

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02494

研究課題名（和文）黄銅鉱の酸化浸出：合成鉱物の利用による反応機構の追及

研究課題名（英文）Oxidative leaching of chalcopyrite: Pursuit of reaction mechanisms through the use of synthetic mineral

研究代表者

谷ノ内 勇樹 (Taninouchi, Yu-ki)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40644521

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：緻密かつ平均組成と微細組織が制御された黄銅鉱のバルク多結晶を作製し、硫酸鉄(III)-硫酸溶液中での酸化浸出挙動を電気化学的・微視的に調査した。これにより、浸出反応現象に大きな影響を及ぼす固体側の因子を明らかとした。また、観察された浸出速度の変化が、アノード反応とカソード反応の内、どちらの変化に主に起因しているのかを示した。さらに、走査トンネル顕微鏡を用いて黄銅鉱の劈開面の特徴を明らかとし、原子オーダーでの浸出現象観察のための基礎を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

黄銅鉱の高速浸出処理の実現は湿式銅製錬の普及に向けた最大の課題であり、その解決のためには未だ不明確であるその反応機構の詳細を解き明かす必要がある。本研究では、組成・組織を制御した人工鉱物をモデル試料として反応現象解析を行うことで、銅精鉱を試料とする従来型の研究では調査困難な点について重要な学術的知見を得た。本アプローチでの基礎研究を今後さらに推し進めることによって、黄銅鉱の浸出反応機構の体系的な理解が進むと期待される。

研究成果の概要（英文）：Bulk polycrystals of chalcopyrite with dense and controlled average composition and microstructure were prepared, and their oxidative leaching behavior in acidic ferric sulfate solution was investigated electrochemically and microscopically. The factors of solid side that have a significant influence on the leaching reaction phenomena were clarified. It was also shown which of the anodic and cathodic reactions was primarily responsible for the observed changes in leaching rate. Furthermore, the characteristics of the cleavage surfaces of chalcopyrite were characterized using scanning tunneling microscopy, providing a basis for the observation of leaching phenomena on the atomic order.

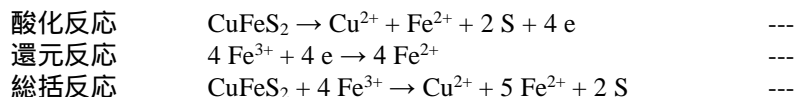
研究分野：非鉄金属製錬

キーワード：黄銅鉱 浸出 合成鉱物 銅製錬 湿式製錬 走査トンネル顕微鏡 表面再構成構造 劈開面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

黄銅鉱 (CuFeS_2) は、銅の主要な鉱石鉱物である。湿式製錬法による銅生産の拡大のため、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 系水溶液による黄銅鉱の高速浸出処理の実現が求められている。この浸出処理において基本となる反応は、溶液中の Fe^{3+} を酸化剤とする酸化浸出反応であり、黄銅鉱中の硫黄は最終的に硫黄単体へと変換される。



このような黄銅鉱の浸出処理の高速化に向けて、過去 50 年以上にわたって多くの研究開発が行われてきた。その結果、鉱石の微粉碎処理や、オートクレーブを利用した高温高压浸出、浸出液中への Ag^+ の添加、バクテリアの利用、溶液の酸化還元電位の制御など、浸出処理を効率化する種々の手法が示されてきた。しかしながら、広く産業利用できる浸出技術は未だ確立されておらず、基礎的な浸出反応の機構 (および浸出促進の機構) についても不明確な点や現象論的な理解にとどまっている点が多い。

黄銅鉱の浸出に関する既往研究の多くは、銅精鉱 (鉱石の粉碎と浮選により得られる黄銅鉱の濃縮物) を試料とし、浸出液の組成や温度、酸化還元電位といった巨視的性質と浸出率の関係を調査している。しかし、銅精鉱は、鉱石の産地やその選鉱処理条件の違いによって、混入する不純物の種類・含有量や黄銅鉱自体の組成・組織が異なる。そのため、得られた実験結果に基づき、浸出反応機構の詳細について普遍性のある科学的知見を積み上げることは難しい。基本的な浸出特性についてすら過去の報告の間で不一致や矛盾が多く見られるが、これらは「産地の違い」「選鉱処理の違い」として説明されることが多く、その本質は明らかとなっていない。さらに、銅精鉱は微粉末であるため、酸化浸出反応が進行する固液界面の詳細な解析は困難である。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、黄銅鉱の浸出反応機構を追及するには、組成や組織が制御されたバルク結晶を被浸出物として利用することが必要と考えた。バルク結晶をモデル試料とすることによって、浸出反応界面における電気化学的・微視的な現象の精査が可能となり、溶液側・被浸出物側のどのような因子がどのように反応機構に影響を及ぼすのかを知ることができる。本研究では、モデル試料となるバルク結晶の作製法を確立するとともに、黄銅鉱の材料学的因子 (組成、微細組織、電気的性質) が浸出現象機構に及ぼす影響を明確化することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 黄銅鉱バルク結晶の人工合成

バルク結晶の作製法としては、焼結法と一方向凝固法を検討した。まず、バルク結晶の原料となる粉末試料を純銅と純鉄、硫黄を原料とする高温反応法により合成した。合成の出発原料を石英ガラスアンプル内に真空封入し、 500°C 程度での熱処理と粉碎・混合を繰り返すことで、均質な硫化物粉末を得た。黄銅鉱の平均組成 ($\text{Cu}:\text{Fe}:\text{S}$ 比、定比組成からのずれ) は、出発原料の比率によって制御した。また、粉末合成の途中で Ag_2S 試薬を混合することによって、 Ag_2S が微量添加された黄銅鉱試料も作製した。

合成黄銅鉱の物性評価と浸出挙動評価のために、本研究では緻密なバルク結晶を得る必要がある。事前検討において、一軸成型と熱処理を順に行う一般的な焼結法では、黄銅鉱の緻密化は実質的に不可能であることが分かっていた。そこで本課題を解決するため、辻井と森による報告 (辻井直人, 森孝雄, 粉体および粉末冶金, 61 (2014) 18-27.) を参考にパルス通電加圧焼結 (PCPS) を行った。また、多結晶体の粒径については原料粉末のサイズや焼結後のアニール処理による制御を試みた。

単結晶、もしくは非常に粗大な結晶粒からなる多結晶体の作製を目指し、一方向凝固法による結晶育成を行った。1970 年代の報告 (R. Adams, *Mat. Res. Bull.*, 7 (1972) 87-92.) を参考に、原料粉末を石英ガラスアンプル内に真空封入し、縦型ブリッジマン炉を用いて溶融凝固を行った。

得られた試料については、密度の測定や、XRD による相同定、SEM-EDS や電子線後方散乱回折 (EBSD) による微細組織観察、四探針法による抵抗率測定などを行い、浸出反応解析を行うモデル試料としての最適化を図った。

(2) 酸化浸出挙動の解析

(1) で得られたバルク結晶を用いて、典型的な組成・温度の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 系水溶液による酸化浸出挙動を調査した。黄銅鉱のバルク結晶は、切断して成形した後、リード線を接続して樹脂埋めすることで電極試料とした。これにより、単位面積当たりの銅溶出量の評価だけでなく、腐食電位測定や分極測定といった各種電気化学測定を可能とした。また、浸出にともなう微細組織の変化を調査するため、浸出処理前後の電極表面について SEM-EDS 観察を行った。

(3) 原子オーダー現象観察に向けた基礎の確立

超高空間分解能での浸出現象観察を実現するための基礎研究として、黄銅鉱のバルク結晶の劈開面（破断面）を走査トンネル顕微鏡（STM）で観察した。この実験では、天然産のバルク結晶（鉱物標本）をモデル試料として用いた。また、劈開面の作製は液体窒素フローで低温に保たれた専用の真空内劈開装置で行い、劈開後ただちに液体窒素温度に保持された STM 装置に試料を搬送し、超高真空中で表面観察を行った。STM を含めた走査プローブ顕微鏡による観察では一般に元素の同定が困難である。このことから表面の構造同定には、第一原理計算によるシミュレーションを併用した。計算には公開されている OpenMX パッケージを使用した。黄銅鉱の劈開面に関しては、これまであまり研究が進んでおらず、その方位は必ずしも明らかではない。そのため EBSD や単結晶 XRD、ラウエ法による方位解析も行った。

製錬反応解析としての応用展開性を検証するため、室温・大気中で得られた劈開面の観察も実施した。本観察は、新たに製作した大気中動作 STM および原子間力顕微鏡（AFM）観察を併用して行った。

4. 研究成果

(1) 黄銅鉱バルク結晶の人工合成

PCPS の条件とその後のアニール処理の条件を最適化することによって、黄銅鉱の緻密なバルク結晶（多結晶体）を得ることが可能となった。図 1 は、得られたバルク結晶の実体写真と微細組織の一例である。出発原料は、ボールミルによって粒径を約 5 μm に揃えた定比組成の黄銅鉱粉末である。相対密度は 98% であり、XRD では黄銅鉱単相であった。黄銅鉱のバルク結晶は、n 型半導体であり、体積抵抗率は $1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった。

平均組成（Cu:Fe:S 比）をわずかに変化させた黄銅鉱についても、同様の手法で緻密なバルク体を得ることができた。なお、本研究で組成変量した範囲では、体積抵抗率への有意な影響は認められなかった。また、結晶粒径の制御については、アニール処理による粒成長より、原料粉末の段階で分級を行うことが効果的であることが明らかとなった。

異種金属硫化物として Ag_2S を微量添加した場合も、n 型半導体であった。バルク体の微細組織観察と抵抗率測定より、 Ag_2S が固溶しうる量（ $x = \text{Ag}_2\text{S}/(\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuFeS}_2) \times 100$ (mol%)）は 500 $^\circ\text{C}$ 程度で 0.7 mol% 以下と小さいことが分かった。

一方、方向凝固法による結晶育成については、物性評価に利用可能な高品質な試料を得るに至らなかった。合成黄銅鉱粉末を溶融凝固することによって砲弾型の結晶体が得られたが、黄銅鉱中から硫黄の一部が脱離し、アンブルの内壁に元素硫黄が付着していた。脱離した硫黄の補充と組成の均質化のため、得られた結晶体を元素硫黄とともに石英ガラスアンブル内に封入し、500 $^\circ\text{C}$ でアニール処理を行ったが、結晶体の外周部に班銅鉱（ Cu_5FeS_2 ）や黄鉄鉱（ FeS_2 ）を含む層が形成されるとともに、内部に多数のクラックが生じた。組織観察結果と過去に報告されている状態図より、このような課題を解決するには、より高い温度でアニール処理を行う必要があると考えられた。ただし単純にアニール処理の温度を上げると、硫黄の蒸気圧が高いため、ガラスアンブルが破裂する。今後、アンブルの形状やアンブル内の温度勾配を工夫することにより、本課題の解決を図る予定である。

(2) 酸化浸出挙動の解析

焼結法により得られた緻密なバルク結晶（多結晶体）を用いて電極を作製し、70 $^\circ\text{C}$ の 0.1 M $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1.5} - 10^{-4}$ M $\text{FeSO}_4 - 0.18$ M H_2SO_4 水溶液中における酸化浸出反応を調査した。研究の初期段階では、同一原料から作製した黄銅鉱電極の間で、腐食電位などの電気化学測定の結果にバラつきが生じた。この技術的課題を解決するため電極作製法について各種検討を行い、その結果、リード線と結晶体の接続方法の改善によって測定の安定性/再現性を高めることができた。

黄銅鉱の粒径や平均組成（Cu:Fe:S 比）第 2 相析出量を制御した電極試料を用いて、銅溶出量（浸出速度）と腐食電位を評価した。その結果、黄銅鉱の Cu:Fe:S 比が浸出挙動に特に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。例えば図 2 は、約 24 h 酸化浸出した際の浸出速度を腐食電位に対してプロットした図である。Cu:Fe:S 比が定比組成 1:1:2 から 1.06:0.98:1.96 へと変

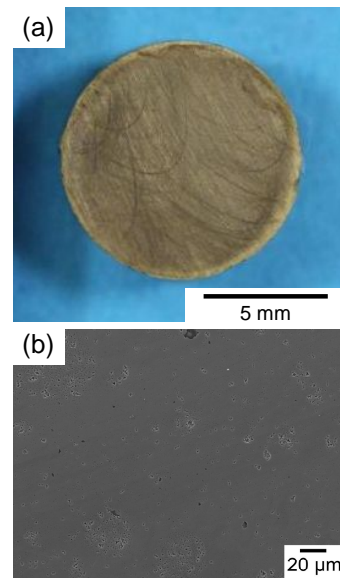


図 1 パルス通電加圧焼結法により得られた黄銅鉱バルク結晶の (a)実体写真と(b)表面 SEM 像。

化しただけで、銅溶出速度は約 1 桁増加した(図中の i と iii の比較)。腐食電位の変化と 0.18 M H₂SO₄ 水溶液中で測定したアノード酸化挙動を踏まえることによって、浸出速度は主にアノード反応(反応)に支配されることが分かった。これら 2 種類の試料間で、XRD パターンと体積抵抗率に明確な差は認められなかった。さらに、マイクロスケールでの電極表面の観察では、浸出反応様式に有意な差は認められなかった。このことから、アノード反応速度に大きな差が生じる根本要因を特定するには、黄銅鉱中の結晶欠陥やそれに起因する浸出反応の中間生成物の変化を今後精査する必要があると考えられる。

以上のように、黄銅鉱の酸化浸出現象に大きな影響を及ぼす被浸出物側因子を実証論的に明らかとすることができた。天然物を用いた従来型の調査では、サンプルごとに反応挙動が異なることが課題となっていたが、本研究を通じてその要因の一端が示された。合成硫化鉱物をモデル試料として利用する現象解析は、製錬反応の機構を追及するにあたって有用な手法であり、今後さらなる発展が期待される。

(3) 原子オーダー現象観察に向けた基礎の確立

STM 観察や第一原理計算、EBSD によって明らかになった黄銅鉱の劈開面の特徴は、以下の通りである。

- ✓ 通常の操作で得られる破砕面は必ずしも完全な平面ではない。これは過去に報告されている「貝殻状の破断面」と一致するものである。
- ✓ 貝殻状の破断面においても表面のかなりの面積は原子オーダーで平坦な表面となっている。観察されたマクロな表面方位と原子面方位の角度差は 15°程度のもが多い。
- ✓ 低温・超高真空中で得られた劈開面で同定された原子オーダーで平坦な表面の方位は、(102)面と(101)面の二つであることが明らかになった。また、これらの表面形状を原子オーダーで観察することに成功した(図3)。(102)面に関しては、再構成していない緩和表面(理想表面に近い構造)であることが、シミュレーションとの比較により示された。(101)面に関しては同様に緩和表面と考えられる構造と、理想表面の2倍周期の小規模な再構成表面の構造が観察された。これらの違いは表面形成時に再表面に表出した原子の種類(Cu/Fe or S)の違いに起因していると考えられた。このように明確な形で黄銅鉱の劈開面の方位・構造を同定した研究は、我々の知る限り今回が初めてである。
- ✓ 低温・超高真空中で得られた劈開面を室温まで昇温すると、1原子層厚さの構造の乱れが生じることが分かった。
- ✓ 室温・大気中において形成された劈開面でも、サブナノメートル高さ(1~2原子層分の高さ)のステップと平坦な原子面が保持されていることが明らかになった。この形状観察からは、大気中においても試料表面の酸化・反応は、高々1原子層厚さに留まっているものと考えられた。

以上のように、今回の一連の研究によって、黄銅鉱表面の原子オーダーでの構造同定に成功した。また、銅鉱石を破砕した際に出る黄銅鉱は、バルク結晶の劈開によってモデル化できると期待される。従って、今後、浸出処理前後のバルク結晶の劈開面を STM や AFM で観察することにより、浸出反応の最初期過程を原子レベルで解析できると期待される。

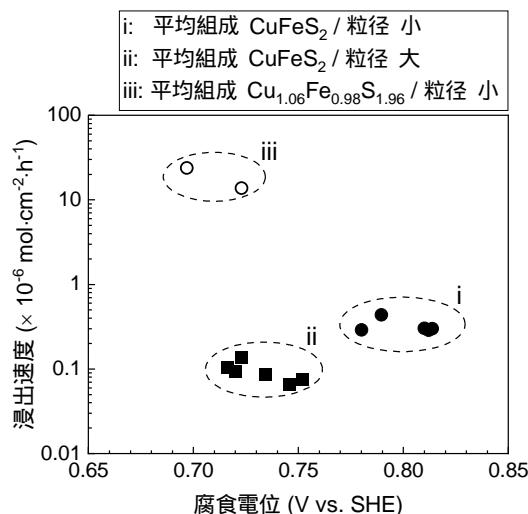


図2 組成・組織を制御した合成黄銅鉱電極を用いて測定された浸出速度と腐食電位の一例。粒径は、焼結の原料粉末をボールミル処理や分級することで制御。

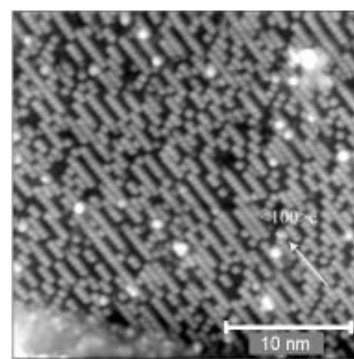


図3 黄銅鉱(101)面の原子分解能STM像。原子サイズの輝点の列から構成されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小森田 勝也、谷ノ内 勇樹、中野 博昭
2. 発表標題 黄銅鈹の浸出挙動の反応解析：熱処理による分相の影響
3. 学会等名 資源・素材学会九州支部 令和5年度 若手研究者および技術者の研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松井 太郎、谷ノ内 勇樹、大上 悟、中野 博昭
2. 発表標題 ブリッジマン法による黄銅鈹の結晶育成
3. 学会等名 令和5年度 材料プロセス談話会 研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堀江 典、黒川 修、菊池 健矢、谷ノ内 勇樹
2. 発表標題 黄銅鈹劈開面の走査トンネル顕微鏡観察
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小森田 勝也、谷ノ内 勇樹、大上 悟、中野 博昭
2. 発表標題 黄銅鈹の組織差が酸化浸出挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 西日本腐蝕防蝕研究会第201回例会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小森田 勝也、谷ノ内 勇樹、中野 博昭
2. 発表標題 黄銅鈇の微細組織と硫酸鉄(III)-硫酸浸出挙動の関係
3. 学会等名 令和5年度 材料プロセス談話会 研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村 知堯、谷ノ内 勇樹、大上 悟、中野 博昭
2. 発表標題 製錬反応精密解析のための黄銅鈇バルク体の作製と組織制御
3. 学会等名 令和4年度 材料プロセス談話会 研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小森田 勝也、谷ノ内 勇樹、大上 悟、中野 博昭
2. 発表標題 Ag ₂ S添加型黄銅鈇の作製と組織評価
3. 学会等名 令和4年度 材料プロセス談話会 研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊池 健矢、黒川 修、谷ノ内 勇樹、宇田 哲也
2. 発表標題 走査トンネル顕微鏡を用いた黄銅鈇破砕面の超高空間分解能観察
3. 学会等名 資源・素材学会 2021年度春季大会
4. 発表年 2021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
研究 分担 者	黒川 修 (Kurokawa Shu) (90303859)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	

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