(2) セレーションは2種類の型に分けられる。すなわち、降伏直後から始まる不規則かつ小さなA型セレーションと、この不均質変形を数%経たのちに現われ、リュース帯の形成を伴う規則的なB型セレーションである。

(3) 不均質変形は、いずれも置換型溶質原子と運動転位との相互作用に基づく、動的歪時効によるものである。すなわち、比較的不安定なクラスターないし rich zone による運動転位の固着と離脱(または新しく増殖)を繰り返しながらA型セレーションの変形が進行し、ついで、十分に転位が固着された状態で、局部的に急激な増殖が起こって

リュース帯の形成、つまりB型セレーションが起こる。

(4) B型セレーションの応力振幅は温度が高いほど、また歪速度が小さいほど大きくなる。かつ、このセレーションが始まる臨界条件から求めた見掛けの活性化エネルギーは 40 kcal/mol であった。これは低温時効反応の活性化エネルギーに相当し、置換型溶質原子が転位近傍で応力誘起型の拡散により再配列することを示唆している。

終りに、本研究に種々御指導を頂いた九州大学工学部 木下禾大教授、ならびに本実験に御協力された大学院学生、岡田万里氏に対し、謝意を表します。

硫化ニッケル (Ni_3S_2) の硫酸溶液中におけるアノード反応*

加 藤 登季男** 沖 猛 雄***

Tokio Kato and Takeo Oki : Anodic Reaction of Nickel Sulfide (Ni_3S_2) in Sulfuric Acid Solution. In order to clarify the anodic reaction mechanism of nickel sulfide (Ni_3S_2) in sulfuric acid solution, measurements of electrode potentials, anodic polarization behaviours and galvanostatic polarization behaviours of Ni_3S_2 , and observations of the nickel concentration by XMA and the crystal structure by X-ray reflection of the electrode surface were carried out.

(1) Ni_3S_2 was dissolved anodically in sulfuric acid solution through the following two processes :

where the reaction (ii) and (ii)' proceed simultaneously.

(2) The apparent activation energy for the diffusion of the nickel atom in Ni_3S_2 was about 1.0 kcal/mol.

(Received August 13, 1973)

I. 緒 言

近年ニッケル製錬における中間生成物であるニッケルマットをアノードとして用い、直接電解精製する方法や酸溶液中において酸素加圧浸出する方法など、いわゆる湿式製錬法に関する研究が行なわれすでに工業的にも応用されている⁽¹⁾⁽²⁾。

梅津ら⁽³⁾はニッケル硫化物のアノード溶解時の陽極電位の変化について報告し、 Ni_3S_2 は (1) $\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow 2 \text{NiS} + \text{Ni}^{2+} + 2e$, (2) $\text{NiS} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{S} + 2e$ なる2段階の過程で溶解することを予想した。他方 Gerlach⁽⁴⁾によれば硫酸溶液中における酸素加圧浸出においては、 Ni_3S_2 は(1)と(2)の過程とともに Ni_3S_2 および NiS の硫酸イオンへの反応も同

時に生ずるとしている。金属硫化物の直接電解精製においては、硫化物中のイオンが単体イオンまでにしか酸化されないのか、あるいは硫酸イオンまで酸化されるのかは、アノード電位の安定性や電流効率などを考えると工業的には極めて重要な問題であろう。

本報告は、 Ni_3S_2 の電極電位、アノード分極特性、定電流アノード溶解時の電位の経時変化、アノード溶解による電極表面の結晶構造およびニッケル原子濃度の変化のX線回折およびXMAによる測定などを行ない、 Ni_3S_2 のアノード反応、特に Ni_3S_2 から NiS が生成される過程をより明らかにすることを目的とした。

II. 実験試料および実験方法

実験に用いた Ni_3S_2 , Ni_7S_6 および NiS は、高純度ニッ

(1) L.S.Renzoni and R.C.McQuire : J.of Metals, **10** (1958), 414.

(2) W.W.Spence and W.R.Cook : The Canadian Mining and Metallurgical Bull., **67** (1964), 257.

(3) 梅津良之, 栗原二郎 : 電気化学, **23** (1962), 333.

(4) J.Gerlach, F.Pawlek and H.Rietesel : Erzmetall, **23** (1970), 486.

** 名古屋大学工学部, 現在: 株式会社日立製作所半導体事業部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya. Present address: Semiconductor & Integrated Circuits Division, Hitachi, Ltd., Kodaira)

*** 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 金属硫化物のアノード溶解に関する基礎的研究(第4報)

ケル板と棒状イオウをそれぞれ所定の組成比になるよう秤量し、パイレックス管中に真空封入し、 480°C でほぼ 70 時間加熱保持し合成した。 NiS は合成された板状のままの試料を用いたが、 Ni_3S_2 および Ni_7S_6 は冷却後適当な大きさに碎き、一端封じの石英管に入れ溶解し、表面の酸化部分をエメリー紙で除去し試料とした。

合成された各試料は顕微鏡観察および X 線回折の結果、不純物や他の硫化物などは認められなかったが、 NiS の場合試料によって空孔が認められた。

電極試料は合成したニッケル硫化物との電気的接触を得るために銅線リードをハンダで接着し、合成樹脂に埋込んだのちバフ研磨し、水洗後直ちに実験試料に供した。

実験方法は前報⁽⁵⁾とほぼ同様である。

アノード溶出されたニッケルイオンはジメチルグリオキシムによる重量法で、硫酸イオンは硫酸バリウム重量法でそれぞれ定量した。

III. 実験結果および考察

1. $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}^{2+}$ 電極の電極電位

十分に煮沸し窒素ガスを通して冷却した 25°C の蒸留水中に所定の濃度になるよう特級試薬の硫酸ニッケルを溶解し、飽和カロメル電極に対して直流電位差計を用いて測定した。電極電位はニッケルイオン活量、 $7 \times 10^{-4} \sim 10^{-2}$ の範囲で次に示すネルンストの関係式に従って変化した。

$$E_h = -0.032 + 0.026 \log a_{\text{Ni}^{2+}} \quad (\text{V}) \quad (1)$$

電位は測定開始直後は時間とともにわずかに上昇するが、およそ 4 時間後からはほぼ一定値を示すようになり、その後は長時間極めて安定した電位を示した。測定後の電極表面はきれいな鏡面を示し、くもりなどは認められなかった。

2. Ni_3S_2 のアノード分極特性

(1) 温度の影響

1 M 硫酸 + 0.1 M 硫酸ニッケル溶液中で、溶液温度 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で測定したアノード分極特性を Fig. 1 に示す。

Ni_3S_2 の溶解は 0.8 V 付近で始まり、それとともに電流は急激に上昇し、 0.95 V 付近で電流のピークを示す。溶液温度が $10 \sim 30^\circ\text{C}$ においては、このピークを示したのち電流は急激に減少し、その後 1.5 V 付近から再び電流は増加し始める。 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ においては、最初の電流ピークの直後、 1.1 V 付近において再び電流は増加しピークを示したのち電流は減少する。最初のピーク電流は 30°C までは温度の上昇とともに増大するが、 30°C 以上ではあまり変化はない。2 度目の電流ピークは 40°C 以上で現われ、温度の上昇とともに大きくなる。

ほぼ 1.5 V 以後の電流挙動からは、低温 ($10 \sim 30^\circ\text{C}$) の方が高温 ($40 \sim 60^\circ\text{C}$) よりも見かけ上電極の反応性が富ん

Fig. 1 Effect of temperature on the anodic polarization behaviours of Ni_3S_2

でいるような傾向を示すが、これはアノード反応によって生成される単体イオウを主成分とする初期被膜の影響と思われる。被膜が高温の方が低温の場合よりも粘っこく、金属イオンの流れに対する抵抗が大きいためであろうと思われる。

(2) 硫酸濃度の影響

40°C の 0.1 M 硫酸ニッケル溶液中で、硫酸濃度を $0 \sim 3 \text{ M}$ の範囲で変化させた場合の Ni_3S_2 のアノード分極特性を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration on the anodic polarization behaviours of Ni_3S_2 at 40°C

Ni_3S_2 の初期溶出電位は硫酸濃度の増加とともに上昇する傾向を示すが、1 M 硫酸以上ではほぼ一定の電位となる。硫酸濃度が低い場合は 2 度目のピークははっきり現われず、0 と 0.1 M 溶液中では観測されなかった。また 1.5 V 以上の電位での電流の変化に対する硫酸濃度による影響ははっきりした傾向が認められなかった。

(3) 硫酸ニッケル濃度の影響

40°C の 1 M 硫酸溶液中で硫酸ニッケル濃度を $0 \sim 2 \text{ M}$ の範囲で変化させた場合の Ni_3S_2 のアノード分極特性の変化を Fig. 3 に示す。

(5) 加藤登季男, 沖 猛雄: 金属学会誌, 37 (1973), 652.

Fig. 3 Effect of nickel sulfate concentration on the anodic polarization behaviours of Ni_3S_2 at 40°C

二つの電流ピーク値は硫酸ニッケルの濃度 1.0 M 以上になると低下する傾向にあるが、これは電極表面上でのニッケルイオン濃度が溶液中の硫酸ニッケル濃度の増加に加え、溶出されるニッケルイオンのため飽和濃度近くになり、沖合への拡散抵抗が増加するためであろう。しかし 1.5 V 以後では逆に 1.0 M 以上では電流は増大するが、これはアノード生成物による被膜は硫酸ニッケル濃度が低い場合は割合粘っこい性質であるのに対して、硫酸ニッケル濃度の増加とともに極めてポーラスになるためであろう。

(4) 酸の種類による影響

40°C の 1 N 塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸溶液中で測定した Ni_3S_2 のアノード分極特性を Fig. 4 に示す。

塩酸溶液中においては電位の増加とともに電流は急激に増加するが、電極表面からガスの発生が見られると同時に電極表面に S_2Cl_2 の生成が認められ、電流挙動も他の酸とは異なり電流ピークを示さなかった。塩酸は別として電流ピークは硫酸、過塩素酸、硝酸の順で大きくなるが、高電位においては過塩素酸溶液が最も反応性に富んでいる。

Fig. 4 Anodic polarization behaviours of Ni_3S_2 in several acid solution at 40°C

(5) 溶存酸素の影響

40°C の 1 M 硫酸+ 0.1 M 硫酸ニッケル溶液中に窒素ガスを十分供給した場合と酸素ガスを十分に供給した場合の分極特性の変化を Fig. 5 に示す。

1.5 V 以下では酸素ガスを供給した場合の方が反応性に富んでいるが、高電位では逆に窒素ガスの方が反応性が高い。これはアノード生成物による被膜は溶存酸素によって窒素ガスの場合に較べて若干強固になるためであろう。

Fig. 5 Effect of oxygen on the anodic polarization behaviours of Ni_3S_2 at 40°C

3. Ni_3S_2 の定電流アノード分極特性

(1) 温度の影響

1 M 硫酸+ 0.1 M 硫酸ニッケル溶液中で、電流密度 50 mA/cm^2 で Ni_3S_2 を定電流アノード溶解した場合の電位の経時変化を Fig. 6 に示す。

最初ほぼ 0.8 V 程度の一定電位で反応が進行する。その後一定時間後電位は徐々に上昇し始めるが、 $1.1\sim 1.2\text{ V}$ 付近で再び安定した電位を示すようになる。更に一定時間後電位は急激に上昇し、ピークを示したのち激しい電位の振動を示すが、その後電位は $1.5\sim 1.7\text{ V}$ 付近で一定となり安定した電位で溶解は進行する。

最初のはぼ一定電位で進行し、徐々に電位が上昇し始めるまでの時間を t_1 (min)、電位が急激に上昇し始めるまでの時間を t_2 (min) とする (Fig. 6 参照) と、溶液温度の逆数 $1/T$ ($^\circ\text{K}^{-1}$) と t_1 , t_2 との間に Fig. 7 に示される関係がある。

Fig. 6 Galvanostatic polarization behaviours of Ni_3S_2 at various temperatures

Fig. 7 Relation between the time and the reciprocal values of $T(^{\circ}\text{K})$ and $t_1, t_2(\text{min})$

溶液温度が 60°C のときは t_1 の終りがはっきりしなくなるため t_1 は示されていない。この図から $1/T$ と t_1, t_2 の対数との間にはほぼ直線関係が認められる。

(2) 電流密度の影響

40°C の 1M 硫酸 + 0.1M 硫酸ニッケル溶液中において各種の電流密度で同様に求めた電流密度と t_1, t_2 との関係を Fig. 8 に示す。

電流密度 $i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ と $t_1, t_2(\text{min})$ の間には

$$t_1 \sim (i)^{-2.0} \quad (2)$$

$$t_2 \sim (i)^{-2.1} \quad (3)$$

の関係が存在する。これは前報の硫化第一銅の場合における電流密度と t_p との関係と同様な関係であり、 Ni_3S_2 と硫化第一銅の類似した反応過程を予想させる。

Fig. 8 Relation between $i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ and $t_1, t_2(\text{min})$ at 40°C

4. Ni_3S_2 のアノード溶解反応による電極表面の変化

(1) 電極表面の顕微鏡観察

Photo. 1 に 40°C の 1M 硫酸 + 0.1M 硫酸ニッケル溶液中で電流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ でアノード溶解した場合の Ni_3S_2 電極表面の顕微鏡写真を示す。

(a) は溶解前の Ni_3S_2 表面である。

Photo. 1 Change of Ni_3S_2 electrode surface with galvanostatic anodizing ($\times 60 \times 45$)

(b) はほぼ 10 分間ほど溶解したのちの表面で、電位はまだ上昇しておらず最初の電位とほぼ同じである。電極表面は結晶粒界に沿って割れが発生している。

(c) はほぼ 20 分後の表面で電位が徐々に上昇し始めたのち再びほぼ一定になった時である。(b) に較べて割れは

著しくなり、表面全体にモザイク状の割れが発生しており全体的に少し黒味がかっていた。

(d) は急激な電位の上昇を示したのち電位が再び下降し、ほぼ安定した電位を示したときの表面である。黒色に見える反応部分がほぼ全面をおおいつくしている。

(2) 電極表面の X 線回折

顕微鏡観察と同様の実験条件でアノード溶解したときの Ni_3S_2 表面の X 線回折を行ない結晶構造の変化を調べた。

前項の (a)～(d) で回折図を求めたが、(a)～(c) では Ni_3S_2 の回折パターンを示し、結晶構造の変化は観察されなかった。しかし (b), (c) になるに従って Ni_3S_2 構造の格子間隔は減少しており、(c) は (a) に較べてはほぼ 4% ほど減少していた。このことから顕微鏡写真で見られた電極表面の割れは粒界の溶出によって生成されたものではなく、硫化第一銅の場合と同様に格子間隔の減少によって結晶粒が小さくなったことによるものと思われる。

(3) 電極表面の XMA によるニッケル原子濃度の観察

40°C の 1M 硫酸 + 0.1M 硫酸ニッケル 溶液中で電流密度 30 mA/cm² で約 50 分間アノード溶解したのち、電極表面から内部方向へニッケル原子濃度の変化を Fig. 9 に示す。ニッケル原子濃度は 60 wt% のほぼ一定値を 60 μm ほど示し、その後急激に上昇し、 Ni_3S_2 中のニッケル濃度である 73 wt% の一定値を示す。NiS 中の Ni wt% はほぼ 65 wt% であるから最初のはほぼ一定値を示す表面層はこれ以上にニッケル原子が少なく、 Ni_3S_4 中の Ni wt% の 58 wt% に近い値である。表面層と内部との間には非常に急激な濃度変化を示しており遷移部分はほとんど認められなかった。

Fig. 9 XMA chart of electrode surface after anodizing at 40°C

5. 定電流溶解における反応生成物

40°C の 1M 過塩素酸溶液中において電流密度 10～50 mA/cm² で定電流溶解したときのニッケルイオンおよび硫酸イオン生成量を分析した。硫酸イオンの分析結果から、硫酸イオン生成に消費された電流の割合は電流密度 10 mA/cm² ではほぼ 45% であり、電流密度の増大とともに減少し、50 mA/cm² ではほぼ 32% であった。その結果溶出された全ニッケルイオンのうち硫酸イオン生成反応によ

って生成された割合も 25% から 15% へ減少した。

次に Ni_3S_2 のアノード電位が急激な上昇を示す前の領域にあるときのニッケルイオンの生成率を調べた。この結果単体イオウ生成反応を基準にして求めた電流効率はほぼ 95% であり、この領域においては硫酸イオン生成反応によるニッケルイオンの溶出はほとんど無いものと考えられ、梅津ら⁽³⁾の予想したように、 $\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow 2\text{NiS} + \text{Ni}^{2+} + 2e$ なる反応でニッケルイオンは溶出するものと考えられるが、電位の急上昇以前にもすでに単体イオウの生成が認められることから、単体イオウ生成反応も同時に生じているものと思われる。したがって硫酸イオン生成反応は電位の急上昇を示したのちに生ずるものと考えられる。

6. 考 察

Ni_3S_2 のアノード分極特性および定電流溶解時のアノード電位の経時変化は極めて特異な様相を呈しており、前報の硫化第一銅のアノード溶解⁽⁵⁾と類似している。 Ni_3S_2 のアノード溶解はアノード表面の結晶格子の減少などからまず第一に $\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow 2\text{NiS} + \text{Ni}^{2+} + 2e$ なる反応が生じ、その後単体イオウ生成反応と硫酸イオン生成反応も生ずるようになるものと思われる。そこでニッケルとイオウの化合物である Ni_7S_6 および NiS を合成し、それぞれの分極特性および定電流溶解時の電位の経時変化を Ni_3S_2 の場合と比較してみた。

Fig. 10 に示すように Ni_3S_2 のアノード分極特性にみられた最初の電流ピークは、 Ni_7S_6 では極めて小さくなっており、NiS ではもはや観察されなかった。2度目の電流ピークは Ni_3S_2 および Ni_7S_6 ではほぼ同じ電位で発生するが、この電位は NiS の初期溶出電位(ほぼ 1.1 V)と一致している。 Ni_3S_2 の最初の電流ピーク直後の電極表面は黄色のきれいな面を示すが、2度目のピーク直後ではすでに電極表面は黒色の被膜におおわれていたことなどから、この2度目の電流ピークは NiS の初期溶出電位と関連しているものと思われる。

Fig. 10 Anodic polarization behaviours of Ni_3S_2 , Ni_7S_6 and NiS at 40°C

同様にこれら3種の硫化物の定電流アノード溶解時の電位の経時変化を Fig. 11 に示す。 Ni_3S_2 に比べ Ni_7S_6 の場合の t_1 は極めて短くなっており、 NiS では観察されなかった。 NiS の溶解電位はほぼ 1.5 V で、 Ni_3S_2 および Ni_7S_6 の電流ピーク後の電位に較べてかなり高いが、これは Ni_3S_2 や Ni_7S_6 中のニッケル原子がぬけ出したあとの格子が、 NiS に較べて容易にアノード溶解することを示している。

Fig. 11 Galvanostatic polarization behaviours of Ni_3S_2 , Ni_7S_6 and NiS at 40°C

これら Ni_3S_2 , Ni_7S_6 , NiS の分極特性の観察や XMA による測定などから Ni_3S_2 のアノード溶解反応過程は次のように考えられる。

Ni_3S_2 をアノード溶解するとほぼ 0.8 V でまず表面からニッケル原子が Ni^{2+} イオンとなって溶出する。その結果表面近傍の硫化物中のニッケル原子濃度が減少するが、電極内部からの拡散によって表面へ移動することにより表面からの Ni^{2+} イオンの溶出速度は維持される。反応の経過とともにしだいにニッケル原子の拡散距離が長くなると、定電流溶解の場合その電位ではもはや一定の反応速度を維持することができなくなり、電位は徐々に上昇してゆく。そして電位が電極表面の硫化物の反応に十分な電位になると、電極内部からのニッケル原子の拡散とともに電極表面での反応も同時に進行し始める。Fig. 6 において領域 t_1 は拡散が十分速かに生じている段階で、その後電位が徐々に上昇し、ほぼ 1.2 V 付近で表面の反応が生じる (Photo. 1 から領域 t_2 の途中ですでに表面での反応は開始しているものと思われる)。それとともに反応生成物であるアノード被膜によっておおわれ始め、被膜がある厚さに達すると被膜抵抗などのため電位は急上昇するが、この被膜内部で

電位の上昇とともに発生する酸素ガスなどのため最初に生成された強固な被膜は破壊され電位は下降する。電極表面における反応はアノード生成物の分析結果などから、単体イオン生成反応と硫酸イオン生成反応が同時に進行しているものと思われる。

電極表面での反応が生じているときの表面のニッケル原子濃度は XMA の測定結果からは NiS 組成よりも高いが、X 線回折からは結晶構造は Ni_3S_2 のままであり、一方格子間隔はほぼ 4% 減少していた。このような組成や構造をもつ表面層の硫化ニッケルを、 NiS とその反応性において類似していることから NiS と書くことが許されるなら Ni_3S_2 のアノード溶解反応は次のように示される。

ここで (5), (6) 式は同時反応であり、もちろん同時反応が進行するようになって (4) 式の反応は常に進行している。

Fig. 6 中の領域 t_1 は Ni_3S_2 中のニッケル原子の拡散によって反応が進行する領域であるから前報の硫化第一銅の場合と同様に考えることができ、 Ni_3S_2 中のニッケル原子の拡散に対する見かけの活性化エネルギーを求めることができる。拡散抵抗のために電位が徐々に上昇し始めるまでの時間 t_1 と拡散に対する活性化エネルギー ΔH との間には

$$\log t_1 \sim (-\Delta H/RT) \quad (7)$$

の関係が成立する。すなわち t_1 の対数と $1/T$ ($^\circ\text{K}^{-1}$) は直線関係になり Fig. 7 の直線から活性化エネルギーが求められる。この結果から Ni_3S_2 中のニッケル原子の拡散に対する見かけの活性化エネルギーはほぼ $\Delta H \approx 1.0 \text{ kcal/mol}$ となり、硫化第一銅の場合の 3.4 kcal/mol に較べてかなり小さい。

IV. 結 言

(1) 硫酸溶液中における Ni_3S_2 のアノード溶解反応は次の2段階の過程によって示される。

ここで (2) と (2') は同時反応である。

(2) Ni_3S_2 中のニッケル原子の拡散に対する見かけの活性化エネルギーはおよそ 1.0 kcal/mol であった。