

交流電解による Al の Ni 着色について

Electrolytic Ni Colouration on Al with Alternate Current

野崎 弘* 本多 健一*
半谷 尚子* 小林 光一*Hiroshi NOZAKI, Kenichi HONDA
Naoko HANGAI and Koichi KOBAYASHI

Al の硫酸浴中アノード処理による生成皮膜中に、交流電解で Ni 酸化物を埋め込み着色皮膜を得る方法がある。交流電解中の電流波形を観察し、Ni 着色反応と波形の歪との関係を調べた。また、一定電圧における交流電流の時間変化を追跡することにより、その形状から、均一な着色皮膜を得るための電圧範囲を定めることができた。同時に、着色皮膜ができない諸条件もわかった。

また、着色皮膜ができてその皮膜を破壊し、pit を生成させる原因として、多量の電解ガス発生があげられる。そのガス組成は酸素と水素であるが、特に、酸素発生が多くなると pit 生成を促進することを認めた。

1. 緒言

Al は建材、機械部品、家庭金物等々、広い用途をもっており、最近では鉄鋼、木材に代わる基礎資材として、工業界に欠かせないものとなっている。

Al 資材の大きな特徴をいくつかあげれば、まず、重量的に軽いこと、不純物を添加することにより、硬、軟いずれの硬さをも選べることである。さらに、金属状態の Al は酸、アルカリ、および海水などの中性溶液によってさえ侵される反応性の高い物質であるが、化学的な表面処理を施すことにより、耐薬品性の高い表面皮膜を作ることができる。

このような表面処理方法の研究により、Al の実用化に電気、および化学関係者の果たした役割は大きい。特に、当研究所の初代所長の瀬藤氏が、世界に先駆けてなされたアルマイトの研究¹⁾は高く評価されてよい。

いわゆるアルマイトの表面皮膜作成法で一般的に行なわれているものに硫酸法、およびシウ酸法がある。これは、硫酸、あるいはシウ酸溶液中で Al を陽極として直流電解、あるいは交流直流重畳電解により Al 酸化物を生成する方法である。生成される皮膜の構成は次のようなものである。まず、金属状態 Al の上に、barrier layer と呼ばれる Al と Al₂O₃ との混合物層がある。さらにその上には Al₂O₃ 層があるが、その層では、電解液による化学的溶解、および電場の影響で Al₂O₃ が溶解し、直径数百 Å の細孔が無数にできる。細孔の深さは電解液温度、溶液濃度、および電解電圧などに影響されて変る^{2), 3)}。

このような構造の酸化皮膜を作成した後、封孔処理をする。この封孔処理も前記の瀬藤によって初めてなされた後処理法である¹⁾。酸化皮膜をつけた Al 板を沸とう水中に約 30 分間浸漬すると、porous layer の Al₂O₃ が

1 分子の水を配位して Al₂O₃·H₂O に変化する。このとき酸化物の容積が増加するので細孔はふさがれる。この封孔処理により、酸化皮膜は物理的にも化学的にも強固となる。

これまで、Al の表面処理方法といえば、上述の硫酸法およびシウ酸法など、Al 表面を酸化皮膜で被うことだけであった。このとき得られる皮膜の色は銀白色、黄色、あるいは灰色である。ところが近年になって Al に彩色を施す試みがなされ、一部、実用化に至るまで研究が進んでいる。

着色法には、酸化皮膜をつけた Al を染料中に浸漬する方法、および直流電解で硫酸皮膜を作り、その後、交流電解することにより着色皮膜を得る方法とがある。いずれも封孔処理前の酸化皮膜の細孔に着色物質を埋め込むとするものである。前者は拡散により染料を細孔中に導く方法であるが、染料は有機物で分子が大きいので移動速度が遅く、処理時間が非常に長くなる。また、染料は細孔の奥底まで達せず、ほとんど入口付近に留まるのが実状である。これに反し、後者の交流電解法は処理時間も 10 分前後で、短かくすみ、かつ、細孔の奥底で着色物質生成反応が起こるので、後で封孔処理をすれば着色は非常に安定である。また、本法は商用 50 c/s、あるいは 60 c/s の交流電源を使用できるので、製品のコストが廉価であることも特徴の一つである。

そのほか、電解的、または化学的 Cr, Cu, Mn による着色法があるが、いずれも処理時間が長くなり、均一かつ安定な着色はむずかしい。

交流電解着色法は開発者の名をとり、浅田法と呼ばれている⁴⁾。本報文は、この浅田法交流電解による着色皮膜生成について学術的検討をなすための研究である。

直流電解で硫酸皮膜を作成するステップを一次電解と呼び、交流による着色電解を二次電解と呼んでいる。二次電解で用いる溶液は、一般に Ni メッキに用いられる溶液組成である。対極にカーボン、あるいは白金を用い

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

て、5V から 20V 程度の交流電圧をかけ着色させる。得られる色は茶褐色である。Al の酸化において、正電流のみに完全に整流された直流電源を用いた場合、得られる皮膜は灰色であるが、負の電流を含む不完全整流波形の電源を用いることにより、皮膜が黄色味を帯びてくること田島ら⁵⁾によって報告されている。したがって、Al 酸化物の黄色、Ni の銀白色、NiO の緑黒色、Ni₂O₃ の灰黒色、Ni₃O₄ の黒色、Ni(OH)₂ の緑色、Ni(OH)₃ および Ni₃O₂(OH)₄ の黒色⁶⁾、これらの色が混合しているとみられ、着色膜は茶褐色を示す。すなわち、着色膜は Al, Al 酸化物, Ni, および Ni 酸化物の混合の組成をもっていると考えられる。

着色の濃度、および均一性を支配する一つのファクターとして、交流電圧がある。電圧が低い場合、着色が薄く、電解時間も長くなるのが難点である。一方、高電圧の場合は、着色反応と並列にガス発生反応が非常に激しく起こる。このガス発生反応は着色膜の内部で起こり、膜内のガス圧が高くなるため、着色膜が破壊される。これは、Al 板上の周辺部など電流密度が高い部分で特に激しい。直径 0.5 mm 程度のほぼ円形の pit が無数にできるのである。pit 部分は金属状態の Al の地が表出していると思われ、銀白色である。

本報文中で研究目的とすることは、交流電解による Ni 着色反応の機構を明らかにすることである。さらに、電解中多量のガス発生があるが、その組成を調べ、着色反応との関連性や、着色の妨害作用があるかどうかを知ることである。

2. 実 験

(1) 電極および溶液

試料として用いた Al 板および Al 棒の純度は 99% 以上で (不純物: Mg 0.42%, Fe 0.25%, Si 0.12%, Ti 0.03%, Cu 0.01%), 表面積は 20 cm² である。電解に先立ち、次のような前処理を行なった。まず、60°C に加熱した 2N-NaOH 中に Al 試料を浸漬して脱脂し、水洗後 3N-H₂SO₄ 中で Al 表面に付着している NaOH を中和した。さらに、流水中に少時放置し、最後に純水で洗浄した。

対極には、表面積約 10 cm² の白金板二枚を、Al 試料をはさんで平行に並べた。Al 板との距離は約 2 cm である。また、ガス分析の対極には約 30 cm² のカーボン板を用いた。

酸化皮膜作成の一次電解には、電解液として 3N-H₂SO₄ を用いた。交流の二次電解電解液は NiSO₄·6H₂O 25 g, (NH₄)₂SO₄ 15 g, および H₃BO₃ 25 g を純水に溶かして 1 l としたものである。

酸化皮膜溶解は Wiederholt-Mason 法⁷⁾⁸⁾ により行なった。それは 70°C に加熱したリン酸クロム酸溶液で、

金属状態 Al を溶解せず、Al の酸化物のみを溶解する方法である。溶液組成は、H₃PO₄ 35 ml, および CrO₃ 20 g を純水に溶かし、1 l としたものである。

(2) 電解装置

直流電解装置は主に、硫酸皮膜作成のために用いた。そのときの電流密度は 10 mA/cm² で 30 分間電解し、酸化皮膜を生成した。硫酸皮膜は緻密な barrier 層と、孔のあいた porous 層とで構成されている。porous 層の孔は酸化物が溶解することによって作られるのであるが、この溶解は温度により大きく影響される⁹⁾。25°C より電解液温度が高くなると、porous 層は厚くなり、barrier 層は薄くなって酸化皮膜はもろくなる。そのため、電解槽を水槽中につけ、さらにマグネティックスターラーで電解液を攪拌して、電解液温度を約 20°C に保った。

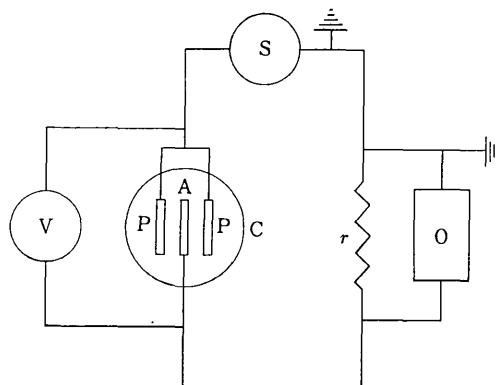
交流電解装置を図 1 に示す。固定抵抗 r は交流電流の波形をオシロスコープで観測するために回路に入れている。交流電流値のみを測定するときは、固定抵抗、およびオシロスコープを除き、電解槽と直列に交流電流計を組み入れた。

交流電源としては、通常の A. C. 100 V 電源の電位をスライダックで調節し使用した。ただし、電極反応の周波数応答性を調べる際には、周波数が 0.001 から 1,000 c/s まで変えられる交流発振器を用いた。また、capacity current と reaction current とを区別して観測する際には、矩形波交流発振器を使用した。

(3) 電解ガスの分析

電解ガスを分析するときの電解槽は、図 2 に示すように、試料極室と対極室とが細い管のみで連結されている H 字型セルである。試料極室上にガス計量管をとりつけ Al 電極より発生するガスの体積を測定した。

測定操作は次のとおりである。まず、H 字型セル、計量管を電解液で満たして空気を完全に除去し、圧力調整管には 7, 8 分程度溶液を入れてから通電した。電解ガスは大部分電解槽の上端にたまるが、セルの器壁や Al 板



S: 交流電源 C: 電解セル A: Al 板 P: Pt 板
r: 固定抵抗 O: オシログラフ V: 交流電圧計
図 1 交流電解装置

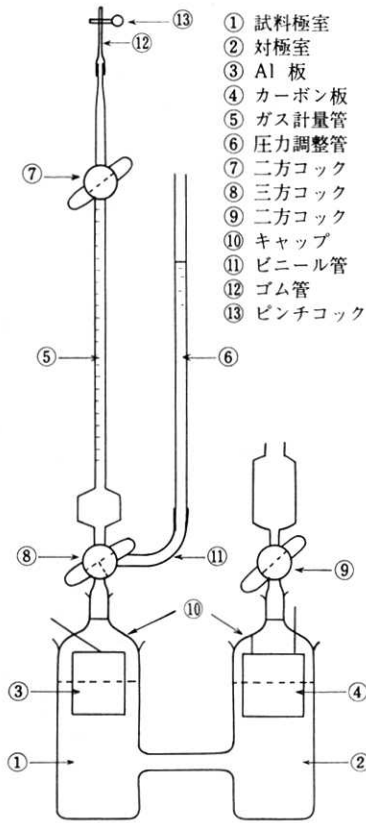


図 2 ガス分析用電解セル

にも付着しているので、マグネティックスターラーで回転子を回転させ、溶液を動揺させて、付着している気体をH字型セル上端に集めた。

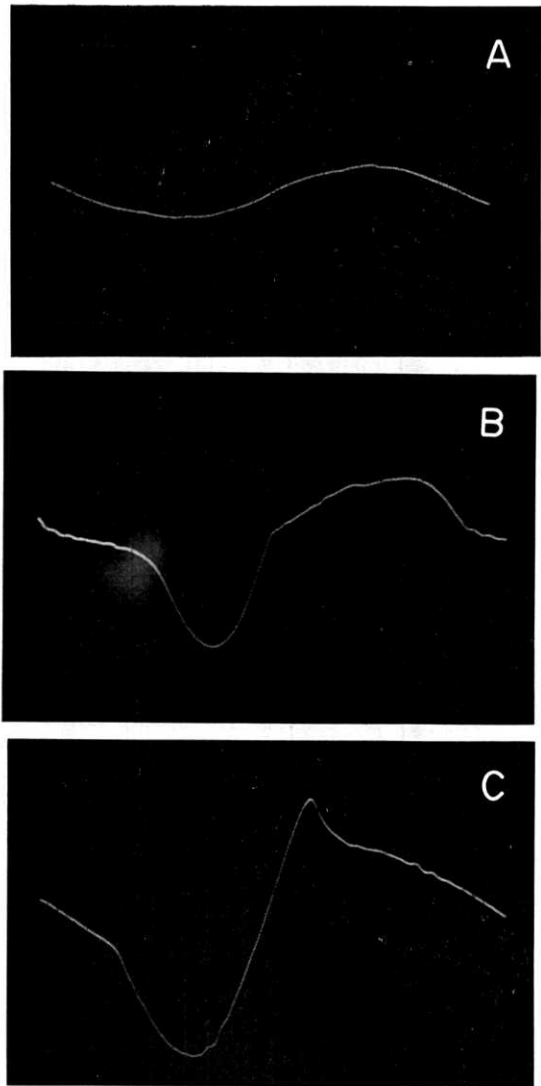
次にコック⑦⑧を開いてガスを計量管上端に導いた後、⑦を閉じて⑧を計量管と圧力調整管とが通ずるようにし、計量管中のガス圧を常圧にしてガスの体積を測定した。その後、⑦のコックを開いてガスを上端のゴム部分まで導き、ゴム管に注射器をさしてガスを採取し、ガスクロマトグラフィー分析を行なった。

ガスクロマトグラフィーのカラム充填剤にはモレキュラシーブ 13× を、キャリアーガスにはアルゴンを用いた。これらの充填剤、およびキャリアーガスを用いると、一回の試料採取により、H₂ と O₂ とを同時に分析することができる。

3. 結果および考察

(1) 交流電流波形の観察

電流密度 10 mA/cm² で 30 分間、直流の一次電解を行



A: 5V B: 13V C: 15V

写真 1 交流電流波形

ない硫酸皮膜をつけた Al 板に、次に交流の二次電解で Ni 着色処理を行なう。

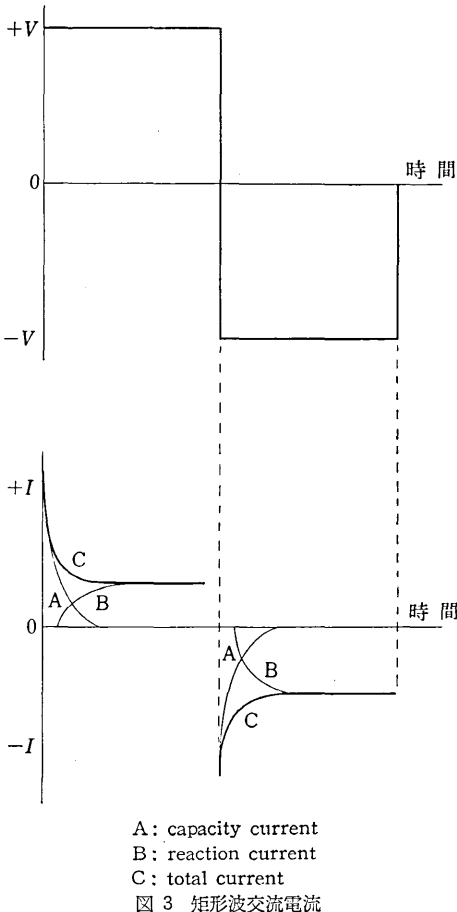
交流電解で正弦波電圧をかけた場合、ある電位以上になると電解反応が起こってくるが、そのときの電流波形はもはや正弦波ではなく、歪んでくる。その様子を写真 1 に示した。A はまだ反応が起こっていない状態であり、B は着色反応が行なわれているときのものである。⊖電流対⊕電流が約 5:2 の割合で整流されている。さらに電位をあげてゆくと、直径 0.5 mm 程度の円形に着色膜がはがれ、金属状態の Al 面があらわれるようになる。これを pit と呼んでいる。pit ができる状態の電流波形を C に示した。

電解反応に伴う波形の歪について、亀山、吉田⁹⁾が次のように述べている。電流があまり大きくない間は、電圧と電流との関係が直線的でないために電流波形に歪

を生ずる。しかし、この原因による歪は電流密度が増すと目立たなくなる。その他の原因としては、電極金属が電解により不溶性化合物を生ずる場合、電極金属が錯イオンを生ずる場合、すなわち、電解反応が不可逆反応であることによるものである。としている。

写真1のBに示すように着色反応が起こっているとき⊖電流は二段にくびれた特徴的な波形を示す。この波形がH₂発生反応とどのような関係にあるのか、電解液のpHを下げて波形観察を行なった。2.2節に述べた組成の二次電解液のpHは約5.6である。これに希硫酸を滴下し、pHを2.8に下げた。このpH電解液で二次電解を行なったところ、正弦波電流の⊖部分が、pH 5.6の場合に比べ2V早く歪を生じ、二段目の山が高くなった。

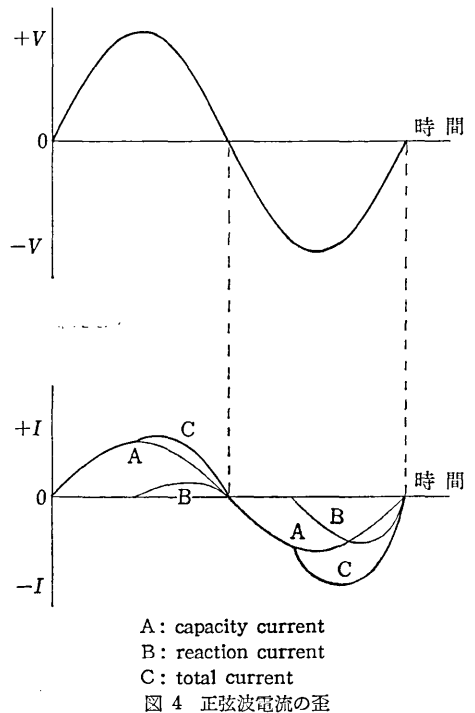
一方、交流電源として矩形波電圧をかけた場合、イオンが電極表面に引き寄せられたり離されたりする capacity current と、実際に電解が起こっていることを示す reaction current とを区別することができる。図3に模式的に示したが、Aが capacity current で、Bが reaction current である。実際に流れる全電流は、これらA、Bを合成したCである。低電位から徐々に電位をあげ、矩形波電流を観察すると、最初は capacity current の



みが流れ、次に⊖の reaction current とごくわずかの⊕の reaction current とがあらわれる。電位をあげると capacity current は無視できるようになり、reaction current が支配的になる。さらに電位が高くなると、⊕、⊖の reaction current の大きさは同じになる。

上述の矩形波電圧をかけた実験結果とも考えあわせ、正弦波電流の歪について解析した。写真1Aの歪のない正弦波の状態では、capacity current のみが流れて反応は起こっていないと考えられる。反応が起こっている場合の写真Bについては capacity current と reaction current とを図4のように分解して考えることができる。⊖の reaction current が大きい、前述の低 pH 電解液の実験結果が示すように、これは H₂ ガス発生反応によるものであると考えられる。図にも見られるように、この電位においては⊖の reaction current の方が、⊕のそれよりも多い。それは H₂ 過電圧が O₂ 過電圧よりも小さく、H₂ 発生反応が起こりやすいためである。写真Bの状態ですでに着色反応が起こっているが、着色反応は H₂ 発生反応とほとんど同時に始まり、波形の形状からはいずれが優先的に起こっているかを区別することができない。さらに電位が高くなると O₂ 過電圧をこえるので、写真Cに示されるように⊕の reaction current は増加する。このような波形は pit 生成に特有のものであるので、pit 生成は O₂ 発生と関連づけられる、と示唆される。

また、交流電流波形を決定する要因として、回路の抵抗がある。溶液抵抗、および図1に示した回路中の固定



抵抗などの抵抗については、電流と電位との関係がオームの法則で律され、直線性がある。したがって、これらの抵抗が反応抵抗より大きいときには、電流は大きい抵抗に律せられて流れるので、波形に歪があらわれない。そして電解反応も起らない。本実験の系では、図 1 の固定抵抗を大きくするに従い着色は薄くなり、 80Ω をこえると着色反応はほとんど起こらなかった。

(2) Ni 着色反応の周波数応答性

一次電解で作成した硫酸皮膜には、直径 $300\sim 400\text{ \AA}$ の円筒状の孔があいている¹⁰⁾。着色物質の Ni 化合物は二次電解でこの穴の底に生成されることが知られている。細孔の中の溶液交換、すなわち、capacity の充放電などが十分に行なわれるかどうか、周波数応答性を調べた。また、低い周波数の場合、極性が変わったときの逆反応はどれ程着色に影響してくるか、検討した。

高周波側では $1,000\text{ c/s}$ でも着色、およびガス発生が起る。電解反応に必要なイオンの細孔中での泳動、および水電解、着色反応の速度はかなり早いものであることがわかった。

低周波側では 0.05 c/s が着色の行なわれる下限周波数である。この周波数以下では陽極、陰極、それぞれ逆反応の時間が充分にあるためであろう、着色物質は固定されない。

(3) 交流電流-時間曲線

$3N-H_2SO_4$ 電解液中で一次の直流電解により生成した Al アノード酸化皮膜が二次の交流電解によりどのように変化し、また、どのような条件で着色膜が得られるかを調べた。ここでは定電圧の交流電解で、電流値がどのような時間変化をするかを観察する方法をとった。

交流電圧 3 V から 30 V まで 0.5 V ないし 1 V きざみに電位を変化させ、電流電位曲線をとった結果の主なものを図 5 に示した。

$3\sim 6\text{ V}$ の定電圧をかけたとき、電流値はほとんど時間変化をせず、Al 試料にも Ni 着色は得られなかった。

7 V になりようやく薄く Ni 着色された。その時、電流-時間曲線は特徴的なカーブを描く。すなわち、電解開始より電流値は時間とともに徐々に減少する。これは Ni 着色物質の抵抗が高いことを示すもので、Ni 酸化物が生成されていることを裏づけるものである。

電解開始後の電流値減少は電位をあげるに従い大きくなり、 $12\sim 13\text{ V}$ には非常に急激に減少する。このような電解をした後の Al 試料の色は濃黒褐色で色彩やかである。

ところが、 13.5 V より高い電位での電解では、一度減少した電流値が再び増加していった。さらに電位が上昇するにつれ、電流値増加開始の時間が早まり、 20 V になると電流値減少はまったくみられず、最初から増加した。

Al 板を観察すると、電流値が上昇する範囲の電位で

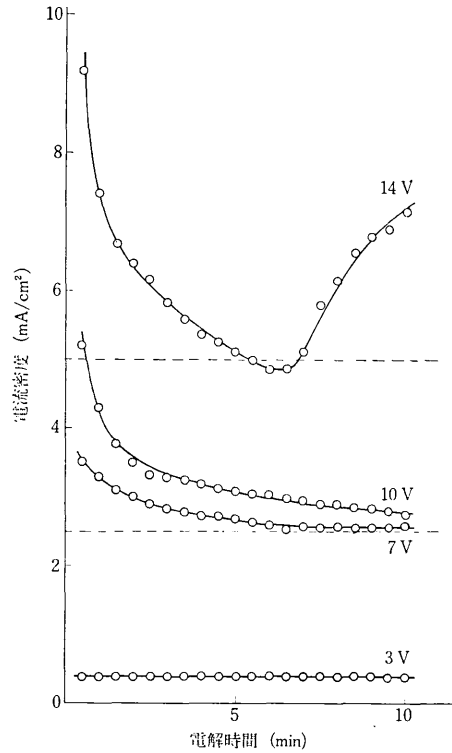


図 5-1 交流電流-時間曲線

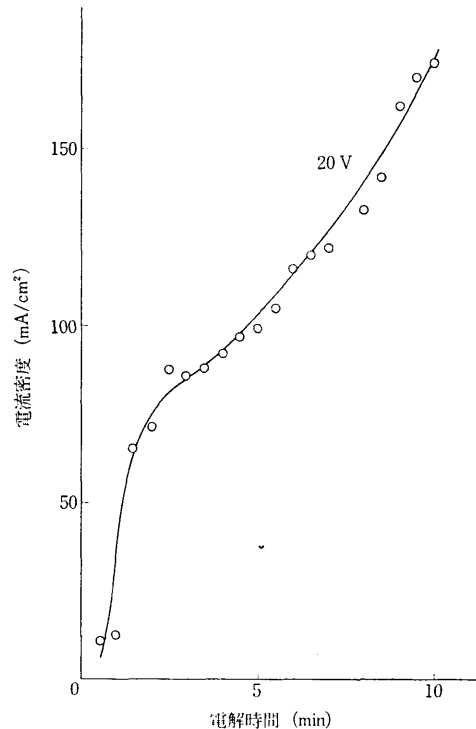


図 5-2 交流電流-時間曲線

電解した場合には、着色された Al 板上に pit が無数に見いだされる。この pit は銀白色をしているので、一次電解で生成した硫酸皮膜もろとも着色膜がはがされ、金

属状態の Al 表面がでていると考えられる。この pit から電解中、多量のガスが発生し、肉眼でも観察できる。これは抵抗の高い酸化皮膜が除かれ、抵抗の低い金属状態 Al があらわれていることを示すものである。

これらの結果より、Ni 着色が安定で、かつ均一に得られる交流電圧の範囲は 7V から 13V までであるといえる。また、図 5 より、交流電流範囲としては、2.5mA/cm² から 5 mA/cm² までを選ぶことができる。

(4) Ni 着色量の分析

一次電解後、定電位で 10 分間交流電解した Al 板試料に含まれている Ni 量を、蛍光 X 線分析装置 (理学電機製) を使用して測定した。

蛍光 X 線分析の測定精度は、試料表面の粗さ、粒度などに影響されるため、本実験とは異なる方法で一定量の Ni を含んだ試料を作製しても、それを標準サンプルとして使うことはできない。一定量の Ni を交流電解で Al 板に電着させた標準サンプルを作ることは不可能であるので、ここで示される Ni 量はあくまでも相対的な量であり、絶対的な量ではない。

Ni 量を Ni スペクトルのピーク面積であらわし、交流電圧に対して plot したのが図 6 である。その結果、15V で電解したときの Ni 量が最大値を示した。着色が安定で、かつ均一に得られる電圧範囲は 7V から 13V であることを前節に述べた。しかし、それより高い電圧では、不均一ではあっても着色量は多量である。ということがわかった。さらに電位をあげると、pit の増加により着色膜が破壊されるので Ni 着色量は少なくなる。

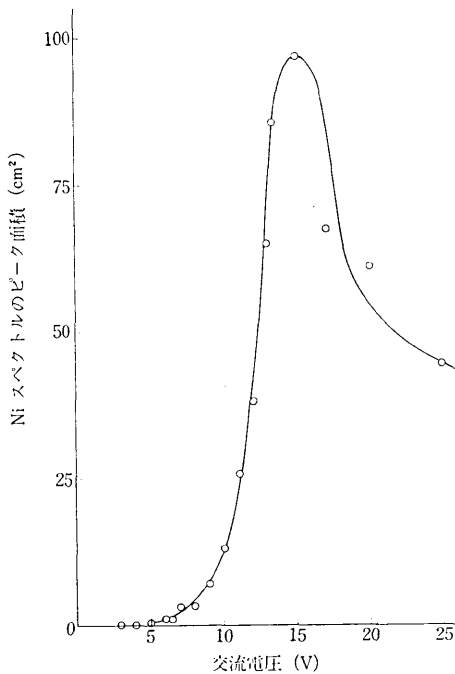


図 6 Ni 着色量の交流電圧依存性

(5) 交流電解による Al の反応性

交流電解の種々の現象の特徴をあらわす電位として、3, 7, 10, 14 および 25V を選び出した。すなわち、3V ではまったく着色反応は起こらず、7V から着色反応が始まり、10V で良好な着色が得られる。また、14V は pit ができ始める電位であり、25V ではガス発生が活発で着色は妨害される。これらの電位での電解における Al の反応量、および酸化物量を求め、交流電解による Al の反応性を検討した。

前処理後の Al 板重量を (A)、一次電解で硫酸皮膜をつけた後の Al 板重量を (B)、二次電解で着色した Al 板重量を (C)、および、リン酸クロム酸溶液で脱膜処理をした後の Al 板重量を (D) とする。そのとき、直流、交流電解を通じての Al 反応量は (A-D) であらわされる。また、直流電解後の酸化物量を (B-D)、交流電解後の酸化物量を (C-D) で示すことにする。

Al 反応量、および酸化物量は単位通電量当りの量に換算して比較検討するのが便利である。交流電解においてはプラス電流とマイナス電流とが同量流れると考え、通電量をゼロとした。したがって、Al 反応量、および酸化物量を 1 Faraday 通電量当りの量に換算したが、このとき実際に流した通電量には硫酸皮膜作成のときの電気量を用いた。

なお、直流アノード電解で、Al が Al₂O₃ となる酸化反応以外に並列反応がまったくない場合には、1 Faraday 通電での計算値は Al 反応量 9g、酸化物量 17g となる。

このようにして計算した Al 反応量の交流電圧依存性を図 7 に示した。電圧 3V から 10V にかけて Al 反応量は増加している。直流電解のみのおよびの Al 反応量はほとんど 9g であると考えられるが、3V から 10V までの電圧ではこの 9g を越えている。すなわち、交流電解反応に Al が関与したと考えることができる。なお、良好な着色が得られる電位は 7V から 13V までであるので、着色反応に Al が関与している、といえる。

pit ができ始める 13.5V 以上の交流電圧をかけても、

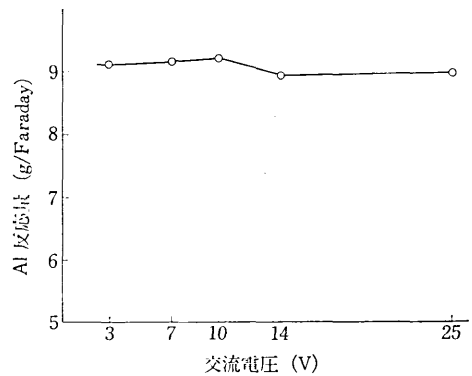


図 7 Al 反応量の交流電圧依存性

Al は反応に関与せず、Al 反応量はほとんど 9g である。14V と 25V の結果を比較したとき、25V の Al 板の方が pit 数が圧倒的に多いのであるが、Al 反応量には差がない。このことから考えると、ガス発生反応は金属状態の Al を侵すことなしに、金属状態 Al の外側で起きている、といえる。酸化物 pore の底でガス発生反応が起きてガス圧で pit が生成されるとき、破壊されるのは酸化物層のみであり、金属状態 Al は影響を受けないと考えられる。

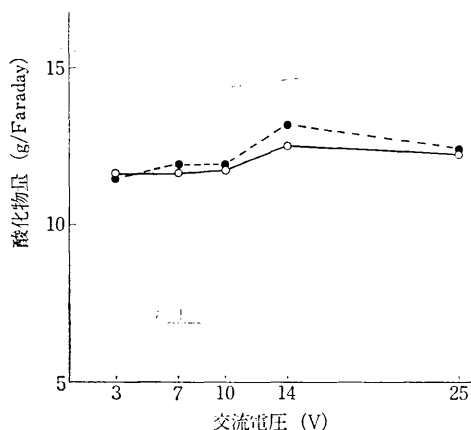
直流電解後の酸化物量、および交流電解後の酸化物量を図 8 に示した。交流電解を行なった後の酸化物量の方が、直流電解後のそれより多量である。Ni 酸化物が pore の底に生成されたことも一つの原因である。また、もう一つの理由として、金属状態 Al にすぐ接している barrier layer は Al+Al 酸化物の混合組成となっているが、この中の Al が交流電解により Al 酸化物に変化したと考えれば、Al 反応量が 9g より増大しなくとも交流電解後の酸化物量が增大したことが説明づけられる。

(6) 電解ガスの分析

交流電解時に発生するガスを定量的に分析するために本節では定電流電解を行なった。

前節において、Al 反応量、および酸化物量を計算する際、交流電流の通電量をゼロとした。しかしながら、プラス電流、マイナス電流のどちらかが流れても電解ガスは発生するので、ガス量全量について議論するとき、交流電流値をゼロとするわけにはいかない。そこで、交流電流値はそのまま直流電流値と同様に考えて通電量を計算し、ガス量を 1 Faraday 当りの量に換算した。

なお、プラス電流がすべて O₂ 発生に、マイナス電流が H₂ 発生に使われたとした場合、1 Faraday 当りのガス量の計算値は $(11.2l + 5.6l)/2$ 、すなわち 8.4l であ



○: 直流電解後の酸化物量 ●: 交流電解後の酸化物量
図 8 酸化物量の交流電圧依存性

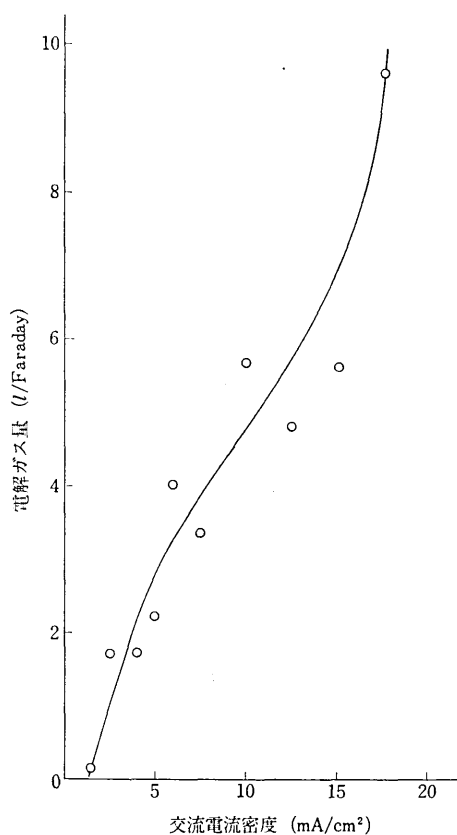


図 9 電解ガス量の交流電流密度依存性

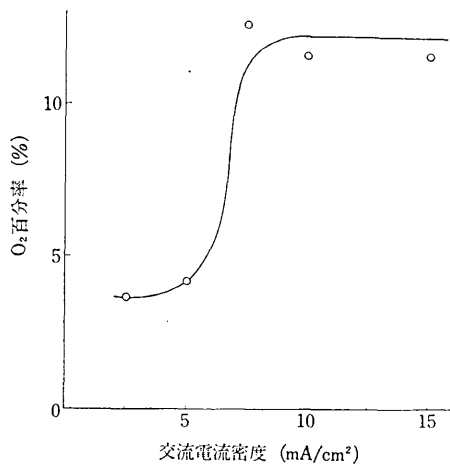
る。

結果を図 9 に示したが、一定通電量の交流電流を流しても、電流密度が高い方が電解ガス発生量は多くなる。短時間に電極の極性を変える交流電解では特に、電気二重層を充電する capacity current を無視することができない。電流密度が小さい場合には電気二重層の充電ばかりに電流が使われ、電解反応には使われないと思われる。電流密度が高くなって初めて、reaction current が流れるようになる。このような理由から、電流値が高い場合ガス発生量は多くなる。

次に、電解ガスの組成をガスクロマトグラフィー分析で求めた。2.3 節に述べたガスクロマトグラフィーの条件では、O₂, H₂, および N₂ を同時に分析することができる。ガスサンプル採取に際し、電解ガスに空気が混入することがあるが、N₂ 量から、混入した空気量を求め、電解 O₂ 量の補正を行なった。

電解ガス中の O₂ の百分率を交流電流密度に対して plot したのが図 10 である。交流電圧をあげ、電流値が高くなると pit が生成され、着色皮膜が破壊されることをすでに前節までに述べたが、本節のガス分析により、pit 生成の原因がかなり明らかになった。

図 9、および図 10 に示したように、交流電流密度が高くなると発生ガス量は多くなり、同時に O₂ 発生

図 10 電解ガス中 O₂ 百分率の交流電流密度依存性

合も高くなる。また、電解ガス発生を観察していると pit ができない着色皮膜が得られるときも電解ガスは発生している。このときのガス成分はほとんどが H₂ であると考えられる。H₂ が発生している状態では pit ができず、O₂ 発生量が多量になるに従い pit が激しくできる、という実験事実から次のように考察できる。H₂ は Al 酸化皮膜の表面から発生するが、O₂ は酸化皮膜にあってはいる孔の底から発生し、そのために皮膜をガス圧で破壊してしまうのである。したがって、pit 生成の原因は多量のガス発生である、といえる。

(7) Al の直流電解

前節までの実験は、二次電解液中での Al の交流電解についてのものであった。しかし、交流電解実験だけでは交流のアノード部分、カソード部分、おのおのの反応を解析することができない。また、Al の二次電解液中での反応特性を知っておかなくてはならない。そのためにはやはり、直流電解実験によって Al, Ni, および電解液の電解挙動を調べておかなくてはならない。

1) 重量分析による解析

3N-H₂SO₄ 中で硫酸皮膜をつけた Al と、酸化皮膜のない Al について、直流アノード電解、あるいはカソード電解を行なった。電流密度は 10 mA/cm² で、電解時間は 30 分である。

前処理後の Al 板重量を (A)、3N-H₂SO₄ 中で直流電解した後の Al 板重量を (B)、二次電解液中で直流電解後の Al 板重量を (C)、およびリン酸クロム酸液で脱皮膜処理をした後の Al 板重量を (D) とする。そのとき、Al 反応量は (A-D) で求められるが、硫酸皮膜をつけている場合は一次電解における反応量、すなわち、1 Faraday 当り 9g を差引いて二次電解の Al 反応量とした。また、二次電解の後の酸化物量は (C-D) であるが、硫酸皮膜をもっている Al については、一次電解でできた酸化物量、1 Faraday 当り 12.06g を差引いて二次電解

の酸化物量とした。

このようにして求めた酸化物量を Al 反応量で除して、coating ratio を計算した。Al 反応量がすべて酸化物生成にあづかる場合の coating ratio は

$$\begin{aligned} \text{coating ratio} &= \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ の分子量の } 2 \text{ 分の } 1}{\text{Al の分子量}} \\ &= 1.889 \end{aligned}$$

で、これが coating ratio の最大値である。

実験結果を表 1 に示した。まず、アノード電解での Al 反応量は硫酸皮膜がある場合もない場合も、ほぼ 9g に近い値で電気化学当量的な電解といえる。また、酸化物量はかなり多く、coating ratio も大きな値を示した。二次電解液中でのアノード電解では、ほぼ完全に近い状態で酸化物が形成されることになる。

Al のアノード電解の場合、電解液に酸化物生成型と溶解型との二つのタイプがある¹³⁾。二次電解液は前者のタイプに属する溶液であるといえる。

次に、カソード電解について述べる。カソード電解では通常、カソードとしての金属電極は反応しない。しかしながら、Al は非常に反応性が高く、カソード電解でも Al 電極自体が溶解したり、酸化物を形成したりする¹²⁾。二次電解液中でのカソード電解でも Al が反応に関与することは表 1 に示したとおりである。しかし、その値は 1 Faraday 当り 9g よりはるかに少ない。

カソード電解結果で注目しなければならないのは、少ない Al 反応量に比較して酸化物量が多いことである。したがって、当然のことながら coating ratio も大きくなっていく。最大 coating ratio は 1.889 であるが、それを越える値となった。表には酸化物量、と記したが、実際には電解液中の Ni²⁺ がカソード電解により電着した Ni も酸化物中に含まれるからである。

硫酸皮膜をつけている場合も、つけていない場合も、カソード電解により Ni が電着されることは coating ratio が大きくなったことで明らかである。カソード電解後の Al 板をリン酸クロム酸液中に浸漬し、Al 酸化物を溶かした時、硫酸皮膜をつけていない場合には Ni の薄膜が Al 板からはがれて溶液中に浮遊した。しかし、硫酸皮膜をつけている場合には、この Ni 膜を肉眼で確かめることができなかった。

これは、Ni の電着され方の幾何学的構造の差による

表 1 直流電解における重量分析結果

実験の種類	硫酸皮膜	Al 反応量 (g/Fr)	酸化物量 (g/Fr)	Coating Ratio
Al アノード	有	9.73	16.85	1.73
Al アノード	無	9.22	16.05	1.74
Al カソード	有	2.33	17.10	7.43
Al カソード	無	4.54	22.05	4.86

電解液：二次電解液 電流密度：10 mA/cm²

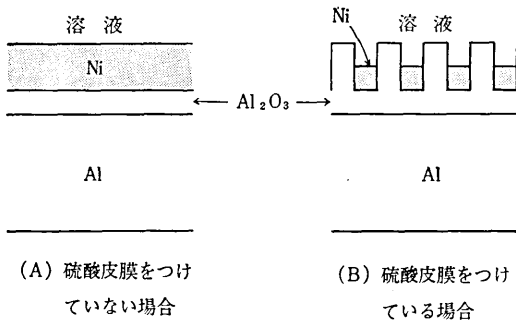


図 11 カソード電解による Ni 電着モデル

ものであると考えられる。模式的な図を図 11 に示した。(A)のように硫酸皮膜をつけずにカソード電解した場合には、電極の一番外側に Ni 電着層がある。その Ni 層と金属状態 Al との間に Al 酸化物があるので、リン酸クロム酸液で脱膜処理をすると、この Al 酸化物のみが溶解され、Ni 層は薄膜となつてはがれてくる。

一方、硫酸皮膜をつけた後カソード電解すると、硫酸皮膜表面には細孔が沢山あるので、その孔の底に Ni は電着する。この場合は、リン酸クロム酸液処理により Al 酸化物層が全部溶解するので、Ni 層は断片的な小片となり、リン酸クロム酸液中で観察することができない。

なお、硫酸皮膜をつけずにカソード電解し、そのとき生成される Ni 膜をはがしてその組成を調べた。X線回折および電子線回折にて分析した結果、薄膜の組成は金属状態の Ni のみであった。Ni 酸化物、Al、および Al 酸化物などの混入はなかった。

2) 電解ガス分析結果

1) 節に述べた電解中に発生する電解ガスの分析を行った。二次電解液中で Al を任意時間、アノード電解あるいはカソード電解し、その際発生するガス量を、1 Faraday 通電の値に換算して表 2 に示した。また、ガスクロマトグラフィー分析により調べた組成も同表に記した。

カソード電解で発生するガスはほとんどが H₂ ガスであった。それに比較し、アノード電解の場合は、50~70% が O₂ ガスであった。通常の電気化学で、カソードで発生するガスは H₂ であり、アノードで発生するガスは O₂ である。本実験のアノード電解で H₂ が 30~50% も発生するのは、電気化学の常識に反するものである。しかしながら、Al 電極においてはこのような事実がしば

表 2 直流電解におけるガス分析結果

実験の種類	硫酸皮膜	ガス量 (l/Fr)	O ₂ (%)	H ₂ (%)
Al アノード	有	0.057	51.92	48.07
Al アノード	無	0.115	68.88	31.11
Al カソード	有	8.685	1.34	98.65
Al カソード	無	2.533	2.12	97.87

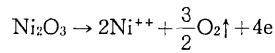
電解液：二次電解液 電流密度：10 mA/cm²

しばあり、局部電池反応、あるいは coupling 反応によるものであると、解釈している¹¹⁾¹²⁾。

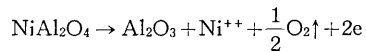
また、ガス量を比較するとアノード電解では非常に少なく、カソード電解では多い。アノード電解の場合、電流はほとんど酸化物生成のために使われ、そのためにガス量が少ないのであろう。一方、カソード電解では、電流は Al の酸化物生成、Ni 電着、およびガス発生に使われている。

3) 脱色反応について

一度生成した着色物質を、直流電解を行なうことによりとり除くことができる。硫酸皮膜を作り、二次電解により着色処理をした Al 板を、二次電解液中、あるいは二次電解液より NiSO₄ を除いた組成の溶液中で直流アノード電解すると脱色される。そのときの反応式は下記のように推察される。



着色物質成分が Ni と Al との複合酸化物であると考えた場合には、次のようになる。



着色物質の主成分とみられる Ni 酸化物は上記のように Ni⁺⁺ となって溶液中に溶解するため、脱色が起こるのである。電解ガス成分もほとんどが O₂ であることが確かめられた。

直流電解のアノード電解、およびカソード電解をそのまま合成した結果が、交流電解の現象であると考えことはできない。しかし、今後、交流電解反応を解析する際、直流電解結果が必要になってくるであろう。

4. 結 言

本論文をまとめると、次のような点が結論としてあげられる。

まず、交流電解中の交流電流波形を観察すると capacity current と reaction current とを区別することができる。電流波形の歪は reaction current が流れていることを証明するものである。

交流の電解回路の途中に、ある程度以上の抵抗を入れると、Al 板の加電圧、および電流が通常の着色条件の範囲内にあっても着色はしなくなる。

Ni 着色反応は非常に広い周波数範囲で電気化学応答の可能な反応であることがわかった。

交流電流-時間曲線を定電位実験で作製すると、Ni 着色反応が起こっていない時は電流の時間変化がなかった。着色反応が起こっているときは電流は時間とともに減少し、さらに、pit ができ電流は増加するようになった。このように、Ni 着色反応、および pit 生成について特徴的な電流時間曲線が得られたので、これを利用し

て良好な着色皮膜を得るための電位と電流密度を選ぶことが可能である。その電位範囲は 7V から 13V までであった。電流密度では 2.5 mA/cm^2 から 5 mA/cm^2 であった。

着色反応が良好に行なわれている状態では、交流電解において新たな金属状態の Al が酸化される。しかし、pit ができる状態においては、新たな Al は反応に関与しない。これは、良好な着色皮膜ができる場合、Ni と Al との、おそらく NiO と Al_2O_3 とのスピネル構造 $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ をもっていると思われる複合酸化物を生成する、ということを示唆するものである。

交流電解中に発生するガスは、同一通電量でも電流密度が高いほど多量である。さらに、電解ガスの組成は H_2 と O_2 であるが、電流密度が高い場合、 O_2 が含まれる割合が多くなった。電位が高いとき pit ができると考えあわせると、着色皮膜を破壊するのは、 O_2 によるガス圧であるといえる。

次に、二次電解液中での Al の直流電解で次のような結果が得られた。まず、アノード電解では電気化学当量値である 9g の Al が反応に関与し、そのほとんどすべてが酸化物 Al_2O_3 を形成した。カソード電解では、アノード電解と同様、Al が反応に関与し、酸化物を形成するが、その量は非常に少ない。カソード電流の大半が Ni 電着と H_2 ガス発生とに使われた。

最後に、本研究は本学の菊池真一名誉教授が当所の所長であった昭和 42 年、日軽アルミニウム工業株式会社の杉本四朗社長から同教授に委託研究として申込みられたものであり、野崎、本多は分任担当者である。この委託

研究は翌昭和 43 年 3 月で終了としたものであるが、単に、交流電解による Al の着色というにとどまらず、一般に、脈流による電気化学作用、生成物質の固定、という見地から興味ある問題である。よって、委託研究の実験協力者であり、かつ本論文の著者半谷と共に、引き続きこの方面の研究を継続している。

もともと、交流電解は文献(9)の故亀山直人らによって 1935 年位からなされたものであるが、本研究を機会に、当電気化学、光化学研究室が、この方面の研究に一層親しむ端緒となった。ここに菊池名誉教授、杉本社長に謝意を表する次第である。また委託期間中、井上勝彦氏の協力を得た。同氏に厚く御礼申し上げる。

(1971 年 5 月 10 日受理)

文 献

- 1) 瀧藤, 宮田, 理研彙報, 8, 900 (1929).
- 2) T. P. Hoar, and J. Yahalom, *J. Elec. Chem. Soc.*, 110, 614 (1963).
- 3) M. S. Hunter and P. Fowle, *J. Elec. Chem. Soc.*, 101, 514 (1954).
- 4) 浅田, 特許公報, 昭 38-1715.
- 5) 田島, 佐藤, 馬場, 福島, 電気化学, 27, 647 (1959).
- 6) 日本化学会編, 化学便覧基礎編, 44, 77, 96 (1966).
- 7) W. Wiederholt, V. Duffek, A. Vollmer, *z. Korr. and Metallschutz*, 18, (Nr. 2), 32 (1942).
- 8) R. B. Mason, and C. J. Slunder, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1602 (1947).
- 9) 亀山, 吉田, 旭化学工業奨励会研報, 第 4 輯, 162. 電気化学協会編, 電気化学便覧, 259 (1953).
- 10) F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Elec. Chem. Soc.*, 100, 411 (1953).
- 11) 野崎, 半谷, 工化誌, 73, 1117 (1970).
- 12) 野崎, 半谷, 工化誌投稿中.

