不溶性アノードを用いる鉄めっきにおける
Fe³⁺の還元反応の高速化

松 原 茂 雄*, 小 見 崇**

Acceleration of Reduction of Fe³⁺ Ion
Emitted from an Insoluble Anode in Iron Plating Baths

Shigeo MATSUBARA* and Takashi OMI**

To accelerate the reduction rate of Fe³⁺ ion emitted from an insoluble anode in continuous iron plating, a new process which uses an anion exchange membrane inserted between catholyte and anolyte, and batch-type rotary drum reduction reactor has been developed. The superiority of the proposed process has been ascertained by laboratory-scale experiments. In the proposed process, Fe³⁺ concentration in anolyte exceeding 10g/L could be allowed without any plating problem for total iron ion concentration below 160g/L and cathode current density up to 100A/dm². Under a high Fe³⁺ concentration in anolyte, it has been demonstrated that the reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ by metallic iron particles in the reactor is quite effective. The employed membrane electroplating made it possible to decrease the quantity of Fe³⁺-concentrated anolyte. The maximum Fe³⁺ reduction rate of 32g/L Fe³⁺ anolyte was 4.6g/L/min, which was 46 times that obtained with 2 g/L Fe³⁺ anolyte.

Key Words: Iron Plating, Membrane Electroplating, Reduction of Fe³⁺, Rotary Drum Reactor, Process Control

1. 緒 言

電解純鉄めっきは、従来電鍍として機械部品の補修などに用いられる他は工業的に特別な用途はなかったが、近年電解鉄箔を製造するための方法^{1)~3)}として利用されるようになってきた。これらのプロセスには、高電流密度でも延性の良好な箔が得やすい高温の高濃度塩化物浴が適しており⁴⁾、また陽極としては不溶性電極が使用されるのが通常である。これらのプロセスでも、一般の鉄系合金の電気めっきと同様に、電解の進行とともに浴中に有害なFe³⁺が増加し、箔の延性低下など種々の問題が生じてくる。このような問題に対し、一般の鉄系電気めっきでは、金属粒子を充てんしたカラムにFe³⁺を含む鉄めっき液を循環させ、標準電極電位

$$E_0 = +0.771V_{NHE} \text{ の反応, } Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \dots (1)$$

$$(副反応, 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow \dots \dots \dots (2))$$

によりFe³⁺をFe²⁺に還元する充てん層還元法^{5)~7)}が多く用いられているようであり、上記鉄箔製造プロセスでも同様の還元方法が採用されていると推測される。しかしながらこれらのめっきプロセスではいずれも、めっき液循環槽とめっきセルおよび還元槽が直列に連結されているため、還元すべきめっき液は大量で、低Fe³⁺濃度

のため、良好な還元速度が得られず、還元処理後のFe³⁺濃度はめっき上の無害な範囲の上限値⁸⁾の2g/Lに抑えざるを得ないという欠点がある。

そこでアニオン交換膜を用いて陽極室と陰極室を分離し、陽極で発生するFe³⁺が陰極へ到達しないようにして、陰極側のめっき液のFe³⁺濃度を低レベルに保つとともに、Fe³⁺の濃化した陽極側のめっき液のみを金属鉄により還元処理する隔膜電解プロセスを考案した

Fig. 1 Flow of plating process with anion exchange membrane

* 日新製鋼㈱鉄鋼研究所 (〒592 大阪府堺市石津西町5)
Steel R & D. Labs, Nisshin Steel Co., Ltd. (5, Ishizu-Nishimachi, Sakai-shi, Osaka 592)
** 大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
Fac. of Eng, Univ. of Osaka Pref. (4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka 591)

(図1)。これによって

- 1) 陽極では $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ の反応 ($E_0 = 0.771 \text{V}_{\text{NHE}}$) が起こり、有毒な Cl_2 ガスの発生反応 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ ($E_0 = 1.359 \text{V}_{\text{NHE}}$) は阻止できる。
- 2) Fe^{3+} が高濃度で少量の陽極液を金属鉄粒子を含む還元槽に送ることにより、還元反応速度を高めることができる。

さらに還元すべき液量が少量であるため、より高速な還元を可能とするバッチ還元処理法が使える。その方法としては、

- 3) 粉体の混合に用いられる容器回転型反応器^{9), 10)}が有効と考えられる。

容器回転型反応器では、還元すべき陽極液と鉄粒子を反応器に装入し、反応器ごと回転させることによって、粒子どうしあるいは粒子と反応器内壁との衝突を利用して、副反応(2)により鉄粒子表面に形成され還元反応を阻害する水酸化物皮膜、および粒子表面に形成される拡散層を、破壊・除去しながら還元処理を行うことができるので、従来の充てん層方式に比べて著しい還元反応速度の増加が期待できる。

なお、隔膜電解めっきを塩化物浴 (Fe^{2+} 濃度105~210g/Lの $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶液, pH1.1~1.7, 25~100°C)の連続プロセスとして考える場合、陰極に電析して消費される鉄イオンの補給、陽極室に泳動する Cl^- の処理および陽極室での電極反応などを考慮する必要がある。高濃度の塩化物浴めっきでは、陰極電流効率¹¹⁾は0.75~0.9、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への電解酸化効率¹²⁾は0.9以上 (O_2 ガス発生効率は約0.1以下)、 Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元効率は0.6~0.7¹³⁾であり、これらの値から推算すると、系全体の全鉄イオン濃度は増加傾向にある。従って図1に示したシステムによる長時間連続電解における全鉄イオン増加防止対策としては、水分補給によるめっき液の希釈、酸化鉄・塩酸回収法としてのめっき液の酸化焙焼による系外への除去などの従来技術で十分対応できる。

また、本方式による連続プロセスでは、めっき浴全体のイオンバランス、pHバランスを考慮することが必要である。さらに、隔膜の使用から派生する問題も考慮する必要がある。そこで本報では、上述のめっきプロセスの実用可能性を、隔膜を用いる電気めっきプロセスとしての観点から、隔膜による電圧損および隔膜の使用効果について実験的検討を加えるとともに、バッチ還元処理である容器回転型反応器と組合せた場合に得られる Fe^{3+} の還元反応促進効果の定量的評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 電解装置および条件

電解実験装置には、200×400×200mmの耐熱塩ビ製堅型隔膜電解槽を使用した。陰極槽・陽極槽とも内容積

Fig. 2 Appearance of rotary drum reactor.

は8Lで、中央のフランジ部に後述のアニオン交換膜を挟みこみ、ボルト締めにより液をシールする構造となっている。陰極にはJIS 1種純チタン板(150×220×2^{mm})、陽極には同面積で厚さ6 μm の白金をクラッドしたチタン板を、通電面積がそれぞれ1 dm^2 となるようにテープでシールして用いた。隔膜としては、耐熱・耐酸性のフッ素樹脂系アニオン交換膜(東ソー(株)製、商品名SA-48)を使用した。陰極板および陽極板と隔膜の間隔は30mmとした。陰極液にはめっき液 (Fe^{2+} 濃度105~210g/Lの $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶液, pH1.1~1.7, 100°C)を、陽極液にも陰極液と同じめっき液をそれぞれ6.5L満たし、10~100A/ dm^2 で電解した。なお、陰極液と陽極液はそれぞれマグネティックスターラーでかくはんした。

2.2 電解特性の調査

上述の隔膜電解槽で鉄の電着を行う際の物質収支は、電極反応と膜を透過するイオンの輸率で決まる。アニオン交換膜の選択透過性の確認は、陰極液および陽極液の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 濃度を酸化還元電位(ORP)測定法¹⁴⁾で定量することにより行った。陰極電流効率は、鉄の電着反応価数を2とみなし、電着皮膜の重量と通電量より算出した。

2.3 還元実験の装置と方法

図2に、還元実験に使用した容器回転型反応器の外観を示す。反応器は、断面が正六角形(内接円直径260mm)で、内部には耐酸、耐摩耗および140°C程度まで耐熱性のあるFRPコーティングが施してある。反応器の内容積は16Lで、回転速度はインバーター制御により4~160rpmの範囲に設定した。回転駆動方式は、0~90度の範囲に傾斜角(反応器の回転軸と垂線との角度)が設定可能なシャフト駆動とした。なお本実験における傾斜角は、傾斜角と還元速度の関係¹⁵⁾を考慮して80度とした。

Fig. 3 Influences of current density and total iron ion concentration of electrolyte on the potential drop within membrane.

還元実験に用いた鉄粒子は、公称直径 $d_p = 1 \text{ mm}$ の市販の99.9%電解鉄で、その充てん量は113~1350gとした。還元実験の供試溶液としては、2. 1で述べた電解実験により得られる2.5~32.0g/Lの Fe^{3+} を含む陽極液を、各還元実験につき1Lずつ使用した。

実験では、還元処理中の液のORP、液温、pHおよび鉄粒子重量を所定時間ごとに測定した。 Fe^{3+} 濃度の定量は、上述のORP法に基づいて次のように行った。まず、液のORPと温度を測定して、浴中の Fe^{2+} 濃度と Fe^{3+} 濃度の比 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ を求めた。次に還元処理液中の全鉄イオン濃度を、還元前の全鉄イオン濃度と還元中の鉄粒子重量の変化から求めた。全鉄イオン濃度と $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ の値から Fe^{2+} および Fe^{3+} 濃度を求めた。実験は、 Fe^{3+} 濃度がほぼ1.0g/Lに低下するまで行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 アニオン交換膜による電圧損

100℃での隔膜電解鉄めっき時の膜間電位差測定結果を図3に示す。膜間電位差 IR^D は、陰極側および陽極側から隔膜中央部を挟むように設置した2本のルギン管の示す電位差から求めた。膜間電位差は液濃度に大きく依存した。たとえば全鉄イオン濃度が158g/Lの場合、電流密度が100A/dm²であっても膜間電位差は2V程度と、槽電圧の14%程度で大きな電圧損ではない。しかし、210g/Lの場合、43A/dm²で7Vにも達した。

3. 2 隔膜電解の特性

40A/dm²での電解に伴う陰極液および陽極液中の Fe^{3+} 濃度の推移、および陰極液pHと陰極電流効率の推移を図4、図5にそれぞれ示す。陽極液の Fe^{3+} 濃度はめっき液濃度に依存して電解時間増加に伴って直線的に増加した。いずれの濃度の場合も、陽極板上方でガス検

Fig. 4 Variation of Fe^{3+} ion concentration during electrolysis with current density at 40 A/dm².

Fig. 5 Variation of catholyte pH and cathodic current efficiency during electrolysis with current density at 40 A/dm².

知管により何度も吸引を行ったが、塩素ガス濃度は1ppmにも達しなかった。一方、陰極液は Fe^{3+} の増加が見られず、アニオン交換膜の選択透過性により Fe^{3+} が陰極液に混入しないことを示している。図5において陰極液のpHは通電中ほぼ一定値を示している。これは陰極での H_2 ガス発生に消費される H^+ の量と、膜を通して陽極液から陰極液へ透過する H^+ の量がほぼ等しいことに起因すると考えられる。このようにカチオンである H^+ がアニオン交換膜を容易に透過するのは、 H^+ が実際に水溶液中を拡散するのではなく、隣接する水分子の間を電荷が移動するためと考えられる¹³⁾。 OH^- も同じ機構で水溶液中を移動すると考えられるが、その濃度が 10^{-13} (mol/L)程度と Cl^- 濃度と比べ極めて低いため、膜を透過する量は無視できる。

陰極電流効率は従って図5のように、通電中も安定しており、そのレベルは陰極液のpHとほぼ対応し、pHの低いほど効率が低い傾向を示した。このように陽極液に

Fig. 6 Variation of Fe^{3+} ion concentration in electrolyte during reduction from various initial Fe^{3+} ion concentrations

陰極液と同じめっき液を用いると、陽極から有毒性の Cl_2 ガス放出がないだけでなく、陰極電流効率も安定に保たれたままで陽極液の Fe^{3+} は高濃度となり、後述の鉄粒子による高速還元処理¹¹⁾に好都合となる。

以上の結果から、本めっきプロセスにおいて望ましい鉄イオン濃度は、およそ160g/L以下である。これ以上高濃度の鉄めっき液は、実用上あまりないことから、ほとんどの場合の鉄めっきに対し、本プロセスが適用できるものと考えられる。従って、以下の還元実験では、全鉄イオン濃度が158g/Lの鉄めっき液を還元用の液として採用した。

3. 3 Fe^{3+} の還元速度に及ぼす因子

種々の初期 Fe^{3+} 濃度のめっき液に対する還元時間と Fe^{3+} 濃度の関係(還元曲線)を、粒子充てん量を113g、反応器の傾斜角を80度、回転速度を63rpmとした場合について図6に示す。還元曲線の時間 t における微分値(傾き)を Fe^{3+} の瞬時還元速度と定義すると、 Fe^{3+} の瞬時還元速度は還元の進行すなわち Fe^{3+} 濃度の低下とともに減少することがわかる。また初期 Fe^{3+} 濃度の異なる還元曲線についても、 Fe^{3+} 濃度が同一であればその時刻におけるそれぞれの曲線の傾きはほぼ等しくなっている。このことは、 Fe^{3+} の還元速度が Fe^{3+} 濃度だけに依存することを示している。また、それぞれの初期 Fe^{3+} 濃度の曲線から、たとえば Fe^{3+} 濃度が2g/Lまで減少するのに要する時間も図6から読み取ることができ、初期 Fe^{3+} 濃度が32、14および8g/Lの場合、それぞれ18、12および8minである。

同様に Fe^{3+} の還元速度に及ぼす粒子充てん量の影響を図7に示す。粒子充てん量の増加に伴い、 Fe^{3+} 濃度の減少が速くなっている。同一の Fe^{3+} 濃度で比較してみると、粒子充てん量と瞬時還元速度はほぼ比例している。これは、本実験条件範囲内では粒子充てん量を増加させれば、充てん量に比例して瞬時還元速度が増加する、

Fig. 7 Variation of Fe^{3+} ion concentration in electrolyte during reduction with time and amount of charged iron particles.

すなわち充てんした粒子が有効に還元反応に寄与することを示唆するものである。なお、今回の実験で最も粒子充てん量の多い1350gの場合、被還元液との重量比はほぼ1:1であるがその体積は1/6程度であり、さらに充てん量を増加させることは十分可能と考えられる。

次に Fe^{3+} の還元速度に及ぼす反応器の回転速度の影響をめっき液の初期 Fe^{3+} 濃度を17.5g/L、粒子充てん量を113g、反応器の傾斜角を80度とした場合について図8に示す。反応器の回転速度増加に伴い、 Fe^{3+} 濃度の減少が速くなっており、たとえば Fe^{3+} 濃度が2g/Lまで減少するのに要する時間は、80rpmでは9minと、4rpmの場合の1/8に短縮できる。反応器の回転速度に対する Fe^{3+} 濃度と瞬時還元速度の関係を図9に示す。多少のばらつきはあるが、いずれの回転速度の場合も実験範囲内では、 Fe^{3+} 濃度と瞬時還元速度は直線関係にある。これらのことから、低 Fe^{3+} 濃度域では、緒言で

Fig. 8 Variation of Fe^{3+} ion concentration in electrolyte during reduction with time and rotational speed of rotary drum reduction reactor

Fig. 9 Effects of Fe^{3+} ion concentration in electrolyte and rotational speed of rotary drum reduction reactor on the rate of reduction.

述べたように反応器の回転速度を増加させても、大きな還元反応促進効果は望めないことがわかる。たとえば Fe^{3+} 濃度が 2 g/L の場合、4 rpm から 63 rpm の回転速度増加に伴い、還元速度は 0.1 から 0.4 g/L/min に増加するにすぎない。ところが高 Fe^{3+} 濃度域たとえば 32 g/L では、同じ回転速度増加により 1.8 から 4.6 g/L/min に増加し、非常に大きな効果が得られる利点がある。 Fe^{3+} の高濃度化とあわせて考えれば両者の組合せにより、比較基準を Fe^{3+} 2 g/L、回転速度 4 rpm として、32 g/L、63 rpm で瞬時還元速度は約 46 倍に達する。

図 1 のような隔膜電解めっきプロセスでも、容器回転型反応器による 1 回の還元処理で、めっき液の Fe^{3+} 濃度を陰極液に供給可能なレベル、すなわち電流効率および着皮膜の延性に悪影響がないレベルまで下げる必要がある。従って実操業を想定した場合、刻々の Fe^{3+} 濃度における瞬時還元速度よりも、還元処理前後の間の平均還元速度の方が実際に意味を持つ。そこで還元処理前の初期 Fe^{3+} 濃度が種々異なるめっき液に対し、その Fe^{3+} 濃度を 2 g/L まで下げる間の平均還元速度と初期 Fe^{3+} 濃度の関係を求めた結果を同様に図 9 に示す。図 9 では容器回転型反応器の回転速度の効果が大きい 63 rpm の場合について図 6 より算出した結果を示しており、 Fe^{3+} 濃度 2 g/L を基準と考えると、例えば Fe^{3+} を 7~16 倍高濃度化することにより平均還元速度は 4~7 倍となる。以上のように Fe^{3+} の高濃度化と容器回転型反応器を組合せた本隔膜電解めっきプロセスによれば、従来の方法に比べ大幅に Fe^{3+} の還元速度が増加する。隔膜を用いない通常の電気めっきシステムであれば、10 g/L 以上の高濃度の Fe^{3+} を含むめっき液から、電解によって健全な皮膜を効率よく得ることは不可能である。(例えば Fe^{3+} 10 g/L では、陰極電流効率が約 10% 低下すること

を予備実験で確認している。) しかし、本めっきプロセスでは、鉄電析に直接関与する陰極液の Fe^{3+} 濃度は一定に保たれるので、陽極液の Fe^{3+} 濃度が今回調査した範囲内で高くても、電解上の問題はない。

4. 結 言

不溶性陽極を用いた鉄系電気めっきにおいて問題となる Fe^{3+} に対し、その高速還元処理を可能とする隔膜電解法とバッチ式 Fe^{3+} 還元法を組合せた鉄めっきプロセスを考えた。このプロセスの有効性をラボスケールの実験で調査した結果、以下のような知見を得た。

(1) 陽極液に陰極液と同じめっき液を用いる隔膜電解法とバッチ式 Fe^{3+} 還元法である容器回転型反応器の組合せにより、 Fe^{3+} の還元速度は瞬時値で最高約 46 倍に達した。平均還元速度は、例えば被還元液の Fe^{3+} 濃度 2 g/L を 7~16 倍高濃度化することにより 4~7 倍となった。

(2) 高い還元速度は被還元液中の Fe^{3+} 濃度が高い場合、および本実験で用いた反応器の回転速度が高い場合に得られた。

(3) 陽極での Cl_2 ガス発生の有無、槽電圧・交換膜による電圧損の大きさ、陰極電流効率の安定性および連続プロセスとしての物質収支などに関する調査結果から、使用するめっき液の全鉄イオン濃度が 160 g/L 以下であれば、本プロセスは鉄箔製造用電気めっきプロセスとして有利と考えられる。

(1990-10-24 受理)

文 献

- 1) 神田勝美, 小池一幸, 石川 準; 東洋鋼板技報, 25, 95 (1982)
- 2) S. F. Harty, J. A. McGeough, R. M. Tulloch; *Surface Technology*, 12, 39 (1981)
- 3) P. K. Subramanyan, W. M. King; *Plating and Surf. Fin.*, 69, (2), 48 (1982)
- 4) W. B. Stoddard, Jr.; *Trans. Electrochem. Soc.*, 89, 305 (1943)
- 5) 小川 裕, 松田良一, 坂口史郎; 特開昭58-151489 (1983)
- 6) 吉田光男, 大坪孝至; 特開昭59-25990 (1984)
- 7) 内田淳一, 津田哲明, 渋谷敦義; 特開昭59-126799 (1984)
- 8) 林 禎一, 上野 浩, 高木終司; 名古屋工業技術試験所報告, 15, (1), 14 (1966)
- 9) 粉体工学会編; 粉体工学便覧, p.608 (日刊工業新聞社, 1986)
- 10) 日本粉体工業協会編; 混合混練技術, p.25 (日刊工業新聞社, 1980)
- 11) 松原茂雄, 三輪幸美, 高木一字, 小見 崇, 宮南 啓; 鉄と鋼, 76, 751 (1990)
- 12) 松原茂雄, 三輪幸美, 高木一字, 白滝之博, 竹添明信, 小見 崇; 鉄と鋼, 75, 2075 (1989)
- 13) 小野宗三郎, 長谷川繁夫, 八木三郎; 物理化学Ⅱ, p.338 (共立出版, 1967)