リサイクルした低品位銅をアノードに用いた
銅電解精製におけるアノードの不動態化挙動*徳重晃大¹ 森康平² 大上悟³
松島寛⁴ 鈴木一成⁵ 中野博昭⁶Passivation Behaviour of Anode in Copper Electrefining Using
Recycled Low-grade Copper Anodeby Koudai TOKUSHIGE^a, Kohei MORI^b, Satoshi OUE^c, Hiroshi MATSUSHIMA^d,
Kazunari SUZUKI^e and Hiroaki NAKANO^f

- a. Postgraduate Student, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744, Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, now Mitsubishi Materials Corporation
 b. Postgraduate Student, Graduate School of Engineering, Kyushu University
 c. Assistant Professor, Faculty of Engineering, Kyushu University
 d. Chief Researcher, Technical Research Center, Dowa Metals & Mining Co.,LTD., 60-1, Otarube, Kosaka, Kazuno-gun, Akita 017-0202
 e. Director, Technical Research Center, Dowa Metals & Mining Co.,LTD., 217-9, Shimo-kawabata, Furumichi, Iijima, Akita 011-0911
 f. Professor, Faculty of Engineering, Kyushu University
 (Corresponding author, E-mail: nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp)

Cu electrolysis was performed using low-grade copper anode with purity 78.7 mass% at a anode current density of $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in an unagitated sulfate solution containing $0.596 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ of Ni^{2+} ions as impurity at 60°C , and the structure of anode slime before and after passivation was analyzed. The highly-concentrated Sb, Pb and Ag were dispersed in copper anode before electrolysis. The passivation occurred at short time of 17.7 hours in the case of low-grade copper anode, and it occurred at shorter time of 11.4 hours in the solution containing Ni^{2+} ions as impurity. At normal dissolution of copper anode, copper parent phase dissolved in the form of dendrite and the framework of anode slime was composed of remained Cu-Ni-Sb-Sn-As compound. Cu_2S and single phase of Ag and Pb were observed around this framework. At passivation, Cu, Ni and Sn dissolved from the slime framework composed of Cu-Ni-Sb-Sn-As compound, resulting in formation of Sb condensed phase. These Cu-Ni-Sb-Sn-As compound, Sb condensed phase, Cu_2S compound around the slime framework, Ag and needle-shaped PbO dotted in the whole slime suppressed the diffusion of Cu^{2+} ions, as a result, CuSO_4 was formed at interface between the slime and copper substrate. The passivation occurred at slime thickness of approximately $500 \mu\text{m}$ in Ni^{2+} -free solution, while it occurred at slime thickness of approximately $300 \mu\text{m}$ in solution containing Ni^{2+} ions. This indicates that the passivation do not depend on only the thickness of slime. The thickness of CuSO_4 formed at passivation in Ni^{2+} -free solution was almost identical with that from the solution containing Ni^{2+} ions. In solution containing Ni^{2+} ions, the passivation occurred at less thickness of slime, showing that CuSO_4 is easy to be formed in the vicinity of copper substrate due to decrease in solubility of CuSO_4 and diffusion coefficient of Cu^{2+} ions.

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

1. 緒 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 中の不純物は増加する傾向にある⁴⁾。アノードに用いる粗 Cu の純度が低下すると、電解中にアノードが不動態化し、電解電圧が増加すると共に Cu が溶解しなくなるという問題が発生する⁵⁻¹³⁾。そのため、純度 80 ~ 95 % の低品位 Cu のリサイクル製錬では通常、電解採取法が用いられている。しかし、電解採取法では、アノードに Pb-Ag 合金等の不溶性電極を用いるため電解電圧が高くなり、電解電力原単位が $2,200 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ と上昇する⁴⁾。電解精製による電解電力原単位は $300 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ 程度であるのでエネルギーコストを大幅に削減するという観点からは、電解精製の方が望ましい。

純度 99 % 以上の粗 Cu を用いた通常の電解精製におけるアノードの不動態化挙動については、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

*2017 年 3 月 16 日受付 2017 年 5 月 22 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 (現 三菱マテリアル株式会社)

2. 九州大学大学院 工学府 物質プロセス工学専攻 学生

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. DOWA メタルマイン株式会社 製錬技術研究所 主任研究員

5. 正会員 DOWA メタルマイン株式会社 製錬技術研究所 所長

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, ニッケルイオン, 低品位銅, リサイクル

Table 1 Electrolysis conditions.

Bath composition	CuSO ₄ ·5H ₂ O	(mol·dm ⁻³)	0.708
	H ₂ SO ₄	(mol·dm ⁻³)	1.84
	Ni ²⁺	(mol·dm ⁻³)	0.0596
	Gelatin	(mg·dm ⁻³)	100
	Thiourea	(mmol·dm ⁻³)	0.525
	Cl ⁻	(mmol·dm ⁻³)	1.13
Operating conditions	Anode current density (A·m ⁻²)	200	
	Temperature (°C)	60	
	Cathode	Cu (4cm×2cm)	
	Anode	Cu (0.8cm×2.5cm)	
	Quiescent bath		

て従来より多くの研究が行われている⁵⁻¹³⁾。しかし、純度 80 ~ 95 % の低品位 Cu をアノードに用いた場合のその不動態化挙動については、不明な点が多い。アノードに低品位 Cu を用いた電解精製を実現するためには、アノードの不動態化を抑制する電解条件を確立することが必須である。そこで本研究では、低品位 Cu を用いた電解精製を実現するための第一段階として、純度 80 % 以下の低品位 Cu を用いて、電解実験を行ない、不動態化前後でのアノードスライムの構造解析を行うと共に電解液中に不純物として高濃度で存在する Ni²⁺ イオンの不動態化に及ぼす影響を調査したので報告する。

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 Cu²⁺ 0.708 mol·dm⁻³ (45 g·dm⁻³)、遊離 H₂SO₄ 1.84 mol·dm⁻³ (180 g·dm⁻³) であり、市販の特級試薬を用い、純水に溶解させて作製した。添加剤としてゼラチン (ニッピペプタイド, PA-10, 平均分子量 2000) を 100 mg·dm⁻³、チオ尿素を 0.525 mmol·dm⁻³ (40 mg·dm⁻³)、Cl⁻ を 1.13 mmol·dm⁻³ (40 mg·dm⁻³) となるように添加した。ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオン (HCl) の添加剤はいずれも純水に溶解させた後に添加した。この基本溶液に不純物として Ni²⁺ を 0.596 mol·dm⁻³ (35 g·dm⁻³) となるように硫酸塩の形で添加した。リサイクルした低品位銅をアノードとして用いる場合、アノードからの Ni 供給量が増え、溶液中の Ni²⁺ 濃度が上昇することが予想されるため、本研究では溶液中の Ni²⁺ 濃度を高めに設定した。

カソード、アノードには片面をエポキシ系樹脂で絶縁被覆した Cu 板 (陰極 4 × 2 cm², 陽極 0.8 × 2.5 cm²) を用い、浴温 60 °C、無攪拌にてアノード電流密度 200 A·m⁻² で定電流電解を行なった。アノードの組成は、Cu 78.7%, Sb 5.6%, Pb 5.2%, Ni 4.3%, その他 6.2% である。電解前のカソードの純度は 99.99% である。Cu 電解前にアノードはエメリー紙 (#600, 1500, 2000) による研磨およびバフ研磨を行った後、10mass% の H₂SO₄ にて酸洗 180 s、電解脱脂 60 s、酸洗 180 s の行程で前処理を行った。カソードはエメリー紙 (#600) により研磨を行った。カソードからの沈殿物とアノードからの沈殿物を分離するために、アノード、カソード間に濾布を配置した。電解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。

電解後のアノード表面、断面を 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、二次電子像および反射電子像により解析した。反射電子像は、エネルギー選択式反射電子検出器 EsB (Energy Selective Backscatter Electron Detector) また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¹⁴⁾。電解後のアノード上のスライムは脆く、断面観察のため試料を切

Fig. 1 Schematic diagram of suspended electrolysis for anode observation.

断するとスライム層が剥離した。そこで、切断時にスライム層が剥離しないように樹脂埋めを行った。樹脂埋めには日新 EM 製の Quetol-651 を用いた。アノード表面のスライム層中には多くの隙間があり、その隙間が樹脂にて十分に包埋されるように、樹脂が硬化する前に真空脱泡を行った。樹脂が硬化後、ダイヤモンドカッターでアノードを切断し、断面は 0.3 μm のアルミナ粒子を含む機械油で研磨した。その後、SEM 観察のため試料の観察部以外をカーボンペーストで塗装し、観察部にカーボン蒸着を行うことで観察部の導電性を確保した。Fig. 1 にアノードを観察する際に電解を停止した時間の模式図を示す。連続電解によりアノードの電位は変化しており、平常溶解時①、不動態の前兆時②、不動態化時③および不動態消失時④の 4 段階において、電解を停止し、それぞれにおいてアノードの表面、断面を観察した。

回転ディスク電極 (RDE) 法により、Table 1 に示す電解液からゼラチン、チオ尿素、Cl⁻ を抜いた溶液において Cu²⁺ イオンの拡散係数を測定した。ワイヤー放電加工器を用いて純銅 (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 -0.40V まで 10 mV·s⁻¹ で電位を掃引し、カソード反応の拡散限界電流を測定した。Levich の関係式¹⁵⁾ では拡散限界電流と ω^{1/2} (ω は角速度 2πN, N は回転数) に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。

電解液の粘度はガラス製粘度計キャノン・フェンスケ (柴田科学株式会社製) を用いて測定した。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 低い温度で攪拌し、CuSO₄ を析出させた。その後、目的温度にて 4 時間攪拌を行い、その上澄み液を採取し、ICP 発光分光分析法により Cu²⁺ 濃度を測定した。

3. 結果および考察

3・1 アノード電位の経時変化

Fig. 2 に本研究で用いたアノード断面の反射電子像を示す。SEM-AsB 像では、重元素が白く検出される。EDX より、グレーな部分 (①) は素地である Cu、黒い部分 (②) は Cu と S、明るめのグレー (③) は Sb、更に明るい部分 (④) では Pb や Ag が高濃度になっていることが分かった。このように不純物は Cu の結晶粒界に分散していた。なお、Ni は①および②の箇所若干検出され、Cu に固溶していると考えられる。

Fig. 3 に低品位 Cu をアノードに用いて連続電解を行った際のアノード電位の経時変化を示す。Ni²⁺ イオンを含まない溶液では 17.7 時間の電解でアノード電位が急激に貴に移行した。これは Cu アノードの不動態化によるものである。しかし、不動態化

Fig.2 Backscattered electron image of cross section of anode.

は極短時間で終了し、その後は、またアノード電位が卑な方に移行し、正常な電解に戻った。不純物として Ni^{2+} イオンを含む溶液では、11.4 時間で不動態化が生じ、 Ni^{2+} イオンを含まない溶液に比べ、不動態化までの時間がかなり短くなった。また、不動態化直前の電位を拡大すると、 Ni^{2+} イオンの有無にかかわらず、不動態化前にアノード電位が僅かに貴な方に移行しており、不動態化の前兆が認められた。また、不動態化時のアノード電位は、約 2 V で一定となった。これは、陽極での酸素発生の電位になっているためと考えられる。Cu の電解精製で実用化されている純度 99 % 以上の粗銅を用いた場合は、 Ni^{2+} イオンの有無にかかわらず 48 時間の電解において不動態化は生じないことが確認されており、本研究の純度 78.7 % の低品位 Cu を用いた場合は、不動態化が大きく促進されることが分かった。

Fig.3 Time dependence of anode potential during electrolysis at $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in the solutions with and without Ni^{2+} ions.

3・2 アノードスライムの形態

Fig. 4 に各電解設定時間におけるアノード表面の SEM 観察像を示す。電解初期の平常溶解時 (b) は、デンドライト状に空洞が生じており、Cu 溶解はアノードの鑄造組織の影響を受けていると考えられる。不動態前兆時 (c) は、Cu 溶解後の空洞がやや不規則となった。不動態化時 (d) は、表面が粗くなり、空洞はランダムとなった。しかし、不動態消失時 (e) は、平常時の溶解と同様にデンドライト状に空洞が生じた。

Fig. 5 に平常溶解時のアノード表面の二次電子像、反射電子像および EDX による点分析結果を示す。二次電子像 (a) および反射電子像 (b) よりアノード表面に $5 \mu\text{m}$ 前後の粒状の結晶が点在していることが分かる。EDX による点分析により、この粒状結晶部では、Pb, S, O が検出されていることから、 PbSO_4 と考えられる。一方、平坦部では、反射電子像 (b) に黒い部分 (①) とグレーな部分 (②) があるが、何れにも S, O, Cu が検出されること

Fig.4 SEM images of anode surface at each electrolysis duration as shown in Fig.1.

Fig.5 SEM images of anode surface at normal dissolution shown in Fig.1.

Fig.6 SEM images of anode surface at precursor of passivation shown in Fig.1.

Fig.7 SEM images of anode cross section at each electrolysis duration as shown in Fig.1.

Fig.8 SEM images of anode cross section at passivation shown in Fig. 1.

Fig.9 EDX spectrum of needle-shaped crystals obtained from anode cross section at passivation.

から、黒い部分は CuSO_4 が、グレーな部分には Cu-S 化合物が存在していると考えられる。

Fig. 6 に不動態前兆時のアノード表面の二次電子像、反射電子像および EDX による点分析結果を示す。不動態前兆時には、やや不規則な空洞が見られ (a, b)、反射電子像 (a) では、その空洞部は白くなっており、空洞部を拡大した二次電子像 (c) では、細かい粒状の結晶で埋められていることが分かった。EDX による点分析の結果 (d)、細かい粒状の結晶部では Pb, S, O が検出され、 PbSO_4 の集合体であることが予想された。すなわち、Cu 表面の空洞部に PbSO_4 が析出していると考えられる。なお、この空洞部は、不純物が偏析した Cu 母相の粒界部からの溶解により生じたものと考えられる。

Fig. 7 に各電解設定時間におけるアノード断面の二次電子像を示す。平常溶解時、不動態前兆時、不動態化時と移行するに従い

アノードスライムの厚さが増大し、不動態消失時にスライムが脱離した様子が伺える。何れの溶解時においてもスライムは骨格状に繋がっており、中身には空洞が見られる。

Fig. 8 に不動態化時のアノード断面の二次電子像を示す。Fig. 8 (b) に示すようにスライム中央部を拡大すると針状組織 (図中赤枠の中) が見られた。針状組織は、電解前のアノードでは確認されなかったため、電解中に形成されたものと考えられる。この針状組織は皮膜深さ方向の中間部で多く確認された。この針状結晶を分析するため、針状結晶部の周辺を削り、針状部を取り出した後、Mo メッシュ上に針状結晶を固定し、原子ビームにより厚さが 204nm になるまで加工した。Fig. 9 に針状結晶部の EDX 点分析結果を示す。Pb, O が検出されており、また、電子線回折像および電解前組織の分析値より、不動態皮膜中に確認されたこの針状組織は、 PbO の単結晶であると予想された。なお、スライム

Fig. 10 EPMA images of anode cross section at normal dissolution shown in Fig. 1.

Fig. 11 EPMA images of anode cross section at normal dissolution shown in Fig. 1.

Fig. 12 EPMA images of anode cross section at precursor passivation shown in Fig. 1.

の中央部に大きな空洞が見られるが、これは断面観察用の試料を作製する際に樹脂で十分に包埋できなかったためである。

3・3 アノードスライムの組成

Fig. 10 に平常溶解時のアノード断面の EPMA 観察像を示す。反射電子像よりアノード上層に、厚さ 200 μm 程度の骨格状のスライムが見られた。この骨格状の箇所には、Cu, Ni, Sb, Sn, As が検出されたことから、この骨格部は Cu-Ni-Sb-Sn-As 系の化合物から成ると考えられる。Cu, Ni, Sb, Sn, As は、Cu 素地に元々存在しており、Cu 溶解の際の溶け残りであり、溶解し難い化合物であると考えられる。Pb および Ag はスライム中に点在していた。スライムの上部には Cu, S, O が検出されており、溶液由来の CuSO_4 が存在していると考えられる。なお、O はスライム全面に検出されたが、この一部は埋め込み樹脂由来のものである。

平常溶解時のアノード断面の元素分布を更に詳細に EPMA に

て解析した。スライム中の 3 元素毎にそれぞれを赤、青、緑に色付けして表示した結果を Fig. 11 に示す。3 元素が共存する箇所は、本来、白色で表示されるべきであるが、編集ソフトの都合上、薄い黄色みを帯びて表示されている。Fig. 10 で述べたように、スライムの骨格状の箇所には、Cu, Ni, Sb, Sn, As の 5 元素が検出されており (a, b)、骨格部は Cu-Ni-Sb-Sn-As 系の化合物から形成されていることが確認された。この骨格部の周辺には、Cu と S の重なり (c) および Ag, Pb の単体 (d) が検出された。Cu と S の重なりは、 Cu_2S の存在を表していると考えられる。スライムの上部部には、Cu, S, O の重なりがあり (c)、先に述べたように溶液由来の CuSO_4 が存在していると考えられる。スライムの上部部には、わずかなではあるが、Pb と Cl の重なりも見られ (d)、 PbCl_2 の存在も示唆された。

Fig. 12 に不動態前兆時のアノード断面の EPMA 観察像を示

Fig.13 EPMA images of anode cross section at passivation shown in Fig.1.

す。平常溶解時の Fig. 11 との比較から、不動態前兆時では、スライムの骨格部を形成している Cu-Ni-Sb-Sn-As 系の化合物より Cu, Ni の溶解が進行し (a), またスライム上層部から Sn が溶解している様子 (b) が伺える。スライムの下部には Cu, S, O が存在しており (c), CuSO₄ が形成されていると考えられる。スライム全面に、Cu と S の重なり (c) および Ag, Pb の単体 (d) が認められた。スライムの上層部には、わずかではあるが、Pb と Cl の重なりおよび Ag と Cl の重なりも見られ (d), PbCl₂, AgCl の存在が示された。

Fig. 13 に不動態化時のアノード断面の EPMA 観察像を示す。Fig. 10 と比べ、スライム骨格部では、Ni, Cu の濃度が低下しており、Cu-Ni-Sb-Sn-As 化合物から Ni, Cu が優先して溶解していることが分かる。スライムの下部には Cu, S, O が濃化しており、CuSO₄ が厚く形成されていることが分かる。

不動態化時のアノード断面の元素分布を更に詳細に EPMA にて解析した。その結果を Fig. 14 に示す。前述したように、スライム骨格部の Ni, Cu が優先して溶解していることが分かる (a)。スライム上部の Sn 濃度も減少しており、そのためスライム上部では Sb の濃度が高くなった (b)。スライム下部では、Sn の濃度は高いままであった (b)。スライム下部には、Cu, S, O が存在しており (c), CuSO₄ が形成されていることが分かる。Cu, S の重なりはスライム全面に見られるが (c), その濃度は平常溶解時 (Fig. 11) より減少しており、Cu₂S の一部が溶解していると考えられる。スライム上部では、Ag, Cl の重なりが増加しており (d), AgCl の濃度が増加していることが分かる。なお、不動態化時のアノード表面を XRD にて解析したが、検出されたのは PbSO₄, Ag のみであった。

以上、本節で述べたアノードスライムの組成は、何れも Ni²⁺ イオンを含まない溶液から得られたものであるが、Ni²⁺ イオンを含む溶液からの場合もほぼ同様の結果が得られた。Fig. 15 に Ni²⁺ イオンを含む溶液における不動態化時のアノード断面の EPMA 観察像を示す。Fig. 13 に示す Ni²⁺ イオンを含まない溶液からの場合と同様に、スライムの下部には Cu, S, O が濃化しており、CuSO₄ が厚く形成されていた。不動態化時のスライムの厚さは、Ni²⁺ イオンを含まない溶液からの場合 (Fig. 13) と比べて薄くなっており、スライムが薄いにもかかわらず、下部に CuSO₄ が厚く形成されていることが分かった。

Fig.14 EPMA images of anode cross section at passivation shown in Fig.1.

Fig.15 EPMA images of anode cross section at passivation in solution containing Ni²⁺ ions as impurity.

Fig. 16 Summary of dissolution process of low-grade Cu anode during electrolysis.

Fig. 17 Relationship between electrolysis duration and thickness of anode slime in solutions with and without Ni²⁺ ions. Fig. 18 Effect of NiSO₄ on solubility of CuSO₄ in aqueous solution. (H₂SO₄ 1.84 mol · dm⁻³, NiSO₄ 0.596 mol · dm⁻³)

Fig. 16 に低品位 Cu アノードの溶解過程をまとめた。Cu 母相は、平常溶解時、デンドライト状に溶解し、スライム上部に CuSO₄ が認められた。この CuSO₄ は、溶液由来の残存物と考えられる。不動態前兆時および不動態化時に、スライムと Cu 素地の界面に CuSO₄ が厚く生じた。この、CuSO₄ の形成が不動態化を引き起こしていると考えられる。スライムの骨格を形成する Cu-Ni-Sb-Sn-As 化合物は、平常溶解時は残存したが、不動態前兆時および不動態化時は Cu, Ni が優先的に溶解し、またスライムの上部では、Sn が一部溶解した。骨格の周囲に存在する Cu₂S 化合物は、平常溶解時、不動態前兆時および不動態化時とも残存した。Pb は、平常溶解時から不動態化時において、表面に PbSO₄, PbCl₂ として残存し、特に不動態化時はスライム厚さ方向の中央部に PbO の針状結晶としても存在した。Ag は平常溶解時、不動態化時ともスライム全体に残存し、不動態前兆時および不動態化時はスライム上部では AgCl として存在した。以上の結果より、平常溶解から不動態化前兆への移行は、Cu-Ni-Sb-Sn-As 化合物、Cu₂S およびスライム全体に点在している Ag および Pb 相が Cu²⁺ イオンの拡散を抑制して、スライムと素地の界面に CuSO₄ を形成させたため生じたと考えられる。同様に、不動態化前兆から不動態化への移行は、スライムと素地の界面に形成された CuSO₄, Cu-Ni-Sb-Sn-As 化合物から Cu, Ni および Sn の一部が溶解した後の Sb 濃縮相、骨格の周辺に存在する Cu₂S、スライム全体に点在している Ag および PbO の針状結晶が、Cu²⁺ イオンの拡散を更に抑制して、スライムと素地の界面に CuSO₄ を厚く形成させたため生じたと推察される。

3・4 不動態化に及ぼす Ni²⁺ イオンの影響

Fig. 17 に不純物として Ni²⁺ イオンを含む溶液および含まない溶液から電解した場合の電解時間とアノードスライムの厚さの関係を示す。Ni²⁺ イオンの有りに関わらずアノードスライムの厚さは、電解時間に比例して増加した。Ni²⁺ イオンが無い場合、スライムの厚さが約 500 μm で不動態化が生じているのに対して、Ni²⁺ イオンが存在する場合、スライムの厚さが約 300 μm で不動態化が起こった。このように、不動態化は、スライムの厚さのみに依存するものではないことが分かる。Ni²⁺ イオンの有りに関わらず、不動態化が生じた時のスライム下部の CuSO₄ の厚さは、ほぼ同程度であった。Ni²⁺ イオンが存在すると、アノードスライムの膜厚が薄くても不動態化しており、Ni²⁺ イオンの存在により銅素地近傍で CuSO₄ が形成され易いことが予想される。なお、Fig. 16 に示すスライムの厚さは、Cu のみが電流効率 100 % で溶解すると仮定した場合の Cu 溶解厚さの約 1.16 倍であった。

Ni²⁺ イオンの存在により不動態化が促進される要因として、電解液中での CuSO₄ の溶解度が低下することおよび Cu²⁺ イオンの拡散が抑制されることが考えられる。そこで、Ni²⁺ イオンを含む溶液および含まない溶液において、CuSO₄ の溶解度および Cu²⁺ イオンの拡散係数を測定した。Fig. 18 に不純物として Ni²⁺ イオンを含む溶液および含まない溶液における CuSO₄ の溶解度を示す。CuSO₄ の溶解度は、何れの温度においても、純水中で最も高く、H₂SO₄ 1.84 mol · dm⁻³ の溶液では大きく低下し、H₂SO₄ 1.84 mol · dm⁻³ + NiSO₄ 0.596 mol · dm⁻³ の溶液では更に

Table 2 Diffusion coefficient of Cu^{2+} ions and viscosity of electrolyte with and without Ni^{2+} ions.

	Diffusion coefficient of Cu^{2+} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Viscosity of electrolyte ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
Without Ni^{2+}	1.26×10^{-5}	0.88
With Ni^{2+}	9.47×10^{-6}	1.70

低下した。なお、 Ni^{2+} イオンを含む溶液からの沈殿物にも、 Ni は検出されず、沈殿物は全て CuSO_4 であった。

次に Cu^{2+} イオンの拡散係数を RDE 法により測定した。Table 2 に Cu^{2+} の拡散係数と溶液の粘度を示す。 Cu^{2+} イオンの拡散係数は、 NiSO_4 添加により低くなることが分かった。浴の粘度は、 NiSO_4 添加により高くなっており、 Cu^{2+} イオンの拡散係数を低下させる要因と考えられる。以上の結果より、 Ni^{2+} イオンが存在すると不動態化が促進される原因としては、 CuSO_4 の溶解度の減少および Cu^{2+} イオンの拡散係数の低下が考えられる。

4. 結 言

純度 78.7 % の低品位 Cu をアノードに用いて、 Cu 電解を行ない、不動態化前後でのアノードスライムの構造解析を行った結果、以下のことが明らかとなった。電解前の Cu アノードには、 Sb 、 Pb 、 Ag が高濃度で分散していることが分った。低品位 Cu をアノードに用いると 17.7 時間の短時間で不動態化が起こり、不純物として Ni^{2+} イオンを含む溶液では、11.4 時間という更に短い時間で不動態化が生じた。平常溶解時は、 Cu 母相は、デンドライト状に溶解し、 Cu-Ni-Sb-Sn-As 化合物が残存し、スライムの骨格を構成した。この骨格部の周辺に、 Cu_2S および Ag 、 Pb の単体が認められた。不動態前兆時および不動態化時は、骨格部を形成している Cu-Ni-Sb-Sn-As 系のスライムより Cu 、 Ni 、 Sn の溶解が進行し、 Sb 濃縮相が形成された。この Cu-Ni-Sb-Sn-As 化合

物、 Sb 濃縮相および周辺に存在する Cu_2S 、スライム全体に点在している Ag および PbO 針状結晶が、 Cu^{2+} イオンの拡散を抑制して、スライムと素地の界面に CuSO_4 を形成させたと考えられる。 Ni^{2+} イオンが無い場合、スライムの厚さが約 $500 \mu\text{m}$ で不動態化が生じているのに対して、 Ni^{2+} イオンが存在すると、スライムの厚さが約 $300 \mu\text{m}$ で不動態化が起こった。このように、不動態化は、単にスライムの厚さのみに依存するものではないことが分かった。 Ni^{2+} イオンの有り無しに関わらず、不動態化が生じた時の CuSO_4 の厚さは、ほぼ同程度であった。 Ni^{2+} イオンが存在すると、アノードスライムの膜厚が薄くても不動態化しており、 CuSO_4 の溶解度および Cu^{2+} イオンの拡散係数の低下により、銅素地近傍で CuSO_4 が形成され易いことが予想される。

謝辞 本研究は、JOGMEC 委託研究「超電力使用削減低品位銅電解精製プロセス技術開発」にて行なったものである。ここに謝意を表する。

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) 砂田 和也: 平成 27 年度第 1 回 JOGMEC 金属資源セミナー, (東京, 2015), p. 2.
- 5) F. Noguchi, Y. Iida, T. Nakamura and Y. Ueda: Journal of MMIJ, **107** (1991), 569-575.
- 6) F. Noguchi, T. Nakamura and Y. Ueda: Journal of MMIJ, **105** (1989), 321-327.
- 7) Y. Takada, R. Subagja and A. Fuwa: Journal of MMIJ, **104** (1988), 289-295.
- 8) E. N. Petkova: Hydrometallurgy, **46** (1997), 277-286.
- 9) M. S. Moats and J. B. Hiskey: Canadian Metallurgical Quarterly, **39** (2000), 297-306.
- 10) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: Canadian Metallurgical Quarterly, **30** (1991), 95-106.
- 11) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: Canadian Metallurgical Quarterly, **42** (2003), 421-432.
- 12) S. Abe and S. Goto: Journal of MMIJ, **100** (1988), 429-433.
- 13) S. Abe: Journal of MMIJ, **100** (1988), 519-522.
- 14) K. Shimizu, T. Mitani, S. Tachibana and H. Habazaki: Journal of Japan Institute of Light Metals, **56** (2006), 454-458.
- 15) 春山志郎: 表面技術者のための電気化学, 第 2 版, (丸善, 東京, 2006), pp. 94-95.