電 解 Zn 末 の 製 造 条 件 と 化 学 反 応 活 性 の 関 係 に つ い て*

久 保 田 喜 雄**

Yoshio Kubota: Studies on the Properties of the Electrolytic Zn Powder (E-Zn) as Modified by Various Electrolysing Conditions. (On the Reactivity of Zn Powder, 8th Report). It has been found that large dendritic particles were obtained under moderate current densities without stirring, that a high degree of crystal imperfection resulted when an electrolytic solution dilute in zincate and concentrated in NaOH was electrolysed with high current density below 35°C, and that the degree of crystal imperfection corresponded with the reactivity per unit surface area. The low chemical reactivity of E-Zn deposited at higher temperature is due rather to the stabilization of the lattice during the crystal growth than the possible dissolution of the active parts, or the crystal imperfection as formed.

(Received May 2, 1959)

I. 緒 言

Na_2ZnO_2 のアルカリ溶液の電解によつて造つた Zn 末は、蒸留法で造つた Zn 末に比べて化学反応活性が大きく、また粒子の形や面の発達と格子不整の程度の点に蒸留法品と異なつた特徴のあることはすでにのべた通りである⁽¹⁾。この電解法 Zn 末はまた製造条件によつて、粒子の状態や化学反応活性が異なる。電極材質については第 2 報で検討したが、本報ではその他の因子について検討した結果を報告する。

電流密度は電解において重要な因子であるが、Zn 末を製造する場合には、電着物質がデンドライトであるため⁽²⁾、電解が進むとともに電極の表面積は著しく増大する。そのため電流密度を時間的に、また電極全面に規制することは困難となる。次に電解液の攪拌状態も粒子生成上重要な因子であるが、 H_2 の発生状態が時間とともに変わり、それに従つて最も重要な電極附近の攪拌状態も変化するので、攪拌器の回転数だけでそれらを規定することはなかなかむづかしい。電解液組成や電解温度についても同様である。したがつて、厳密に言えば一通りの製造条件を規定しても、一定規格の粉末（化学的純度、粒度、粒子の形および結晶格子の状態が一定である）を再現性よく製造することは困難で、とくに小実験ではその傾向が大きい。しかし電着した Zn 末を電極から剥離する時間間隔を一定にすると、再現性が高まり、Zn 末の性質に及ぼす製造条件の影響の大体の傾向を観察することができたので、これらの結果について報告する。

II. 実験および結果

電解槽および電極は第 1 報で用いたと同一のものである。すなわち陰極に Mg、陽極に Zn を用い、それらのみかけの有効表面積は、 $0.52 \times 0.8 \times 2 = 0.835 \text{ dm}^2$ である。

電解液は 2 L を使用し、攪拌、電解液組成と温度、電流密度、および添加物質の影響を検討した。

生成した Zn 末について粒子形態は光顕微鏡および電子顕微鏡で、結晶格子の状態は X 線回折によつて、また比表面積は 0° における $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の吸着によつて調べた。

また反応活性の目安としては第 1 報で述べたように、3 N-HCl 100 mL に 1g の Zn 末を投入したとき 165 mL あるいは 340 mL の H_2 を発生するまでの平均速度 V_{165} または V_{340} を使用した。

1. 攪拌条件の影響

本実験では攪拌を定量化することは困難なので、(1) 攪拌器を使用しないとき、(2) 180 r/min 程度のゆるやかな攪拌を行つたとき、(3) 600 r/min 程度に強く攪拌したときを検討した。電解液組成は NaOH 300g/L, ZnO 36g/L で、見かけの電流密度は 4.8 A/dm^2 、温度は 30° である。

攪拌器を使用しないときに生成した粒子は第 5 報にも示したようにデンドライトが層状に発達し、粒度も大きくて 500μ に及ぶものもある。攪拌を行うにつれて生成粒子は小さくなり、180 r/min では粒度は $300 \sim 200 \mu$ 位に減じ、600 r/min 程度では粒度は一層下がり $200 \sim 100 \mu$ となり、

Table 1 Effect of stirring during electrolytic deposition on the H_2 evolution rate in HCl (V_{340}) and the specific surface area (S) of the electrolytic Zn powder formed.

Sample	Chemical reactivity in HCl V_{340}	S (m^2/g)	V_{340}/S	X-ray diffraction broadening β° in [103]	Stirring
D-16	2.6	1.73	1.5	0.24	no
E-1	2.5	1.45	1.7	0.25	mild
C-17	1.5	1.48	1.0	0.16	rapid

さらに強く攪拌するとスポンジ状になる。この状態でもデンドライト層構造はできている（第 5 報 Photo.1(b), Photo.2(a)~(e) 参照）。

** 住友化学工業株式会社大阪製造所

* 亜鉛末の反応活性について（第 8 報）

(1) 久保田：本誌，23(1959)，355, 359, 397, 401, 445.

(2) 久保田：本誌，23(1959)，397, 401.

攪拌は陰極に発生する H_2 を電極面から除き, Zn が陰極附近へ, NaOH が陰極から拡散することを促す。したがって, 上記の結果は陰極附近の NaOH 濃度が高く, H_2 の発生が盛んで Zn 濃度が低い方がデンドライトがよく発達し, 見かけの粒度が大きくなることを示している。

これらの粒子について化学反応活性と比表面積を測定した結果は Table 1 の通りである。

この結果は攪拌を強く行くと V_{340} は小さくなり, 比表面積も減少する傾向を示し, X 線的には 001 面の発達が悪くなり, また結晶格子の不整の減少していることを示している (001 面など各指数面の発達に関しては, 第 6 報の Table 4 参照)。

2. 電解液組成および電流密度

電解液中の Zn 濃度, NaOH 濃度, および見かけの電流密度を変えて電解したが, このとき攪拌は行わず, 15 min ごとに電着粒子を極板より剥離した。電解温度は 30° である。その結果得られた Zn 末の反応活性は, 同じ電流密度では Zn 濃度が低いほど, 同じ電解液では電流密度が大きいほど大となる。Fig.1 は電解液組成を変えた場合

Fig.1 Chemical reactivity in HCl and the X-ray diffraction broadening in {103} of E-Zn as modified by various electrolysing conditions.

の 103 面における X 線回折図形の拡がり (β 軸)[†], および単位表面積についての反応活性 (V_{340}/S 軸)と, 電流密度 (横軸) の関係を表わしたものである。

Table 2 Effect of temperature of the electrolysing bath on the properties of particles of E-Zn.

Sample	Temperature of electrolysing bath	Chemical reactivity in HCl V_{340}	Specific surface area $S(m^2/g)$	V_{340}/S	X-ray diffraction broadening $\beta^{\circ \dagger}$
D-13	4°	3.0	1.5	2.0	0.32
D-16	30°	2.6	1.7	1.5	0.24
D-14	50°	2.3	1.6	1.4	0.19
D-15	100°	1.7	1.3	1.2	0.16

この結果では反応活性と回折線の拡がり, すなわち結晶格子の不整の程度とはよく対応している。そして結晶の格

[†] β は Laue の Integral breadth で表わしてある (第 6 報) 参照。

子不整は Zn 濃度が低いほど, また電流密度が大きいほど大きくなることが知られる。

3. 電解温度の影響

NaOH 300g/L, ZnO 36g/L の電解液を攪拌器を使用せず, また電流密度は $4.8 A/dm^2$ で, 電解温度の影響を調べた。その結果は Table 2 に示す通りである。

すなわち, 電解温度の上昇とともに反応活性は低下し, 103 面の回折線の幅の拡がり小さくなり, 結晶格子の不整が少なくなっていることを示している (Fig.2)。

Fig.2 Effect of temperature of electrolysing bath on the X-ray diffraction broadening of E-Zn powder (in {103}).

粒子の形態の変化に関しては, 低温ではデンドライト層の厚さが厚く, 高温では薄く, 粒子の成長は常温附近で最も大きくなり, また 100° の電解法品では電子顕微鏡でみると層構造の乱れが認められ, また一部腐食を受けたような像がみられることを第 5 報で述べた。以下この最後の現象について考察する。この原因として考えられることは, (1) 100° にもなると Zn は濃厚な NaOH と反応して溶解するから, 陰極では Zn の電着に平行して副生する NaOH や既存の NaOH との間に反応が起こり, とくに電着 Zn の活性部分からまず溶出することである。したがって採取された Zn 末は活性部分が化学的に溶解除去されたときものとなり, そのため反応活性が低下し, 格子不整も少ない粒子であると考えられることもできる。(2) しかしまた電着による Zn の結晶の生成途上で格子の安定化に対して, 温度が直接影響することも当然予期される。

これらを判別するため, 電解温度による電着 Zn 量の变化を電量分析法により検討した。

電着量の測定は次のような方法によつた。すなわち, NaOH 300 g/L, ZnO 36 g/L の組成の電解液について陽極には Zn を, 陰極には Mg を用い, 電極の見かけの面積, 電流値を一定にして電解槽の温度を 4° , 40° , 60° , 100° と変化して電解した。一定時間電解後, 電着 Zn を蒸留水中に完全にかきおとし, よく水洗後, NH_4Cl で洗って Na_2ZnO_2 の分解によつて生じた ZnO を除き, さらに水洗を繰返して後, アセトンで洗い減圧乾燥した後秤量した。その結果は Table 3 のようになる。

この結果からは高温で電着量が減じているとは断定しがたい。

4. 電解液への添加物の影響

電解液に微量のゼラチン, 界面活性剤などを添加すると, 電着面の不規則さや, 粗粒晶の生成が防げると通常いわれている。著者は電解液にゼラチン, および Tween 80 を

0.01~0.1% 添加してそのデンドライト生成への影響をみた。この場合、粒子形態に関しては第5報でも述べたが、

Table 3 The amount of precipitation of electrolytic Zn at different electrolyzing temperature.

Temperature of electrolyzing bath	Zn deposited (g)	
	4 A 15 min ($d=5.5\text{ A/dm}^2$)	6 A 30min ($d=8.25\text{ A/cm}^2$)
4°	1.205	2.390
40°	1.175	2.325
60°	1.215	2.398
100°	1.160	2.383
Theoretical weight	1.220	3.660

樹枝状の分岐が多く層の薄い粒子が相当多数混じってくるが、これらの粒子は電子顕微鏡でみると、層の厚さはやゝ薄いようであるが、120°の角度の六角板状片が層状に重なつてデンドライト構造をなすことには変りがない。またX線回折で調べた結果からも、結晶格子の不整の程度などには大差がなく、反応活性も著しい差は認められない。すなわちこの場合通常の電解においていわれているような効果は期待できない。1~0.5% 程度も電解液中にゼラチン、Tween 80などを添加すると、これら添加物が電解液面に皮膜を形成し、極板より発生する気体が大気中へ逃げるのを阻げる。このような状態では電着粒子は大きくデンドライト状になり、X線の的にもc軸に垂直な面の発達が著しく、反応活性もやゝ大きい(第5報 Photo.1(e)(f), Photo.2(j)~(l), 第6報 D-45 参照)。いま、Mg(-)-Ni(+)電極の場合、電流密度 7.2 A/dm^2 で電解すると、3N-HCl中の平均 H_2 発生速度 V_{340} は無添加の時 2.9, Tween 80 0.5% 添加の場合 3.3 となる。

III. 考 察

以上の結果を総括して考えると、電解法 Zn 末の反応活性は電解温度の影響を著しく受け、電解温度が高い場合の製品は純度が同一でも反応活性が低い。この原因としては II-4 でも述べたように、(1) 電着 Zn の活性(格子不整)部分の NaOH への溶解損失、(2) 格子の安定化の二つが考えられる。以下これについて考察する。

さて、X線回折の結果は高温での電解品は結晶格子の不整が減少していることを示している。しかし、100°の電解品でも結晶格子の不整は無くなつてはならず、まだ相当残っている。もし反応活性の減少の原因が(1)に基づくものならば結晶の格子不整はなくなるべきである。また、100°の電解品の反応活性は比表面積の減少を考慮に入れても、4°の電解品に比して 40% 程度減少している(Table 3 の V_{340}/S を参照)。したがつて(1)の原因によるものとする、100°における電着量は4°のときに比して同一電気量では数十パーセントは減少しなければならない。しかるに電量計分析法で検討した結果は電着量は 100°でも変化がない。以上の結果は高温での電解品の反応活性の減少は、(1)の原因によるものでないことを示している。

したがつて温度は結晶格子の生成に対して直接に、あるいは電解時陰極に発生する H_2 の逸散、電解液の拡散などを介して間接に関連しているものであろう。まず温度の結晶生成に対する直接の影響について考えると、結晶が高温で生成する程、結晶成長の途上で格子が安定し不整の少ない構造になりやすいことは当然予測される。一旦電着して格子を形成した Zn 末では、100°程度の加熱では格子の安定化(再配列)にはほとんど効果がないことは、第7報で報告したが、格子の生成時では 100°でも相対な効果のあることが知られる。

つぎに陰極に発生する H_2 の影響について考察すると次のようになる。すなわち電解時の陰極附近における H_2 発生量の盛なこと、すなわちたとえば NaOH 濃度の高いことが反応活性な Zn 末のできる主要な原因であることが認められる。このことは電解液を攪拌しないとき、電着粒子の反応活性が大きくなり、また電解液中の Zn 濃度が低いものを、大電流密度で電解した場合や、Tween 80などを相当量添加して電極面より H_2 の逃げるのを防いだ結果として Zn^{++} の陰極への接近が困難な場合に反応活性な粒子ができることより推論できる。すなわち Zn^{++} 濃度に対して NaOH の濃度が大きいと、電着 Zn 量に対する H_2 発生量が増し、電着 Zn は安定した格子を造りにくいものと考えられる。

この場合、Zn は水素をよく溶解するといわれているから、当然電着 Zn 中に水素が吸蔵乃至溶解される可能性があり、この溶存水素の量が電解法 Zn 末の粒子構造と関連していることが予期される。

ちなみに、電解の極めて初期に電着する Zn 末の活性についてのべる。陰極材料は第2報にものべたように化学的にはほとんど影響が認めないにもかゝらず、Mg 陰極を使用した電着初期の Zn 末の反応活性は、他の極板を使用したときよりやゝ大きい。この原因は一つはすでに述べたように、剥離の際の粒子の圧着であるが、他の一つは陰極における H_2 の発生に関連するものでないかと思われる。すなわち、Mg 極の場合、 $\text{Zn}\cdot\text{Ni}$ や Fe などに比してはるかに H_2 を発生しやすいので、電解初期より陰極附近の水素量が多くなりやすいことに関連していると思われる。

IV. 総 括

以上を総括すると、アルカリ浴電解法 Zn 末の化学反応活性や粒子構造を律している因子の内主要なものは、電流密度と電着面の温度および陰極附近における NaOH の濃度であると考えられ、低温度で Zn の濃度に対して NaOH 濃度が大で、Zn の電着量に対しては H_2 発生量の多いような電流効率の悪いような条件で電解した際に活性な Zn 末ができる。すなわち、電解液は低 Zn、高 NaOH 濃度で攪拌を行わず、大電流密度で電解すると反応活性な粒子が電着する。

終りに本論文を執筆するにあたり、終始御懇切に御指導御討論をしていた京都大学理学部の佐々木申二先生に深謝します。また本研究の発表を許可された住友化学工業株式会社および実験に協力された勝原靖夫氏に感謝します。