

セレンの電着に関する研究 (第3報)

濃硫酸浴 (その1)

Hippel 及び Bloom の電解浴について

安 川 三 郎
位 崎 敏 男
石 野 史 郎

On the Electro-deposition of Metallic Selenium (The 3rd Report)

On the Hippel and Bloom's Plating Baths

Saburo YASUKAWA
Tosio IZAKI
Sirō ISINO

The authors reexamined the Hippel and Bloom's plating baths which were reported by them as the most favorable conditions. The results obtained are as follows: —

(1) The ash-coloured and perfect metallic Se deposits were obtained by electrolysis of about 18n sulphuric acid baths. This fact agreed with Hippel and Bloom's results.

(2) However, in this condition the pitting holes occurred intensely, and they were not prevented by the stirring of bath or change of current density. These phenomena, which are very important in electro plating, were not reported by Hippel and Bloom.

1. 緒 言

前報^{1) 2)}は主として亜セレン酸の稀硫酸性浴から金属セレンの電着について報告してきた。而して金属セレンを電着せしめるには可なり電流密度を大きくする必要があり、それには硫酸の酸性度をもつと大きくすべきである事を予想しこのことについては既に第1報に於て述べておいた。その後 Hippel 等は³⁾ 18n 硫酸性浴から金属セレンの電着に成功したと報じている。そこで著者等が Hippel 等の電着浴について追試を行つたところ電着膜の電気抵抗は稀硫酸浴の場合よりも遥かに少く電流は平滑に流れ殆んど完全な金属セレンの電着がみられた。然しながら陰極表面に溜まる水素気泡は電着終了時迄全々動かないのでこの部分にセレンの電着が殆んどみられず、かなりひどい pitting hole としてあらわれる。この pitting hole は電動攪拌を行つてもまた電流密度を種々に変えてみても防止することが出来なかつた。Hippel 等は平滑良好な電着膜が得られたと報じているので著者等はこの相異点について報告することにする。

猶、浴中の酸化セレン濃度、電着温度、電流密度などの電解条件は Hippel 等の報告と著者等が前報迄に報告してきたものと割合よく一致しているので、これらの電解基礎条件については触れないことにする。

2. 電着実験の方法

電着浴は大体前報で述べたものと同じであるが、唯、硫酸濃度は主として 18n のものを使用し、予備実験に於ては 0.4~27n の範囲で種々の濃度のものを使用してみた。陰極は予備実験に於ては 100×5×1.5mmの平滑白金板を使用し、電着状態を観察する実験に於ては同大のニッケル板を使用した。また陽極は陰極と同大の白金板を用いた。前報迄の実験では三頸フラスコを電解槽とし密閉

して電解したが、本報の実験のように濃硫酸浴では液は蒸発せず従つて密閉する必要ないのでピーカーを電解槽とした。即ち電解槽として 200cc のピーカーを使用し、これに 100cc の電着液を入れ両極共に 30mm だけ浴中に浸漬し、両極間距離は予備実験に於ては 20mm、電着状態を観察する実験に於ては 50mm で電解した。電解槽は油浴中につけ電着温度を 95~97°C に保つ。陰極の前処理は白金の場合は熱濃硝酸で処理し水洗後ブンゼン燈の焰で数秒間赤熱する方法をとつた。ニッケルの場合は研磨紙の A-400 番迄で良く研磨しアルカリ洗滌液（苛性ソーダ 40g、炭酸ソーダ 17g、磷酸ソーダー 15g、水 1L）中で 10 分間沸騰後、10% 塩酸中で常温で 10 分間放置し最後に蒸留水で良く洗滌する方法をとつた。

猶、pitting hole の生成状態を写真にとつて 図-2 に示したが、このときの陰極板は 100×15×1.5mm のものを使用し 15mm だけ浴につけて電着面積を 15×15×2mm²（×2 は両面を意味する）とした。

3. 実験結果

実験は何れも同一条件のものを 2~4 回繰返し行いその平均の結果をあらわした。表中の電着程度を示す記号については前報に於て説明したのでここでは省略する。

(a) 予備実験（定電圧電解による最適硫酸濃度の決定）

電着浴に一定の電圧をかけて若し長時間かなりの電流が流れれば金属セレンの含有量の多いものが電着していると期待される。然して短時間にして直ちに電流が流れなくなれば電気抵抗の大きい非金属セレンの含有量の多いものが電着したとみるべきである。硫酸濃度を種々に変えた浴について直流電圧 11.5v を与え極間距離 20mm として電解を行い電流密度と時間との関係を求めたのが 図-1 である。

(b) 電着膜の観察結果

予備実験により最適硫酸濃度は 18~20n と認められたので電着状態を観察する実験に於ては 18n 浴のみを使用した。而してその電着状態を肉眼により観察した結果を表-1 に示す。またその中で pitting hole の特に多い状態のものを写真にして 図-2 に示した。

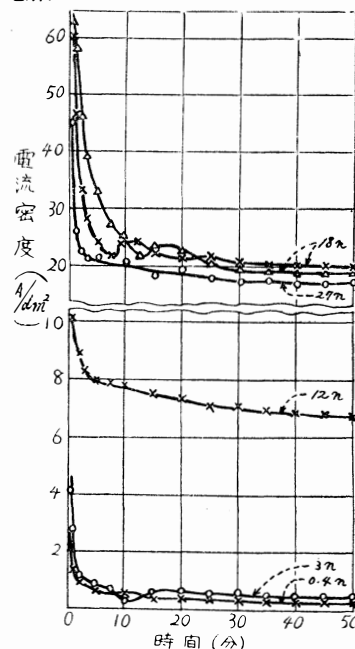
表-1 電着状態

陰極：Ni板，H₂SO₄：18n，SeO₂：850g/L

電着温度：97°C，電着時間：10分

No.	電流密度 A/dm ²	電析程度	備 考
11	4.0	E	暗灰色
12	6.7	D	灰色少し黒い，少しpit.
13	13.4	D	灰色，pit.
14	20.0	D	" "
15	27.0	D	" "，亀裂
16	33.2	D	" "，はぐれ

図-1 硫酸浴の電(解酸濃度の影響)
陰極：×，○印…Pt，△印…Ni，
極間距離：20mm，SeO₂：850g/L，
電解浴：100cc，電解電圧：11.5v，
電解温度：95°C°



4. 実験結果に対する考察

(a) 予備実験（最適硫酸濃度の決定）について

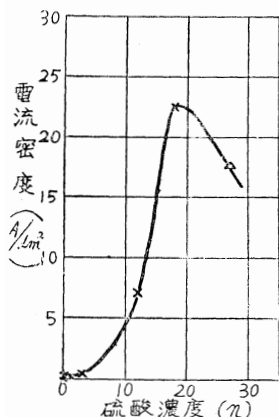
α 及び β の単斜晶或は無定形のセレンは電気の不導体であつて若しこれらの非金属セレンが電着

し陰極の表面を包んだとすれば、もはや電流が殆んど通らなくなり電解を続けることは出来ない。従つて目的の厚さにセレンを電着せしめるにはどうしても金属セレン或は金属セレンの含有量の多いものを析出せしめ必要な時間だけ電解を続けなければならない。図-1 は定電圧電解を行つて電流が通り易いかどうかと言うことから最も電導性の電着膜を得るための電着浴を見出そうとしたものである。これによれば電着浴の硫酸濃度によつて電流の通り易さが可なり変化することがわかる。硫酸濃度が小さいと数分にして電流は通らなくなり非金属セレンの含有量の多いものが電着していると判断し得る。硫酸濃度が大きになるとだんだん電流は通り易くなり 18~20n で最も通り易くなる。即ち 18n に於ては時間10分経過のところ 27A/dm², 50分経過後に於ても 16A/dm² 位の電流が流れ、この程度では電解続行可能である。

電解浴中のイオンでセレンの電着にあずかるものは (H₃SeO₃)⁺ なるセレン陽イオンであつて、

図-3 硫酸濃度の影響

陰極: Pt,
SeO₂: ×印……850g/L
△印……飽和濃度
電解電圧: 11.5v,
電解温度: 95°C



このセレン陽イオンの形成には水素イオン濃度を増す必要がありそれには強酸を添加すべきであることは既に述べた。18~20n 硫酸浴が最適であるのはこのような理由によるのであるが Hippel 等の報告している最適硫酸濃度も 18n であつてよく一致している。Hippel 等は時間的な関係を全々述べておらず硫酸濃度と電流密度との関係だけを求め 18n が最適であることを示している。然し著者等の実験によれば定電圧では電解当初に於ては可なり電流密度が変化する。従つて電流密度の測定値は或程度時間が経過して変動の少くなつたときの値をとるべきである。図-1 の結果から時間20分経過したときの電流密度の値をとり硫酸濃度との関係曲線をつくると 図-3 のようになる。この図からみてやはり 18~20n 附近が最適であることがよくわかる。而してこの図は Hippel 等の示している実験結果の図と殆んど一致しておりその報告には精しく説明されているのでここでは略する。

猶、硫酸濃度が大になるにつれて酸化セレンの溶解度はだんだん減少するのであるが約 22n 以上ではもはや SeO₂ の 850g/L を保つことが出来ない。従つてセレン陽イオンの濃度も減少し電着には悪い影響を与えるようになる。即ち水素の放電が盛んに起り黒色粉状のものが電着するようになる。

(b) 電着状態について

電流密度凡そ 10A/dm² 以上では灰色又は灰白色の硬い良好なものが電着するが pitting hole がある。この pitting hole は電流密度を大にする程多くなり程度もひどくなつてその径は 1~2mm に達することがある (pit. の生成状態を 図-2 に示した)。10A/dm² 以下では pitting は少くなるが黒味を帯びたものが電着するようになり非金属セレンが混んじてきたと考えるべきである。従つて電流密度は大きく保つべきであるが、pitting が出来て困るというわけである。この pitting を防止しなければセレン整流板としての実用化は困難と思われる。然しながら Hippel 等は良好な状態のものを電着せしめ得たと報告しておるのでこの相異点を特に指摘するものである。

猶、pitting 防止のため浴の電動攪拌を行つてみたが全々効果がなかつた。

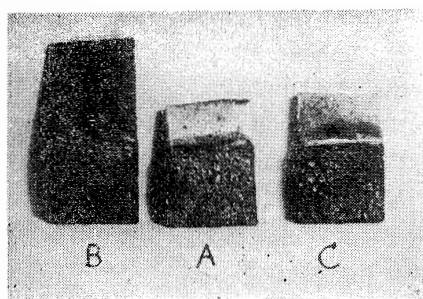


図-2 電着状態

電極基板: Ni
電着面積: 15×15×2mm²
電流密度 { A: 20A/dm²
 B: 27"
 C: 32"
電着温度: 97°C

5. 総 括

Hippel 等の報告に基きその追試実験を行つた結果 (1) 浴中硫酸濃度 18n で灰白色の殆んど完全な金属セレンの電着がみられた。硫酸濃度を種々変えて電着を行つてみたが、18n 附近が最適であることは Hippel 等の報告と全く一致した。(2) 電着層には可なりひどい pitting hole を生ずる。而して電動攪拌を行つてみても電流密度を種々変えてみても pitting 防止は出来なかつた。Hippel 等は平滑良好な電着層を得たと報じているので、この相異点を特に指摘した。

終りに本実験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る。また研究費の一部は昭和28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る。

文 献

- 1) 位崎及び安川：富大工学部紀要，3，(1951) 91
- 2) 安川，位崎及び石野：富大工学部紀要，7，(1956) 62
- 3) Hippel 及び Bloom：J. Chem. Phys., 18，(1950) 1243

セレンの電着に関する研究 (第4報)

濃 硫 酸 浴 (その2)

醋酸，アルコール及び界面活性剤添加の影響について

安 川 三 郎
位 崎 敏 男
龜 谷 啓 一

On the Electro-deposition of Metallic Selenium (The 4th Report)

Effects of Acetic Acid, Ethyl Alcohol and Surface Active Agents.

Saburo YASUKAWA
Tosio IZAKI
Keiiti KAMETANI

The authors already reported about the pitting hole which occurred in electrolysis of conc. sulphuric acid bath. In this report, we express about the preventing effects of several additions for the pitting phenomena.

- (1) Addition of glacial acetic acid (about 10%) or ethyl alcohol (about 5%) prevents the occurrence of pitting hole perfectly, but the deposit increases the content of black non-metallic Se and becomes flaky.
- (2) Addition of β -naphthalenesulfonic acid (about 0.5%) or p-phenolsulfonic acid salt (about 0.03%) prevents the occurrence of pitting hole perfectly, and also ash-coloured and smooth deposit is obtained. But their excess pollute the plating bath by precipitation of red colloidal Se.

1. 緒 言

前報¹⁾に於ては 18n 硫酸浴からのセレンの電着について報告した。即ち SeO_2 850g を 18n 硫酸 1L に溶解した浴を用い温度 95°C，電流密度 20A/dm² でニッケル陰極板に硬質で良好な金属セレンを電