

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05110

研究課題名(和文) 銅リサイクル促進にむけた電解精錬用銅合金アノードの溶解特性調査と組織制御

研究課題名(英文) Investigation of dissolution characteristics and microstructure control of copper alloy anodes for electrorefining to promote copper recycling

研究代表者

佐々木 秀顕 (Sasaki, Hideaki)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：10581746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電解精製の適用が困難な銅(Cu)-銀(Ag)-アンチモン(Sb)三元系合金に着目し、その凝固組織を理解するために高温の平衡相を顕微鏡観察およびX線回折により調査した。また、不均一な銅合金アノードの溶解および不動態化過程を理解するために、組成の異なる合金を並列に接続して作製した電極に対して対流ボルタンメトリーを行いながら顕微鏡による表面観察を行った。不均一な合金表面では溶解しやすい領域において電流が集中することで、硫酸銅の析出が場所ごとに順次進行して不動態化に至る過程が観察された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気自動車や電気電子機器には銅をはじめとした非鉄金属が使用されており、資源を確保するためのリサイクルが重要となる。しかし、リサイクル原料は鉱石と異なる組成を有するため、既存の製錬技術をそのまま用いることはできない。とくに電気電子機器に含まれる Ag および Sb は銅の電解精製を妨げることが知られる。本研究では製錬過程におけるこれら不純物元素の挙動を明らかにするために、Ag および Sb を高濃度に含んだ銅合金の凝固組織を理解するとともに、不均一な組織を有するアノードの不動態化過程を観察し、リサイクルプロセスを開発するための基礎的な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Focusing on copper(Cu)-silver (Ag)-antimony (Sb) ternary alloys, which are difficult to apply electrorefining, high-temperature equilibrium phases were investigated by microscopy and X-ray diffraction to understand their solidification structures. In order to understand the dissolution and passivation processes of heterogeneous copper alloy anodes, electrodes fabricated by connecting alloys with different compositions in parallel were observed under a microscope while convective voltammetry was performed. On the non-uniform alloy surface, the concentration of the current in the easily soluble regions caused the deposition of copper sulfate to progress sequentially, leading to passivation.

研究分野：金属生産工学

キーワード：リサイクル 状態図

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電気自動車や電気電子機器の普及に伴い、銅をはじめとする非鉄金属の需要は世界的に増大している。一方で資源として優良な天然の鉱石は限りがあり、製錬のコストも大きくなっているため、スクラップに含まれる非鉄金属をリサイクルして資源を循環利用することの重要性は今後ますます高まる。

リサイクルを促進するために解決すべき課題の一つとして、鉱石を処理するための製錬プロセスがスクラップにはそのまま適用できず、プロセスの改良または刷新が必要となることが挙げられる。鉱石からの銅の製錬については、乾式プロセスで硫化鉱を粗銅にしたのち、電解精製により高純度の電気銅にするプロセスが主流である。一方、リサイクル原料を溶錬することでも粗銅が得られるが、このようにして作られた粗銅は鉱石由来の粗銅と比較して不純物の含有量が大きい。そのため、アノードとして溶解すると不動態化しやすい。このため、そのまま電解精製することはできず、精製にはより多くの工程が必要となる。

ここで問題となる銅アノードの不動態化とは、溶解中のアノード表面の近傍で局部的に銅イオン濃度が高まった結果として硫酸銅が析出し、溶解の停止・電圧の上昇が起こる現象である。電解液へ溶解しにくい銀 (Ag) やアンチモン (Sb) が粗銅中に高濃度で含まれていると、これらの元素が電解中にアノード表面にスライム層を形成するため、銅イオンの移動を妨げて不動態化が起こりやすくなる。Ag および Sb は電子機器にも使用されているため、スクラップを原料とした粗銅の電解精製を可能にするためには Ag や Sb を高濃度を含む銅合金を不動態化させない技術が求められる。

銅アノードの不動態化について調査した過去の多くの研究では、多様な不純物を含んだ実際の粗銅がアノード用試料として用いられてきた。実際の粗銅は、組成の均一な合金ではなく、化合物が析出したり不純物が偏析したりと、複雑なマイクロ組織を有している。一方で、Cu に異種元素を添加して作製した合金をアノードとした試験も行われており、合金組織と不動態化挙動の関連性について断片的ではあるが基礎的な知見が得られている。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ag と Sb を高濃度を含んだ銅アノードの電解精製の実現にむけた基礎試験として、Cu-Ag-Sb 合金の凝固組織形成に関連した高温での挙動を調査するとともに、不均一な銅合金のアノード特性を調査することを目的とした。Ag は室温では Cu にほとんど固溶しないので、高濃度の Ag を含む Cu 中では Ag 相が析出する。一方、Sb は Cu 相に固溶しやすい。さらに Cu-Sb 二元系では、組成と温度により多様な金属間化合物が形成されることが知られており、とくに Cu<sub>3</sub>Sb 近傍の組成では組成の類似した化合物が複数種類の化合物が存在する。したがって、Cu 相と共存する Cu-Sb 化合物相は温度に応じて変化する。Cu-Ag-Sb 三元系については、過去に鉛フリーはんだの開発に関連して合金の観察や状態図の作成が報告されている。先行文献においては Cu-Sb 化合物相に固溶できる Ag は少ないとされ、三元系の金属間化合物も報告されていないものの、三元系合金の共晶点が低いことが注目されていた。本研究では、Cu に Ag と Sb を添加した三元系合金について凝固組織の形成過程を理解することは Cu-Ag-Sb アノードの挙動を理解して不動態化防止策を講じるための基礎的な知見になると考え、高温における合金相の平衡について調査を行った。

また、研究代表者はこれまでに対流ボルタンメトリーと顕微鏡観察を組み合わせた手法により銅合金アノードの溶解および不動態化を観察してきた。本研究では、特に不均一な組成を有する銅合金アノードのアノード特性を評価できるよう装置を改良し、不均一性が銅アノードの不動態化にどのように作用するかを調査することを目的とした。

### 3. 研究の方法

Cu-Ag-Sb 合金の高温における相平衡を調査するために、種々の組成で合金を作製し、500°C での熱処理後に急冷して光学顕微鏡や SEM-EDS で組織観察を行うとともに、高温 XRD による高温相の確認を行った。

溶解実験では、不均一な銅合金のアノード特性を評価するために、銅アノードの観察に従来利用されてきたチャンネルフロー二重電極法を改良した。組成の異なる Cu-Sb 合金にそれぞれシャント抵抗を接続したものを並列につないで一つのアノードと見なし、表面に組成分布が存在する銅合金アノードを模擬した。このアノードについて、溶解から不動態化に至る過程を電気化学測定および顕微鏡観察で調査した。

#### 4. 研究成果

Cu-Ag-Sb の組織観察の結果は、先行文献で報告されている三元系合金の挙動とは一致しておらず、特に顕著な違いとして、熱処理を行った 500°C では  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  相に Ag が固溶しやすいことが示唆された。さらに、Ag を含み  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  に近い組成を有する合金相が高温において 2 種類共存している可能性が示唆された。例として図 1(a) に示す 62%Cu-25%Sb-13%Ag の組織写真では、液相中に 2 種類の固相 ( $\beta$  相と  $\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Sb}$  相) が析出している様子が分かる。ここで  $\beta$  相とは、Cu-Sb 二元系において高温で形成することが知られている立方晶系の  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  相である。一方、 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Sb}$  相とは、高温でのみ現れた未知の相であり、 $\text{Cu}_3\text{Sb}$  の Cu の一部が Ag と置換することで生じると推測されるが、急冷の過程で分解するために粒内に縞状の Ag 濃縮部が見られる。図 1(b) に示す 67%Cu-26%Sb-7%Ag では、500°C において液相が存在せず、 $\beta$  相と  $\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Sb}$  相の二相共存状態となっていた。

上記のとおり高温で存在する  $\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Sb}$  相は冷却時に分解して Ag 濃縮部を形成するため、熱処理後に室温で XRD 測定を行っても結晶構造についての情報が得られない。そこで高温 XRD により詳細に調査した。この結果、 $\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Sb}$  相の X 線回折ピークは立方晶系の  $\beta$  相のピークとは明確に区別でき、ピーク位置の解析から六方晶系の化合物相であると推察できた。新たに発見された相を含む三元系の平衡状態図 (500 °C における等温断面図) を提案した。

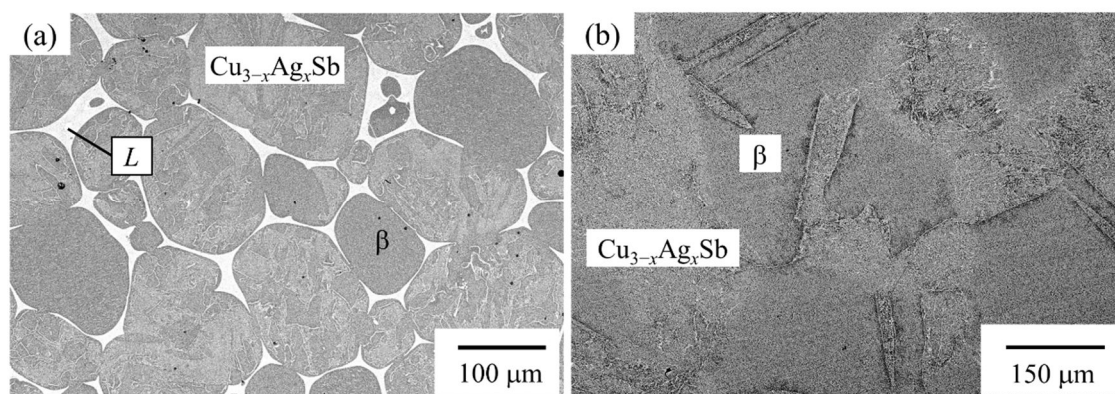


図 1(a) 62%Cu-25%Sb-13%Ag (b) 67%Cu-26%Sb-7%Ag.

溶解実験では、組成の異なる 2 種類の Cu-Sb 合金を接続することにより不均一な合金アノードを模擬したところ、以下の様子が観察された。アノード表面に Cu が溶出しやすい領域 (ここでは領域 A と呼ぶ) と溶出しにくい領域 (領域 B) が存在する場合、溶解の初期には領域 A で電流が集中する。その結果、領域 A 近傍で硫酸銅濃度が上昇し、硫酸銅の析出が起こる。硫酸銅が析出した領域 A では溶解が阻害されるので、領域 B に電流が集中する段階へと移行し、領域 B が急速に不動態化する。

以上の観察より、不純物が不均一に分散した銅アノードでは局所的な電流集中が起こるため、組成が均一な銅アノードよりも不動態化しやすいことが理解できる。ただし、アノード表面で局所的に濃縮している不純物が電解の過程で容易に脱落するのであれば、粗銅の不均一性が電解の進行に有利に働くことも考えられ、電解に有利となる組織制御方法を開発するにはアノードの凝固組織形成と不純物の電解時の挙動について両面からの調査が今後も必要となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 佐々木 秀顕, 岡部 徹	4. 巻 136
2. 論文標題 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	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of MMIJ	6. 最初と最後の頁 77-87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2473/journalofmmij.136.77	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 佐々木 秀顕, 二宮 裕磨, 岡部 徹	4. 巻 136
2. 論文標題 銅の電解精製とアノード不動態化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of MMIJ	6. 最初と最後の頁 14-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2473/journalofmmij.136.14	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 Yabune Ryota, Shimizu Shunya, Fujioka Masaharu, Sasaki Hideaki	4. 巻 169
2. 論文標題 Effects of Ag on phase transformation of Cu <sub>3</sub> Sb at high temperatures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 110864 ~ 110864
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpcs.2022.110864	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 清水駿也, 藪根涼太, 佐々木秀顕
2. 発表標題 銀およびアンチモンを含有した銅アノードの組織制御
3. 学会等名 資源・素材学会 秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藪根 涼太, 佐々木 秀顕
2. 発表標題 高温 XRD を用いた Cu-Sb-Ag 合金の高温相の観察
3. 学会等名 資源・素材2022 (福岡)
4. 発表年 2022年

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------