低品位銅の電解精製におけるアノード不動態化の防止技術開発に向けた取り組み*

佐々木 秀顕¹ 岡部 徹²

Challenges for development of technology for prevention of anode passivation during electrorefining of low-grade copper

by Hideaki SASAKI^{a, b} and Toru H. OKABE^b

a. Department of Materials Science and Biotechnology, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University (Corresponding author, E-mail: sasaki.hideaki.sz@ehime-u.ac.jp)
b. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

Over the past years, the significance of recycling Cu and its accompanying metals has been increasing. However, the frequency of anode passivation increases during the electrorefining of copper when the copper anode contains a high concentration of impurities. When the amount of secondary materials (scraps) used is increased, the process of electrorefining is frequently troubled because e-waste contains elements that induce anode passivation. Therefore, the development of passivation-prevention technology for low-grade copper anode is essential. This article reviews previous research on the behavior of impurities in the Cu anode and their effects on passivation. The guiding principles for developing passivation-prevention technology are also outlined.

KEY WORDS: Non-Ferrous Metallurgy, Hydrometallurgy, Resource Recycling, E-Waste

1. はじめに

銅の電解精製においてアノードが不動態化すると、安定な操業ができなくなるとともに、アノードおよびカソードの電流効率が低下し、カソード品位も低下する。一般に、高電流密度での電解は不動態化が起りやすくなることが知られている。これは、アノードの近傍で飽和した硫酸銅の析出が不動態化の直接的な要因であるためと考えられている。また、銅アノード中に不溶性の不純物が高濃度に含まれ、それらがアノード表面にスライムを形成する場合にも、不動態化が起きやすくなる¹⁾。電気電子機器廃棄物はアノードの不動態化傾向を高める元素を多く含むことがあるため、二次原料からの銅のリサイクル比率を高めると電解精製の適用が困難となる場合が多い。電解精製用のアノード中の不純物濃度の上昇リスクが高まっている背景を受けて、高濃度の不純物を含んだ銅アノードの溶解および不動態化機構を理解し、不動態化の防止策を講じることが重要となっている。

筆者らは前報²⁾で、金属資源の循環を促進するために銅の電解精製プロセスにおけるアノード不動態化の防止が課題となっていることを述べるとともに、銅アノードの不動態化に関する科学的な基礎を説明した。具体的には、不動態化の発生機構を調査した先駆的な研究を紹介するとともに、不動態化の基本的な反応である硫酸銅の析出と電流密度の関係を示した。本稿では、銅以外の元素を多く含んだ二次原料利用の促進に向けて重要となるアノード不動態化防止技術開発への指針をまとめることを目的とする。以下、まず第2節で、アノードに含まれる各種不純物の電解精製中の挙動について現在までに得られている知見を元素ごとに整理

する。第3節では、不動態化防止策として現在実施されている対応について記述するとともに、アノードの不動態化時に電極表面で起きる反応を調査するための新たな試験方法の適用可能性についても考察する。

2. アノード不動態化と不純物に関する知見

2・1 スライムの組成例および発生機構の違いによる分類

銅の電解精製において、アノードに含まれる貴金属や難溶性化合物を形成する不純物は、電解液中に溶解せずにスライムを生成する。貴金属が濃縮されたスライムは、電解工場の操業では欠かすことの出来ない副産物でもある。また、アノード中の不純物が電解液中にイオンとして溶解もしくは粒子として浮遊した際には、カソードまで到達して電気銅の品質を低下させるおそれがある。したがって、電解工程におけるアノード中の不純物の挙動を理解することは、貴金属の回収率向上および高純度の電気銅の生産に重要である。さらに、本稿で特に注目するとおり、スライムがアノード表面に層状に固着する場合には、Cuの溶解およびイオン化したCuの移動を妨げ、不動態化を引き起こす要因となる。

Moatsらが報告した2016年時点での世界の電解工場における平均的なアノードスライムの組成をTable 1 (I)に示す³⁾。各地の電解工場で実際に生成したアノードスライムの組成についてはChenとDutrizac⁴⁻²⁵⁾やCooper²⁶⁾による報告などがある。アノードスライムの組成の例をTable 1 (II~XIII)に示す^{6, 8, 9, 15, 23, 26, 27)}。同一の精錬所で発生したアノードスライムについては、組成は報告者によらず、概ね同じ傾向を示している。例えば、Inco社のスライムにはNiが多く含まれている。CCR (Noranda社)やChuquicamataのスライムではAg濃度が高くなっており、Kidd Creek精錬所のスライムではCuとSe濃度が高くなっている。これらスライムの特徴は、前報²⁾で示した各精錬所のアノード組成を反映していることが窺える。

Fig. 1には、Wangらによる提案を参考にしたスライムの分類

*2020年2月20日受付 2020年6月2日受理

1. 正会員 愛媛大学大学院理工学研究科 物質生命工学専攻 機能材料工学コース 講師, 兼 東京大学生産技術研究所 リサーチフェロー

2. 正会員 東京大学生産技術研究所 教授

[著者連絡先] E-mail: sasaki.hideaki.sz@ehime-u.ac.jp

キーワード: 非鉄金属製錬, 湿式製錬, 資源循環, 電気電子機器廃棄物

Table 1 Examples of composition of anode slimes in refineries^{3, 6, 8, 9, 15, 23, 26, 27)}

Refinery		Element concentration in anode slime, C_i (mass%)														Ref.
No.	Year	Cu	S	Ag	Se	Te	Pb	Ni	As	Sb	Bi	Zn	Fe	Sn	Au	
Average																
(I)	2016	21.5	7.0	12.7	9.0	1.6	10.8	2.5	3.4	1.5	1.6	n/a	0.2	n/a	0.6	3)
Inco																
(II)	1988	16.8	n/a	6.36	6.3	1.4	1.0	28.1	0.83	0.52	0.09	n/a	n/a	n/a	0.12	6)
(III)	1990	21.0	n/a	6.37	8.4	1.8	1.7	17.0	0.50	0.09	0.14	n/a	n/a	n/a	0.12	26)
CCR																
(IV)	1988	18.0	n/a	22	11	1.2	10	0.6	1.2	1.0	0.7	n/a	n/a	n/a	0.6	8)
(V)	1990	18.7	n/a	19.5	10.0	1.2	8.0	0.67	1.14	1.68	0.77	n/a	n/a	n/a	0.18	26)
Kidd Creek																
(VI)	1989	26.8	n/a	11.0	19.5	0.04	21.7	0.01	0.45	0.05	0.24	n/a	n/a	n/a	0.04	9)
(VII)	1990	26.0	n/a	12.7	19.5	0.05	22.0	0.03	0.45	0.09	0.28	n/a	n/a	n/a	0.15	26)
Chuquicamata																
(VIII)	1990	27	n/a	12	4.0	n/a	n/a	n/a	5.0	4.0	n/a	n/a	n/a	n/a	0.07	26)
(IX)	1991	22.9	n/a	21.9	4.92	0.59	0.52	0.02	6.6	5.56	0.21	n/a	0.29	n/a	0.14	15)
BHP Copper San Manuel Refinery																
(X)	2003	23.7	7.3	4.34	8.0	0.32	0.79	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	0.27	27)
La Caridad Copper Refinery of Mexican de Cobre																
(XI)	2005	12.7	n/a	15.4	4.2	0.37	14.8	0.003	5.0	5.0	1.2	0.01	2.1	n/a	0.04	23)
Tamano																
(XII)	1990	21.5	n/a	9.6	n/a	n/a	22.7	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	0.50	26)
Hoboken																
(XIII)	1990	17.4	n/a	17.2	5.1	0.95	23.2	n/a	6.8	6.8	0.74	n/a	n/a	0.35	n/a	26)

を示す²⁸⁾。Primitive slimes は、鑄造アノード中に存在した化合物相などが、電解工程において化学反応を介さずに溶け残ってスライムとなるものを指す。おもに貴金属やセレン化物、硫化物などが Primitive slimes に分類される。アノード中に析出している不溶性の酸化物（例えば NiO）も Primitive slimes の一つである。ただし厳密には、スライムに含まれる貴金属や化合物の中には、アノードからイオンとして溶解した後に化学反応を介してスライムへと移行するものも多い。例えば Ag は、アノード中の Cu 相に固溶した状態から Ag^+ として電解液へ溶解した後に一部が Ag 粒子として析出、あるいは Cu_2Se と反応して Ag_2Se となることが報告されている⁹⁾。アノードから溶出したイオンが電解液中で反応して形成するスライムが Secondary slimes である。このうち、溶出イオンがバルク溶液まで到達する前にアノード近傍で溶解度の低い化合物として析出したものを First reaction slimes としている。Ag が溶出して電解液中の塩化物イオンと反応した AgCl や、Pb が溶出して電解液中の硫酸イオンと反応した PbSO_4 が、これに分類される。Secondary slimes のうち、バルク溶液まで到達してから析出するものを Second reaction slimes と呼ぶ。以下で説明するとおり、おもにアノードから溶出した第 15 族元素が電解液中

Fig.1 Classification of anode slimes by Wang²⁸⁾

の溶存酸素により酸化されて溶解度の低い化合物として析出するものであり、アンチモン酸化合物や、ヒ素-アンチモン酸化合物などがある。このうち、沈殿するものを Normal slimes とし、浮遊するものを Floating slimes と呼ぶ。以降では、Normal slimes と

Table 2 Examples of electrolyte composition for electrorefining^{3, 29, 33, 34)}

No.	Concentration in electrolyte, c_i (g/L)									Amount of additive, m (g/t Cu cathode)	Ref.
	Cu	H ₂ SO ₄	Ni	As	Sb	Bi	Fe	Cl	Glue	Thiourea	
(I)	48	177	11.6	8.9	0.3	0.2	n/a	0.04–0.05	71	83	3)
(II)	35–60 (typical 45–50)	120–210 (typical 150–200)	0.3–25	2–30	0.002–3	0.01–0.7	0.1–3	0.01–0.06	35–350	30–140	29)
(III)	n/a	n/a	n/a	3.4	0.3	n/a	n/a	n/a	237	70	33)
(IV)	n/a	n/a	n/a	2.6	0.17	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	34)

Floating slimes をそれぞれノーマルスライム、浮遊スライムと表記する。

浮遊スライムは電解液中を移動してカソードに到達し、電気銅の品位を低下させる。したがって、アノードから溶解したイオンが電解液中で酸化されて Second reaction slimes となる際には、沈降性のノーマルスライムとなることが望ましい。一方、アノード表面に生じる Primitive slimes および First reaction slimes は、アノード表面に層状に固着すると Cu の溶解およびイオンの物質移動を妨げ、不動態化を促進する。Cu の精製とスライムからの貴金属回収を円滑に行うためには、アノード表面から剥離しやすく、沈降性が良好なスライムが形成されることが望ましい。

2・2 アノードに含有される元素の挙動

2・2・1 不純物の振る舞いの概要

2・2・2 以降で説明するとおり、銅の電解精製における各元素の挙動は複雑であり、複数種類の不純物元素が相互に影響するため未解明な部分も多く残っている。さらに、アノードの凝固組織における不純物の存在形態も、電解液への溶解やスライムの形成に大きく影響する。このため、電解中における各元素の挙動をまとめた解説はあるものの^{29, 30)}、不動態化への寄与については現在でも研究者の間で意見が分かれていることが多い。

Table 2 には、銅の電解精製における電解液組成の例を示す。(I) は、2016 年時点において調査された世界の精錬所における平均的な組成である³⁾。(II) は 2007 年に報告された、各地の精錬所での調査結果をもとにしたデータである²⁹⁾。(II) においては Sb および Bi の濃度範囲が広いが、多くの精錬所においては Sb 濃度を $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下、Bi 濃度を $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下にコントロールしていることが報告されている³¹⁾。電解液から Sb および Bi を除去する様々な方法については、Artzer らの解説がある³²⁾。(III) および (IV) は、国内の精錬所における濃度として報告された値を示しており、2・2・6 において第 15 族元素の挙動を説明する際に参照する^{33, 34)}。

2・2・2 Cu によるスライムの形成

純銅アノードを溶解した場合には、Cu 粉の生成が起こる。Cu 粉の発生機構として、アノードが溶解する際には主たる生成物の Cu^{2+} のみならず熱力学的に不安定な Cu^+ が発生し、不均化反応 ($2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$) によって Cu が生成すると考えられている。

一部の文献では、粗銅の電解によって生じたスライム中に酸化銅 (Cu_2O や CuO) が存在すると報告されている。酸化銅の生成を検証した過去の研究では、不動態化後のアノードあるいは O 濃度の高いアノードの電位を還元側に分極し、この際に生じる還元電流のピークが Cu_2O の還元あるいは CuO の還元に対応すると報告されている³⁵⁻³⁷⁾。ただし、電解精製で用いられる強酸性溶

液中では Cu_2O および CuO は熱力学的に安定ではなく、O 濃度の低いアノードにおいて Cu_2O や CuO が生成されるメカニズムについては諸説ある。阿部らによると、純銅が活性溶解している限りは Cu_2O は生成しない³⁸⁾。水素イオンの消費によって局所的な高 pH 条件が達成されて酸化銅が生成されるとの説明^{39, 40)}や、硫酸銅が不動態被膜として成長後、硫酸銅被膜とアノードとの界面で酸化銅が生成されるとの提案⁴¹⁾がなされており、現在も議論が続いている。

Table 2 に示すとおり、電解液には塩化物やニカワやチオ尿素が添加される。これらの物質は、主にカソードの品位や平滑性および電流効率を高める目的で添加されているが^{42, 43)}、アノードの不動態化にも影響を与える⁴⁴⁻⁵¹⁾。添加剤は Cu^+ と錯体を形成する場合があるため、適度な量ならばスライム生成を減らす方向に働くと考えられる。例えば塩化物イオンについては、不動態化を抑制するとの報告がある^{50, 51)}一方で、 CuCl の形成による不動態化促進も報告されている⁴⁸⁾。ニカワとチオ尿素は、最適な濃度では不動態化を抑制するが、高濃度では不動態化を促進する^{50, 51)}。電解液中のチオ尿素は水和や電極近傍での酸化を経て分解し、この分解反応の生成物がアノード上の不動態膜の形成を促進すると考えられており、不動態膜にはチオ尿素に由来する硫黄が含有されることも確認されている^{45, 49)}。複数の添加剤が共存する際の不動態化や、Cu 以外の金属元素と添加剤による不動態化への影響も報告されている^{50, 51)}。

2・2・3 第 16 族元素 (O, S, Se, Te) および Ag の挙動

Cu-S および Cu-O の二元系合金については、S と O がそれぞれ Cu_2S および Cu_2O としてアノードの凝固組織中に存在することが実験で確かめられている³⁹⁾。アノード中に Cu_2S が存在した場合はそのままスライムとなると考えられる。しかし、一般的にはアノード中の S の含有量は数 10 ppm 程度であり、 Cu_2S 相が析出することはないため、S が不動態化に及ぼす影響は小さい。前項でも述べたように、 Cu_2O は粗銅から生じるスライム中に存在することが報告されている。硫酸酸性の水溶液中では酸化銅が熱力学的に安定ではないため、スライム中の酸化物の生成メカニズムについては様々な提案されてきた。梅津と鈴木は、アノード中に Cu_2O が析出していなくとも、電解液中の溶存酸素がアノードを化学的に溶解することで局所的に pH が高くなり、 Cu_2O が析出すると説明した³⁹⁾。阿部と後藤は、アノード中に存在する Cu_2O の大部分が電気化学的に電解液中へ溶解し、溶解しなかった一部がスライムになると考察した⁵²⁾。また、 Cu_2O から溶解した Cu^+ が Cu 粉や Ag 粉といったスライムの生成に寄与するとも考えられている。阿部と後藤は、熱処理によってアノード中の Cu_2O を CuO へと酸化させる、あるいは酸化剤の利用によってス

ライムの減量も試みた^{53, 54)}。

Ag は Cu よりも酸化還元電位が高いことから、通常の電解精製の条件では電解液にほとんど溶解しないと考えられる。したがって、アノードが溶解する過程で Ag がスライムとなってアノード表面に残れば、不動態化を促進することは容易に予想される。これまでに、Ag によるスライム形成や不動態化促進は複数の実験で確認されている⁵⁵⁻⁵⁹⁾。梅津と鈴木は、Cu に Ag を添加した二元系合金アノードを定電流溶解した時の陽極電位が純銅アノードよりも高くなることを示した⁵⁵⁾。Kucharska-Giziewicz と Mackinnon はアノード中に Ag を添加し、サイクリックボルタメトリーを測定した後にアノードスライムの観察を行い Ag 粉の析出や硫酸銅の析出を確認している⁵⁷⁾。

Ag は、平衡論的には常温で Cu 相にほとんど固溶しないが、鑄造アノード中では大部分が Cu 中に固溶した非平衡状態で存在する。電解精製時のアノードの電位において単体の Ag は溶解しないが、固溶体中の Ag は Cu とともに溶解して Ag^+ となり、その一部はアノード近傍で再析出して Ag 粉となることが知られている。 Ag^+ の再析出は Cu^+ との反応 ($\text{Ag}^+ + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$) によって起こると説明されており、この置換反応による Ag 粉生成は Ag と Cu_2O を高濃度に含んだアノードにおいて不動態化が起こりやすい主要因と考えられている。Ag のスライムは Cu 粉と比較してアノード表面から剥離しにくく、不動態化への影響は大きい^{9, 56-59)}。一方で、電解液に溶解した Ag^+ はカソードで Cu^{2+} とともに還元されて、電気銅の品位を低下させるとともに、Ag の回収ロス招く。浴中の Ag^+ の起源としては、アノードから電気化学的酸化により直接溶解したものではなく、スライムとしてアノードから分離された金属状態の Ag が電解液中の溶存酸素によって酸化されたものとも考えられている⁶⁰⁾。 Ag^+ は塩化物イオンと AgCl を形成して沈殿するため、電解液に含まれる塩化物イオンは、カソードに Ag が取り込まれることを防ぐ役割を果たすと古くから知られている^{42, 44)}。

実際の粗銅には Se や Te も含まれるため、Ag の大部分はセレンアノードやテルアノードと反応してスライムとなる。銅アノード中の Se は主に Cu_2Se として存在する。前述のとおりアノード中で Cu 相と固溶体を形成していた Ag が電解時に溶解して Ag^+ となり、この一部が Cu_2Se と反応して CuAgSe や Ag_2Se になる。アノード中の Ag および Cu_2Se が反応して形成するスライム中の化合物相は、電流密度によって変化する。Scott は、Kidd Creek 精錬所の Se 含有量が高い銅アノードを用いた試験結果から、スライムに含まれる Ag の存在形態がアノード中の Ag と Se の存在比および電解の電流密度にどのように依存するかを、Fig. 2 の形で簡易的に図示した⁶¹⁾。この図には、電流密度が高いほど、セレンアノードではなく金属として析出する Ag の割合が高くなることが示されている。また、Kidd Creek 精錬所における実験結果から、アノード表面のスライムと槽底のスライムの組成が電解の日数により変化することも確認されている⁶¹⁾。アノード表面においては、電解 4~7 日までは CuAgSe 主体のスライムが堆積し、その後、 CuAgSe が減り Ag_2Se が増加した。一方、槽底のスライムでは電解日数に伴って CuAgSe の量が増加し続け、アノード中の Ag:Se 比が 1.6 以下である限りは Ag_2Se よりも CuAgSe の量が多い状態が継続した。すなわち、アノード表面では $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{CuAgSe} + \text{Cu}^+$ の反応で CuAgSe が生成され、その一部は剥離して槽底に落ちる。一方、アノード表面に残った CuAgSe は、溶出した Ag^+ とさらに反応して、 $\text{CuAgSe} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{Se} + \text{Cu}^+$ と変化すると考えられている。Bounoughaz らは Ag や Se を添加したアノードを用いて定電流電解やボルタメトリー、インピーダンス測定を行っており、アノードスライムとして Ag_2SO_4 や Ag_2Se が生成すること

Fig.2 Predominance diagram provided by Scott⁶¹⁾ for Ag species in slimes attached to an anode.

を XRD で確認した⁵⁸⁾。Ag がスライム中にセレンアノードやテルアノードとして存在する条件では、前述した金属状態の Ag 粉の形成や Ag^+ としての液中への溶解が起こりにくくなる。このため、アノードに含まれる Ag に対して十分な量の Se および Te を添加することによって Ag との化合物形成を促進し、カソード品位を向上させる技術が開発されている⁶²⁾。ただし、 Cu_2Se 中の Cu と Ag^+ が置換して CuAgSe および Ag_2Se が生成される際には Cu^+ の発生が伴うため、不動態化が起こりやすくなるとの解釈もできる。

Te はアノード中およびスライム中で、セレンアノード中の Se と置換した形で存在する^{9, 18)}。アノード中の Te の濃度は、Se と比較すると低く、Te を単独の不純物として焦点を当てた研究は多くない。鈴木によると、アノード中に Cu_2Te が存在する場合は Cu が溶出して金属 Te が生じると報告されている⁶³⁾。実際には Se 中に一部置換して含まれているのがほとんどであるが、Ag と Te の濃度が相対的に高い場合はスライム中にテルアノードとして Ag_2Te も存在している^{6, 9)}。

2・2・4 Pb の挙動

Pb は Cu に固溶しないため、アノード中の O 濃度が低い状態では Pb 相としてアノード中に存在する。Pb 相の形態は濃度により異なり、Pb 濃度が 5000 ppm 以下では粒状、30000 ppm 以上では網目状に析出することが報告されている⁶⁴⁾。Pb は 2 価のイオンとして溶解した後に、硫酸イオンと反応して硫酸鉛や酸化鉛となり、スライム化する。梅津と鈴木は硫酸鉛の析出によって不動態化が促進されたと報告している³⁹⁾。通常の電解において Pb は不動態化を促進しないものの、電流密度を大きくしたときには不動態化促進に寄与するとの報告もある⁶⁴⁾。Gumowska と Sędzimir によると、アノード中の Pb の濃度が 2% までならば不動態化を促進しないが、電流密度が高い場合はその限りではない⁶⁵⁾。

前述のとおり、Cu に O を添加するとアノード中に Cu_2O が析出し、これがスライムとなるので不動態化が促進される。ただしアノードが Pb と O をともに含む場合は、アノード中に析出する化合物が PbO となり、不動態化が促進されないと報告されている⁶⁵⁾。熱処理によりアノード中の Pb と O の析出形態を制御することも報告されている⁶⁶⁾。実際には、後述するように、Pb と O の間の反応だけでなく、第 15 族元素も含んだ複雑な酸化物が形成される点も重要であろう。Sb や Bi による不動態化促進を Pb が抑制する効果も注目されており、2・2・6 にて後述する^{20, 21)}。

2・2・5 Ni の挙動

Ni と O を多く含むアノード中では NiO が形成される。Ni は Cu よりも酸化還元電位が低く、平衡論的には酸性溶液中で Ni^{2+} として溶解するが、 NiO は溶解速度が非常に小さいためスライムとなる^{56, 67)}。Chen と Dutrizac は、Ni 化合物によるスライム形

成に注目して詳細な調査を行った¹¹⁾。また、Ni と Sb の濃度がそれぞれ 3000 ppm, 200 ppm を超えるようなアノード中には複合酸化物 $\text{Cu}_3\text{Ni}_{2-x}\text{SbO}_{6-x}$ (Kupferglimmer) が存在しており、この化合物も溶け残ってスライムになることを報告している¹⁰⁾。このように不純物が高濃度で、かつ O を含む場合は、アノード中に存在する化合物の形態も複雑である。

酸化されていない状態の Ni は、アノード中で Cu と固溶体を形成する。Ag や Pb が Cu の粒界に偏析しやすい元素であるのに対して、Ni は Cu 相に取り込まれやすい元素である。固溶体から溶け出した Ni が不動態化にどのような影響を与えるかについては意見が分かれている。阿部と後藤の研究によると、溶出した Ni はアノード近傍でコロイド性の化合物となるために、 Cu^{2+} の移動を阻害する⁵⁶⁾。Jarjoura と Kipouros はアノード及び電解液に Ni を添加し、定電流電解、ボルタンメトリー、インピーダンス測定を行い、アノードスライムを SEM および XRD で観察した結果から、スライムとして、 CuO や $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ とともに $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が存在することを報告している⁶⁸⁾。また、Ni 濃度が $10\text{--}40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ の範囲では液中に存在する Ni が不動態化に影響し、特に高濃度ではイオンの移動を遅くするなどして不動態化を促進すると報告した⁶⁸⁾。渡らは、硫酸イオン濃度が不動態化に大きく影響することを認めたうえで、 Ni^{2+} ($0.256 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) の共存も Cu^{2+} の拡散係数を低下させて不動態化を促進すると指摘した⁶⁹⁾。一方、Moats と Hiskey は、電解液に Na_2SO_4 を添加した場合と NiSO_4 を添加した場合を比較し、不動態化までの電解時間に差は見られずと報告している⁷⁰⁾。小林らによると、電解液中の Ni 濃度は 3000 ppm (0.3%) 程度ならば影響は小さくなく、硫酸イオン濃度の方が不動態化に大きな影響を与えると報告されている³⁴⁾。

2・2・6 第 15 族元素 (As, Sb, Bi) の挙動

第 15 族元素を銅アノードに単独で添加した場合の挙動は、梅津と鈴木が調査しており、いずれも添加元素はスライム生成に寄与し、定電流溶解時の陽極電位を上げる効果が認められた⁷¹⁾。その後、野口らの論文で、第 15 族元素がアノード中の O や電解液中の溶存酸素と共存した場合の影響まで検討された⁷²⁾。

As は Cu 相に固溶し、3% を超えると Cu_3As が析出する⁷¹⁾。 Cu_3As が溶解するためには Cu よりも高い電位を要するため、電解精製の操業条件下において Cu_3As は溶解せずにそのままスライムになる⁶⁷⁾。実際の電解精製では As 濃度が 3% よりも低い場合、Cu 相に固溶した状態もしくは他の不純物との複合酸化物となっている状態での As の挙動が重要と考えられる。Cu 相に固溶した As は 3 価の状態 (亜ヒ酸) となって電解液に溶解する。野口らの報告によれば、スライム中には Cu_3As が多く、他に As_2O_3 としての沈殿も存在する⁷²⁾。また、5 価の As はスライム生成に寄与しないため、電解液中の溶存酸素により As^{3+} が As^{5+} まで酸化されれば不動態化が抑えられるとした⁷³⁾。ただし実用的には、Cu に As を単独添加した場合の効果よりも、後述のとおり Sb や Bi の不動態化促進を抑える効果が重要視されている。

Sb も一部 Cu に固溶するが、高濃度では偏析する。高濃度の Sb が偏析した銅アノードを溶解した徳重らの研究では、アノード表面に溶け残った網目状の Sb 濃縮相がスライムを支える骨格となり、不動態化を促進することが観察されている⁷⁴⁾。梅津と鈴木は、Cu-Sb アノードの溶解時には白色のコロイドが生成し、結晶性の低い Sb_2O_3 になると報告した⁷¹⁾。また、アノード中の O が多いと、 Sb_2O_3 がアノードの凝固組織中に析出する。アノード中に存在する Sb_2O_3 は +3 価のイオンとして溶出するが、液中の濃度が 670 ppm に達すると Sb_2O_3 スライムとなる⁷²⁾。このように金属状態もしくは酸化物としてアノード中に存在する Sb は、

3 価の状態では電解液に溶ける。溶出した Sb がカソードにおいて還元される反応は、電解液に含まれる塩化物イオンによって抑制されることが知られている。この理由については、溶出した Sb が液中でオキシクロライドとして沈殿するためと考えられている。しかし、Yao は、電解液に少量の塩化物イオンを添加しても Sb のオキシクロライドは析出しなことを実験で確認し、このメカニズムを否定している⁷⁵⁾。

Bi は Cu に固溶しないので、アノード中で Cu の粒界に偏析する。梅津と鈴木⁷¹⁾によると、塩化物イオンを含まない電解液においては、Cu アノード中の Bi が溶出後に銅のイオンを還元して Cu 粉の生成に寄与するため、不動態化を促進する。一方、塩化物を含む電解液中では、溶解した Bi がオキシクロライドとなり、Cu 粉の生成に寄与しない。

スライム中に存在する第 15 族元素の形態として、 SbAsO_4 、 BiAsO_4 や Bi_2O_3 などが報告されている⁷⁶⁾。また、これらの元素が銅アノードの凝固組織中において他の不純物とともに多成分系酸化物を形成している場合には、これらの酸化物相が電解時に組成を変えながらスライムへと移行することが確認されている^{10, 31)}。ただし、操業上で特に重要なのは、銅アノードから溶出した第 15 族元素が電解液中で反応して化合物を形成してスライムとなる現象であり、以降で述べるとおり近年詳細に検討されている^{28, 77-79)}。

電解液中において溶存酸素により Sb^{3+} がさらに 5 価まで酸化されることが、浮遊スライム (もしくはゲル状膜) を形成する主たる要因と考えられている。野口らによると 3 価の Sb が 5 価に酸化される速度は遅いが⁸⁰⁾、5 価の Sb による浮遊スライムの生成はアノード不動態化の促進やカソードの異常析出、配管の閉塞を招き大きな問題となる。Minotas らは Sb や As を添加したアノードを用いてボルタンメトリーの測定や定電流電解を行い、電解後にアノードスライムを SEM や XRD で観察した。その結果、Sb を含むアノードで生じたスライムは XRD で明確なピークを示さなかったため、アモルファス状の化合物が生成した可能性を指摘した⁸¹⁾。Sb が結晶性の低いスライムを形成する点とは、梅津と鈴木との報告と一致している⁷¹⁾。Petkova も電解精製時に発生した浮遊スライムの調査を行い、 Sb^{3+} の Sb^{5+} への酸化により浮遊スライムが発生すること、浮遊スライムは結晶構造を持たないアモルファスであることを報告している⁸²⁾。Petkova は、 Sb^{5+} を含む浮遊スライムを SO_2 により還元して Sb_2O_3 とし、沈降性のスライムに転換することを提案した⁸³⁾。浮遊スライムの発生を抑制するために、電解液中の溶存酸素濃度を低下させる技術も開発されている⁸⁴⁾。過去には、逆に、溶存酸素を利用して Sb を Sb_2O_5 として沈降させることによって電解液中への Sb^{3+} の溶出を防ぐ手法も提案された⁸⁵⁾。

現在は、Sb および Bi による不動態化促進が As によって抑制されることが広く認められている⁸⁶⁾。このため、銅鉱石に含まれる As の処分が問題となっている一方で、アノードおよび電解液中の As を取って高く維持する場合がある^{3, 87)}。方法の一つとして、As を含有したスライムを精製炉に添加することが行われる⁸⁸⁾。濃度の目安としては、アノードもしくは電解液中のモル比を $\text{As} / (\text{Sb} + \text{Bi}) > 2$ とすることが基準となっている³¹⁾。小林らも、アノード組成のモル比 $\text{As} / (\text{Sb} + \text{Bi})$ が 2 付近まで低下すると不動態化が起こりやすいと報告している³⁴⁾。Moats らが示した 2016 年における平均的なアノード組成 (As: 1480 ppm, Sb: 280 ppm, Bi: 300 ppm) で計算すれば、 $\text{As} / (\text{Sb} + \text{Bi})$ は 5 を超えている³⁾。いくつかの精錬所における具体的なアノード組成については前報に記載したので参照されたい²⁾。

As が Sb や Bi の悪影響を低減する機構としては、As が十分

Fig.3 Diagram suggested by Braun⁷⁶⁾ showing solubilities of Sb and As.

存在すれば、溶存酸素によって As^{3+} が優先的に酸化されるため Sb^{3+} の酸化による浮遊スライム発生が抑制されるとの説がある^{28, 82)}。また、 SbAsO_4 や BiAsO_4 といった析出物の形成が特に重要と考えられている。Kennecott Utah Copper 社の Braun らは、電解液中の As および Sb の溶解度を Fig. 3 のようにまとめた⁷⁶⁾。以降では、電解液中の As, Sb, Bi の濃度をそれぞれ c_{As} ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), c_{Sb} ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), c_{Bi} ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) と表す。Braun らの調査結果によると、電解液中の c_{As} と c_{Sb} はおおむね Fig. 3 中の直線①の近傍にあった。このとき電解液は SbAsO_4 の飽和に近い状態と見なせるとし、 SbAsO_4 の溶解度積を $c_{\text{As}} \times c_{\text{Sb}} = 1.4$ と表した（なお、 BiAsO_4 の溶解度積については $c_{\text{As}} \times c_{\text{Bi}} = 0.8$ と表した）。

Fig. 3 中の直線②で示したとおり、電解液中の Sb 濃度が高まれば浮遊スライムが生成する。ただし、Sb が +5 価に酸化されることで浮遊スライムが生成することは前述のとおり広く認められているものの、その反応の詳細はまだ明らかになっていない。直線②は明確な境界を示したのではなく、 $c_{\text{Sb}} = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上において浮遊スライムが見られるとの経験にもとづいて描かれたものである⁷⁶⁾。 SbAsO_4 や BiAsO_4 がノーマルスライムとして生成する場合は電解プロセスへの悪影響が少ないため、これらの化合物が優先的に析出するような電解液組成を保つことが浮遊スライムの生成抑制に有効との解釈が可能である。ここでは前出の $\text{As} / (\text{Sb} + \text{Bi}) > 2$ の条件式について As と Sb のみを考え、Fig. 3 との関係性を考察するためにモル比での $\text{As} / \text{Sb} > 2$ を重量比で表せば $\text{As} / \text{Sb} > 1.23$ となる。Fig. 3 の中で $c_{\text{As}} / c_{\text{Sb}} = 1.23$ の関係を示すと直線③となる。一方で、浮遊スライムの発生を抑制するには、アノードに含まれる As と Sb の質量比として $\text{As} / \text{Sb} = 5$ 以上（モル比に換算すると $\text{As} / \text{Sb} = 8$ 以上）を推奨する特許文献もある⁸⁹⁾。Fig. 3 の中で $c_{\text{As}} / c_{\text{Sb}} = 5$ の関係を示すと直線④となる。アノードおよび電解液中で Sb に対して十分な量の As を共存させれば、液中の第 15 族元素の濃度が高くなった場合に浮遊スライムより優先して沈降性のノーマルスライムが析出する傾向となることが Fig. 3 から理解できる。また、Table 2 (I, III, IV) に示した精錬所の電解液における As および Sb の濃度を Fig. 3 と見比べると、浮遊スライムが発生しにくい条件となっていることが分かる。

近年、Wang らにより、第 15 族元素が電解液中で形成する化合物が詳細に調査されている^{28, 77-79)}。Wang らは、 Sb(V) , As(V) が 3 価のイオン (As(III) , Sb(III) , Bi(III)) と化合物を形成して沈降性のノーマルスライムとなる反応に注目した。電解液中における As および Sb の濃度と酸化状態を適切に維持し、沈降性の化合物が析出しやすい状態に保てば、浮遊スライムの生成が抑制できると提案している。電解液中における第 15 族の析出機構に関して研究が進められており⁹⁰⁻⁹²⁾、これらの元素が形成する沈降性の化合物および浮遊スライムの構造や熱力学的な情報が明らかにさ

れ、操業条件の最適化に貢献することが期待される。

このように As, Sb, Bi および O が電解液中で反応する機構は複雑であるが、アノード中に存在する化合物相の種類と、スライムに移行したときの状態については鉱物学的手法による調査結果が紹介されている^{10, 31)}。また、第 15 族元素については、高田と不破が O および S の濃度、さらに凝固組織との関連性に注目して不動態化との関連を試験した^{93, 94)}。銅に不純物として O や S が含まれると不動態化が促進されることは既に述べたが、同時に含まれる第 15 族元素と酸化物や硫化物を形成する場合はアノード中の析出物の制御によって不動態化を抑制できることが報告されている。

Chen と Dutrizac によると、Pb によっても Sb および Bi の不動態化促進が抑制される^{20, 21)}。Pb 濃度が高いアノード中では Cu-Pb-As-Sb-Bi 系の複合酸化物が形成され、この酸化物が電解時には硫酸鉛と Pb-Sb-As-Bi-S-O 系の粒子となるため、アノードからの Sb と Bi の溶出が抑制されると考えられている。Fig. 1 の分類法にもとづいて表現すると、Sb を Pb とともにアノード中で局所的に濃縮させれば、溶解時に Sb が Primitive slime もしくは First reaction slime に移行しやすくなるため、Second reaction slime の形成が防止されると解釈できる。このため、Pb が 800 ppm 程度になるようにアノードに Pb を添加している場合もある⁸⁷⁾。小林らも、Pb による不動態化および Sb の浮遊スライム化の抑制効果を認めている³⁴⁾。Pb の含有量が異なるアノードを用いて電解試験を行い、沈降性のスライムが形成する反応を考察した Cifuentes らの報告もある⁹⁵⁾。一方で山下らは、電解工場の操業において、アノード中の Pb 濃度が高く、かつ As 濃度が低いと不動態化が起こりやすいことを報告している⁸⁸⁾。アノード中の As 濃度が低いと、発生するスライムの粒径が小さくなり、アノード表面からの剥離性が悪くなると考察している。

2・2・7 その他の元素 (Sn, Fe, Zn, 貴金属) の挙動

Cu-Sn 二元系合金をアノードとして一般的な電解精製の条件における挙動を調べた実験では、Sn が 4 価の状態で溶解して、ただちに Sn(OH)_4 を形成した⁷¹⁾。ただし、 Sn(OH)_4 (もしくは SnO_2) の組成を有するスライムは電極表面から容易に剥離して沈降するため、不動態化に影響しないことが実験で確認されている⁷¹⁾。一方、青銅のスクラップをアノードとした場合や、高濃度 (3300 ppm 以上) の Sn を含む粗銅をアノードとして電解した場合に、Sn が As や Sb とともに浮遊スライムを形成することが報告されている^{96, 97)}。二次原料を用いて作製した粗銅では Sn の濃度が高まり、浮遊スライムがカソード品位の低下など大きな問題を起こす恐れがある。

Fe および Zn は、酸化還元電位が低く、溶解度も高いため、スライムにはなりにくい。ただし、電気銅に Fe や Zn を添加してアノード溶解した実験では、これらの卑金属が電解液中の Cu^{2+} を還元して Cu 粉を生成するため、スライムを増加させて不動態化に寄与することが観察されている⁹⁸⁾。一方、Sn, As, Sb を含んだ黄銅をアノードとして溶解した実験では、アノード中の Zn によって酸化物のスライムの生成が抑制され、アノードの電位上昇やカソード品位の低下が防げることが確認されている⁹⁹⁾。

Au や Pd については、ほぼ全量がアノードスライムとなるため、不動態化を促進すると考えられる²⁵⁾。Ag がスライム中でセレンアノドやテルアノドとして存在することを先に述べたが、Au が含まれる場合には $(\text{Ag, Au})_2\text{Se}$ などの複雑な化合物を形成することが報告されている²⁵⁾。

3. 不動態化防止への取り組み

今後、二次原料の利用増加に伴って銅アノード中の不純物濃度

が増加し、不動態化が頻繁に起こるリスクが高まっている。そのため、高濃度の不純物を含む低品位アノードを用いた場合でも不動態化を防止して電解精製を行うことができるプロセスの開発が求められている。本節で、現在実施されている不動態化防止策について記述するとともに、今後に向けた技術開発の取り組み例と方針を紹介する。

3・1 アノードおよび電解液の性状の制御

前報²⁾で述べたとおり、硫化鉱からの一次製錬においては電解精製の対象となるアノードの組成が前段階の精製炉によって調整されている。また、二次原料を対象としたリサイクルにおいては、乾式プロセスにより銅品位を上げたのち電解精製を実施するか、もしくは電解精製を用いずに酸溶解と電解採取により電気銅を得ている。前節で述べたとおり、不純物ごとの不動態化への影響が明らかにされつつあり、電解精製に供されるアノードや電解液の組成の制御が不動態化防止に役に立っている。

不動態化防止のために取られる対応の代表例が、As / (Sb+Bi) 比を高く保つことである。2・2・6 で述べたとおり、Sb および Bi による不動態化の促進が As により緩和されることが知られており、ヒ素を含有したスライムを精製炉に添加することなどにより As / (Sb+Bi) > 2 を保つようにアノードおよび電解液中の As 濃度が高く維持されている^{3, 25, 86-88)}。

住友金属鉱山株式会社の新居浜研究所では、多様な不純物 (Ag, As, Pb, Bi, Sb, Sn, Se, O) を含むアノードの不動態化傾向を予想するための指標として、これら不純物の含有量から算出される抑止度 P を用いることが提案された^{100, 101)}。この抑止度 P の計算式においても、不動態化を抑止するためには As 濃度を高くすることが有効との考えが反映されている。ただし、As が不動態化を抑制する機構としては、As³⁺ が As⁵⁺ に酸化される際に H⁺ が生じて局所的に pH が下がり、Cu₂O の溶解が促進されることを想定している。この機構は Moats らによっても報告されているものである⁴⁰⁾。

一方で、電解液中の金属イオンにのみ注目するのではなく、硫酸イオンの濃度が高くならないよう管理することが重要との見方もある^{88, 102, 103)}。

アノードについては、組成を調整するだけでなく、凝固組織を制御して不動態化を防止する方法も古くから研究されており、その一部は既に述べたとおりである。今村と加藤は、鋳造アノードを徐冷すると不動態化が起こるまでの時間が長くなることを示した¹⁰⁴⁾。阿部と後藤は、熱処理によってアノード中の Cu₂O を CuO に変え、スライムの減量を試みた⁵³⁾。高田と不破は第 15 族元素 (As, Sb, Bi) と O および S のアノード中の存在形態に着目し、凝固組織中で酸化物および硫化物として析出させれば不動態化を抑制できることを報告した^{93, 94)}。Gauthier らは Pb と O の析出形態の不動態化への影響について調査した⁶⁶⁾。一部の不純物は凝固組織中で銅の結晶粒間に偏析する性質があり、冷却条件の制御によってより偏析を促進して粗大に成長させることが可能である¹⁰⁵⁾。熱処理により不純物の偏析を促進することが不動態化抑制に有効であるとの提案も報告されている^{106, 107)}。実操業スケールでのアノードの鋳造組織が不動態化に与える影響は Wenzl らによる解説がある¹⁰⁸⁾。また、過去には銅アノードの圧延が不動態化防止に有効との報告もある^{45, 109)}。銅アノードの組織が溶解および不動態化におよぼす影響に関しては、二次原料に対応するための研究開発が国内で活発化しており、今後さらに研究されるべき分野であろう¹¹⁰⁾。

さらに、低品位銅アノードへの対応策として現在の電解精製の構成を劇的に転換する方法も提案されている。高温プロセスによる精製および鋳造工程を経ずに銅スクラップを電解精製する手

段として、バスケット型のアノードを用いる方法がある¹¹¹⁻¹¹³⁾。この方法では、細断した銅スクラップを、チタンのような不溶性の金属でできたバスケットにより支持しながら電解液中で通電し、アノードとして溶解する。この方法を低品位の粗銅の精製に応用し、直径数ミリメートルの小径ショット状にした粗銅をバスケット型アノードで支持しながら溶解することが提案されている¹¹⁴⁻¹¹⁵⁾。従来どおり厚みのある板状の粗銅をアノードとして溶解する場合、アノードの表面に固着したスライムが不動態化を引き起こせばアノードの中心部まで溶解を進めることが困難となり、大部分の銅が溶け残る。これと比較して、粗銅を小径の粒状にすれば、比表面積が大きくなるとともに、アノードの表面から中心部への距離は短くなるので、各粒子の表面にスライムが生成しても銅を高い割合で溶解できる。一方で、電解液の主成分を変更する方針もある。硫酸浴では Pb が硫酸塩のスライムを形成して不動態化を促進することから、Pb を溶解可能なスルファミン酸を電解液とする電解精製も検討されている¹¹⁶⁾。また、銅が一価のイオンとして溶解する電解液を用いて電解精製を行えば消費電力を削減できるため、塩化物系やアンモニア系の水溶液を使用することが過去に検討された¹¹⁷⁾。一価の銅イオンの溶解度が高いアンモニアアルカリ浴については、近年、銅アノードの不動態化傾向が調査されている¹¹⁸⁾。

3・2 強制対流および電流密度変化による物質移動の制御

現在の国内の精錬所では、前述した電解条件の改善やパーマネントカソード方式の採用など種々の改善で電流密度を 300~350 A・m⁻² まで引き上げている。より高い電流密度で電解精製を行うと、アノードの不動態化が起こりやすくなるとともに、カソードへの銅イオンの供給が追いつかないために電気銅の純度および形状に異常が生じることが知られている。電解精製時の電解液中では、アノードおよびカソードの近傍に生じる自然対流が物質移動に影響を与えていることは前報²⁾で述べたとおりである。さらに高い電流密度での電解精製を実現するためには、強制対流を利用して電解液内の物質移動を促進することが有効であると古くから知られている¹¹⁹⁾。

これまでに、電解液に対流を発生させるために複数の方法が考案されてきた。これらの中には、電解採取のカソード反応を高速度化する目的で開発された方法¹²⁰⁻¹²⁴⁾を電解精製に応用したものも含まれる。例えば、スウェーデンの Boliden 鉱山会社の Wallden らは、電解液に強制対流を起こすために円柱状のカソードを回転させながら行った電解精製試験や、カソードに振動を与えた試験を報告している¹²⁵⁾。これらの手法はカソードへのイオンの供給を促進できる点では効果的であるが、腐食環境下における可動部の耐久性に課題があり、アノードで発生したスライムがカソードに取り込まれる問題も生じる。また、これらの手法はアノードの不動態化を解決するものではない。Wallden らは、電解液が流れる電解槽 (Channel cell) 内に、アノードとカソードを流れに対して平行となる向きに配置したパイロットプラントでの電解試験も行った¹²⁵⁾。この方法では、アノードが不動態化することなく 500 A・m⁻² での電解が可能であることが紹介されている。なお、Wallden らは、高電流密度での電解精製ではカソードに As, Sb, Bi の析出が起こりやすくなる可能性を指摘した。この点に関して、高須らの実験では、電極周辺に強制対流を与えて物質移動を促進すれば、高電流密度での電解精製においてもカソード表面へ銅イオンが十分に供給されるため、As, Sb, Bi の析出が抑制されることが確認されている¹²⁶⁾。電極の回転および電解液の流れを利用した高電流密度での電解精製は、米国鉱山局においても開発が行われた¹²⁷⁾。また、アノードおよびカソードの下方から空気を吹き込むことで電解液を攪拌した試験において、低品

Fig.4 Schematic illustrations of apparatus used to create forced convection. (a) Spraying fresh electrolyte ¹³⁵⁾. (b) Stirring the electrolyte with a shaft with blades ^{137, 138)}.

位の銅を電解精製した際にもアノードの不動態化およびカソード品位の低下が起こらないことが報告された¹²⁸⁾。Winand と Harlet は、電解液を流動させる電解試験を実機サイズの電極を用いて行い、 $2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ での電解精製が可能であることを示した¹²⁹⁾。この試験では、高電流密度での電解においてカソードに析出する銅の品位を高く維持するためには電解液に添加するハロゲンイオンおよび有機物の量に調整が必要であることも明らかにされている。Gürmen らも同様の観点から、高電流密度での電解精製に最適な添加物の量を調査した結果を報告している¹³⁰⁾。

海外では電解槽へ電解液を吹き込むことで発生する強制対流を利用した METTOP の方法で、 $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上での操業が実現している¹³¹⁻¹³²⁾。この方法は、電解槽内のノズルから電解液を送ることでカソード周辺の上向きの対流を促進しており、もともとはカソード側での拡散限界電流を大きくするために採用されたものであるが、本稿で注目しているアノードの不動態化抑制にも効果があり、低品位のアノードに対応できることが報告されている¹³³⁾。

不動態化防止を明確な目的として、アノードに新鮮な電解液やガスを吹き付けるなどしてスライムの剥離やイオンの移動を促進するプロセスは国内でも開発されている¹³⁴⁻¹³⁶⁾。一例として、Fig. 4 (a) に示すように、アノードに向かって新鮮な電解液を吹き付けることで不動態化の防止を図っている¹³⁵⁾。また、Fig. 4 (b) のように攪拌棒を用いた強制対流によっても、不純物濃度の高いアノードの不動態化を抑制出来ることが報告されている^{137, 138)}。

強制対流を利用する技術は、不動態化を抑制しながら操業電流密度を増加させる上で非常に重要であり、今後はカソードだけでなく、アノード近辺の物質移動の制御にも積極的に用いられると予想される。ただし、電解液中を浮遊するスライムの移動も対流により促進されるため、カソードへの不純物の付着による電気銅の品質劣化や、パイプの目詰まりなどの支障を招く可能性がある。近年は電解槽内におけるスライムなどの移動を明らかにする研究が、実験的および理論的なアプローチで行われている¹³⁹⁾。

高電流密度化を実現するために開発された手法として、周期的電流反転法がある (Periodic reverse の頭文字より PR 電解法と呼ばれることが多い)。この手法は、周期的に逆方向の電流を流すことで、アノード表面での銅イオン濃度の局所的な上昇を緩和しつつ、カソード表面での銅イオンの欠乏を抑制することで、不動態化の防止とスムーズな電着を同時に実現するものである^{119, 140-144)}。国内では 1972 年に玉野製錬所が同手法を用いて操業を開始し

た¹⁴⁵⁾。近年では PR 法は余り用いられなくなっている³⁾が、アノード近傍における局所的な硫酸銅濃度の上昇を緩和できることから、高濃度の不純物を含んだアノードの不動態化を防止する上で本手法が有効に働く可能性がある。

3・3 新しい観察手法の応用

前報²⁾および本稿の前節で紹介したように、銅の電解精製時の不動態化の研究は古くから行われてきており、不動態化の観察に用いられてきた従来の実験手法については前報で紹介した。しかし、アノードの不動態化においては、電解中のアノード表面でのスライムの生成や剥離、硫酸銅の析出などの過渡的な現象が重要な役割を果たしているため、既存の手法で詳細を明らかにすることは難しく、今後も評価手法に改善の余地がある。そこで、本節においては従来電解精製のアノード不動態化の観察・評価には用いられてこなかったものの、銅アノードの観察手法として実績があり、将来的に本目的へも適用が期待できる手法について概説する。

3・3・1 高分解能の顕微鏡観察

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning probe microscope, SPM) は、物質の表面に探針 (プローブ) を走査することにより、表面状態をナノオーダーで観察することを可能とする装置である。微小なトンネル電流を表面の観察に利用する走査型トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscope, STM) や、原子間力を利用する原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope, AFM) が代表的なものである。特に、SPM と電気化学測定用のセルを組み合わせることにより電極の表面形態と反応電流の経時変化を同時に測定する手法が開発されており、溶解中の金属表面の変化を観察するためにも利用されてきた。1988 年に開発された電気化学走査型トンネル顕微鏡 (Electrochemical STM, EC-STM) が、その代表である¹⁴⁶⁾。後に電気化学原子間力顕微鏡 (Electrochemical AFM, EC-AFM) も開発された。1989 年には走査型電気化学顕微鏡 (Scanning electrochemical microscope, SECM) が開発された¹⁴⁷⁾。SECM は、試料表面に超微小電極を走査しながら、電気化学反応が起こるイオン種の拡散限界電流を測定し、位置ごとのファラデー電流にもとづいて電気化学的な応答性を可視化するものである。

これらの手法を用いて銅アノードの溶解を観察した例としては、塩化物イオンを含む溶液中での Cu の挙動を EC-AFM により観察したものがある¹⁴⁸⁾。Suggs と Bard は異なる結晶方位を持つ銅単結晶のアノード表面を EC-STM により観察し、結晶方位によって電極表面での分子吸着や溶解時に形成されるステップ方位に差があることを報告している¹⁴⁹⁾。Polewska および Vogt らは硫酸中で銅の単結晶の溶解を観察しており、結晶方位によって硫酸イオンの吸着挙動に差があることを報告している^{150, 151)}。近年も、銅アノードの結晶粒の方位ごとの溶解速度の違いが研究されている¹⁵²⁾。AFM と SECM の組み合わせにより Cu の溶解を観察した報告もある¹⁵³⁾。

ただし、EC-STM や EC-AFM を用いた研究は単体の Cu の溶解を観察した基礎試験が多く、溶液に含まれるイオン種の濃度は小さい。また、微小電流領域における反応が観察対象となっている。したがって、濃厚なイオンを含んだ溶液中で溶解された銅アノードが不動態化する状況とは、条件が大きく異なっている。これらの手法を適用して高電流密度での溶解や大きな形態変化を伴う不動態化を観察する際には、装置および実験条件に工夫が必要と思われる。さらに、これらの手法で観察できる電極の面積は小さく、電解精製のアノードが大面积で不均一な組織を有する点でも状況が大きく異なる。しかし、微小電極を利用して銅合金アノードをマイクロ領域で観察し、表面形状の変化や硫酸銅の析出起点について基礎的な知見を集めれば、不動態化の機構解明に大きく役立つ

つと期待できる。一方で、近年は光学顕微鏡の発展も進んでおり、液中の局所反応を高分解能で観察する技術にも今後期待できる。

3・3・2 チャネルフロー二重電極法

チャネルフロー二重電極法 (Channel flow double electrode, CFDE) は、長方形の断面を持つチャンネル中に一定の流速で電解液を流しながら、チャンネル壁面に埋め込まれた作用電極で電解を行うことで、電極近傍の電解液に強制対流を与え、物質移動を制御しながら電解を行うことが可能である。下流側には検出電極が設置しており、作用電極上で生成したイオンを検出することができる。板垣らのグループを中心に銅の腐食の研究に本手法が適用され、ハロゲン化物が共存する環境下などにおける銅の腐食挙動について調査が行われてきた¹⁵⁴⁻¹⁶³⁾。

強制対流の与え方が異なるものの、回転リングディスク電極 (RRDE) と原理は同一である。ただし、合金を板状に成形すれば CFDE のアノードとして適用できるため、多様な合金を調査する際の簡便さでは RRDE よりも利点がある。また、RRDE とは異なり、CFDE では電極が測定中に静止しており、電極と接する電解液の深さ (チャンネルの厚み) は薄いため、セルを構成する部材を工夫することにより電極表面を光学顕微鏡で直接観察することが可能である。近年、星らが CFDE と光学顕微鏡による電極表面の直接観察を組み合わせた手法を開発し、銅の孔食を観察した結果を報告している¹⁶⁴⁾。二宮らは、CFDE と光学顕微鏡を組み合わせた直接観察法によって、銅アノードの不動態化の観察を行った^{165, 166)}。装置の概略を Fig. 5 に示す。純銅および Cu-Ag 合金をアノードとして分極曲線を測定すると同時に表面を観察した結果、溶解に伴ってそれぞれのアノード表面で Cu 粉および Ag 粉のスライムが生成し、高電流密度においては硫酸銅が析出する動的な変化を捉えることに成功した¹⁶⁵⁾。また、アノード表面の直接観察と同時にアノードからの Cu^+ や Ag^+ の溶出を検知することで、アノードに含まれる合金元素の溶出が不動態化に及ぼす影響を議論することが可能となった。さらに、異なる熱処理を施した Cu-Sb 合金にこの観察手法を適用し、アノードの凝固組織の違いが不動態化に与える影響を調査した¹⁶⁶⁾。Sb が偏析した Cu-Sb 合金のアノードの観察からは、徳重らの結果⁷⁴⁾と同様に Sb がアノード表面に残って不動態化を促進することが確認された。一方、溶体化処理を施した Cu-Sb 合金のアノードの観察では、Cu 相に固溶している Sb が溶解過程でアノード表面に化合物を形成して硫酸銅結晶粒が析出する基点となり、急激な不動態化を抑制する可能性が示唆された。筆者らは、本手法を Cu 単結晶アノードに適用し、電極表面の結晶方位による不動態化の違いを明らかにしている¹⁶⁷⁾。

3・3・3 電気化学水晶振動子マイクロバランス

水晶振動子はその質量によって固有振動数が変化するため、水晶振動子と組み合わせた金属電極を電解しながら固有振動数をモニタリングすることによって電極の微小な質量変化を定量的に測定することが可能である。この原理により、電極の電流-電位特性と同時に質量変化を測定する手法が電気化学水晶振動子マイクロバランス (Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) である。以上で述べてきた手法と同様に、金属の腐食を観察する手法として利用されてきた^{155, 168)}。電解液が流れるチャンネル壁面に電極を配置した EQCM も開発されている¹⁶⁹⁾。銅アノードの溶解中に不動態化が起こる際は、質量減少から不連続的に質量増大に転じるため、EQCM の原理を利用すれば質量変化から不動態化を検知するとともに、不動態膜の厚さについて知見を得られる可能性がある。ただし、一般的に EQCM は水晶振動子にスパッタリングや電析等で堆積した金属膜を電極とするため、鑄造アノードの凝固組織を模した合金試料で試験を行うことは通常の手

Fig.5 Schematic view of CFDE and optical microscope system^{165, 166)}.

法では困難であると考えられる。

3・3・4 分光法

溶解しているアノード表面に光 (赤外線、可視光線、紫外線、X 線) を照射して、吸収・透過スペクトルを測定することで、反応生成物を調査することが可能である。特に銅アノードの不動態化時にはアノード表面の化合物や近傍のイオン濃度が急激に変化すると考えられるため、光の吸収スペクトル測定を利用して不動態化現象を解析できる可能性は高い。Pyun と Park はアルカリ性の水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを測定しながら、アノード表面での赤外スペクトルを測定し、水酸化銅や酸化銅の生成を確認している¹⁷⁰⁾。Velasco-Vélez らは硫酸銅水溶液 (pH 4.8) 中の金電極表面における銅の電析・溶解挙動を観察するために、ボルタンメトリーの測定を行いながら X 線を照射し、吸収スペクトルの計測を行った。その結果、電極表面で水酸化銅や酸化銅が生成していることを明らかにした¹⁷¹⁾。

紫外可視分光法は水溶液中に溶解したイオンの定量に多くの実績があり、本手法を利用してアノード近傍の局所的なイオン濃度の変化を追跡できれば不動態化機構の解明に大きく近づくであろう。銅アノードの不動態化に近い条件での実施例としては、福中らが Cu の電析を観察するために開発した位置別吸光度計が存在する^{172, 173)}。これは、陰極表面近傍の電解液中を透過した平行光線の強度分布をイメージセンサーで検出し、 Cu^{2+} の吸収スペクトルからイオン濃度分布を測定する試みであった。また、板垣らは、フローセル中で金属電極を溶解し、生成したイオンを下流で紫外可視分光法により検出する方法も開発し、鉄電極の溶解反応を直接観察している¹⁷⁴⁾。

4. おわりに

低品位銅アノードの不動態化防止は非鉄金属のリサイクルを推進するうえで鍵を握る重要な課題の一つであり、国内でも複数のグループで近年活発に研究が行われている。具体的な対応としてアノードの組成や鑄造組織の制御および電解条件の改善が考えられており、アノードの反応を基礎から理解し、抜本的な解決策を実現することが望まれる。しかしながら電解精製が実施される際の粗銅中には多くの元素が共存しており、その濃度や存在形態は様々である。特に電気電子機器廃棄物に含まれる元素のうち Sb および Sn は、銅アノードの不動態化もしくは浮遊スライムの生成によって電解精製を妨害することが広く認められている元素である。一方、Pb は電解液と反応して硫酸鉛を生成するため不動態化を加速することがあるが、アノードの凝固組織において Pb が Sb など他の不純物と形成する化合物の種類によっては不動態化を抑制する効果が期待されている。Cu および複数の不純物が

相互に作用することでアノードの不動態化の理解は複雑な問題となり、その先にある防止技術の開発に向けては多角的な情報が必要となる。

本稿では、アノード不動態化時の挙動を詳しく調査するために、種々の実験方法が適用できる可能性を示した。電極を観察する手法のうちで比較的新しい手法については、従来の研究では純金属や単純な合金を対象としている。電解精製における粗銅の複雑な反応を理解することは非常に困難であるが、不動態化の詳細を明らかにするために本稿で紹介した実験手法が適用され、銅の電解精製の生産性が向上することを期待したい。

謝辞 本論文を執筆するにあたって、東京大学 前田 正史 名誉教授（現・京都先端科学大学）、東京大学 吉川 健 准教授、東北大学 梅津 良昭 名誉教授、東京大学 中村 崇 特任教授、早稲田大学 福中 康博 客員教授、JX 金属株式会社 宮林 良次 氏、有限会社 ファイブコンサルタント 日野 順三 氏、住友金属鉱山株式会社 土田 直行 氏に銅のリサイクルプロセスや電解精製時の不動態化に関して貴重な助言や情報をいただいた。また、JX 金属株式会社の銅電解ご担当者の皆様、東京大学生産技術研究所の八木 俊介 准教授、大内 隆成 助教、東京大学大学院生の二宮 裕磨 氏に各種助言をいただいた。

筆者の一人である佐々木は、2013 年度から 2016 年度にかけて石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）の支援を受け、千葉工業大学 永井 崇 准教授と連携して銅アノードの不動態化の研究に着手した。本論文の 3・3・2 で紹介した、CFDE と光学顕微鏡を組み合わせた手法による Cu-Ag および Cu-Sb アノードの不動態化の観察は、この研究において行われたものである。本論文中で引用した文献を収集する際には、千葉工業大学 小山 和也 教授にご助力を頂いた。

また、本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費助成金・基盤研究 (S) (課題番号: 26220910, 19H05623) および基盤研究 (C) (課題番号: 19K05110) の補助を受けて行われた。記して謝意を表す。

References

- 1) S. Abe, B. W. Burrows and V. A. Ettel: *Can. Metall. Quart.*, **19** (1980), 289-296.
- 2) H. Sasaki, Y. Ninomiya and T. H. Okabe: *Journal of MMIJ*, **136** (2020), 14-24.
- 3) M. Moats, S. Wang, A. Filzwieser, A. Siegmund, W. Davenport and T. Robinson: *Proc. the 9th International Copper Conference, Vol. 4 Electrowinning and Electrorefining*, (2016), pp. 1-10.
- 4) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Proc. The Electrorefining and Winning of Copper, TMS-AIME* (1987), pp.499-525.
- 5) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **27** (1988), 91-96.
- 6) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **27** (1988), 97-105.
- 7) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **27** (1988), 107-116.
- 8) J. E. Dutrizac and T. T. Chen: *Proc. Copper 87, Vol. 3 Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper* (1988), pp. 467-486.
- 9) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Metall. Trans. B*, **20** (1989), 345-361.
- 10) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **28** (1989), 127-134.
- 11) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **29** (1990), 27-37.
- 12) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **29** (1990), 293-305.
- 13) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Metall. Trans. B*, **21** (1990), 229-238.
- 14) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *JOM*, **42**, No. 8 (1990), 39-44.
- 15) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **30** (1991), 95-106.
- 16) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **30** (1991), 173-185.
- 17) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **32** (1993), 267-279.
- 18) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **35** (1996), 337-351.
- 19) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Proc. SSM Tokyo Symposium on Recycling and Treatment of Metals* (1997), pp. 65-81.
- 20) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **42** (2003), 421-432.
- 21) J. E. Dutrizac and T. T. Chen: *Proc. Copper 2003, Vol. 5 Copper Electrorefining and Electrowinning* (2003), pp. 249-252.
- 22) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Proc. Copper 2003, Vol. 5 Copper Electrorefining and Electrowinning* (2003), pp. 287-308.
- 23) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Metall. Mater. Trans. B*, **36** (2005), 229-240.
- 24) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Proc. Copper 2007, Vol. 5 Copper Electrorefining and Electrowinning* (2007), pp. 159-172.
- 25) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Proc. Materials Characterization, Computation and Modelling, TMS, Vol. 2* (2008), pp. 15-20.
- 26) W. C. Cooper: *JOM*, **42**, No. 8 (1990), 45-49.
- 27) J. B. Hiskey and S. C. Campin: *Proc. Copper 2003, Vol. 5 Copper Electrorefining and Electrowinning* (2003), pp. 233-247.
- 28) X. Wang, Q. Chen, Z. Yin, M. Wang, B. Xiao and F. Zhang: *Hydrometallurgy*, **105** (2011), 355-358.
- 29) M. E. Schlesinger, M. J. King, Kathryn C. Sole and W. Davenport: *Extractive Metallurgy of Copper fifth edition*, (Elsevier, Oxford, 2011).
- 30) M. S. Moats and J. B. Hiskey: *Proc. Copper 2010, Vol. 4 Electrowinning and -refining*, (2010), pp. 1463-1482.
- 31) S. Beauchemin, T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Can. Metall. Quart.*, **47** (2008), 9-26.
- 32) A. Artzer, M. Moats and J. Bender: *JOM*, **70** (2018), 2856-2863.
- 33) Y. Hoshikawa: *Journal of MMIJ*, **123** (2007), 597-601.
- 34) D. Kobayashi, M. Matsuda, Y. Sasaki and H. Okamoto: *Proc. MMIJ Annual Meeting* (2018), Vol. 5, No. 1, [1508-13-01].
- 35) S. Abe and S. Goto: *Journal of MMIJ*, **97** (1981), 549-553.
- 36) S. Jin and E. Ghali: *Can. Metall. Quart.*, **32** (1993), 305-319.
- 37) G. Jarjoura and G. J. Kipouros: *Can. Metall. Quart.*, **44** (2005), 469-482.
- 38) S. Abe, S. Goto and N. Masuko: *Journal of MMIJ*, **97** (1981), 479-482.
- 39) Y. Umetsu and S. Suzuki: *Journal of MMIJ*, **75** (1959), 1113-1121.
- 40) M. S. Moats, S. Wang and D. Kim: *Proc. T. T. Chen Honorary Symposium* (2012), pp.3-21.
- 41) Y. Hu, X. Li, Z. Jiao, G. Gao, B. Yuan, L. Li and C. Wang: *Electrochemistry*, **84** (2016), 378-382.
- 42) Y. Yao: *J. Electrochem. Soc.*, **86** (1944), 371-382.
- 43) S. E. Afifi, A. A. Elsayed and A. E. Elshierief: *JOM*, **39**, No. 2 (1987), 38-41.
- 44) W. H. Gauvin and C. A. Winkler: *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952), 71-77.
- 45) T. Yamashita, T. Tsuruoka and S. Honda: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **22** (1971), 455-460.
- 46) S. Jin, H. Djellab and E. Ghali: *Hydrometallurgy*, **24** (1990), 53-65.
- 47) S. Jin and E. Ghali: *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991), 247-254.
- 48) S. Jin and E. Ghali: *Can. Metall. Quart.*, **31** (1992), 259-267.
- 49) J. B. Hiskey and X. Cheng: *Metall. Mater. Trans. B*, **29** (1998), 53-58.
- 50) M. S. Moats and J. B. Hiskey: *Can. Metall. Quart.*, **39** (2000), 297-306.
- 51) M. O. Ilkhchi, H. Yoozbashizadeh and M. S. Safarzadeh: *Chem. Eng. Process.*, **46** (2007), 757-763.
- 52) S. Abe and S. Goto: *Journal of MMIJ*, **97** (1981), 1289-1294.
- 53) S. Abe and S. Goto: *Journal of MMIJ*, **100** (1984), 97-101.
- 54) S. Abe and S. Goto: *Journal of MMIJ*, **100** (1984), 253-258.
- 55) Y. Umetsu and S. Suzuki: *Journal of MMIJ*, **79** (1963), 653-658.
- 56) S. Abe and S. Goto: *Journal of MMIJ*, **100** (1984), 429-433.
- 57) E. A. Kucharska-Gizewicz and D. J. Mackinnon: *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994), 953-964.
- 58) M. Bounoughaz, M. Manzini and E. Ghali: *Can. Metall. Quart.*, **34** (1995), 21-26.
- 59) Z. H. Gu, J. Chen and T. Z. Fahidy: *Hydrometallurgy*, **37** (1995), 149-167.
- 60) T. Kasuno, A. Kitada, K. Shimokawa and K. Murase: *Journal of MMIJ*, **130** (2014), 65-69.
- 61) J. D. Scott: *Metall. Trans. B*, **21** (1990), 629-635.
- 62) A. Matsuda and K. Kawada: *Toku Kai S61-257492*.
- 63) S. Suzuki: *Journal of MMIJ*, **80** (1964), 447-451.
- 64) F. Noguchi, T. Nakamura and Y. Ueda: *Journal of MMIJ*, **105** (1989), 1017-1023.
- 65) W. Gumowska and J. Sedzimir: *Hydrometallurgy*, **28** (1992), 237-252.
- 66) H. Gauthier, M. Manzini and E. Ghali: *Can. Metall. Quart.*, **38** (1999), 23-32.
- 67) S. Suzuki: *Journal of MMIJ*, **82** (1966), 445-448.
- 68) G. Jarjoura and G. J. Kipouros: *J. Appl. Electrochem.*, **36** (2006), 691-701.
- 69) K. Watari, Y. Kaneko, S. Oue, H. Ohara, K. Takeda and H. Nakano: *Journal of MMIJ*, **133** (2017), 250-255.
- 70) M. S. Moats and J. B. Hiskey: *Proc. Copper 2007, Vol. 5 Copper Electrorefining and Electrowinning* (2007), pp. 47-58.
- 71) Y. Umetsu and S. Suzuki: *Journal of MMIJ*, **77** (1961), 1087-1093.
- 72) F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda and N. Matsumoto: *Journal of MMIJ*, **104** (1988), 809-814.
- 73) F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda and N. Matsumoto: *Journal of MMIJ*, **103** (1987), 805-811.
- 74) K. Tokushige, K. Mori, S. Oue, H. Matsushima, K. Suzuki and H. Nakano: *Journal of MMIJ*, **133** (2017), 165-172.
- 75) Y. Yao: *J. Electrochem. Soc.*, **86** (1944), 365-370.
- 76) T. B. Braun, J. R. Rawling and K. J. Richards: *Proc. Extractive Metallurgy of Copper, Vol. 1* (1976), pp. 511-524.
- 77) X. Wang, Q. Chen, Z. Yin and L. Xiao: *Hydrometallurgy*, **84** (2006), 211-217.
- 78) X. Wang, Q. Chen, Z. Yin, M. Wang and F. Tang: *Hydrometallurgy*, **108** (2011), 199-204.
- 79) X. Wang, X. Wang and M. Wang: *Hydrometallurgy*, **171** (2017), 95-98.
- 80) F. Noguchi, M. Yano, T. Nakamura and Y. Ueda: *Journal of MMIJ*, **109** (1993), 121-125.
- 81) J. C. Minotas, H. Djellab and E. Ghali: *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989), 777-783.
- 82) E. N. Petkova: *Hydrometallurgy*, **24** (1990), 351-359.
- 83) E. N. Petkova: *Hydrometallurgy*, **46** (1997), 277-286.
- 84) H. Aoki and H. Sato: *Toku Kai 2008-121066*.
- 85) K. Ando, N. Tsuchida and M. Imamura: *Journal of MMIJ*, **117** (2001), 974-984.
- 86) X. Cheng and J. B. Hiskey: *Metall. Mater. Trans. B*, **27** (1996), 393-398.
- 87) K. Yamaguchi, M. Tanahashi, F. Tsukihashi, H. Nagasaki, Y. Hattori and T. Oishi: *Journal of MMIJ*, **119** (2003), 683-686.
- 88) T. Yamashita and T. Ikemoto: *Proc. MMIJ Annual Meeting* (2018), Vol. 5, No. 1, [1508-13-03].
- 89) F. Hashiuchi: *Toku Kai 2012-167318*.
- 90) Y. Peng, Y. Zheng and W. Chen: *Hydrometallurgy*, **129-130** (2012), 156-160.
- 91) F. Xiao, J. Mao, D. Cao, X. Shen and A. A. Volinsky: *Hydrometallurgy*, **125-126** (2012), 76-80.
- 92) F. Xiao, J. Mao, D. Cao, X. Shen and F. Ren: *Miner. Eng.*, **35** (2012), 9-15.
- 93) Y. Takada and A. Fuwa: *Journal of MMIJ*, **104** (1988), 177-181.
- 94) Y. Takada, R. Subagia and A. Fuwa: *Journal of MMIJ*, **104** (1988), 289-295.

- 95) G. Cifuentes, S. Hernández, P. Navarro, J. Simpson, C. Reyes, A. Naranjo, L. Tapia, E. Correa, N. Cornejo, and R. Abel: Proc. 1999 TMS Annual Meeting, EPD congress (1999), pp.645-647.
- 96) S. Tokunaga and R. Kuribayashi: Journal of MMIJ, **60** (1944), 180-184.
- 97) Y. Sasaki and N. Funaki: Tokai 2007-231363.
- 98) Y. Umetsu and S. Suzuki: Journal of MMIJ, **79** (1963), 25-29.
- 99) S. Tokunaga and R. Kuribayashi: Journal of MMIJ, **60** (1944), 185-187.
- 100) K. Ando and N. Tsuchida: Tokai 2000-54181.
- 101) K. Takenaka, T. Yoneyama, Y. Yamaguchi and M. Takebayashi: Proc. MMIJ Annual Meeting (2018), Vol. 5, No. 1, [1508-13-02].
- 102) H. Nakano, S. Oue, K. Watari, H. Ohara, K. Takeda and S. Asano: Tokai 2017-214612.
- 103) D. Tetsuka, Y. Fukano and A. Aizawa: Tokai 2019-85636.
- 104) T. Imamura and M. Katoh: Tokai 2007-231363.
- 105) C. Arentzen: U. S. Patent, 4,474,614 (1984).
- 106) S. Ahan, S. Park, Y. Kim and W. Chung: J. Kor. Inst. Met. Mater., **43** (2005), 558-563.
- 107) A. Owais, M. A. H. Gepreel and E. Ahmed: Hydrometallurgy, **152** (2015), 55-60.
- 108) C. Wenzl, I. Filzwieser and A. Filzwieser: Proc. EMC 2007 (2007), pp. 1-16.
- 109) T. Yamashita, T. Tsuruoka and K. Hirai: J. Met. Finish. Soc. Jpn., **22** (1971), 335-339.
- 110) Y. Suzuki, Y. Takasaki, S. Kawamura, A. Shibayama and K. Haga: Proc. MMIJ Annual Meeting (2015), Vol. 2, No. 1, [3102].
- 111) R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan and S. Castro, J. Appl. Electrochem., **23** (1993), 813-818.
- 112) R. Gana and M. Figueroa: Hydrometallurgy, **47** (1998), 149-188.
- 113) A. Owais: World of Metallurgy – ERZMETALL, **62** (2009), 230-234.
- 114) A. Iizuka, A. Sugiyama and E. Shibata: Mater. Trans., **61** (2020), 963-971.
- 115) A. Sugiyama, E. Shibata, A. Iizuka and T. Nakamura: Proc. MMIJ Annual Meeting (2016), Vol. 3, No. 1, [1709].
- 116) T. Sugawara, K. Fuku, N. Iwabuchi and H. Sekimoto: Proc. MMIJ Annual Meeting (2017), Vol. 4, No. 2, [PY1-56].
- 117) A. P. Brown, R. O. Loutfy, G. M. Cook and N. Yao: JOM, **33**, No. 7 (1981), 49-57.
- 118) K. Shigeta and T. Oishi: Proc. MMIJ Annual Meeting (2016), Vol. 3, No. 1, [1710].
- 119) S. Morioka: Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall., Tohoku University, **25** (1969), 151-158.
- 120) V. A. Ettel, B. V. Tilak and A. S. Gendron: J. Electrochem. Soc., **121** (1974), 867-872.
- 121) V. A. Ettel, A. S. Gendron and B. V. Tilak: Metall. Trans., **6B** (1975), 31-36.
- 122) A. S. Gendron and V. A. Ettel: Can. J. Chem. Eng., **53** (1975), 36-40.
- 123) D. Robinson and F. C. Walsh: Hydrometallurgy, **26** (1991), 93-114.
- 124) D. Robinson and F. C. Walsh: Hydrometallurgy, **26** (1991), 115-133.
- 125) S. J. Wallden, S. T. Henriksson, P. G. Arbstedt and Th. Miöen: JOM, **11** (1959), 528-534.
- 126) T. Takasu, T. Nakamura, H. Itou, F. Noguchi and J. Murabe: Journal of MMIJ, **115** (1999), 841-846.
- 127) G. R. Smith, F. X. McCawley, P. B. Needham and P. E. Richardson: U.S. Bureau of Mines, Report of investigations 8397 (1979).
- 128) W. W. Harvey, M. R. Randlett and K. I. Bangerskis: JOM, **30**, No. 7 (1978), 32-41.
- 129) R. Winand and P. Harlet: Trans. Inst. Min. Metall. C, **101** (1992), C33-C34.
- 130) S. Gürmen, G. Orhan, C. Arslan and S. Timur: ARI The Bulletin of the Istanbul Technical University, **54** (2004), 40-44.
- 131) A. Filzwieser, I. Filzwieser and S. Konetschnik: JOM, **64** (2012), 1290-1295.
- 132) A. Filzwieser, M. B. Hanel, I. Filzwieser and S. Wallner: Proc. the 9th International Copper Conference, Vol. 4 Electrowinning and Electrorefining (2016), pp. 21-34.
- 133) S. Zouh: Proc. the 9th International Copper Conference, Vol. 4 Electrowinning and Electrorefining (2016), pp. 363-370.
- 134) T. Yokota, S. Takahashi, M. Dobashi and Y. Kinoshita: Tokai 2001-81590.
- 135) H. Matsushima, H. Yatsushashi, S. Kato, H. Nakano, S. Oue, T. Kamiya, H. Metsugi, H. Takiguchi and Y. Abe: Proc. the 9th International Copper Conference, Vol. 4 Electrowinning and Electrorefining (2016), pp. 115-126.
- 136) T. Takasu and H. Itou: Proc. MMIJ Annual Meeting (2018), Vol. 5, No. 1, [1508-13-06].
- 137) Y. Suzuki, Y. Takasaki, A. Shibayama, S. Kawamura and K. Haga: Proc. 9th International Copper Conference, Vol. 4 Electrowinning and Electrorefining (2016), pp. 127-135.
- 138) Y. Suzuki, S. Kawamura, A. Shibayama, Y. Takasaki, K. Haga and H. Matsushima: Tokai 2018-159097.
- 139) W. Zeng, S. Wang and M. L. Free: J. Electrochem. Soc., **164** (2017), E233-E241.
- 140) R. Kawashima and C. Imai: Journal of MMIJ, **82** (1966), 317-319.
- 141) A. A. Rysakov, Z. N. Levitin, N. S. Volodin, G. V. Kitaev, K. I. Litovchenko and V. I. Chernenko: J. Appl. Chem. USSR, **40** (1967), 993-997.
- 142) C. Imai: Journal of MMIJ, **85** (1969), 343-350.
- 143) C. Imai: Journal of MMIJ, **85** (1969), 423-429.
- 144) M. Owen and J. S. Jacobi: JOM, **27**, No. 4 (1975), 10-15.
- 145) T. Kitamura: Journal of MMIJ, **91** (1975), 465-471.
- 146) K. Itaya and E. Tomita: Surf. Sci., **201** (1988), L507-L512.
- 147) A. J. Bard, F. F. Fan, J. Kwak and O. Lev: Anal. Chem., **61** (1989), 132-138.
- 148) J. Y. Josefowicz, L. Xie, and G. C. Farrington: J. Phys. Chem., **97** (1993), 11995-11998.
- 149) D. W. Suggs and A. J. Bard: J. Phys. Chem., **99** (1995), 8349-8355.
- 150) M. R. Vogt, A. Lachenwitzer, O. M. Magnussen and R. J. Behm: Surf. Sci., **399** (1998), 49-69.
- 151) W. Polewska, M. R. Vogt, O. M. Magnussen and R. J. Behm: J. Phys. Chem. B, **103** (1999), 10440-10451.
- 152) E. Martinez-Lombardia, V. Maurice, L. Lapeire, I. De Graeve, K. Verbeken, L. Kestens, P. Marcus and H. Terryn: J. Phys. Chem. C, **118** (2014), 25421-25428.
- 153) J. Izquierdo, B. M. Fernández-Pérez, A. Eifert, R. M. Souto and C. Kranz: Electrochim. Acta, **201** (2016), 320-332.
- 154) M. Itagaki, M. Tagaki, T. Mori and K. Watanabe: Corros. Sci., **38** (1996), 601-610.
- 155) M. Itagaki, M. Tagaki and K. Watanabe: Corros. Sci., **38** (1996), 1109-1125.
- 156) M. Itagaki, T. Mori and K. Watanabe: Corros. Sci., **41** (1999), 1955-1970.
- 157) M. Itagaki, H. Yamamoto and K. Watanabe: Zairyo-to-Kankyo, **49** (2000), 546-552.
- 158) T. Hirasaki, A. Nishikata and T. Tsuru: Zairyo-to-Kankyo, **50**, (2001), 380-385.
- 159) M. Itagaki, Y. Hirata and K. Watanabe: Corros. Sci., **45** (2003), 1023-1036.
- 160) M. Itagaki, Y. Hirata, K. Watanabe, T. Hishinuma and K. Machizawa: Zairyo-to-Kankyo, **53** (2004), 329-336.
- 161) M. Itagaki, Y. Shibata, K. Watanabe and K. Machizawa: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **55** (2004), 549-554.
- 162) M. Itagaki, A. Inukai and I. Shitanda: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **63** (2012), 316-321.
- 163) Y. Hoshi, M. Itagaki, K. Tabei and I. Shitanda: J. Solid State Electrochem., **19** (2015), 3551-3557.
- 164) Y. Hoshi, T. Oda, I. Shitanda and M. Itagaki: J. Electrochem. Soc., **164** (2017), C450-C452.
- 165) Y. Ninomiya, H. Sasaki, T. Yoshikawa and M. Maeda: Metall. Mater. Trans. B, **50** (2019), 407-415.
- 166) Y. Ninomiya, H. Sasaki, M. Kamiko, T. Yoshikawa and M. Maeda: Electrochim. Acta, **309** (2019), 300-310.
- 167) H. Sasaki, T. Yoshikawa and M. Maeda: in preparation.
- 168) A. G. Zelinsky, B. Y. Pirogov and O. A. Yurjev: Corros. Sci., **46** (2004), 1083-1093.
- 169) C. M. Galvani, A. Graydon, D. J. Riley and D. York: J. Phys. Chem. C, **111** (2007), 3669-3674.
- 170) C. Pyun and S. Park: J. Electrochem. Soc., **133** (1986), 2024-2030.
- 171) J. Velasco-Vélez, K. Skorupska, E. Frei, Y. Huang, C. Dong, B. Su, C. Hsu, H. Chou, J. Chen, P. Strasser, R. Schlögl, A. Knop-Gericke and C. Chuang: J. Phys. Chem. B, **122** (2018), 780-787.
- 172) Y. Fukunaka, K. Denpo, M. Iwata, K. Maruoka and Y. Kondo: J. Electrochem. Soc., **130** (1983), 2492-2500.
- 173) Y. Fukunaka and Y. Kondo: Bull. Jpn. Inst. Met., **26** (1987), 81-89.
- 174) M. Itagaki, F. Hori and K. Watanabe: Anal. Sci., **16** (2000), 371-375.