

(424) 高電流密度電解における陰極及び陽極表面における pH 変化

新日本製鐵(株)基礎研究所 ○川崎博信, 朝野秀次郎
林 知彦

1. 緒言

金属めっきにおいて陰極表面の pH は電流密度の増加と共に上昇することが知られている。Dahms¹⁾らは鉄, ニッケル合金の電析において pH と電流密度との関係を理論的にもとめ, 小浦²⁾は回転電極表面にマイクロメータを用いて微量 Sb 電極を接近させ実測している。これで回転電極と Sb 電極間の距離 0.1 mm, 電流密度 1 A/dm²までの測定を行なっている。しかし更に高電流密度になると H₂ ガスの発生が激しく拡散層の厚みがかわって pH の測定は不能となった。本研究では更に高電流密度での実測を可能とするために微量 Sb 電極の表面を陰極面と同一にし, H₂ ガス発生の影響を少なくするためめっき浴を高速で循環させたセルを用いて測定を行なった。一方陽極表面の pH と電流密度との関係について定量的に把握するため著者らは Dahms らの理論式を発展させてこれを算出し, 同一セルでガラス電極を用いて実測を行ない理論の裏づけを行った。

2. 理論

電極反応で pH に関与するのは, H 及び OH イオンより発生する水素及び酸素の発生反応と, これらと反応して緩衝作用をもつ次の反応 (1), (2) が考えられる。Dahms らは水素発生から陰極表面の pH を算出したが, 陽極表面の pH は OH イオンの減少酸素発生³⁾の電流密度から算出することができる。

定常状態において OH⁻ イオンの反応にかかわる電流密度 i_{OH} は次式であらわされる。

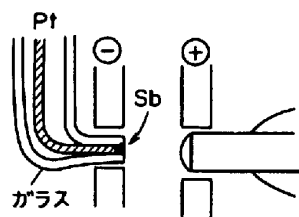
$$i_{OH} / F = D_{OH} (\partial C_{OH} / \partial X) - D_H (\partial C_H / \partial X) + D_{B(OH)_m} (\partial C_{B(OH)_m} / \partial X) \dots (3)$$

$$(i_{OH} / F) \delta = D_{OH} (C_{OH} - C_{OH}^0) + D_H (K_w / C_{OH}^0) (C_{OH} - C_{OH}^0) + m^2 D_{OH} C_{OH} K_{OH} C_{OH}^{m-1} (C_{OH}^m - C_{OH}^0) / (K_{OH} + C_{OH}^0) \dots (4)$$

但し D_H, C_H は H イオンの D_{OH}, C_{OH} は OH⁻ イオンの $D_{B(OH)_m}, C_{B(OH)_m}$ は緩衝剤の拡散係数ならびに濃度であり, C_{OH}^0 は陽極近傍での OH イオン濃度, $C = C_{OH}^0 + C_{OH}$, X は電極からの距離, δ は拡散層の厚みである。(4) 式に各数値を代入して i_{OH} と C_{OH}^0 の関係を求めることができる。

3. 実験及び結果

微量 Sb 電極及び微量ガラス電極は図 1 に示すように電極に 1~1.2mmφ の孔をあけ, 電極の先端を裏側からさし込んで測定した。



計算及び実験結果の 1 例として

FeSO₄ · 7H₂O 1.2M, ZnSO₄ · 7H₂O 0.5M, 図 1, Sb 及びガラス電極 (NH₄)₂SO₄ 0.2M pH 1.5 の溶液で 100m/min の流速, 極間距離 5mm の条件で陰極に鉄, 陽極に白金を用いて 400A/dm²まで測定した例について pH と電流密度 Dk との関係を図 2, 図 3 に示す。

一定の電流密度で電解する時, 陰極表面では特に高電流密度 (ほゞ 100A/dm²以上) では電析物の影響で pH は時間と共にかなり減少するので測定値は電解初期の値をとった。低電流密度では pH 値の時間による変化は非常にわずかであった。

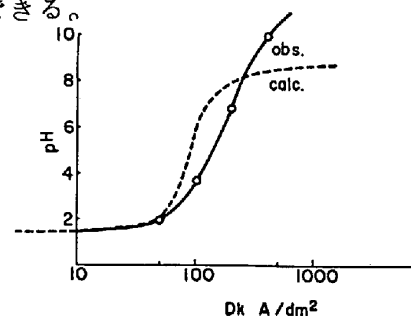


図 2. 陰極表面の pH 変化

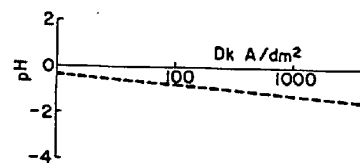


図 3. 陽極表面の pH 変化

- 1). H. Dahms and I. M. Croll, J. Electro.Chem. Soc. Vol. 112, 771, (1965)
- 2). 小浦, 電気化学, Vol. 47, No. 12, 738 (1979)