

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。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。

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. Physic, 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

着せしめ得るが相当に程度のひどい pitting hole を生ずる。

金属セレンを電着せしめるには水素イオン濃度を相当高くする必要があることは Hippel 等の報告²⁾及び著者等の報告^{1),3)}であきらかであるので、やはり濃硫酸を基浴として用いる必要がある。而して硫酸浴は表面張力が可なり高いので、これが pitting hole を生ずる一原因ともなる。そこで本報に於ては 18n 硫酸基浴に醋酸、アルコール或は界面活性剤を添加し浴の表面張力を引下げて電着を試みてみた。以下にこれらの電着結果について概略を報告する。

2. 電着実験の方法

前報迄の実験結果に基き大体良好と考え得る条件をそのまま用いた。即ち電着液は昇華法で精製した SeO_2 850g を 1L の酸に溶かしたものをを用いる。酸は前報に於ては主として 18n 硫酸を使ったが、本報では 18n 硫酸に醋酸又はエチルアルコールを種々の割合に混じったもの或は 18n 硫酸に界面活性剤(本報に於ては陰イオン性のものを用いた)を微量溶かしたものをを用いた。猶、予備実験に於ては硫酸を使わず 16n 醋酸を電着基浴として用いてみた。

陰極は定電圧電解に於ては白金板、電着状態を観察する実験に於てはニッケル板を使用し、陽極は白金板を使用した。電極の大きさは陰陽両極共に $100 \times 5 \times 1.5\text{mm}$ である。陰極板の前処理、電解槽、電解温度等は何れも前報に於て述べたものと全く同じであるからここでは省略する。

猶、定電圧電解は前報の硫酸浴の場合にも行つたのであるが、電着浴の両極に一定の電圧をかけて可なり長時間電流が流れるか或は短時間にして電流が流れなくなるかにより電着セレンが金属的であるか非金属的であるかを定性的に調べたものである。これは各種の浴の結果を比較検討する必要があるので電解条件は前報で述べたものと全く同じにして行つた。

3. 実験結果

実験結果は何れも同一条件で 2~4 回繰返して行いその平均の結果を示した。表中の電析程度を示す記号については第 2 報⁴⁾に於て説明したのでここでは省略する。電着浴の表面張力は Traube の滴数計を用い 30°C に於て測定したものである。

(a) 予備実験

予備実験として醋酸浴からの電着を試みた。而して浴の両極に 11.5v の定電圧を与えて電解を行い電流密度と時間との関係曲線を求めた結果を図一1に示す。また定電流密度で電着を行い電着状態を観察した結果を表一1に示す。

(b) 醋酸添加の影響

18n 硫酸浴に容量%で氷醋酸の 10, 20, 30, 40% を添加した4種の浴につき上記の如き定電圧の電解を行い電流密度と時間との関係を求めた結果を図一2に示す。また氷醋酸 5, 10, 20, 30, 40% 添加の5種の浴につき定電流密度電解で電着状態を観察した結果を表一2に示す。

(c) エチルアルコール添加の影響

18n 硫酸浴に容量%でアルコール(純度96%, 残りは殆んど水)の 5, 20, 30, 40% を添加した4種の浴につき上記同様の定電圧電解を行い電流密度と時間との関係を求めた結果を図一3に示す。またアルコール 3, 5, 20, 30, 40% 添加の5種の浴につき定電流密度電解で電着状態を観察した結果を表一3に示す。

(d) 界面活性剤添加の影響

18n 硫酸浴に β -ナフタレンスルホン酸を添加して電解を行いその電着状態を観察した結果を表一4に示し、p-フェノールスルホン酸ソーダ添加の場合の結果を表一5に示す。

図-1 醋酸浴の電解

陰極:Pt, 極間距離:20mm, HAc:16n,
SeO₂:850g/L, 電解浴:100cc, 電解電圧:11.5V
電解温度:95°C

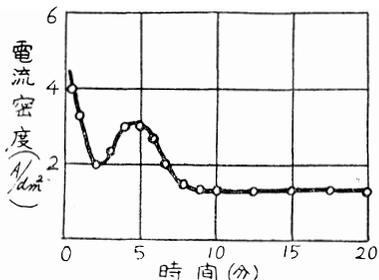


図-2 醋酸添加浴の電解

陰極:Pt, 極間距離:20mm, H₂SO₄:18n
SeO₂:850g/L, 電解浴:100cc
電解電圧:11.5V, 電解温度:95°C

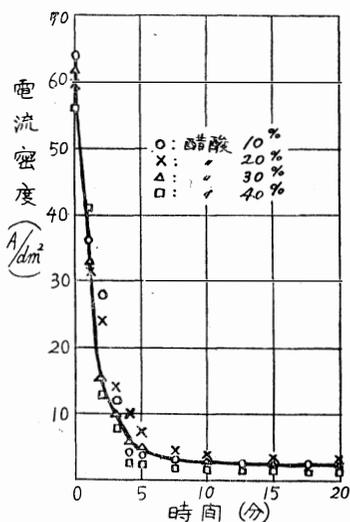


表-3 アルコール添加浴からの電着

陰極:Ni板, SeO₂:850g/L, 電流密度:20A/dm²
電着温度:93°C, 電着時間:3分

No.	浴組成(%)		表面張力 dyne/cm	電析 程 度	備 考
	18n H ₂ SO ₄	96% アルコ ール			
15	97	3	68.5	E	灰黒色, はぐれ, 少しpit.
16	95	5	63.5	E	灰黒色, " , pit.なし
17	80	20	48.4	F	灰青色, " "
18	70	30	46.3	F	灰褐色, " "
19	60	40	43.6	G	黒赤色, " "

表-1 醋酸浴からの電着

陰極:Ni板, SeO₂:850g/L, 醋酸:16n,
浴の表面張力(30°C):27.5dyne/cm,
電着温度:93°C, 電着時間:10分

No.	電流密度 A/dm ²	電析程度	備 考
5	3.3	F	灰黒色, はぐれ, pit.なし
6	5.3	F	" " "
7	13.4	F	" " "
8	20.0	F	" " "

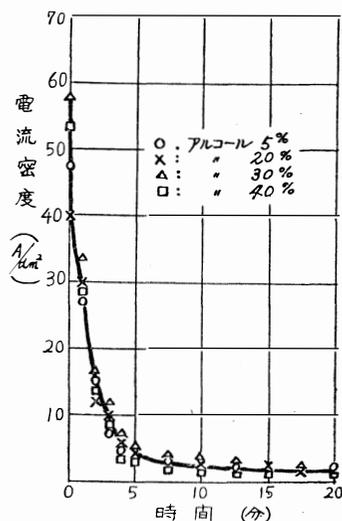
表-2 醋酸添加浴からの電着

陰極:Ni板, SeO₂:850g/L, 電流密度:20A/dm²
電着温度:93°C, 電着時間:5分

No.	浴組成(%)		表面張力 dyne/cm	電析 程 度	備 考
	18n H ₂ SO ₄	氷醋酸			
10	95	5	65.0	E	灰黒色, はぐれ, 少しpit.
11	90	10	56.6	E	" " pit.なし
12	80	20	52.4	E	灰褐色, " "
13	70	30	47.4	F	黒灰色, " "
14	60	40	42.0	F	" " "

図-3 エチルアルコール添加浴の電解

陰極:Pt, 極間距離:20mm, H₂SO₄:18n
SeO₂:850g/L, 電解浴:100cc
電解電圧:11.5V, 電解温度:95°C



表一4 β -ナフタレンスルホン酸添加浴からの電着
陰極: Ni板, SeO_2 : 850g/L, H_2SO_4 : 18n, 電着温度: 95°C, 電着時間: 10分

No.	β -ナフタレン スルホン酸 添加量 (%)	電流密度 A/dm ²	電析程度	備 考
21	0.04	13.5	E	灰黒色, 少しはぐれ
22	"	20.0	C	灰 色, "
23	"	27.0	C	" "
27	0.53	13.5	E	黒灰色
28	"	23.2	B	灰 色, 良好
29	"	33.2	C	灰 色, 少し亀裂

表一5 p-フェノール・スルホン酸ソーダ添加浴からの電着
陰極: Ni板, SeO_2 : 850g/L, H_2SO_4 : 18n, 電着温度: 96°C, 電着時間: 15分

No.	p-フェノール・ スルホン酸ソ ーダ添加量 (%)	電流密度 A/dm ²	電析程度	備 考
32	0.009	10.0	C	灰 色, 良 好, 少し pit.
33	"	20.0	C	" " "
34	"	40.0	D	灰 色, pit. 多し
38	0.03	10.0	F	灰黒色, 少し pit.
39	"	20.0	B	灰 色, 良 好
40	"	40.0	C	灰 色, 少し pit.
44	0.21	10.0	E	灰黒色, 平 滑
45	"	20.0	E	" "
46	"	40.0	E	" "

4. 実験結果の考察

(a) 予備実験について

醋酸浴は表面張力が低いので pitting hole は全く防止し得る。然し電着物は黒味を帯びて剥ぐれ易く非金属セレンの含有量が相当多くなつたと考えられる。定電圧の電解に於ける電流密度も10分以後の平衡に達してからの値は 1.25A/dm^2 位で 18n 硫酸の場合の約 1/20 である。従つて電着膜の抵抗は相当大きく、電流密度を 20A/dm^2 に保つには 浴電圧を 50v 以上にする必要がある。これは醋酸が強酸でないので電着に必要なセレン陽イオン (H_3SeO_3)⁺ を十分形成し得ないため抵抗の大きい非金属を電着するからであると考えられるが、はつきりしたことはわからない。

また電解を長く続けると浴は紫褐色に汚れてくる。これは醋酸が有機物であるため硫酸及び亜セレン酸と直接反応してコロイド状の非金属セレンを析出するからであると考えられる。また浴の表面張力が低いため陰極より水素が発生し易くこの水素ガスが亜セレン酸と反応してコロイド・セレンを析出するからとも考えられる。何れにしても醋酸浴からの金属セレンの電着は困難である。猶、

図一の時間約5分のところで電流密度は一時的に上昇しているが、これは電着した非金属セレンが温度の影響をうけて一部金属形に転移し電着層の抵抗が小さくなつたからであると考えられる。然し更にその上に電着するセレンは非金属形であるためやはり電流はだんだん流れにくくなる。

(b) 醋酸添加の影響について

濃硫酸浴の表面張力は大体 80dyne/cm で pitting hole を防止するには 60dyne/cm 以下にする必要がある。醋酸の添加量10%以下ではまだ pitting が残り、10%以上では殆んど完全に防止し得る。ところが醋酸の添加量が多くなると電着物は黒味を帯びて剥ぐれ易くなる。然して浴は連続使用中にはだんだん黒褐色に汚染されてくる。汚染した浴からはもはや良い状態のものが電着しなくなる。定電圧の電解曲線は 図一2 に示す如く醋酸の添加量を変えても大体似たようなもので時間5分経過後には 3~4A/dm² 以下に下つてしまう。この値は醋酸のみの場合より少々大きい。時間の経過と共に更に小さくなるので電着層の抵抗は可なり大きいと見るべきである。従つて濃硫酸で水素イオン濃度を大きく保つて良好な金属状態のものを電着せしめ、醋酸を添加し表面張力を下げて pitting hole を防止しようとする初めの見込みは殆んど失敗に終つた。故に醋酸は添加剤として用いるべきでないことがわかつた。

(c) アルコール添加の影響について

アルコール添加量5%以上で pitting hole を完全に防止し得るが電着状態は醋酸添加の場合よりも更に悪く黒色の剥ぐれ易いものとなる。添加量が可なり少ない場合でも電着物は殆んど非金属状となつて⁵⁾しまう。電流密度も醋酸添加の場合より小さい。

Saunders は種々の有機化合物をセレンと混合して加熱したときのセレンの結晶状態に与える影響によつて次の3種に分類している。即ち無定形セレンを金属形に変化せしめる作用のあるもの(i)類、金属形を非金属形に変える作用のあるもの(ii)類、殆んど作用のないもの(iii)類である。この分類中アルコールは(ii)類に属し金属形を逆に非金属形に変える作用のあることが述べられている。従つて金属形セレンを電着せしめる目的にはアルコールは毒物と考えるべきである。殊に著者の実験の場合のように微量の添加によつても黒色粉状のものが電析したのであるから毒物としての作用も可なり大きく従つて微量の存在も避けるべく注意しなければならない。

(d) 界面活性剤添加の影響について

表一4 の No. 28 及び 表一5 の No. 38 の実験条件で殆んど完全に pitting hole を防止し、而も良好な金属状のものを電着せしめ得た。即ち β -ナフタレン・スルホン酸では 0.5%, p-フェノール・スルホン酸ソーダでは 0.03% 程度の添加が最適のようである。添加量がこれより多いと電着層は黒味を帯びてくる。而して添加量を更に多くすると電着浴が赤褐色に汚れてくる。汚れた電着浴からはもはや良好な状態の電着が見られなくなることは前述の通りである。添加量が少い場合でも繰返し実験を行つていると浴はだんだん汚れてくる。また添加量が多いと電流を通じなくとも汚れてくる。例えば p-フェノール・スルホン酸ソーダを 1% 添加して浴を 95°C に 1 時間保つと赤褐色に濁つてくる。これは非金属セレンが析出し液がコロイド状に濁つてくるため添加剤が亜セレン酸と化学反応を起すからだと考えられる。

界面活性剤は浴の表面張力を低下するため水素は陰極面から離れ易くなる。これが pitting を防止する原因となるのであるが、水素気泡が分離上昇すると次々に新しく水素イオンの放電、水素気泡の分離上昇が繰返され比較的多量の水素気泡が発生するようになる。而してこれらの水素気泡とセレン陽イオンとが直接反応して非金属セレンを析出せしめ浴を汚すとも考えられる。従つて浴は電解を行つているときの方が保存するだけの場合よりも汚れ易い。

何れにしても界面活性剤は pitting hole を十分防止し得るにもかかわらず、浴の汚染する点からすると実用上未だ残された問題がある。

5. 総 括

前報で報告した 18n 硫酸浴からは灰色硬質の有望な金属 セレンを電着するのであるが、ひどい pitting hole を生ずるのでこれを防止するため醋酸、エチルアルコール 或は界面活性剤を添加して電着を試みてみた。その結果

- (1) 氷醋酸の10%又は96%アルコールを5%程度添加することにより pitting を完全に防止することが出来た。然し黒色非金属状の剥ぐれ易いものを電着し却つて悪影響がある。従つてこれらの添加剤は用いるべきでないことがわかつた。
- (2) β -ナフタレン・スルホン酸の0.5%或は p-フェノール・スルホン酸ソーダの0.03%の添加で完全に pitting を防止し、灰色平滑で有望な電着状態を得た。但し、界面活性剤の添加量を多くするか又は少量添加の場合でも電解を繰返すと電着浴はだんだん汚染されてくる。従つて界面活性剤の使用は実用上未だ残された問題がある。

終りに臨み本研究を行うにあたり終始御指導を賜つた 浅岡忠知教授に謝意を表する。また種々御援助下さつた中川孝之先生に深謝する。

文 献

- 1) 安川, 位崎及び石野 : 富大工学部紀要, 7, (1956) 68
- 2) Hippl 及び Bloom : J. Chem. Physics, 18, (1950) 1243
- 3) 位崎及び安川 : 富大工学部紀要, 3, (1951) 91
- 4) 安川, 位崎及び石野 : 富大工学部紀要, 7, (1956) 62
- 5) Saunders : Journ. Phys. Chem., 4, (1900) 423

セレンの電着に関する研究 (第5報)

硝酸浴及び塩酸浴について

安 川 三 郎
位 崎 敏 男
龜 谷 啓 一

On the Electrodeposition of Metallic Selenium (The 5th Report)
On the Nitric and Hydrochloric Acid Baths

Saburo YASUKAWA
Tosio IZAKI
Keiiti KAMETANI

The nitric and hydrochloric acid baths were investigated as the electrolytic bath of metallic Se. The results are as follows:—