



Title	吸着性有機物による亜鉛ならびにスズの結晶電析過程の制御に関する研究
Author(s)	金子, 紀男
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36531">https://hdl.handle.net/11094/36531</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	かね こ 紀 お	男
学位の種類	工 学 博 士	
学位記番号	第 8390	号
学位授与の日付	昭和 63 年 12 月 1 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	吸着性有機物による亜鉛ならびにスズの結晶電析過程の制御に関する研究	
論文審査委員	(主査) 教授 米山 宏 (副査) 教授 野村 正勝 教授 足立 吟也 教授 永井 利一 教授 岡原 光男 教授 庄野 利之	

### 論文内容の要旨

本論文は亜鉛ならびにスズの結晶電析過程に対する吸着性有機物の作用機構を解明することを目的として行われた研究成果をまとめたものであり、7章から構成されている。

第1章は緒言で、本研究を始めるに至った背景ならびに本研究の目的について述べている。

第2章では研究対象に選定した有機物の還元と吸着について検討している。塩化3-カルバモイルベンジルピリジニウムは二段の還元波を、塩化3-カルボキシベンジルピリジニウムは一段の還元波を、また、ベンザルアセトンは一段の還元波をそれぞれ与え、いずれも電極上に吸着することを明らかにしている。一方エピクロルヒドリンとイミダゾールとの反応物、ポリオキシエチレンアルキルアミンおよび、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6は有機カチオンとして、また、ジフェニルアミンとクロトンアルデヒドとの反応物は中性の化学種として、それぞれ吸着することも明らかにしている。

第3章では金属イオンの還元に対する吸着性有機物の抑制効果に関する検討を行っている。塩化3-カルバモイルベンジルピリジニウム、およびエピクロルヒドリンとイミダゾールとの反応物は亜鉛の析出電位を負側に、水素の発生電位を正側に、それぞれ移行させることを明らかにしている。一方、スズイオンの還元に対して、吸着したポリオキシエチレンアルキルアミンは拡散律速で反応を起こさせる効果を有するが、ベンザルアセトンの還元体、ジフェニルアミンとクロトンアルデヒドとの反応物、およびジシクロヘキシル-18-クラウン-6は強い抑制効果を示すことを明確にしている。

第4章では有機物を含まない水溶液から得た電析金属の結晶形態と結晶配向について検討している。アルカリ性シアン水溶液あるいはアルカリ性水溶液からは粒状、板状、纖維状あるいは樹枝状の亜鉛結晶が、また、硫酸酸性水溶液からは針状あるいは柱状のスズ結晶が、それぞれ析出することを明らかに

している。

第5章では電析金属の結晶状態と結晶配向に対する有機物の作用機構について検討している。すなわち塩化3-カルバモイルベンジルピリジニウム、あるいはエピクロルヒドリンとイミダゾールとの反応物を添加すると、微細で緻密な電析亜鉛が、また、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ベンザルアセトンおよびジフェニルアミンとクロトンアルデヒドとの反応物を同時に添加すると、これら三種の吸着性有機物の協同効果により微細で平滑かつ緻密な電析スズが得られるこを見出している。また、この際の有機物の作用機構について、それぞれの電気化学特性に基づいて考察している。

第6章では金属の結晶電析過程における電位振動の機構に関する検討を行っている。アルカリ性水溶液から亜鉛の電析をするときに観測される電位振動は、陰極表面での亜鉛イオン濃度の周期的な変化に基づいて、また、吸着性有機物を含む硫酸酸性水溶液からスズが結晶電析するときに観測される電位振動は、陰極表面での有機物の濃度の周期的な変化に基づいて、それぞれ発現すると結論している。

第7章では本研究で得られた主要な知見を総括している。

### 論文の審査結果の要旨

金属の電気めっきでは、緻密で均質なめっき層を調製するなどの目的でめっき浴に有機物を添加することが広く行なわれているが、有機物の作用機構に関しては不明な点が多い。本論文は亜鉛ならびにスズの結晶電析過程に対する吸着性有機物の作用機構を解明することを目的として行われた研究結果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) アルカリ性浴からの亜鉛の電析で対象とした3種類の有機物〔塩化3-カルバモイルベンジルピリジニウム、塩化3-カルボキシベンジルピリジニウム、エピクロルヒドリンとイミダゾールとの反応物〕、および酸性浴からのスズの電析で対象とした4種類の有機物〔ポリオキシエチレンアルキルアミン、ベンザルアセトン、ジフェニルアミンとクロトンアルデヒドとの反応物、およびジシクロヘキシル-18-クラウン-6の滴下水銀電極上における還元と吸着について詳細に検討し、その機構を明らかにしている。〕
- (2) 塩化3-カルバモイルベンジルピリジニウム、および、エピクロルヒドリンとイミダゾールとの反応物は、吸着することによって亜鉛の析出電位を負側に移行させ、電流方向への亜鉛の結晶成長を抑制して、微細で緻密な電析亜鉛を生成させることを明らかにしている。
- (3) スズの電析で対象とした有機物のうちで、ポリオキシエチレンアルキルアミンは吸着によって拡散律速でスズを電析させる効果を有するのに対し、他のものはスズイオンの還元に対して抑制効果を示すことを明らかにしている。
- (4) スズの電析ではポリオキシエチレンアルキルアミンと他の有機物を併用すると、緻密なめっき層が得られることを見出している。とくに、ベンザルアセトンならびにジフェニルアミンとクロトンアルデヒドとの反応物をポリオキシエチレンアルキルアミンとともにめっき浴に添加するとこれら有機物

の協同効果により微細で平滑かつ緻密な電析スズが得られることを見出し、この際の有機物の作用機構について考察している。

(5) アルカリ性水溶液から亜鉛を電析させるときに観測される電位振動、ならびに吸着性有機物を含む硫酸酸性水溶液からスズを電析させるときに観測される電位振動の発現機構を解明している。

以上のように、本論文は電気めっきにおけるめっき浴への有機物の添加効果について多くの新しい知見を与えるもので、その成果は工業電気化学、とくに、めっき工学と金属表面処理技術の分野に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。