カチオン界面活性剤を添加した酸性スズ電解浴

小 浦 延 幸*・向 正 夫*

Acidic Bath for Tin Electrodeposition Containing Cationic Surfactant

Nobuyuki KOURA and Masao MUKAI

An acidic bath of simple electrolyte composition for electrolytic refining of tin was investigated with the object of obtaining a tin deposit of good adhesion. The effects of the addition of cationic surfactants to the bath was studied and the behavior of these additives was discussed.

The results obtained were summarized as follows.

- (1) A tin deposit of good adhesion was obtained from the bath composition of 0.1 mol/l SnCl_2 and 0.25 N HCl at 60°C. However, the optimum current density was very low as 0.16 amp./dm².
- (2) When 0.5 g/l dodecylpyridinium chloride was added to the bath of 0.1 mol/l SnCl_2 and 0.5 N HCl at 60°C, a tin deposit of good adhesion was obtained under high current density (2.4 amp./dm²) and at high current efficiency (99%),
- (3) As the results of the studies on the effects of dodecylpyridinium chloride on the tin electrodeposition, the following conclusion was drawn.

- (a) The additive is strongly polarized as $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^{\oplus}$ and has no secondary substituent.
- (b) Adsorbed atom N is positioned in 6-member ring of plane structure.

1. 緒 言

この研究では、高電流密度のもとで密着性よく緻密な電着スズを得るための簡単な液組成のスズ電解浴を開発することを目標に、塩酸々性塩化スズ浴の基本浴組成とそれへのカチオン界面活性剤添加の効果について検討した。

従来スズはバンカ島あるいはマレー半島などで得られる砂スズと称せられる鉱石から、乾式製錬によって容易に高品位のものが得られた事情から、他の諸実用金属に比較してスズの電解精錬の研究はあまり行なわれなかった。しかし近年スズハク、スズ合金、電気メッキブリキ用陽極などに純度の高いスズが要望され、一方資源的にも砂スズは漸次枯渇しつつあり、諸般の世界情勢からも、品位の低い山スズを主体とする鉱石から純スズを製錬することが必要となってきた。スズの電解精錬が重要な課題となってきた。スズ電解精錬の電解浴としては、アルカリ浴の代表例には第1表のようなものがあげられるが、これらは酸性浴に比して密着性において幾分ま

るほかは電流効率、電着速度、陽極溶解、浴温、浴の電導性、浴の安定性、浴の価格いずれにおいても劣っている。したがって実用浴としてはもっぱら第2表に示するような酸性浴が用いられているが、酸性浴からの電着面は粗暴で密着性が悪い。概してスズは針状結晶となりやすく、これを抑えるためケイフッ酸、ニカワおよびクレゾール、クレゾールスルホン酸、あるいは硫酸ナトリウムなどが配合されてき、著者の1人も硫酸ナトリウムを大量に加えることを試みて小規模の電解精錬に好結果を得

第1表 アルカリ浴

浴 組 成	No. 1 (g/l)	No. 2 (g/l)	No. 3 (g/l)
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	90		12
SnCl_2		50	
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15		
NaOH	7.5	125	2
Na_2SO_3		75	
NaF			4
borax			1
H_2O_2	0.5		

* 東京工業大学 (東京都目黒区大岡山)
Tokyo Institute of Technology

第 2 表 酸 性 浴

浴 組 成	No. 4 (g/l)	No. 5 (g/l)	No. 6 (g/l)	No. 7 ¹⁾ (g/l)	No. 8 ²⁾ (g/l)	No. 9 ³⁾ (g/l)
Sn ²⁺	60	30				
SnCl ₂					200	90
SnSO ₄			54	30~ 90		
H ₂ SO ₄	1	80	100	30~ 150		
H ₂ SiF ₆	150~ 200	50				
HCl					2.3	10
Na ₂ SO ₄				50~ 350		
クレゾールスルホン酸			100	10~ 100		
ク レ ゴ ー ル	10	10		0.5~ 10		
ニ カ ワ	2	2				
β ナ フ ト ー ル			1	0.5~ 1		
ゼ ラ チ ン			2	0.5~ 10		
レ ゾ ル シ ン				20		
Aloin				1~ 3		

た⁴⁾が、浴の管理やコストの面でまだ決定的な浴組成は見出されていない。その他の各種添加剤についても、土肥ら⁵⁾により広範な研究がなされ、スズメッキ用としては工業的に成功しているものもあるが結局複雑な組成となっており、またとくにカチオン界面活性剤に注目しての研究は見当らないようである。

単純な酸性浴としては No. 8, No. 9 のように大量の SnCl₂ を用いる浴が提案されて、よい電着スズを得たと報告されており、筆者らも陽極にスズアマルガムを用いる⁶⁾ことをも考慮してこの塩酸々性塩化スズ浴に注目することとしたが、一般にハロゲンイオンはスズの電着に有害といわれており⁷⁾、とくに 酸性塩化物浴では針状結晶となる傾向が強い⁸⁾。したがって上では SnCl₂ を大量に用いて非常に濃い白濁液とすることによって針状傾向を抑えており、当然激しいカクハンを必要とし電流密度も小さい。そこでこの研究では適当な添加剤を用いることによってこの浴の特徴を生かし、簡単な組成でしかも SnCl₂ 濃度の低い安定な酸性浴を見出そうとした。すなわちスズは結晶成長速度が非常に速いため錫樹とよばれる針状ないし樹脂状の結晶を呈し⁹⁾、均一な電着とならないので、結晶成長を抑えて結晶核の発生を促すように、結晶成長点すなわち活性点¹⁰⁾に選択的に添加剤を吸着させることによって、その部分への電析を阻害せしめる¹¹⁾なら均一平坦電着が可能となるであろうことを期待して、SnCl₂-HCl 系浴に負電荷をもつ固体表面に強く吸着する性質を有す¹²⁾カチオン界面活性剤の添加を試みることとした。

2. 実験方法

2-1 電解装置および操作

電解装置としては、±0.2°C に制御された恒温槽中に電解槽を固定し、底に回転子を入れてマグネティックスターラーで浴のカクハンを行なった。電解槽は 300ml ビーカーとし、30×40mm 陽極スズ板の間に同寸法の陰極板を配置し、極間距離は30mmとした。陰極板には 18/8 ステンレス板上にケイフッ酸浴でスズメッキしたものをを用い、電解前に 0, 02, 04, 05 番のエメリーペーパーで順次研磨してのち、超微粒クレンザーで脱脂、水洗を行なった。電位測定には東亜電波製 EPR-2 T 型 高感度記録計を用い、また電気量測定には銅電量計を使用した。電解時間はスズ電着量が約 300mg になるよう調節した。電解後ただちに陰極板を取り出して十分水洗し、アルコール洗浄の後乾燥空気乾燥させ、重量測定後オリンパス金属顕微鏡 MF 型で電着面の中央部を顕微鏡観察した。

2-2 試薬および金属スズ

試薬はすべて特級試薬を用い、電解液調製には所定量の SnCl₂・2H₂O を所定量の 8N HCl 中に加えて完全に溶解させ、純水を加えて 300 ml とした。これにカチオン界面活性剤を添加する際は、加温して完全に溶解させた。また陽極に用いる金属スズとしては 99.99% 電気 Sn を用いた。

3. 実験結果

3-1 SnCl₂-HCl 系浴

まず SnCl₂-HCl 系浴について、SnCl₂ 濃度の低い範囲すなわち塩酸々性溶液中に Sn²⁺ が安定に存在しうる濃度範囲で、この浴の最適組成、電流密度 (C.D. と略記)、および浴温の検討を行なった。

電解液：0.05～0.5M/l SnCl₂+1.0N HCl
C.D.：0.16A/dm²，浴温：60°C

第1図 塩化第一スズ濃度と電流効率

電解液：0.1M/l SnCl₂+0.1～2.0N HCl
C.D.：0.16A/dm²，浴温：60°C

第2図 塩酸濃度と電流効率

電解液：0.1M/l SnCl₂+0.25NHCl
C.D.：0.10～0.24A/dm²，浴温：60°C

第3図 電流密度と電流効率

(a) C.D.：0.16A/dm²，×600

(b) C.D.：0.24A/dm²，×600

(c) C.D.：0.24A/dm²，×150

(d) HCl：1.0N，C.D.=0.16A/dm² ×600

写真1 0.1M/l-SnCl₂+0.25N-HCl 系浴のスズ電着面

3-1-1 SnCl₂ および HCl 濃度

HCl濃度は1.0Nと設定し，SnCl₂濃度を变化させつつスズ電着の電流効率(C.Effと略記)を測定して，第1図のような結果を得た。C.Effはいずれも85%以上であるが，0.1M/l付近で極大(93%)を示し，0.5M/l以上では電解中にSn⁴⁺の加水分解による白濁が認められた。なお0.05M/l以下では急激にスズの電着状態が悪くなった。そこでSnCl₂濃度は0.1M/lとすることとし，HCl濃度を变化させつつC.Effの測定を行ない，第2図のような結果を得た。この場合はHCl 0.25N付近でC.Effは明瞭に極大(99%)を示し，2.0Nでは80%と低下した。一方電着状態については，0.1Nではやや粉状を呈し，0.25Nで密着性のよい金属光沢を現わしたが，2.0Nになると電

極の周辺部に針状結晶を生じ極表面に多少気泡の発生が見られた。そのためC.Effも低下するものと思われる。これらの結果から浴組成としては，SnCl₂濃度は0.1M/l，HCl濃度は0.25Nとすることが適当と思われる。なお陽極溶解のC.Effはいずれの場合も常に100%であった。

3-1-2 電流密度および浴温

上記の電解浴を用い最適C.D.範囲を検討した。その結果は第3図のようにC.Effは0.16A/dm²において極大(99%)となり，スズの電着状態は肉眼観察ではいずれの場合も非常によく，0.24A/dm²となると極の周辺部に小さな針状結晶が見られる程度であった。電着面の顕微鏡観察によると，0.16A/dm²の場合(写真1—(a))結晶は大きな成長ピラミッド型であるが，ピラミッドの頂上と底部との高低差は0.5μ前後で，この場合の電着層の厚さ約17μに比してはるかに小さい。ところが0.24A/dm²の場合(写真1—(b))はピラミッド状からさらに電極面に対し垂直方向への結晶成長が盛んになり，結晶面の高低差がはげしくなってデントライト結晶へすすむ初期状態を思わせる。しかしこの場合でも倍率150の写真(写真1—(c))で示されるように，まだ密着性はよい。比較のためHCl濃度1N，C.D. 0.16A/dm²の場合を写真1—(d)に示すが，結晶は明らかにデントライト状に移行し，結晶面の高低差は2～3μとなっている。これらのことよりC.D.は0.16A/dm²が最適であると判断した。

第3表 スズ電着状態

電解液：0.1 M/l—SnCl₂+0.5N—HCl+0.5g/l—界面活性剤C.D.：1.5 A/dm²，浴温：60°C，カクハン：200 r.p.m.

種類	カチオン界面活性剤		スズ電着状態
第1アミン	オクタデシルアミンアセテート	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ N(H) ₂ CH ₃ COOH	電極全面を細い針状結晶のかたまりが覆う
第4アンモニウム	テトラメチルアンモニウムクロライド	(CH ₃) ₄ N Cl	電極全面を大きな突起状結晶が覆う
	トリメチルドデシルアンモニウムクロライド	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₃ Cl	電極の半面に細い針状結晶が散在
	トリメチルヘキサデシルアンモニウムブロマイド	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br	細い針状結晶，上よりやや多い
	トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ N(CH ₃) ₃ Cl	同 上
	ベンザルコニウムクロライド	R*—N(CH ₃) ₂ CH ₂ — Cl	電極全面を細い針状結晶が覆う
	ベンジルドデシルアンモニウムクロライド	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₂ CH ₂ — Cl	同 上
	ドデシルピリジニウムクロライド	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ —N Cl	針状結晶なし 密着性非常に良好
無添加剤	ドデシルピコリニウムクロライド	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ —N —CH ₃ Cl	同 上
	無 添 加 剤		太く長い樹脂状結晶

*R は C₈～C₁₈ の混合物

ついで浴温の検討を行なったが，70°C以上では C.Eff が急激に低下し，また電着状態は 60～70°C において最も良好であったので，最適浴温としては 60 °C とすることとした。したがって以降の実験はすべて浴温60°Cとした。

3-2 カチオン界面活性剤の添加

上記の最適電解液組成，電解条件のもとに，平坦で密着性良好な電着スズが得られるが，C.D. が 0.16 A/dm² と非常に小さいことは電解精錬の実用浴として問題である。そこで C.D. を大きくする解決策として，第3表に示すような各種のカチオン界面活性剤添加の効果を検討することとした。この場合予備実験によって HCl 濃度をさらに高くしうることがわかったので，Sn²⁺をより安定に存在させるため HCl 濃度は 0.5N とした。その結果添加剤効果は第1アミンより第4アンモニウムの方がよく，第4アンモニウムのうちでは第1置換基が大きいほど，また第2置換基が小さいほどよいことがわかった。とくにN原子を6員環中に含み，第2置換基を有しないドデシルピリジニウムクロライドがとくにすぐれた平坦化効果を有していた（ドデシルピコリニウムクロライドについては後述）。なお第3表の測定の際の自然電極

電解液：0.1M/l—SnCl₂+0.5N—HCl+0.5g/l—dodecylpyridinium chloride
C.D.：0.4～2.4A/dm²，浴温：60°C，カクハン：200 r.p.m.

第4図 ドデシルピリジニウムクロライド添加浴の電流密度と電流効率

電位 (C.D.：0) および電解電位 (C.D.：1.5 A/dm²) の測定結果を第4表に示す。

3-3 ドデシルピリジニウムクロライド添加浴

スズ電着のための添加剤としてはドデシルピリジニウムクロライドがすぐれていることが明らかとなったので，SnCl₂濃度は0.1M/l，HCl濃度は0.25Nとしてドデシルピリジニウムクロライドを0.5g/l添加した浴に

第4表 自然電極電位および電解電位

カチオン界面活性剤の吸着基	電 位 (V vs. S.C.E.)	
	C.D. = 0	C.D. = 1.5 A/dm ²
界 面 活 性 剤 な し	- 0.538	- 0.543
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{N}^{\oplus}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	- 0.507	- 0.560
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_3 \end{array}$	- 0.493	- 0.509
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_3 \end{array}$	- 0.553	- 0.584
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_3 \end{array}$	- 0.540	- 0.543
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_3 \end{array}$	- 0.530	- 0.534
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^{\oplus}-\text{CN}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	- 0.546	- 0.560
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^{\oplus}-\text{C}_6\text{H}_5$	- 0.500	- 0.531
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^{\oplus}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	- 0.510	- 0.532

ついて C.D. と C.Eff の関係を調べた (第4図)。この場合 C.D. を非常に大きくすることが可能となり、2.4 A/dm² において C.Eff は最も高く 99% となり、電着状態もこのような高電流密度にもかかわらず電解時間 1 h (スズ電着量約 1.2g) 後によりやく電極の周辺部に微量の小針状結晶状態を呈する程度であった。なお低電流密度域で多少 C.Eff が低下しているが、これは弱 HCl 濃度のために若干存在する Sn⁴⁺ の影響、あるいは添加剤の強い吸着力による影響と思われる。一方スズ電着面の顕微鏡観察では、0.4 A/dm² の場合 (写真 2-(a)) 結晶は電極面の水平方向に広がっていて、いわゆる塊状を呈しており、結晶核の密度が増加して電析物の粒度が細くなる¹¹⁾傾向を示している。0.8 A/dm² の場合 (写真 2-

(b)) もほぼ同様であるが、2.4 A/dm² (写真 2-(c)) では結晶が小さくなるとともに、わずかにピラミッド状の結晶も散在し、結晶に高低差がはっきりと現われて、垂直方向への結晶成長 (すなわちデントライト結晶への移行) の傾向がわずかながら認められた。なお HCl 0.5N の場合は C.D. 0.8 A/dm² (写真 3-(a))、2.4 A/dm² (写真 3-(b)) いずれも 0.25 N の場合とほぼ同様の傾向を示し、高電流密度 (2.4 A/dm²) ではむしろ 0.5N の方が結晶の高低差は小さくなっていて、浴の安定性をも考慮すれば HCl 濃度は 0.5 N の方がよいと判断される。そこで 0.1 M/l-SnCl₂, 0.5 N-HCl, 0.5 g/l-dodecylpyridinium chloride なる電解浴を用い、陰極表面積を 120cm² とスケールアップし、1 A/dm² で 10h

(a) C.D. : 0.4 A/dm², ×600(b) C.D. : 0.9 A/dm², ×600(c) C.D. : 2.4 A/dm², ×600写真2 0.1 M/l-SnCl₂+0.25 N-HCl+0.5 g/l-dodecylpyridinium 系浴のスズ電着面 (a) C.D. : 0.8 A/dm², ×600(b) C.D. : 2.4 A/dm², ×600写真3 0.1 M/l-SnCl₂+0.5 N-HCl+0.5 g/l-dodecylpyridinium chloride 系浴のスズ電着面

の電解実験を行なったところ、電着面は見事に平坦で針状結晶が認められず、密着性も良好であることを確かめた。

なおこれらの電解実験における陽極のスズ溶解の C.Eff は常に 100% であった。

また第3表において好結果の得られたドデシルピコリニウムクロライドについても検討を行なったところ、ドデシルピジニウムクロライドと同様よい結果が得られたが、2.4 A/dm² と高電流密度になると電極の周辺部に針状結晶が認められ、平坦化効果は多少劣ることがわかった。

4. 考 察

金属面への界面活性剤の吸着現象やその機作に関しては、防食関係の研究の中で数多く取扱われているが、それらの解析の中には金属析出の平坦化機作と関連させることが可能なものも少なくない¹¹⁾。カチオン界面活性剤は金属の負に帯電した部分にファンデルワース力によって¹³⁾、あるいは金属との化学的結合力によって¹⁴⁾、¹⁵⁾ 吸着するとされている。その吸着の効果については、吸着力すなわち極性基の極性の強さおよび化学結合力の強さで表わされ、あるいはまた析出金属イオンの拡散を抑止するのみならず界面での電気抵抗を増す効果¹⁶⁾などを

有する有機基のしゃへい効果¹⁷⁾でも表わされている。そこでスズ電解浴に添加剤として加えられたカチオン界面活性剤の有効性およびその効果の機作について、まずそれらの極性の強さについて検討し、ついでしゃへい効果をも含めた吸着効果について検討した。

なおここで化学吸着についても考慮しなければならないが、スズの化学吸着に関する知見が乏しく、またこの際は物理吸着の寄与の方がはる

かに大きいと考えられるので無視することとした。

4-1 極性基の極性の強さ

カチオン界面活性剤の極性基がもつ極性の強さは、塩基性解離定数または塩基度によって表わされる。たとえばアミンの場合

なる解離反応において、その解離定数 (Kb) は

$$Kb = \frac{[R_3NH^+][OH^-]}{[R_3N]}$$

であり、塩基度 (pKb) は

$$pKb = -\log Kb$$

である。第1, 第2, 第3アミンの中から数値例を示せば第5表のようで、有機基が大きいほど極性も強く、それは第2, 第3置換基についても肯定される。またアミンの種類については、第1アミンより第2アミンの方が強いが、第3アミンでは立体障害等が生じて第1アミン

第5表 塩 基 度 (25°C)¹⁸⁾

CH ₃ NH ₂	3.37	CH ₃ CH ₂ NH ₂	3.27
(CH ₃) ₂ NH	3.22	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	2.89
(CH ₃) ₃ N	4.20	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	3.36

よりも弱くなる。このような傾向は Hackerman¹⁹⁾, あるいは藤井¹⁷⁾の鉄腐食の研究においても明らかにされている。また第4アンモニウムについては, $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{OH}^-$ の pKb は 0 であり, $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$ はこの強塩基と強酸の塩であるから, 第4アンモニウムは非常に強い極性を有すると考えられる。第1アミンと第4アンモニウムといずれの極性が強いかは直接定量的に明らかにできないが, Hackerman ら¹⁹⁾によれば第4アンモニウムの方がはるかに強く吸着するという結果が得られている。したがって第3表の実験結果において, 第1アミンよりも第4アンモニウムの方がよい結果の得られた事実がうなずける。しかし添加剤の効果を単に極性基の強さからだけで説明しようとする, 極性の強さと添加剤としての効果(たとえば $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$)

と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ を対比), あるいは極性の強さにはほとんど差はないのに添加剤効果に差の出る場合(たとえば $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ を対比)などについては説明不可能となり, そこで他の作用の導入が必要となる。

4-2 吸着効果

添加剤が吸着効果(電着面の平坦化効果)を現わすためには, シャーヘイ効果をも考慮に入れて, 前述のようにスズ電着面の活性点に強く吸着してスズの結晶成長を抑える必要がある。すなわち強いスズの垂直方向への結晶成長を抑えたと十分なだけ強く添加剤が吸着していることが必要で, そこでその吸着効果の機作としては添加剤の極性の強さに加えて, さらにその極性基の構造にも考慮を払った考察が必要と考えられる。そのためカチオン界面活性剤を添加した浴について, 電位的な検討も行なった。

第4表において通電流0の場合, 第1アミンのオクタデシルアミン基, 小さな置換基しか持たないテトラメチルアンモニウム基, およびNが6員環の中に入り第2置換基を持たないドデシルピリジニウム基などを添加した際の電位は $-0.493 \sim -0.507\text{V}$ であり, その他(ドデシルピコリニウム基は除く)の場合の $-0.530 \sim -0.553\text{V}$ と比較してかなり貴となっている。前者の場合は添加剤の吸着によって金属スズの酸への溶解, したがって $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ なる反応が抑制されて自然電極電位は貴となり¹⁹⁾, 後者の場合は第2置換基などによる立体障害¹⁹⁾, ²⁰⁾あるいは隣接分子への干渉²¹⁾等によってスズの溶解すなわち H_2 の発生を抑制することができず, 無添加剤浴の自然電極電位 -0.538V に近い卑な電位を示すものと推定される。このような置換基の影響については,

極性の増加による影響と, 第4アンモニウム(Nが鎖中にある場合)が4面体構造をとるためとくに顕著となる立体障害等による影響との2つの相反する作用機作が考えられる。第1置換基が $\text{C}_{12}-$, $\text{C}_{16}-$, $\text{C}_{18}-$ でその他の置換基がいずれもメチル基である場合は, 自然電極電位も電解電位もこの順序で貴となり, 第1置換基の大きいほど吸着力も強くなる²²⁾という傾向を示している。これは第3表の電着状態を観察した結果においても肯定される。しかし第2置換基が $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ と大きくなったベンジルドデシルアンモニウム基の場合の自然電極電位は -0.546V で, 極性の強さから見れば上述の $\text{C}_{16}-$ の場合にはほぼ匹敵することが示唆されるが, 電解電位ははるかに卑となり, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 基の立体障害等の影響が現われていることを示している。このような考えのもとに, 第2置換基を持たないオクタデシルアミン基, ドデシルピリジニウム基, および置換基がいずれも小さいテトラメチルアンモニウム基などを添加した浴ではいずれも自然電極電位が貴となることを説明しようが, 立体障害を考慮するのみでは吸着効果を十分に明らかにすることはできない。すなわち前3者のうち C.D. $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ で効果的な添加剤として顕著な作用が認められたのは, 第3表に示すようにドデシルピリジニウム基のみであった。オクタデシルアミン基添加のときの電解電位は -0.560V と非常に卑で, スズ電着も針状結晶となりその吸着力がスズの結晶成長を抑えるほど強くないことがわかる。しかしテトラメチルアンモニウム基添加のときは, 電解電位が -0.509V と最も貴でありながら電着面が突起状結晶になるという特異な現象が現われる。このような場合は吸着分子の溶液中での動きやすさに対して考慮を払う¹⁹⁾, ¹⁹⁾とともに, その吸着力はあまり強くないが電極全面を弱く覆っているためと考えることができよう。一方ドデシルピリジニウム基は特殊な第4アンモニウムであるが, $[\text{R}-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4)]^+\text{OH}^-$ も $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{OH}^-$ と

同様強塩基である²³⁾から, $\text{R}-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4)$ 基の極性は強い。また第2置換基をもたない上, 吸着原子Nを含む6員環は平面構造をとることなどから, この添加剤には立体障害はありえず, Hackerman らのいう吸着面積の大きさにも効いてくる*。したがってこのドデシルピリジニウム基添加の場合にのみすぐれた吸着効果が現われて, スズの結晶成長を抑えて結晶核発生速度を増し電析物の粒度を細くするとともに結晶がいわゆる塊状を呈する(写真2, 3)という, 良好な電着結果が得られたものと考えられる。Nを含む6員環にメチル基の入ったド

* $\text{R}-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4) \rightleftharpoons \text{R}-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4) \rightleftharpoons \text{R}-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4)$
なる共鳴効果により, 一層この効果が強められる。

デシルピコリニウム基の場合、6員環が平面構造をとるためほとんどメチル基の影響は現われず、ドデシルピリジニウム基の場合とほぼ同様電着により結果をもたらしたが、C.D. を 2.4 A/dm^2 まで上げるとその立体障害によるためと思われる影響が出て、若干の針状結晶が認められた。一般に $\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ と $\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array} - \text{CH}_3$ の塩基度を比較した場合、R が大きくなると立体障害のため後者の方が弱くなるともいわれており²⁴⁾、この結果はそれをうらづけている。

なお電解电位において、無添加剤浴の場合 -0.528 V と比較的貴に現われている理由は、電着スズが太い針状結晶のために真の C.D. が小さくなっていることが考えられ、またトリメチルドデシルー、トリメチルヘキサデシルー、トリメチルオクタデシルー、ペンシルドデシルー、アンモニウム基など添加の場合、いずれも卑となっているのは、それらの電着面が非常に細い針状結晶であるため真の C.D. が前者よりも大きくなっていることによると考えられる。そのためこれらの結果は、結晶核生成速度と過電圧の関係すなわち律速過程の如何にかかわらず過電圧が増すほど結晶核生成速度が増すという関係^{11), 25)}を満足しない。しかし密着性良好なドデシルピリジニウム基添加の場合はこの関係を満足して、その添加が結晶核発生を促進させていると理解される。

5. 結 言

スズ電解精錬用の電解浴について、簡単な浴組成で密着性のよい電着スズを得ることを目標に、塩酸々性塩化スズ浴とそれへの各種カチオン界面活性剤添加について検討し、ドデシルピリジニウムクロライド添加浴を開発することに成功し、またこの添加剤の作用効果と機作について考察を行なった。要点はつぎのようである。

1. 0.1 M/l-SnCl_2 , 0.25 N-HCl の組成浴で密着性良好なスズ電着が得られたが、実用浴としては C.D. が 0.16 A/dm^2 と非常に小さいことが欠点とされた。

2. 上記塩酸々性塩化スズ浴に添加剤としてカチオン界面活性剤を加えた 0.1 M/l-SnCl_2 , 0.5 N-HCl , $0.5 \text{ g/l-dodecylpyridinium chloride}$ の組成浴では、C.D. を 2.4 A/dm^2 と高電流密度にしても電流効率がよく、しかも密着性良好で平坦なスズ電着が得られた。

3. ドデシルピリジニウムクロライドの添加効果の機作としては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ 基の極性の強さ、第2置換基をもたないこと、吸着原子が平面構造をとる6員環中に含まれていることなどが考察された。

(1968—8—1受理)

文 献

- 1) P. R. Pine, Trans. Electrochem. Soc., **80**, 631 (1941)
- 2) T. Rocks,ch, ドイツ特許, 370194, 376775 (1922)
- 3) C. L. Mantell, TIN, The Chemical Catalog Co. Inc., (1929)
- 4) 向, 日鉦, **74**, 104 (1958)
- 5) 土肥他, 本誌, **13**, 515 (1962), **14**, 406, 481 (1963), **15**, 385 (1964), **16**, 293 (1965)
- 6) 小浦, 向, 日鉦, 投稿中
- 7) Metal Finishing Guidebook Directory, Finishing Publication, Inc., p. 331 (1955)
- 8) 亀山, 電気化学の理論及応用, 中巻 p. 268 (1958)
- 9) 無機化学全書, XII—1—1, (1963, 丸善)
- 10) 外島, 基礎電気化学, (1965, 朝倉書店)
- 11) J. M. West, Electrodeposition and Corrosion Process, D. Van Nostrand Co. Ltd., London, (1965)
- 12) 桜井他, 応用界面化学, p. 132 (1967, 朝倉書店)
- 13) たとえば C. A. Mann, et al., Ind. Eng. Chem., **28**, 159 (1936)
- 14) N. Hackerman, et al., ibid., **46**, 523 (1954)
- 15) J. A. Crossley, et al., Electrochimica Acta, **11**, 1153 (1966)
- 16) W. Machu, Trans. Electrochem. Soc., **72**, 333 (1937)
- 17) 藤井, 電化, **24**, 156 (1957)
- 18) たとえば フィーザー有機化学, 上巻, 中西訳, (1963, 丸善)
- 19) N. Hackerman, et al., Corrosion, **11**, 249 t (1955)
- 20) C. C. Nathan, ibid., **12**, 161 t (1956)
- 21) L. W. Jones, et al., ibid., **11**, 217 t (1955)
- 22) I. W. Wark, et al., Trans. AIME, **112**, 189 (1934)
- 23) ブルートス有機化学, 下巻, 中西訳, 東京化学同人, p. 822
- 24) 岡本, 有機反応機構, 東京化学同人, p. 40
- 25) 前田, 電極の化学, p. 284 (1966, 技報堂)

「研究」および「研究ノート」論文募集

本協会会員各位は本会誌「研究」および「研究ノート」欄へ投稿することができます。
現在研究を進めていられるもの、また、すでに研究を終えられたものに関し、本会投稿規定によりご投稿下さい。