亜鉛の結晶電析に及ぼす 3-置換ピリジニウム化合物の影響

根津 弘幸*・金子 紀男*・篠原 直行*

Effects of 3-Substituted Pyridinium Compounds on the Electrocrystallization of Zinc

Hiroyuki NEZU*, Norio KANEKO* and Naoyuki SHINOHARA*

Effects of 3-substituted pyridinium compounds (1-benzyl-3-carbamoylpyridinium chloride (I) and 1-benzyl-3-carboxypyridinium chloride (II)) on the electrocrystallization of zinc from an alkaline cyanide bath have been studied by electrochemical methods, microscopic observation and X-ray diffraction. The zinc deposit from an alkaline cyanide bath exhibited a preferred orientation with the (11 $\bar{2}$ 0) plane parallel to the surface, and its cross section showed a fibrous structure. On the other hand, the zinc deposit from the bath containing pyridinium (I) exhibited the (10 $\bar{1}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 1) planes oriented with the surface, and the zinc deposit from the bath containing pyridinium (II) exhibited a preferred orientation with the (10 $\bar{1}$ 0) plane. Their cross sections did not show fibrous structures but textures with fine grains.

1. 緒 言

カルバモイル基あるいはカルボキシル基を3位に置換基とするピリジニウム化合物は、アルカリ性シアン溶液から亜鉛を電析させる際の添加剤として有効であるとの報告がある^{1),2)}。しかしながら、これらのピリジニウム化合物の電気化学的特性あるいは電析亜鉛の組織構造に及ぼす影響についての議論は行なわれていない。

したがって筆者らは、塩化3-カルバモイルベンジルピリジニウムおよび塩化3-カルボキシベンジルピリジニウムの滴水銀電極上におけるポーラログラフ的還元機構ならびに吸着について検討を試みてきた^{3),4)}。

本研究では、電析亜鉛の表面および断面の光学顕微鏡による観察ならびに結晶配向性に及ぼす上記ピリジニウム化合物の影響について検討した。

2. 実 験

2-1 実験装置および方法

直流ポーラログラムおよび電気毛管曲線の測定には柳本製ポーラログラフP8-A型を使用した。滴水銀電極の毛管特性は、 $h=60\text{cm}$ のとき、 $t=4.31\text{ sec/drop}$ 、 $m=$

1.714mg/sec (1 M塩化カリウム溶液中、開回路のとき)であった。

固体電極を用いたときの電流-電位曲線の測定および定電流電解には柳本製ポテンシオスタットV8-2010型を用い、電析亜鉛の表面および断面の観察にはオリンパス製金属顕微鏡BHM型を使用した。断面の顕微鏡観察を行なう際のエッチング液としてはナイトール(5%硝酸を含むエチルアルコール溶液)を用いた。また、電析亜鉛の結晶配向については理学電機製D-8C型X線回折装置を用いて検討した。使用したX線はニッケルフィルタによるCuK α 線(管電流; 10mA, 管電圧; 11.5KV)である。

陰極として用いた鉄板の前処理は以下に述べる方法により行なった。すなわち表面積 10cm^2 の軟鋼板を、脱脂浴(50~60°C)に30分間浸せきしたのち水洗する。次に、この軟鋼板を陽極として電流密度 10A/dm^2 で1分間電解研磨したのち水洗し、陰極として使用した。なお、脱脂剤としてはディップソール製アルカリ型浸せき脱脂剤44-S(40g/l)を、また研磨剤としてはディップソール製電解研磨剤NC-10(100g/l)を、それぞれ使用した。

電流-電位曲線の測定および定電流電解を行なう際の基本浴組成は、2 M水酸化ナトリウム+2 Mシアン化ナトリウム+0.5 M酸化亜鉛とし、電解液量は100mlとし

* 信州大学工学部(〒380 長野市若里500)
Fac. of Eng., Shinshu Univ. (500 Wakasato,
Nagano 380)

た。測定温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、電位は飽和カロメル電極を基準として測定した。

2-2 試料

塩化3-カルバモイルベンジルピリジニウム (m.p.= $233 \sim 236^\circ\text{C}$) は Karrer らの方法³⁾により、ニコチン酸アミドと塩化ベンジルから合成し、また、塩化3-カルボキシベンジルピリジニウム (m.p.= $185 \sim 187^\circ\text{C}$) は Anderson らの方法⁴⁾により、ニコチン酸と塩化ベンジルから合成した。

水酸化ナトリウム (NaOH)、シアン化ナトリウム (NaCN) および酸化亜鉛 (ZnO) は和光純薬製特級試薬を使用した。

3. 結果および考察

3-1 ピリジニウム化合物の直流ポーラログラムおよび電気毛管曲線

滴水水銀電極上におけるピリジニウム化合物の還元ならびに吸着について検討するために、基礎液 (2 M NaOH + 2 M NaCN) 中における塩化3-カルバモイルベンジルピリジニウム [ピリジニウム (I)] および塩化3-カルボキシベンジルピリジニウム [ピリジニウム (II)] の直流ポーラログラムならびに電気毛管曲線を測定した。これらの結果を図1に示す。

Fig. 1 Electrocapillary curves and polarograms of pyridinium (I) and (II).

- 1; 2M NaOH+2M NaCN
- 2; 2M NaOH+2M NaCN+3mM pyridinium (I)
- 3; 2M NaOH+2M NaCN+3mM pyridinium (II)

アルカリ性シアン溶液中において、ピリジニウム (I) は二段の還元波 ($E_{1/2}^I = -1.22\text{V}$, $E_{1/2}^{II} = -1.60\text{V vs. S.C.E.}$) を、またピリジニウム (II) は一段の還元波 ($E_{1/2} = -1.14\text{V vs. S.C.E.}$) を与えた。

一方、図1より基礎液にピリジニウム化合物を添加した場合の電気毛管曲線は、基礎液の曲線に比べて滴下時間が減少しており、ピリジニウム (I) および (II) とともに電極面に吸着しているものと考えられる。これらの曲線において、基礎液とピリジニウム化合物を含む溶液との滴下時間の差は、ピリジニウム (I) の方が (II) より大きく、したがって吸着量はピリジニウム (II) に比して (I) の方が多いものと推定される。この場合、ピリジニウム (I) は陽イオン (R^+-CONH_2) の形で存在し、ピリジニウム (II) はアルカリ性溶液中においてカルボキシル基が解離して両性イオン (R^+-COO^-) の形で存在しているものと考えられる⁴⁾。

さらに、ピリジニウム (I) は -1.18V に、またピリジニウム (II) は -1.10V に折れ目をもつ電気毛管曲線を与えており、これらの折れ目の電位は、ピリジニウム (I) の場合はその第一波の半波電位に、またピリジニウム (II) の場合はその還元波の半波電位に、ほぼ一致している。したがってこれらの折れ目の電位より正側においては酸化体であるピリジニウム化合物が、また折れ目の電位より負側においてはピリジニウム化合物の還元

Fig. 2 Current density vs. potential curves of zinc ion.

- 1; 2M NaOH+2M NaCN+0.5M ZnO
- 2; 2M NaOH+2M NaCN+0.5M ZnO+3mM pyridinium (I)
- 3; 2M NaOH+2M NaCN+0.5M ZnO+3mM pyridinium (II)

生成物である6,6'-二量体³⁾が吸着しているものと考えられる。

また基礎液の曲線とピリジニウム化合物を含む溶液の曲線が交差する電位(ピリジニウム(I)では-1.55V, ピリジニウム(II)では-1.40V)において,それぞれのピリジニウム化合物の還元生成物は脱着するものと考えられる。

3-2 固体電極上における亜鉛の電析

亜鉛イオンの還元及ぼすピリジニウム化合物の影響について検討するために,基礎液(2M NaOH+2M NaCN+0.5M ZnO)ならびに基礎液にピリジニウム(I)あるいは(II)を添加した溶液について鉄電極を用いて電流-電位曲線を測定した。これらの結果を図2に示す。

基礎液について求めた電流-電位曲線は一段の限界電流($i_L \approx 1 \text{ A/dm}^2$)を与え,亜鉛の析出電位は約-1.6Vであった(図2の曲線1)。アルカリ性シアン溶液からの亜鉛イオンの還元析出過程は,固体電極上では次のように考えられている⁷⁾。

一方,基礎液に3mMのピリジニウム(I)を添加して得た電流-電位曲線(図2の曲線2)は,基礎液の曲線に比べて亜鉛の析出電位が約0.15V正側に移行した曲線となっている。しかしながら,基礎液に3mMのピリジニウム(II)を添加して得た電流-電位曲線(図2の曲線3)においては,亜鉛の析出電位は基礎液の曲線における析出電位とほぼ一致している。これらのピリジニウム(I)と(II)による亜鉛の析出電位への影響は,一電子還元過程によって生成したピリジニウム(I)の還元生成物である6,6'-二量体が電極表面に吸着するのに対して,ピリジニウム(II)の還元生成物である6,6'-二量体は,そのカルボキシル基がアルカリ性溶液中において解離して負電荷のみもっているために,ピリジニウム(I)の還元生成物に比較してその吸着量が少ないためであると考えられる。

さらに図2より明かなように,ピリジニウム(I)を添加することにより,限界電流より高い電流密度における電位が約0.1V正側に移行しているのに対し,ピリジニウム(II)を添加した場合にはその電位はほとんど変化していない。このことはピリジニウム(I)を添加することによって水素の発生がより容易になることを示すものと考えられる。すなわち電極面に吸着しているピリジニウム(I)の還元生成物である6,6'-二量体はその分子内にカルバモイル基を有するために接触作用を示し,以下に示すような反応により水の分解反応を促進するこ

とによって電位が正側に移行するものと推定される。

なお 4 A/dm^2 で定電流電解するときの電流効率について,基礎液,基礎液に3mMのピリジニウム(I)を添加した場合,基礎液に3mMのピリジニウム(II)を添加した場合を相互に比較すると,それぞれ79%,58%,70%であり,特にピリジニウム(I)を添加した場合は低い電流効率を与えている。

3-3 電析亜鉛の表面および断面の組織

基礎液(2M NaOH+2M NaCN+0.5M ZnO)および基礎液にピリジニウム化合物を添加した溶液から得た電析亜鉛の表面ならびに断面の組織を光学顕微鏡により観察した。

図3は,基礎液から電流密度 4 A/dm^2 で1時間定電流電解して得た電析亜鉛の表面および電流密度2,3,4 A/dm^2 で1時間定電流電解して得た電析亜鉛の断面に対する顕微鏡写真を示したものである。基礎液から得た電析亜鉛の表面は金属光沢がなく灰色を呈し,図3から明かなように,結晶粒は大きくかなり凹凸のある面となっている。またその断面は素地金属に対して電流方向

Fig. 3 Photomicrographs of zinc deposit from an alkaline cyanide bath

- 1; surface obtained at an applied current density of 4 A/dm^2
- 2; cross section obtained at an applied current density of 2 A/dm^2
- 3; cross section obtained at an applied current density of 3 A/dm^2
- 4; cross section obtained at an applied current density of 4 A/dm^2

に成長する繊維状組織となっており、このような繊維状組織については Fischer ら⁸⁾ や Raub ら⁹⁾ も報告している。この繊維状組織は電流密度が高くなるにしたがって ($2\text{A}/\text{dm}^2$ から $4\text{A}/\text{dm}^2$)、より細かくかつ顕著になっていることがわかる (図3)。すなわち、電流密度が高くなるにしたがって水素の発生量も増加し、電流方向に成長する繊維状組織はより顕著になるものと考えられる。

一方、図4は基礎液に3mMのピリジニウム(I)を添加し、電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ で1時間定電流電解して得た電析亜鉛の表面および断面に対する顕微鏡写真を示したものである。この表面は金属光沢があり、基礎液から得た電析亜鉛に比して結晶粒は小さく、平滑な面となっている。またピリジニウム(I)を添加して得た電析亜鉛の断面には繊維状組織は認められず、その断面は微細な結晶粒よりなるち密な組織となっている。

さらに図5は基礎液に3mMのピリジニウム(II)を添加し、電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ で1時間定電流電解して得た電析亜鉛の表面および断面に対する顕微鏡写真を示したものである。図5より明かなように、その表面は、ピリジニウム(I)を添加して得た電析亜鉛に比較して結晶粒はさらに小さく、平滑な面となっていることがわか

る。またこの電析亜鉛の断面には素地金属に対して電流方向に成長する繊維状組織は観察されず、その断面は微細な結晶粒よりなるち密な組織となっている。

3-4 電析亜鉛の結晶配向性

基礎液 ($2\text{M NaOH} + 2\text{M NaCN} + 0.5\text{M ZnO}$) について、電流密度をそれぞれ $2\text{A}/\text{dm}^2$ および $4\text{A}/\text{dm}^2$ として1時間定電流電解して得た電析亜鉛の断面には、光学顕微鏡での観察により繊維状組織が認められる。それぞれの試料片について求めたX線回折図は図6のとおりである。この図6によると、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で電析させた亜鉛では (11 $\bar{2}$ 0) 面の優先配向が認められる。Finch ら¹⁰⁾、Hasko¹¹⁾ そして Lindborg ら¹²⁾ によると、同様にアルカリ性シアン溶液からの電析亜鉛は素地金属に平行に (11 $\bar{2}$ 0) 面が配向していると報告しており、本実験の結果はそれらに一致する結果を示している。しかしながら、 $4\text{A}/\text{dm}^2$ で電析させた亜鉛では (10 $\bar{1}$ 1) および (11 $\bar{2}$ 0) 面の配向が認められるが、いずれも顕著な優先配向があるとは考えられない。

次に基礎液にピリジニウム化合物を添加した溶液から得た電析亜鉛の結晶配向について検討した。図7および図8は、基礎液にピリジニウム(I)あるいは(II)を1mM, 3mM, 10mM 添加し、電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ で1時間定電流電解して得た電析亜鉛に対するX線回折の結果を示したものである。

図7の1に示すように、基礎液に1mMのピリジニウム(I)を添加して得た電析亜鉛では (11 $\bar{2}$ 0) 面の比較的強い結晶配向が認められる。ところがピリジニウム(I)の濃度が3mMのときは (11 $\bar{2}$ 0) 面の回折線は消え、10mMのときはとくに (10 $\bar{1}$ 0) および (10 $\bar{1}$ 1) 面の強い結晶配向を示すことがわかった (図7の3)。

一方、基礎液に1mMのピリジニウム(II)を添加して得た電析亜鉛は比較的強い (11 $\bar{2}$ 0) 面の結晶配向を示すが (図8の1)、添加量が3mMになると (11 $\bar{2}$ 0) 面

Fig. 4 Photomicrographs of zinc deposit from the bath containing pyridinium (I).

- 1; surface obtained at an applied current density of $4\text{A}/\text{dm}^2$
- 2; cross section obtained at an applied current density of $4\text{A}/\text{dm}^2$

Fig. 5 Photomicrographs of zinc deposit from the bath containing pyridinium (II).

- 1; surface obtained at an applied current density of $4\text{A}/\text{dm}^2$
- 2; cross section obtained at an applied current density of $4\text{A}/\text{dm}^2$

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of zinc deposits from an alkaline cyanide bath.

- 1; $2\text{A}/\text{dm}^2$, 2; $4\text{A}/\text{dm}^2$

の回折強度は減少し、新たに(1011)面の回折線が現われる(図8の2)。さらに10mMのピリジニウム(II)を添加した場合には(1120)面の回折線は消え、(1010)面の強い強度の回折線のみとなり、(1010)面にとくに強く配向していることがわかった(図8の3)。

4. 結 論

アルカリ性シアン溶液からの電析亜鉛の組織構造ならびに結晶配向性に及ぼす3-置換ピリジニウム化合物の影響について検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) ピリジニウム化合物を含まないアルカリ性シアン溶液から得た電析亜鉛の表面は金属光沢がなく灰色を呈し、またその断面は素地金属に対して電流方向に成長する繊維状組織が観察された。一方、ピリジニウム(I)あるいは(II)を添加して得た電析亜鉛の表面は金属光沢があり平滑な面となり、またその断面は繊維状組織とはならず、微細な結晶粒よりなるち密な組織が観察された。

(2) ピリジニウム化合物を含まないアルカリ性シアン溶液から得た電析亜鉛では、電流密度2A/dm²のときは(1120)面の優先配向が認められたが、4A/dm²のときは(1120)および(1011)面に弱い配向が認められた。一方、ピリジニウム(I)あるいは(II)を10mM添加して4A/dm²で電析させた亜鉛は、ピリジニウム(I)を加えた場合、(1010)と(1011)面の、また、ピリジニウム(II)を加えた場合、(1010)面の強い配向を示した。

(昭和53年9月、第24回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会にて発表) (1979-9-9 受理)

文 献

- 1) G. Rindt, S.C. Shores and D.H. Becking; Electrodeposition of Zinc, U.S. Patent, 3, 318, 787 (1967)
- 2) J.D. Rushmere; Process for Brightening Zinc and Cadmium Electroplate Using an Inner Salt of a Quaternized Pyridine Carboxylic Acid and Compositions Containing the Same, U.S. Patent, 3, 411, 996 (1968)
- 3) 根津弘幸, 金子紀男, 若林信一; 3-置換ピリジニウム化合物のポーラログラフ的還元, 電化, 47, 559 (1979)

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of zinc deposits from the bath containing pyridinium (I).

- 1; 1 mM pyridinium (I)
- 2; 3 mM pyridinium (I)
- 3; 10 mM pyridinium (I)

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of zinc deposits from the bath containing pyridinium (II).

- 1; 1 mM pyridinium (II)
- 2; 3 mM pyridinium (II)
- 3; 10 mM pyridinium (II)

- 4) 根津弘幸, 金子紀男, 若林信一; 3-置換ピリジニウム化合物の滴水銀電極上における吸着, 電化, 47, 553 (1979)
- 5) P. Karrer and F.J. Stare; N-Alkyl-o-Dihydrocinotamide, Helv. Chim. Acta, 20, 418 (1937)
- 6) A.G. Anderson Jr. and G. Berkelhammer; Action of Base on Certain Pyridinium Salts, J. Org. Chem., 23, 1109 (1958)
- 7) J.P.G. Farr and N.A. Hampson; Evaluation of the Characteristics of Exchange Reactions I. Exchange Reaction at a Solid Zinc Electrode in Alkali, J. Electroanal. Chem., 13, 433 (1967)
- 8) H. Fischer und H. Bärmann; Gemeinsames und Besonderheiten verschiedener galvanischer Zinküberzüge, Z. Metallkunde, 32, 376 (1940)
- 9) E. Raub und B. Wullhorst; Ein Beitrag zur Frage der galvanischen Glanzverzinkung, Z. Elektrochem., 48, 342 (1942)
- 10) G.I. Finch, H. Wilman and L. Yang; Crystal Growth at the Cathode, Discuss. Faraday Soc., 1, 144 (1947)
- 11) F. Haskó; Galvanische Verzinkung, Galvanotechnik, 60, 433 (1969)
- 12) U. Lindborg, S. Ramsin, L. Lind and L. Révay; Microstructure and Metallurgical Properties of Some Zinc Electroplates, Plating, 61, 1111 (1974)