電解採取液からの初期の亜鉛電析挙動と 結晶形態に及ぼす塩化物イオンの影響*

中 村 紘 樹¹ 大 上 悟²
曾 我 部 信 義³ 中 野 博 昭⁴

Effect of Chloride Ions on the Deposition Behavior and Morphology of Zinc at Initial Stage from Electrowinning Solution

by Hiroki NAKAMURA^a, Satoshi OUE^b, Nobuyoshi SOGABE^c and Hiroaki NAKANO^d

- a. Postgraduate Student, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395
- b. Assistant Professor, Faculty of Engineering, Kyushu University
- c. Assistant Manager, New Product & Process Development Center, Technology Management Division, Metals, Minerals & Environmental Engineering Sector, MITSUI KINZOKU & SMELTING CO.,Ltd, 1-5-1 Shio-machi Takehara-shi Hiroshima 725-0025
- d. Professor, Faculty of Engineering, Kyushu University (Corresponding author, E-mail: nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp)

To clarify the effect of chloride ions on the deposition behavior and crystal morphology of Zn at initial stage from electrowinning solutions, the partial polarization curve, current efficiency and AC impedance for Zn deposition and the morphology and crystal orientation of deposited Zn were investigated. In solutions containing chloride ions, the partial polarization curve for Zn deposition was evidently depolarized and the polarization resistance was decreased. With increasing the concentration of chloride ions from 600 to 6000 mg/L, the degree of depolarization and decrease in polarization resistance became significantly large. On the other hand, the partial polarization curve for hydrogen evolution was almost unchanged by the presence of chloride ions. As a result, the current efficiency for Zn deposition of initial stage at current densities from 100 to 2000 A/m² increased by 3 to 10 % with chloride ions. The crystal of Zn deposited from the solutions containing chloride ions became aggregated and large. This tendency was remarkable with increasing the concentration of chloride ions to 6000 mg/L. In Zn deposition at 500 A/m², the orientation index of {0001} plane and the crystallite size of Zn increased a bit with chloride ions. This is attributed to the decrease in overpotential for Zn deposition with chloride ions.

KEY WORDS: Zinc, Electrowinning, Chloride Ions, Current Efficiency, Polarization Curve, Crystal Orientation

1. 緒 言

高硫酸濃度溶液からの Zn 電析は、臨界電流密度以上の電流密度において小さな電析過電圧にて高い電流効率で進行する。ところが液中に不純物が混入して、臨界電流密度が上昇すると、Zn 電析の電流効率は著しく低下する¹⁻⁹⁾。福島らはこれまでに、不純物を含有した液から純 Zn 陰極上へ Zn 電析が開始する大山の臨界電流密度¹⁰⁾と不純物を含有しない液から不純物自体を陰極としてその上で Zn 電析が開始する Tainton の臨界電流密度¹⁾を

比較することにより不純物を 4 群に分類し、各不純物が単独で存在する場合¹¹⁾および複数群の不純物が共存する場合¹²⁾について、臨界電流密度および電析 Zn の再溶解挙動¹³⁾に及ぼす各群の不純物の影響を報告している。しかし、これらの不純物は金属イオンに由来するものであり、塩化物イオンの影響に関する報告は少ない。Zn 電解採取に及ぼす塩化物イオンの影響については、Zn の電流効率は塩化物イオン濃度が 120 ~ 160 mg/L では低下し、240 mg/L では若干増加すること、および Al 原板に孔食が生じることが報告されており¹⁴⁾、また、電解酸化法により塩化物イオンを除去する方法が紹介されているが¹⁵⁾、Zn の電析挙動と表面性状に及ぼす塩化物イオンの影響については不明な点が多い。そこで本研究では、Zn の電析挙動と表面性状に及ぼす塩化物イオンの影響を明らかにするために、Zn 電析の部分極化曲線、電流効率、交流インピーダンス、電析 Zn の形態、結晶配向性等を調査した。Zn の電析挙動は、析出した Zn の表面形態の影響を受けることが予想されるため、本研究では、全分極曲線の測定以外は全て電析初期の Zn (膜厚: 約 10 μm) について検討を行った。

*2014 年 11 月 18 日受付 2015 年 3 月 12 日受理

1. 九州大学大学院 工学府 物質プロセス工学専攻 学生

2. 正会員 九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 助教

3. 三井金属鉱業 金属・資源事業本部 技術統括部 金属・資源開発センター 主査

4. 正会員 九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 教授

[著者連絡先] FAX: 092-802-2990

E-mail: nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp

キーワード: 亜鉛, 電解採取, 塩化物イオン, 電流効率, 分極曲線, 結晶配向性

Table 1 Electrolysis conditions.

Bath composition	Zn ²⁺	(mol/L)	0.765
	H ₂ SO ₄	(mol/L)	1.53
	Cl ⁻	(mg/L)	0, 600, 6000
Operating conditions	Current density	(A/m ²)	0.01 ~ 2000
	Temperature	(°C)	40
	Amount of charge	(C/m ²)	1.8 ~ 3.6×10 ⁵
	Cathode		Al (1×2 cm ²)
	Anode		Pt (1×2 cm ²)
	Electrolyte volume (L)		0.5
	Quiescent bath		

2. 実験方法

Table 1 に Zn 電析の電解液組成および電解条件を示す。電解液の基本組成は Zn²⁺ 0.765 mol/L (50 g/L), 遊離 H₂SO₄ 1.53 mol/L (150 g/L) であり, 高純度 ZnO (5 N 相当) を精密分析用硫酸に溶解して作製した。塩化物イオンは 600, 6000 mg/L (0.0169, 0.169 mol/L) となるように HCl により添加した。塩化物イオンは, 実操業では, 41 ~ 350 mg/L と報告されているが¹⁶⁾, 電析挙動と表面性状に及ぼす影響を明らかにするためそれより若干多目とした。陰極, 陽極には片面をエポキシ系樹脂で絶縁被覆した Al 板 (1×2 cm²) および Pt 板 (1×2 cm²) をそれぞれ用いた。陰極は, 電解前にエメリー紙 (600, 1500, 2000 番) およびバフにて研磨後, 酸洗, 電解脱脂を行なった。液量 0.5 L, 浴温 40 °C, 無攪拌にて定電流電解を行なった。全分極曲線を求める際は, 3 min 間隔で 0.01 ~ 2000 A/m² へと電流密度を変化させ, 対応する陰極電位を測定した。次に, 部分分極曲線を求める際は, 100 ~ 2000 A/m² の範囲において通電量 2.1×10⁵ C/m² にて定電流電解を行なった。得られた電析物は硝酸で溶解し, ICP 発光分光分析法により Zn を定量し Zn 電析の電流効率を求めた。Zn, H₂ の部分電流密度は, 全電流密度にそれぞれの電流効率 (%) / 100 を乗じて算出した。水素発生電流効率 (%) は, 100 から Zn の電流効率を差し引いて求めた。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) を用いて測定し, 標準水素電極基準に換算して表示した。

次に, 電流密度 200 A/m² において ±10 mA (±50 A/m²) の交流正弦波 (周波数 10 MHz ~ 100 kHz, 10 点/decade) を重畳し, 陰極-参照電極間の電圧変化から周波数応答解析器を用いてインピーダンスおよび位相差の周波数依存性を 1600 s 測定した。各周波数に対応するインピーダンスの実数部と虚数部から Nyquist 図を作成した。

以下の Zn 電析は, Zn の表面形態が明瞭となる Zn 膜厚約 10 μm 狙い (通電量 2.1×10⁵ C/m²) で行なった。電析 Zn の表面の形態は SEM により観察し, 結晶配向性は X 線回折装置 (Cu-Kα, 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA) により測定した。結晶配向性は 0002 から 11 $\bar{2}$ 2 反射の X 線回折強度を測定した後, Willson と Rogers の方法¹⁷⁾ で求めた配向指数により表示した。電析 Zn の結晶子のサイズは, X 線の 10 $\bar{1}$ 1 反射の半値幅から Scherrer の式¹⁸⁾ を用いて算出した。

3. 実験結果

3・1 Zn の電析挙動に及ぼす塩化物イオンの影響

Fig. 1 に Zn 電析の全分極曲線に及ぼす塩化物イオンの影響を示す。全分極曲線において, 塩化物イオンの有無にかかわらず Zn の平衡電位 E_{Zn}^{eq} (-0.76 V) より貴な領域において, 水素発生に起因する電流密度の立ち上がりが見られ, その後, 陰極電位が

Fig. 1 Effect of chloride ions on the total polarization curve for Zn electro-winning solutions.

Fig. 2 Effect of chloride ions on the partial polarization curve for Zn deposition.

急激に Zn の平衡電位より卑な領域まで分極する電流密度が臨界電流密度に対応する。電流密度が臨界電流密度を超えると, Zn の平衡電位近傍から Zn 電析の立ち上がりが見られた。Zn 電析の臨界電流密度は, 塩化物イオンが共存すると低下する傾向が見られ, 塩化物イオン濃度が 600 mg/L の時, その低下は最も大きかった。塩化物イオンの共存により Zn 電析の臨界電流密度が低下するということは, Al 基板上での水素発生が塩化物イオンにより抑制されることを意味している。この原因については, 現状不明であるが, 塩化物イオンは Al 基板上に孔食を起こすことが報告されており¹⁴⁾, 表面の性状が水素発生に何らかの影響を及ぼしている可能性も考えられる。Zn 電析の開始電位は, 塩化物イオンが共存すると貴な方に移行しており, 塩化物イオン濃度が高くなる程, より貴であった。Zn の平衡電位より卑な領域における Zn 電析, 水素発生に及ぼす塩化物イオンの影響を明らかにするため, Zn 電析, 水素発生の部分分極曲線を測定した。

Fig. 2 に Zn 電析の部分分極曲線に及ぼす塩化物イオンの影響を示す。塩化物イオンの有無にかかわらず Zn 電析の部分分極曲線は, Zn の部分電流密度が 500 ~ 700 A/m² の領域で大きく屈曲し, それ以上の高電流密度域で分極が大きくなった。塩化物イオンが 600 mg/L 共存すると 500 A/m² 以下の電荷移動過電圧が生じる領域で Zn 電析の部分分極曲線は明らかに復極した。復極の程度は, 塩化物イオン濃度が 600 mg/L から 6000 mg/L へと増加するとより顕著となった。700 A/m² 以上の濃度過電圧が増加する領域においても, 塩化物イオン濃度が 6000 mg/L と高くなると Zn 電析の復極効果が見られた。

Fig. 3 に水素発生の部分分極曲線に及ぼす塩化物イオンの影響を示す。-0.8 ~ -0.95 V の電位域では, 水素発生の部分分極曲線は, ほぼ直線状になっており, 塩化物イオンを 600 および 6000 mg/L 共存させてもほとんど変化は見られなかった。

Fig. 4 に各電流密度で Zn 電析を行なった際の電流効率に及ぼ

Fig.3 Effect of chloride ions on the partial polarization curve for hydrogen evolution.

Fig.4 Effect of chloride ions on the current efficiency for Zn deposition.

Fig.5 Nyquist plots obtained at 200 A/m² in the solutions containing various amounts of chloride ions.

Fig.6 Polarization resistance and electrical double layer capacity for Zn deposition at 200 A/m² in the solutions containing various amounts of chloride ions.

す塩化物イオンの影響を示す。塩化物イオンが存在しない液からの Zn 電析の電流効率は、電流密度が高くなる程、最初は増加し、500 ~ 1000 A/m² の領域で最大となり、2000 A/m² でやや低下した。塩化物イオンが 600 mg/L 共存すると、ほぼ全電流密度域で 3 ~ 7 % 電流効率が上昇した。塩化物イオン濃度を 6000 mg/L まで増加させると、電流効率は更に上昇し無添加の場合に比べ 5 ~ 10 % 程度高くなった。塩化物イオンの共存による電流効率の増加の程度は、特に低電流密度域で顕著であった。また、塩化物イオンが存在しない液からの Zn 電析の電流効率は、電流密度 2000 A/m² でやや低下したが、これは Zn^{2+} イオンの拡散限界電流密度に近づいたためである。塩化物イオン濃度を 6000 mg/L まで増加させると、2000 A/m² においても電流効率の大きな低下は見られず、塩化物イオンの共存により Zn^{2+} イオンの拡散係数が上昇し拡散限界電流密度が増加していることを表している。以上のように、塩化物イオンが共存すると、Zn 電析の電流効率は増加したが、これは、Fig. 2, 3 に示す Zn 電析および水素発生の部分分極曲線から予想される通りである。すなわち、塩化物イオンが共存すると、水素発生はほとんど変化しないが Zn 電析は復極しているため、その分、電流効率は増加することになる。

Zn 電析反応の分極抵抗に及ぼす塩化物イオンの影響を明らかにするため、種々の濃度の塩化物イオンが共存した溶液から電流密度 200 A/m² において Zn 電析を行い、交流インピーダンスを測定した。電流密度を 200 A/m² としたのは、Fig. 2 から分かるように、この電流密度が、電荷移動過程が律速となり Tafel の式が成立する領域にあるためである。得られた Nyquist 図を Fig. 5 に示す。塩化物イオンが共存した方が Nyquist 図の半円の径が小さくなっており、Zn 電析反応の分極抵抗は塩化物イオンの共存により減少することが分かった。Nyquist 図の半円の直径より Zn 電析

反応の分極抵抗を、また半円の頂点の周波数と分極抵抗より電気二重層容量を求めた結果を Fig. 6 に示す。Zn 電析の分極抵抗は、塩化物イオン濃度を 600 mg/L 添加すると大きく低下し、塩化物イオン濃度を 6000 mg/L へと増加すると更に減少した。一方、二重層容量は、塩化物イオン濃度を 600 mg/L 添加するとやや増加したが、その濃度を 6000 mg/L へと増加すると無添加の場合と同程度となった。塩化物イオンが特異吸着すると、二重層容量が増加することが報告されており¹⁹⁾、濃度 600 mg/L で二重層容量が増加したのはその特異吸着に起因していると考えられる。濃度 6000 mg/L で二重層容量が無添加の場合と同程度となった理由については今後更に検討する必要がある。

本研究での溶液本体の塩化物イオン濃度は、600, 6000 mg/L であるが、塩化物イオンは特異吸着することが知られており、陰極界面ではその濃度が高くなっていることが予想される。金属電極反応の交換電流密度は液中のアニオンの影響を受けることが報告されている^{20, 21)}。イオンの電子殻は、強電場の下では正電荷と負電荷に分極して双極子となり、その分極の程度を示す分極率と金属電極反応の交換電流密度には相関関係があり、アニオンの分極率が大きくなると交換電流密度も大きくなることが知られている^{20, 21)}。塩化物イオンは、他のアニオンに比べて分極率が大きく、種々の金属の電析反応を促進する^{22, 23)}。例えば、塩化物イオンの分極率は、硫酸イオンのその 2.3 倍と高くなっており、Zn 電析の交換電流密度は硫酸溶液では 3×10^{-5} A/cm² であるのに対して塩化物溶液では 3×10^{-4} A/cm² であると報告されている^{20, 21)}。一方、Helmholtz 二重層の電位分布モデルにより、アニオンが陰極に特異吸着すると内部 Helmholtz 面の電位が低下し、その結果

Fig.7 SEM images of Zn deposited at different current density from the solutions containing various amounts of chloride ions.

Fig.8 SEM images of Zn deposited at different current density from the solutions containing various amounts of chloride ions.

カソード反応の過電圧が低下することが報告されている²⁰⁾。アニオンの分極率が大きくなると、陰極への吸着能が高くなるとともに、金属イオンとの錯体形成能も増加する。本研究において、塩化物イオンの共存により Zn の電析電位が復極した一因としては、塩化物イオンの特異吸着による内部 Helmholtz 面の電位低下の効果、あるいは陰極界面における塩化物イオンと Zn^{2+} との弱い錯体または反応中間体の形成による電析反応の促進効果の可能性が推察される。例えば、鉄族金属の電析は、塩化物イオン存在下では MCl^+ および MCl_{ad} (M: Fe, Ni, Co) を経由することにより促進されることが知られている²²⁾。Zn の電析においても、塩化物イオン存在下では同様の効果が生じている可能性もある。なお、Zn 電析時の水素発生反応に対しては、Fig. 3 に示すように塩化物イオンの影響は特に認められなかった。水素発生反応は、 SbO^+ , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} のような O- 化合物^{11, 12)} あるいは S-, N- 化合物^{24, 25)} が吸着すると促進されることが知られているが、本研究において、塩化物イオンが特異吸着したとしても水素発生反応

には影響を及ぼさないことが分かった。

3・2 電析 Zn の形態に及ぼす塩化物イオンの影響

Fig. 7 に塩化物イオン濃度を变化させた溶液から各電流密度において電析させた Zn の表面形態を示す。何れの電流密度においても塩化物イオンを共存させると結晶粒が粗大化した。特に塩化物イオン濃度を 6000 mg/L まで増加させると、その傾向が顕著であった。一方、電流密度の影響に着目すると、塩化物イオン濃度が 0, 600 mg/L の場合、100 A/m² では塊状であるが、500 A/m² では薄い板状の積層になり、1000 A/m² では板状の積層が塊状になった。塩化物イオン濃度が 6000 mg/L の場合、何れも塊状の結晶であるが、そのサイズは、電流密度が高くなるほど小さくなった。また、100, 500 A/m² では塊状と塊状間に隙間があり、Zn が均一に析出していないことが分かる。

Fig. 7 に示す電析 Zn を更に倍率を上げて観察した。その結果を Fig. 8 に示す。Fig. 7 で述べた通り塩化物イオンを共存させると結晶粒が粗大になっており、その表面は平滑であることが分か

Fig.9 Crystal orientation of Zn deposited at different current density from the solutions containing various amounts of chloride ions. [(a) 100A/m², (b) 500, (c) 1000, ● 0001, ▲ 101̄1, ■ 101̄2, ◆ 101̄1, × 101̄0]

る。電流密度の影響を見ると、塩化物イオンの有無にかかわらず 500 A/m² 以上では薄板状の積層が認められた。

電析 Zn の結晶粒は電析過電圧（平衡電位と電析電位の差）が小さくなるほど粗大となる^{26, 27)}。過電圧が小さくなると Zn の核形成速度がその成長速度より相対的に遅くなるためである²⁸⁾。塩化物イオンが共存した場合、電析過電圧が低くなるため (Fig. 2)、電析 Zn の結晶粒は大きくなったと考えられる。また、塩化物イオン濃度が 6000 mg/L の場合、電析 Zn の結晶粒サイズが、電流密度が高くなるほど小さくなっており、また、塩化物イオン濃度が 0, 600 mg/L の場合、100 A/m² では塊状であるが、500 A/m² 以上では薄い板状の積層となった (Fig. 8) のもこの過電圧理論で説明できる。

Fig. 9 に塩化物イオン濃度を変化させた溶液から各電流密度において電析させた Zn の結晶配向性を示す。電析 Zn の結晶配向性に及ぼす塩化物イオンの影響は、電流密度毎に異なる傾向を示した。100 A/m² では、塩化物イオンが共存すると、{0001} 面への配向が若干減少し、{101̄1} 面への配向がやや増加した。500 A/m² では、塩化物イオンが共存すると {0001} 面への配向が若干増加した。1000 A/m² では塩化物イオン濃度が 600 mg/L の場合に {0001} 面への優先配向が見られた。Fig. 8 の結晶形態と比較すると、{0001} 面への配向が増加すると、総じて、平板と平行になる平滑な面が多くなった。Pangarov は、種々の金属についてその 2 次元核形成仕事の相対値の計算を行い、与えられた過電圧では、核形成仕事の最も小さい 2 次元核が形成されるとみなして、優先配向の過電圧依存性を示している^{29, 30)}。それによれば、Zn 六方稠密晶の優先方位は、過電圧の増加に伴い、{0001} → {101̄1} → {112̄0} → {101̄0} 面へと変化する。本研究の 500 A/m² において塩化物イオンが共存すると {0001} 面への配向が若干増加したのは塩化物イオンにより Zn の電析過電圧が減少したため (Fig. 2) と考えられる。しかし、100 A/m² では、塩化物イオンの共存により Zn の電析過電圧が減少したにもかかわらず、{0001} 面への配向は減少しており、電析の過電圧理論では説明できない結晶配向性を示した。また、1000 A/m² では、塩化物イオン 600 mg/L の場合に {0001} 面への配向が急増したが、6000 mg/L の場合には、{0001} 面への配向が無添加の場合より低下し、電析の過電圧理論のみでは説明出来ない。

ある種の添加剤が陰極に吸着すると、各結晶面の 2 次元核形成仕事は過電圧に関わらず変化することが Pangarov により示唆されている^{29, 30)}。本研究における塩化物イオンも、電析 Zn の特

Fig.10 Average crystallite size of Zn deposited at different current density from the solutions containing various amounts of chloride ions. [(a) 100A/m², (b) 500, (c) 1000]

定結晶面の核形成、成長に影響を及ぼしている可能性もある。一方、結晶配向性に及ぼす電流密度の影響を見ると、塩化物イオンの有無にかかわらず、1000 A/m² の方が {0001} 面への配向指数が大きくなっており、これも Pangarov の過電圧理論では説明できない。通常の電気 Zn めっきでは、電流密度が高くなるほど、すなわち過電圧が高くなる程、{0001} 面への配向指数が小さくなることが報告されている^{26, 27)}。本研究では、電解採取液からの Zn 電析であり、電解液中に高濃度の硫酸が存在しており、この硫酸が電析 Zn の優先配向の過電圧依存性に影響を及ぼして可能性も考えられる。

Fig. 10 に塩化物イオン濃度を変化させた溶液から各電流密度において電析させた Zn の結晶子径を示す。電析 Zn の結晶子径に及ぼす塩化物イオンの影響は、電流密度毎に異なった。100, 1000 A/m² では、Zn の結晶子径に及ぼす塩化物イオンの影響はほとんど見られなかったが、500 A/m² では塩化物イオン濃度の増加に伴い、Zn の結晶子径は大きくなった。500 A/m² で塩化物イオンの共存により、Zn の結晶子径が大きくなったのは Zn の電析過電圧が減少したためと考えられる。しかし、100, 1000 A/m² では、塩化物イオンの共存により Zn の電析過電圧が減少したにもかかわらず、Zn の結晶子径が増加しておらず、電析の過電圧理論では説明できない傾向を示した。電流密度の影響をみると、塩化物イオンの添加にかかわらず、1000 A/m² の方が、100 A/m² の場合より Zn の結晶子径は小さくなった。ところで、ここで測定した結晶子径は、90 ~ 110 nm 程度であるのに対して、Zn 塊状または板状結晶のサイズは Fig. 7, 8 に示すように数 μm ~ 数十 μm であり、両者は明らかに一致しない。Zn の六角板状結晶は多数の数 nm の粒状結晶から形成されていることが報告されており³¹⁾、本研究の X 線回折ピークの半値幅から測定した結晶子径は、この塊状または板状結晶を形成している粒状結晶のサイズに相当するためと考えられる。通常、Zn 結晶子径と Zn 板状結晶のサイズには相関があり、結晶子径が小さくなると、板状結晶のサイズも小さくなるが³²⁾、本研究では必ずしも両者が対応しなかった。この原因については現状不明であるが、塩化物イオンが過電圧に関わらず電析 Zn の特定結晶面の成長に影響を及ぼしていると考えれば、Zn 結晶子径と Zn 板状結晶のサイズには相関がなくなることとも考えられる。

4. 結 言

電解採取液からの初期の Zn 電析挙動と結晶形態に及ぼす塩化

物イオンの影響を明らかにするために、Zn 電析の部分分極曲線、電流効率、交流インピーダンス、電析 Zn の形態、結晶配向性を調査した。塩化物イオンが共存すると Zn 電析の部分分極曲線は明らかに復極し、また分極抵抗が減少した。復極および分極抵抗減少の程度は、塩化物イオン濃度が 600 mg/L から 6000 mg/L へと増加するとより顕著になった。一方、水素発生の部分分極曲線は、塩化物イオンを共存させてもほとんど変化しなかった。その結果、初期の Zn 電析では、100 ～ 2000 A/m² の電流密度域で塩化物イオンの共存により 3 ～ 10 % 電流効率が上昇した。電析 Zn の結晶は、塩化物イオンを共存させると塊状となり粗大化した。特に塩化物イオン濃度を 6000 mg/L まで増加させると、その傾向が顕著であった。500 A/m² での電析 Zn では、塩化物イオンが共存すると {0001} 面への配向が若干増加し、Zn の結晶子径が大きくなった。これは、塩化物イオンにより Zn の電析過電圧が減少したためと考えられる。100, 1000 A/m² での電析では、Zn の結晶子径に及ぼす塩化物イオンの影響は特に見られなかった。

References

- 1) U.C. Tainton: Trans. Am. Electrochem. Soc., **41** (1922), 389-410.
- 2) S. Ohyama and S. Morioka: Proc. Int. Symp. Extractive Metallurgy of Zn, (Tokyo, 1985), pp.219-234.
- 3) S. Morioka: Journal of MMIJ, **85** (1969), 631-633.
- 4) Y. Ogawa: Journal of MMIJ, **49** (1933), 571-579.
- 5) T. Ohgai, T. Akiyama and H. Fukushima: Proc. Int. Symp. on the Extraction and Applications of Zinc & Lead, (Sendai, 1995), p.352-359.
- 6) D. R. Fosnacht and T.J. O'keefe: J. Appl. Electrochem., **10** (1980), 495-504.
- 7) D. R. Fosnacht and T. J. O'keefe: Metall. Trans., **14B** (1983), 645-655.
- 8) D. J. Mackinnon: Hydrometallurgy, **35** (1994), 11-26.
- 9) A. R. Ault and E. J. Frazer: J. Appl. Electrochem., **18** (1988), 583-589.
- 10) S. Ohyama: Doctoral dissertation in Tohoku University, (1974), p.13, p.21.
- 11) H. Fukushima, T. Akiyama and T. Ohgai: Journal of MMIJ, **110** (1994), 967-972.
- 12) H. Nakano, S. Oue, T. Noguchi, T. Akiyama and H. Fukushima: Journal of MMIJ, **120** (2004), 39-42.
- 13) H. Nakano, S. Oue, T. Noguchi, H. Fukushima and S. Kobayashi: Journal of MMIJ, **124** (2008), 179-183.
- 14) S. Nusen, N. Yottawee, S. Daopiset and T. Chairuangsi: Hydrometallurgy, **113-114** (2012), 143-154.
- 15) N. Masuko, K. Mushiaka and K. Koike: Journal of MMIJ, **109** (1993), 791-795.
- 16) M. Sakata, T. Imai, A. Horiuchi, K. Morita, Y. Kondo and M. Kusano: Proc. Int. Symp. on the Zinc & Lead, (Kyoto, 2005), pp.139-151.
- 17) K. S. Willson and J. A. Rogers: Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc., **51** (1964), 92-95.
- 18) T. Watanabe: J. Finish. Soc. Jpn., **40** (1989), 280-286.
- 19) K. Higashi and H. Fukushima: J. Japan Inst. Metal. **40** (1976) 765-769.
- 20) J. M. West, 石川達雄, 柴田俊夫 共訳: 電析と腐食, (産業図書, 東京, 1977), p.16, pp.123-125, 183-184.
- 21) 春山志郎: 表面技術者のための電気化学, (丸善, 東京, 2006), pp.75-76.
- 22) M. Yasuda, I. Ohno and S. Haruyama: J. Sur. Finish. Soc. Jpn., **41** (1990), 312-317.
- 23) Z. Nagy, J. P. Blaudeau, N. C. Hung, L. A. Curtiss, and D. J. Zurawski: J. Electrochem. Soc., **142** (1995), L87-L89.
- 24) M. Stackelberg, W. Hans and W. Jensch: Zeit. Electrochem., **62** (1958), 839-850.
- 25) L.R. McCoy and H.B. Mark: J. Phys. Chem., **72** (1968), 4637-4643.
- 26) H. Nakano, H. Fukushima, T. Akiyama and R. Kammel: Metall, **58** (2004), 722-728.
- 27) H. Nakano and H. Fukushima: Tetsu-to-Hagane, **88** (2002), 236-242.
- 28) 春山志郎: 薄膜材料の基礎と応用, (日本金属学会, 仙台, 1987), p.37.
- 29) N. A. Pangarov: J. Electroanal. Chem., **9** (1965), 70-85.
- 30) N. A. Pangarov: Electrochim. Acta., **9** (1964), 721-726.
- 31) K. Kondo, T. Murakami, F. Cerwinski and K. Shinohara: ISIJ Int., **37** (1997), 140-145.
- 32) H. Nakano, S. Oue, T. Miki, S. Kobayashi and H. Fukushima: Tetsu-to-Hagane, **92** (2006), 501-506.