

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-534277  
(P2013-534277A)

(43) 公表日 平成25年9月2日(2013.9.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 21/14 (2006.01)	C 2 5 D 21/14 G	
C 2 5 D 21/02 (2006.01)	C 2 5 D 21/02	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-524855 (P2013-524855)  
 (86) (22) 出願日 平成23年7月21日 (2011.7.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年4月9日 (2013.4.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/044813  
 (87) 国際公開番号 W02012/024052  
 (87) 国際公開日 平成24年2月23日 (2012.2.23)  
 (31) 優先権主張番号 12/858,887  
 (32) 優先日 平成22年8月18日 (2010.8.18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591069732  
 マクダーミッド インコーポレーテッド  
 MACDERMID, INCORPORATED  
 アメリカ合衆国コネチカット州06702  
 ウォーターバリー フライト ストリート  
 245  
 (71) 出願人 513037948  
 ケムテック システムズ インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国 49444 ミシガン州  
 マスキーゴン ウェスト シャーマン  
 ブールバード 476  
 (74) 代理人 100107515  
 弁理士 廣田 浩一

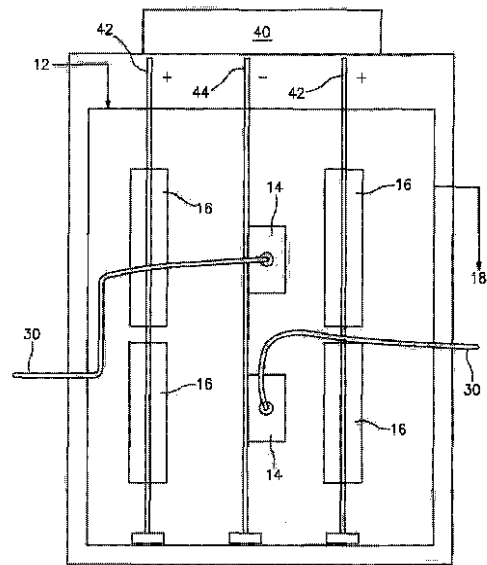
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケルの pH を調整する方法及び装置

(57) 【要約】

ニッケルめっき浴のニッケルめっき溶液の pH を調整し且つ前記ニッケルめっき溶液にニッケルを補給するための電解槽、及びその使用方法を開示する。電解槽は、ニッケルめっき浴からニッケルめっき溶液を受容するための入口と；電源の負端子に接続されている第 1 のブスバーに接続されている冷却されたカソードと；電源の正端子に接続されている少なくとも 1 つの第 2 のブスバーに接続されている、電流が印加されたときに冷却された前記カソード上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノードと；前記電解槽中のニッケルめっき溶液をニッケルめっき浴に戻すための出口とを含む。

【選択図】 図 1



10

FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ニッケルめっき溶液の pH を調整し且つ前記ニッケルめっき溶液にニッケルを補給するための電解槽であって、

a) ニッケルめっき浴から前記ニッケルめっき溶液を受容するための入口と、

b) 電源の負端子に接続されている第 1 のブスバーに接続されている冷却されたカソードと、

c) 前記電源の正端子に接続されている第 2 のブスバーに少なくとも接続されている、電流が印加されたときに冷却された前記カソード上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノードと、

d) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液を前記ニッケルめっき浴に戻すための出口と

を含むことを特徴とする電解槽。

## 【請求項 2】

複数のニッケルアノードが、複数のニッケルアノードバスケットを含む請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 3】

冷却されたカソードが、チタンを含む請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 4】

電解槽中のニッケルめっき溶液が、約 70 ° F ~ 約 150 ° F の温度で維持される請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 5】

電解槽中のニッケルめっき溶液が、約 130 ° F ~ 約 140 ° F の温度で維持される請求項 4 に記載の電解槽。

## 【請求項 6】

カソードが、100 ° F 未満の温度で維持される請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 7】

カソードが、90 ° F 未満の温度で維持される請求項 6 に記載の電解槽。

## 【請求項 8】

冷水用の少なくとも 1 つの導管を含み、前記少なくとも 1 つの導管が、カソード内に前記冷水を循環させて前記カソードを冷却する請求項 6 に記載の電解槽。

## 【請求項 9】

約 150 a s f 超の電流密度が、カソードに印加される請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 10】

約 250 a s f 超の電流密度が、カソードに印加される請求項 9 に記載の電解槽。

## 【請求項 11】

ニッケルめっき溶液の pH 及びニッケル含量を調整する方法であって、

a) 前記ニッケルめっき溶液の一部をニッケルめっき浴から電解槽に分ける工程であって、前記電解槽が、冷却されたカソードと、電流が印加されたときに冷却された前記カソード上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノードとを含む工程と、

b) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液の pH を上昇させる間、前記ニッケルアノード及び冷却された前記カソードに電流を印加する工程であって、前記電解槽が、ニッケルアノードの溶解によってニッケルを補給する工程と、

c) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液を前記ニッケルめっき浴に戻す工程とを含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 12】

電解槽中のニッケルめっき溶液が、約 70 ° F ~ 約 150 ° F の温度で維持される請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

電解槽中のニッケルめっき溶液が、約 130 ° F ~ 約 140 ° F の温度で維持される請

10

20

30

40

50

求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

カソードが、100 °F 未満の温度で維持される請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

カソードが、90 °F 未満の温度で維持される請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

カソードが、前記カソード内部に冷水を循環させることによって冷却される請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 7】

冷水が、約 100 °F 未満の温度である請求項 1 6 に記載の方法。

10

【請求項 1 8】

約 150 a s f 超の電流密度が、カソードに印加される請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

約 250 a s f 超の電流密度が、カソードに印加される請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

電解槽中のニッケルめっきにおけるカソード効率が、5 % 未満である請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

電解槽が、約 95 % ~ 約 100 % の効率でニッケルを溶解させる請求項 1 1 に記載の方法。

20

【請求項 2 2】

ニッケルめっき溶液が、半光沢ニッケルめっき溶液又は光沢ニッケルめっき溶液を含む請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

ニッケルめっき溶液が、スルファミン酸ニッケルめっき溶液を含む請求項 2 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、ニッケルめっき浴の pH の調整及び制御に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電解めっきは、導電性基材に金属コーティングを塗布するための周知の方法である。電解めっきは、電解質を含有する金属塩で満たされている浴と、少なくとも 1 つの金属アノードと、整流器等の直流電流源とを使用する。被めっき加工物が、カソードとして作用する。

【0003】

ニッケル電解めっきは、電解質溶液に浸漬しており且つカソードとして使用される部分にニッケルを析出させることを含み、一方、ニッケルアノードは、ニッケルイオンの形態で電解質中に溶解し、前記溶液中を移動して、カソード表面に析出する。

40

【0004】

一般的なニッケルめっき浴は、光沢ニッケルめっき浴、半光沢ニッケルめっき浴等を含む。光沢ニッケルめっき浴は、素地金属における傷を覆う能力（即ち、レベリング）により、基材に装飾的外観を付与するために用いられる。光沢ニッケルめっき浴は、自動車業界、電機業界、家電業界、ハードウェア業界、及び光沢表面が望まれる他の業界において用いられる。半光沢ニッケルめっき浴は、光沢が望ましくない工学的目的のために用いられ、一つには研磨を容易にするために開発された。

【0005】

最も一般的なニッケルめっき浴は、ワット浴として知られており、典型的に、約 20 オンス / ガロン ~ 約 40 オンス / ガロンの硫酸ニッケルと、4 オンス / ガロン ~ 12 オンス

50

ノガロンの塩化ニッケルと、4オンスノガロン～6オンスノガロンのホウ酸とを含有する。ワット浴は、典型的に、約2～5のpH範囲内及び20 asf～100 asfの電流密度で機能する。他のめっき浴は、高塩化物溶液、全塩化物溶液、フルオロホウ酸塩溶液、及びスルファミン酸塩溶液を含むが、これらは一例であって限定するものではない。

#### 【0006】

スルファミン酸ニッケルめっき浴は、スルファミン酸のニッケル塩に基づき、前記浴のpHは、スルファミン酸、酸化ニッケル、又は炭酸ニッケルを用いて調整される。この種の浴から得られるニッケルコーティングは、典型的に、非常に低い応力値及び高い伸長性を呈する。この浴の1つの利点は、より高いニッケル濃度（例えば、約180 g/L～約200 g/L）で機能し得るので、コーティングの性質を損なうことなしに高電流密度を使用することができる点である。スルファミン酸ニッケル浴は、典型的に、約40オンスノガロン～約60オンスノガロンのスルファミン酸ニッケルと、0オンスノガロン～4オンスノガロンの塩化ニッケルと、4オンスノガロン～6オンスノガロンのホウ酸とを含み、3.5～4.5のpH範囲及び約5 asf～約260 asfの電流密度で機能する。スルファミン酸電解質のニッケル濃度が高いことにより、高電流密度（高析出速度）で電解めっきを行うことが可能になる。

10

#### 【0007】

用いられるニッケルめっき浴の種類に関わらず、多くの場合、ニッケルめっき浴に化学物質を追加して、前記浴のpHを上昇させ且つ前記浴中のニッケル濃度を補給する必要がある。

20

#### 【0008】

上述の通り、光沢及び半光沢ニッケルめっき浴は、典型的に、pH 3.5～4.5で機能する。pHは、典型的に、操作中緩徐に上昇するが、それは、カソード効率がアノード効率よりも僅かに低いためである。炭酸ニッケルは、pH 4.0未満で容易に溶解するので、好ましいpH調整剤である。更に、めっき浴の温度範囲は、物理的性質の観点で重要であり、攪拌と共に、浴の成分が混合され且つ可溶化されている状態を保つのに役立つ。温度が高すぎる場合、操作の費用及びめっきの問題に加えて、添加剤の消費が多くなる。温度が低すぎる場合、浴中のホウ酸が沈殿し始める場合があり、光沢剤が効率的に応答しない。

#### 【0009】

典型的なめっき操作では、一連の金属アノードを1以上のアノードブスバーから吊るし、一方、被めっき加工物を、めっき浴中に浸漬し、カソードブスバーに取り付ける。DC電源の負端子は、カソードブスバーに接続され、一方、電源の正端子は、アノードブスバーに接続される。電圧は、カソード性加工物に最適であると考えられる電流密度を印加するために電源で調整される。

30

#### 【0010】

殆どのニッケルめっきプロセスは、可溶性ニッケルアノード材料を用いて操作される。アノードのニッケルは、イオンに変換され、前記イオンは、めっき溶液中に入ってカソードで放電されるイオンと入れ替わる。更に、アノードは、被めっき加工物に電流を分布させ、金属分布に影響を与える。不活性アノードとも呼ばれる不溶性アノードは、不溶性アノードが不活性材料からなるので、電解中に溶解しない。典型的な不溶性アノードとしては、白金めっきチタン、白金めっきタンタル、白金めっきニオブ、チタン、ニオブ、ステンレススチール、及び他の不活性材料が挙げられる。

40

#### 【0011】

上述の通り、アノード要件を満たす最も簡単な方法の1つは、ニッケルがめっき溶液に浸漬するようにアノード上に配置されたフックからニッケルバーを吊るすことである。バー又は電解ストリップをアノードとして用いてよい場合、チタンアノードバスケット等のアノードバスケットを用いてもよい。チタンバスケットは、典型的に、チタンの固体ストリップによって強化されたチタンメッシュで作製される。メッシュは、ニッケルめっき浴の自由な流動を促進する。

50

## 【0012】

不活性アノードめっきプロセスは、電解質中にカチオンを補給する必要がある。したがって、ニッケルの電解めっきにおいて不活性アノードを使用することにより、浴のpHが低下し、ニッケル金属濃度が低下する。それに対応するために、炭酸ニッケル及び/又は炭酸リチウムをめっき浴に添加してpHを上昇させる。しかし、これら化学物質は、高価であり、また、溶解が困難である場合がある。硫酸ニッケル及び/又は塩化ニッケルを添加して、めっき浴中にニッケル金属を補給してもよい。しかし、pH調整化学物質は、ニッケル金属よりも高価である場合がある。

## 【0013】

したがって、先行技術の問題点の一部を克服する、ニッケルめっき浴のpHを上昇させ且つ前記めっき浴中にニッケル金属を補給する手段を提供することが望ましい。

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

本発明の目的は、ニッケルめっき浴のpHを調整するための改善された手段を提供することにある。

## 【0015】

本発明の別の目的は、ニッケルめっき浴にニッケルを補給する改善された手段を提供することにある。

## 【0016】

本発明の更に別の目的は、ニッケルめっき溶液のpHを調整し且つ前記溶液にニッケルを補給するための電解槽を提供することにある。

20

## 【0017】

本発明の更に別の目的は、金属塩の添加を必要としないニッケルめっき浴の補給方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0018】

この目的のために、好ましい実施形態では、本発明は、一般的に、ニッケルめっき溶液のpHを調整し且つ前記ニッケルめっき溶液にニッケルを補給するための電解槽であって、

30

- a) ニッケルめっき浴からニッケルめっき溶液を受容するための入口と、
- b) 冷却されたカソードと、
- c) 電流が印加されたときに冷却された前記カソード上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノードと、
- d) 前記電解槽中のニッケルめっき溶液を前記ニッケルめっき浴に戻すための出口とを含む電解槽に関する。

## 【0019】

別の好ましい実施形態では、本発明は、一般的に、ニッケルめっき溶液のpH及びニッケル含量を調整する方法であって、

- a) 前記ニッケルめっき溶液の一部をニッケルめっき浴から電解槽に分ける工程であって、前記電解槽が、冷却されたカソードと、電流が印加されたときに冷却された前記カソード上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノードとを含む工程と、
- b) 前記ニッケルめっき溶液のpHを上昇させる間、前記ニッケルアノード及び冷却された前記カソードに電流を印加する工程であって、前記電解槽が、前記ニッケルアノードの溶解によってニッケルを補給する工程と、
- c) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液を前記ニッケルめっき浴に戻す工程とを含む方法に関する。

40

## 【0020】

本発明をより深く理解するために、添付図面と併せて以下の記載を参照しなければならない。

50

**【図面の簡単な説明】****【0021】****【図1】** 図1は、本発明の好ましい実施形態に係る電解槽の概略図である。**【0022】**

また、各図中の全ての要素に符号を付けている訳ではないが、同一の参照番号を有する要素は全て、類似する部品であるか又は同一の部品であることを示す。

**【発明を実施するための形態】****【0023】**

本発明は、一般的に、ニッケルアノードと、銅電気接続と、整流器と、冷却されたカソードとを含み、ニッケルアノードの溶解によってニッケル浴のpHを上昇させ且つ前記ニッケル浴にニッケルを補給する機能を有する電解槽に関する。

10

**【0024】**

1つの実施形態では、本発明は、一般的に、ニッケルめっき溶液のpHを調整し且つ前記溶液にニッケルを補給するための電解槽10であって、

a) ニッケル浴から前記ニッケルめっき溶液を受容するための入口12と、

b) 電源40の負端子に接続されている第1のブスパー44に接続されている冷却されたカソード14と、

c) 前記電源40の正端子に接続されている第2のブスパー42に少なくとも接続されている、電流が印加されたときに冷却されたカソード14上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノード16と、

20

d) 前記電解槽10中の前記ニッケルめっき溶液を前記ニッケルめっき浴に戻すための出口18と

を含む電解槽10に関する。

**【0025】**

上述の通り、各ニッケルアノード16は、電源40の正端子に接続されている第2のブスパー42に少なくとも接続されている。更に、少なくとも1つのカソード14は、電源40の負端子に接続されている第1のブスパー44に接続されている。また、電源40は、交流を直流に変換するための整流器を含み、正に帯電しているニッケルアノード16と負に帯電しているカソード14との間の直流の流れによって、ニッケルアノード16を溶解させる。

30

**【0026】**

電解槽10は、典型的に、約70°F～約150°F、より好ましくは約130°F～約140°Fの温度で維持される。

**【0027】**

複数のニッケルアノード16は、好ましくは、ニッケルめっき溶液が電解槽10中を自由に流動することができるように、複数のニッケルアノードバスケットを含む。

**【0028】**

少なくとも1つのカソード14は、典型的に、約100°F未満、より好ましくは約90°F未満の温度で維持され、好ましくは、チタン、ステンレススチール、又はスチールで作製される。好ましい実施形態では、少なくとも1つのカソード14は、カソード14によって形成される空洞内部に冷水を循環させて、カソード14を冷却するために冷水を含有する少なくとも1つの導管30を提供することによって冷却される。また、カソード14は、水冷されたブスパー44にカソードを接続することによって冷却してもよく、この場合、冷水は、ブスパー44の長さを通過する。好ましくは、冷却されたカソード14は、冷却水が循環する内部空洞を含む。

40

**【0029】**

更に、カソード14には、好ましくは、約150 a s f 超の電流密度、より好ましくは約250 a s f 超の電流密度が印加されている。

**【0030】**

別の実施形態では、本発明は、一般的に、ニッケルめっき溶液のpH及びニッケル含量

50

を調整する方法であって、

a) 前記ニッケルめっき溶液の一部をニッケルめっき浴から電解槽に分ける工程であって、前記電解槽が、冷却されたカソードと、電流が印加されたときに冷却された前記カソード上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノードとを含む工程と、

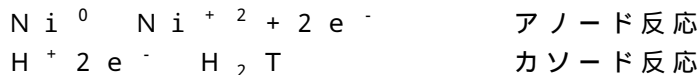
b) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液のpHを上昇させる間、前記ニッケルアノード及び冷却された前記カソードに電流を印加する工程であって、前記電解槽が、前記ニッケルアノードの溶解によってニッケルを補給する工程と、

c) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液を前記ニッケルめっき浴に戻す工程とを含む方法に関する。

#### 【0031】

10

本明細書に記載する電解槽10は、95%～100%の効率でニッケルを溶解させ、5%未満の効率でニッケルめっきする。カソードの反応は、主に、水素イオンを水素ガスに還元することである。



#### 【0032】

電解槽10は、水素イオンをニッケルイオンで置換して、pH及びニッケル濃度を上昇させる。ニッケル金属は、典型的なニッケルめっき浴では、90%～95%の効率で沈着する。対照的に、本明細書に記載する電解槽は、カソードの電流密度及び温度を意図的に変化させることによってニッケルめっきにおけるカソード効率を5%未満に低下させる。

20

#### 【0033】

好ましい実施形態では、100°F未満のカソード温度と併せて150amp/ft<sup>2</sup>超のカソード電流密度を用いることにより、カソードにおけるニッケルめっきを本質的になくす。より好ましくは、カソード電流密度は、250amp/ft<sup>2</sup>超であり、カソード温度は90°F未満であることが望ましい。

#### 【0034】

したがって、先行技術では、浴に炭酸ニッケル又は炭酸リチウムを添加することによってニッケルめっき浴のpHを制御していたが、本発明は、代わりに電解槽を用いてpHの制御及びニッケルの補給を行い、また、必要なpH調整の量に基づいて大きさを決めることができる。例えば、好ましい実施形態では、電解槽は、400ampの電気容量を有し、これは、典型的に、1ポンド/時間の炭酸リチウム及び1ポンド/時間のニッケル金属の添加と同程度ニッケルめっき溶液のpHを調整することができる。

30

#### 【0035】

本明細書に記載する方法を用いて様々なニッケルめっき溶液を処理することができるが、1つの実施形態では、ニッケルめっき溶液は、半光沢ニッケルめっき溶液を含む。ニッケルめっき溶液は、スルファミン酸ニッケルめっき溶液を含んでよいが、他のめっき溶液も当業者に公知であり、本発明に用いることができる。

#### 【0036】

更に、本発明は、電解めっきに関して記載してきたが、本発明は、同様に無電解めっきの調整にも適用可能であることが意図される。

40

#### 【実施例】

#### 【0037】

本発明は、以下の非限定的な実施例に従って説明される。

#### 【0038】

##### 実施例1

ニッケルめっきを実例説明するためにスチールカソードをめっきする不活性アノードをめっき槽に設け、本発明の電解槽を実例説明するために冷却カソード上で水素ガスを発生させるニッケルアノードを電解槽に設けた。

#### 【0039】

50オンス/ガロンのスルファミン酸ニッケル、5オンス/ガロンのホウ酸を含み、出

50

発 pH が 4 . 0 である半光沢ニッケルめっき浴について試験した。

【表 1】

時間	pH	不活性アノード	カソード	溶液の温度 (°F)
9.50	4.13	21.0amp、13v	20.5amp、13.7v	140
10.20	3.8			

【 0 0 4 0 】

したがって、pH は、30 分間で 4 . 1 3 から 3 . 8 に低下することが分かる。

10

【 0 0 4 1 】

次いで、本発明のプロセスに従って、不活性アノードを停止させ、ニッケルアノードを冷却カソードと共に起動した。

【表 1】

時間	pH	75°Fにおける不活性 アノード冷却水	ニッケルアノード及 び冷却カソード	温度 (°F)
10.22	3.8	n/a	23.5amp、14.4v	140
10.28	4.63			

20

【 0 0 4 2 】

冷却カソードと共に電解槽を 6 分間起動すると、pH が 3 . 8 から 4 . 6 3 に上昇した。カソードの表面積は  $7 \text{ in}^2$  であり、チタンカソードにはめっきが生じなかった。カソードの面積を  $15 \text{ in}^2$  に増加させると、カソード上でめっきが生じ、pH の上昇が妨げられた。上述の通り、カソードは、めっきを防ぐために  $100^\circ\text{F}$  未満のカソード温度と併せて  $150 \text{ amp} / \text{ft}^2$  超の電流密度を有しなければならない。

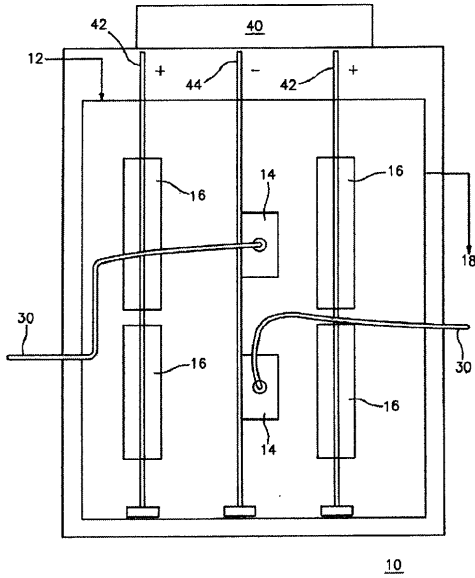
【 0 0 4 3 】

また、以下の特許請求の範囲は、本明細書に記載する本発明の一般的な及び具体的な特徴、並びに、言語上、それらの間に含まれ得る本発明の範囲の全ての記述を全て網羅することを意図するということを理解すべきである。

30



【 図 1 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】平成25年6月19日(2013.6.19)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

## 【 特許請求の範囲 】

## 【 請求項 1 】

ニッケルめっき溶液の pH を調整し且つ前記ニッケルめっき溶液にニッケルを補給するための電解槽であって、

a) ニッケルめっき浴から前記ニッケルめっき溶液を受容するための入口と、

b) 電源の負端子に接続されている第 1 のプスパーに接続されている冷却されたカソードと、

c) 前記電源の正端子に接続されている第 2 のプスパーに少なくとも接続されている、電流が印加されたときに冷却された前記カソード上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノードと、

d) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液を前記ニッケルめっき浴に戻すための出口と

を含むことを特徴とする電解槽。

## 【 請求項 2 】

複数のニッケルアノードが、複数のニッケルアノードバスケットを含む請求項 1 に記載の電解槽。

## 【 請求項 3 】

冷却されたカソードが、チタンを含む請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 4】

電解槽中のニッケルめっき溶液が、21.1 ~ 65.6 (70 °F ~ 150 °F)の温度で維持される請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 5】

電解槽中のニッケルめっき溶液が、54.4 ~ 60.0 (130 °F ~ 140 °F)の温度で維持される請求項 4 に記載の電解槽。

## 【請求項 6】

カソードが、37.8 (100 °F)未満の温度で維持される請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 7】

カソードが、32.2 (90 °F)未満の温度で維持される請求項 6 に記載の電解槽。

## 【請求項 8】

冷水用の少なくとも 1 つの導管を含み、前記少なくとも 1 つの導管が、カソード内に前記冷水を循環させて前記カソードを冷却する請求項 6 に記載の電解槽。

## 【請求項 9】

1,615 A / m<sup>2</sup> (150 a s f) 超の電流密度が、カソードに印加される請求項 1 に記載の電解槽。

## 【請求項 10】

2,691 A / m<sup>2</sup> (250 a s f) 超の電流密度が、カソードに印加される請求項 9 に記載の電解槽。

## 【請求項 11】

ニッケルめっき溶液の pH 及びニッケル含量を調整する方法であって、

a) 前記ニッケルめっき溶液の一部をニッケルめっき浴から電解槽に分ける工程であって、前記電解槽が、冷却されたカソードと、電流が印加されたときに冷却された前記カソード上で水素ガスを発生させることができる複数のニッケルアノードとを含む工程と、

b) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液の pH を上昇させる間、前記ニッケルアノード及び冷却された前記カソードに電流を印加する工程であって、前記電解槽が、ニッケルアノードの溶解によってニッケルを補給する工程と、

c) 前記電解槽中の前記ニッケルめっき溶液を前記ニッケルめっき浴に戻す工程とを含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 12】

電解槽中のニッケルめっき溶液が、21.1 ~ 65.6 (70 °F ~ 150 °F)の温度で維持される請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

電解槽中のニッケルめっき溶液が、54.4 ~ 60.6 (130 °F ~ 140 °F)の温度で維持される請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

カソードが、37.8 (100 °F)未満の温度で維持される請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 15】

カソードが、32.2 (90 °F)未満の温度で維持される請求項 14 に記載の方法。

## 【請求項 16】

カソードが、前記カソード内部に冷水を循環させることによって冷却される請求項 14 に記載の方法。

## 【請求項 17】

冷水が、37.8 (100 °F)未満の温度である請求項 16 に記載の方法。

## 【請求項 18】

1,615 A / m<sup>2</sup> (150 a s f) 超の電流密度が、カソードに印加される請求項 1

1 に記載の方法。

【請求項 19】

$2,691 \text{ A/m}^2$  (250 asf) 超の電流密度が、カソードに印加される請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

電解槽中のニッケルめっきにおけるカソード効率が、5%未満である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 21】

電解槽が、95% ~ 100% の効率でニッケルを溶解させる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 22】

ニッケルめっき溶液が、半光沢ニッケルめっき溶液又は光沢ニッケルめっき溶液を含む請求項 11 に記載の方法。

【請求項 23】

ニッケルめっき溶液が、スルファミン酸ニッケルめっき溶液を含む請求項 22 に記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 11/44813
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - C25C 1/08; C25C 1/00 (2011.01) USPC - 205/594; 205/587; 205/586 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC - 205/594; 205/587; 205/586 IPC(8) - C25C 1/08; C25C 1/00 (2011.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 205/594; 205/587; 205/586 Patents, Non-Patent Literature search term limited		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPTO-PubWEST; Espacenet; Google Search terms: amp, anode, anodic, bar, basket, bath, bright, buffer, bus, cathode, cathodic, call, chill, cool, current, density, efficiency, electrode, electrolytic, electrowin, hydrogen, ph, plate, plating, solution, sulfamate, sulfamida, temperature, thermal, titanium, title, water		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,087,338 A (Gendron et al.) 02 May 1978 (02.05.1978), col 1, ln 47-63; col 2, ln 61-68; col 3, ln 24-32; claim 1	1-23
Y	US 4,288,305 A (Garitsen et al.) 08 September 1981 (08.09.1981), col 1, ln 24-30; col 2, ln 9-13; col 3, ln 11-15	1-23
Y	US 6,056,862 A (Kumagai) 02 May 2000 (02.05.2000), Abstract; col 2, ln 33-51; col 4, ln 7-9	2, 9-23
Y	US 2002/0092775 A1 (Andrews et al.) 18 July 2002 (18.07.2002), para [0051]	8, 16, 17
Y	US 4,214,952 A (Sato et al.) 29 July 1980 (29.07.1980), col 22, ln 20-60	23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 December 2011 (01.12.2011)		Date of mailing of the international search report <b>13 DEC 2011</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100107733  
弁理士 流 良広

(74)代理人 100115347  
弁理士 松田 奈緒子

(72)発明者 アレン・アール・ヘイズ  
アメリカ合衆国 4 9 4 4 1 ミシガン州 マスキーゴン サンドバー コート 3 5 5 1

(72)発明者 スティーブン・エル・スワンソン  
アメリカ合衆国 4 9 4 4 1 ミシガン州 マスキーゴン ウェスト マウント ガーフィールド  
ロード 9 8