電解精製浴からの電析銅の表面粗度および均一電着性に及ぼす添加剤の相乗効果

鈴木 敦博¹ 大上 悟² 小林 繁夫³ 中野 博昭²

¹九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

²九州大学大学院工学研究院材料工学部門

³九州産業大学工学部物質生命化学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 7 (2017), pp. 358–365

© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Synergistic Effect of Additives on the Surface Roughness and Throwing Power of Copper Deposited from Electrowinning Solution

Atsuhiko Suzuki¹, Satoshi Oue², Shigeo Kobayashi³ and Hiroaki Nakano²

¹Department of Materials Process Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819–0395

²Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819–0395

³Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kyushu Sangyo University, Fukuoka 813–8503

To elucidate the synergistic effect of gelatin, thiourea and chloride ions on the surface roughness, throwing power and polarization curves for Cu deposition from electrowinning solution, Cu electrodeposition was performed at a current density of $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ and $5 \times 10^5 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ of charge in an unagitated sulfate solution containing $0.708 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of CuSO_4 and $2.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of H_2SO_4 at a temperature of 60°C . In solutions containing three kinds of additives such as gelatin, thiourea and chloride ions, the surface roughness of deposited Cu decreased with increasing the concentration of thiourea and gelatin and decreasing the chloride ions. On the other hand, the throwing power of deposited Cu was improved with decrease in thiourea and increase in gelatin in solutions containing three kinds of additives. The throwing power of deposited Cu was significantly improved in solution containing both gelatin and chloride ions. The polarization resistance dE/di for Cu deposition increased in solution containing both gelatin and chloride ions, which resulting in improvement of throwing power of Cu deposition. As small amounts of thiourea have a depolarization effect on Cu deposition, a leveling effect is expected owing to the promotion of deposition at recesses. [doi:10.2320/jinstmet.J2017015]

(Received March 16, 2017; Accepted April 20, 2017; Published June 2, 2017)

Keywords: copper, electrowinning, electrolysis, gelatin, thiourea, chloride ions, throwing power, surface roughness polarization curve, depolarization

1. 緒 言

Cuの電解精製では、陰極表面を平滑にするとともに不純物の共析を抑制するため、電解液にゼラチン^{1–3)}、チオ尿素が添加され、また陽極からのスライムの形成を容易にするため塩化物イオンも加えられる。電解液にゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンを添加すると、陰極電位が卑に移行し、電析物の結晶粒が細くなる^{4–8)}。著者らは、これまでにCuの電解精製におけるゼラチン、ポリエチレングリコールといった直鎖状高分子添加剤の影響^{9,10)}、チオ尿素の影響^{11,12)}、高分子添加剤と塩化物イオン^{13–15)}の相乗効果¹⁶⁾について報告した。しかし、電析Cuの表面粗度、均一電着性に及ぼすゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの相乗効果^{17–20)}については不明な点が多い。そこで本研究では、電析初期のCu(膜厚: 約 $18 \mu\text{m}$)の表面形態、表面粗度、均一電着性に及ぼす添加剤の相乗効果について調査した。均一電着性は、電析Cuの膜厚プロファイル測定して、定量的に評価した。また、表面粗度、均一電着性に及ぼす添加剤の効果を考察するため、Cu電析の分極

曲線に及ぼすゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの影響を調査した。

2. 実 験 方 法

Table 1 に Cu 電解における添加剤の効果を調査するための電解液組成および電解条件を示す。Cu 電解精製の基本液組成は $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.708 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 H_2SO_4 $2.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ である。この溶液に有機添加剤としてゼラチン(ニッピーペプタイド, PA-10, 分子量20000)を 0.171 , 1.71 , $17.1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (標準濃度 $1.71 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)、チオ尿素を $0.0023\sim 2.3 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (標準濃度 $0.023 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)添加した。塩化物イオンとして塩酸を 0.165 , 1.65 , $16.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (標準濃度 $1.65 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)添加した。ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの上記の標準条件の濃度は、日本の主要銅電解工場の一例を参考にして設定した。陰極、陽極には片面をエポキシ系樹脂で絶縁被覆したCu板(陰極 $3 \text{ cm}\times 3 \text{ cm}$, 陽極 $6 \text{ cm}\times 7 \text{ cm}$)を用い、浴温 60°C 、無攪拌にて $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、通電量 $500 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ で定電流電解を行った。ゼラチンは、電解液に添加後、徐々に分解すること

Table 1 Electrolysis conditions.

Bath composition	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.708
	$\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	2.04
	$\cdot \text{Gelatin}$ ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.171 ($\times 1/10$), 1.71 ($\times 1$), 17.1 ($\times 10$)
	$\cdot \text{Thiourea}$ ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.0023 ($\times 1/10$), 0.023 ($\times 1$), 0.23 ($\times 10$), 2.3 ($\times 100$)
	$\cdot \text{Cl}^-$ ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.165 ($\times 1/10$), 1.65 ($\times 1$), 16.5 ($\times 10$)
Operating conditions	Anode current density ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)	200
	$\cdot \text{Temperature}$ ($^{\circ}\text{C}$)	60
	$\cdot \text{Cathode}$	Cu (3 cm $\times$ 3 cm)
	$\cdot \text{Anode}$	Cu (6 cm $\times$ 7 cm)
	$\cdot \text{Amount of charge}$ ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)	5×10^5
	$\cdot \text{No stirring}$	

$\times 1$: standard concentration, $\times 1/10$: one tenth of standard, $\times 10$: ten times of standard

Fig. 1 Surface SEM images of Cu electrodeposited from the solutions containing various single additives of (a-c) gelatin of (a) 0.171, (b) 1.71 and (c) 17.1 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, (d-g) thiourea of (d) 0.0023, (e) 0.023, (f) 0.23 and (g) 2.3 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (h-j) Cl^- of (h) 0.165, (i) 1.65 and (j) 16.5 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, and (k) without any additives as reference.

が予想されるため、添加後、直ぐに電解実験を行った。分極曲線を作成する際の陰極電位は、参照電極として Ag/AgCl 電極(飽和 KCl , 0.199 V vs. NHE, 25°C)を用いて、1 ~ 2000 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ の各電流密度で3分間電解後に測定し、標準水素電極基準に換算して表示した。

得られた電析 Cu の表面中央部を SEM にて観察し、一部の供試材については、元素分布を EPMA により調べた。電析 Cu の中央部の表面粗度 R_a を表面粗さ形状測定機(東京精密(株)製 SURFCOM1500DX-3DF)により測定した。表面粗度 R_a は、測定長さ 10 mm, 測定速度 $0.15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, カットオフ波長 0.25 mm の条件にて測定し、JIS 規格に基づき算出した。電析 Cu の均一電着性は、Cu の膜厚曲線より評価した。

電析 Cu の膜厚は、上記の表面粗さ形状測定機により、試料のエッジからエッジまで(測定長さ 30 mm), 測定速度 $3.0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, カットオフ波長 0.08 mm の条件にて電析 Cu の高さを測定し、電析前の高さとの差より算出した。得られた膜厚曲線の板幅方向における傾斜が $0.3 \mu\text{m} \cdot \text{mm}^{-1}$ となる領域を平坦部と定義し、平坦部の長さで均一電着性を評価した。

3. 結果および考察

3.1 電析 Cu の表面形態に及ぼす添加剤の影響

Fig. 1 にゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンを単独で添加した溶液から電析させた Cu の表面 SEM 像を示す。添加剤を含まない溶液(k)から得られた Cu は、10 μm 前後の塊状の結晶から構成された。電析 Cu の結晶粒は、ゼラチンを $0.171 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加すると(a), 無添加の場合に比べて若干小さくなるが、添加量を標準濃度の $1.71 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ に増加すると(b)逆に大きくなり、さらに添加量を $17.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで増加すると(c)また小さくなった。チオ尿素の単独添加については、その添加濃度が高くなるほど[(d), (e), (f), (g)], 電析 Cu の結晶粒は小さくなった。一方、塩化物イオンを添加すると、その添加量 0.165, $1.65 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [(h), (i)]では、電析 Cu の塊状結晶の凹凸が無添加の場合に比べてより明瞭となった。また、添加量を標準濃度の $1.65 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (i)にした場合、塊状結晶の表面が平滑でなく平板の積層が認められた。塩化物イオンの添加量を標準濃度の10倍である $16.5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで増加させると(j), 電析 Cu の形態は大きく変化し、微細な

粒と大きな板状の結晶から構成された。この微細な粒と大きな板状の結晶の成分を次に EPMA にて調査した。

Fig. 2 に塩化物イオンを単独で $16.5\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加した溶液から電析させた Cu の表面 EPMA 像を示す。電析 Cu の微細な粒状結晶(a)の箇所(図中の□内)において、元素分析を行ったところ、(b)に示すように Cu 成分の他に CuCl の成分が検出された。塩化物イオンを含む電解液での Cu 電析は、一価 Cu の CuCl を経由して生じることが報告されており¹⁶⁾、CuCl の析出物は鱗片状および微細な粒状となることが示されている¹⁶⁾。本研究において、塩化物イオンを $16.5\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ と標準濃度の10倍の濃度で添加すると、電析物に CuCl の成分が検出されたのは、反応中間体である CuCl が多量に形成され、電析物に巻き込まれたため考えられる。そこで、以下の実験では、塩化物イオンの添加量は、0.165, $1.65\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とした。

Fig. 3 にゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの3種類を種々の濃度となるように添加した溶液から電析させた Cu の表面 SEM 像を示す。ゼラチン $1.71\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、チオ尿素 $0.023\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、塩化物イオン $1.65\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ を標準濃度として各々の添加量を変化させた。ゼラチンはその濃度を高くする程、電析 Cu の結晶粒は小さくなった[(b), (c), (d)]。Fig. 1 に示すように、ゼラチン単独添加の場合は、 $0.171\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加に比べ $1.71\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加の方が、電析 Cu の結晶粒は大きくなっており、3種類添加の場合は、ゼラチン単独添加とは傾向が若干異なった。チオ尿素の添加についても、ゼラチン添

加と同様に、その濃度を高くする程、電析 Cu の結晶粒は小さくなった[(e), (c), (f), (g)]。この傾向は、チオ尿素の単独添加の場合と同様であった。一方、塩化物イオンの添加については、その添加量を標準濃度($1.65\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)から $0.165\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に低下した方(h)が電析 Cu の結晶粒は明らかに小さくなり、表面が平滑となった。

3.2 電析 Cu の表面粗度、均一電着性に及ぼす添加剤の影響

Fig. 4 にゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンを単独で添加した溶液から電析させた Cu の表面粗度を示す。チオ尿素を添加した場合、標準濃度の $0.023\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ までは、電析 Cu の表面粗度は、無添加の場合とほぼ同一であったが、添加量が $0.23, 2.3\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ と多くなると、粗度は大きく低下した。塩化物イオンの添加については、標準濃度の1/10である $0.165\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の添加で無添加の場合に比べ粗度は大きくなり、 $1.65\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の添加で粗度はさらに大きくなった。このように、塩化物イオンには、明らかに電析 Cu の表面粗度を大きくする作用が認められた。一方、ゼラチンの添加においては、標準濃度の1/10である $0.171\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ の添加では、電析 Cu の表面粗度は無添加の場合とほぼ同一であるが、 $1.71\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ の添加では、やや大きくなり、 $17.1\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ の添加では、逆に小さくなった。ゼラチン単独添加の表面粗度は、Fig. 1 に示す表面形態の傾向とほぼ一致した。

Fig. 5 にゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの3種類を種々の濃度となるように添加した溶液から電析させた Cu の

Fig. 2 EPMA images of surface of Cu deposited from the solution containing $16.5\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of Cl⁻ ions. [(a)SE image, (b) mapping of (a)]

Fig. 3 Surface SEM images of Cu deposited from the solutions containing three kinds of additives.

Fig. 4 Surface roughness of Cu deposited from the solutions containing single additive.

Fig. 5 Surface roughness of Cu deposited from the solutions containing three kinds of additives.

Fig. 6 Thickness profiles of Cu deposited from solutions without and with three kinds of additives. [(a) Additive-free, (b) Gelatin 1.71 mg · dm⁻³, Thiourea 0.023 mmol · dm⁻³, Cl⁻ 1.65 mmol · dm⁻³]

表面粗度を示す。3種類を標準濃度で添加すると、電析 Cu の表面粗度は、添加剤を含まない溶液からのものに比べて明らかに低下した。しかし、チオ尿素の濃度を 0.0023 mmol · dm⁻³に低下させると粗度は、添加剤なしの場合より高くなった。これは、チオ尿素の濃度が低くなると、塩化物イオンによる粗度増加の作用を打ち消すことができないことを示している。チオ尿素の濃度を 0.23, 2.3 mmol · dm⁻³と増加させると、表面粗度は大きく低下した。また、塩化物イオンの濃度を標準濃度の1/10である 0.165 mmol · dm⁻³に低下させると、粗度は大きく低下した。これは、Fig. 3 に示す表面形態の結果とも対応している。一方、ゼラチンの添加については、添

加量を 0.171 mg · dm⁻³に低下させると、電析 Cu の表面粗度は増加し、添加量を 17.1 mg · dm⁻³に増加させると粗度は低下した。すなわち、3種類の添加剤共存下では、ゼラチンはその濃度が高くなる程、粗度は小さくなった。

次に、電析 Cu の均一電着性に及ぼす添加剤の相乗効果を Cu の膜厚曲線より評価した。Fig. 6 は、添加剤なしおよび標準濃度の3種類の添加剤を含む溶液から得られた Cu の膜厚曲線を示す。添加剤を含まない溶液から得られた Cu の膜厚 (a) は、エッジ部で厚く、中央部で薄くなっているのに対して、3種類の添加剤を含む溶液から得られた Cu の膜厚 (b) は、エッジ部で若干厚くなっているものの、添加剤なしの場合に

比べて均一になっていることが分かる．本研究では，この膜厚曲線の板幅方向における傾斜が $0.3\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{mm}^{-1}$ 以下となる領域を平坦部と定義し，以後，この平坦部の長さにより均一電着性を評価した．

Fig. 7 にゼラチン，チオ尿素，塩化物イオンを単独で添加した溶液から電析させた Cu の均一電着性を示す．塩化物イオンを添加するとその濃度が高くなるほど，Cu の均一電着性は明らかに向上した．塩化物イオンは，Fig. 4, 5 に示す様に表面の粗度は粗くしたが均一電着性は改善した．ゼラチン添加の場合も Cu の均一電着性は改善されたが，その効果は標準濃度の10倍の $17.1\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ に増加させた時に塩化物イオンの標準濃度 ($1.65\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 並みとなった．チオ尿素も単独添加の場合は，無添加の場合に比べて均一電着性を若干向上

させた．
Fig. 8 にゼラチン，チオ尿素，塩化物イオンの中から2種類を各々の標準濃度となるように添加した溶液から電析させた Cu の均一電着性を示す．いずれの添加剤を加えた場合も，Cu の均一電着性は向上したが，ゼラチンと塩化物イオンを添加した場合がその効果は最も顕著であった．ゼラチンと塩化物イオンの改善効果は，3種類全てを添加した場合と同等であった．

Fig. 9 にゼラチン，チオ尿素，塩化物イオンの3種類を種々の濃度となるように添加した溶液から電析させた Cu の均一電着性を示す．3種類をそれぞれ標準濃度となるように添加した場合，無添加の場合に比べて，均一電着性は大きく改善された．3種類の添加剤の標準濃度での添加に比べて，

Fig. 7 Throwing power of Cu deposited from the solutions containing single additive.

Fig. 8 Throwing power of Cu deposited from the solutions containing two kinds of additives.

Fig. 9 Throwing power of Cu deposited from the solutions containing three kinds of additives.

チオ尿素の濃度を $0.0023 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に低下させると均一電着性はより向上した。しかし、チオ尿素の濃度を $0.23, 2.3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に増加させると、均一電着性は、標準濃度での添加に比べて悪くなった。チオ尿素単独添加の場合はその濃度にかかわらず、無添加の場合より、均一電着性は若干改善されたが、ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの3種類添加の場合は、均一電着性は、チオ尿素の濃度に大きく依存し、単独添加の場合とは異なる傾向を示した。塩化物イオンは、その濃度を $0.165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に低下させると、均一電着性は若干劣化した。一方、ゼラチンは、その濃度を $0.171 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ に低下させると、均一電着性は大きく低下し、 $17.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ と高くすると、若干改善された。

3.3 Cu 電析の分極曲線による添加剤の効果の考察

電析 Cu の表面粗度、均一電着性に及ぼす添加剤の相乗効果の要因を考察するために Cu 電析の分極曲線に及ぼす添加剤の影響を調査した。Fig. 10 にゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンをそれぞれの標準濃度となるように単独で添加した溶液から得られた Cu 電析の分極曲線を示す。0.3 V, 200 A/m^2 近傍の分極曲線を拡大して [Fig. 10(b)], $100 \sim 200 \text{ A/m}^2$ の電流密度領域での電位に着目すると、いずれの添加剤においても僅かではあるが Cu 電析に対する分極効果が見られた。しかし、電流密度が 200 A/m^2 を超えて高くなると、チオ尿素には復極効果が認められ、Cu 電析を促進することが分かる。 200 A/m^2 においても、分極抵抗 (分極曲線の勾配 dE/di) は、チオ尿素を添加すると、無添加の場合に比べて小さくなった。

Fig. 11 にチオ尿素を種々の濃度なるように単独で添加した

溶液から得られた Cu 電析の分極曲線を示す。分極曲線 [Fig. 11(b)] は、チオ尿素の濃度が $0.23, 2.3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と高くなると、明らかに分極したが、濃度が $0.023, 0.0023 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と低くなると、 200 A/m^2 以上では復極した。 200 A/m^2 においても、濃度が $0.023, 0.0023 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合、分極抵抗 dE/di は、無添加の場合に比べて小さくなっており、この低濃度の領域では、チオ尿素は Cu 電析を促進することが分かる。

Fig. 12 にゼラチンを種々の濃度なるように単独で添加した溶液から得られた Cu 電析の分極曲線を示す。0.3 V, 200 A/m^2 近傍を拡大した分極曲線 Fig. 12(b) より分かるように、ゼラチンの単独添加では、添加量を $17.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ と多くした場合が分極も最も大きくなったが、添加量 $0.17, 1.71 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ では、 200 A/m^2 における分極にほとんど差はみられなかった。ゼラチンの単独添加において、添加量を $17.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ と多くした時、表面粗度が小さくなり (Fig. 4), また均一電着性は改善されており (Fig. 7), これは、分極が大きいことと対応している。

Fig. 13 に塩化物イオンを単独添加した溶液から得られた Cu 電析の分極曲線を示す。0.3 V, 200 A/m^2 近傍を拡大した分極曲線 Fig. 13(b) より、塩化物イオンを $1.65, 0.165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加すると、Cu 電析は分極することが分る。微量の塩化物イオンを含む溶液からの Cu 電析は、回転リング・ディスク電極法により、 Cu^+ の吸着中間体 CuCl_{ad} を経由して進行することが報告されており¹⁶⁾、この CuCl から Cu への還元平衡電位が Cu^{2+} から Cu への平衡電位に比べて卑である。このため、Cu 電析は、塩化物イオンの添加により分極したと考えられ

Fig. 10 Polarization curves for Cu deposition from the solutions containing single additive. [Gelatin $1.71 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, Thiourea $0.023 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Cl^- $1.65 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (a) Normal, (b) Magnification]

Fig. 11 Polarization curves for Cu deposition from the solutions containing various amounts of thiourea as single additive. [(a) Normal, (b) Magnification]

Fig. 12 Polarization curves for Cu deposition from the solutions containing various amounts of gelatin as single additive. [(a) Normal, (b) Magnification]

Fig. 13 Polarization curves for Cu deposition from the solutions containing various amounts of chloride ions as single additive. [(a) Normal, (b) Magnification]

Fig. 14 Polarization curves for Cu deposition from the solution containing both gelatin and chloride ions. [Gelatin $1.71 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, Cl^- $1.65 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (a) Normal, (b) Magnification]

る。

Fig. 14 にゼラチンと塩化物イオンを含む溶液から得られた Cu 電析の分極曲線を示す。Cu 電析は、ゼラチンの単独添加ではほとんど分極しなかったが、塩化物イオンが共存すると大きく分極しており、ゼラチンと塩化物イオンの相乗効果が見られた。上述したように、Cu 電析は、微量の塩化物イオンを含む溶液では、中間生成物の CuCl を経由して進行する¹⁶⁾。ポリエチレングリコールのような直鎖状高分子の添加剤は、 Cu^+ の吸着中間体 CuCl_{ad} から金属 Cu への還元反応を抑制することが交流インピーダンス法による解析結果から実証されている¹⁶⁾。ゼラチンもポリエチレングリコールと同様に直鎖状の高分子であり、中間生成物の CuCl から金属 Cu への還元反応を抑制することが考えられる。このため、Cu 電析の分極

に対するゼラチンと塩化物イオンの相乗効果が出現したと推察される。

電析物の均一電着性は、電解槽における電流分布により決まる。不均一電流分布のモデル計算より、電流密度分布は、電析反応の分極抵抗 dE/di に大きく依存し、分極抵抗が大きくなる程、均一になることが報告されている^{21,22)}。本研究において、Fig. 8 に示すように、ゼラチンと塩化物イオンを添加すると均一電着性が向上したのは、分極抵抗 dE/di が大きくなったためと考えられる。また、微量添加のチオ尿素には、銅電析に対する復極作用があり (Fig. 11)、電析物の凹部での電析促進による平滑化効果が期待される。ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの 3 種類添加において、チオ尿素の濃度を $0.23, 2.3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と増加させると、均一電着性が標準濃度

で添加した場合に比べて悪くなったのは (Fig. 9), チオ尿素の濃度増加により銅電析に対するその復極作用が消失するためと推察される。

4. 結 言

電解精製浴からの電析 Cu の表面形態, 表面粗度, 均一電着性, 分極曲線に及ぼすゼラチン, チオ尿素, 塩化物イオンの影響について調査した結果, 以下のことが分かった。

(1) 電析 Cu の表面粗度は, 3 種類の添加剤を含む溶液において, チオ尿素の濃度が増加する程, 塩化物イオンの濃度が低下する程, またゼラチンの濃度が増加する程, 低下した。

(2) 電析 Cu の均一電着性は, 3 種類を添加した溶液において, チオ尿素の濃度を低下させ, ゼラチンの濃度を増加させると向上した。また, 均一電着性は, ゼラチンと塩化物イオンが共存すると大きく改善された。

(3) 分極曲線の測定結果より, ゼラチンと塩化物イオンを共存させると Cu 電析の分極抵抗 dE/di が大きくなっていることが分かった。この分極抵抗の増加により, 均一電着性が改善されたと考えられる。微量添加のチオ尿素には銅電析に対する復極作用が認められ, 電析物凹部での電析促進による平滑化効果が期待される。

文 献

- 1) C. L. Mantell: *Electrochemical Engineering*, (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, NY, U.S.A., 1960) pp. 142-167, 185-192, 210-224.
- 2) *Hitetsu Kinzoku Seiren*, (Nippon Kinzoku Gakkai, Sendai, 1980) p. 228, 241.
- 3) *Denki Kagaku Binran*, (Denki Kagaku Kyokai, Maruzen, Tokyo, 1985) pp. 308-327.
- 4) B. Veilleux, A. M. Lafront and E. Ghali: *Can. Metall. Q.* **41** (2002) 47-62.
- 5) K. Shimokawa: Thesis for doctoral degree, (Kyoto University, 2013) pp. 19-22.
- 6) S. Goto, I. Asakura and C. Oshima: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.* **91** (1975) 131-136.
- 7) S. Goto, O. Ogawa, I. Asakura and C. Oshima: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.* **88** (1972) 99-102.
- 8) C. Imai and S. Yashima: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.* **73** (1957) 301-305.
- 9) H. Nakano, S. Oue, T. Ohgai, K. Izumi, T. Akiyama and H. Fukushima: *J. MMIJ* **119** (2003) 663-667.
- 10) K. Shimokawa, K. Kawaguchi, K. Nishida, K. Murase, H. Sugimura and Y. Awakura: *J. MMIJ* **128** (2012) 155-159.
- 11) H. Kuboyama, H. Nakano, S. Oue, H. Fukushima and S. Kobayashi: *J. MMIJ* **125** (2009) 62-67.
- 12) P. Laforest and M. Moats: *Proc. Copper 2016*, (The Mining and Materials Processing Institute of Japan, 2016) pp. 2064-2075.
- 13) K. Shimokawa, D. Tetsuka, K. Shikada, K. Murase, H. Sugimura and Y. Awakura: *J. MMIJ* **129** (2013) 72-77.
- 14) K. Shimokawa, M. Narita, I. Sumida, K. Murase, H. Sugimura and Y. Awakura: *J. MMIJ* **126** (2010) 697-700.
- 15) A. Rodchanarowan and M. L. Free: *Mater. Trans.* **53** (2012) 1695-1698.
- 16) H. Nakano, S. Oue, K. Aoya, H. Kuboyama, H. Fukushima and S. Kobayashi: *J. MMIJ* **123** (2007) 165-170.
- 17) H. Nakano, S. Oue, Y. Tsuyama, H. Fukushima, S. Kobayashi and K. Tomioka: *J. MMIJ* **127** (2011) 662-666.
- 18) H. Nakano, S. Oue, T. Nishino, H. Kuboyama, H. Fukushima and S. Kobayashi: *J. MMIJ* **128** (2012) 590-595.
- 19) K. Ando, N. Tsuchida and H. Komi: *Shigen-to-Sozai* **118** (2002) 86-90.
- 20) H. M. Abbas and S. T. Najim: *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* **6** (2017) 270-284.
- 21) M. Matlosz, C. Creton, C. Clerc and D. Landol: *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 3015-3022.
- 22) M. Chikuma: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **44** (1993) 583-588.