

セレンの電着に関する研究 (第一報)*

位 崎 敏 男
安 川 三 郎

On the Electro-deposition of Metallic Selenium. (The 1st Report)

Tosio IZAKI & Saburo YASUKAWA

The electro-deposition of metallic Se from acid baths has been investigated for the purpose of application of the metal to the Selenium rectifier. The influences of various electrolytic conditions to the states of deposited Se and the current efficiency were examined and discussed, and the suitable bath composition and the good electrolytic conditions were considered.

The requisites for the present purpose are an ample supply of Se cations, no hydrogen discharge and a definite temperature range.

1. 緒 言

セレン電着の最も重要な目的はセレン整流器の製造にある。若し電着によつてこの目的を達することが出来れば整流器製造の操作が非常に簡素化され、而もセレン使用量を自由に加減出来る爲セレンを無駄に消費する事が無く経済的であると同時に整流能、容量等の性能に対して著しい改善が期待される等の種々の利点が考えられるのである。

セレン電着の主たる障碍はセレンの同質多形にある。セレンは周知の如く固態状態で四つの同素体を持つ。即ち無定形、 α 及び β 型の単斜晶系及び六方晶系のものである。無定形及び単斜晶系のは電気の不導体であるが六方晶の所謂金属セレンは半導体であつて整流体として使用出来るのは此物である。従つて電着法に於ける重要な問題は電着物の形態と同時に如何にして金属セレンのみを析出せしめるかにある。セレンの電着については1829年 Magnus¹⁾ が初めて実験を行い、続いて Berthelot²⁾, Müller³⁾, Le Blanc⁴⁾ 等⁵⁾ によつて種々試みられたが析出物は非晶質であつてこの問題を解決するに至つていない。又最近干早等⁶⁾ 及び Hippel 等⁷⁾ によつて金属セレンの電着が報告されているが、両者の得た結果には可成りの相異が認められる。著者は酸性溶液からの金属セレンの電着について種々検討しているが本報ではその基礎条件を得る目的で亜セレン酸酸性溶液を電解した際のセレンの析出状態、電流効率と種々の電解条件との関連について検討した結果を述べたい。猶前述の Hippel 等のものは Ni 基板について行つたものでその結果は著者等のものと多少の類似点が認められるが著者等の実験は之と全く別個に行われたものである。

2. 実験方法

陰極は Pt, Al, 及び Cu について実験を行つた。陰極の形は $50 \times 5 \times 1.5$ mm のリボン型のものである。陽極は同形同大の白金板を使用した。電解液は昇華法で精製した酸化セレンを蒸留水に溶して硫酸、硝酸及び塩酸で酸度を調節した。電着後は陰極を乾燥秤量して電着前のものとの差を求め、又電極より脱落したものはガラスフィルターで濾過して乾燥秤量し両者を合して電着量とした。電流効率は後述の如き陰極還元によつて Se が析出すると考えられるので 4 ファラデーの電氣量によつ

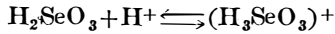
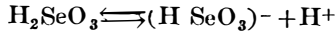
* 本報の一部は昭和25年4月日本金属学会春季大会にて講演

て一原子量の Se が析出するものとして計算した。

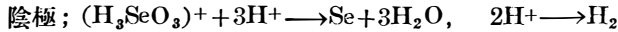
3. 実験結果及び考察

1) セレン電着の電解反応

亜セレン酸酸性溶液に於ては次の平衡³⁾が成立している。



従つてこのような溶液を電解する場合には次の如き電解反応が起ると考えられる。

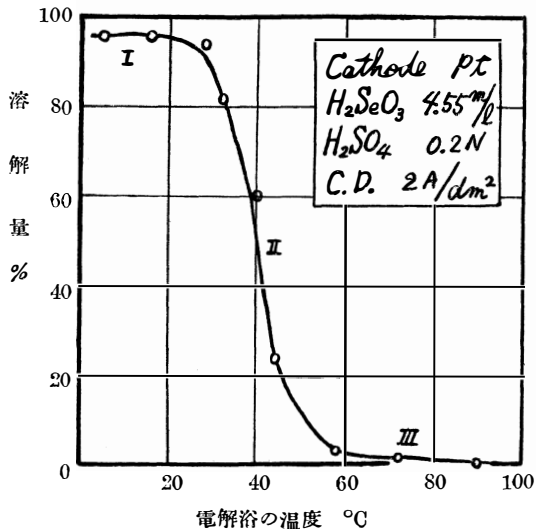


猶陽極に於ては此他亜セレン酸の酸化によるセレン酸の生成も起ると考えられる。此様な反応から判る如く Se の電着にあずかるものは $(\text{H}_3\text{SeO}_3)^+$ なる Se 陽 ion であつて、Se の陰極析出はこの ion の存在の下に始めて可能である。此の ion は亜セレン酸のみの溶液ではその生成量は極めて少く、之に強酸を添加する事によつてその濃度を増す事が出来る。従つて亜セレン酸溶液の電解によつて Se を効率よく陰極に析出せしめる爲には適量の強酸添加が必要であることがわかる。尤も亜セレン酸のみの溶液を電解しても陰極に Se が析出するが、之は陽極に於ける酸化反応によつて生成したセレン酸が添加酸と同様な働きをする爲と考えることが出来る。

2) 金属セレンの電着条件

亜セレン酸酸性浴を種々の電解条件で電解することによつて陰極に赤色から灰黒色に至る種々の状態の Se が電着する。非金属 Se は概ね赤色乃至は赤黒色を呈し、金属 Se は概ね灰色乃至は灰黒色を示し実際の電着物は両者の何れかか或いはその混合物から成立つてゐる。実験の結果に依れば電着 Se の晶系を左右する条件は主として電解浴の温度であつて他の電流密度、亜セレン酸濃度、添加酸の強度等の影響は比較的少く、電解温度が不適當であれば他の条件を如何様に変えても完全な金属 Se の電着は得難い。非金属 Se は 30~40°C の CS_2 溶液に容易に溶解するが金属 Se は不溶である。今電着 Se の CS_2 に対する溶解量と電解温度との関係を調べると Fig 1 の例の如くなる。之から

Fig. 1 電着セレンの CS_2 に対する溶解量と電解温度



らわかる如く電着物の CS_2 に対する溶解量は温度によつて大凡 3 の段階に変化している。

(I) は大凡 30°C 以下で電着したもので電着物は殆んどすべて CS_2 に容易に溶解しその外観は美しい赤色乃至は暗赤色を呈している。

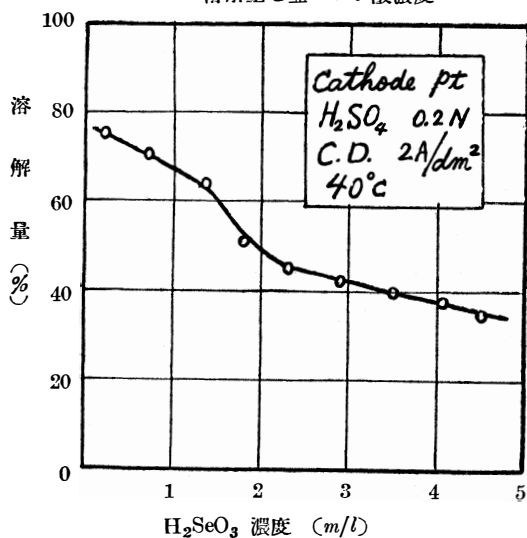
(II) は大凡 30~50°C の範囲で電着したもので CS_2 に対する溶解量は温度の上昇と共に急激に減少し且その色は次第に黒味を増して暗赤色から黒赤色に至る。

(III) は大凡 60°C 以上で電解したもので電着物は CS_2 に殆んど溶解しなくなり、90°C 附近では完全に不溶になる。且その外観は灰色乃至は灰黒色を呈している。

(I) のものは電着物はすべて非金属 Se であつて此様な温度範囲では他の電解条件を相当変化しても金属 Se の電着は望み得ない。(II) の範囲

の電着物は非金属及び金属 Se の混合物と考えられるもので温度が高い程金属 Se の析出量は増加する。又この範囲では電着物中の金属 Se の量は他の電解条件によつて或程度影響される。Fig 2 は

Fig. 2 電着セレンの CS_2 に対する
溶解量と亜セレン酸濃度



CS_2 に対する溶解量と亜セレン酸濃度との関係の一例を示したもので、電着物に金属 Se の核が生成されると続いて供給される Se はこの核を中心として生長する速度が大きいので亜セレン酸濃度大なる程即ち供給される Se の多い程電着する金属 Se 量は多くなると考える事が出来る。又電流密度の増加も多少金属 Se の析出量を増すが之は電流の熱作用によつて陰極附近の温度が上昇する爲と考えられる。又陰極金属の種類によつても多少の影響を受ける。例えば Pt よりも Al の方が電着する金属 Se の量が多い事が認められるが此の理由については明らかでない。何れにしても此様な温度範囲で電着したものは金属 Se の析出は行われているが、猶電解条件の如何に拘らず可成りの非金属 Se を含有しているので好しいものではない。(Ⅲ) の

ものはすべて金属 Se から成立つていると考えられるもので、此範囲の温度で電解を行えば電着物の形態は別として他の電解条件の多少の変化には無関係に常に金属 Se の電着が得られる。以上の如く金属 Se の電着に最も必要な条件は温度であつて、完全な金属 Se の電着を得る爲には電解温度は少くとも 60°C 以上であることが必要で出来れば 90°C 附近で電解することが望ましい。

3) 電着物の状態

電着物の緻密性は電解条件によつて多少異なるが概して金属 Se を多く含むものが少ないものよりも良好である。殊に非金属 Se のみからなるものは極めて粗鬆で電極面から脱落することが多い。之に反して 60°C 以上で得られる金属 Se の電着は概して密着性がよく緻密である。緻密性に対する亜セレン酸濃度、添加酸の強度、電流密度の影響は実験結果に依れば極めて密接な相互関係を持つている。添加酸の強度が適当であれば亜セレン酸の濃度大なる程電着状態は良好になる。又或る亜セレン酸濃度に対して添加酸の強度が過大であつても過少であつても電着状態は不良になり適当な酸度の存在が認められる。同様に電流密度も過大であつても過少であつても好しくなく、殊に大きすぎる場合にその害が甚だしい。且良好な電着状態を得るに許される最大電流密度は亜セレン酸濃度大きい程大きくなる。之を要するに緻密性に対する之等の条件の影響は主として Se 陽 ion の供給量と陰極に発生する水素による picking action に関係すると考えることが出来る。即ち電着にあづかる Se 陽 ion の供給が豊富である程電着状態は良好であり、又陰極に於ける水素の発生が甚だしい程その picking action によつて電着状態は害せられる。此様な Se 陽 ion の量と水素の発生に対して亜セレン酸濃度、添加酸の強度及び電流密度の果す役割は前述の Se 電着の電解反応から容易に理解する事が出来る。即ち亜セレン酸濃度が小さい時、添加酸の強度が亜セレン酸濃度に対して小さすぎる時、電流密度が小さすぎる時は何れも Se 陽 ion は不足し電着状態は悪くなる。又亜セレン酸濃度が小さすぎる時、添加酸の強度が大きすぎる時、電流密度が大きすぎる時は何れも水素の発生による picking action によつて電着状態は悪くなる。結局 Se 陽 ion が豊富に供給され且電流の大部分が Se 陽 ion によつて運ばれる状態で最も良好な電着状態が得られるわけで、この条件は後述する電流効

率の条件と一致するもので従つて電着状態と電流効率とは比例するものと考えられるが、この事は実験結果と一致している。猶電着物の状態は陰極金属の種類によつても多少影響を受ける。例えばCuは電解条件の如何にかかわらずPt, Alに比して電着状態は不良である。又Alは温度が比較的高く電流密度が小さすぎる場合に屢々不良な電着を示す。これは陰極金属と亜セレン酸溶液の純化学的な置換反応によるSeの析出の影響であると考えられ、このような反応で析出したSeは極めて粗鬆で従つて此様な反応性の強い金属及び此様な反応が支配的になる電解条件では不良電着になるものと考えられる。

4) 電流効率

Se電着の電流効率を低下せしめるものは陰極に於ける水素の発生である。前述の如く陰極に於ける電解反応はSe陽ionの放電と水素ionの放電であつて、両者は陰極に於て競走の立場にある。両者の放電関係を左右するものは主としてその量的関係であつてSe陽ionが少い程水素ionが多い程水素の発生量は多くなり電流効率は低下する。従つて電流のすべてがSe陽ionによつて運ばれる時に電流効率は最もよく、水素の放電を促進する如き電解条件はすべて効率を低下せしめると考えることが出来、此事は実験結果とよく一致している。

Fig. 3 電流効率と酸濃度

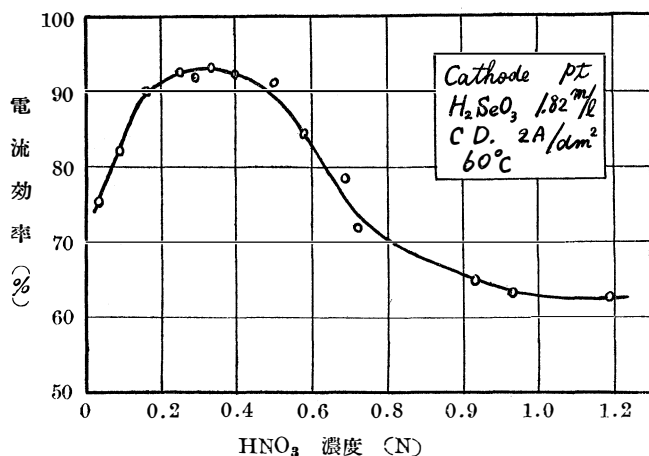


Fig 3 は電流効率に対する添加酸の強度の影響を示したもので、強度の増加につれてSe陽ionも増加し効率は上昇するが、強度が過大になると水素ionの増加の爲に水素の発生が甚だしくなり効率は低下する結果となる。

Fig. 4 電流効率と亜セレン酸濃度

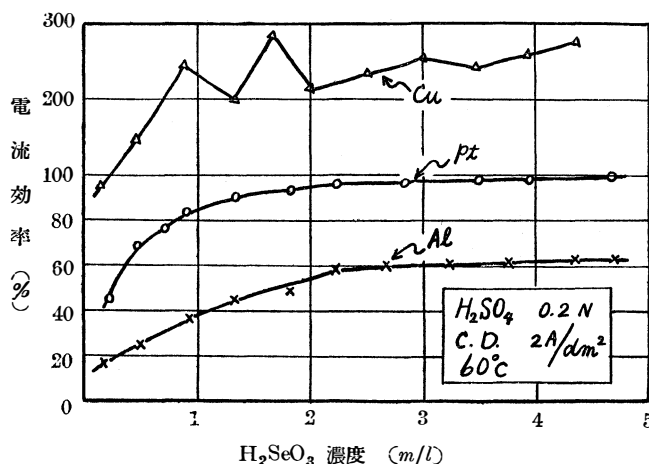


Fig 4 は亜セレン酸濃度の影響を示したもので亜セレン酸濃度の増加と共にSe陽ionも増加し効率は上昇する事を示している。Cuの場合の過大な効率は電解反応と同時に置換反応によつてもSeの析出が起つている爲である。又AlはPtより常に低い効率を示すがこの原因は明らかでない。猶Fig 4は添加酸として硫酸を用いた場合であるが、硝酸を用いると可成りの異常性を示す。

Fig 5はこの状態を示したもので硫酸、塩酸は同様の結果を示すが硝酸では亜セレン酸のある濃度範囲で急に効率が低下する。しかしその濃度範囲を超えると硫酸、塩酸の場合と同様になる。而してこの効率の異常低下を起し始める際の亜セレン酸と硝酸の濃度の比は略一定でモル比で約5附近の値である。この現象の原因については明らかではないが、恐らく還元反応である

Fig. 5 電流効率と酸の種類

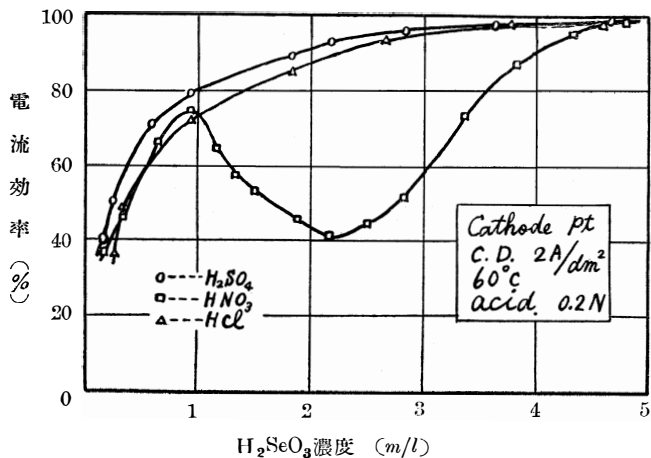
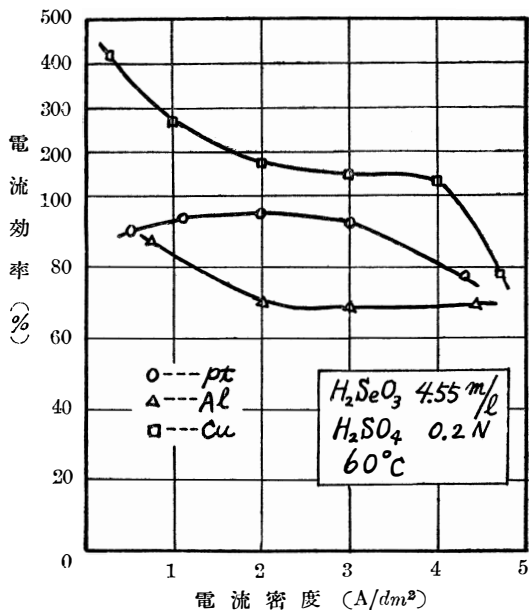
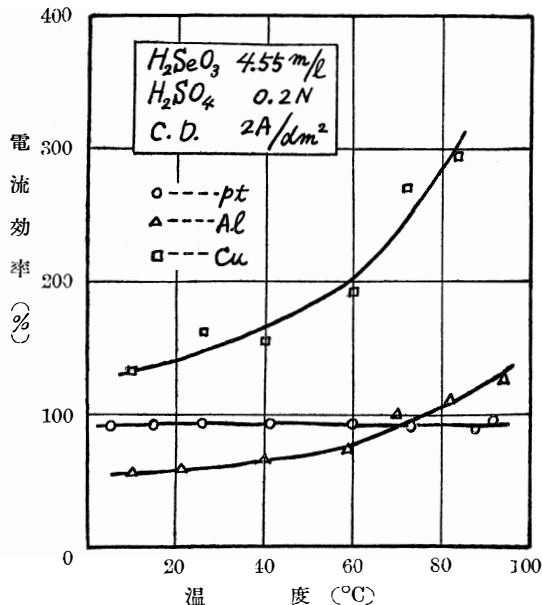


Fig. 6 電流効率と電流密度



Se の電着に対する硝酸の酸化力に何等かの関係があるものと考えられる。Fig 6 は電流密度の影響を示したもので電流密度が過大になると水素の発生が甚だしくなり効率が低下する事を示している。猶 Fig. 6 に示す様に Cu 及び Al の場合は Pt とは可成り異つた様相を示しているが之は前述の置換反応に対する電流の抑制作用によるものである。Fig 7 は電解温度の影響を示したもので Pt 陰極では効率は電解温度の影響を殆んど受けない。Cu, Al の場合の効率の増加は同様温度の上昇

Fig. 7 電流効率と電解温度



による置換反応の促進に基因するものである。

5) 電解浴の組成

之迄述べた結果から明らかな如く金属 Se 電着の電解浴として必要な条件は Se 陽 ion の濃度が充分大きい事、水素を放電せしめない事及び電解温度は Se が金属状態で析出する温度範囲である事であると結論する事が出来る。電着 Se の電着状態、電流効率等に対して各種の電解条件は相互に密接な関連を持つているから上述の条件を満足する電解浴としては種々の組合せが可能である。而して之等の組合せは終局的には各浴による電着 Se の使用目的に対する性能によつて選択されるべきである事は言う迄もない。著者等の之迄に行つた実験の範囲では Al 陰極に対して亜セレン酸濃度 4~6m/l, 硫酸 0.2~0.4N, 電流密度 2~4A/dm², 液温 80~90°C で電解を行つて暗灰色の可成り良好な金属 Se の電着が得られた。このような条件で得られた電着 Se は顕微鏡で観察すると針状の微密な組織を呈している。

猶更に亞セレン酸濃度及び添加酸の強度を大にすれば更に大きな電流密度を使用する事が可能で、之等については電着膜の整流性能と関連して更に検討を行つて居り後報で発表する予定である。

4. 結 語

亞セレン酸酸性浴を電解した際の Se の析出状態及び電流効率と種々の電解条件との関連についてくわしく検討し、合せて良好な金属 Se 電着を得るに必要な電解条件について述べた。

終りに臨み本研究を行うに当り終始御指導を賜つた森永教授に厚く謝意を表する次第である。猶研究費の一部は文部省科学研究費によつた。記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) G. Magnus, Pogg. Ann., **17**(1829)521
- (2) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys., (3)**49**(1857)473
- (3) E. Müller, Ber. d. d. Chem. Ges., **36**(1903)4262, **38**(1905)3779
Zeits. f. Physik. Chemie., **100**(1922)346
Zeits. f. Elektrochemie, **11**(1905)931
- (4) M. LeBlanc, Zeits. f. Elektrochemie, **11**(1905)813
- (5) A. Jilek & J. Luka's', Chem. Listy, **21**(1927)576; H. F. Schott, J. Am. Chem. Soc., **50**(1928)721; F.C. Mathers & H. L. Turner, Trans. Am. Electrochem. Soc., **54**(1928)293; G. Sella, Ricera Scient., **10**(1939)1193
- (6) 千早, 塩田, 恩田, 日本金属学会誌 **B-15**(1951)No.2,38
- (7) A. von Hippel & M. C. Bloon, J. Chem. Physics, **18**(1950)1243
- (8) J. H. Hibben, The Raman Effect and its Chemical Applications (New York, 1939)