

令和 5 年 4 月 13 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18829

研究課題名（和文）資源循環型リサイクル原料を用いた超省電力タイプの新規銅電解プロセスへの挑戦

研究課題名（英文）Challenge to novel copper electrolysis process of super power saving type using resources circulation type recycling materials

研究代表者

中野 博昭（Nakano, Hiroaki）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：70325504

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：純度78.7 mass%のCuをアノードに用いて不動態化に及ぼす液中の不純物，添加剤の影響を明らかにした。不動態化は，Ni²⁺を0.596 mol・dm⁻³添加すると非常に起こり易くなりAs⁵⁺，Bi³⁺イオンを添加しても起こり易かった。Ni²⁺を添加すると溶液の粘度が高くなりCu²⁺の拡散係数が低下した。As⁵⁺，Bi³⁺は，スライム中にAs-Sb-O系，As-Bi-O系の化合物を形成させスライムの緻密性を増加させた。Cl⁻は，1.13 mmol・dm⁻³を超えると著しく不動態化が促進された。Cl⁻は，スライムの上部にCuClを形成させておりスライムの緻密性を高くして不動態化を促進した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電力コストを低減させる観点から，低品位な粗Cuについても電解精製の適応が望まれている。アノードに低品位Cuを用いる電解精製を実現するためには，アノードの不動態化と電解条件の関係を把握することが必須である。その一環として，低品位Cuアノードの不動態化に及ぼす電解液中の不純物イオン，添加剤の影響を明らかにすることができた。また，電解装置を自作して，アノード，カソードの電解液の流れおよび不動態化時のCuSO₄膜の形成挙動の可視化に成功した。

研究成果の概要（英文）：The effect of impurities and additives in solution on the passivation of Cu anode with purity of 78.7 mass% was clarified. The passivation was significantly easy to occur with an addition of 0.596 mol・dm⁻³ of Ni²⁺ ions, and was easy to occur with the addition of As⁵⁺ and Bi³⁺ ions. With an addition of Ni²⁺ ions, the viscosity of solution increased and the diffusion coefficient of Cu²⁺ ions decreased. As⁵⁺ and Bi³⁺ ions formed the compounds of As-Sb-O and As-Bi-O system in the slime, resulting in increase in compactness of slime. The passivation was significantly promoted with an addition of Cl⁻ ions above 1.13 mmol・dm⁻³. Cl⁻ ions formed the CuCl at the upper area of slime and increased the compactness of slime, resulting in promotion of passivation.

研究分野：材料電気化学

キーワード：不動態 スライム 銅 アノード 電解 不純物 添加剤 拡散係数

1. 研究開始当初の背景

(1) 銅電解では、アノードの銅含有率が低いと、不動態化(表面に不溶性の皮膜)が生じ、電解電圧が増加すると共に銅が溶解しなくなる。このため、リサイクルした銅原料は、直接、アノードに使用できず不溶性アノード法にて電解しているが、本法では、 H_2O の電気分解が生じるため、電力コストが高くなる。リサイクルした銅を直接、アノードに用いることができれば、電力コストを従来法に比べ 85%削減できる。

(2) 純度 99 mass%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、電解液中の不純物イオン、添加剤等の影響について従来より多くの研究が行われている。しかし、純度 80~95 mass%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、ほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

アノードに低品位 Cu を用いる電解精製を実現するためには、アノードの不動態化と電解条件の関係を把握する必要がある。しかし、低品位 Cu アノードの不動態化に及ぼす電解液中の不純物イオン、添加剤の影響についてはこれまでに報告されていない。そこで本研究の目的は、純度 80 mass%以下の低品位 Cu を用いて、電解実験を行ない、不動態化挙動に及ぼす電解液中の不純物イオン、添加剤の影響を明らかにすることである。

3. 研究の方法

(1) アノードに使用した低品位銅の組成は、Cu 78.7 mass%、Sb 5.6 mass%、Pb 5.2%、Ni 4.3 mass%、その他 6.2 mass%である。電解液の基本組成は Cu^{2+} $0.708 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、遊離 H_2SO_4 $1.84 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。添加剤としてゼラチン(平均分子量 2000)を $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、チオ尿素を $0.525 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、Cl⁻を $1.13 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるように添加した。この基本溶液に不純物として Ni^{2+} ($0.596 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、 Bi^{3+} ($0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、 Sn^{2+} ($0.0004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) をそれぞれ硫酸塩の形で、 Sb^{3+} ($0.004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を $\text{KSb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ として、 As^{3+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を As_2O_3 として、 As^{5+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を H_3AsO_4 として添加した。浴温 60 °C、無攪拌にてアノード電流密度 $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で定電流電解を行なった。

(2) 電解後のアノード表面と断面を SEM により観察し、また元素分布を EPMA あるいは EDX により調べた。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①、不動態の前兆②、不動態化③および不動態消失④の 4 段階の中で、不動態化③の酸素発生電位に移行中の位置で電解を停止し、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、添加剤(ゼラチン、チオ尿素、Cl⁻)と不純物イオン有り無しの条件下にて Cu^{2+} イオンの拡散係数を測定した。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。

4. 研究成果

(1) 図 1 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に及ぼす電解液中の不純物イオン添加の影響を示す。不純物イオンを添加していない溶液では 18.3 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。不純物として Ni^{2+} イオンを $0.596 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 事前添加した溶液では、不動態開始時間が 11.6 時間であり、不純物イオンを添加していない溶液に比べ、不動態化までの時間がかかなり短くなった。同様に As^{5+} 、 Bi^{3+} イオンをそれぞれ 0.053、0.0005 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加した溶液でも、それぞれ 14.2、15.8 時間で不動態化が生じ、不純物イオンを添加していない溶液からに比べ不動態開始時間が短くなった。 Sn^{2+} 、 As^{3+} イオンをそれぞれ 0.0004、0.053 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加した溶液では、不動態開始時間はそれぞれ 16.8、17.4 時間であった。不純物イオンを添加していない溶液に比べると不動態化までの時間が若干短くなった。一方、 Sb^{3+} イオンを $0.004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加した溶液からの不動態開始時間は、不純物イオンを添加していない溶液と同じ程度であった。溶液に添加した不純物イオンの濃度がそれぞれ異なるため単純な比較はできないが、本研究の不純物イオンの濃度では、 Ni^{2+} ($0.596 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) > As^{5+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) > Bi^{3+} ($0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) > Sn^{2+} ($0.0004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) > As^{3+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) > Sb^{3+} ($0.004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の順で不動態化を促進しており Ni^{2+} 、 As^{5+} 、 Bi^{3+} イオンの悪影響が大きかった。 As^{5+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) または Bi^{3+} ($0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) イオンが存在すると、アノードスライム中に As-Sb-O 系あるいは As-Bi-O 系の化合物が形成されており、スライムの緻密性を増加させると推察される。

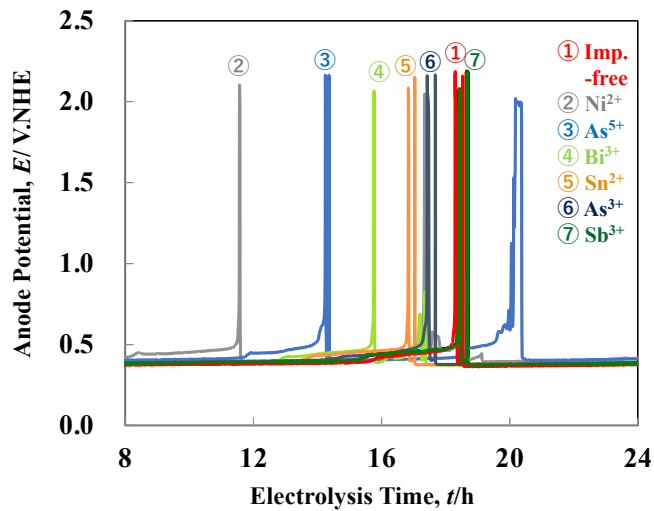


図1 低品位 Cu をアノードに用いて連続電解を行った際のアノード電位の経時変化
 [Additive : Gelatin ($100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), Thiourea ($0.525 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Cl^- ($1.13 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Impurity: Ni^{2+} ($0.596 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), As^{5+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Bi^{3+} ($0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Sn^{2+} ($0.0004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), As^{3+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Sb^{3+} ($0.004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)]

(2) 図2に連続電解を行った際のアノード電位の経時変化に及ぼすチオ尿素添加濃度の影響を示す。 Ni^{2+} , As^{5+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} は事前添加していないが、ゼラチンと Cl^- を標準量含む溶液中での電解の結果である。溶液中にチオ尿素が存在しないと不動態開始時間が若干、長くなった。また、チオ尿素の添加濃度を標準条件の $0.525 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ から $2.24 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ へと増加させると不動態開始時間が若干短くなった。

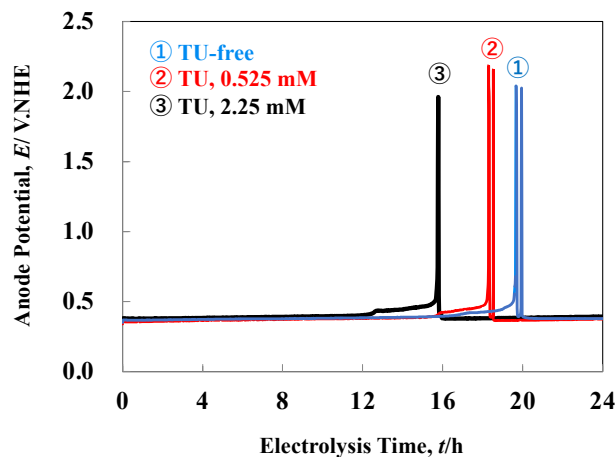


図2 連続電解を行った際のアノード電位の経時変化に及ぼすチオ尿素添加濃度の影響
 (Gelatin: $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, Cl^- : $1.13 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Impurity-free)

(3) 図3に連続電解を行った際の不動態化までの時間と Cl^- イオン濃度の関係を示す。 Ni^{2+} , As^{5+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} は事前添加していないが、ゼラチンとチオ尿素を標準量添加した溶液中での結果である。不動態開始時間は、 Cl^- イオン添加濃度が $0 \sim 1.13 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲では、一定であったが、 Cl^- イオン添加濃度が $1.13 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を超えると Cl^- イオン濃度の増加に伴い、急激に減少し、不動態化が促進されることを示した。

(4) Ni^{2+} ($0.596 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), As^{5+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Bi^{3+} ($0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) イオンを含む溶液において連続電解を行った際のアノードスライムの厚さと電解時間の関係を図4に示す。 Ni^{2+} , As^{5+} , Bi^{3+} イオンの添加の有無にかかわらず、アノードスライムの見かけ厚さ(断面観察で判定した空隙も含めた平均厚さ)は、電解時間にほぼ比例しており、溶液に事前添加した Ni^{2+} , As^{5+} , Bi^{3+} イオンは、スライムの見かけ厚さには特に影響を及ぼさないと考えられる。 Ni^{2+} ($0.596 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), As^{5+} ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Bi^{3+} ($0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) イオンを添加した溶液中では不動態開始時間が短くなったが(図1)、本現象についてはスライムの見かけ厚さに支配される現象ではないことが分かる。

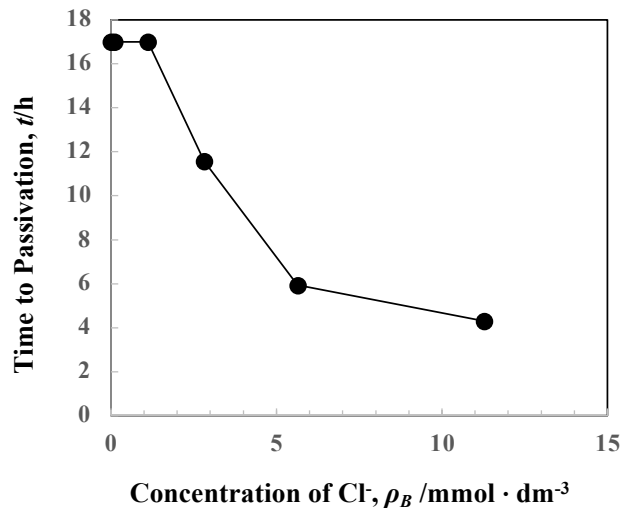


図3 連続電解を行った際の不動態化までの時間と Cl⁻イオン濃度の関係
(Gelatin: 100 mg · dm⁻³, Thiourea: 0.525 mmol · dm⁻³, Impurity-free)

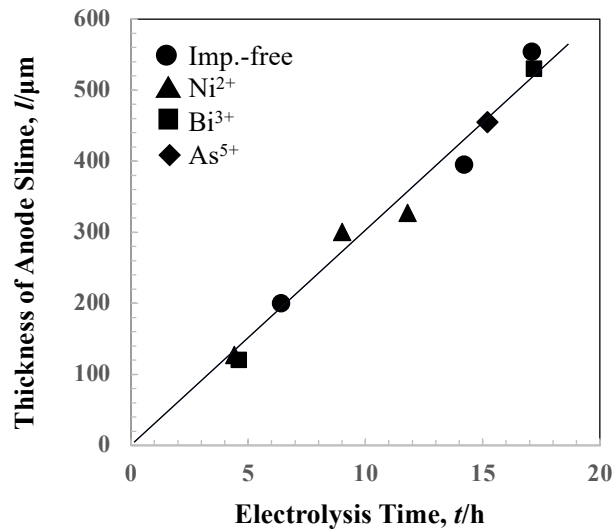


図4 Ni²⁺(0.596 mol · dm⁻³), As⁵⁺(0.053 mol · dm⁻³), Bi³⁺(0.0005 mol · dm⁻³)イオンを含む溶液において連続電解を行った際のアノードスライムの厚さと電解時間の関係
[Additive : Gelatin (100 mg · dm⁻³), Thiourea (0.525 mmol · dm⁻³), Cl⁻ ions (1.13 mmol · dm⁻³), Impurity: Ni²⁺(0.596 mol · dm⁻³), As⁵⁺(0.053 mol · dm⁻³), Bi³⁺(0.0005 mol · dm⁻³)]

(5) 図5に Cl⁻イオンを 5.64 mmol · dm⁻³ 添加した溶液において連続電解を行った際の不動態化時のアノードスライム断面の EPMA 像を示す。連続電解は、不動態化（アノード反応が酸素発生電位に移行中）した直後に停止した。Cl⁻イオンを 5.64 mmol · dm⁻³ 添加した場合、スライムの上層部に Cu と Cl の重なりが見られ、CuCl の形成が予想された。Cl との顕著な重なりは、Cu 以外の元素では特に認められなかった。Cl⁻イオンは、スライムの上層部に CuCl を形成させてスライムの緻密性を高くして不動態化を促進していると考えられる。

(6) Cu²⁺イオンの拡散係数、溶液の粘度に及ぼす溶液中の不純物イオン、添加剤の影響を調査した。その結果を図6に示す。Cu²⁺イオンの拡散係数、溶液の粘度は、溶液中に As⁵⁺(0.053 mol · dm⁻³), Bi³⁺イオン(0.0005 mol · dm⁻³), 添加剤（ゼラチン(100 mg · dm⁻³), チオ尿素(0.525 mmol · dm⁻³), Cl⁻イオン(1.13 mmol · dm⁻³)) を添加してもほとんど変化しなかった。しかし、Ni²⁺イオンを添加すると溶液の粘度が高くなり、Cu²⁺イオンの拡散係数が低下することが分かった。Ni²⁺イオンは NiSO₄ の形で 0.596 mol · dm⁻³ 添加しており、SO₄²⁻イオンの仕込み濃度も増加している。Ni²⁺, SO₄²⁻イオンの濃度増加により、溶液の粘度が高くなり、Cu²⁺イオンの拡散係数が低下したと考えられる。Ni²⁺イオンは、CuSO₄ の溶解度を低下させることが報告されており、Cu²⁺イオンの拡散係数を低下させること(図6)と併せてスライム中での CuSO₄ の析出を促進させることにより Cu の不動態化までの時間を大きく短縮させたと考

えられる。

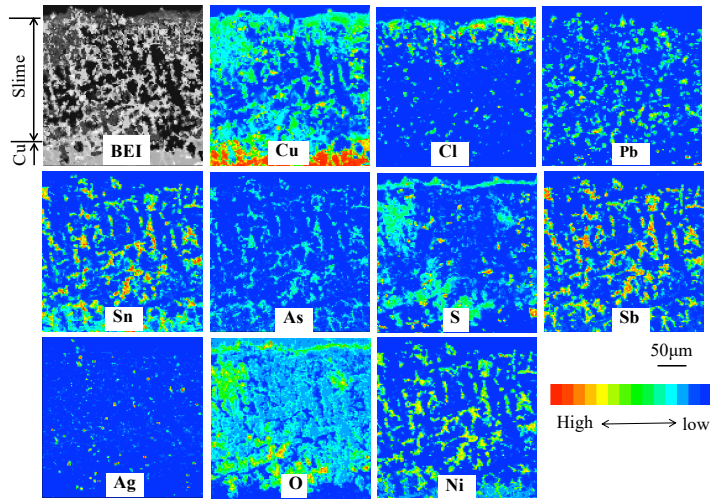


図5 Clイオンを $5.64 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加した溶液において連続電解を行った際の不動態化時のアノードスライム断面のEPMA像
[Gelatin ($100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), Thiourea ($0.525 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Impurity-free]

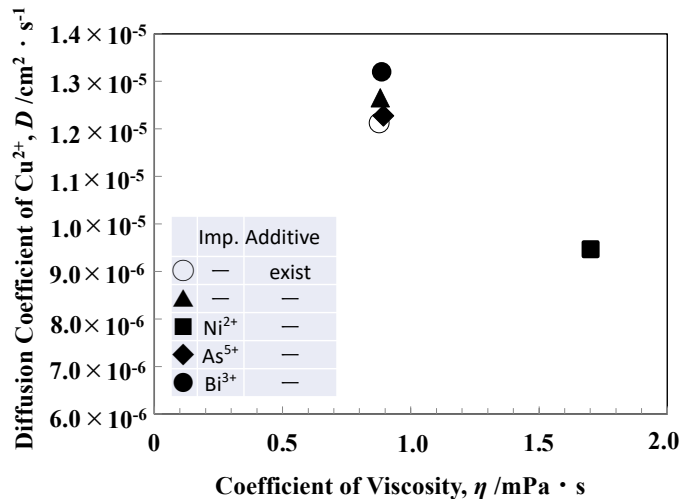


図6 Cu^{2+} イオンの拡散係数，溶液の粘度に及ぼす溶液中の不純物イオン，添加剤の影響
[Additive : Gelatin ($100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), Thiourea ($0.525 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Cl ions ($1.13 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$),
Impurity: Ni²⁺ ($0.596 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), As⁵⁺ ($0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Bi³⁺ ($0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)]

(7) 電解液の流れを可視化するために電解槽を作製した。ポリカーボネート樹脂による耐熱電解槽，高輝度LEDアレイならびに光学系，アノード，カソードを作製した。LEDの光をシリンドリカルレンズで集光し，アノードにスリット(約0.3mm)を入れ，ビームシートを形成した。反射したトレーサー粒子(ポリメタクリル酸メチル)をスピードカメラにより撮影した。電解時のアノードでの Cu^{2+} 溶出による下降流，カソードでの Cu^{2+} 還元による上昇流を粒子イメージ流速計測法(PIV)により可視化することができた。アノードでの下降流速は上部で 0.4 mm/s ，下部で 2.9 mm/s と下部の方が速く，カソードでの上昇流速は上部で 2.5 mm/s ，下部で 0.8 mm/s と上部の方が速いことが分かった。アノード表面の流速と不動態化の関係を調査した結果，流速が上昇するのに伴い，不動態化が抑制されることを確認した。

(8) 表面粗度の粗い銅アノードにおいても In-situ 解析が可能となる電解装置を自作した。長焦点レンズを備えたハイスピードカメラを用い，光源には波長 $460\text{-}490 \text{ nm}$ の青色LEDを用いた。電解セル中のカソードはPtワイヤーとし，電解液を流しながら電解時の電流，電圧をモニタリングしアノード表面を観察し，不動態化時の CuSO_4 膜の形成挙動を In-situ で観察することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 森康平, 山川裕太, 大上悟, 谷ノ内勇樹, 中野博昭	4. 巻 86
2. 論文標題 低品位銅アノードの不動態化挙動に及ぼす銅電解精製浴中の不純物イオンと添加剤の影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 97-106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2022001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kohei Mori, Yuta Yamakawa, Satoshi Oue, Yu-ki Taninouchi and Hiroaki Nakano	4. 巻 64
2. 論文標題 Effect of Impurity Ions and Additives in Solution of Copper Electrorefining on the Passivation Behavior of Low-Grade Copper Anode	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 242-251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2022087	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	谷ノ内 勇樹 (Taninouchi Yu-ki) (40644521)	九州大学・工学研究院・准教授 (17102)	
研究分担者	大上 悟 (Oue Satoshi) (90264085)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------