

無電解めっきを用いた材料の応用

宮城県仙台第三高等学校

11 班

電気を使わず、被めっき体表面の結晶核と酸化還元反応を利用してめっきを行う「無電解めっき」というめっき法は、通常の電解めっきではめっきできない不導体にめっきできることや、めっき膜にムラが出にくいという利点がある。これに注目し、不導体の機能性を高められると考え私たちはこの研究を始めた。参考文献に記載されていためっき法を用いた導入実験では、ペットボトルに銅めっきを行ったが、そのめっきの膜厚にはばらつきが見られ、均一なめっきにはならなかった。またそのめっき法を応用して、木材やコンクリートに銅めっきを行った。ここで木材には均一なめっきが見られたが、コンクリートでは銅固有の赤褐色ではない様々な色のめっきができた。さらに、前処理において塩化スズ(II)を安価な塩化鉄(II)で代用してもめっきができ、無電解めっきの欠点であったコストの削減に成功した。

1 背景



図1 ボルトに施された様々な金属めっき

一般的に知られためっき法として、電気を使った「電解（電気）めっき」がある。これは、外部から電圧を加え、金属化合物の電気分解を利用してめっきを行う方法で、自動車や製品の表面装飾、電気機器の腐食防止など、身近なところに使われている。しかし、このめっき法には弱点がある。それは、被めっき体は電極になるため導体でなければならず、不導体へのめっきは不可能となることだ。そこで、電気を使わない「無電解めっき」というめっき法に注目した。これは、前処理として結晶核を被めっき体の表面に析出させ、これを触媒として還元剤により金属イオンを還元させて表面に析出させる

方法である。このめっき法には2つ利点があり、それは被めっき体に電気を通す必要が無いので導体だけでなく、不導体にもめっきが可能である点と、被めっき体の表面で反応が起こるため、全体に均一なめっき膜を形成できる点だ。この点に注目し、私たちは無電解めっきを利用してさまざまな不導体材料に金属めっきを施せば、材料の防腐性を向上させることができ、多くの建造物に応用できるのではないかと考え、防腐性を向上させた材料づくりを最終目的として研究を立ち上げた。

2 導入実験「参考文献の実験」

無電解めっき法というものは何なのか、そして本当に不導体にめっきが可能なのかを検証するために、参考文献³⁾に記載されている無電解めっき法を用いて実験を行った。この時めっきさせる不導体はペットボトル(PET, 500mL)とした。この実験の結果はその後の実験1・実験2との比較にも用いる。

材料

- ペットボトル(ポリエチレンテレフタレート(PET))

- 1% フミン酸塩基性水溶液（フミン酸 1g を 1mol/L NaOH 水溶液 100mL に溶かしたもの）（以下「フミン酸液」）
- 2% 塩化スズ(II) {SnCl₂} 酸性水溶液（塩化スズ(II)二水和物 2g を 2mol/L 塩酸 100mL に溶かしたもの）（以下「Sn 液」）
- 0.1mol/L 硝酸銀 {AgNO₃} 水溶液（以下「Ag 液」）
- めっき液材料
 - ①0.1mol/L 硫酸銅(II) {CuSO₄} 水溶液
 - ②2% グルタミン酸 Na 水溶液
 - ③6mol/L NaOH 水溶液
 - ④濃アンモニア水
- L-アスコルビン酸

方法

- (1) まず、めっきの前に前処理を行った。最初にフミン酸液 10mL をペットボトルに入れて 1 分間振り、水道水で内部を洗った。さらにこの操作を Sn 液、Ag 液でも同様に行い、この順で 3 回繰り返した。
- (2) 次にビーカーに、①15mL、②4.5mL、③1.5mL、④1.5mL、これら 4 つの溶液を入れ 10℃以下に冷やしてかき混ぜた。以降この溶液を「めっき液」と呼ぶ。次に前処理を施したペットボトルに L-アスコルビン酸 15g とめっき液を入れ、10 分間振って様子を観察した。

理論

- (1) 前処理について、フミン酸はペットボトルの表面を親水化する。塩化スズ(II)は硝酸銀を単体銀へ還元し、これにより結晶核となる銀の微粒子が析出する。なお、フミン酸は酸に不溶、塩基に可溶であるため水溶液を塩基性にする必要があり、塩化スズ(II)は中性水溶液では塩基性塩（水酸化塩化スズ(II) {SnClOH}）の沈殿が生じるのでそれを防ぐため水溶液を塩酸酸性にする必

要がある。十分に銀の微粒子を析出させるため、処理を 3 回繰り返した。

- (2) めっき液について、アンモニアは銅(II)イオンを錯イオンのテトラアンミン銅(II)イオン {[Cu(NH₃)₂]²⁺} の形で保持するはたらきをする。この状態にするには高 pH・低温の条件が必要であるため強塩基である NaOH を加えて 10℃以下の低温に保つ。グルタミン酸 Na はのちに加える L-アスコルビン酸とともに銅(II)イオンに対する還元剤となる。

結果

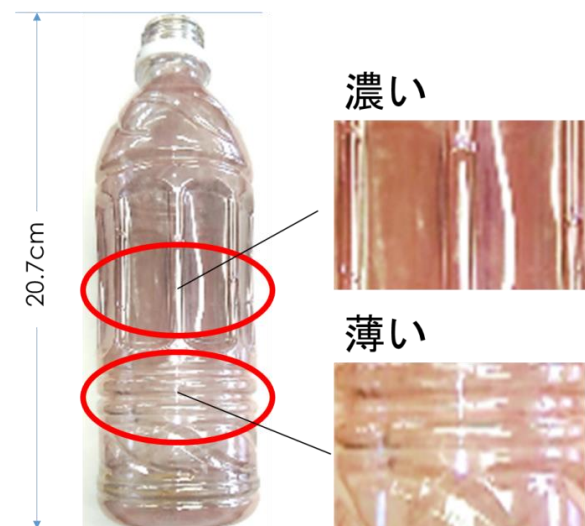


図2 ペットボトルの変化

結果は図2のようになった。ペットボトルの内側に銅のめっきがされていることがわかるがめっき膜が厚い部分や薄い部分が見られ、めっきのされ具合にばらつきがあり均一なめっきにはならなかった。

3 実験1「木材・コンクリートへのめっき」

次に、プラスチック以外の不導体へも同様にめっきをすることができるか確かめるために、被めっき体の条件を変えた実験を行った。

材料

導入実験の「ペットボトル」を「木片」また

は「コンクリート片」に変更し、それ以外は変更しなかった。

方法

- (1) シャーレに木片/コンクリート片を置き、フミン酸液（木片の場合は 10mL，コンクリート片の場合は 20mL）を入れて 3 分間浸し、その後水道水で洗った。さらにこの操作を Sn 液，Ag 液でも同様に行った。
- (2) 導入実験と同様の方法でめっき液を作製し，L-アスコルビン酸 15g と混合してビーカーに入れ，(1)で処理済みの木片/コンクリート片を投入し，10 分かき混ぜ，その後水道水で丁寧に洗った。

結果

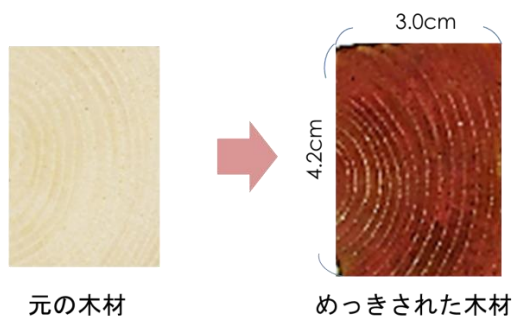


図 3 木片の変化

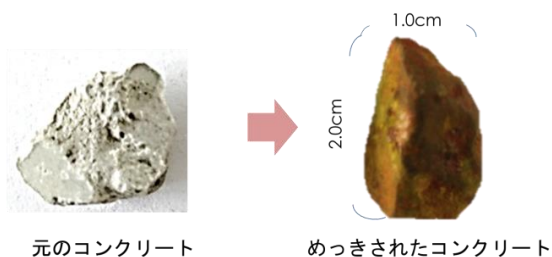


図 4 コンクリート片の変化

結果は図 3・図 4 のようになった。木片には均一なめっきが施され，めっき膜の厚さもペットボトルに比べて厚くなった。一方，コンクリート片については，めっきには成功と考えられるが，全体的にムラがあったり，一部が赤色ではなく緑色や褐色に変化したりしていた。

4 実験 2 「薬品の代用」

さらに，処理に用いる薬品を他の薬品で代用できるか確認するために，薬品の条件を変えた実験を行った。無電解めっきの弱点として，材料費が高い点があり，薬品を代用してめっきが可能であれば，より安価にめっきができるのではないかと考えた。

材料

導入実験の「2% 塩化スズ(II)酸性水溶液」を「2% 塩化鉄(II) {FeCl₂} 水溶液」(以下「Fe 液」)で代用する。また，被めっき体は「プラスチック片」と「木片」を用いた。

方法

Sn 液を Fe 液で代用し，実験 1 と同様の方法で行った。

結果



図 5 プラスチック片の変化



図 6 木片の変化

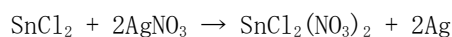
結果は図 5・図 6 のようになった。プラスチック片・木片ともに表面が弱い光沢をもつ赤褐色に変化し，めっきに成功した。

5 考察

導入実験のペットボトルと実験 1 の木片を比

較すると、めっき膜の厚さに大きな違いがみられるが、これは被めっき体の表面積の違いによるものと考えられる。いずれの実験も、用いる薬品の量の条件が一定、すなわち析出する単体の銅の量の理論値は一定である。したがって、ペットボトルは表面積が大きいため、一定面積あたりの銅の量が少なくなり、めっき膜が薄くなるが、木片は表面積が小さいため、一定面積あたりの銅の量が多くなり、めっき膜が厚くなる。また、コンクリート片に現れた緑色や褐色の部分は、コンクリートに含まれるカルシウム、アルミニウム、ケイ素、鉄などと反応したためにできたと考えられる。

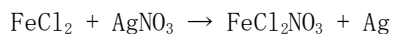
また、前処理において、塩化スズ(II)は硝酸銀を次のように還元していると考えられる。



(Sn の酸化数 +2 → +4)

($\text{SnCl}_2(\text{NO}_3)_2$ は電離状態 $\text{Sn}^{4+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{NO}_3^-$)

ここで、塩化スズ(II)を塩化鉄(II)で代用すると、次のようになる。



(Fe の酸化数 +2 → +3)

(FeCl_2NO_3 は電離状態 $\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$)

硝酸銀を還元する金属化合物としては、金属が銀よりもイオン化傾向が大きく、かつ最高酸化数でないものを用いる必要がある。塩化スズ(II)は、スズが銀よりイオン化傾向が大きく、かつスズの酸化数が+2で、最高酸化数(+4)に達していないことから条件を満たし、硝酸銀を還元できる。これと同様に塩化鉄(II)も、鉄が銀よりイオン化傾向が大きく、かつ鉄の酸化数が+2で、最高酸化数(+3)に達していないことから条件を満たし、硝酸銀を還元できる。さらに、鉄は銀とのイオン化傾向の差がスズよりも大きいという、化合物が安価であるため、効率よくめっきができ、コストも削減できる。

6 結論・展望

無電解めっきを用いてプラスチック、木材、

コンクリートなどの不導体にめっきすることに成功した。さらに、前処理で用いる薬品の代用による効率化やコスト削減にも成功した。しかし、私たちの本来の目的である、防錆性との関係についての実験はまだできていない。

展望

(1) 「めっきと防錆性などの関係を調べる」

木材やコンクリートなど、建材として使われるが腐食しやすいものを金属でめっきすることで、その防錆性が高められると考えられるので、酸性水溶液に漬けたときの変化など、それに関連した実験を行いたい。

(2) 「新しいめっき法の提唱」

今回私たちが使っためっき法は参考文献を参考にした方法で、それ自体の条件の変更は前処理用の薬品の変更程度にとどまった。そこで硫酸銅(II)など他の薬品の条件を変えたり、水の代わりにエタノールやジエチルエーテルのような有機溶媒を用いたりなどし、新しいめっき法を提唱したい。

(3) 「めっき膜の調整」

前記の展望に関連して、今回ばらばらであっためっきの膜厚を調整できるようなめっき法を得たい。

7 参考文献

- 1) 無電解めっき～基礎と展開～ 原田 久志
1996 年
- 2) 無電解ニッケルめっき 清川メッキ工業株式会社
<https://www.kiyokawa.co.jp/technology/technology.asp?hed=86&tk=1>
- 3) 魅せる化学の実験授業 高等学校「化学基礎」
編 岩田 久道 後藤 顕一
- 4) 株式会社 明光社 <RoHS 対応メッキ・SVHC 対応メッキ>