

## 第二章

### 金属の結晶電析過程における電位振動

## 第二章

### 金属の結晶電析過程における電位振動

はじめに

本章では、1.アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程における電位振動、2.アルカリ性シアン水溶液からのカドミウムの結晶電析過程における電位振動、および3.アルカリ性シアン水溶液からの亜鉛の結晶電析過程における電位振動の発現機構について、電気化学的な実験結果と結晶学的な実験結果を併せ検討した。これらの電位振動は、吸着性有機物を含まない電解質溶液から亜鉛またはカドミウムを結晶電析させる際に観測される電位振動であり、いずれも振動の負側の電位において水素気泡の発生をともなうものである。

最初に、亜鉛のヒドロキソ錯イオンとカドミウムのシアノ錯イオンの安定度定数から、本研究で用いた溶液中に存在する亜鉛錯イオンとカドミウム錯イオンの配位数を求めた。また、金属イオンの濃度を変化させて電位規制法により電流-電位曲線を測定し、金属イオンの還元電位、水素発生電位および電流-電位曲線上に出現する限界電流の特性などについて検討した。次に、金属イオン濃度と電流密度を変化させて、電流規制法により電位-時間曲線を測定し、電位振動が発現するための実験条件を明らかにした。さらに、電位振動において電位が正側の電位を保つ時間(遷移時間)に及ぼす金属イオン濃度と電流密度の影響を検討し、陰極近傍における金属イオンの濃度変化と電位の正側から負側への移行との関係をクロノポテンシオメトリーの原理を適用して考察した。また、電位が振動する際に陰極から周期的に発生する水素気泡を実体顕微鏡で観察し、水素気泡が金属イオンの母液から陰極表面への輸送過程に及ぼす影響を吟味した上で、電位振動における電位の負側から正側への移行過程で水素気泡が果たす役割を明らかにした。

固体電極を用いた実験では、金属の結晶電析にともなって陰極の表面形態、凹凸および表面積などが時間の経過とともに変化する。そこで、電析物の電子顕微鏡による表面観察とX線回折を行い、陰極の表面状態の経時変化について検討した。さらに、これらの結果に基づいて電析物の表面状態の変化が水素発生電位と金属イオンの輸送過程に及ぼす影響を吟味した上で、電位振動の振幅・周期の経時変化について考察した。

# 1 アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程 における電位振動

## 1. 1 実験

### 1. 1. 1 装置と方法

定電位電解と定電流電解には、北斗電工製のポテンシオスタット／ガルバノスタット(HA-310)を使用した。電流－電位曲線は、1.1.2で述べる電析亜鉛を陰極として電位規制法による電解を行い、電位を設定してから30秒経過したときの定常電流値を電位に対してプロットすることにより求めた。また、電位－時間曲線は、所定の電流密度で電解した際の陰極電位を理化電機製のレコーダー(RW-11)で記録することにより得た。陰極電位は、Lugginキャピラリーを用いて飽和カロメル電極(SCE)を基準として測定した。Lugginキャピラリーの先端部の直径は約1mmで、先端部を陰極素地から約2mmの距離に配置した。電解セルの容量は100ml、測定温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。

陰極から発生する水素気泡の観察には、オリンパス光学製の実体顕微鏡(X-Tr)を用いた。低炭素鋼板ならびに電析亜鉛の表面は、日本電子製の走査型電子顕微鏡(JSM-T20とJSM-5300)を用いて観察した。陰極上に析出する亜鉛の結晶形態を同じ試料について連続的に観察することはできないので、電解開始から停止までの時間を変化させて得た電析亜鉛を電子顕微鏡観察の試料とした。また、鋼板表面の観察を行うにあたっては、結晶粒界を明確にするために表面をピクルール溶液(0.1M硝酸+0.02Mピクリン酸)で10秒間腐食した。低炭素鋼板と電析亜鉛のX線回折図は、理学電機製のX線回折装置(RAD-1A)を用いて求めた。使用したX線はCu-K $\alpha$ 線であり、管電圧は30kV、管電流は10mAとした。また、表2-1に示す腐食液で低炭素鋼板の表面を順次腐食し、生成したエッチピットの形状から鋼板表面の結晶粒の配向を決定した[57,58]。

### 1. 1. 2 試薬と電極材料

酸化亜鉛と水酸化ナトリウムは、いずれも和光純薬工業製の特級試薬を使用した。陰極としては、後述する前処理を施した低炭素鋼板(日新製鋼製NCB)と鋼板上に所定の条件で亜鉛を電析させたものを使用した。低炭素鋼板の表面写真とX線回折図を図2-1に、電析亜鉛陰極の表面写真とX線回折図を図2-2に示す。鋼板の表面には、径が10から30 $\mu\text{m}$ ほどの結晶粒が認められ、X線回折図には、 $\alpha$

鉄の(110), (200)および (211)面による3本の回折線が認められた。電析亜鉛陰極の表面には、一辺が5から15 $\mu\text{m}$ の板状結晶と直径が約2 $\mu\text{m}$ の粒状結晶が混在していた。X線回折図には亜鉛の(00 $\cdot$ 1)面による強い(00 $\cdot$ 2)回折線が認められた。陽極としては、電位振動を測定する場合には亜鉛板(米山薬品)を、水素発生電位を測定する場合には白金巻線(田中貴金属工業)を用いた。

表2-1 エッチピット法に使用した腐食液の組成ならびに腐食時間

腐食液	組 成	腐食時間
1	5ml 硝酸, 5g ピクリン酸, 195ml エチルアルコール	15秒
2	1ml 塩酸, 7ml 過酸化水素, 100ml 水	20秒
3	0.1ml 塩酸, 3ml 過酸化水素, 100ml 水	30秒
4	10ml 硝酸, 20ml 飽和塩化第二鉄水溶液, 100ml 水	40秒

低炭素鋼板の前処理 低炭素鋼板の表面には防錆のために鉍油が塗布されている。この鉍油を除去するために、60 $\times$ 100mmに切断した鋼板を45g/lの市販脱脂剤(ユケン工業製パクナTHE21)を溶解させた50から60 $^{\circ}\text{C}$ の脱脂浴中に20分間浸漬し、脱脂する。さらに、脱脂した鋼板を陽極として1g/lの界面活性剤(花王アトラス製ノニオン)を添加した3wt%の水酸化ナトリウム水溶液中で、電流密度10A/dm<sup>2</sup>で2分間電解研磨し、蒸留水で十分に水洗する。表面を亜鉛で保護めっきしたのちに3.3 $\times$ 60mmの大きさに切断し、10cm<sup>2</sup>を残してアクリル樹脂とパラフィンで被覆する。前処理した鋼板を、3Mの塩酸に浸漬して保護めっきを溶解させるとともに鋼板表面を活性化させたのち、蒸留水で十分に水洗し、実験に使用した。

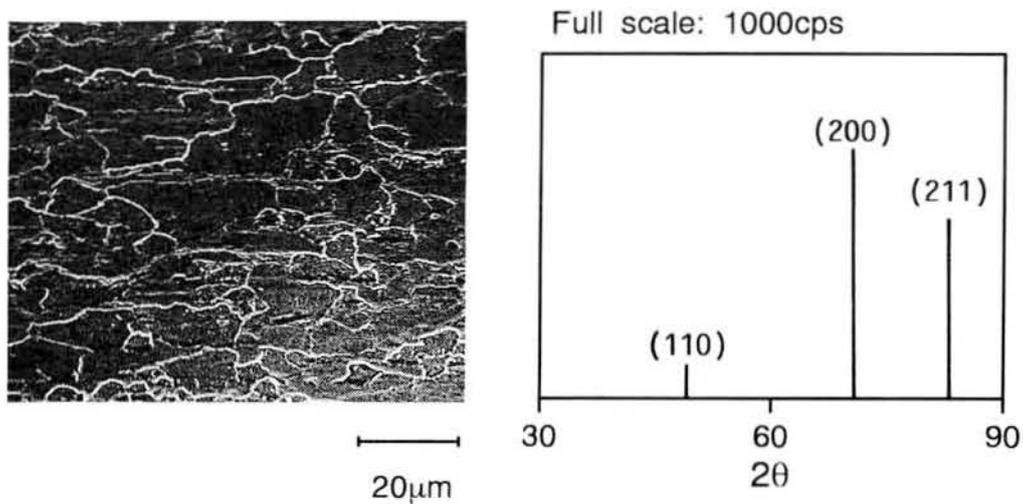


図2-1 陰極として使用した低炭素鋼板の表面写真とX線回折図

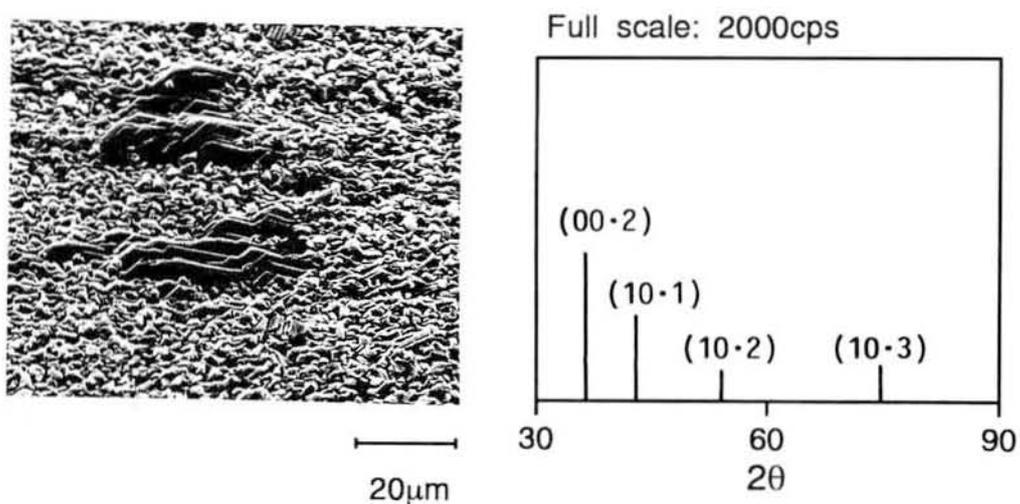


図2-2 電析亜鉛陰極の表面写真とX線回折図

溶液：2M NaOH+0.15M ZnO，電流密度：1.5A/dm<sup>2</sup>，

電解時間：2分

## 1. 2 実験結果

### 1. 2. 1 電流-電位曲線

水酸化ナトリウムの濃度を一定(2M)とし，酸化亜鉛の濃度を0.1，0.15および0.2Mと変化させて測定した電流-電位曲線を図2-3に示す．いずれの場合にも，-1.5Vより電流が流れ始め，-1.6から-1.8V付近の電位範囲に限界電流( $i_l$ )を示し，

さらに負側の電位範囲で電流が急激に増加する曲線が得られた(図2-3,(1)~(3)). 限界電流値は, 酸化亜鉛の濃度を高くするにしたがって, 0.51, 0.85および1.13  $\text{A}/\text{dm}^2$ と次第に高くなった.  $-1.8\text{V}$ より負側の電位では, いずれの場合にも, 陰極表面より発生する水素気泡が認められた.  $0.2\text{M}$ の酸化亜鉛を含む溶液をマグネチックスターラーでかく拌(1200rpm)しながら電流-電位曲線を測定したところ, 限界電流は消失し,  $-1.5\text{V}$ より急激に電流が増加する曲線が得られた(図2-3,(4)).

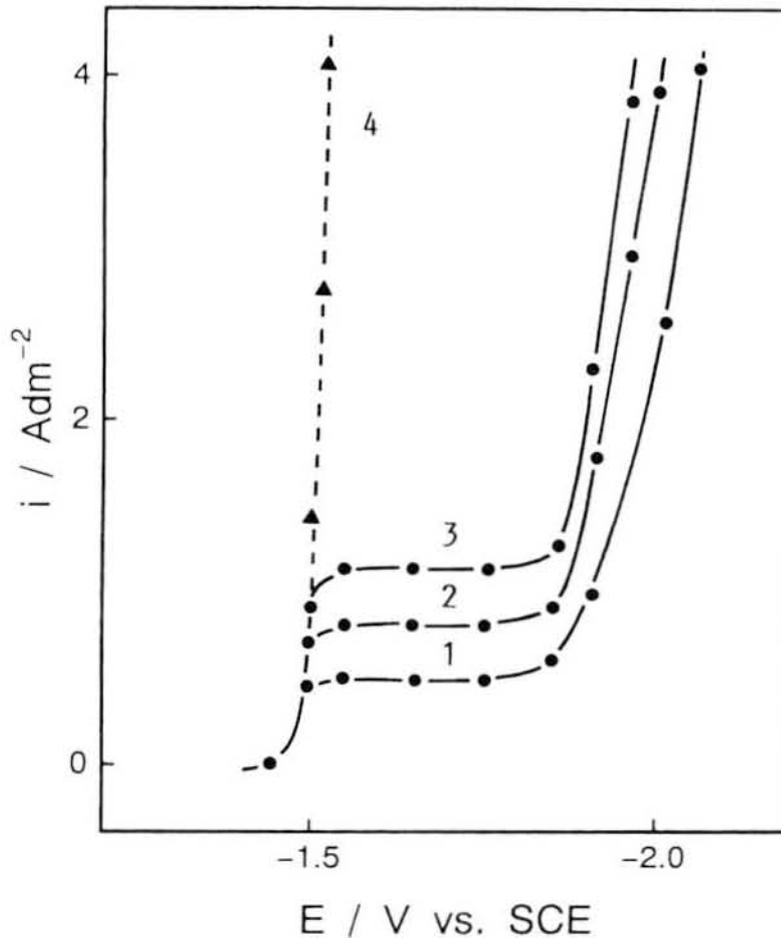


図2-3 低炭素鋼板を陰極として測定した電流-電位曲線  
 溶液: 1)  $2\text{M NaOH}+0.1\text{M ZnO}$ , 2)  $2\text{M NaOH}+0.15\text{M ZnO}$ ,  
 3)  $2\text{M NaOH}+0.2\text{M ZnO}$ , 4)  $2\text{M NaOH}+0.2\text{M ZnO}$ (かく拌)

さらに,  $0.12$ と  $0.17\text{M}$ の酸化亜鉛を含む溶液について電流-電位曲線を測定した上で, 限界電流の対数を縦軸に, 酸化亜鉛濃度の対数を横軸にとってプロットした結果を図2-4に示す. 限界電流の対数と酸化亜鉛濃度の対数の間には, 傾き  $1.23$ の直線関係が認められた. この事より, 限界電流は酸化亜鉛濃度の  $1.23$ 乗に比例して増加することが明らかになった.

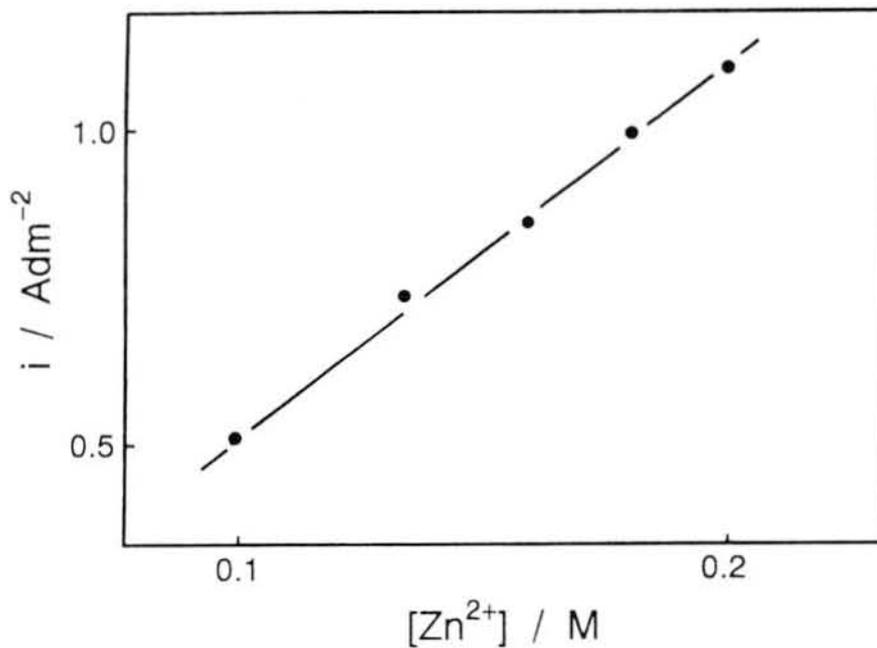


図2-4 酸化亜鉛濃度に対する限界電流値の対数プロット

### 1. 2. 2 低炭素鋼板を陰極として測定した電位-時間曲線

0.15Mの酸化亜鉛を含む2Mの水酸化ナトリウム水溶液について、低炭素鋼板を陰極とし、電流密度を変化させて測定した電位-時間曲線を図2-5に示す。電流密度 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解すると、陰極電位は $-1.52\text{V}$ でほぼ一定の値を示した(図2-5,(1))。1または $2\text{A}/\text{dm}^2$ で電解したところ、電位振動が観測された(図2-5,(2)(3))。この場合、振動の負側の電位で陰極表面より多数の水素気泡が発生した。 $3\text{A}/\text{dm}^2$ で電解すると、電位は $-2.0\text{V}$ で一定となり(図2-5,(4))、陰極表面から常に水素気泡が発生していた。

低炭素鋼板を用いて電解した場合、電位振動の持続時間は電流密度により異なり( $1\text{A}/\text{dm}^2$  : 9.7分,  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$  : 24.8分,  $2\text{A}/\text{dm}^2$  : 12.7分,  $2.5\text{A}/\text{dm}^2$  : 4.3分)、電解を開始してから振動が減衰し、一定電位(約 $-1.88\text{V}$ )を示すまでの時間は $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解したとき最も長くなった。電流密度 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合の電位振動を図2-6に示す。電解を開始してから4分を経過する間に、振幅は340から550mVまで増大した。その後、振動は8分を経過するまで定常的に持続し(振幅550mV, 周期16秒)、さらに時間が経過すると振動は次第に減衰して、電解開始から24.8分後に電位は $-1.88\text{V}$ で一定となった。電位振動が減衰したのち、陰極からは常時水素気泡が発生していた。

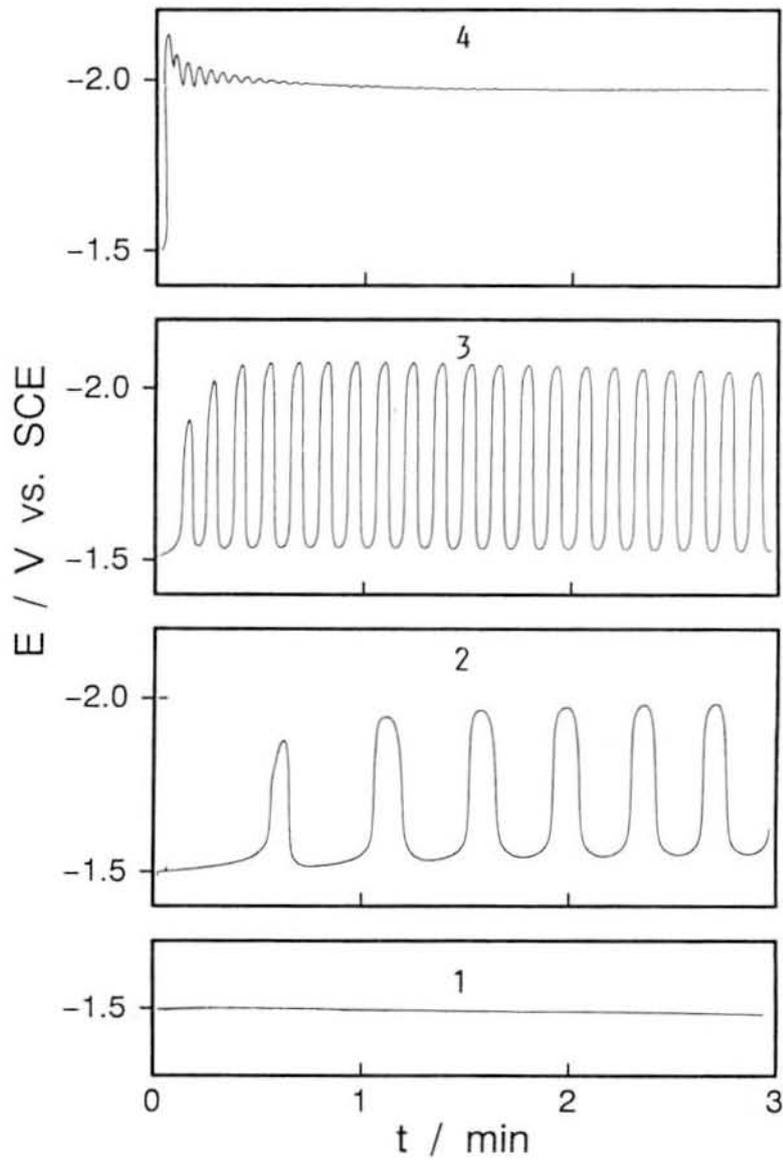


図2-5 低炭素鋼板を陰極として測定した電位-時間曲線  
 溶液 : 2M NaOH+0.15M ZnO, 電流密度 : 1)  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ , 2)  $1\text{A}/\text{dm}^2$ ,  
 3)  $2\text{A}/\text{dm}^2$ , 4)  $3\text{A}/\text{dm}^2$

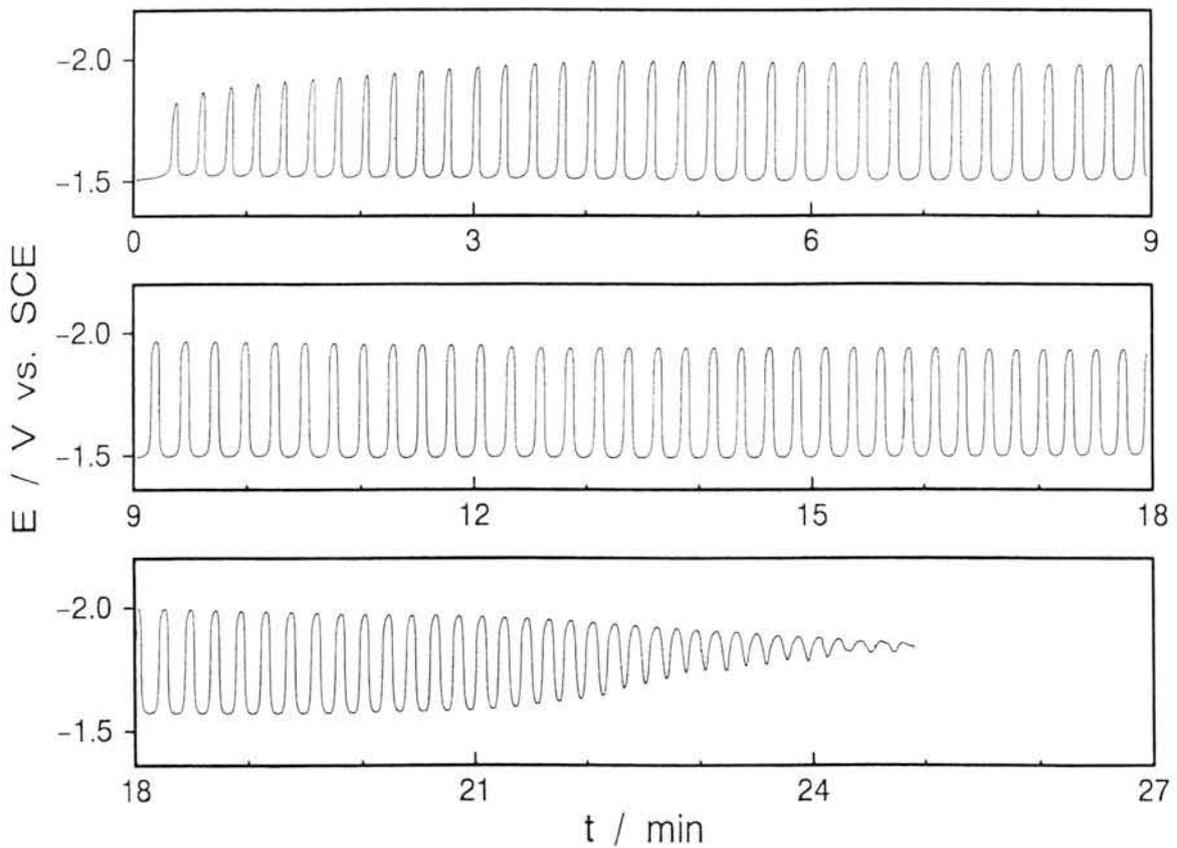


図2-6 低炭素鋼板を陰極として測定した電位振動  
 溶液：2M NaOH+0.15M ZnO，電流密度：1.5A/dm<sup>2</sup>

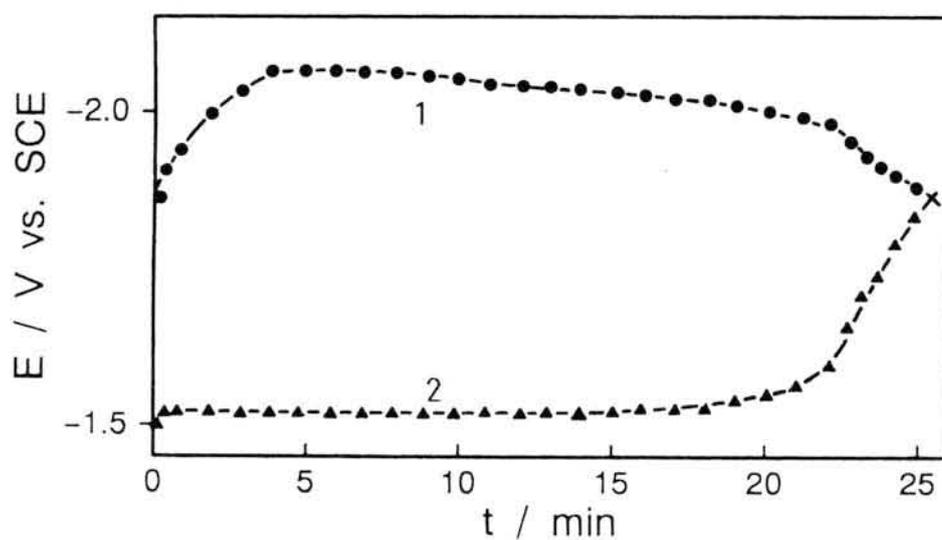


図2-7 電解時間に対する振動の上限と下限の電位のプロット  
 溶液：2M NaOH+0.15M ZnO，電流密度：1.5A/dm<sup>2</sup>，1) 上限の電位，  
 2) 下限の電位

低炭素鋼板を陰極として測定した電位振動の上限の電位(振動の最も負側の電位)と下限の電位(振動の最も正側の電位)を電解時間に対してプロットした結果を図2-7に示す。上限の電位は、電解を開始して4分を経過する間に-1.86から-2.07Vまで移行した。その後、8から19分を経過する間に、上限の電位は-2.07から-2.02Vまで徐々に移行し、さらに5.8分を経過すると-1.88Vまで移行して一定値を示した(図2-7,(1))。下限の電位は、電解を開始してから17分経過するまで一定値(-1.52V)を示し、さらに7.8分を経過する間に徐々に負側へ移行して-1.88Vで一定となった(図2-7,(2))。

### 1. 2. 3 亜鉛陰極を用いて測定した電位-時間曲線

図2-2に示す電析亜鉛を陰極として測定した電位-時間曲線を図2-8に示す。0.5A/dm<sup>2</sup>で電解した場合、電位は-1.5Vで一定となった(図2-8,(1))。1と2A/dm<sup>2</sup>で電解したところ、電位振動が観測された(図2-8,(2)(3))。振動の振幅は電流密度を変えても変化しなかったが、周期は電流密度を高くすると短くなった。また、電析亜鉛を陰極として電位振動を測定した場合には、低炭素鋼板を陰極として測定した場合に認められた電解初期の振幅の増大(図2-5)は認められず、初期から振幅のそろった電位振動が観測された。3A/dm<sup>2</sup>で電解すると、初期に変動したのち、電位は-2.0Vで一定となった(図2-8,(4))。

電析亜鉛を陰極として測定した電位振動の模式図を図2-9に示す。電解を開始したのち、陰極電位は正側の電位(-1.50~-1.52V)を保ち、遷移時間( $\tau_1$ )を経て負側へ移行した。その後、一定の時間負側の電位(-1.85~-2.07V)を保ったのちに再び正側へ移行し、この過程を繰り返した。1.5A/dm<sup>2</sup>で電解した場合、最初に正側の電位を保つ時間は $16.5 \pm 0.2$ 秒であり、振動の負側の電位を保つ時間は $3.8 \pm 0.2$ 秒であった。負側の電位を保つ時間は一定(約3.8秒)であったが、正側の電位を保つ時間( $\tau_{n:n=2\sim 12}$ )は2周期目から $11.2 \pm 0.2$ 秒となり、1周期目(約16.5秒)に比べて短くなった。

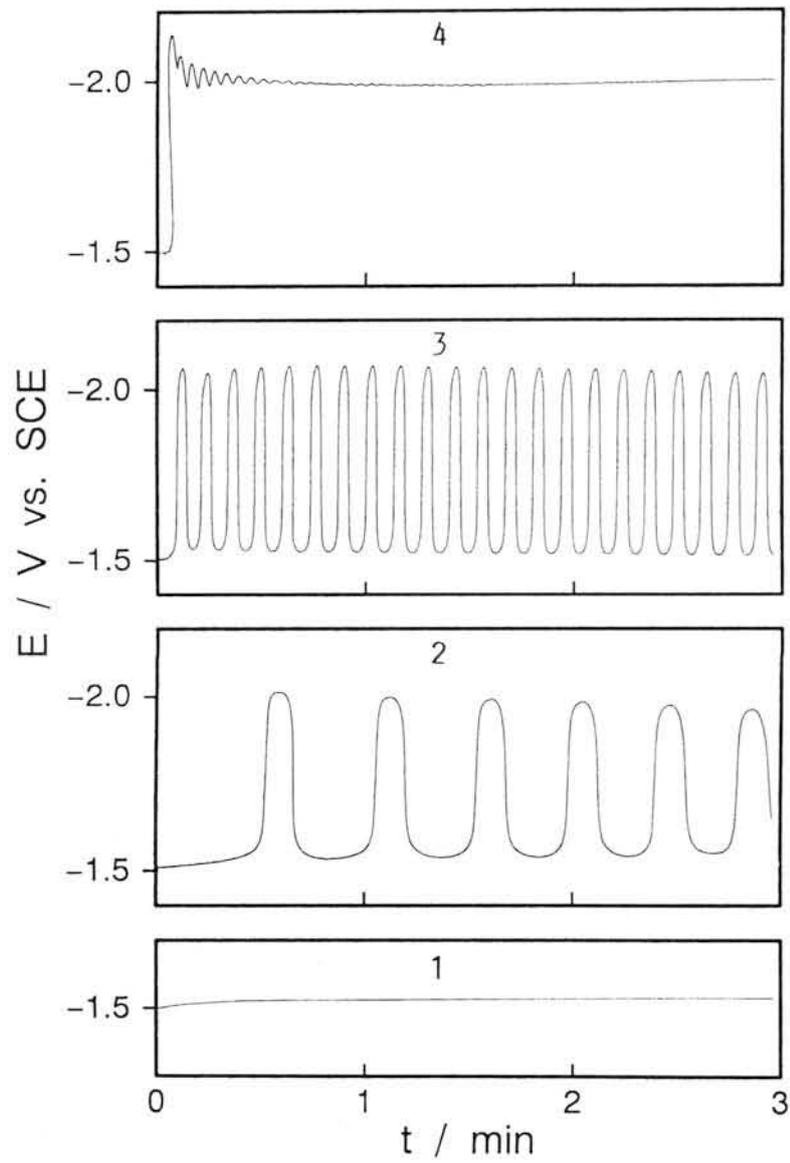


図2-8 電析亜鉛を陰極として測定した電位-時間曲線

溶液：2M NaOH+0.15M ZnO，電流密度：1) 0.5A/dm<sup>2</sup>，2) 1A/dm<sup>2</sup>，  
3) 2A/dm<sup>2</sup>，4) 3A/dm<sup>2</sup>

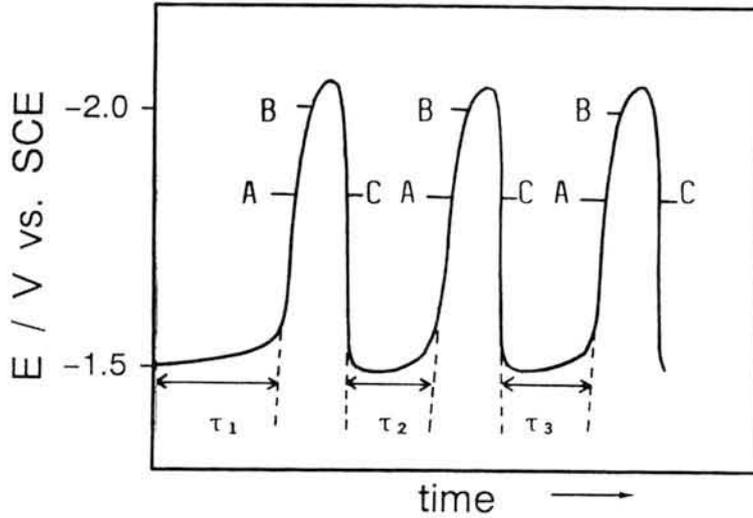


図2-9 電位振動の模式図

#### 1. 2. 4 水素気泡の発生

定常的な電位振動が持続する際に陰極表面で成長、離脱、上昇する水素気泡を実体顕微鏡で観察した。陰極電位が $-1.8\text{V}$ (図2-9のA)まで移行すると、陰極上において多数の水素気泡が成長し始め、次いで、 $-2.0\text{V}$ (図2-9のB)で陰極から離脱する。その後、陰極電位が最も負側の電位( $-2.07\text{V}$ )を経て $-1.8\text{V}$ (図2-9のC)へ移行するまで、水素気泡は継続して発生する。陰極から離脱する気泡の直径は約 $5\ \mu\text{m}$ であり、離脱したのち気泡は次第に大きくなって(直径約 $130\ \mu\text{m}$ )、陰極から $300\ \mu\text{m}$ ほど隔たった溶液中を上昇した。

形態の異なる結晶を析出させた四種類の電析亜鉛を陰極として、酸化亜鉛を含まない $2\text{M}$ 水酸化ナトリウム水溶液について電流-電位曲線を測定し、水素発生電位に及ぼす亜鉛陰極の表面形態の影響について検討した。結果を図2-10に示す。亜鉛陰極としては、(a)多数の小さな粒状結晶を析出させた電析亜鉛( $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ , 55秒), (b)樹枝状結晶を析出させた電析亜鉛( $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ , 25分), (c)板状結晶が積層した集合体が溶液側に突起している電析亜鉛( $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ , 19分), および(d)板状結晶が重なった集合体を析出させた電析亜鉛( $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ , 5分)を用いた(図2-13)。これらの電析亜鉛を陰極として測定した電流-電位曲線において、電流密度 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ に対応する水素発生電位は(a),(b),(c),(d)の順に負側へ移行した(図2-10, A:  $-1.82\text{V}$ , B:  $-1.90\text{V}$ , C:  $-2.00\text{V}$ , D:  $-2.10\text{V}$ )。

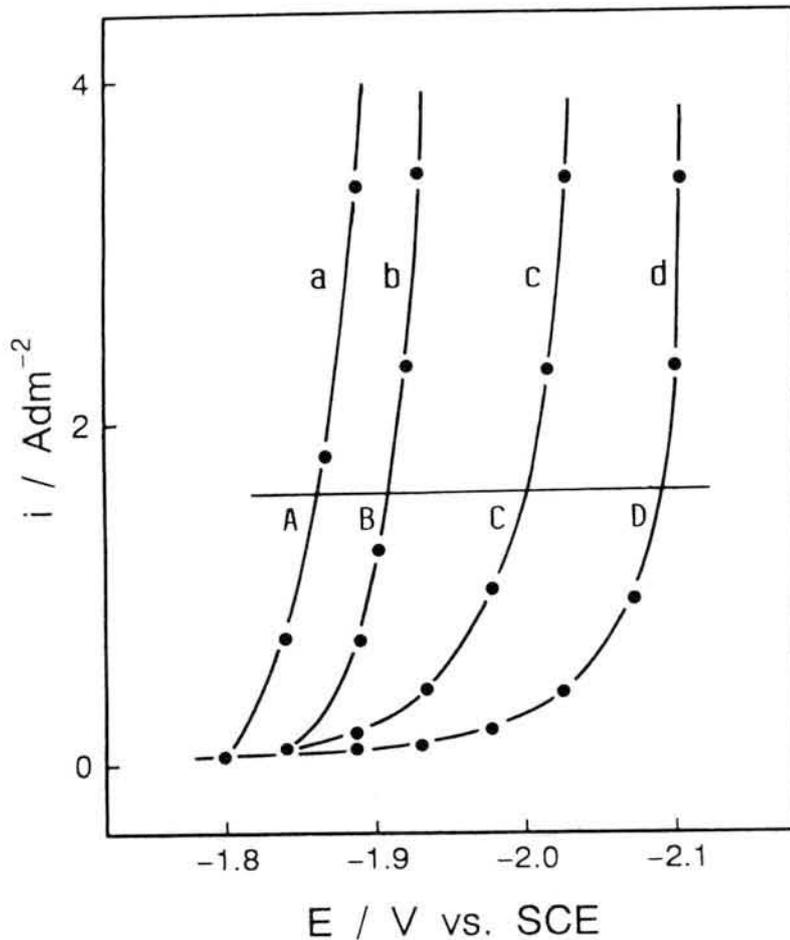


図2-10 水素発生電位に及ぼす電析亜鉛の表面形態の影響  
陰極：(a) 粒状結晶，(b) 樹枝状結晶，(c) 積層した板状結晶，  
(d) 平板が重なった結晶

### 1. 2. 5 電析亜鉛の結晶形態に及ぼす低炭素鋼板表面の結晶配向の影響

鉄陰極表面の結晶粒の配向と電解初期に析出する亜鉛の結晶形態との対応関係を図2-11に示す。陰極として使用した低炭素鋼板の表面には多数の結晶粒(粒径 $10\sim 30\mu\text{m}$ )が認められ(図2-11,(1))，X線回折を行うと $\alpha$ 鉄の(110)，(200)および(211)面による回折線が観測された(図2-11,(2))。鋼板の上に $2\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間亜鉛を電析させたところ，鋼板表面の結晶粒の形に対応して亜鉛の板状結晶あるいは粒状結晶が，それぞれ析出した(図2-11,(3))。上記の電析亜鉛を2Mの塩酸溶液に浸して亜鉛を溶解させた後に，低炭素鋼板表面の結晶粒の配向をエッチピット法[57,58]により決定し，電析亜鉛の結晶形態と鋼板表面の結晶粒の配向とを比較検討した。その結果，板状の亜鉛結晶は $\alpha$ 鉄の(200)と(110)面の上に析出し，粒状の亜鉛結晶は $\alpha$ 鉄の(211)面の上に析出することが判明した(図2-11,(4))。

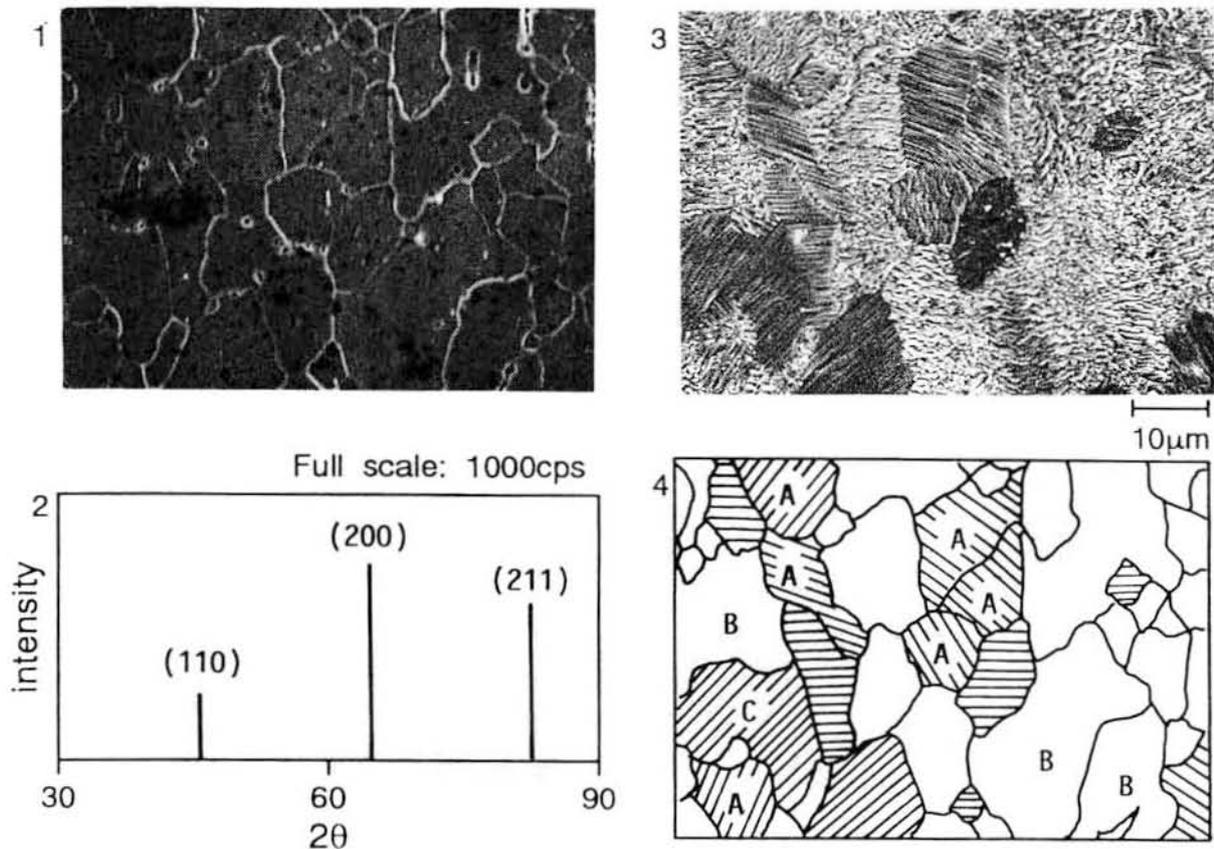


図2-11 電析亜鉛の結晶形態に及ぼす低炭素鋼板表面の結晶配向の影響

1) 低炭素鋼板の表面写真, 2) 低炭素鋼板の X 線回折図, 3) 電析亜鉛の表面写真, 4) 鋼板表面の結晶粒の配向 A:Fe(200), B:Fe(211), C:Fe(110)

### 1. 2. 6 電析亜鉛の表面形態と結晶配向

0.15Mの酸化亜鉛を溶解させた溶液について、電流密度を変化させて電位-時間曲線を測定した際に析出した亜鉛の表面写真を図2-12に示す。電位が正側で一定となる $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合(図2-5,(1))には、一辺が2から $3\mu\text{m}$ の斜めに重なった板状結晶が数多く認められた(図2-12,(1))。電位振動が観測される電流密度( $1, 2\text{A}/\text{dm}^2$ )で電解した場合(図2-5,(2)(3))には、一辺が約3から $5\mu\text{m}$ の斜めに重なった板状結晶と直径が約 $2\mu\text{m}$ の粒状結晶が析出していた(図2-12,(2)(3))。陰極電位が $-1.95\text{V}$ で一定となった $3\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合(図2-5,(4))には、多数の樹枝状結晶が認められた(図2-12, (4))。

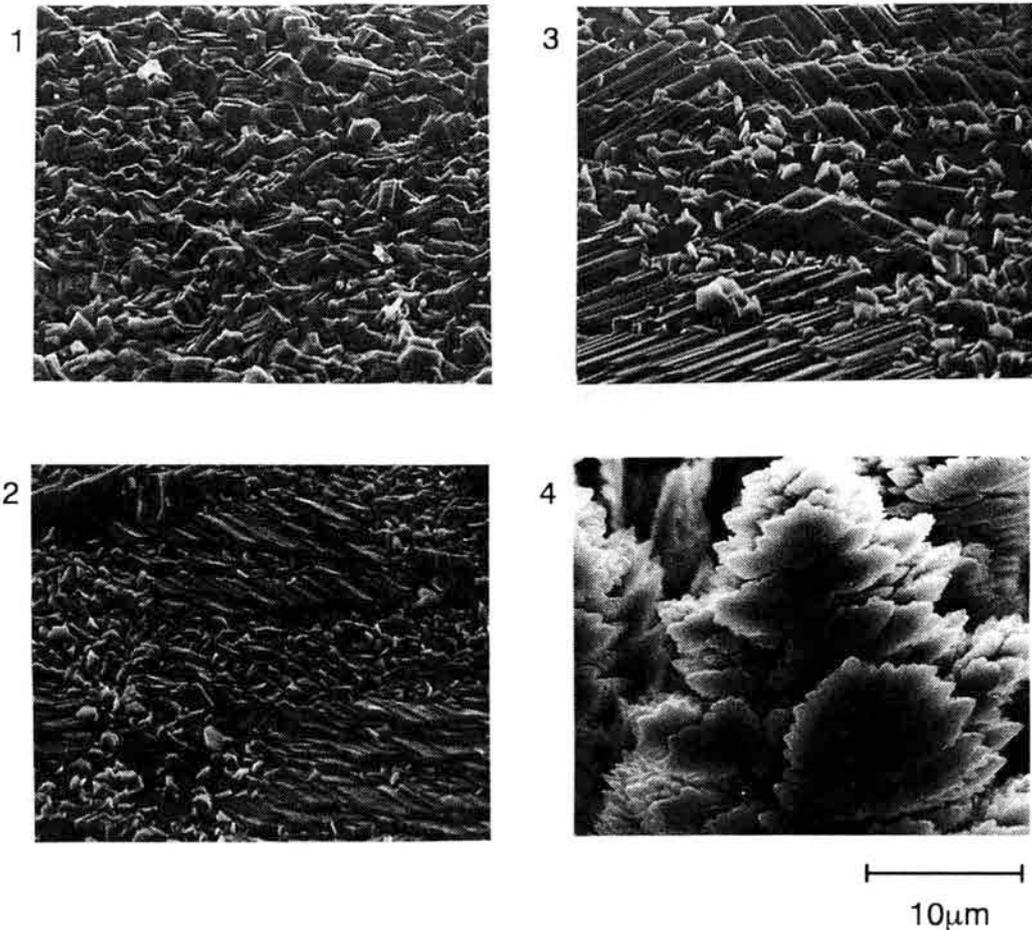


図2-12 電析亜鉛の表面形態に及ぼす電流密度の影響

溶液：2M NaOH+0.15M ZnO，電流密度：1) 0.5A/dm<sup>2</sup>(10分)，  
2) 1A/dm<sup>2</sup>(4分)，3) 2A/dm<sup>2</sup>(5分)，4) 3A/dm<sup>2</sup>(3分)

電流密度1.5A/dm<sup>2</sup>で電解を開始してから，振幅が増大し，振幅が一定(580mV)になり，その後，次第に減衰してゆく過程で陰極上に析出した電析亜鉛の表面写真を図2-13に示す．電解を開始してから55秒経過したときの陰極表面には，薄い板状結晶(1辺2～5μm)が重なった部分と多数の小さな粒状結晶(直径1μm以下)が集合した部分が認められた(図2-13,(1))．5分電解した陰極表面には，一辺が5から10μmの板状結晶と大きさが約1μmの結晶が認められた(図2-13,(2))．15分電解して得た陰極表面には，大きさの異なる一辺が3から15μmの板状結晶が認められた(図2-13,(3))．19.3分電解したときには，一辺が8から12μmで厚みが約3μmの突出した板状結晶が観察され(図2-13,(4))，23分電解した場合には，突起した板状結晶が多数観察された(図2-13,(5))．25.2分電解したときには，高さが8から15μmの樹枝状結晶が観察された(図2-13,(6))．

結晶形態を明確に観察するために，図2-13と同じ試料について45°の角度から

3500倍で撮影した表面写真を図2-14に示す。55秒電解した電析亜鉛の表面には直径が $1\mu\text{m}$ 以下の多数の粒状結晶と一辺が2から $5\mu\text{m}$ の板状結晶とが認められた(図2-14,(1))。5分電解した場合には、一辺が約 $1\mu\text{m}$ の小さな板状結晶と一辺が5から $15\mu\text{m}$ の大きな板状結晶が認められた(図2-14,(2))。15分電解した場合には、一辺が1から $10\mu\text{m}$ の平板が重なった結晶が認められた(図2-14,(3))。19.3分電解したときには、積層した六角形の板状結晶が観測され(図2-14,(4))。23分電解した場合には、溶液側へ突起した一辺が約 $10\mu\text{m}$ の板状結晶が観測された(図2-14,(5))。25.2分電解したときには、樹枝状結晶と積層した板状結晶が認められた(図2-14,(6))。

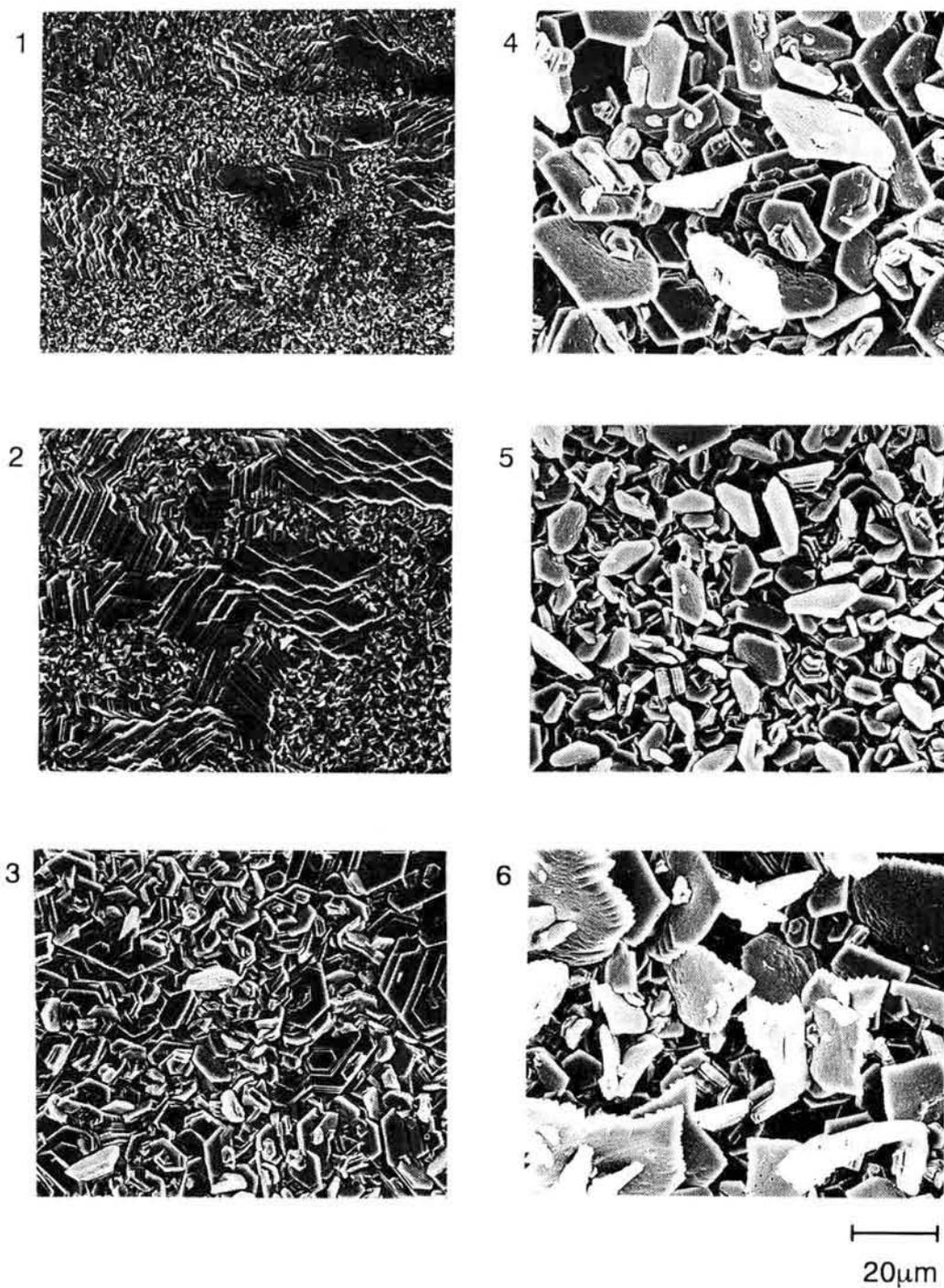


図2-13 電析亜鉛表面の経時変化

溶液：2M NaOH+0.15M ZnO，電流密度：1.5A/dm<sup>2</sup>，

電解時間：1) 55秒，2) 5分，3) 15分，4) 19.3分，5) 23分，

6) 25.2分

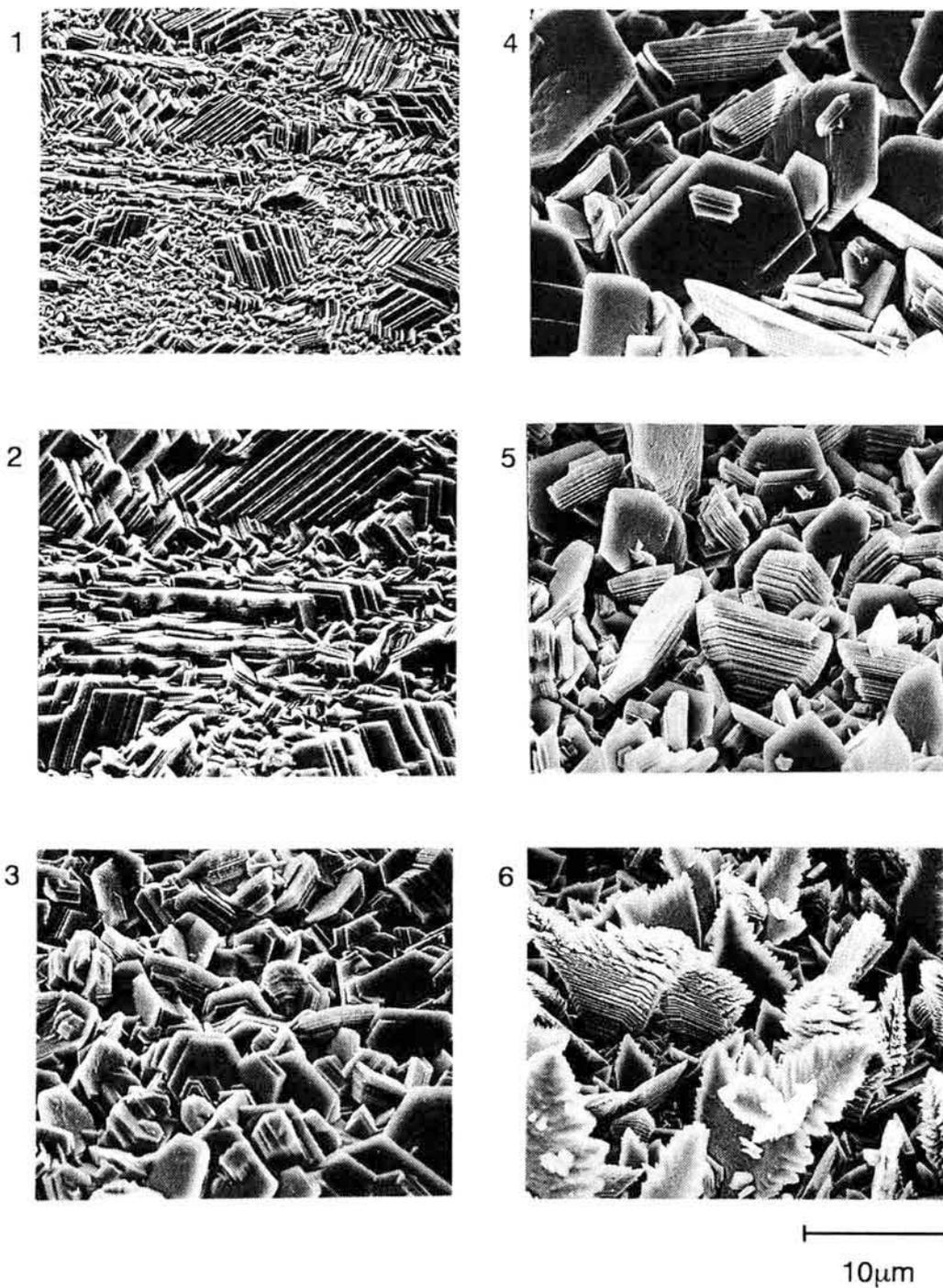


図2-14 電析亜鉛表面の経時変化

溶液：2M NaOH+0.15M ZnO，電流密度：1.5A/dm<sup>2</sup>，

電解時間：1) 55秒，2) 5分，3) 15分，4) 19.3分，5) 23分，

6) 25.2分

電解時間を変化させて得た六種類の電析亜鉛についてX線回折を行った。回折強度の経時変化を図2-15に示す。亜鉛の(00·2)面による回折強度は電解初期(t=2分)に強く、その後電解時間の経過とともに弱くなった。(10·1)、(10·2)および(10·3)面による回折強度は初期には弱く、電解時間が経過するにしたがって強くなった。

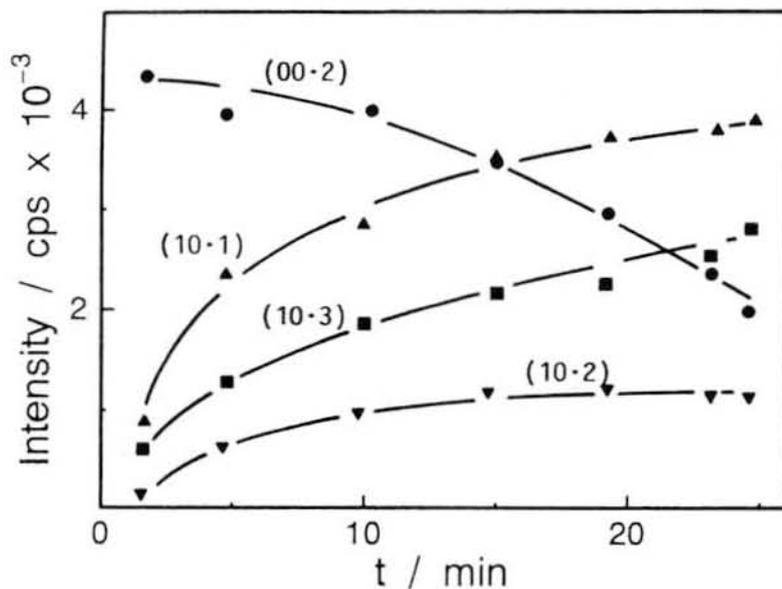


図2-15 X線回折強度の経時変化

溶液：2M NaOH+0.15M ZnO，電流密度：1.5A/dm<sup>2</sup>

### 1. 3 考 察

#### 1. 3. 1 アルカリ性水溶液からの亜鉛錯イオンの還元

アルカリ性水溶液中においては、亜鉛イオンに水酸化物イオンが配位して亜鉛のヒドロキソ錯イオンが形成される。亜鉛のヒドロキソ錯イオンの安定度定数(例えば、 $\beta_1=6.31, \beta_2=11.19, \beta_3=14.31, \beta_4=17.7$  [59])から求めた亜鉛のヒドロキソ錯イオンの分率曲線を図2-16に示す。この図より、母液中に遊離した水酸化物イオンの濃度が0.1Mより高い場合には、亜鉛イオンは全て4配位のヒドロキソ錯イオン( $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ )として存在することがわかる。本研究で用いた溶液中(2M NaOH)の亜鉛イオン(0.15M)が全て4配位のヒドロキソ錯イオンになっても、溶液中には1.4Mの遊離した水酸化物イオンが存在する。したがって、本研究で使用した溶液中の亜鉛イオンは、全て4配位のヒドロキソ錯イオンを形成していると考えられる。

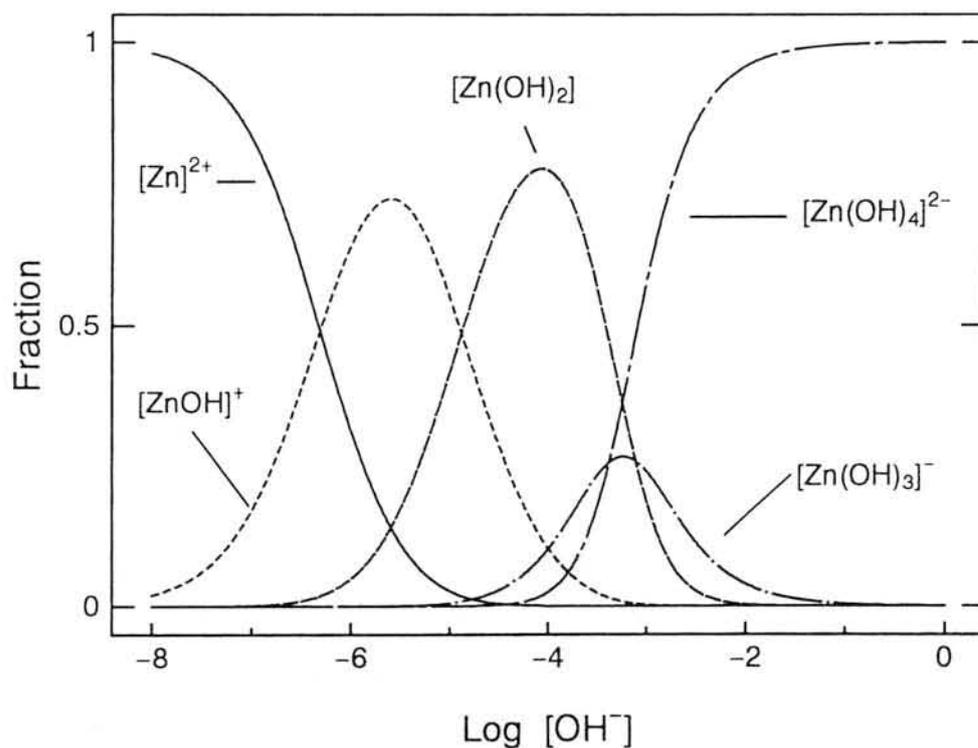
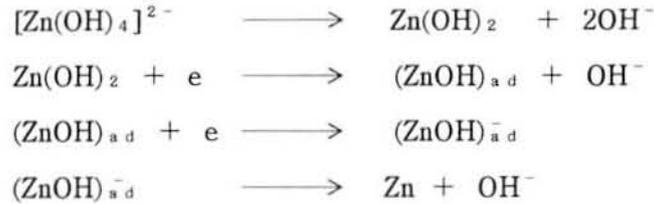


図2-16 亜鉛のヒドロキソ錯イオンの分率曲線

また、固体陰極上において、亜鉛のヒドロキソ錯イオンは配位子である水酸化物イオンを解離しながら、水酸化亜鉛を経て、次のように還元することが報告されている[60].



亜鉛のヒドロキソ錯イオンを含む2M水酸化ナトリウム水溶液について測定した電流-電位曲線には、-1.6から-1.8Vの電位範囲に限界電流が出現する(図2-3)。限界電流の値と母液中の金属イオン濃度との関係について、Tobiasら[61,62]は、垂直に配置した平面電極上に自然対流をとまなう拡散によって、金属イオンが輸送され、この輸送過程が電極反応を律速する場合には、次の式が成立することを報告している。

$$i_l = 0.382nFD \left[ \frac{\nu}{D} \right]^{1/4} \left[ \frac{g\alpha}{\nu^2} \right]^{1/4} X^{-1/4} C_b^{5/4} \quad (2-1)$$

$i_l$ :限界電流値,  $n$ :電極反応に関与する電子数,  $F$ :ファラデー定数,  $D$ :拡散係数,  $\nu$ :溶液の粘度,  $g$ :重力加速度,  $\alpha$ :移動係数,  $X$ :電極の底辺からの距離,  $C_b$ :金属イオンの母液濃度

ここで、 $C_b$ 以外は定数と見なせるので、(2-1)式は次のように表すことができる。

$$i_l = k C_b^{5/4} \quad (2-2)$$

すなわち、(2-2)式は、電極反応が自然対流をとまなう拡散による物質輸送過程によって律速される場合、限界電流が金属イオンの母液濃度の1.25乗に比例することを示す。本研究において、電流-電位曲線に認められる限界電流(図2-3)は、亜鉛のヒドロキソ錯イオン濃度の1.23乗に比例して増加した(図2-4)。したがって、母液から陰極表面への亜鉛のヒドロキソ錯イオンの自然対流をとまなう拡散による輸送過程が電極反応を律速しているものと考えられる。

### 1. 3. 2 電位振動の発現

正側から負側への電位の移行 亜鉛のヒドロキソ錯イオン( $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ )を含む水酸化ナトリウム水溶液(2M NaOH+0.15M ZnO)について、電位規制法により電流-電位曲線を測定すると、限界電流( $i_L$ 約0.85A/dm<sup>2</sup>)が現れ(図2-3,(2))、電位振動はこの限界電流より高い電流密度範囲(1.0~2.5A/dm<sup>2</sup>)で観測される。亜鉛の板状結晶を析出させた陰極(図2-2)を用いて、限界電流よりも高い1.5A/dm<sup>2</sup>で電解を行うと、正側の電位(-1.50~-1.52V)を保っていた陰極電位は、遷移時間( $\tau_1$ 約16.5秒)を経て負側へ移行する(図2-9)。

電流規制法による電解を開始したのち、電位が正側から負側へ移行するまでの遷移時間を利用して金属イオンの母液濃度を求める方法として、クロノポテンシオメトリーが知られている[63,64]。クロノポテンシオメトリーにおいては、電解を開始したのち、陰極近傍の金属イオンが還元・析出によって消費され、金属イオンの陰極表面濃度がゼロになると、電位は金属の析出電位(正側)から他の還元反応が生じる電位(負側)へ移行する。この場合、母液濃度と遷移時間の間には、次に示すSand式(2-3)で表される関係がある。Sand式において、右辺は金属イオンの母液濃度(C)を除けば全て定数であるので、Cを一定に保つと、 $i\tau^{1/2}$ の値は電流密度(i)に関わらず一定となる。

$$i\tau^{1/2} = (1/2)\pi nFD^{1/2}C \quad (2-3)$$

i : 電流密度,  $\tau$  : 遷移時間, n : 電極反応に関与する電子数,  
F : ファラデー定数, D : 拡散係数, C : 金属イオンの母液濃度

本研究の系において、Cを一定(0.15M)として、1から3A/dm<sup>2</sup>の電流密度範囲で $\tau$ (図2-9, $\tau_1$ )を測定したところ、 $i\tau^{1/2}$ の値は電流密度に関わらず一定となった。したがって、 $\tau$ 、iおよびCはSand式にしたがうことが明らかになった。

Sand式は陰極表面が平滑であり、亜鉛錯イオンの陰極表面への輸送が泳動や対流によらず、拡散のみに依存する場合に成立する。したがって、Sand式が成立したことは、電解を開始してから電位が負側へ移行するまで、亜鉛錯イオンは主に拡散によって陰極表面へ輸送され、その陰極表面濃度が電解時間の経過とともに次第に減少することを示す。そして、表面濃度がゼロに近くなると、陰極電位は負側へ移行するものと考えられる。なお、溶液と陰極表面との摩擦の影響により自然対流が生じるまでには数十秒の時間を要することより、遷移時間が短い場合

( $\tau < 30$ 秒)には、電流-電位曲線を測定した場合のような自然対流の影響(1. 3. 1)はほとんどないものと考えられる。

負側から正側への電位の移行 陰極電位が負側へ移行し、 $-1.8V$ に達すると、亜鉛陰極上では水の分解によって水素が生じる。この水素は、陰極近傍の溶液中に溶解し、過飽和になると多数の気泡として成長、離脱、上昇する(1.2.4)。陰極から発生する水素気泡は、図2-17に示す効果、すなわち、(1)陰極上に生じた多数の小さな気泡の成長にともなって、陰極側へ周囲の溶液を押し込む効果、(2)陰極から多数の気泡が離脱する際に、気泡の占めていた空間へ陰極近傍の溶液を流入させる効果、および(3)多数の気泡が陰極近傍を上昇することによって、陰極近傍の溶液中に対流を生じさせる効果により、陰極近傍の溶液をかく拌するとされている[65-68]。本研究において、陰極表面から離脱する際の水素気泡の直径は約 $5\mu m$ であった。この直径は、Nernst層を仮定した場合の拡散層の厚み(約 $90\mu m$ ： $\delta_N = 2(D\tau_1/\pi)^{1/2}$  [69])に比べて小さい。また、陰極上で成長した水素気泡が離脱し始めるとき、気泡の周囲の溶液中における亜鉛錯イオンの濃度は、電解によってゼロ近くまで減少している。したがって、気泡の成長と離脱にともなって気泡の周囲の溶液が陰極表面へ流入しても、その亜鉛錯イオン濃度が低いので、亜鉛錯イオンの陰極表面濃度は極めて低い値を保ち、陰極電位は負側にとどまると考えられる。ところが、多数の気泡が拡散層の外側(陰極から $300\mu m$ ほど母液側)を上昇すると、陰極近傍の溶液がかく拌され、拡散層の厚みは時間の経過とともに次第に薄くなる。拡散層の厚みが薄くなり、離脱する気泡の直径(約 $5\mu m$ )に近くなると、気泡の成長と離脱にともなって亜鉛錯イオン濃度の高い溶液が母液側から陰極表面へ補給される。この結果、陰極表面の亜鉛錯イオン濃度が急激に増加し、陰極電位は水素発生電位(負側)から亜鉛の析出電位(正側)へと移行する。水素気泡のかく拌効果によって増加した陰極表面の亜鉛錯イオン濃度は、電解により再びゼロまで減少し、陰極電位は亜鉛の析出電位から水素発生電位へ移行する。このような電位の正側から負側への移行と負側から正側への移行の繰り返しにより、電位振動が発現するものと考えられる。

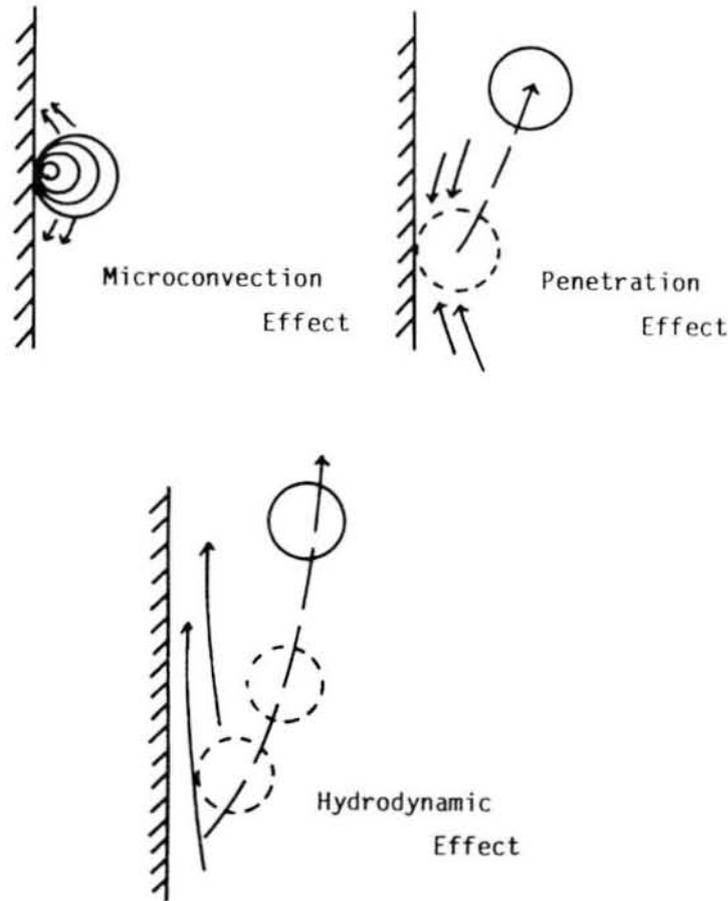


図2-17 水素気泡による陰極近傍のかく拌効果

### 1. 3. 3 電析亜鉛の表面形態と結晶配向

低炭素鋼板(図2-1)を陰極として電解を開始し、約1分経過した陰極上には、粒状結晶が析出した部分と薄い板状結晶が析出した部分とが認められる(図2-11,(3)). また、低炭素鋼板について求めたX線回折図には $\alpha$ 鉄の(110)、(200)および(211)面による回折線が認められた(図2-11,(2)). さらに、エッチピット法により求めた鋼板表面の結晶粒の配向と電析亜鉛結晶の形態との対応を検討したところ、 $\alpha$ 鉄の(211)面上に亜鉛の粒状結晶が、また、 $\alpha$ 鉄の(110)と(200)面上に亜鉛の板状結晶が、析出することが明らかになった(図2-11,(4)). この事より、鋼板表面の結晶粒の影響を受けて亜鉛結晶が成長(エピタキシャル成長[70])する結果、電解初期に粒状と板状の二種類の亜鉛結晶が析出すると考えられる.

電解初期(1分後)に認められる粒状結晶(直径 $1\mu\text{m}$ 以下)は、電解時間が経過すると(5分後)、小さな板状結晶(1辺: $1\sim 5\mu\text{m}$ )へと変化し、電解初期に認められる

小さな板状結晶(1辺2~5 $\mu\text{m}$ )は、より大きな板状結晶(1辺5~10 $\mu\text{m}$ )へと成長する(図2-14,(1)(2)). さらに時間が経過すると、陰極上には一辺が2から15 $\mu\text{m}$ の板状結晶が認められるようになる(図2-14,(3)(4)). 亜鉛結晶は六方最密構造(図2-18)であるので、図2-14,(3)と(4)に認められる板状結晶の六角形の面は亜鉛結晶の(00·1)面、側面は(10·0)面であると考えられる。電極反応を阻害する吸着物質のない陰極表面へ一様に亜鉛錯イオンが補給され、還元して、亜鉛原子が結晶格子に組み込まれる場合、原子密度の高い結晶面を充填するには、原子密度の低い結晶面に比べて多数の亜鉛原子を必要とする。したがって、原子密度の高い(00·1)面が法線方向へ成長する速度は、少ない原子数で充填される原子密度の低い(10·0)面の成長速度に比べて遅くなり、その結果、原子密度の高い(00·1)面が次第に顕著になるものと考えられる。

電解を開始して15分経過すると、平板が重なった大きな結晶の上に微結晶が認められる(図14,(3)). この微結晶は、電位が繰り返し振動する間に積層した板状結晶(図14,(5))を経て、ついには樹枝状結晶(図14,(6))へと成長する。したがって、電解を開始して15分経過したときに認められる微結晶は、樹枝状結晶の前駆体と考えることができる。このような微結晶はその後析出するが、大きく成長しているものはさらに大きく成長し、大きく成長している結晶の近くの小さなものは成長を停止するものと推定される。アルカリ性水溶液から臨界電流密度より高い電流密度で亜鉛を結晶電析させると、微結晶が誘導時間を経て樹枝状結晶へと成長することが知られている[71,72]。0.15Mの亜鉛錯イオンを含む溶液について測定した電流-電位曲線には、限界電流(約0.85A/dm<sup>2</sup>)が観測される(図2-3,(2)). 電流密度を変化させて電解を行ったところ、限界電流より低い電流密度では板状結晶が、高い電流密度では誘導時間を経て樹枝状結晶が析出した(図2-12)。この事より、アルカリ性水溶液から亜鉛を結晶電析させる場合、電流-電位曲線上の限界電流密度が樹枝状結晶の析出に関する臨界電流密度に相当することが判明した。

X線回折強度の経時変化を見ると(図2-15)、粒状と板状の結晶が混在する電解初期の電析亜鉛(図2-14,(1))においては亜鉛の(00·1)面による強い回折線が認められる。この粒状結晶が板状結晶へ変化すると(図2-14,(2)), (00·1)面による回折線の強度は弱くなる。この事より、初期に析出する粒状結晶は(00·1)面を陰極素地と平行にしていると考えられる。亜鉛の板状結晶(図2-14,(2)~(4))が認められる電析物について測定したX線回折図では、亜鉛の(10·1)、(10·2)および(10·3)面による回折線が観測される。また、これら三種類の結晶面による回折線の強度は、電解を開始してから15分を経過する間に次第に強くなる。この理由としては、密に

析出した多数の平板が重なった亜鉛結晶が成長するにしたがって、(10·1)、(10·2)および(10·3)面を陰極素地と平行にした結晶の厚みが増加することが考えられる。また、15分後から時間が経過すると、(10·1)、(10·2)および(10·3)面による回折線の強度はゆるやかに増大する。このような場合、陰極表面には、離散(間隔は約5  $\mu\text{m}$ )して母液側へ突出した板状結晶が認められる(図2-14,(5)(6))。板状結晶が離散して析出する場合には、板状結晶が密に析出する場合に比べてX線の回折に寄与する有効面積が少なく、(10·1)、(10·2)および(10·3)面による回折線の強度はゆるやかに強くなると考えられる。

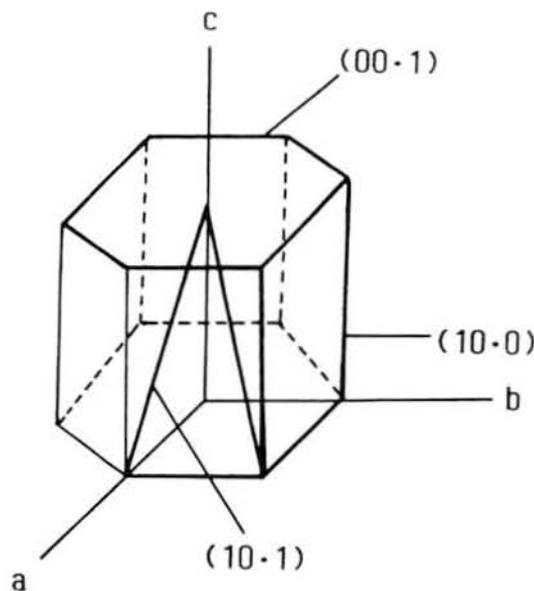


図2-18 亜鉛の結晶格子

#### 1. 3. 4 電位振動に及ぼす表面形態の影響

**振幅の増大** 電解初期には、亜鉛が低炭素鋼板表面の結晶構造の影響を受けて結晶成長する結果、粒状と板状の結晶が析出する(図2-14,(1))。その後、粒状結晶は小さな板状結晶へと変化し、板状結晶はより大きな結晶へと成長する(図2-14,(2))。このように陰極の表面形態が変化してゆく間に、振動の振幅は300から580mVまで増大する(図2-6)。振幅が次第に増大するとき、振動の下限の電位は-1.52Vで一定に保たれるが、振動の上限の電位は-1.85から-2.1Vまで徐々に負側へ移行する(図2-7)。振動の上限の電位では水素気泡が発生することより、上限の電位

の変動は、亜鉛陰極上での水素発生電位の変化に依存すると考えられる。この事を検証するため、粒状あるいは板状の結晶を析出させた電析亜鉛を陰極として、2Mの水酸化ナトリウム水溶液について電流-電位曲線を測定し、 $1.5\text{A/dm}^2$ に対応する水素発生電位を求めた。その結果、粒状の亜鉛陰極上では $-1.85\text{V}$ を、また、板状の亜鉛陰極上では $-2.12\text{V}$ を示した(図2-10)。この事より、電解初期に析出した粒状結晶が次第に板状結晶へと変化するにしたがって、水素発生電位が負側に移行するために、振動の上限の電位が次第に負側へ移行することが明らかになった。

**定常振動** 電位振動が一定の振幅・周期で定常的に持続する5から8分後の陰極表面では、板状の亜鉛結晶が次第に大きく成長するが、表面の凹凸は $5\mu\text{m}$ 以下に保たれる(図2-14,(2)(3))。定常的な電位振動が持続するときの1周期について、振動の負側の電位において陰極から発生する水素気泡の数と上昇する気泡の直径を、実体顕微鏡を用いて測定した。5回の測定の結果、水素気泡の数( $30,000\pm 3,000$ 個/秒)と直径( $130\pm 20\mu\text{m}$ )はほぼ一定であった。また、水素気泡が発生する時間は一定(約3.8秒)であり、 $\tau_n$ (図2-9)も一定(約11.2秒)であった。上記の実験事実(水素気泡の数、大きさ、発生時間および $\tau_n$ が一定であること)は、比較的平滑な陰極表面では(凹凸は $5\mu\text{m}$ 以下)、ゼロ近くまで減少した亜鉛錯イオンの表面濃度が、水素気泡のかく拌効果によって再現性良く一定の濃度まで復元することを示唆するものである。しかし、 $\tau_1$ (約16.5秒)に比べて $\tau_n$ (約11.2秒)が短いことより、ゼロ近くまで減少した陰極表面の亜鉛錯イオン濃度は、水素気泡のかく拌効果によって再現性よく復元するとしても、完全に母液濃度までは復元しないものと考えられる。

**振動の減衰** 電解時間が経過すると、電位振動の負側の電位は正側に、正側の電位は負側に移行し、電位振動は減衰する(図2-7)。この間に、陰極上では時間の経過とともに板状結晶を経て樹枝状結晶が析出する(図2-13(6)、図2-14(6))。上限の電位は、電解を開始して8分後から19分後の間に、 $-2.07$ から $-2.02\text{V}$ まで徐々に移行し、24.8分後には、 $-1.88\text{V}$ まで移行して、一定値を示すようになる(図2-7)。上限の電位が $-2.07\text{V}$ を示す場合には、平板が重なった結晶(図2-14,(2))が、また、 $-2.02\text{V}$ を示す場合には、積層した板状結晶が(図2-14,(4))認められ、さらに、電位が $-1.88\text{V}$ を示す場合には、樹枝状結晶が認められる(図2-14,(6))。これら三種類の結晶形態の亜鉛を析出させた陰極上での $1.5\text{A/dm}^2$ に対応する水素発生電位は、平

板が重なった結晶を析出させた陰極では $-2.1\text{V}$ 、積層した板状結晶を析出させた陰極では $-2.0\text{V}$ 、樹枝状結晶を析出させた陰極では $-1.9\text{V}$ であった(図2-10)。これらの電位は、定常的な電位振動が持続する場合の上限の電位、振動が減衰する場合の上限の電位、および振動が減衰したときの電位とほぼ一致する。この事より、水素発生電位が結晶形態の変化にともなって正側へ移行する結果、振動の上限の電位は $-2.07$ から $-1.88\text{V}$ まで移行するものと考えられる。

下限の電位は、電解を開始してから17分経過するまで一定値( $-1.52\text{V}$ )を示す。この場合、陰極表面の凹凸は小さく( $5\mu\text{m}$ 以下)、水素気泡のかく拌効果により均一に復元された陰極表面の亜鉛錯イオン濃度は、下限の電位を保つ間に電解によって再びゼロまで減少する。17分後からさらに電解時間が経過するにしたがい、下限の電位は徐々に負側へ移行して $-1.88\text{V}$ に達し、その後一定の電位を示す(図2-7)。下限の電位が負側へ移行し始めるとき(19分)、および下限の電位が $-1.72\text{V}$ まで移行したとき(23分)に電解を停止して陰極の表面を観察すると、母液側へ突出した多数の板状結晶が認められる(図2-14,(4)(5))。この陰極表面を垂直方向から観察すると、突出した結晶の先端部は明るく、結晶と結晶の間の凹部は暗く見え(図2-13,(4)(5))、凹部の面積は凸部の面積に比べて広い。このように陰極表面の凹凸が大きい(約 $15\mu\text{m}$ )場合には、多数の水素気泡の成長、離脱、上昇にともなって母液側からの亜鉛錯イオンの補給が促進されても、板状結晶に囲まれた凹部へは、凸部に比べて、亜鉛錯イオンが補給されにくくなる(遮蔽効果)。この遮蔽効果のため、亜鉛錯イオンの濃度がゼロ近くまで減少したのちには、凹部における亜鉛錯イオン濃度は常に凸部より低い値を保つことになる。このように、陰極上での亜鉛錯イオンの濃度が不均一になることが、振動の下限の電位を $-1.52\text{V}$ から負側へ移行させる要因と考えられる。さらに電解時間が経過すると、陰極表面には多数の樹枝状結晶が認められ(図2-14,(6))、陰極からは常に水素気泡が発生する。樹枝状結晶の相互の間隔は狭く( $1\sim 2\mu\text{m}$ )、先端部が互いに交差する樹枝状結晶も一部に認められる。この場合、水素気泡が陰極近傍の溶液を常にかく拌したとしても、広い面積を占める凹部における亜鉛錯イオンの濃度は、強い遮蔽効果により復元することなく、常にゼロに近い値を保つと考えられる。凹部の亜鉛錯イオン濃度がゼロに近い値を常に保つと、凸部(樹枝状結晶の先端部)へ水素気泡のかく拌効果により亜鉛錯イオンが補給されても、電流規制法による電流( $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ )を亜鉛錯イオンの還元によって流すことができなくなり、陰極電位は常に水素が発生する $-1.88\text{V}$ で一定になる。このように陰極の表面形態が時間の経過とともに変化する結果、電位振動の負側の電位は正側へ、正側の電位は負側へと移行し、

振動は減衰すると考えられる。

これまで述べてきたように、アルカリ性水溶液から亜鉛を電析させる際に出現する電位振動は、電解によって陰極表面の亜鉛のヒドロキソ錯イオンがゼロまで減少することによる電位の正側から負側への移行と、負電位で発生する水素気泡のかく拌効果による表面濃度の復元とが交互に起きることに基づいて発現することが明らかになった。また、陰極上に析出する亜鉛結晶が板状から樹枝状へと変化し、水素気泡のかく拌効果による表面濃度の復元が困難になると、電位振動は減衰し、陰極電位は常に水素が発生する負側の電位で一定となることが判明した。

## 2 アルカリ性シアン水溶液からのカドミウムの結晶電析過程における電位振動

### 2. 1 実験

#### 2. 1. 1 装置と方法

電流-時間曲線は、定電位電解時の電流の経時変化を理化電機製のレコーダー(RW-11)で記録することにより得た。電流-電位曲線と電位-時間曲線の測定ならびに電析カドミウムの表面観察と結晶配向の検討に用いた装置と実験方法は、“第二章1 アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程における電位振動”において用いたものと同じである。電解セルの容量は250ml、測定温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。陰極電位は、飽和カロメル電極(SCE)を基準として測定した。

#### 2. 1. 2 試薬と電極材料

シアン化ナトリウムは和光純薬工業製の特級試薬を、酸化カドミウムはナカライテスク製の特級試薬を用いた。陰極としては前処理(第二章1)を施した低炭素鋼板(日新製鋼製NCB)と低炭素鋼板上に所定の条件でカドミウムを電析させたものを用いた。電析カドミウムの表面写真とX線回折図を図2-19に示す。表面には一辺が3から5 $\mu\text{m}$ の板状結晶が認められた。X線回折図では、カドミウム結晶の(00-1)面による(00-2)回折線と(10-1)面による回折線が認められた。陽極としては、カドミウム板(レアメタリック製99.9%)を用いた。

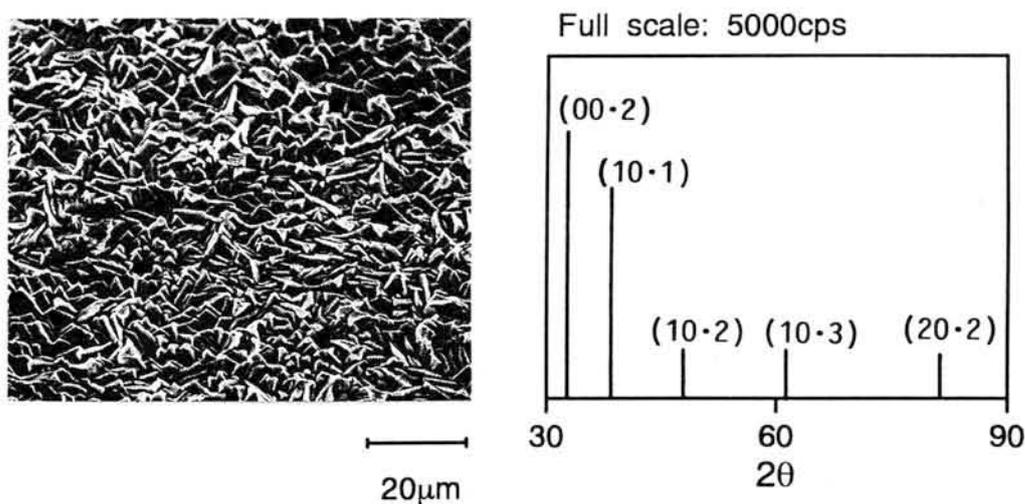


図2-19 電析カドミウム陰極の表面写真とX線回折図

溶液：2M NaCN+0.1M CdO，電流密度：0.8A/dm<sup>2</sup>，電解時間：5分

## 2. 2 実験結果

### 2. 2. 1 電流-時間曲線と電流-電位曲線

酸化カドミウムを含むアルカリ性シアン水溶液 (2M NaCN+0.1M CdO)について測定した電流-時間曲線を図2-20に示す. -1.3から-1.9Vの電位範囲で電解した場合, 電流はゆるやかに減少し, 電解開始から45秒経過すると一定値を示した(図2-20,(1)(2)). 一方, -2.2Vで電解すると, 電流は急激に減少した後, 時間の経過とともに徐々に増加した(図2-20,(3)).

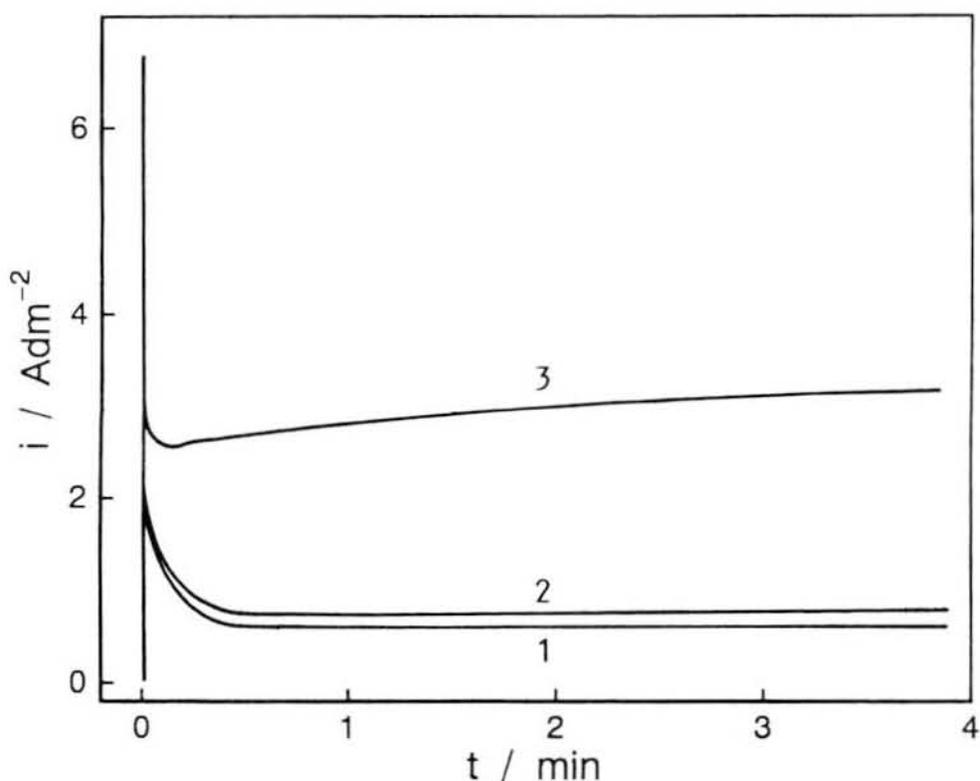


図2-20 電位規制法により測定した電流-時間曲線

溶液: 2M NaCN+0.1M CdO, 電位: 1) -1.3V, 2) -1.4~-1.9V, 3) -2.2V

酸化カドミウム(0.05~0.2M)を含むアルカリ性シアン水溶液について電位規制法で測定した電流-電位曲線を図2-21に示す. 曲線の測定にあたっては, 上述の電流-時間曲線において, 電解を開始したのち1分経過したときの定常電流値を電位に対してプロットした. いずれの曲線においても, -1.28Vより電流が流れ始め, -1.3から-1.8Vの電位範囲に限界電流が観測された(図2-21,(1)~(4)). また, -2.0Vより負側の電位では電流が急激に増加した. このとき, 陰極から発生する

水素気泡が認められた。0.2Mの酸化カドミウムを含む溶液について、マグネチックスターラーでかく拌しながら電流-電位曲線を測定したところ、電流は-1.28Vから急激に増加し、限界電流は消失した(図2-21,(5))。

さらに、酸化カドミウムの濃度を変化させて電流-電位曲線を測定した上で、限界電流値の対数を縦軸に、酸化カドミウムの濃度の対数を横軸にとりプロットした結果を図2-22に示す。限界電流値の対数と酸化カドミウム濃度の対数の間には直線関係が認められた。この直線の傾きは1.18であり、限界電流が酸化カドミウム濃度の1.18乗に比例して増加することがわかった。

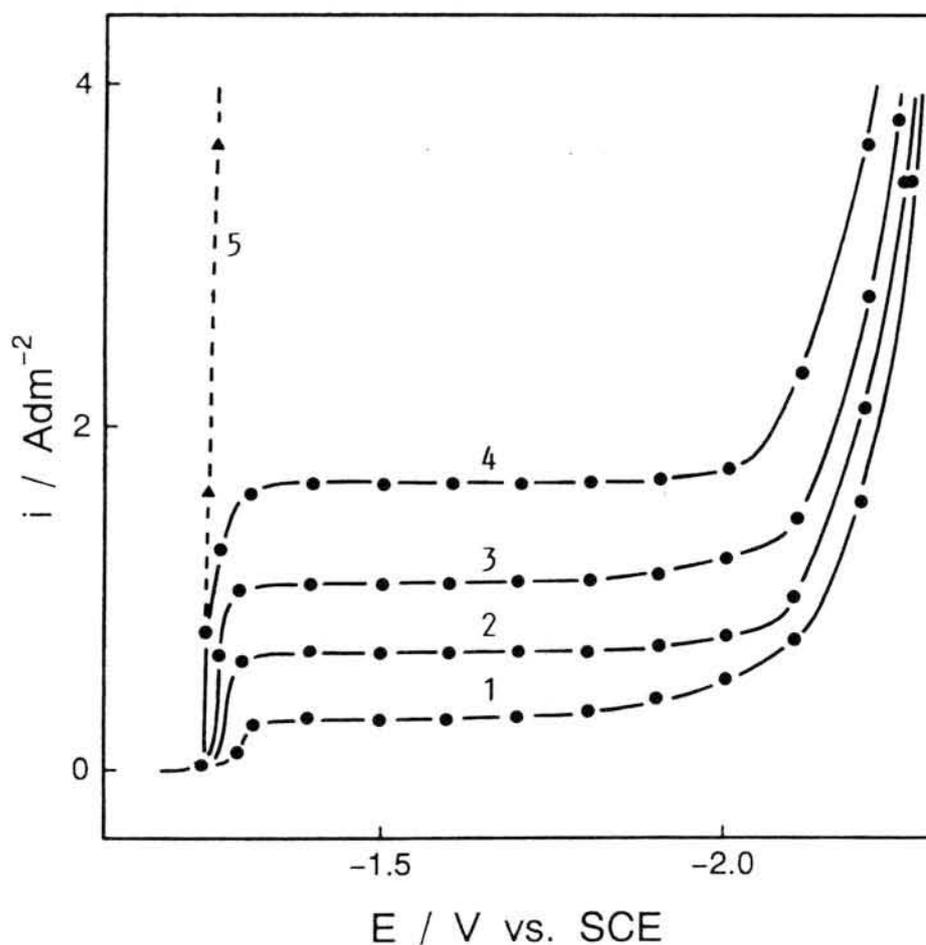


図2-21 電析カドミウムを陰極として測定した電流-電位曲線

溶液：1) 2M NaCN+0.05M CdO, 2) 2M NaCN+0.1M CdO, 3) 2M NaCN+0.15M CdO, 4) 2M NaCN+0.2M CdO, 5) 2M NaCN+0.2M CdO(かく拌)

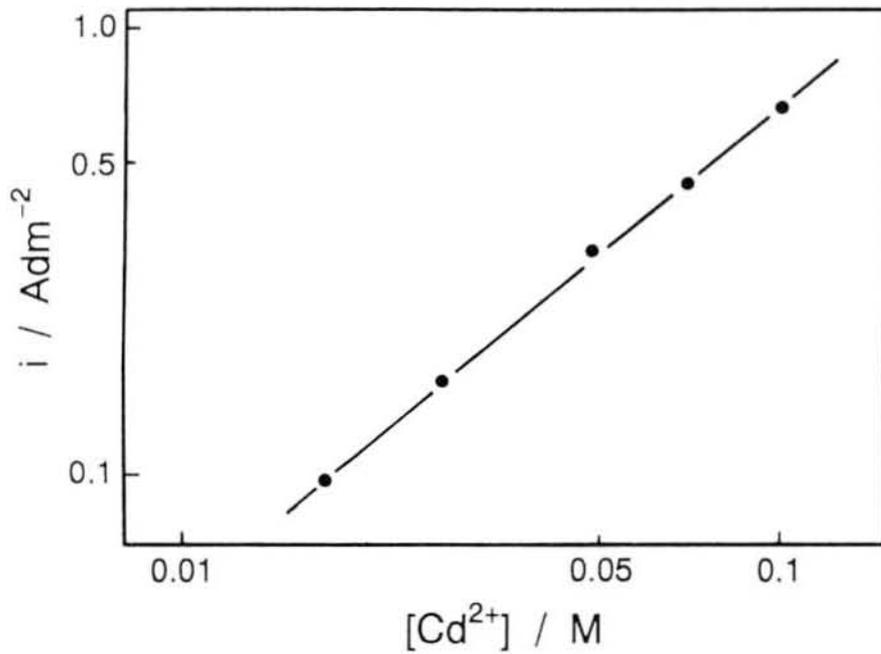


図2-22 酸化カドミウムの濃度に対する限界電流値の対数プロット

酸化カドミウムを含まないアルカリ性シアン水溶液について、低炭素鋼板と電析カドミウムを陰極として測定した電流－電位曲線を図2-23に示す。低炭素鋼板を陰極とした場合には-1.4V付近より(図2-23,(1))、電析カドミウムを陰極とした場合には-1.8V付近より(図2-23,(2))電流が急激に増加する曲線が得られた。陰極として電析カドミウムを用いると、曲線は低炭素鋼板を陰極に用いた場合に比べ負側に移行した。電流密度 $0.75\text{A/dm}^2$ に対応する電位は、低炭素鋼板を用いた場合には-1.7V(図2-23,A)、電析カドミウムを用いた場合には-2.2Vであった(図2-23,B)。

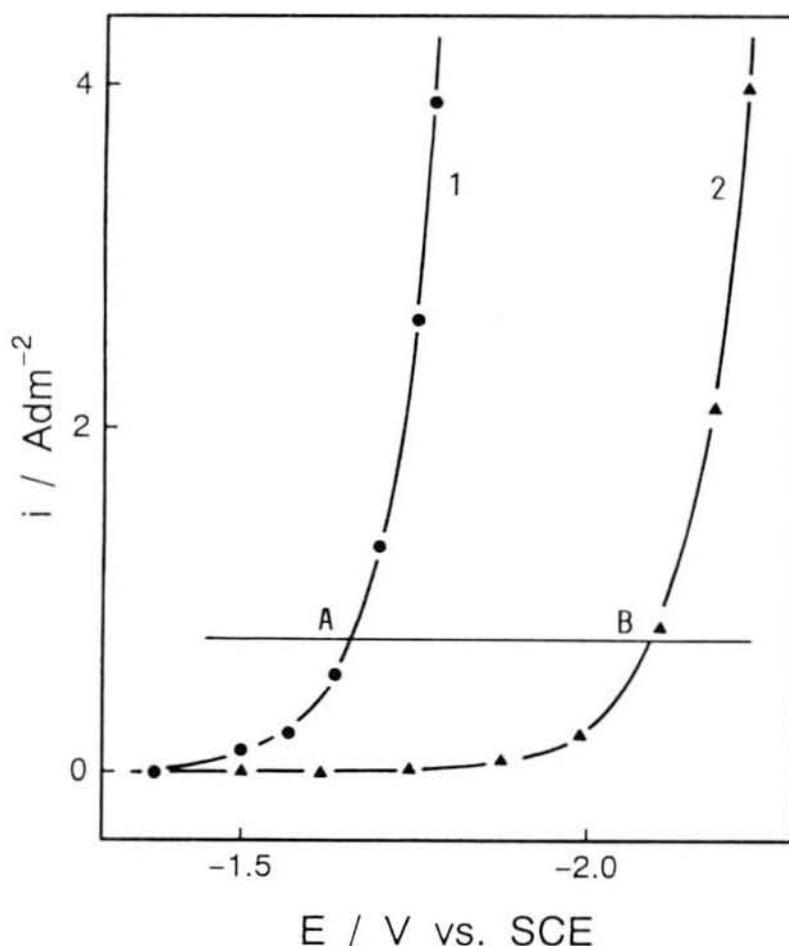


図2-23 アルカリ性シアン水溶液の電流－電位曲線

溶液：2M NaCN，陰極：1) 低炭素鋼板，2) 電析カドミウム

### 2. 2. 2 電位－時間曲線

低炭素鋼板を陰極として，酸化カドミウムを含むアルカリ性シアン水溶液 (2M NaCN+0.1M CdO) について測定した電流－時間曲線を図2-24に示す．電流－電位曲線(図2-21,(2))に認められる限界電流( $0.67\text{A/dm}^2$ )より低い電流密度( $0.6\text{A/dm}^2$ )で電解すると，電位は $-1.28\text{V}$ で一定となった(図2-24,(1))．限界電流値よりも高い $0.75$ と $0.8\text{A/dm}^2$ で電解すると，電解初期に小振動が観測されたのちに振幅が増大し，4分後から一定の振幅・周期で振動する電位振動が観測された(図2-24,(2)(3))．振動の振幅は一定( $1020\text{mV}$ )であったが，周期は電流密度を高くするにしたがって75から49秒へと短くなった．電位振動が観測される場合，振動の負側の電位において陰極から水素気泡が発生した． $0.9\text{A/dm}^2$ で電解すると，電位は不規則に変動

したのち $-2.1\text{V}$ で一定となった(図2-24,(4)). このとき陰極表面から常に水素気泡が発生していた.

電析カドミウムを陰極として測定した電位-時間曲線を図2-25に示す. 限界電流( $0.67\text{A}/\text{dm}^2$ )より低い $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ で電解すると, 電位は $-1.28\text{V}$ で一定となった(図2-25,(1)). 一方,  $0.75$ と $0.8\text{A}/\text{dm}^2$ で電解すると, 電位振動が観測された(図2-25,(2)(3)). この場合, 低炭素鋼板を陰極とした際に認められた振幅の増大は認められず, 電位は最初から一定の振幅で振動した. 振動の振幅は電流密度に関係なく $1020\text{mV}$ であったが, 周期は電流密度を高くするにしたがって $78$ から $44$ 秒へと短くなった. また, これらの振動は一時間以上持続し, 減衰しなかった.  $1\text{A}/\text{dm}^2$ より高い電流密度で電解すると, 電位振動は観測されず, 電位は $-2.2\text{V}$ で一定となった(図2-25,(4)). この場合, 陰極からは常に水素気泡が発生していた.

電流密度を一定( $0.8\text{A}/\text{dm}^2$ )とし, 酸化カドミウムの濃度を変化( $0.08\sim 0.1\text{M}$ )させて測定した電位振動を図2-26に示す. 振動の振幅はいずれも約 $1000\text{mV}$ で一定であったが, 周期は酸化カドミウムの濃度を $0.08$ から $0.1\text{M}$ へと高くするにしたがって,  $30$ から $48$ 秒へと長くなった.

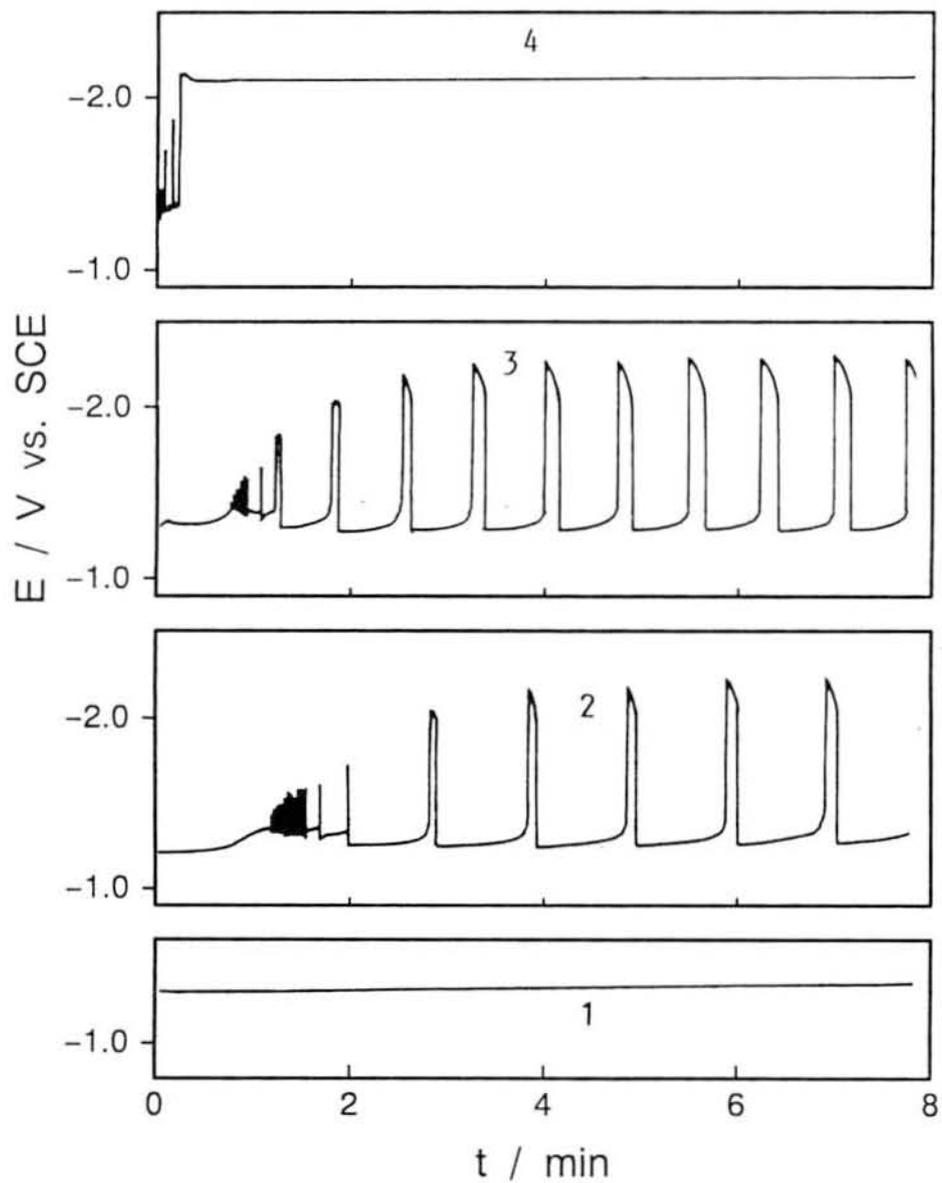


図2-24 低炭素鋼板を陰極として測定した電位-時間曲線  
 溶液：2M NaCN+0.1M CdO，電流密度：1) 0.6A/dm<sup>2</sup>， 2) 0.75A/dm<sup>2</sup>，  
 3) 0.8A/dm<sup>2</sup>， 4) 0.9A/dm<sup>2</sup>

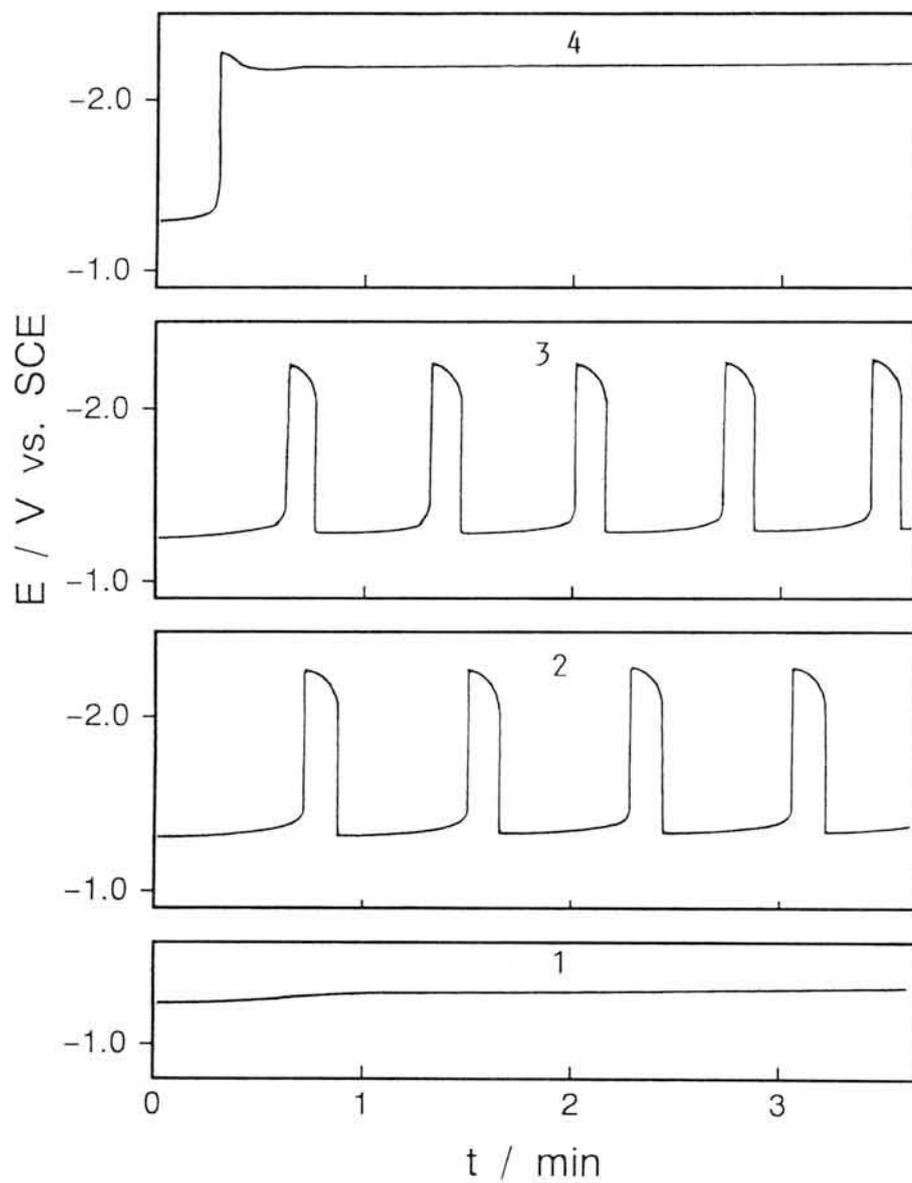


図2-25 電析カドミウムを陰極として測定した電位-時間曲線  
 溶液：2M NaCN+0.1M CdO，電流密度：1)  $0.6\text{A/dm}^2$ ，2)  $0.75\text{A/dm}^2$ ，  
 3)  $0.8\text{A/dm}^2$ ，4)  $1\text{A/dm}^2$

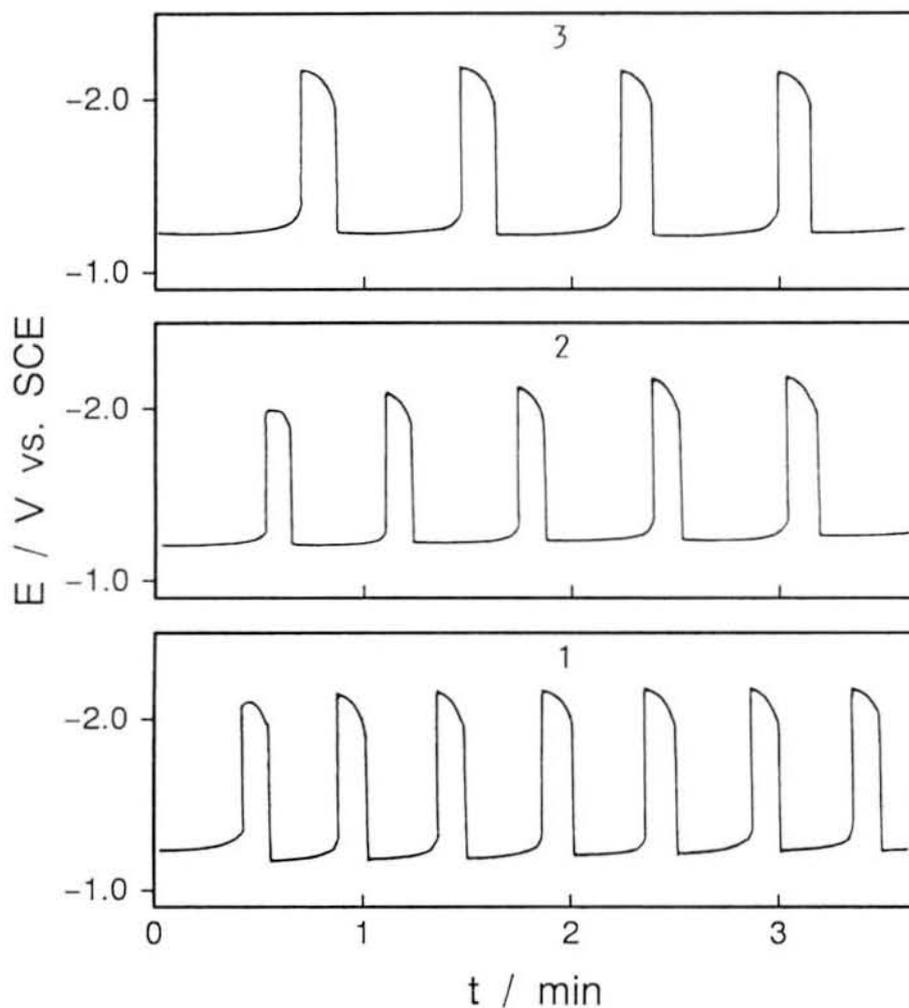


図2-26 酸化カドミウムの濃度を変化させて測定した電位振動

溶液：2M NaCN+[CdO], 1) 0.08M, 2) 0.09M, 3) 0.1M, 電流密度：0.8A/dm<sup>2</sup>

電析カドミウムを陰極として測定した電位振動の模式図を図2-27に示す。図中において、 $\tau_1$ は電解を開始したのち最初に電位が正側から負側へ移行するまでの遷移時間であり、 $\tau_2$ は負側から正側へ移行した電位が再び負側へ移行するまでの遷移時間である。いずれの電流密度で電解した場合にも、 $\tau_1$ は $\tau_2$ に比べて長くなった。

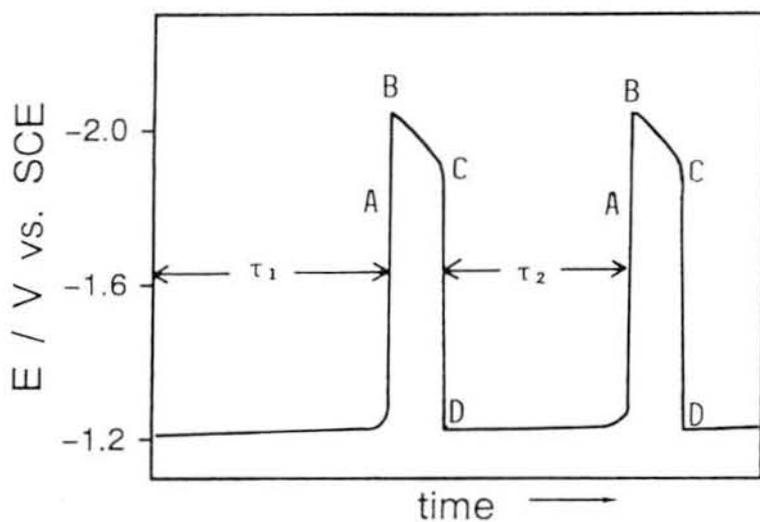


図2-27 電位振動の模式図

0.02, 0.05および0.1Mの酸化カドミウムを含む溶液について、電流密度を変化させて遷移時間を測定し、遷移時間( $\tau_1$ )の平方根と電流密度( $i$ )の積( $i \tau_1^{1/2}$ )を電流密度( $i$ )に対してプロットした結果を図2-28に、酸化カドミウムの濃度を変化させて0.8A/dm<sup>2</sup>で電解した際の  $i \tau_1^{1/2}$ を酸化カドミウムの濃度に対してプロットした結果を図2-29に示す。酸化カドミウムの濃度を一定(0.02, 0.05, 0.1M)にして、電位振動が観測される電流密度範囲で $\tau_1$ を測定したところ、 $i \tau_1^{1/2}$ の値は電流密度に関係なく一定となった(図2-28)。また、酸化カドミウムの濃度を0.005から0.1Mまで変化させ、電流密度0.8A/dm<sup>2</sup>で $\tau_1$ を測定したところ、 $i \tau_1^{1/2}$ の値はこの濃度範囲において酸化カドミウムの濃度に比例した(図2-29)。

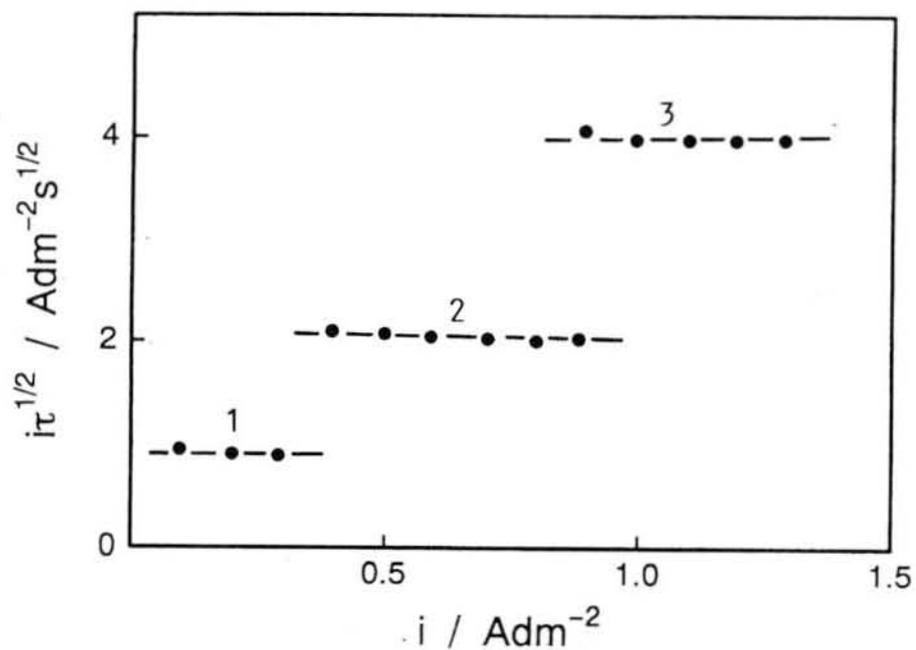


図2-28 電流密度に対する  $i\tau^{1/2}$  のプロット

溶液：2M NaCN+[CdO]， 1) 0.02M CdO， 2) 0.05M CdO，  
3) 0.1M CdO

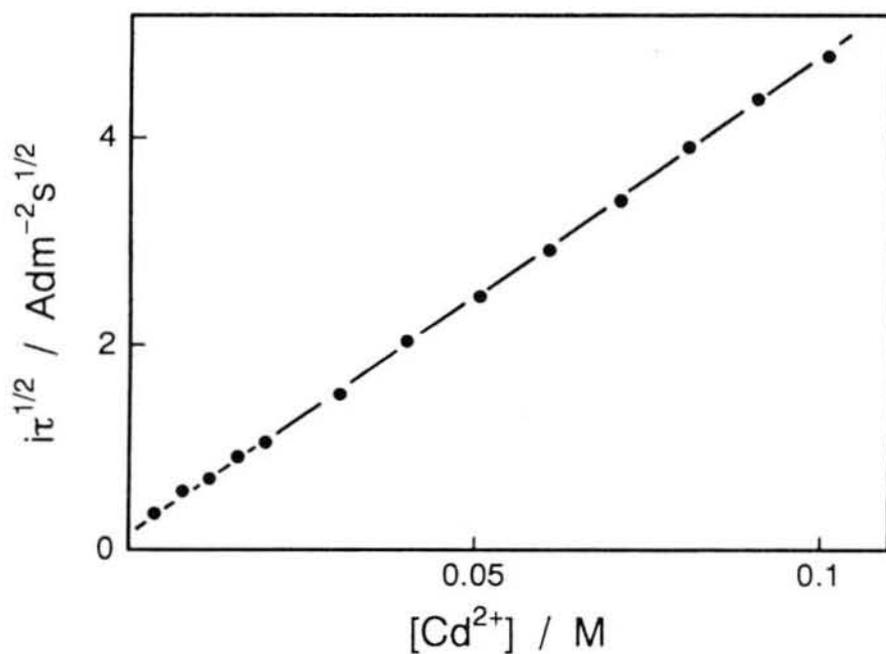


図2-29 酸化カドミウムの濃度に対する  $i\tau^{1/2}$  のプロット

溶液：2M NaOH+[CdO]， 電流密度：0.8A/dm<sup>2</sup>

### 2. 2. 3 水素気泡の観察

電位振動が観測される際に陰極から発生する水素気泡を、実体顕微鏡で観察した。電位が正側から負側へ移行して $-2.0\text{V}$ (図2-27,A)に達すると、陰極表面で水素気泡が発生し始めた。電位が $-2.0\text{V}$ から負側に移行する間に、水素気泡は、陰極上で徐々に成長し、最も負側の $-2.25\text{V}$ (図2-27,B)で陰極から離脱した。その後、電位が徐々に正側へ移行する間(図2-27,B-C)に、水素気泡は陰極表面に沿って上昇した。陰極から離脱するときの水素気泡の直径は約 $2\mu\text{m}$ であり、気泡は陰極から約 $300\mu\text{m}$ ほど母液側を上昇した。さらに電位が急激に正側へ移行すると(図2-27,D)、水素気泡の発生は停止した。

### 2. 2. 4 電析カドミウムの表面形態

定電流電解によって得た電析カドミウムの表面写真を図2-30に示す。電位が振動の正側の電位( $-1.28\text{V}$ )で一定となる $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合(図2-24,(1))、一辺が2から $3\mu\text{m}$ のブロック状と板状のカドミウム結晶が観察された(図2-30,(1))。一方、電位振動が観測される $0.75\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合(図2-24,(2))、一辺が3から $5\mu\text{m}$ の板状結晶が析出し(図2-30,(2))、電位が振動の負側の電位で一定となる $1\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合(図2-24,(4))には、半円盤状の突出した結晶が認められた(図2-30,(3))。

低炭素鋼板を陰極として、電位振動(図2-24,(2))が観測される $0.75\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した際に析出する電析カドミウムの表面形態の経時変化を図2-31に示す。電解を開始して1分後には、直径が $0.5$ から $1\mu\text{m}$ の多数の粒状結晶が観察された(図2-31,(1))。5分後には、一辺が2から $3\mu\text{m}$ の板状結晶が観察された(図2-31,(2))。また、60分後には、一辺が10から $12\mu\text{m}$ の板状結晶が析出していた(図2-31,(3))。

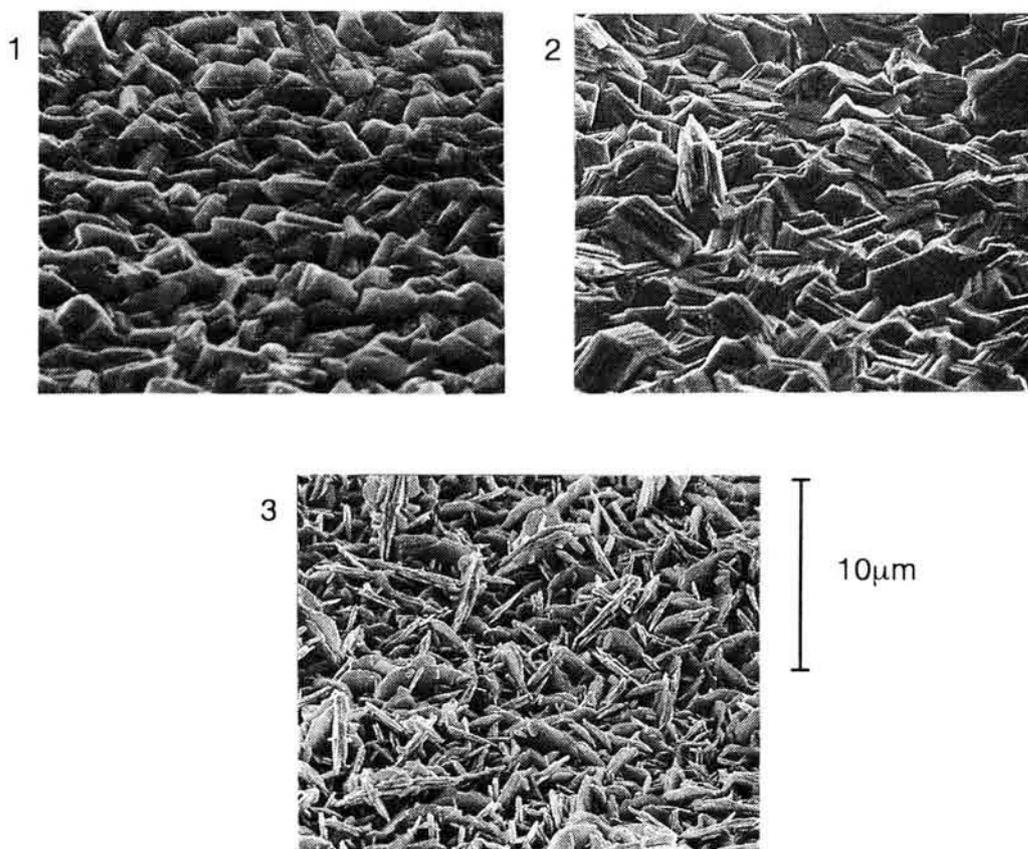


図2-30 電析カドミウムの表面形態に及ぼす電流密度の影響  
溶液：2M NaCN+0.1M CdO，電流密度：1)  $0.5\text{A/dm}^2$ ，2)  $0.75\text{A/dm}^2$ ，  
3)  $1\text{A/dm}^2$ ，電解時間：10分

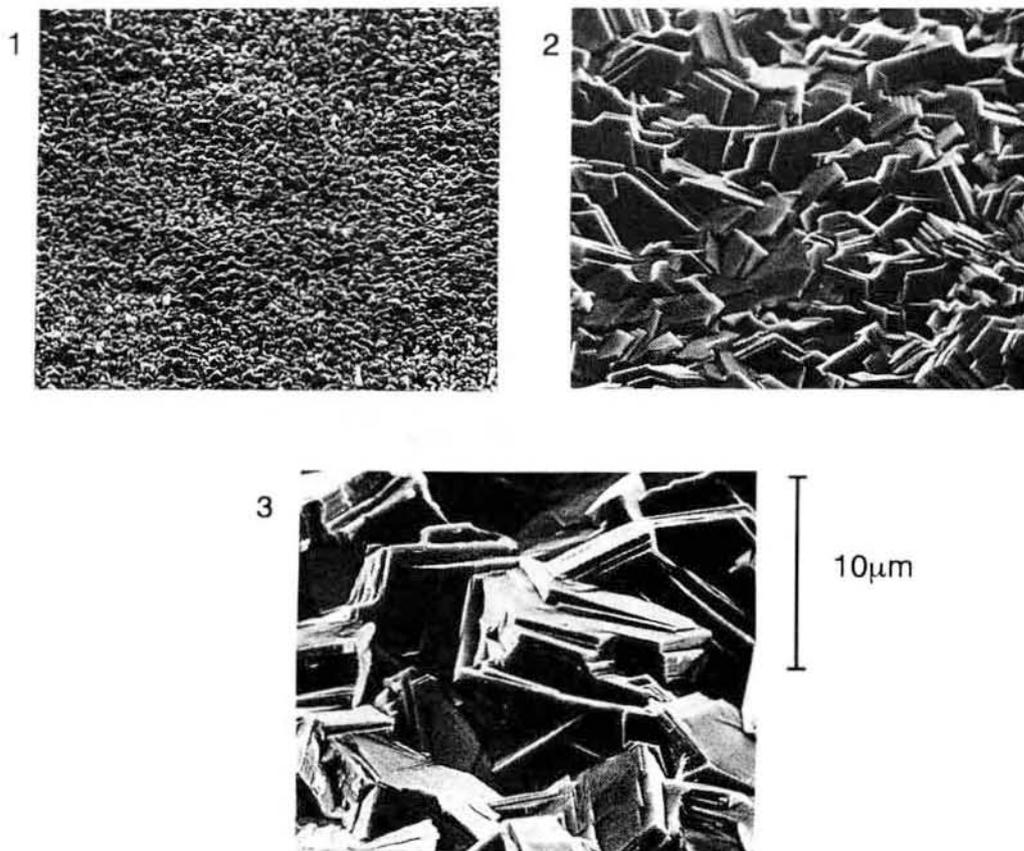


図2-31 電析カドミウムの表面形態の経時変化  
溶液：2M NaCN+0.1M CdO，電流密度：0.75A/dm<sup>2</sup>，  
電解時間：1) 1分，2) 5分，3) 60分

## 2.3 考察

### 2.3.1 限界電流の出現

アルカリ性シアン水溶液中においてカドミウムイオンはシアン化物イオンと錯イオンを形成する。カドミウムのシアノ錯イオンの安定度定数(例えば,  $\beta_1=5.62$ ,  $\beta_2=10.8$ ,  $\beta_3=15.7$ ,  $\beta_4=19.2$  [59])からシアノ錯イオンの分率曲線を求めると, 図2-32が得られる。この図から, 溶液中に遊離しているシアン化物イオンの濃度が0.1M以上であると, カドミウムイオンは全て4配位のシアノ錯イオンとして存在することがわかる。本研究で使用した溶液中には, 少なくとも1.2Mの遊離したシアン化物イオンが存在するので, 溶液中においてカドミウムイオンは全て4配位のシアノ錯イオンとなっているものと考えられる。

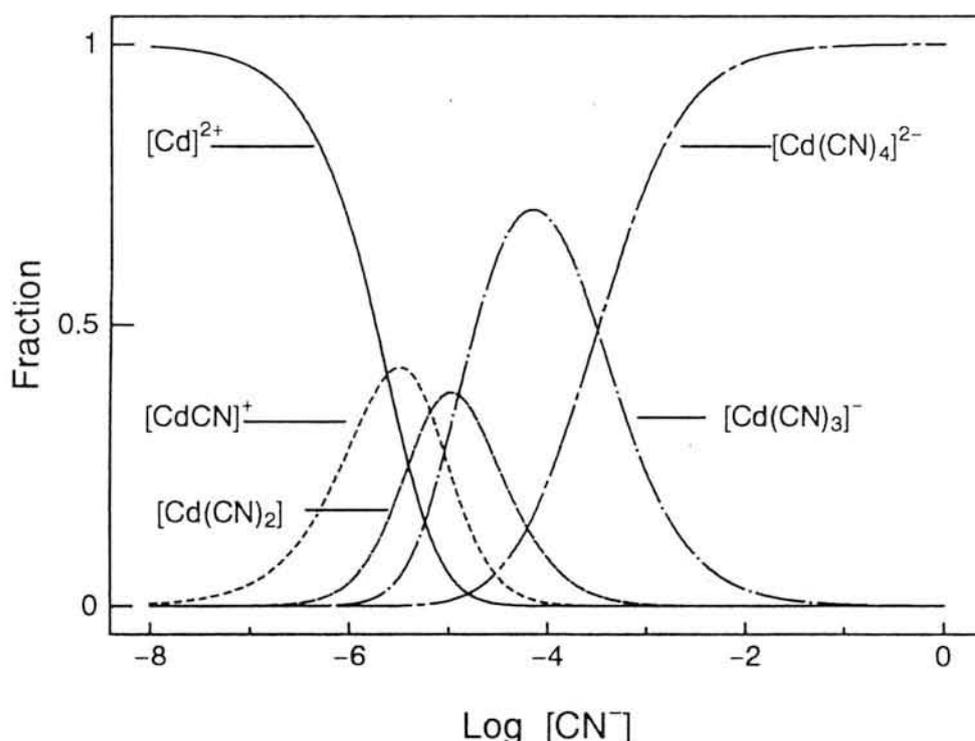


図2-32 カドミウムのシアノ錯イオンの分率曲線

電位規制法により測定した電流-電位曲線において,  $-1.3$ から $-1.8$ Vの電位範囲に限界電流が出現し, この限界電流はカドミウム錯イオンの濃度を高くするにしたがって増加した(図2-21)。また,  $-2.0$ Vより負側の電位では, 陰極から水素気泡が発生し, 電流は急激に増加した。これらの事より,  $-1.28$ から $-2.0$ Vの電位範囲ではカドミウム錯イオンのみが還元され,  $-2.0$ Vより負側の電位ではカドミウム錯イオンの還元とともに水の電気分解が生じているものと考えられる。



電流－電位曲線に認められる限界電流は溶液をかく拌すると消失し(図2-21,(5)), また, カドミウム錯イオンの濃度の1.18乗に比例して増加した(図2-22). これらの結果より, アルカリ性シアン水溶液からのカドミウム錯イオンの還元・析出過程は, アルカリ性水溶液からの亜鉛のヒドロキソ錯イオンの還元・析出過程(第二章1)と同様に, 自然対流をとまなう拡散によって律速されることがわかる. シアン化物イオンの濃度が高い場合, アマルガム陰極上において, 4配位のカドミウムのシアノ錯イオンは次に示すように3配位の錯イオンを経て還元されることがGerischer[73]によって報告されている.



### 2. 3. 2 電位振動の発現

正側から負側への電位の移行 電流－電位曲線に認められる限界電流より低い電流密度( $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ )で電解した場合, 電位はカドミウムの析出電位( $-1.28\text{V}$ )で一定となった(図2-24,(1)). 一方, 限界電流より高い電流密度で電解すると, 電位振動が観測された(図2-24,(2),(3)). 電位振動の正側の電位はカドミウムの析出電位( $-1.28\text{V}$ )に, 負側の電位はカドミウム陰極上での水素発生電位( $-2.25\text{V}$ )にほぼ対応している(図2-23). また, 電流密度( $i$ )と電位が最初に正側から負側に移行するまでの遷移時間( $\tau_1$ ; 図2-27)との積( $i\tau_1^{1/2}$ )は, 電流密度に関わらず一定となった(図2-28). また,  $i\tau_1^{1/2}$ は, カドミウム錯イオン濃度に比例した(図2-29). これらの事より, 電流規制法によるカドミウムのシアノ錯イオンの還元・析出過程に対してSand式(2-3)が成立することがわかる. したがって, 電位振動の正側の電位において, カドミウム錯イオンは, 主に拡散によって陰極表面へ輸送されることが明らかになった.

また, アルカリ性シアン水溶液からのカドミウム錯イオンの還元・析出過程に対してSand式が成立したことより, 電位振動における電位の正側から負側への移行はアルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程における電位振動(第二章1)と同様に考えることができる. すなわち, 電解によって陰極近傍のカドミウム錯イオンが消費されてその表面濃度がゼロ近くまで減少すると, 陰極電位は, カドミウムの析出電位( $-1.28\text{V}$ )からカドミウム陰極上での水素発生電位( $-2.2\text{V}$ )まで移行

する。

Sand式に電流密度( $i : 7.5\text{mA/cm}^2$ ), 電極反応に関与する電子数( $n : 2$ )およびカドミウム錯イオン濃度( $C : 0.1\text{mM/cm}^3$ )を代入して拡散係数( $D$ )を求めると, 拡散係数は $8.7 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ となる. この拡散係数を使い, 次式[74]を用いて陰極近傍におけるカドミウム錯イオンの濃度分布の経時変化を求めると, 図2-33が得られる. 図2-33より, ネルンスト層を仮定して, 電位が正側から負側へ移行する際の拡散層の厚みを求めると, およそ $230\mu\text{m}$ となった.

$$C(X, t) = C_0 - \frac{it^{1/2}}{\pi^{1/2} n F D^{1/2}} \exp\left[-\frac{X^2}{4Dt}\right] + \left[\frac{iX}{n F D}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{X}{2D^{1/2} t^{1/2}}\right] \quad (2-4)$$

$C(X, t)$ : 電極から距離 $X$ の位置における電解開始 $t$ 秒後のカドミウム錯イオン濃度,  $C_0$ : カドミウム錯イオンの母液濃度,  $F$ : ファラデー定数,  $D$ : 拡散係数,  $n$ : 電極反応に関与する電子数

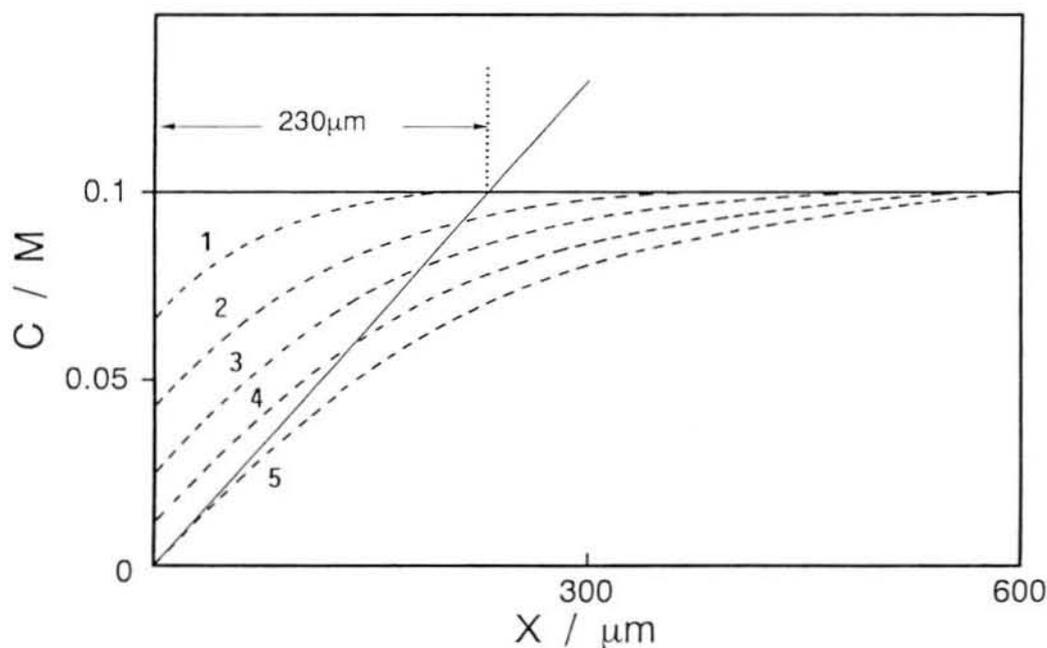


図2-33 陰極近傍におけるカドミウム錯イオンの濃度分布

溶液:  $2\text{M NaCN} + 0.1\text{M CdO}$ , 電流密度:  $0.75\text{A/dm}^2$ , 電解時間: 1) 5秒, 2) 15秒, 3) 25秒, 4) 35秒, 5) 45秒

負側から正側への電位の移行 電位が負側に移行して $-2.0V$ に達すると、陰極から水素気泡が発生し始め、振動の最も負側の電位において、陰極から離脱、上昇する。陰極から発生する水素気泡は、その成長、離脱、上昇にともない、第二章1で述べたように、振動の正側の電位においてゼロ近くまで減少した金属錯イオンの陰極表面濃度を復元させる三種のかく拌効果(図2-17)を示す。しかし、水素気泡がカドミウム陰極上で成長する間(図2-27,A-B)にも、電位は徐々に負側に移行する。この事は、水素気泡の成長による物質輸送促進効果(microconvection effect)が陰極表面におけるカドミウム錯イオン濃度の復元にほとんど寄与しないことを示す。一方、 $-2.25V$ (図2-28,B)において気泡が陰極表面から離脱、上昇し始めると、電位はゆるやかに正側へ移行し始める(図2-27,B-C)。その後、多数の気泡が陰極に沿って上昇すると、電位は急激に正側へと移行する(図2-27,C-D)。振動の最も負側の電位付近(図2-27,B)において、気泡の周囲のカドミウム錯イオン濃度は電解によりゼロ近くまで減少している。したがって、Nernst層を仮定した場合の拡散層の厚み( $230\mu m$ )に比べて小さい気泡(直径 $2\mu m$ )が陰極表面から離脱、上昇しても、カドミウム錯イオン濃度の低い溶液しか補給されない。すなわち、気泡の離脱にともなう輸送促進効果(penetration effect)は、厚い拡散層が形成されている場合には極めて弱いと考えられる。このため、水素気泡が陰極から離脱しても、陰極表面のカドミウム錯イオン濃度はわずかしか復元せず、電位は、初めゆるやかに正側へ移行する。しかし、気泡の上昇にともなう輸送促進効果(hydrodynamic effect)によって拡散層の厚みが薄くなり、陰極近傍のカドミウム錯イオンの濃度が高くなると、成長、離脱にともなう輸送促進効果が顕著に現れ、カドミウム錯イオンの陰極表面濃度は急激に増加する。この結果、陰極電位はカドミウムの析出電位まで移行する。

このような電位の正側から負側への移行と負側から正側への移行とが繰り返されて、電位振動が発現するものと考えられる。また、図2-27に示すように第2周期目の遷移時間( $\tau_2$ )は、第1周期目の遷移時間( $\tau_1$ )に比べて短い。この事は、水素気泡が陰極近傍をかく拌しても、電解により正側の電位においてゼロ付近まで減少したカドミウム錯イオン濃度は、完全に母液濃度まで復元しないことを示す。

### 2. 3. 3 持続振動

振幅の増大 低炭素鋼板を陰極として測定した電位振動では、電解初期に小振動が認められ、その後、時間の経過とともに振幅が増大し、振幅と周期が一定の定常振動となる(図2-24,(2)(3))。この場合、電位振動の正側の電位はカドミウムの析

出電位(-1.28V)で一定であるが、電位振動の負側の電位は-1.4から-2.25Vへと次第に負側へ移行する。図2-23から明らかなように、低炭素鋼板上では水素発生電位がカドミウム陰極上より低く、より正側の電位で水素が発生する。したがって、低炭素鋼板を陰極として電解を開始すると、電位振動の負側の電位は初め低炭素鋼板上での水素発生電位(-1.4V)を示す。しかし、時間の経過とともに陰極上にカドミウムが析出し、表面が鉄からカドミウムへと変化するにしたがい、水素発生電位は、鉄陰極上での発生電位(-1.4V)からカドミウム陰極上での発生電位(-2.25V)へ徐々に移行する。このため、低炭素鋼板を陰極として電解を開始した場合には、鋼板の表面がカドミウムで覆われるにしたがって、電位振動の負側の電位が徐々に負側へ移行するものと考えられる。一方、電析カドミウムを陰極として用いた場合には、電位振動の負側の電位は、最初からカドミウム陰極上での水素発生電位を示し、初めから定常振動が観測される(図2-25,(2)(3))。

**振動の持続と表面形態** 電位がカドミウムの析出電位で一定となる $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合(図2-25,(1))、陰極表面にはブロック状と板状の結晶が析出し、その表面の凹凸は小さい(図2-30,(1))。一方、電位がカドミウム陰極上での水素発生電位(-2.2V)で一定となる $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合(図2-25,(4))、半円盤状の結晶が数多く認められ、その表面の凹凸は大きい(図2-30,(3))。また、電位振動(図2-25,(2))が観測される $0.75\text{A}/\text{dm}^2$ で電解して得た電析カドミウムの表面には、板状結晶が認められ、表面の凹凸は比較的小さい(図2-30,(2))。

表面に多数の板状結晶(図2-30,(2))または半円盤状の結晶(図2-30,(3))を析出させた電析カドミウムを陰極として、 $0.1\text{M}$ のカドミウム錯イオンを含むアルカリ性シアン水溶液について $0.75\text{A}/\text{dm}^2$ で電解を行ったところ、板状結晶を析出させた陰極を用いた場合には電位振動が観測されたが、半円盤状の結晶を析出させた陰極を用いた場合には電位振動は観測されなかった。これらの実験事実は、多数の半円盤状の結晶が突出した陰極上では、板状結晶が析出した比較的平滑な陰極上に比べて、水素気泡による物質輸送の促進効果が弱められ、水素気泡が発生してもゼロ近くまで減少した陰極表面のカドミウム錯イオン濃度は復元しないことを示唆する。

第二章1において、陰極上に板状の亜鉛結晶が電析する場合には、定常的な電位振動が持続し、樹枝状結晶が析出して水素気泡による亜鉛錯イオンの陰極表面濃度の復元を阻害すると、電位振動が減衰することを示した。

一方、アルカリ性シアン水溶液からのカドミウムの結晶電析過程で観測される電位振動は、1時間以上電解しても減衰することなく持続する。低炭素鋼板を陰極として電位振動が観測される $0.75\text{A}/\text{dm}^2$ で電解を行った場合、電解初期には粒状結晶が析出し(図2-31,(1))、時間の経過とともに小さな板状結晶へと変化する(図2-31,(2))。また、1時間電解した場合には、大きな板状結晶が認められる(図2-31,(3))。この事より、定常的な電位振動が持続する際には、半円盤状の結晶(図2-30,(3))が析出することなく、陰極表面は比較的平滑に保たれることが判明した。したがって、電解によってゼロ近くまで減少したカドミウム錯イオンの陰極表面濃度は、電解時間が経過しても、水素気泡の発生にともない再現性良く復元される。この結果、アルカリ性シアン水溶液からのカドミウムの結晶電析過程における電位振動は、亜鉛の結晶電析過程において観測される減衰する電位振動とは異なり、長時間持続するものと考えられる。

これまで述べてきたように、アルカリ性シアン水溶液からのカドミウムの結晶電析過程における電位振動は、電解によってカドミウムのシアン錯イオンの陰極表面濃度がゼロ近くまで減少することによる電位の正側から負側への移行と、負側の電位における水素気泡のかく拌効果によって表面濃度が復元されることによる負側から正側への電位の移行とが、交互に繰り返されることにより発現することが明らかになった。また、電析カドミウム結晶は、電解時間を長くしても板状の形態を保ち、電析カドミウムの表面は比較的平滑に保たれる。この事が、振動が減衰せず長時間持続する要因であることが判明した。

### 3 アルカリ性シアン水溶液からの亜鉛の結晶電析過程 における電位振動

#### 3. 1 実験

##### 3. 1. 1 装置と方法

電流-電位曲線と電位-時間曲線の測定ならびに電析亜鉛の表面形態の観察と結晶配向の検討に用いた装置と方法は、“第二章1 アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程における電位振動”で用いたものと同じである。

定電流電解を行った際に流れる全電気量に対する亜鉛の析出に使われる電気量の割合(亜鉛の析出に関する電流効率)は、陰極上に析出した亜鉛の重量を測定して、以下に示す式にしたがって算出した。

$$C_{eff} (\%) = \frac{2 \cdot F \cdot W}{M \cdot i \cdot t} \times 100 \quad (2-5)$$

W : 電析亜鉛の重量, F : ファラデー定数, M : 亜鉛の原子量,  
i : 電流密度, t : 電解時間

##### 3. 1. 2 試薬と電極材料

実験に用いた試薬は、全て和光純薬工業製の特級試薬である。本研究では基礎液として0.1Mの酸化亜鉛を含む2Mの水酸化ナトリウム溶液を用いた。陰極としては、前処理(第二章1)を施した低炭素鋼板(日新製鋼製NCB)の上に亜鉛を結晶電析(2M NaOH+0.1M ZnO+0.2M NaCN, 0.3A/dm<sup>2</sup>, 5分)させたものを用いた。電析亜鉛陰極の表面写真とX線回折図を図2-34に示す。電析亜鉛の表面には、一辺が約3 μmの板状結晶と直径が約1 μmの粒状結晶とが認められた。X線回折図には(10-0), (10-1)および(11-0)回折線が認められた。陽極としては、亜鉛板(米山薬品)を使用した。

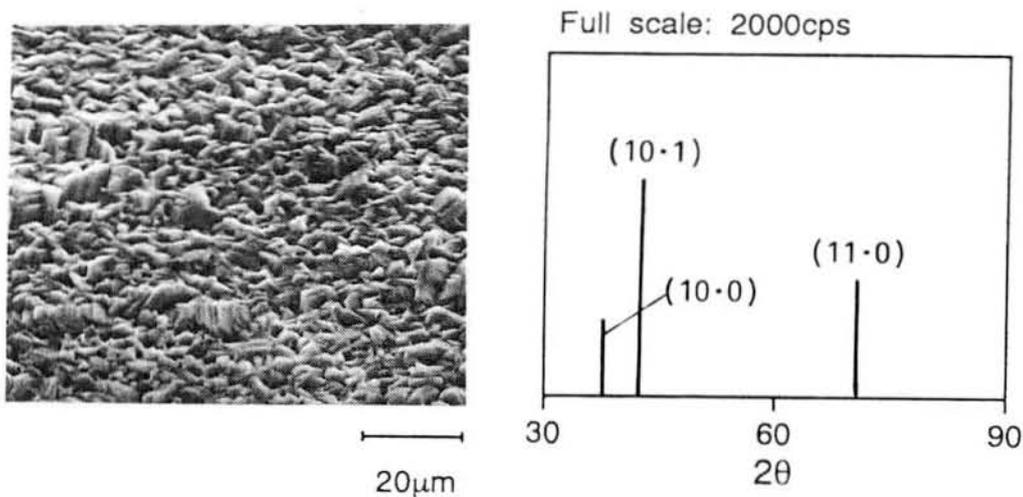


図2-34 電析亜鉛陰極の表面写真とX線回折図

溶液：2M NaOH+0.1M ZnO+0.2M NaCN,

電流密度：0.3A/dm<sup>2</sup>，電解時間：5分

### 3. 2 実験結果

#### 3. 2. 1 電流－電位曲線

基礎液(2M NaOH+0.1M ZnO)にシアン化物イオンを添加して，電位規制法により測定した電流－電位曲線を図2-35に示す．基礎液について測定した曲線においては，-1.48Vより電流が流れ始め，-1.55から-1.85Vの電位範囲に限界電流( $i_L$ 約0.5A/dm<sup>2</sup>)が認められた(図2-35,(1))．添加するシアン化物イオンの濃度を0.2から1.0Mまで順次高くすると，電流が流れ始める電位は-1.48から-1.6Vまで負側に移行し，限界電流は次第に低くなった(図2-35,(2)～(5)， $i_L=0.35\sim 0.08$ A/dm<sup>2</sup>)．シアン化物イオンの濃度を1.2Mにすると，-1.7Vから電流が流れ始め，電流は指数関数的に増加した(図2-35,(6))．いずれの場合にも，-1.8Vより負側の電位において陰極から多数の水素気泡が発生した．

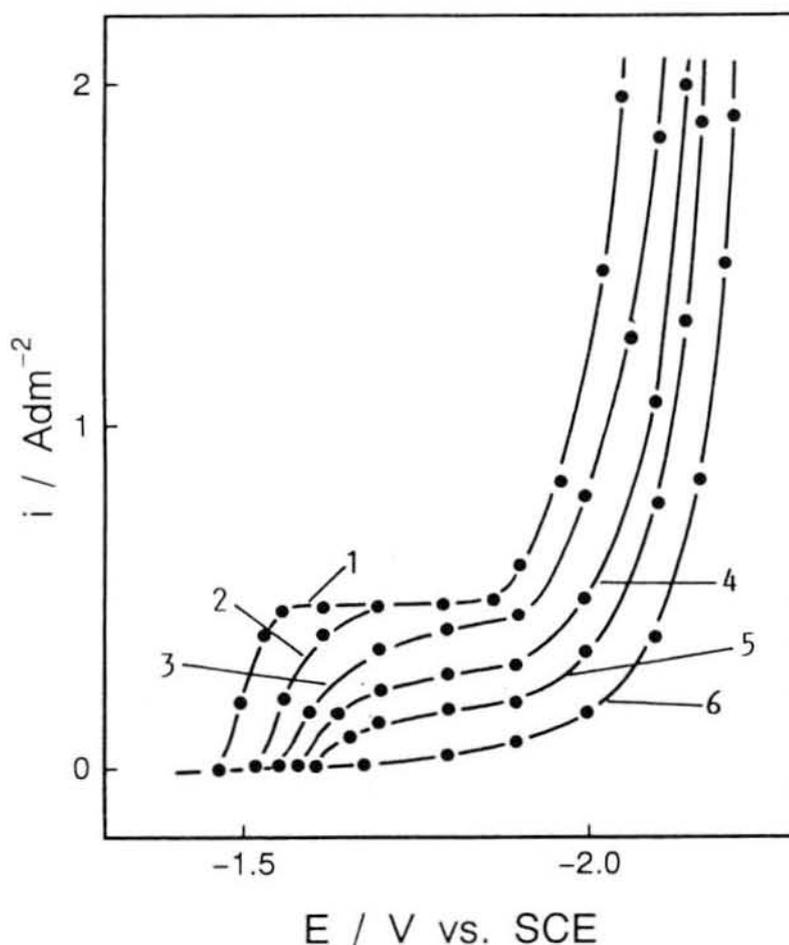


図 2-35 亜鉛イオンの還元にあつたシアン化物イオンの影響  
 溶液：1) 2M NaOH+0.1M ZnO, 2) 1)+0.2M NaCN, 3) 1)+0.4M NaCN,  
 4) 1)+0.6M NaCN, 5) 1)+1.0M NaCN, 6) 1)+1.2M NaCN

溶液をマグネチックスターラーでかく拌(600rpm)しながら測定した電流-電位曲線を図2-36に示す。基礎液について測定した曲線では、 $-1.48\text{V}$ から電流が急激に増加した(図2-36,(1))。0.2から1.0Mのシアン化物イオンを含む溶液について測定したところ、限界電流は、かく拌を行わない場合(図2-35,(2)~(5))に比べて増加した(図2-36,(2)~(5))。1.2Mのシアン化物イオンを加えた場合には、 $-1.7\text{V}$ から電流が指数関数的に増加し、かく拌を行わない場合の曲線(図2-35,(6))と差異は認められなかった(図2-36,(6))。

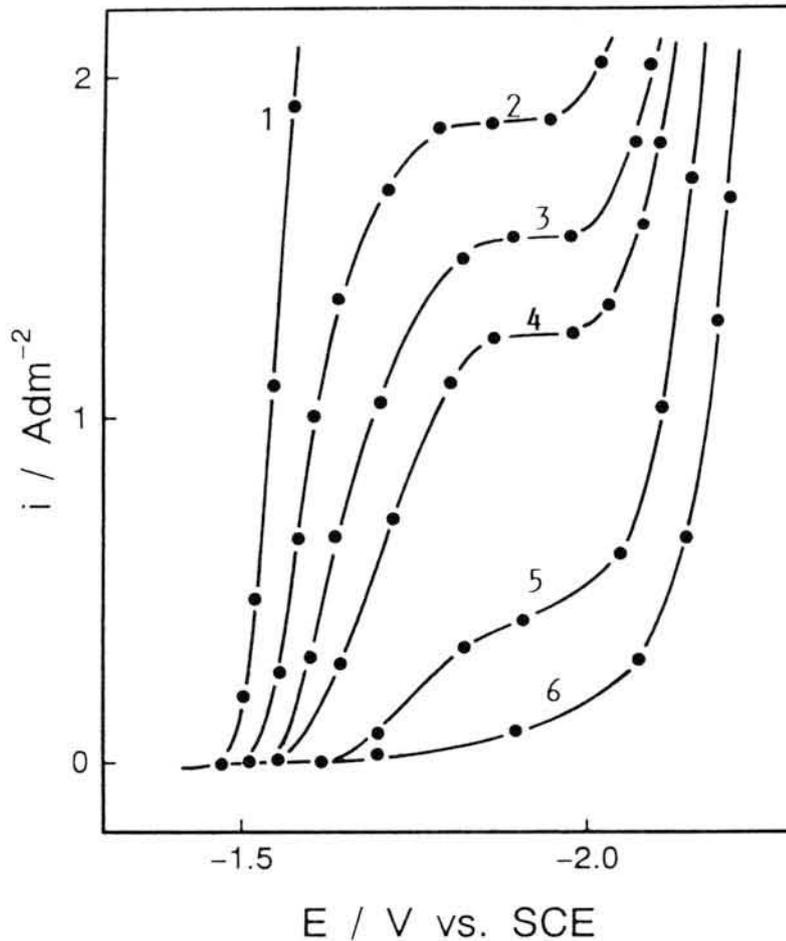


図2-36 電流－電位曲線に及ぼすかく拌の影響

溶液：1) 2M NaOH+0.1M ZnO, 2) 1)+0.2M NaCN,  
 3) 1)+0.4M NaCN, 4) 1)+0.6M NaCN, 5) 1)+1.0M NaCN,  
 6) 1)+1.2M NaCN, かく拌速度：600rpm

### 3. 2. 2 電位－時間曲線

基礎液に0.4Mのシアン化物イオンを添加した溶液について、電流密度を変えて測定した電位－時間曲線を図2-37に示す。電流密度 $0.3A/dm^2$ で電解すると、電解時間が経過するにしたがって、陰極電位は $-1.58V$ から徐々に負側へ移行し、5分後には $-1.7V$ で一定になった(図2-37,(1))。電流密度 $0.5A/dm^2$ で電解した場合、陰極電位は、 $-1.58V$ から約60秒の誘導時間(電解を開始してから陰極電位が最初に上限の電位に移行するまでの時間)を経て、 $-1.88V$ まで移行し、その後、 $-1.9$ と $-1.75V$ の間を周期約55秒で振動した(図2-37,(2))。電流密度 $0.6A/dm^2$ で電解すると、陰極電位は、 $-1.6V$ から誘導時間(約43秒)を経て、徐々に $-1.92V$ まで移行し、その後、 $-1.92$ と $-1.78V$ の間を周期約35秒で振動した(図2-37,(3))。これらの電位振動は、いずれも

30分以上持続した。1A/dm<sup>2</sup>で電解すると、陰極電位は、10秒経過する間に-2.0Vまで移行し、不規則に変動した後、-1.95Vで一定となった(図2-37(4))。

シアン化物イオンの濃度を変化させ、0.6A/dm<sup>2</sup>で電解した場合の電位-時間曲線を図2-38に示す。基礎液に0.2と0.4Mのシアン化物イオンを加えて測定したところ、誘導時間は、54秒から40秒と、シアン化物イオンの濃度を高くすると短くなり、振動の周期は、60秒から35秒と、短くなった(図2-38,(1)(2))。また、電位振動の上限の電位は、シアン化物イオン濃度を高くしてもほぼ一定(-1.92V)であったが、振動の下限の電位は、-1.62V(0.2M)から-1.78V(0.4M)へと、シアン化物イオンの濃度を高くすると負側へ移行した。0.6M以上のシアン化物イオンを加えると、電位振動は観測されず、電位は-2.07Vでほぼ一定となった。

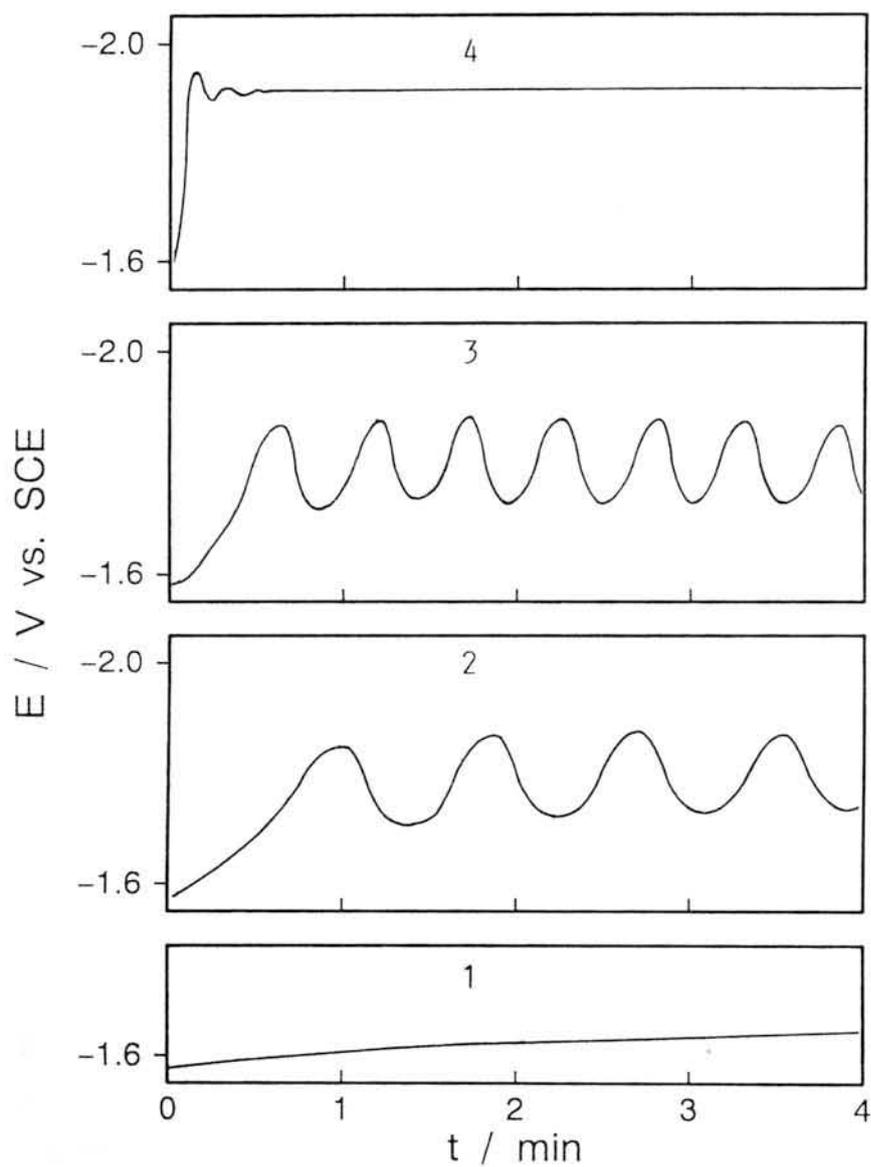


図2-37 電流密度を変化させて測定した電位-時間曲線  
 溶液：2M NaOH+0.1M ZnO+0.4M NaCN, 電流密度：1)  $0.3\text{A}/\text{dm}^2$ ,  
 2)  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ , 3)  $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ , 4)  $1\text{A}/\text{dm}^2$

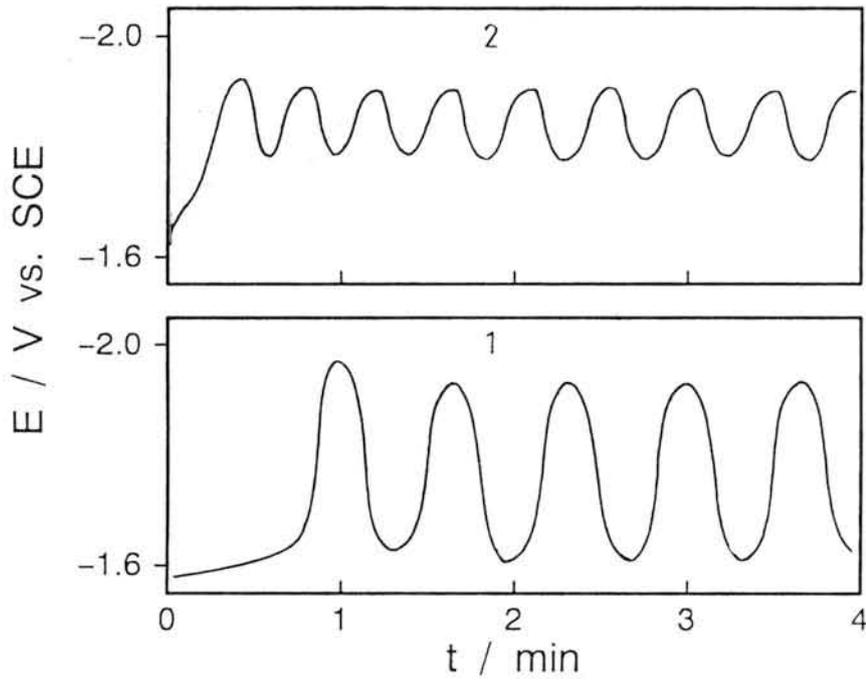


図2-38 シアン化物イオンの濃度を変化させて測定した電位-時間曲線

溶液：1) 2M NaOH+0.1M ZnO+0.2M NaCN, 2) 2M NaOH+0.1M ZnO+0.4M NaCN,  
電流密度：0.6A/dm<sup>2</sup>

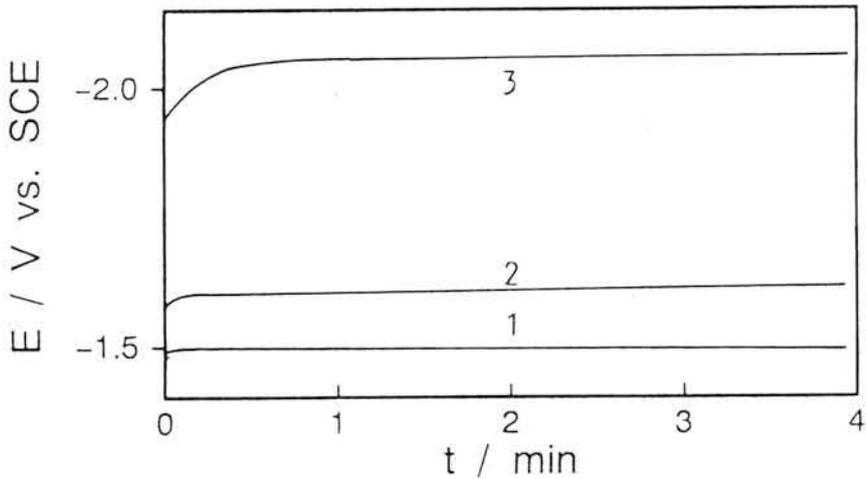


図2-39 電位-時間曲線に及ぼすかく拌の影響

電流密度：0.6A/dm<sup>2</sup>, かく拌速度：800rpm,

溶液：1) 2M NaOH+0.1M ZnO, 2) 1)+0.4M NaCN, 3) 1) +1.2M NaCN

溶液をかく拌しながら測定した電位-時間曲線を図2-39に示す。基礎液について測定した曲線は、 $-1.48\text{V}$ で一定電位を示した(図2-39,(1))。基礎液に $0.4\text{M}$ のシアン化物イオンを添加して測定した曲線は、 $-1.62\text{V}$ で一定電位を示し(図2-39,(2))、 $1.2\text{M}$ のシアン化物イオンを加えた溶液について測定すると、陰極電位は $-1.92\text{V}$ から徐々に負側へ移行し、 $30$ 秒を経過すると、 $-2.05\text{V}$ で一定となった(図2-39,(3))。

### 3. 2. 3 水素気泡の観察

電位振動が観測される際の陰極表面を実体顕微鏡で観察したところ、電位が誘導時間を経て $-1.8\text{V}$ まで移行すると、陰極から水素気泡が発生し始め、電位が $-1.92\text{V}$ (振動の最も負側の電位)を経て $-1.7\text{V}$ まで移行するまで、気泡の発生が持続した。 $-1.7\text{V}$ で気泡の発生が一旦停止すると、電位は再び負側へ移行し始め、陰極から再び水素気泡が発生した。亜鉛錯イオンを含むアルカリ性シアン水溶液( $2\text{M NaOH}+0.1\text{M ZnO}+[\text{NaCN}]$ )について、電流密度 $0.6\text{A/dm}^2$ で電解した場合の亜鉛の析出に関する電流効率を表2-2に示す。添加するシアン化物イオンの濃度を高くすると、定電流電解時に流れる全電気量に対する亜鉛の析出に使われる電気量の割合は、次第に低くなった( $84\sim 26\%$ )。

表2-2 アルカリ性シアン水溶液から亜鉛を電析させる際の電流効率  
溶液： $2\text{M NaOH}+0.1\text{M ZnO}+[\text{NaCN}]$ ，電流密度： $0.6\text{A/dm}^2$

$[\text{CN}^-] / \text{M}$	0	0.2	0.4	0.6	1.0	1.2
$C_{\text{eff}} / \%$	84	76	70	53	35	26

### 3. 2. 4 表面形態の観察

基礎液と基礎液に $0.4\text{M}$ のシアン化物イオンを加えた溶液から、 $0.6\text{A/dm}^2$ で5分電解して得た電析亜鉛の表面写真を図2-40に示す。基礎液から得た電析亜鉛の表面には、高さが $2$ から $5\mu\text{m}$ の樹枝状結晶が数多く認められた(図2-40,(1))。基礎液に $0.4\text{M}$ のシアン化物イオンを添加して得た電析物の表面には、太さが約 $1\mu\text{m}$ の繊維状の結晶が認められた(図2-40,(2))。

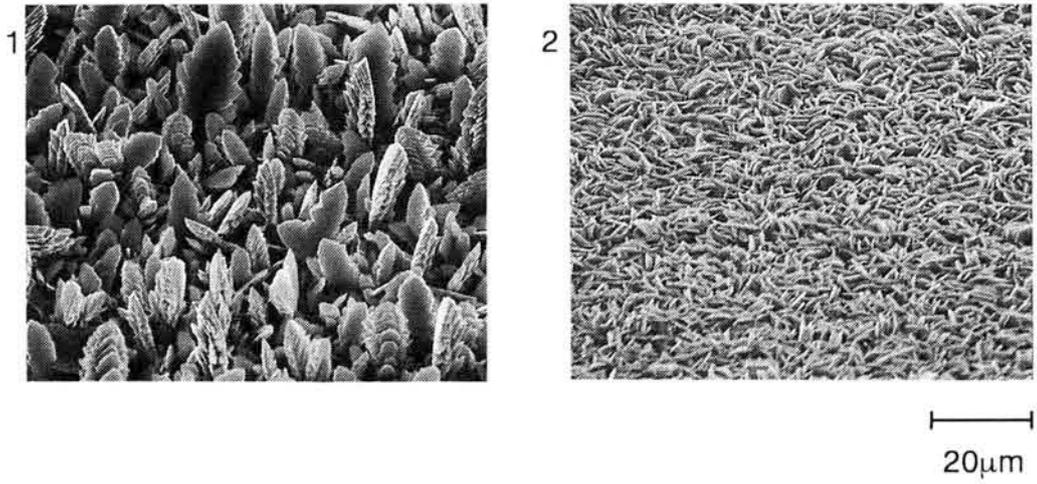


図2-40 電析亜鉛の表面形態

溶液：1) 2M NaOH+0.1M ZnO, 2) 1)+0.4M NaCN,

電流密度：0.6A/dm<sup>2</sup>, 電解時間：5分

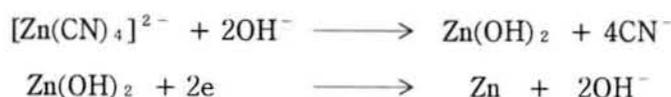
### 3. 3 考 察

#### 3. 3. 1 亜鉛錯イオンの還元

亜鉛のヒドロキソ錯イオンを含む基礎液(2M NaOH+0.1M ZnO)について測定した電流-電位曲線においては、-1.48Vから電流が流れ始め、-1.55から-1.85Vの電位範囲に限界電流が認められる(図2-35,(1))。この限界電流は、第二章1で述べたように、自然対流をとまなう拡散層の形成によって出現するものである。なお、亜鉛のヒドロキソ錯イオンの還元過程については、Farrら[60]によってすでに報告されており、2個の配位子をはずした水酸化亜鉛が2電子還元されるとされている。一方、基礎液に加えるシアン化物イオンの濃度を0.2から1.0Mまで順次高くすると、亜鉛の析出電位は次第に負側へ移行し、限界電流値は次第に低くなる(図2-35,(2)~(5))。これらの限界電流値と溶液をかく拌しながら測定した場合の限界電流値(図2-36,(2)~(5))とを比較すると、シアン化物イオンの濃度を高くするにしたがって、かく拌による限界電流値の増加は少なくなることがわかる。さらに、1.2Mのシアン化物イオンを加えると、限界電流は消失し(図2-35,(6))、かく拌による曲線の変化は認められない(図2-36,(6))。かく拌によって母液から陰極表面への亜鉛錯イオンの輸送が促進されるにもかかわらず、限界電流が増加しにくくなることは、シアン化物イオンの濃度が高くなるにしたがい、電極反応を律速する過程が物質輸送過程から反応過程へと変化することを示唆すると考えられる。

亜鉛のシアノ錯イオンの安定度定数(例えば、 $\beta_1=4.94$ ,  $\beta_2=9.70$ ,  $\beta_3=14.70$ ,  $\beta_4=18.44$  [59])とヒドロキソ錯イオンの安定度定数(例えば、 $\beta_1=6.31$ ,  $\beta_2=11.19$ ,  $\beta_3=14.31$ ,  $\beta_4=17.70$  [59])を比較すると、配位数が4の場合、亜鉛のヒドロキソ錯イオンに比べて亜鉛のシアノ錯イオンの方が安定度定数は大きい。この事より、基礎液に加えるシアン化物イオンの濃度を高くすると、母液中では4配位の亜鉛のシアノ錯イオン( $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ )濃度が高くなると考えられる。

亜鉛の4配位のシアノ錯イオンは、電子を直接受け取ることはなく電気化学的に不活性であり、シアノ錯イオンは、次に示すように、電荷移動反応に先だって配位子をシアン化物イオンから水酸化物イオンに置換し、水酸化亜鉛が2電子還元されることが、Gerischer[75]によって報告されている。



本実験においても、シアン化物イオン濃度を高くするにしたがって、電流－電位曲線に認められる限界電流は次第に低くなり(図2-35)、定電流電解を行った際の亜鉛の析出に関する電流効率も低くなる(表2-2)。これらの実験結果は、溶液中において電気化学的に不活性なシアノ錯イオンの濃度が高くなり、電気化学的に活性なヒドロキソ錯イオンの濃度が低くなることを示すと考えられる。

### 3. 3. 2 電位振動の発現

正側から負側への電位の移行 すでに述べたように、アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程で観測される電位振動において、陰極電位は、電解を開始したのち亜鉛の析出電位(-1.52V)を保ち、その後誘導時間を経て、水素発生電位(-2.0V)まで移行する。この場合、陰極表面において、亜鉛のヒドロキソ錯イオンは水酸化亜鉛を経てすみやかに還元され、その表面濃度は誘導時間を経る間に徐々に減少する。陰極表面におけるヒドロキソ錯イオンの濃度がゼロになり、ヒドロキソ錯イオンから生成する水酸化亜鉛の還元によって一定電流(0.6A/dm<sup>2</sup>)を流すことができなくなると、陰極電位は亜鉛陰極上での水素発生電位まで負側に移行する(第二章1)。

一方、シアン化物イオンを添加した溶液では、電解を開始すると、陰極電位は-1.55V(0.2M)と-1.60V(0.4M)を示し、その後、振動の上限の電位まで移行する(図2-38,(1)(2))。この場合、電位が上限の電位まで移行するのに要する時間(誘導時間)は、シアン化物イオンの濃度が高い方が短くなった。シアン化物イオンを加えた水溶液中には、亜鉛のヒドロキソ錯イオンとシアノ錯イオンが共存しており、電気化学的に活性なヒドロキソ錯イオンは、電解を開始すると陰極上ですみやかに還元し、その表面濃度は電解時間の経過とともに次第に減少する。一方、共存する電気化学的に不活性なシアノ錯イオンは還元されることなく、その表面濃度は変化しないと考えられる。基礎液に加えるシアン化物イオンの濃度を高くすると、母液中では電気化学的に不活性なシアノ錯イオンの濃度が高くなり、電気化学的に活性なヒドロキソ錯イオンの濃度は次第に低くなる。ヒドロキソ錯イオンの母液濃度が低くなると、電解を開始したのち、陰極表面における水酸化亜鉛の濃度は短時間でゼロまで減少する。この結果、電位振動の誘導時間は次第に短くなるものと考えられる。

0.4Mのシアン化物イオンを加えた基礎液をかく拌しながら0.6A/dm<sup>2</sup>で電解すると、電位は-1.64Vで一定となる(図2-39,(2))。かく拌によって多量のヒドロキソ錯イオンを陰極表面に補給すると、陰極表面において、ヒドロキソ錯イオンはすみ

やかに水酸化亜鉛となり、その表面濃度がゼロまで減少することはないと考えられる。このため、陰極電位は振動の下限の電位で一定になる。また、1.2Mのシアノ化物イオンを加えると、母液中において亜鉛イオンの大部分が電気化学的に不活性なシアノ錯イオンとなり、陰極電位は電解を開始すると直ちに亜鉛陰極上での水素発生電位へ移行するものと考えられる。この場合、溶液をかく拌して電気化学的に不活性なシアノ錯イオンの補給を促進しても、電位が正側へ移行することはない(図2-39,(3))。これらの結果は、陰極表面における亜鉛のヒドロキソ錯イオン濃度の減少が、電位の正側から負側への移行に関与することを示すものである。すなわち、陰極表面の亜鉛のヒドロキソ錯イオン濃度が電解によってゼロまで減少すると、陰極電位は、正側から負側へ移行するものと考えられる。

**負側から正側への電位の移行** 陰極電位が $-1.8\text{V}$ (亜鉛陰極上での水素発生電位)より負側へ移行すると、陰極と接して多量に存在する水が分解し、水素気泡が発生し始める。陰極上で成長、離脱、上昇する水素気泡は、陰極近傍をかく拌し、母液中に共存するシアノ錯イオンとヒドロキソ錯イオンの輸送を促進する(第二章1)。陰極表面へ輸送される過程で、ヒドロキソ錯イオンは、前述(第二章1)のように、2個の水酸化物イオンをはずし、すみやかに水酸化亜鉛へと変化する。また、陰極上では、水の分解によって、水素とともに水酸化物イオンが生成する。0.4Mのシアノ化物イオンを加えた基礎液について $0.6\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した場合の亜鉛の析出に関する電流効率は70%であり、そのほかの電流が全て水素の発生に使われたとすると、水の分解にともなって、毎秒 $2.1 \times 10^{-5}\text{mol}$ の水酸化物イオンが陰極上で生成する。陰極表面で多量の水酸化物イオンが生成すると、陰極の近傍には水酸化物イオン濃度の高い層(反応層)が形成されることが考えられる。反応層が陰極近傍に存在すると、シアノ錯イオンは、反応層を通過する間に、すみやかに配位子を置換して水酸化亜鉛になる。このように、ヒドロキソ錯イオンの輸送が水素気泡のかく拌効果によって促進され、シアノ錯イオンの配位子置換が反応層の形成によって促進されると、還元可能な水酸化亜鉛の陰極表面における濃度は高くなる。この結果、陰極電位は $-1.75\text{V}$ まで正側へ移行すると考えられる。

電位が $-1.75\text{V}$ まで移行すると、水素発生は停止し、ヒドロキソ錯イオンの輸送とシアノ錯イオンの配位子置換を促進する効果は消失する。その後、電解により陰極表面の水酸化亜鉛が消費され、その濃度がゼロになると、陰極電位は再び負側へ移行する。このような過程の繰り返しにより、陰極電位は振動するものと考えられる。陰極電位が再び上限の電位へ移行するまでの時間は、陰極表面において水

酸化亜鉛の濃度がゼロまで減少するのに要する時間に依存するので、電流密度を高くすると、電位振動の周期は短くなる(図2-37,(2)(3)).

**電位振動の持続時間** 基礎液について $0.6\text{A/dm}^2$ で電解した場合、電位振動は、6分後から減衰し始め、10分後に陰極電位は $-1.88\text{V}$ で一定となる。基礎液から亜鉛を電析させると、陰極表面には、約5分後より樹枝状結晶が成長し始め(図2-41, (1)), 電解時間の経過とともに、表面の凹凸は次第に大きくなる。凹凸が大きくなると( $5\mu\text{m}$ 以上)、水素気泡のかく拌効果による亜鉛のヒドロキソ錯イオンの補給は、凹部まで及ばなくなる。この結果、ヒドロキソ錯イオンの濃度は凹部において低い値を保つようになり、電位振動は減衰し始める(第二章1)。一方、 $0.4\text{M}$ のシアン化物イオンを加えて電解した場合には、30分以上経過しても電位振動は定常的に持続する。シアン化物イオンを加えた場合には、多数の繊維状結晶が陰極上に析出し、電解時間が経過しても表面の凹凸が $5\mu\text{m}$ を越えることはない。このように比較的凹凸の小さい表面が維持されると、電解時間が経過しても亜鉛錯イオンの表面濃度は再現性良く復元され、電位振動は30分以上持続すると考えられる。

これまで述べてきたように、アルカリ性シアン水溶液から亜鉛を電析させる際に観測される電位振動において、水酸化亜鉛の陰極表面濃度が電解によりゼロまで減少すると、電位は正側から負側へ移行することが判明した。また、負側の電位で発生する水素気泡のかく拌効果による物質輸送の促進効果、および水素発生にともなって陰極近傍に多量に生成する水酸化物イオンによる配位子置換の促進効果が働き、水酸化亜鉛の表面濃度が増加すると、電位が負側から正側への移行することが判明した。このような電位の移行を繰り返す結果、電位振動が発現することが明らかになった。また、電析亜鉛は、電解時間が経過しても繊維状の形態を維持し、陰極表面が比較的平滑に保たれる結果、アルカリ性シアン水溶液からの亜鉛の結晶電析過程における電位振動は、長時間持続することが判明した。

## まとめ

本章では、アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程、アルカリ性シアン水溶液からのカドミウムの結晶電析過程、およびアルカリ性シアン水溶液からの亜鉛の結晶電析過程における電位振動の発現機構について検討した。

亜鉛錯イオンを含むアルカリ性水溶液およびカドミウム錯イオンを含むアルカリ性シアン水溶液について、電位規制法により電流-電位曲線を測定したところ、いずれも限界電流が観測された。これらの限界電流は、自然対流をとまなう金属錯イオンの拡散過程が電極反応を律速するために出現することが明らかになった。また、上記の溶液について、電流-電位曲線上に認められる限界電流より高い電流密度で、電流規制法により亜鉛またはカドミウムを結晶電析させると、陰極電位の振動現象が観測された。アルカリ性水溶液からの亜鉛の結晶電析過程において観測される電位振動は、電解を開始してから数分から数十分の時間が経過すると減衰し、一方、アルカリ性シアン水溶液からのカドミウムの結晶電析過程において観測される電位振動は、1時間以上持続し、減衰することはなかった。電位振動の遷移時間に及ぼす電流密度と金属錯イオン濃度の影響を検討した結果、いずれの電位振動においても、電解によって金属錯イオンの陰極表面濃度がゼロまで減少すると、電位は正側の金属の析出電位から負側の水素発生電位へと移行することが判明した。また、負側の電位で発生する水素気泡を実体顕微鏡で観測し、亜鉛錯イオンとカドミウム錯イオンの物質輸送に及ぼす水素気泡の影響を検討したところ、振動の正側の電位でゼロまで減少した金属錯イオンの陰極表面濃度が、水素気泡が引き起こす三種のかく拌効果によって復元されると、陰極電位は負側から正側へ移行することが判明した。このような電位の正側から負側への移行と負側から正側への移行とが繰り返される結果、陰極電位の振動が発現することが明らかになった。

アルカリ性水溶液から電位振動が観測される電流密度で電解して得た電析亜鉛の表面形態を電子顕微鏡により観察したところ、陰極上に析出する亜鉛の結晶形態は、時間の経過とともに、粒状から板状を経て樹枝状へと変化することがわかった。また、多数の樹枝状結晶が析出して、水素気泡のかく拌効果による亜鉛錯イオンの陰極表面濃度の復元を妨げると、電位振動は減衰し、陰極電位は負側の電位で一定となることが明らかになった。一方、アルカリ性シアン水溶液から得た電析カドミウムの表面形態を観測したところ、電解時間を長くしても、電析カドミウムは板状の結晶形態を維持し、表面は比較的平滑に保たれた。このように

陰極表面が平滑に保たれると、電解によってゼロまで減少したカドミウム錯イオンの濃度は、時間が経過しても、水素気泡の発生にともなうかく拌効果によって、再現性良く復元される。この結果、カドミウムの結晶電析過程において観測される電位振動は、減衰することなく長時間持続することが明らかになった。

亜鉛錯イオンを含むアルカリ性シアン水溶液について電流-電位曲線を測定したところ、添加するシアン化物イオン濃度を高くするにしたがって、限界電流は低くなり、亜鉛の析出電位は負側に移行した。また、溶液をかく拌しながら電流-電位曲線を測定したところ、シアン化物イオンの濃度を高くするにしたがって、かく拌による限界電流の増加は低く押さえられた。これらの結果より、アルカリ性シアン水溶液中には、亜鉛のヒドロキソ錯イオンとシアノ錯イオンとが共存することが明らかになった。電位-時間曲線を測定したところ、電流-電位曲線上の限界電流密度より高い電流密度において電位振動が観測され、この電位振動は30分以上持続した。電位振動の遷移時間、振幅および周期に及ぼす電流密度とシアン化物イオン濃度の影響を検討した結果、陰極表面の亜鉛のヒドロキソ錯イオンの濃度が電解によりゼロまで減少すると、陰極電位が正側から負側へ移行することが明らかになった。また、電位振動に及ぼすかく拌の影響を考察し、さらに、陰極から発生する水素気泡の観察を行ったところ、電位の負側から正側への移行過程には、水素気泡によるかく拌効果に加えて、水素発生にともなって陰極上で形成される水酸化物イオンの濃度の高い反応層とが関与することが明らかになった。アルカリ性シアン水溶液から得た電析亜鉛の結晶形態は、電解時間を長くしても繊維状を保ち、電析亜鉛の表面は比較的平滑に保たれた。このように陰極表面が平滑に保たれるために、電位振動は減衰することなく長時間持続することが明らかになった。