

【204】

氏名	細川邦典 ほそ かわ くに すけ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第396号
学位授与の日付	昭和46年1月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	金属有機錯体からの電析の研究

論文調査委員 (主査) 教授 吉沢四郎 教授 神野 博 教授 渡辺信淳

論文内容の要旨

この研究は金属有機錯体の解離度が小さいことに着目して、その水溶液の電解により無機錯体からと同様な密な金属電着が得られるであろうとの考えから、行なわれたものである。また無機錯体溶としてすでに広く用いられているシアン錯塩浴が有毒であり、公害問題を引き起こして居り、その対策の一環として、シアン錯塩浴に代わるものを求めることもこの研究の動機となっている。緒論、4編、22章からなっている。

緒論は本研究の目的をのべたものである。

まず、第1編では金属電析の場合考えられる種々の錯体について、その構造、pH安定性などを分光光度法、電位測定法、ポーラログラフ法、pH滴定法、分極曲線の解析などにより検討している。本編は7章からなっているが、得られた結果の要旨はつぎのようである。すなわち、ジアミン錯体、カルボン酸およびオキシカルボン酸錯体、アミノ酸錯体についてしらべた結果、安定度、溶解性および分極曲線の解析からみて、特にエチレンジアミン(En)錯体が電解浴に適しているとの判断を下している。そして、その錯体として $[\text{Cu}(\text{En})]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{En})_3]^{2+}$ がそれぞれ特定のpH範囲で安定に存在することを認めている。

ついで第2編では、回転円板電極を用いた定電位法によって酸性硫酸銅浴および銅—En錯体浴における銅のカソード析出、アノード溶解機構を研究し、併せて交流法によって亜鉛—En錯体のアマルガム電極上での放電反応を調べている。全体8章よりなっているが、まとめたのべるとつぎのようである。

酸性硫酸銅浴中では電流密度 $10\sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ の条件では電荷透過過電圧の関係はTafel式を満足する。この式のカソード勾配、アノード勾配の比較、回転電極を用いた際の電流と回転数との関係などから、析出、溶解は $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ および $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}$ の2段階でほぼ可逆的に進行し、前者の段階が律速であると考えている。

銅—En錯体浴では、前者と異なり濃度過電圧が大きい。回転円板電極を用い濃度過電圧を分離して観

測した析出の電荷透過反応は $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ に対して1次反応である。その過電圧はTafel式を満足するが、その勾配、対称因子の値からみて析出、溶解は不可逆であることを明らかにしている。このことから $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ が解離することなく、一段階にCuへの析出反応が起るものと推定している。

亜鉛-En錯体溶液の場合に交流法を適用し、電荷透過反応の性格を検討した結果、溶液中では $[\text{Zn}(\text{En})_2]^{2+}$ として安定な錯イオンが $[\text{Zn}(\text{En})_2]^{2+}$ となり、それよりZnが析出する反応経路を明らかにしている。

以上各種金属の析出、溶解の反応の性格を総合比較し、錯体の関与する電極反応は、電極と放電イオンとの間に生ずる配位子を架橋とした錯体からの直接放電として理解できると考えている。

また、各種浴からの電析状態を比較することにより、平滑で、光沢ある電着物が得られる錯体浴の条件として、電荷透過電圧、濃度過電圧が大きいことを挙げている。

第3編は、第1、2編で得られた結果を基礎として、種々の錯体浴からの最適電析条件を吟味し、電析物の性質について検討した結果をのべたものである。全体7章よりなっている。

銅鍍金の場合、銅とエチレンジアミン、シュウ酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、イミノジ酢酸との錯体から鋼の上に良好な電析物が得られ、特にエチレンジアミン錯体浴は適正電流密度範囲も広く、工業的にシアン錯塩法に代って用いられることを認めている。

亜鉛鍍金の場合、エチレンジアミン、グリシン錯体浴から良好な電析物が得られたがエチレンジアミン錯体浴がよりすぐれているとしている。

ニッケル鍍金の場合、エチレンジアミン、クエン酸、EDTAの錯体浴から良好な電析物が得られることを明らかにしている。従来ニッケル鍍金浴として用いられているワット型浴では酸性領域でのみしか電析を行なうことができなかったが、著者の研究開発した新しい型のエチレンジアミン、クエン酸錯体浴では酸性、中性いずれのpH領域でも電析が可能であることが示されている。したがって、これらの浴を用いることにより亜鉛上に直接ニッケル電鍍が可能になり、その工業的意義は大きいものとしている。特にEDTA錯体浴からの電析物が光沢、密着性などの点で最もすぐれていることを明らかにしている。

第4編は以上各編の研究を総括し、結論としたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は金属有機錯体の解離度が小さい特性に着目して、その水溶液の電解により無機錯体、特にシアン錯塩浴からと同様な密な金属電着が得られるであろうとの考えから行なわれた研究をまとめたものである。緒論、4編、22章からなっている。

緒論では、上記のような本研究の目的をのべ、ついで第1編では金属電析の場合考えられる種々の錯体について、その構造、pH安定性などを分光光度法、電位測定法、ポーラログラフ法、pH滴定法、分極曲線の解析などによって検討した結果をまとめている。すなわち、ジアミン体、カルボン酸およびオキシカルボン酸錯体、アミノ酸錯体についてしらべ、安定度、溶解性および分極曲線の解析からみて、特にエチレンジアミン(En)錯体が電解浴に適しているとの判断を下している。さらに、錯イオンの形を種々の条件について決定している。

つぎに、第2編では、回転円板電極を用いた定電位法によって酸性硫酸銅浴および銅—En錯体浴中における銅のカソード析出、アノード溶解機構を研究し、併せて交流法によって亜鉛—En錯体のアマルガム電極上での放電反応を調べている。この研究を通じ、濃度分極が大きい錯体からの電析において、回転円板電極を用いることにより、交換電流密度などの速度論的パラメータを分離して取り出すことに成功し、錯体からの電析機構の解明を可能にした。

すなわち、銅の場合、酸性硫酸銅溶液を電解液に用いると、 $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}$ の2段階に可逆的に進行し、前段階過程が律速である。これに対し銅—En錯体溶液からの電析は $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ の1段で起こり、過電圧が大きく不可逆であることを認め、この錯体からの電析物が平滑なことの関連を説明している。

また亜鉛—En錯体溶液の場合には $[\text{Zn}(\text{En})_3]^{2+} \rightarrow [\text{Zn}(\text{En})_2]^{2+} \rightarrow \text{Zn}$ となる反応径路を明らかにしている。

第3編では上記第1、2編の研究を基礎として、種々の錯体からの電析の条件を検討している。すなわち銅とエチレンジアミン、シュウ酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、イミノジ酢酸との錯体から、鋼の上に良好な電析を得、エチレンジアミン錯体浴が特に優れており実用化の可能性を認めている。そして亜鉛鍍金の場合にエチレンジアミン錯体浴がよく、ニッケル鍍金には酸性、中性いずれのpH領域でも電析可能な意味で、エチレンジアミン、ケトン酸錯体浴が優れていることを明らかにしている。

第4編は研究全体を総括し結論としたものである。

以上要するに、本研究は金属有機錯体浴からの電析に関し、電解浴中の錯体の構造、安定性を明らかにし、電析機構を解明し、それらを基礎にして電析条件を検討したものである。そしてこの研究を通じ、錯体からの電析機構研究の方法を確立することができ、また実用化可能な錯体浴ならびに電析条件を選び出すことに成功したものであり、学術上、工業上寄与するところ少なくないものとする。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものとする。