

セレンの電着に関する研究(第2報)

稀硫酸浴(その2)

ピリジン系化合物及びコロイド物質添加の影響について

安 川 三 郎
位 崎 敏 男
石 野 史 郎

On the Electro-deposition of Metallic Selenium (The 2nd Report)
Effects of Nitrogen Containing Cyclic Compounds and Organic Colloids

Saburo YASUKAWA
Tosio IZAKI
Sirō ISINO

The effects of nitrogen containing cyclic compounds and organic colloids for the electro-deposition of Se from dilute sulphuric acid bath were investigated. The results are as follows: —

- (1) Addition of pyridine and quinoline fairly increases the metallic Se content in deposit, but their excess precipitate colloidal red Se and pollute the plating bath.
- (2) Gelatin, dextrin, molasses and glucose have no effect for the increment of metallic Se in deposit, and moreover make the deposit flaky.
- (3) Adherent state of deposit is something improved by the composite addition of pyridine and glucose.

1. 緒 言

前報¹⁾に於ては亜セレン酸の酸性溶液から金属セレン電着について種々検討し、セレンの電着状態、電流効率と種々の電解条件との関連について実験した結果を報告した。即ち著者等が行つた実験の範囲ではアルミニウム及び白金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, 浴温 90°C で暗灰色の可成良好なセレンの電着を得た。但し顕微鏡で観察すると金属セレンの結晶核が散在する程度で実際にはもつと金属化せしめる必要がある。そこで著者等は良好な状態の金属セレンを電着せしめるために、添加剤を用いてみた。Saunders²⁾によれば環中に窒素有する環状化合物例えばピリジン、キノリン、ペペリジン等と無定形セレンを混じて加熱するとセレンは金属セレンに変化すると言う。Saunders の実験は乾式の状態で行われたもので電着のような水溶液の状態では同じ作用があるかどうか疑問であるが、とにかく添加剤としてピリジン及びキノリンを選んで電着浴に微量添加し電着実験を行つてみた。また平滑な電着物を得るための添加剤として膠、ゼラチン等のコロイド物質は銅、錫、亜鉛等のメッキに実用されているがセレンの電着に於ても同じ作用があるかどうかは興味ある問題である。そこでゼラチン、デキストリン、糖密、葡萄糖を添加剤として選んでセレン電着に於ける影響を調べてみた。本報に於てはこれらの結果の要点を報告する。

2. 電着実験の方法

電着浴は前報の実験結果に基き大体良好と考えられる組成の浴を使用した。即ち昇華法で精製し

た酸化セレンを0.4n 硫酸に溶かし SeO_2 1kg/L とする。添加剤のピリジン、キノリン、ゼラチン、デキストリン、糖密、葡萄糖は何れも試薬一級品を使用し 0.001~0.5% の範囲で添加した。陰極は $100 \times 5 \times 1.5$ mm の平滑白金板を使用し陽極も同形同大の白金板を使用した。而して陰極の両面にセレンを電着せしめる。電解槽として 100cc の三頸フラスコを使用しこれに 100cc の電着液を入れ、両極共に 50mm だけ浴中に浸漬し両極間距離は約 20mm で電解した。電解槽は温水中につけて電着温度を $90 \sim 95^\circ\text{C}$ に保つ。電解槽に三頸フラスコを使用したのは電着液の蒸発を防ぐため密栓する必要があるからである。電源は直流発電機の設備がないので 20K.W. のセレン整流器を使用し電着状態を観察するだけの場合はこれでよいものとした。

3. 実験結果

電着膜の定性的観察結果を次の記号で表わす事とする。

A: 平滑灰白色金属光沢, 申分なし。

B: 相当良好, 但し僅かに斑点或は pitting hole (ブツ, 細孔) 又は端部にハガレ (ピリ) を示す。

C: 全体として金属光沢, 但し細かい pitting hole 又は少しの亀裂あり。

D: 全体として金属光沢, 但し pitting hole 相当にあり。

E: 全体として金属光沢, 但し黒色の部分も可なりあり, pitting 又は樹枝状のところもある。

F: 全体として黒色, 但し金属光沢の部分も可なりあり, また斑点, 樹枝状も多い。

G: 全体として甚しく不良, 但し一部金属光沢を示す。

H: 金属光沢皆無, 黒色。

猶, 前記の様に電解時に使用した両極は相対立する一対であつて装置の都合上陰極の両側に各々陽極を設けなかつたのでここに示す陰極電流密度は概略の平均値を示し, 真の数値とは言い得ないがこの実験条件の下に於ける比較的数値とした。電着膜の電気抵抗が可なり大きいので電流密度を一定に保つためには浴電圧を時間と共に徐々に上げていく必要がある。表中には大体電解初期の電圧と終了直前の電圧を記入し浴電圧の変化することを示した。実験は何れも同一条件で 2~4 回繰返して行いその平均結果を表に示した。また表中の各種添加剤の添加量%は何れも重量%で示した。

(a) ピリジン系化合物添加の影響

キノリンを添加して電着状態に対する影響を調べた結果を表-1 及び 2 に示し, ピリジン添加の影響を表-3 及び 4 に示した。

(b) コロイド物質添加の影響

ゼラチン添加の影響を表-5 及び 6 に, 葡萄糖添加の影響を表-7, 8 及び 9 に, 糖密の影響を表-10 及び 11 に, デキストリンの影響を表-12 及び 13 に示した。

(c) ピリジン系化合物及びコロイド物質を併用添加した場合の影響

葡萄糖とピリジンを同時に添加して影響をみた結果を表-14 に示した。

表-1 キノリン添加の影響 (その1)

キノリン: 0.001%, 電着温度: 93°C , 電着時間: 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm^2	電析程度	備考
1	7.0~15.4	2	G	平滑, 黒色, 少し灰色
2	7.3~18.3	4	G	" " "
3	7.0~14.5	20	F	樹枝状, 暗灰色
4	15.1~18.0	40	F	" "

表-2 キノリン添加の影響 (その2)

キノリン : 0.045%, 電着温度 : 94°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
5	2.4~5.0	2	F	樹枝状, 暗灰色
6	2.6~11.8	4	F	" "
7	4.0~13.0	20	E	緻密, 暗灰色, 稍良好
8	4.2~14.0	40	F	少し樹枝状, 暗灰色

表-3 ピリジン添加の影響 (その1)

ピリジン : 0.001%, 電着温度 : 92.5°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
9	5.8~13.0	2	G	斑点, 黒色少し灰色
10	6.0~18.4	4	F	樹枝状, 暗灰色
11	15.0~20.4	20	F	少し樹枝状, 暗灰色

表-4 ピリジン添加の影響 (その2)

ピリジン : 0.01%, 電着温度 : 92°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
12	9.7~19.4	2	G	樹枝状, 黒色少し灰色
13	10.5~20.2	4	F	" 暗灰色
14	14.8~22.2	20	E	暗灰色, 稍良好
15	16.0~19.5	40	F	少し樹枝状, 暗灰色

表-5 ゼラチン添加の影響 (その1)

ゼラチン : 0.01%, 電着温度 : 92.5°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
16	2.4~11.8	2	H	斑点, 黒色
17	3.2~14.0	4	H	" "
18	11.5~24.0	10	H	" "
19	14.0~25.5	22	H	" "
20	20.0~23.2	44	G	黒色少し灰色

表-6 ゼラチン添加の影響 (その2)

ゼラチン : 0.5%, 電着温度 : 92.5°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
21	0.2~12.4	2	H	斑点, 黒色
22	0.5~12.5	4	H	" "
23	11.0~12.5	8.5	H	" "
24	12.0~13.8	46	H	" "
25	13.5~15.5	90	H	" "

表一7 葡萄糖添加の影響 (その1)

葡萄糖 : 0.001%, 電着温度 : 92°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 v	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
26	6.5~19.8	2	G	黒色 少し灰色
27	12.0~20.7	4	G	" "
28	14.5~22.0	20	G	" "
29	16.5~23.0	40	G	" "

表一8 葡萄糖添加の影響 (その2)

葡萄糖 : 0.01%, 電着温度 : 93.5°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 v	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
30	4.2~19.5	2	H	斑点, 黒色
31	5.0~20.0	4	H	" "
32	13.0~22.0	20	H	" "
33	14.2~23.3	40	G	暗灰色

表一9 葡萄糖添加の影響 (その3)

葡萄糖 : 0.1%, 電着温度 : 92°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 v	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
34	4.8~17.0	2	H	斑点, 黒色
35	5.0~21.0	4	H	" "
36	11.2~24.3	20	H	" "
37	14.8~25.0	40	H	" "

表一10 糖密添加の影響 (その1)

糖密 : 0.001%, 電着温度 : 92°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 v	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
38	2.0~4.2	2	H	黒色, はぐれ
39	3.0~12.5	4	H	" "
40	3.1~13.3	20	H	" "
41	11.2~23.0	40	G	暗灰色

表—11 糖密添加の影響 (その2)

糖密 : 0.012%, 電着温度 : 92°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
42	2.0~3.8	2	H	黒赤色
43	5.0~12.5	4	G	斑点, 暗灰色
44	5.5~15.2	20	G	" "
45	7.2~18.5	40	G	" "

表—12 デキストリン添加の影響 (その1)

デキストリン : 0.001%, 電着温度 : 90.5°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
46	2.0~3.7	2	H	黒色, はぐれ
47	2.2~12.0	4	H	" "
48	5.0~16.8	20	H	" "
49	6.2~17.5	40	H	" "

表—13 デキストリン添加の影響 (その2)

デキストリン : 0.011%, 電着温度 : 94°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
50	2.0~1.5	2	H	樹枝状, 黒色
51	5.0~12.5	4	H	" "
52	5.0~6.5	20	F	暗灰色, 稍良好
53	5.5~15.0	40	G	暗灰色

表—14 ピリジンと葡萄糖の併用添加の影響

ピリジン : 0.001%, 葡萄糖:0.001%, 電着温度 : 93°C, 電着時間 : 15分

No.	浴電圧 V	電流密度 A/dm ²	電析程度	備考
54	2.0~12.5	2	F	暗灰色
55	5.0~12.5	4	F	斑点, 暗灰色
56	5.0~6.5	20	E	灰色, 少し黒色, 良好
57	5.5~15.0	40	F	樹枝状, 暗灰色

4. 実験結果の考察

(a) ピリジン系化合物添加の影響について

キノリン及びピリジンの影響は大體類似で電着物は暗灰色又は灰色の樹枝状になり易い。これは無添加の場合よりも灰色の部分が多く好ましい効果である。然し電流密度の小さい時は pitting hole も可なりあらわれる。従つて水素気泡のたまつている部分にはあまり電着せず残余の部分に集

中の電着して樹枝状になる。緻密な状態にするには電流密度は $20\text{A}/\text{dm}^2$ 附近が最も良いようである。電着状態を顕微鏡で観察すると無添加の場合よりも結晶核が可なり多く発見出来る。添加剤の使用量は 0.001% 程度で十分で、これより多くしてもそれ程効果はない。浴電圧が可なり大きくなる。これは電着物そのものの抵抗の大きいことが主なる原因であろうが、電着膜の表面に溜つて動かない水素気泡の抵抗にもよるのだろう。猶、添加量を多くすると浴は赤く濁ってくる。濁つた浴からはもはや良い電着状態は得られない。赤く濁るのは添加剤と亜セレン酸が直接反応して赤色無定形のセレンをコロイド状に析出せしめるからと考えられる。また添加量が少ない場合でも液を長く保存すると除々に赤く濁ってくる。

(b) コロイド物質添加の影響について

コロイド物質は何れも電着物を片状の剥ぐれ易い状態にする。しかして電着物を金属化すると言う影響は殆んどない。添加量を増すと却つて悪影響があつて黒色の非金属状のものしか電着しなくなる。用いたコロイド物質の中、葡萄糖の 0.001% のとき及び糖密の 0.01% のときが比較的よかつた。電流密度はやはり $20\text{A}/\text{dm}^2$ 附近がよいようである。前報に於ける電流密度の実験範囲は $0\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ であつたが本報では最大 $90\text{A}/\text{dm}^2$ 迄の実験を行い、 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 附近の良いことを見出した。やはり浴電圧は可なり大きくなるが、電着セレンの抵抗の大きいことが主たる原因であろう。何れのコロイド物質も添加量を増すと浴は赤く汚れてくる。例えば葡萄糖を 0.2% 加え 90°C で1時間電解すると淡く着色してくる。赤色コロイドセレンの存在する浴からはもはや良い状態の電着物は得られない。

(c) ピリジン系化合物及びコロイド物質の併用添加の影響について

ピリジン系化合物添加による樹枝状のザラザラした状態をコロイド物質によつておさえ平滑にしようとしたものである。表-14にはピリジンと葡萄糖を加えた実験結果を示したが今迄の実験の中では最も良いものが電着した。即ち No.56に示す如く電着状態が良好で浴電圧も殆んど変動が無かつた。従つて電着膜の抵抗は比較的小さく金属セレンの含有量が多いと考えられる。

5. 総 括

前報の実験の結果、大体良好と考えられる組成の浴を基礎とし、より良好な電着層を得るためにピリジン系化合物及び有機コロイド物質添加による影響を調べてみた。その結果 (1) ピリジン又はキノリン添加の影響は大体類似で電着物は暗灰色又は灰色の樹枝状となり易い。而して無添加の場合より金属セレンの含有量が可なり多くなる。添加量は 0.001% で十分である。若し多量に加えると赤色コロイドセレンが析出して浴は汚染される。汚染した浴からはもはや良い状態の電着物は得られない。(2)ゼラチン、デキストリン、糖密、葡萄糖は電着物を片状の剥ぐれ易い状態にし金属化せしめる作用はない。添加量を増すと却つて悪影響があり黒色粉状物を電着する。(3) ピリジン 0.001% と葡萄糖 0.001% を併用添加し電流密度 $20\text{A}/\text{dm}^2$ で稍々有望な電着状態を得た。

終りに本研究を行うに際し 終始御懇篤な御指導を賜つた浅岡忠知教授に厚く感謝の意を表す。またこの研究は昭和29年度文部省科学研究助成補助金によつた。記して謝意を表す。

文 献

- 1) 位崎及び安川：富大工学部紀要，3，(1951) 91
- 2) Saunders：Journ. Phys. Chem., 4，(1900) 423