチルとプロピルではほとんど差がないこと(Fig. 4(b))と対応している．一方，アルキル基がエチルとプロピル共にビス体(PB, EB)を添加した方がモノ体(PM, EM)を添加した場合より電流効率が低下した．これは，Zn電析に対する抑制効果がビス体を添加した方がモノ体を添加した場合より大きいこと(Fig. 4(b))と対応している．

分子量が異なる高分子添加剤PB, PB5, EB, EB5を含む溶液から得られたZn電析の電流効率では，エチル基のEB, EB5，またプロピル基のPB, PB5をそれぞれ比較すると，分子量を変化させても，ほとんど差が見られなかった．また，プロピルのビス体(PB)に低分子のQを共存させた場合と共存させない場合のZn電析の電流効率を比較すると，ほとんど差が見られなかった．

3.3 電析Znの表面形態に及ぼす添加剤の影響

Fig. 10に吸着座の数が異なる高分子添加剤PB, PM, PB・PMを含む溶液から得られたZn電析膜の表面SEM像を示す．添加剤を含まない溶液から得られた電析Zn(a)は，サイズが不均一な厚い板状結晶が基板に対して直立しており，粗い表面形状を示した．PB, PM, PB・PMを添加すると((b), (c), (d))，薄い板状結晶が基板に対して直立した形態となった．

Fig. 11に吸着座の数が異なる高分子添加剤PB, PM, PB・PMに低分子のQを共存させた溶液から得られたZn電析膜の表面SEM像を示す．低分子のQのみを添加した溶液から得られた電析Zn(a)は，塊状結晶が基板に対して直立した粗い表面となるのに対して，PB, PM, PB・PMに低分子のQを

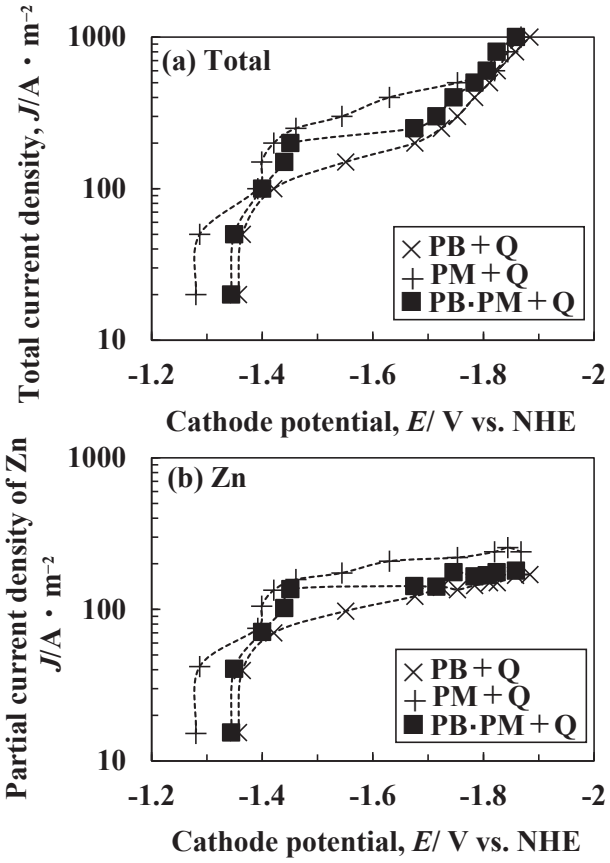

Fig. 8　Polarization curves for Zn deposition from the zincate solutions containing both additives of polymer and low molecular compound. [(a) Total polarization curves and (b) partial polarization curves of Zn]

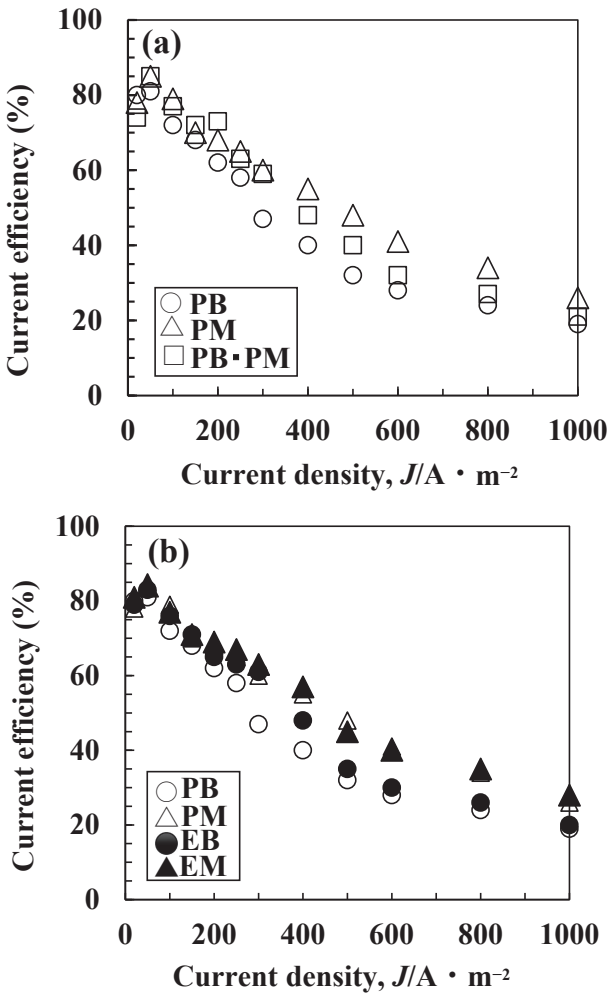

Fig. 9　Current efficiency for Zn deposition in zincate solutions containing various additives. (Effect of (a) number of adsorption site, (b) kind of alkyl group on the current efficiency)

共存させると((b), (c), (d))，結晶が微細となり表面が平滑となった．PB・PM＋Q を添加すると(d)表面は最も平滑となり，次に PB＋Q の添加(b)において平滑となった．このように，PB, PM, PB・PM を単独で添加した場合(Fig. 10)と比べて，低分子の Q を共存させた方(Fig. 11)が明らかに結晶が微細となり表面が平滑となった．本研究において構造を変化させたいずれの直鎖状高分子においても，その単独添加においては，Fig. 10 と同様の結果となり，低分子の Q を共存させないと結晶が微細化しなかった．

Fig. 12 に高分子の直鎖のアルキル基，吸着座の数が異なる添加剤 PB, EB, PM, EM に低分子の Q を共存させた溶液から得られた Zn 電析膜の表面 SEM 像を示す．ビス体である PB と EB に Q を共存させた場合((a), (b))を比べると，プロピル(PB)とエチル(EB)の添加では共に結晶が微細となり両者に差は見られなかった．モノ体である PM と EM に Q を共存させた場合((c), (d))では，ビス体(PB, EB)((a), (b))の添加ほど結晶は微細化しなかった．プロピル(PM)とエチル(EM)を比較すると，エチルの方が僅かに表面が粗くなったが大きな差は見られなかった．

Fig. 13 に分子量が異なる高分子添加剤 PB, PB5 に低分子の Q を共存させた溶液から得られた Zn 電析膜の表面 SEM 像を示す．電流密度 200 A·m^{-2} では，PB＋Q, PB5＋Q を添加した溶液から得られた電析膜((c), (d))は共に微細となっておりその形態に特に差は見られないが，100 A·m^{-2} では，PB＋Q

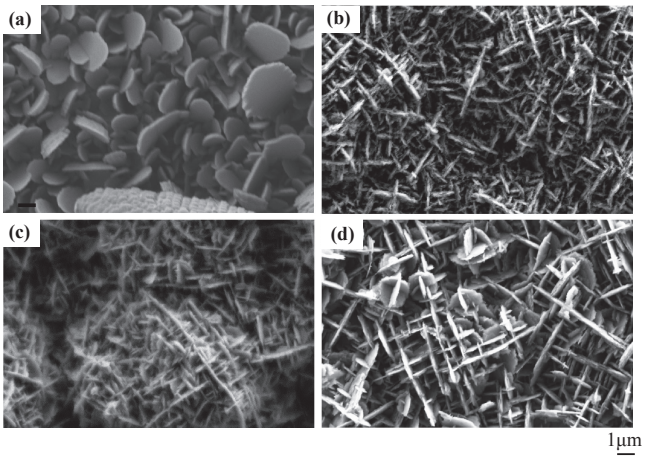

Fig. 10　SEM images of Zn films deposited at 200 A·m^{-2} from the zincate solutions containing additives with adsorption site of different number. [(a) Additive-free, (b) PB, (c) PM, (d) PB・PM]

を添加した方(a)が若干結晶が大きくなった．すなわち，低電流密度での電析では，分子量の大きい添加剤を添加した方が結晶の微細化効果が大きかった．

Fig. 14 に高分子添加剤 PB に低分子の Q を共存させた溶液から種々の電流密度で得られた Zn 電析膜の表面 SEM 像を示

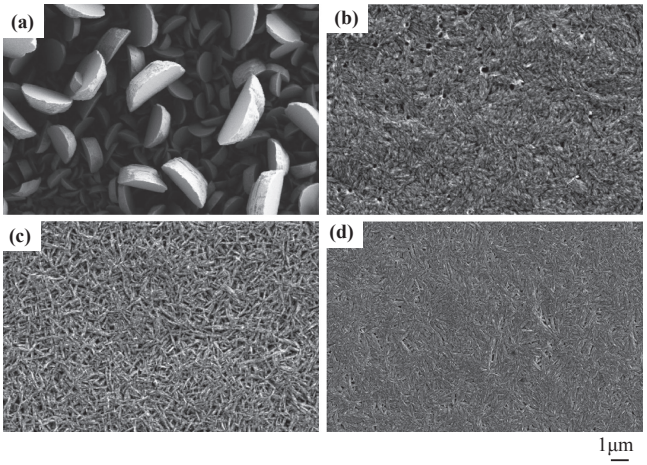

Fig. 11 SEM images of Zn films deposited at 200 A·m^{-2} from the zincate solutions containing both additives of polymer and low molecular compound. [(a) Q, (b) PB+Q, (c) PM+Q, (d) PB・PM+Q]

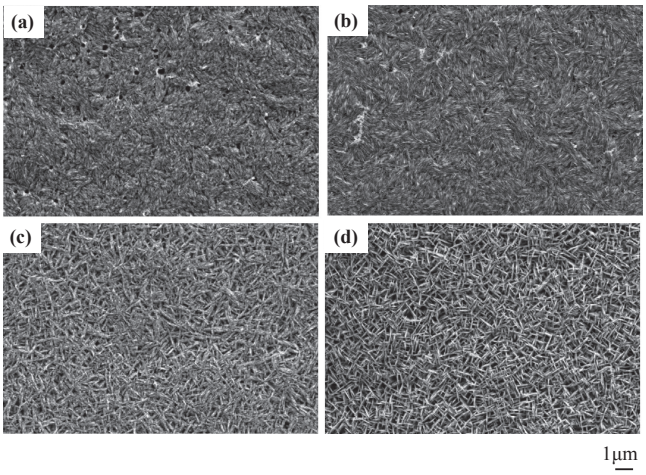

Fig. 12 SEM images of Zn films deposited at 200 A·m^{-2} from the zincate solutions containing additives with propyl and ethyl groups. [(a) PB+Q, (b) EB+Q, (c) PM+Q, (d) EM+Q]

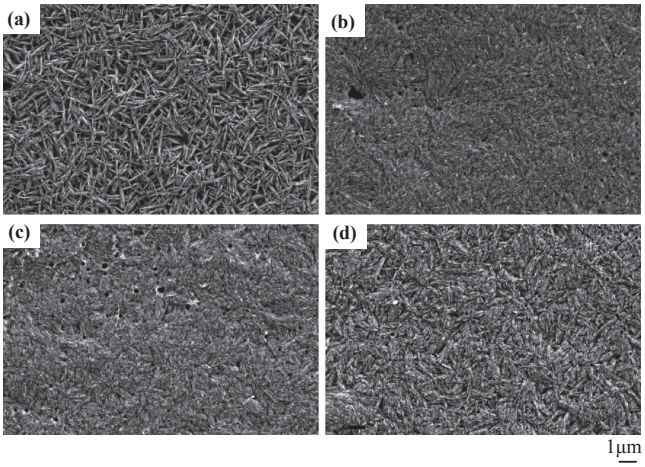

Fig. 14 SEM images of Zn films deposited at various current densities from the zincate solution containing additives of PB and Q. [(a) 100 A·m^{-2}, (b) 150 A·m^{-2}, (c) 200 A·m^{-2}, (d) 250 A·m^{-2}]

す．電流密度 100 A·m^{-2} で得られた電析膜(a)は，基板に対して直立した長さ 1 μm 程度の板状結晶から構成されたが，電流密度を 150, 200 A·m^{-2} へと増加させると((b), (c))，結晶が微細化した．電流密度を更に 250 A·m^{-2} へと増加させると(d)，結晶は若干大きくなり粗度が増加した．高分子添加剤 PM に低分子の Q を共存させた場合も上記と同様の傾向が確認されたが，吸着座の数が多い PB に低分子の Q を共存させた方が，いずれの電流密度においても結晶はより微細化しており，表面は平滑であった．

Fig. 15 に高分子添加剤 PB・PM に低分子の Q を共存させた溶液から種々の電流密度で得られた Zn 電析膜の表面 SEM 像を示す．電流密度 100 A·m^{-2} で得られた電析膜(a)には，1 μm 程度のサイズの明瞭な板状結晶が見られたが，電流密度を 150 A·m^{-2} へと増加させると(b)，結晶が微細となり表面が平滑となった．電流密度 200 A·m^{-2}(c)では結晶が更に微細となり，本研究の条件下では最も平滑な電析物が得られた．電流密度 250 A·m^{-2} では(d)，結晶は若干大きくなり粗度が増加した．

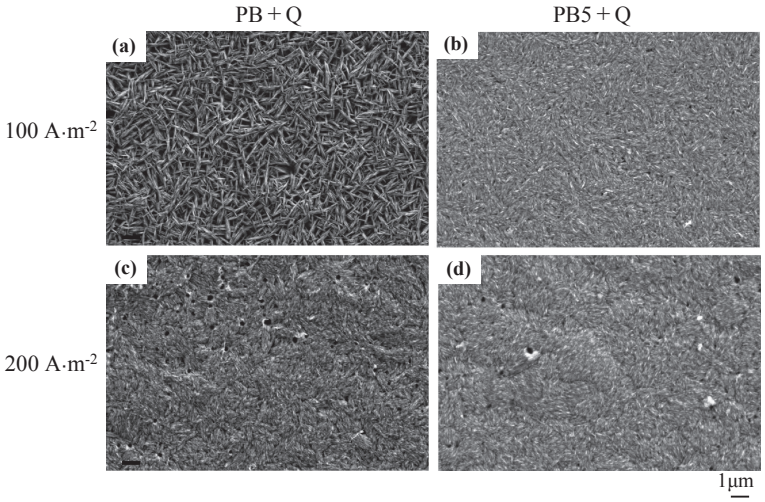

Fig. 13 SEM images of Zn films deposited at 100 A·m^{-2} and 200 A·m^{-2} from the zincate solutions containing additives of different molecular weight. [(a) PB+Q, 100 A·m^{-2}, (b) PB5+Q, 100 A·m^{-2}, (c) PB+Q, 200 A·m^{-2}, (d) PB5+Q, 200 A·m^{-2}]

3.4　電析 Zn の外観に及ぼす添加剤の影響

Fig. 16 に高分子添加剤 PB・PM，低分子 Q を単独添加した溶液と共存させた溶液から得られた Zn 電析膜の外観を示す．なお，写真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．添加剤なしの溶液から得られた電析膜は，電流密度 100 A·m^{-2} では黒みを帯びていたが 150 A·m^{-2} 以上では，粗度が粗い白灰色となった．低分子 Q を単独添加した場合は，150 A·m^{-2} でやや白色となったが，200 A·m^{-2} 以上では添加剤なしの場合と同様の外観を呈した．高分子添加剤 PB・PM を単独添加した溶液から得られた電析膜は，平滑な黒灰色の外観となったが光沢はほとんど生じなかった．一方，高分子添加剤 PB・PM と低分子 Q を共存させた溶液から得られた Zn 電析膜は，電流密度 100 A·m^{-2} で若干光沢が生じ，150 A·m^{-2} 以上になると光沢が顕著となった．電流密度 150-300 A·m^{-2} において得られた電析膜では，目視による光沢の差は特に見られなかった．

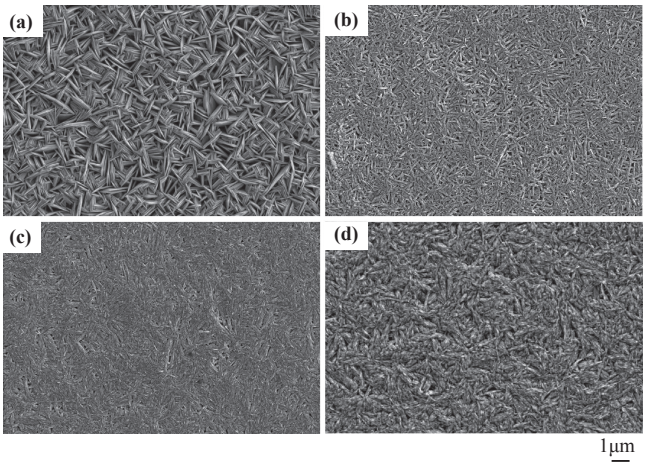

Fig. 15　SEM images of Zn films deposited at various current densities from the zincate solution containing additives of PB・PM and Q. [(a) 100 A·m^{-2}, (b) 150 A·m^{-2}, (c) 200 A·m^{-2}, (d) 250 A·m^{-2}]

4.　考　　察

Table 2 に，構造の異なる高分子添加剤を単独で添加または低分子の添加剤 Q と併せて添加した場合の Zn 電析に対する効果をまとめた．具体的には，電析が電荷移動律速の領域と ZnO_2^{2-} イオンの拡散律速の領域毎に，Zn 電析に対する抑制効果と電析膜の結晶粒微細化による平滑化効果を整理した．

4.1　Zn 電析に及ぼす添加剤の構造の影響

本研究で使用した高分子添加剤には，Zn 電析の電荷移動過程のみならず ZnO_2^{2-} イオンの拡散過程においても抑制効果が見られた．Zn 電析の電荷移動過程と ZnO_2^{2-} イオンの拡散過程における抑制効果には相関が見られ，一部例外もあるが総じて，電荷移動過程を強く抑制する添加剤は，ZnO_2^{2-} イオンの拡散過程も強く抑制した(Fig. 3(b))．添加剤が ZnO_2^{2-} イ

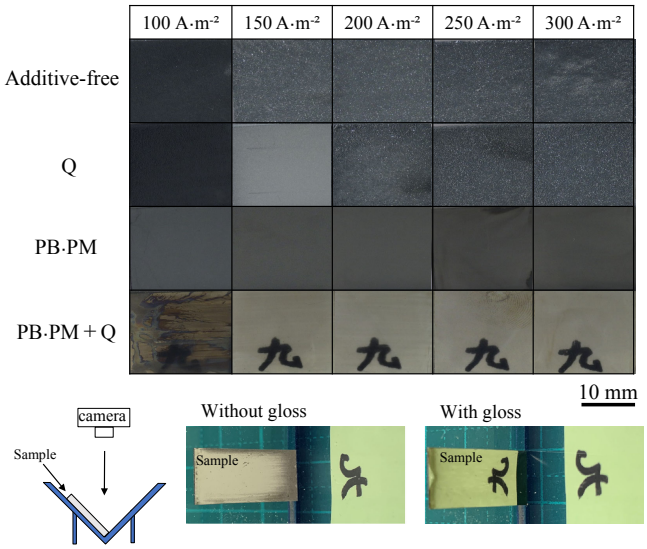

Fig. 16　Appearance of Zn films deposited at various current densities from the solutions containing various additives.

Table 2　Summary of the effect of additives on the Zn deposition behavior and its smoothness.

additives	Suppression effect		Smoothness of deposits Rate determine step	
	Charge transfer	Diffusion of ions	Charge transfer	Diffusion of ions
Q	×	×	×	×
PB	◎	◎	△	△
PM	△	△	△	–
PB·PM	○	○	△	△
EB	◎	◎	△	△
PB5	△	◎	△	△
PB + Q	◎	◎	○	◎
PM + Q	△	△	◎	–
PB·PM + Q	○	○	◎	◎
PB5 + Q	○	◎	◎	◎

(Large) ◎ > ○ > △ > × (Small)

オンの拡散を抑制する要因については，添加剤の吸着能が増加する，すなわち陰極界面での添加剤の濃度が高くなると，拡散層を含む陰極界面での溶液の粘度が上昇し拡散層でのイオンの拡散が抑制されるためと予想される．

高分子添加剤の構造因子に着目すると，吸着座となる第4級アンモニウムイオンの数の影響が最も大きかった．前述したように，Zn 電析における電荷移動および ZnO_2^{2-} イオンの拡散に対する添加剤の抑制効果は，(大) PB ＞ PB・PM ＞ PM (小)であり(Fig. 3(b))，この順番は，1本の直鎖状分子当たりの吸着座の数の順番と一致した．これは，吸着座の数が多くなるほど，添加剤の Zn 表面への吸着能が増加するためと考えられる．

高分子添加剤の分子量の影響については，PB とその分子量が約5倍である PB5 の比較から，電荷移動過程では，分子量が大きいほど抑制効果は小さかったが，ZnO_2^{2-} イオンの拡散過程では，分子量による差は見られなかった(Fig. 5(b))．高分子添加剤の吸着において末端基の効果が大きいと仮定すれば，PB5 のように重合度が大きくなった場合，末端基の数が減少することにより，電荷移動過程では，抑制効果が低下したと考えられるが，更なる検討が必要である．一方，硫酸酸性溶液からの Zn, Cu 電析において，直鎖状高分子であるポリエチレングリコール，ゼラチンの分子量と電析抑制の関係が報告されており，分子量が大きくなるほど，1本の直鎖状分子当たりの吸着座の数が多くなるため，吸着能が高くなり抑制効果は増加するが，分子量が大きくなり過ぎると直鎖自身が絡まり合って吸着に関与できる有効吸着座の数が減少し，抑制効果が飽和または低下することが報告されている[29-31]．本研究において，分子量を大きくしても抑制効果が増加しなかったのは，分子量が大き過ぎてその効果が飽和しているためと考えられる．

高分子添加剤のアルキル基の影響については，直鎖のアルキル基がエチル(EB)とプロピル(PB)を添加した場合を比較すると，Zn 電析の電荷移動過程と ZnO_2^{2-} イオンの拡散過程のいずれにおいても PB の方が僅かに抑制効果は大きくなっているがその差は小さい(Fig. 4(b))．第4級アンモニウムイオンを1つ含む界面活性剤では，疎水基となるアルキル基が長くなるほど酸性溶液からの Zn 電析を抑制することが報告されているが[32]，本研究におけるエチルとプロピルでは，アルキル基の長さの差が小さいため，Zn 電析に対する抑制効果の差が小さかったと考えられる．

プロピルのビス体(PB)，分子量5倍のビス体(PB5)，モノ体(PM)に低分子の Q を共存させると，Zn 電析の ZnO_2^{2-} イオンの拡散律速の領域では，いずれも電流密度が若干低下しており，高分子と低分子添加の相乗効果が見られた(Fig. 6(b), Fig. 7(b))．特に分子量の大きい PB5 と Q を共存させた場合に，拡散律速領域における電流密度の相乗効果による低下が大きかった．ZnO_2^{2-} イオンの拡散に及ぼす高分子と低分子の相乗効果の要因については，これまでに報告されておらず詳細は不明である．高分子は，1つの分子内に複数の吸着座を持ち陰極面の広いサイトに渡り吸着するのに対して，低分子の Q は，局所的なサイトに吸着することが予想される．そのため，高分子の吸着サイトの隙間に Q が吸着して添加剤の被覆率が増加している可能性がある．本研究において，分子量5倍の PB5 と Q を共存させた場合に最も相乗効果が大きかったのは，高分子の吸着サイトの隙間が最も大きかったためと推察される．添加剤の被覆率が増加する，すなわち添加剤の濃度が高くなると仮定すれば，拡散層でのイオンの拡散が抑制されると説明できる．

Zn 電析の電流効率は，総じて Zn 電析の抑制効果が大きい添加剤を添加した方が低くなった．Zn 電析の抑制効果が大きい添加剤は，水素発生の抑制効果も大きかったが，Zn 電析の電流効率が低下するということは，Zn 電析の方をより強く抑制することを意味している．

4.2 電析 Zn の結晶形態に及ぼす添加剤の影響

高分子添加剤のみを添加しても Zn 板状結晶の微細化効果は小さかったが，更に低分子の Q を加えると結晶が顕著に微細化した．電析の過電圧理論では，電析における過電圧(平衡電位と電析電位の差)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膜の結晶は小さくなる[33-38]．すなわち，添加剤による電析の抑制が大きくなるほど過電圧が大きくなり，結晶は小さくなる．本研究においては，高分子添加剤に低分子の Q を共存させたことによる過電圧増加の程度は小さい．よって，Q の追加添加による電析膜の結晶微細化は，過電圧理論では説明できない．

1本の直鎖状分子当たりの吸着座の数が異なる高分子添加剤 PB, PM, PB・PM に低分子の Q を共存させた溶液から得られた Zn 電析膜の結晶サイズを比較すると，総じて，(小) PB・PM ＜ PB ＜ PM(大)となっており(Fig. 11)，この順番は，電析抑制効果の(大) PB ＞ PB・PM ＞ PM(小)とは一致しなかった．PM＋Q の添加では，電析の抑制強度が他と比べて小さいため(Fig. 8(b))，結晶サイズは PB＋Q, PB・PM＋Q より大きくなった(Fig. 11)．PB・PM＋Q の添加では PB＋Q の添加より電析の抑制強度が小さい(Fig. 8(b))にも関わらず，結晶サイズはより小さくなった(Fig. 14, Fig. 15)．これは，先に述べた通り，電析膜の結晶サイズは過電圧のみでは決まらないことを表している．PB・PM と PB では，末端基の構造が異なっており(Fig. 1)，末端基の構造が結晶サイズに影響を及ぼしている可能性もある．電析挙動の観点から，高分子と低分子の添加剤が共存すると添加剤の被覆率が増加すると推察した．添加剤の被覆率が増加すると電析物の核成長がより均一に抑制されると考えられる．結晶サイズの変化は添加剤の表面被覆挙動の違いによるものかもしれない．

電析 Zn の結晶形態に及ぼす高分子添加剤の分子量，アルキル基の影響はほとんど認められなかったが(Fig. 12, Fig. 13)，これは，本研究の分子量の範囲，アルキル基の種類では，Zn 電析に対する抑制効果がほとんど変化していないこと(Fig. 4(b), Fig. 5(b))と対応しており，また，添加剤の被覆率も変化していないと推察される．

次に，PB・PM＋Q 添加と PB＋Q 添加について，Zn 電析の律速過程と結晶サイズの関係を比べてみる．

PB・PM＋Q の添加では，100 $A \cdot m^{-2}$, 150 $A \cdot m^{-2}$, 200 $A \cdot m^{-2}$ での電析は，電荷移動律速で進行しているのに対して，250 $A \cdot m^{-2}$ では ZnO_2^{2-} イオンの拡散律速となっている(Fig. 8

(a)). 200 A·m^{-2} において結晶が特に小さくなっており (Fig. 15(c)), 電荷移動律速の領域では, 電流密度が高くなるほど, すなわち過電圧が大きくなるほど結晶は微細化した. これは, 先に述べた電析の過電圧理論で説明できる. ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速となっている 250 A·m^{-2} では結晶が若干大きくなっており (Fig. 15(d)), ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速の領域よりも電荷移動律速の領域の方が結晶は微細化することがわかる.

一方, PB＋Q 添加の場合, 100 A·m^{-2} での電析は, 電荷移動律速で進行しているのに対して, 150 A·m^{-2}, 200 A·m^{-2}, 250 A·m^{-2} での電析は, ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速となっている (Fig. 8(a)). 150 A·m^{-2}, 200 A·m^{-2} において結晶が小さくなっており, 電荷移動律速の領域よりも寧ろ ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速の領域の方が結晶は微細化しており (Fig. 14), 前述した PB・PM＋Q の添加とは異なる傾向を示した.

添加剤を含まない溶液からの通常の金属電析では, イオンの拡散律速下で電析を行うと, 陰極表面での金属イオンの濃度が低下し, 表面粗度が大きくなることが報告されているが[33], PB＋Q の添加ではイオンの拡散律速下においても結晶が微細化した. 添加剤により, 溶液中の ZnO_2^{2-}イオンの拡散が抑制されると, 電析膜の結晶成長が抑制され, 核生成速度が相対的に速くなり, 結晶が微細になったと考えられる.

以上のように, 電荷移動律速と ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速の両領域において, 結晶サイズが最も微細となる領域は, 添加剤の種類により異なったがいずれの添加剤においても高分子と低分子を共存させた場合, ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速の領域においても結晶は粗大化することなく微細であった.

5. 結　　言

各種添加剤を含むアルカリジンケート浴 (0.153 mol·dm^{-3}, NaOH 3.0 mol·dm^{-3}, 300 K) からの Zn 電析挙動とその微細構造を調べた結果, 以下のことがわかった. Zn 電析における電荷移動および ZnO_2^{2-}イオンの拡散に対する添加剤の抑制効果は, 高分子添加剤における 1 本の直鎖状分子当たりの吸着座の数の影響が大きかった. これは, 吸着座の数が多くなるほど, 吸着能が増加するためと考えられる. 分子量の影響については, プロピル系高分子添加剤に関しては, 電荷移動過程では, 分子量が大きい添加剤で抑制効果は小さかったが, ZnO_2^{2-}イオンの拡散過程では, 差は見られなかった. 高分子添加剤の直鎖のアルキル基がエチルとプロピルでは, 電荷移動過程と ZnO_2^{2-}イオンの拡散過程のいずれにおいてもプロピル基の方が僅かに抑制効果は大きかったがその差は小さかった.

電析 Zn の結晶形態は, 高分子添加剤のみを添加しても Zn 板状結晶の微細化効果は小さかった. しかし, 更に低分子添加剤を加えると, Zn 電析の電流密度への影響は小さいものの, 結晶は顕著に微細化した. これは, 電析膜の結晶サイズは過電圧のみでは決まらないことを意味する. 一方, 本研究の分子量の範囲, アルキル基の種類では, 電析 Zn の結晶形態に及ぼす高分子添加剤の分子量, アルキル基の影響は特に認められなかった. Zn 電析の電荷移動律速と ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速の両領域において, 結晶サイズが最も微細となる領域は, 添加剤の種類により異なったがいずれの添加剤においても高分子と低分子を共存させると, ZnO_2^{2-}イオンの拡散律速の領域においても結晶は微細であった.

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: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **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: T. Nonferr. Metal. Soc. **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) L. Yuan, Z. Ding, S. Liu, W. Shu and Y. He: T. Nonferr. Metal. Soc. **27** (2017) 1656-1664.
22) Z. Zhan, Q. Zhang, S. Wang, X. Liu, Z. Sun, K. Zhang, N. Du and W. Shu: Int. J. Electrochem. Sci. **16** (2021) 210334.
23) M. Scott and M. Moats: Proc. 9th Int. Symposium on Lead and Zinc Processing, (The Minerals, Metals & Materials Series, Springer, Cham, 2020) pp. 123-131.
24) Y. Tsuru, M. Matsunaga and K. Hosokawa: Kinzoku Hyomen Gijutsu **35** (1984) 144-148.
25) K. Fukumoto, S. Oue, Y. Kikuchi, S. Akamatsu, T. Takasu and H. Nakano: J. Japan Inst. Met. Mater. **83** (2019) 399-406.
26) K. Fukumoto, S. Oue, Y. Kikuchi, S. Akamatsu, T. Takasu and H. Nakano: Mater. Trans. **61** (2020) 497-505.
27) K. Fukumoto, S. Oue, T. Niwa, Y. Kikuchi, S. Akamatsu and H. Nakano: J. Japan Inst. Met. Mater. **85** (2021) 59-66.
28) K. Fukumoto, S. Oue, T. Niwa, Y. Kikuchi, S. Akamatsu and H. Nakano: Mater. Trans. **62** (2021) 807-814.
29) H. Nakano, S. Oue, T. Ohgai, K. Izumi, T. Akiyama and H. Fukushima: Shigen-to-Sozai **119** (2003) 663-667.
30) K. Uchida, S. Oue and H. Nakano: J. Japan Inst. Met. Mater. **84** (2020) 58-65.
31) K. Uchida, S. Oue and H. Nakano: Mater. Trans. **61** (2020) 1958-1966.
32) H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima, K. Araga, K. Okumura and H. Shige: Tetsu-to-Hagané **90** (2004) 801-806.
33) R. Winand: J. Appl. Electrochem. **21** (1991) 377-385.
34) K. Kashida, S. Oue and H. Nakano: Mater. Trans. **58** (2017) 1418-1426.
35) H. Nakano and H. Fukushima: Tetsu-to-Hagané **88** (2002) 236-242.
36) K. Fuchi, S. Oue, Y. Kikuchi, S. Akamatsu, Y. Kashiwa and H. Nakano: Mater. Trans. **59** (2018) 1767-1776.
37) F. Yang, W. Tian, H. Nakano, H. Tsuji, S. Oue and H. Fukushima: Mater. Trans. **51** (2010) 948-956.
38) K. Fuchi, S. Oue, Y. Kikuchi, S. Akamatsu, Y. Kashiwa and H. Nakano: J. Japan Inst. Met. Mater. **82** (2018) 281-288.