Vol. 40 (1991)

N,N-ビス(モノオキシエチレン)オクタデシルアミン共存下での カドミウムの結晶電析過程における電流振動

篠原 直行, 金子 紀男, 根津 弘幸^{®*}

(1991年6月20日受理)

N,*N*-ビス(モノオキシエチレン)オクタデシルアミン(POOA)を含む硫酸酸性水溶液から電位規制 法によりカドミウムを結晶電析させる際に観測される電流振動について,電気化学的な測定結果と電析 物の表面観察の結果を併せ検討した.実験条件(電解電位,POOAの濃度,カドミウムイオンの濃度) により小振動と大振動が観測された.小振動は多数の突起物が一様に離散した陰極上の突起物の凸部で 生じ,パルス的な大振動は微結晶が集合した塊状の電析物が密に析出した陰極上で生じる.これらの振 動は活性因子としてのカドミウムイオンと抑制因子としてのPOOAのきっ抗作用が結晶成長の局所で 生じる結果生起するものと考えられる.

1緒 言

著者らは、電流規制法による金属(Zn、Cd、Sn)の 結晶電析過程において、2種の異なる発現機構に基づく 電位振動 {すなわち,アルカリ性水溶液から亜鉛あるい はカドミウムを電析する場合の金属錯イオン ([Zn- $(OH)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$)の陰極表面における周期的 な濃度変化に伴う電位振動^{1)~4)}並びに硫酸酸性水溶液 からスズを電析する場合の共存する吸着性有機物の陰極 |表面における周期的な濃度変化に伴う電位振動⁵⁾⁶⁾| を 報告してきた.一方,著者らは電位規制法により硫酸酸 性水溶液からカドミウムを結晶電析させる際に, N,N-ビス(モノオキシエチレン)オクタデシルアミン (POOA)を共存させると電流振動が観測されることを 見いだした⁷⁾. 陰極上にカドミウムが析出すると, その 表面形態は電解時間の経過とともに変化するので、この ような結晶成長する陰極上で生じる電流振動の発現機構 を検討するためには、電気化学的な測定を行うと共に陰 極のミクロンレベルでの表面形態を観察することが極め て重要である.

本研究では、滴下水銀電極を用いて硫酸酸性水溶液中 における POOA の電気化学的特性を吟味し、カドミウ ム陰極を用いて求めた電流-電位曲線及び電流-時間曲線 の測定結果と走査型電子顕微鏡による電析カドミウムの 表面形態の観察結果を併せ電流振動の発現機構について

* 信州大学工学部:380 長野県長野市若里 500

検討した.

2 実 験

2・1 試薬及び電極材料

硫酸及びテトラフェニルホウ素酸ナトリウムは和光純 薬工業製の特級試薬を、硫酸カドミウムはナカライテス ク製の特級試薬を、それぞれ使用した.又、POOA は 花王アトラス製の界面活性剤アミート 302 を用いた. その構造式は $C_{18}H_{37}N(CH_9CH_9OH)$ 。である.

陰極には前処理⁸⁾した低炭素鋼板(日新製鋼 NCB) の上にカドミウムを電析(0.5 M H₂SO₄+0.25 M CdSO₄+0.05 mM POOA, 0.9 A/dm², 90 C) させたもの を用い, 陽極には白金板(田中貴金属, 純度 99.99%) を用いた.

2・2 装置及び測定方法

電気毛管曲線及び直流ポーラログラムは柳本製作所製 のポーラログラフ(P-1100)を用いて測定した.使用 した滴下水銀電極の毛管特性は、h=70 cmのとき、 m=1.40 mg/s, t=4.5 s(1 M KCl 溶液中、開回路のと き)であった.電気毛管曲線は、界面張力の代わりに水 銀の滴下時間を電位に対してプロットすることにより求 めた.

電流-電位曲線並びに電流-時間曲線の測定には北斗電 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-電位曲線は自然電極電位 から 0.02 V の間隔で電位を設定して定電位電解を行 い,電解時間が経過した後(30~60 秒)の定常電流値 を電位に対してプロットすることにより得た.電流-時 間曲線は定電位電解を行った際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 測定した.電析カドミウムの表面観察には,日本電子製 の走査型電子顕微鏡(JSM-T20)を用いた.表面写真 は試料に対して 45°から撮影した.参照電極としては 飽和カロメル電極(SCE)を用い,電解セルの容量は 100 ml,測定温度は 25 ± 1 °C とした.

3 結果及び考察

3・1 カドミウムイオンの還元に及ぼす POOA の抑 制効果

POOA の電気化学的特性を吟味するために測定した 電気毛管曲線及び直流ポーラログラムを Fig. 1 に示 す.POOA (0.15 mM)を含む基礎液(0.5 M H₂SO₄) について測定した電気毛管曲線 {Fig. 1(2)}は、0 V か ら -1.40 V の電位範囲において基礎液について測定し た曲線 {Fig. 1(1)} に比べて滴下時間の減少が認めら れた.POOA の添加により電気毛管零電位は約 0.3 V 正側へ移行し、電気毛管零電位より負側の電位範囲にお いても基礎液について求めた曲線と交差することなく滴 下時間の減少する曲線となっている.これらの実験結果 は、硫酸酸性水溶液中において POOA がプロトンを付 加した第四級アンモニウムイオンとして滴下水銀電極上



Fig. 1 Electrocapillary curves and d.c. polarograms of POOA

1, 3: 0.5 M H₂SO₄; 2, 4: 0.5 M H₂SO₄+0.15 mM POOA に吸着していることを示すものである⁹⁾. なお, POOA を含む基礎液に第四級アンモニウムイオンの沈殿試薬で あるテトラフェニルホウ素酸ナトリウム水溶液を加えた ところ, 白色沈殿の生成が確認された. 0.15 mM の POOA を含む基礎液について測定した直流ポーラログ ラム {Fig. 1(4)} では, 0V から-1.4 V の電位範囲に おいて酸化波も還元波も認められなかった.

カドミウムイオン (Cd²⁺)の還元析出に及ぼす POOAの影響について検討するために,電析カドミウ ムを陰極として電流-電位曲線を測定した結果を Fig. 2 に示す. 0.1 M の Cd²⁺ を含む基礎液について測定した ところ,約-0.64 V から電流が流れ始め,単調増加す る曲線となった {Fig. 2(1)}. 0.05 mM の POOA を加 えた場合には -1.00 V から -1.15 V の電位範囲に限界 電流が現れた {Fig. 2(2)}. 1 mM 以上の POOA を加 えた場合には -0.82 V から -1.04 V の電位範囲におい て電流が減少し, -1.06 V から -1.20 V の電位範囲に おいて電流は 0.4 A/dm² まで抑制された {Fig. 2(3) (4)}. 又, -1.20 V より負側の電位では陰極から水素 気泡が発生した.

0.4 M の Cd²⁺ と 5 mM の POOA を含む基礎液につ いて測定した電流-電位曲線を Fig. 3 に示す. -0.72 V から -1.04 V の電位範囲では図中に縦線で示す振幅を 持つ電流振動が認められた. この電流振動の下限の電流



Fig. 2 Effect of POOA on the reduction of cadmium(II) ion

1: 0.5 M H₂SO₄+0.1 M CdSO₄; 2: 1+0.05 mM POOA; 3: 1+1 mM POOA; 4: 1+5 mM POOA



Fig. 3 Current density vs. potential curve of cadmium(II) ion in the presence of POOA $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M CdSO}_4 + 5 \text{ mM POOA}$

値は電位が負側へ移行するに従ってしだいに低くなるこ とが分かる. -0.7 Vから -0.8 Vの電位範囲では, Cd^{2+} は陰極上に生成した POOA の吸着層を通過して 還元析出している. ところが, プロトン付加により正電 荷を持つ POOA は電位を負側に設定するに従って陰極 上に強く引きつけられ,より密な吸着層を形成する. こ の結果, Cd^{2+} の還元電流は POOA の密な吸着層によ り低い値まで抑制されるものと考えられる.

3・2 電流振動の振幅と周期

0.4 M の Cd²⁺ を含む基礎液に 5 mM の POOA を加 えて測定した電流-時間曲線を Fig. 4 に示す. -0.70 V で電解したところ,電解開始後 2.6 A/dm² の電流が流 れ,電解時間の経過と共に電流は徐々に減少して 30 秒 後から約 1.7 A/dm² で一定となった {Fig. 4(1)}. -0.90 V で電解すると約 8.5 A/dm² の電流が流れ,そ の後電流は小刻みに変動しながら減少し,約 10 秒後か ら 1.3 A/dm² と 3.8 A/dm² の間を周期約 0.2 秒から 4 秒で変動する小振動が観測された {Fig. 4(2)}. -1.04V で電解すると,電解を開始してから約 10 秒後まで電 流は不規則に変動し,約 20 秒後から電流の急激な増加 と減少を繰り返すパルス的な電流の緩和振動が観測され た {Fig. 4(3)}. -1.10 V で電解したところ,電流は 0.4 A/dm² で一定となった {Fig. 4(4)}. これらの実験



Fig. 4 Current density vs. time curves during the potentiostatic electrocrystallization of cadmium $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M CdSO}_4 + 5 \text{ mM POOA};$ (1) -0.7 V; (2) -0.9 V; (3) -1.04 V; (4) -1.1 V

結果より、小振動は正電荷を持つ POOA が Cd^{2+} を透 過しやすい吸着層を形成する場合に観測され、パルス的 な振動は Cd^{2+} を透過しにくい吸着層を形成する場合 に観測されるものと考えられる.

POOA 及び Cd²⁺ の母液濃度を変化させて -1.0 V で測定した電流-時間曲線を Fig. 5 に示す. Cd²⁺ の濃 度を一定(0.4 M)とし POOA の濃度を 1 mM から 5 mM まで変化させたところ、POOA の濃度が1mM の 場合には約9A/dm²の電流が流れ、その後、電流は 徐々に 4.0 A/dm² まで減少してほぼ一定となった {Fig. 5(1)1.2 mMの POOA を加えると 18 A/dm²の電流 が流れ、徐々に減少した後約20秒後から短い周期(約 0.2 秒) で変動する小振動 {Fig. 5(2)} が、又、5 mM の POOA を加えるとパルス的な振動 {Fig. 5(3)} が, それぞれ観測された. Fig. 5(2) 及び(3) から明らかな ように、電流振動の下限の電流値は POOA の濃度を高 くすると低くなり、Cd²⁺の還元析出に対する POOA の抑制効果が強く現れる.しかしながら、濃度を高くし ようとしても POOA は 10 mM までしか溶解せず POOA の濃度を高くすることにより Cd²⁺ の還元電流 を更に低い値まで抑制することは実験上困難であった. そこで、5 mM の POOA に対して Cd²⁺ の濃度を 0.25 650



Fig. 5 Effect of the concentrations of POOA and cadmium(II) ion on the current density vs. time curves

M と低くしたところ,電流値は 0.7 A/dm² まで抑制さ れて一定となった {Fig. 5(4)}. POOA の濃度を一定 にして Cd^{2+} の濃度を 0.4 M から 0.25 M へと低くする 場合にも, Cd^{2+} の還元電流は Cd^{2+} 濃度の減少に従っ て POOA によって強く抑制されることが認められた.

3・3 電析カドミウムの表面形態と電流振動

陰極として使用した電析カドミウム並びに電流-時間 曲線(Fig. 5)を5分間測定した後の電析カドミウムの 表面写真をFig. 6に示す. 陰極として用いた電析カド ミウムの作製に当たっては,電流-時間曲線を再現性よ く測定することが可能な板状のカドミウム結晶を低炭素 鋼板上に析出させた(Fig. 6A).電流が4.0 A/dm²で 一定となる場合 {Fig. 5(1)} には球状の電析物(直径 約10 µm, Fig. 6B)が,又,小振動が観測される場合 {Fig. 5(2)} には多数の先端に丸みのある突起した電析 物(直径約10 µm, 高さ約20 µm, Fig. 6C)が,それ ぞれ観察された.突起した電析物(Fig. 6C)の先端部 を拡大して観察すると,多数の花弁状の薄片が複雑に入 り組んで析出しているのが認められる (Fig. 6D). 一 方,パルス的な電流振動が観測される場合 {Fig. 5(3)} には微結晶の集合した塊状の電析物 (直径約 7 μ m)が 全面に析出し (Fig. 6E),電流が 0.7 A/dm² まで抑制 される場合 {Fig. 5(4)} には全面一様に微細な結晶粒 (直径約 1 μ m) が析出していた (Fig. 6F).

POOA の濃度が低い場合 (1 mM) には, 電解時間が 経過(約 30 秒) すると限界電流(4 A/dm²) が現れる {Fig. 5(1)}. この限界電流は Cd²⁺ に関する拡散層の 厚みが自然対流により一定に保たれる結果出現すること より, 陰極の凹凸(約 20 μm)に比べて定常的な厚い拡 散層が形成されていることを示唆する.従って,拡散に よって陰極表面に輸送される Cd²⁺ は POOA の抑制効 果の弱い陰極表面で還元析出し, 4 A/dm² {Fig. 5(1)} の電流が流れる.

POOA の濃度が 2 mM の場合には小振動が観測され る. このとき, 陰極上に離散し (間隔は 10~30 μm), 母液側へ突起した電析物(高さ約 20 µm, Fig. 6C)の 先端部で Cd²⁺(活性因子と考える)が還元析出する. 吸着していた POOA(抑制因子と考える)はカドミウ ムの電析過程が進行する間電析物中に埋め込まれ、その 表面濃度は低下する. この結果, 先端部では Cd²⁺の 還元に対する POOA の抑制効果が弱くなり、先端部に 流れる電流は増加する. 先端部での POOA の濃度を一 定に保つためには Cd²⁺ に比して拡散係数の小さな POOA は時間的な遅れの後、先端部に母液から補給さ れ、その表面濃度が増加すると共に Cd²⁺ の還元電流 は再び減少する. 先端部における電流の増減(振動子と 仮定する)はその面積からしてわずかなものと考えられ るが、陰極上に離散した多くの突起物の間で振動子の周 期が同期し、その結果、振幅(微少電流)が増幅され、 約2A/dm²の振幅をもつ小振動 {Fig. 5(2)} として観 測されるものと推定される. 電析物の先端部に認められ る花弁状の薄片(Fig. 6D)は、個々の薄片の側面に POOA が強く吸着して成長を抑制し、薄片の先端が優 先的に成長するために生じるものと考えられる.なお, Fig. 5(2) において小振動の上限の電流値は電解時間の 経過と共に徐々に増加する.この増加は、電解時間が経 過するに従って個々の突起物が徐々に電流方向に成長す ると共に、先端部の花弁状の薄片の数も徐々に増えるこ とに起因すると推定される.

POOA の濃度が 5 mM の場合にはパルス的な電流振動が観測され, 陰極上には微結晶の集合した塊状の電析物が認められるが, 電析物は陰極全面に分布し, その凹凸は 5 μm 以下で極めて小さい. 振動は次のような過程

報



Fig. 6 Scanning electron micrographs of electrodeposited cadmium

A: substrate(0.5 M $H_2SO_4 + 0.25 M CdSO_4 + 0.05 mM POOA$, 0.9 A dm⁻², 90 C s). B: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M CdSO}_4 + 1 \text{ mM POOA}, -1.0 \text{ V}, 5 \text{ min.}$ C: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M}$ CdSO₄+2 mM POOA, -1.0 V, 5 min. D: 0.5 M H₂SO₄+0.4 M CdSO₄+2 mM POOA, -1.0 V, 5 min. E: 0.5 M H₂SO₄+0.4 M CdSO₄+5 mM POOA, -1.0 V, 5 min. F: 0.5 M $H_2SO_4 + 0.25 M CdSO_4 + 5 mM POOA, -1.0 V, 5 min$

BUNSEKI KAGAKU



Fig. 7 Effect of stirring on the current oscillation $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M CdSO}_4 + 5 \text{ mM POOA}; -1.04 \text{ V}; 800 \text{ rpm}$

により発現すると考えられる.

(1)電解を開始する前の陰極表面における Cd²⁺ 濃 度は母液濃度に等しく、そのため POOA の抑制効果は 弱く、電解を開始すると大きな電流が流れる.(2)電解 により陰極上の Cd²⁺ 濃度が低下するに従って電流は 徐々に減少する.(3)陰極上の Cd²⁺ 濃度が減少して 臨界値に達すると、Cd²⁺ の還元析出に対する POOA (抑制因子と考える)の抑制効果が著しく現れ、電流は 急速に低い値まで抑制される.(4)電流が抑制されてい る間にも母液側から Cd²⁺ が拡散によって補給される ため、陰極上の Cd²⁺ (活性因子と考える)の濃度が臨 界値よりも増加すると POOA の抑制効果は急に弱くな り、電流は再び急速に増大する.このような(2)(3) (4)の過程を繰り返すことによりパルス的な電流振動が 発現するものと考えられる.

パルス的な電流振動が観測される実験条件で溶液をか き混ぜながら測定した電流-時間曲線を Fig. 7 に示す. 溶液をかき混ぜて Cd²⁺ に関する拡散層の厚みを薄く すると、パルス的な電流振動 {Fig. 4(3)} は消失し、 代わって小振動が観測された (Fig. 7). このことは、 パルス的な振動が Cd²⁺ の厚い拡散層を必要とするの に対し、小振動は Cd²⁺ の拡散層の内部の陰極近傍が 関与することを意味する.

なお、今後、Cd²⁺ と POOA の母液からの補給速度 並びに結晶の成長速度と結晶構造の異方性に及ぼす POOA の効果などを吟味したうえで、活性因子と抑制 因子のきっ抗作用を考慮し電流振動に寄与する個々の振 動子の同期現象について詳しく検討する必要があるもの と考えられる.

本研究に当たり, *N*,*N*-ビス(モノオキシエチレン)オクタ デシルアミンを快く提供して下さいました(株)花王アトラ スに深い謝意を表します.

(1990年10月,日本分析化学会)
 第39年会において一部発表

文 献

- 1) 根津弘幸, 篠原直行, 金子紀男: 金属表面技術, **36**, 286 (1985).
- 2) N. Kaneko, H. Nezu, N. Shinohara: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 252, 371 (1988).
- 3) 根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行: 電化, 55, 849 (1987).
- 4) 根津弘幸, 篠原直行, 金子紀男: 電化, 58, 259 (1990).
- 5) 根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行: 電化, **54**, 173 (1986).
- 6) 根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行: 電化, 54, 1027 (1986).
- 7) 根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行: 日本分析化学会
 第 39 年会講演要旨集, p. 327 (1990).
- 8) 根津弘幸, 金子紀男, 篠原直行: 金属表面技術, **31**, 244 (1980).
- 9) A. N. Frumkin, B. B. Damaskin: "Modern Aspects of Electrochemistry", Edited by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, No. 3, p. 149 (1964), (Butterworths, London).

☆

Current oscillations during the electrocrystallization of cadmium in the presence of *N*,*N*-bis(monooxyethylene)octadecylamine. Naoyuki SHINOHARA, Norio KANEKO and Hiroyuki NEZU (Faculty of Engineering, Shinshu University, 500, Wakasato, Naganoshi, Nagano 380)

The current oscillations during the potentiostatic electrocrystallization of cadmium from sulfuric acid solutions in the presence of N,N-bis(monooxyethylene)octadecylamine (POOA) have been studied by means of electrochemical methods and scanning electron micrographic observations. Current oscillations with small amplitude and short period,

報文

or with large amplitude and long period, were observed depending on the experimental conditions {electrolytic potential, concentrations of POOA and cadmium(II) ion}. Current oscillation with a small amplitude resulted from synchronization and amplification of a small variation of the current which was locally generated at the tip of the protrutions on an irregular cathode surface. Otherwise, current oscillation with a large amplitude resulted from a periodic appearance of a strong inhibitory effect of POOA on the reduction of cadmium(II) ion corresponding to an increase and decrease in the concentrations of cadmium(II) ion at the flat cathode surface.

(Received June 20, 1991)

Keyword phrases

current oscillation; electrocrystallization of cadmium; adsorption of organic compound.