銅電解精製におけるアノードの
不動態化に及ぼす液組成の影響*渡 健 太¹ 金子 祐 輔² 大 上 悟³
大 原 秀 樹⁴ 竹 田 賢 二⁵ 中 野 博 昭⁶Effect of Solution Composition on the Passivation of Anode in
Copper Electrorefiningby Kenta WATARI^a, Yusuke KANEKO^b, Satoshi OUE^c, Hideki OHARA^d,
Kenji TAKEDA^e and Hiroaki NAKANO^f

- a. Postgraduate Student, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744, Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395
- b. Postgraduate Student, Graduate School of Engineering, Kyushu University, now NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION
- c. Assistant Professor, Faculty of Engineering, Kyushu University
- d. Researcher, Niihama Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co.,LTD., 17-5, Isoura-cho, Niihama, Ehime 792-0002
- e. Chief Researcher, Niihama Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co.,LTD.
- f. Professor, Faculty of Engineering, Kyushu University (Corresponding author, E-mail: nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp)

To elucidate the effect of solution composition on the passivation of anode in Cu electrorefining, the potentiodynamic polarization curves were measured by polarizing from -0.2 V versus NHE to 1.0 V using the potential sweep method at $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The diffusion coefficient was measured by rotating disc electrode method under the conditions of 50, 100, 150, 200, 250 and 300 revolutions per minute of disc electrode and polarizing from 0.34 V to -0.40 V at $10.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The critical current density for passivation and the passive current density decreased linearly with total concentration of SO_4 in solution regardless of solution composition and the presence of impurities such as As^{3+} , Sb^{3+} and Bi^{3+} , showing the good correlation between the current density for passivation and the total concentration of SO_4 . The diffusion coefficient of Cu^{2+} ions decreased with total concentration of SO_4 in solution. The increase in passivation with the total concentration of SO_4 is attributed to both decreases in solubility of CuSO_4 in electrolyte and the diffusion coefficient of Cu^{2+} ions. On the other hand, focusing on the effect of kinds of cation on the passivation, the harmful effect on the passivation was largest with Cu^{2+} ions, and was larger in the order with Li^+ , Ni^{2+} and Na^+ ions, and was smallest with H^+ ions. The diffusion coefficient of Cu^{2+} ions decreased most with Ni^{2+} ions, and decreased secondly with Li^+ and Na^+ , and decreased least with H^+ ions. The diffusion coefficient of Cu^{2+} ions decreased with increasing the viscosity of solution.

KEY WORDS: Passivation, Slime, Copper, Anode, Electrolysis, Passive State

1. 結 言

Cuの電解精製は、通常、アノードに純度99%以上の粗Cuを用いて行なわれている¹⁻³⁾。Cuは電線や伸銅などに使用される基礎資材であるため、発展途上国での需要拡大により鉱石の低品位化が生じ、また日本国内でのCuリサイクル需要の拡大に伴い、粗Cu中の不純物は増加傾向にある。また、電解精製の生産性を向上させるためには、電流密度の増加が必要となる。アノードに

用いる粗Cuの純度の低下および電流密度の増加は、いずれも、アノードの不動態化を起し易くする。電解中にアノードが不動態化すると、電解電圧が増加すると共にCuが溶解しなくなるため、アノードからスライムを剥離しなければならず作業効率が悪化する。このため従来より、アノードの不動態化に及ぼすアノード中の不純物、アノードの組織、電解因子、電解液中の不純物、添加剤等の影響について多くの研究が行われている⁴⁻¹⁵⁾。電解液中の H_2SO_4 、 CuSO_4 、 NiSO_4 濃度の影響についても報告されているが¹⁶⁾、不純物も含めた液組成の定量的な影響については不明な点が多い。そこで本研究では、リニアスイープボルタメトリー (Linear sweep voltammetry: LSV) にてアノードの不動態化に及ぼす液組成の影響について調査した。また、アノードの不動態化は、電解液中の Cu^{2+} イオンの拡散の影響を受けるため、各種の電解液組成下において Cu^{2+} イオンの拡散係数を回転ディスク電極 (RDE) 法により測定した。

*2017年6月13日受付 2017年9月20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. 九州大学大学院 工学府 物質プロセス工学専攻 学生 (現: 新日鐵住金株式会社)
- 3. 正会員 九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 助教
- 4. 正会員 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所 研究員
- 5. 正会員 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所 主任研究員
- 6. 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: 不動態化, スライム, 銅, アノード, 電解, 不動態

Table 1 Electrolysis conditions.

Bath composition	CuSO ₄ ·5H ₂ O (mol·dm ⁻³)	0.771
	H ₂ SO ₄ (mol·dm ⁻³)	2.03
	NiSO ₄ ·6H ₂ O (mol·dm ⁻³)	0.256
Operating conditions	Anode	Cu (1 cm×2 cm)
	Cathode	Cu (1 cm×2 cm)
	Electrode potential (V)	0.2~1.2
	Sweep rate (mV·s ⁻¹)	1
	Temperature (°C)	60
Quiescent bath		

2. 実験方法

Table 1 に Cu 電解におけるアノードの不動態化を評価するため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 CuSO₄·5H₂O 0.771 mol·dm⁻³, NiSO₄·6H₂O 0.256 mol·dm⁻³, 遊離 H₂SO₄ 2.03 mol·dm⁻³ であり、市販の硫酸塩特級試薬を用い、純水に溶解させて作製した。一部の試験では、CuSO₄, NiSO₄, 遊離 H₂SO₄ の濃度を変化させた。不純物の影響を調べる実験では、基本溶液に不純物として As³⁺ 96.8 mmol·dm⁻³, Sb³⁺ 2.87 mmol·dm⁻³, Bi³⁺ 1.05 mmol·dm⁻³ をそれぞれ、三酸化二ヒ素、酒石酸アンチモンルカリウム三水合物、硫酸ビスマスの形で添加した。また、不動態化に及ぼすカチオンの影響を調べる実験では、Na₂SO₄, Li₂SO₄ を種々の濃度となるように添加した。アノード、カソードには電解部以外をフッ素樹脂粘着テープで絶縁被覆した Cu 板 (1 cm × 2 cm) を用い、浴温 60 °C、無撹拌にてリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 試験を行なった。LSV 試験では、アノード電位を 0.2 V vs. NHE から 1.0 V (一部の試験では 1.2 V) まで、1 mV·s⁻¹ の速度で掃引した。アノードの Cu の純度は 99.7% である。LSV 試験前のアノード、カソードはエメリー紙 (#320, 600, 1500, 2000) による研磨およびバフ研磨を行った後、酸洗 180 s、電解脱脂 60 s、酸洗 180 s の工程で前処理を行った。LSV 試験の際のアノード電位は、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。

電解前のアノード表面を SEM により観察し、また元素分布を EPMA, EDX により調べた。なお、SEM 観察においては、反射電子像により解析した。反射電子像は、角度選択式反射電子検出器 AsB (Angle Selective Backscattered Electron Detector) の検出器を用いて得た。

回転ディスク電極 (RDE) 法により、Cu²⁺ イオンの拡散係数を測定した。ワイヤー放電加工機を用いて純銅 (純度 99.99 %) を直径 8mm となるように切り出し、ディスク電極 (カソード) とした。対極には 3 cm × 5 cm の純銅 (純度 99.99 %) を用いた。ディスク電極の回転数 50, 100, 150, 200, 250, 300 rpm の各条件下で、0.34 V から -0.40 V まで 10 mV·s⁻¹ で電位を掃引し、カソード反応 (Cu²⁺

+ 2e⁻ → Cu) の拡散限界電流を測定した。Levich の関係式¹⁷⁾では拡散限界電流と $\omega^{1/2}$ (ω は角速度 2 π N, N は回転数) には直線関係が成立するので、その傾きから Cu²⁺ イオンの拡散係数を算出した。

電解液中の CuSO₄ の溶解度は、以下の手順により測定した。メスフラスコ中の 20g の電解液に無水硫酸銅を添加し、恒温槽により 90 °C まで昇温した。次に目的温度から 10 °C 低い温度で撹拌し、CuSO₄ を析出させた。その後、目的温度にて 4 時間撹拌を行い、その上澄み液を採取し、ICP 発光分光分析法により Cu²⁺ イオンの濃度を測定した。

3. 結果および考察

3・1 電解前のアノードの表面性状

Fig. 1 に電解前のアノード表面の反射電子像および EDX 分析結果を示す。Fig. 1 (a) より、Cu の結晶粒界に不純物が偏析していることが分かる。Fig. 1 (a) の口の箇所を拡大すると、Fig. 1 (b) に示すように、粒界に Cu-O, Cu-As-Bi-Sb-O, Cu-As-Bi-Sb-O-Sn 系の化合物が検出された。

Fig. 2 に電解前のアノード表面の EPMA 分析結果を示す。Cu の結晶粒界で O, Se, Te, Pb, As, Bi, Sb, Sn の濃度が高くなっているのが分かる。一方、Ni は、Cu の粒界、粒内にかかわらず、ほぼ全面で検出され、また、Te は粒内においても若干検出された。

3・2 不動態化に及ぼす液組成の影響

Fig. 3 に種々の濃度の CuSO₄ を含む電解液において LSV 試験を行った結果を示す。何れの CuSO₄ 濃度の電解液においても、アノード電位を卑な方から貴な方に掃引すると、電流密度は最初、急激に増加し、ピークを示した後、急激に低下し、その後はほぼ一定の値となった。最初の電流密度の増加域では、アノードが活性に溶解しており、電流密度のピーク域でアノードの不動態化が始まり、その後の電流密度の低下域では不動態化が進行し、最後に電流密度が一定となる領域では、不動態化が保持されている。電流密度がピークとなる値が、不動態化電流密度であり、電流密度が一定となる値が不動態保持電流密度である。不動態化電流密度が低い程、不動態化が始まり易く、また、不動態保持電流密度が低い程、緻密な不動態皮膜が生じることを表している。すなわち、不動態化は、不動態化電流密度および不動態保持電流密度が低い程、起こり易い。Fig. 3 に示すように、不動態化電流密度および不動態保持電流密度は、電解液中の CuSO₄ 濃度が高くなる程低下した。特に CuSO₄ 濃度が 1.23 mol·dm⁻³ と高くなると、不動態化電流密度、不動態保持電流密度の低下が大きくなった。なお、不動態化初期の領域において、LSV プロファイルに振動が見られるが、これは不動態化が不安定な状態にあり、溶解と再不動態化が繰り返して生じているためと考えられる。

Fig. 4 に種々の濃度の NiSO₄ を含む電解液において LSV 試験を行った結果を示す。不動態化電流密度および不動態保持電流密度は、電解液中の NiSO₄ 濃度が高くなる程低下した。

Fig.1 SEM images and EDX analysis of surface of anode before LSV.

Fig.2 EPMA images of surface of anode before LSV.

Fig.3 LSV profiles obtained from the solutions containing various amounts of CuSO_4 . [CuSO_4 : ①~③, H_2SO_4 : 2.03M, NiSO_4 : 0.256M] Fig.4 LSV profiles obtained from the solutions containing various amounts of NiSO_4 . [CuSO_4 : 0.771M, H_2SO_4 : 2.03M, NiSO_4 : ①~⑤] Fig.5 LSV profiles obtained from the solutions containing various amounts of H_2SO_4 . [CuSO_4 : 0.771M, H_2SO_4 : ①~②, NiSO_4 : 0.256M] Fig.6 LSV profiles obtained from the solutions containing As, Sb and Bi as impurity. [CuSO_4 : 0.771M, H_2SO_4 : 2.03M, NiSO_4 : 0.256M, Impurity: ①~④]

Fig. 5 に H_2SO_4 の濃度を変化させた場合の LSV 試験のプロファイルを示す。 H_2SO_4 濃度の変化量が小さいため、不動態保持電流密度の相違はほとんど見られなかったが、不動態化電流密度は、 H_2SO_4 濃度を高くすると、やや低下した。

アノードの不動態化は、アノード中の不純物の影響を大きく

受けることが知られている^{7,8)}。不純物としては、Sb, As, Bi の影響が大きいことが報告^{7,8)}されているので、本研究では、電解液中におけるこれらのイオンの影響について調査した。Fig. 6 に As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} を含む電解液において LSV 試験を行った結果を示す。不動態化電流密度および不動態保持電流密度は、電解液

Fig. 7 LSV profiles obtained from the solutions containing CuSO₄, NiSO₄ and H₂SO₄ of different concentration from standard condition. [Standard concentration CuSO₄: 0.771M, H₂SO₄: 2.03M, NiSO₄: 0.256M]

Fig. 9 Relationship between total concentration of SO₄ in solution and passive current density. [Standard concentration CuSO₄: 0.771M, H₂SO₄: 2.03M, NiSO₄: 0.256M]

に As³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ を添加してもほとんど変化しなかった。なお、本研究において、As³⁺ は三酸化二ヒ素の形で添加しており、溶解が不十分である可能性もある。また、Sb³⁺ は、酒石酸アンチモニルカリウム三水和物の形で添加しており、酒石酸が Sb³⁺ の錯化剤として作用し、不動態化に悪影響を及ぼさなかった可能性もある。しかし何れにしても、本研究で添加した三酸化二ヒ素、酒石酸アンチモニルカリウム三水和物、硫酸ビスマスの不動態化に及ぼす影響は小さいと考えられる。

以上の LSV 試験より得られたプロファイルを重ね合わせてみると、基本溶液を標準状態として、CuSO₄ 濃度のみを 0.866 mol·dm⁻³ に変化させた場合、NiSO₄ 濃度のみを 0.341 mol·dm⁻³ に変化させた場合、および H₂SO₄ 濃度のみを 2.14 mol·dm⁻³ に変化させた場合の 3 つの場合についてほぼ重なり合うことが判明した。その結果を Fig. 7 に示す。CuSO₄ 濃度のみを 0.866 mol·dm⁻³ に変化させた場合、NiSO₄ 濃度のみを 0.341 mol·dm⁻³ に変化させた場合、および H₂SO₄ 濃度のみを 2.14 mol·dm⁻³ に変化させた条件下では、LSV 試験より得られたプロファイルがほぼ同一であることが分かる。これら 3 つの条件下では、溶液中の総 SO₄ 濃度がそれぞれ 3.152, 3.142, 3.167 mol·dm⁻³ であり、ほぼ同程度であった。すなわち、電解液中での Cu アノードの不動態化の挙動は、溶液中の総 SO₄ 濃度に大きく依存することが示唆された。そこで次に、溶液中の総 SO₄ 濃度と LSV 試験より得られた不動態化電流密度、不動態保持電流密度の関係をグラフにまとめた。

Fig. 8 Relationship between total concentration of SO₄ in solution and critical current density for passivation. [Standard concentration CuSO₄: 0.771M, H₂SO₄: 2.03M, NiSO₄: 0.256M]

Fig. 10 Relationship between total concentration of SO₄ in solution and critical current density for passivation in solutions containing various kinds of cations. [Standard concentration CuSO₄: 0.771M, H₂SO₄: 2.03M, NiSO₄: 0.256M]

Fig. 8 に溶液中の総 SO₄ 濃度と不動態化電流密度の関係を示す。溶液中の総 SO₄ 濃度は、CuSO₄, NiSO₄, H₂SO₄ 濃度を基本溶液から変化させて種々の値に設定した。不動態化電流密度は、溶液中の総 SO₄ 濃度が高くなる程、直線状に低下しており、総 SO₄ 濃度と良好な相関関係を示した。電解液に Sb³⁺, As³⁺, Bi³⁺ を添加した場合も、ほぼこの直線上に位置しており、総 SO₄ 濃度の影響が大きいことが伺える。

Fig. 9 に溶液中の総 SO₄ 濃度と不動態保持電流密度の関係を示す。不動態保持電流密度も不動態化電流密度と同様に溶液中の総 SO₄ 濃度が高くなる程、直線的に低下した。ただし、基本溶液から CuSO₄ 濃度を増加させた場合、直線関係からやや下方にずれており、不動態化に対する CuSO₄ の悪影響が他のイオン種より大きいことが予想された。以上の結果より、Cu アノードの不動態化は、溶液中の総 SO₄ 濃度に大きく依存するが、カチオン種の影響も予想されたので、次に、カチオンの種類を変えて、LSV 試験を行なった。

3・3 不動態化に及ぼすカチオン種の影響

Cu アノードの不動態化に及ぼすカチオン種の影響を調査するため、CuSO₄ 0.771 mol·dm⁻³ + NiSO₄·6H₂O 0.256 mol·dm⁻³ + H₂SO₄ 2.03 mol·dm⁻³ を基本溶液として CuSO₄, NiSO₄, H₂SO₄, Na₂SO₄, Li₂SO₄ 濃度を種々変化させて、LSV 試験を行なった。Fig. 10 に溶液中の総 SO₄ 濃度と不動態化電流密度の関係を示す。不動態化電流密度は、カチオン種にかかわらず、溶液中の

Fig. 11 Relationship between total concentration of SO_4 in solution and passive current density in solutions containing various kinds of cations. [Standard concentration CuSO_4 : 0.771M, H_2SO_4 : 2.03M, NiSO_4 : 0.256M]

総 SO_4 濃度が高くなる程、ほぼ直線的に低下した。 H_2SO_4 濃度を高くした場合は、直線関係から上方に外れており、不動態化に対する H^+ イオンの悪影響が他のカチオンに比べて小さいことが分かる。

Fig. 11 に溶液中の総 SO_4 濃度と不動態保持電流密度の関係を示す。不動態保持電流密度も、カチオン種にかかわらず、溶液中の総 SO_4 濃度が高くなる程低下したが、不動態化電流密度の場合と比べて、カチオン種による相違が見られた。 H_2SO_4 濃度を高くした場合は、直線関係から上方に外れ、 CuSO_4 , Li_2SO_4 を添加した場合は、下方に外れた。Fig. 10, 11 に示す不動態化電流密度および不動態保持電流密度より、不動態化に及ぼすカチオン種の影響を評価すると悪影響の程度は、 Cu^{2+} イオンが最も大きく、その次に Li^+ , Ni^{2+} , Na^+ の順で大きく、 H^+ イオンが最も小さかった。

3・4 Cu^{2+} イオンの拡散係数に及ぼすカチオン種の影響

以上の結果より、 Cu アノードの不動態化は、溶液中の総 SO_4 濃度に大きく依存し、またカチオン種の影響も受けることが分かった。 Cu アノードの不動態化は、アノード表面で CuSO_4 が過飽和となり固形の CuSO_4 が形成されることにより生じる。そのため、電解液中での CuSO_4 の溶解度と Cu^{2+} イオンの拡散速度が不動態化に影響を及ぼすと考えられる。Fig. 12 に各温度における純水中および H_2SO_4 1.84 mol · dm⁻³ 溶液中での CuSO_4 の溶解度を示す。何れの温度においても CuSO_4 の溶解度は、純水中に比べ H_2SO_4 1.84 mol · dm⁻³ 溶液中の方が大きく低下することが確認された。溶液中の総 SO_4 濃度の増加により不動態化が促進される一因としては、 CuSO_4 の溶解度の低下が考えられる。また、不動態化に対する Cu^{2+} イオンの悪影響が最も大きかったのは、 CuSO_4 の形成を促進するためと考えられる。

次に、各電解液中での Cu^{2+} イオンの拡散係数を回転ディスク電極 (RDE) 法により測定した。Fig. 13 に Cu^{2+} 0.771 mol · dm⁻³ + H_2SO_4 2.03 mol · dm⁻³ 溶液からのディスク電極上での Cu^{2+} 還元反応の拡散限界電流とディスク電極の $\omega^{1/2}$ の関係を示す。なお、 ω はディスク電極の角速度 $2\pi N$ であり、 N は回転数である。Fig. 13 より、拡散限界電流と $\omega^{1/2}$ には原点を通る直線関係が成立することが確認されたので、その傾きから Levich の関係式¹⁷⁾ を用いて、電解液中での Cu^{2+} イオンの拡散係数を算出した。

Cu^{2+} 0.771 mol · dm⁻³ + H_2SO_4 2.03 mol · dm⁻³ を基本溶液として NiSO_4 , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 の濃度を種々変化させて、 Cu^{2+} イオンの拡散係数を測定した。Fig. 14 に溶液中の総 SO_4 濃度と Cu^{2+} イオンの拡散係数の関係を示す。 Cu^{2+} イオンの拡散係数は、

Fig. 12 Effect of H_2SO_4 on solubility of CuSO_4 in aqueous solution. (H_2SO_4 1.84 mol · dm⁻³)

Fig. 13 Relationship between square root of angular velocity of disc electrode and diffusion limiting current of cathode. [CuSO_4 : 0.771M, H_2SO_4 : 2.03M]

Fig. 14 Relationship between total concentration of SO_4 in solution and diffusion coefficient in solutions containing various kinds of cations. [Standard concentration CuSO_4 : 0.771M, H_2SO_4 : 2.03M]

カチオンの種類にかかわらず、総 SO_4 濃度が増加する程、低下した。溶液中の総 SO_4 濃度の増加により不動態化が促進される要因としては、 CuSO_4 の溶解度の低下以外に Cu^{2+} イオンの拡散係数の低下が考えられる。次にカチオン種の影響について着目すると、 Cu^{2+} イオンの拡散係数の低下の程度は、 Ni^{2+} イオンを添加した場合が最も大きく、その次に Li^+ , Na^+ イオン添加で大きくなり、 H^+ イオン添加の場合が低下は最も小さかった。Fig. 10, 11 に示すように、不動態化に及ぼす H^+ , Na^+ イオンの悪影響が

Fig.15 Relationship between total concentration of SO₄ in solution and coefficient of viscosity in solutions containing various kinds of cations. [Standard concentration CuSO₄ : 0.771M, H₂SO₄ : 2.03M]

他のカチオンに比べて小さいのは、Cu²⁺ イオンの拡散係数を低下させる程度が他のイオンに比べて小さいためと考えられる。溶媒和したイオンの動力学半径（ストークス半径）は、イオンの価数 n に比例し、結晶学的イオン半径 r_c に反比例する。Ni²⁺, Li⁺, Na⁺ イオンの結晶学的イオン半径は、それぞれ、83, 90, 116 pm であるので、ストークス半径は、Ni²⁺ イオンが最も大きく、次に Li⁺ イオンが大きく、Na⁺ イオンが最も小さい。Cu²⁺ イオンの拡散係数を低下させる Ni²⁺, Li⁺, Na⁺ イオンの順は、それぞれのストークス半径の順番と一致した。すなわち、ストークス半径の大きいイオン程、Cu²⁺ イオンの拡散係数を低下させた。ただし、H⁺ イオンについては、正確な結晶学的イオン半径 r_c は不明であるが、小さいイオンであるためストークス半径は他のカチオンに比べて大きいにもかかわらず、Cu²⁺ イオンの拡散係数を低下させる程度は他のカチオンに比べて小さかった。

Fig. 15 に溶液中の総 SO₄ 濃度と溶液の粘度の関係を示す。溶液の粘度は、カチオンの種類にかかわらず、総 SO₄ 濃度が増加する程、増加した。カチオンの種類の影響を見ると、粘度の増加は、Ni²⁺ イオンを添加した場合が最も大きく、その次に Li⁺, Na⁺ イオン添加で大きくなり、H⁺ イオン添加の場合が最も小さかった。この順番は、Fig. 14 に示す Cu²⁺ イオンの拡散係数の低下に及ぼす順番と一致しており、Cu²⁺ イオンの拡散係数は、溶液の粘度と相関していることが予想された。そこで次ぎに、溶液の粘度と Cu²⁺ イオンの拡散係数の関係を調査した。Fig. 16 にその結果を示す。Cu²⁺ イオンの拡散係数と粘度の関係はカチオンの種類にかかわらず、一つの曲線で表され、その拡散係数は、溶液の粘度が高くなる程、低下した。すなわち、Cu²⁺ イオンの拡散係数は、溶液の粘度に大きく依存することが確認された。

4. 結 言

Cu 電解精製におけるアノードの不動態化に及ぼす浴組成の影響をリニアスイープボルタンメトリー (LSV) にて、また、Cu²⁺ イオンの拡散係数を回転ディスク電極 (RDE) 法により調査した

Fig.16 Relationship between coefficient of viscosity and diffusion coefficient in solutions containing various kinds of cations. [Standard concentration CuSO₄ : 0.771M, H₂SO₄ : 2.03M]

結果、以下のことが分かった。不動態化電流密度および不動態保持電流密度は、浴組成および As³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ 等の不純物の存在にかかわらず、溶液中の総 SO₄ 濃度が高くなる程、直線的に低下しており、総 SO₄ 濃度と良好な相関関係を示した。溶液中の総 SO₄ 濃度が高くなる程、Cu²⁺ イオンの拡散係数が低下した。総 SO₄ 濃度が高くなる程不動態化が促進される要因としては、電解液中での CuSO₄ の溶解度および Cu²⁺ イオンの拡散係数の低下が考えられる。一方、不動態化に及ぼすカチオン種の影響を評価すると、悪影響の程度は、Cu²⁺ イオンが最も大きく、その次に Li⁺, Ni²⁺, Na⁺ の順で大きく、H⁺ イオンが最も小さかった。Cu²⁺ イオンの拡散係数に及ぼすカチオン種の影響については、その拡散係数の低下の程度は、Ni²⁺ イオンを添加した場合が最も大きく、その次に Li⁺, Na⁺ イオン添加で大きく、H⁺ イオン添加の場合が低下は最も小さかった。Cu²⁺ イオンの拡散係数は、溶液の粘度が高くなる程、低下した。

References

- 1) M. Yamagiwa: Journal of MMIJ, **123** (2007), 620-625.
- 2) T. Kasuno, A. Kitada, K. Shimokawa and K. Murase: Journal of MMIJ, **130** (2014), 65-69.
- 3) 増子昇: 非鉄金属製錬, (日本金属学会, 仙台, 1980), pp.219-232.
- 4) Y. Suzuki, Y. Takasaki, A. Shibayama, S. Kawamura and K. Haga: Proc. Copper 2016, (The Mining and Materials Processing Institute of Japan, 2016), pp.2037-2045.
- 5) H. Matsushima, H. Yatsushashi, S. Kato, H. Nakano, S. Oue, T. Kamiya, H. Metsugi, H. Takiguchi and Y. Abe: Proc. Copper 2016, (The Mining and Materials Processing Institute of Japan, 2016), pp.2025-2036.
- 6) Y. Ninomiya, H. Sasaki and M. Maeda: Proc. Copper 2016, (The Mining and Materials Processing Institute of Japan, 2016), pp.2046-2051.
- 7) F. Noguchi, Y. Iida, T. Nakamura and Y. Ueda: Journal of MMIJ, **107** (1991), 569-575.
- 8) F. Noguchi, T. Nakamura and Y. Ueda: Journal of MMIJ, **105** (1989), 321-327.
- 9) Y. Takada, R. Subagja and A. Fuwa: Journal of MMIJ, **104** (1988), 289-295.
- 10) E. N. Petkova: Hydrometallurgy, **46** (1997), 277-286.
- 11) M. S. Moats and J. B. Hiskey: Canadian Metallurgical Quarterly, **39** (2000), 297-306.
- 12) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: Canadian Metallurgical Quarterly, **30** (1991), 95-106.
- 13) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: Canadian Metallurgical Quarterly, **42** (2003), 421-432.
- 14) S. Abe and S. Goto: Journal of MMIJ, **100** (1988), 429-433.
- 15) S. Abe: Journal of MMIJ, **100** (1988), 519-522.
- 16) M. Yoshida, S. Kokufu, A. Kitada, K. Fukami and K. Murase: Proc. MMIJ Annual Meeting (2015), Vol.2, No.1.
- 17) Y. G. Levich: Physicochemical Hydrodynamics, (Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962).