

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05180

研究課題名（和文）周期反転電流電解法による高不純物含有粗銅の電解精製における不動態化の抑制

研究課題名（英文）Prevention of Passivation in Electro-refining of Crude Copper Containing High Impurities by Periodic Reversal Current Electrolytic Method

研究代表者

高崎 康志（TAKASAKI, YASUSHI）

秋田大学・国際資源学研究科・准教授

研究者番号：50282158

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：銅製錬ではリサイクル原料も処理されているが、処理量が増すと不純物によっては電解工程で不動態化現象を生じ悪影響を及ぼす。本研究は不動態化を抑制する方法を見出すことを目的とし、銅電解における銅の溶出反応を銅と不純物のガルバニック対による反応とみなして研究を行った。実験は、銅線に各種金属線を巻き付けた試料を用い、試料上部に実体顕微鏡を設置し電気化学的な挙動を測定しながらその場観察した。その結果、Covid-19の影響で電流の通電方法の影響までは調査できなかったが、アノード反応への不純物の電気化学的な影響を簡便な方法でかつ、視覚的に捉え、電気化学測定結果には表れない電極表面の変化などを観察できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅は今後需要が増加する重要な素材であり、リサイクル原料からの回収が求められている。しかし、銅電解精製工程においてはリサイクル原料処理量の増加が不純物量を増やし、不動態化現象を引き起こす。本研究は銅電解精製における陽極を銅と不純物のガルバニック対とみなし不動態化の抑制を目的とした研究を行ったことに特徴がある。さらに、銅線に各種金属線を巻き付けた電極を用い電気化学計測と試料表面の直接観察を組み合わせることで、不純物の影響を視覚的に捉えることができる簡便な実験方法を開発した。本方法により電気化学的な挙動を測定しながら電極表面の変化を観察しかつ不純物の影響をより明確にできた。

研究成果の概要（英文）：Recycled raw materials are also processed in copper smelting. However, as the amount of recycled material increases, some impurities may cause passivation during the electrolysis process, which has negative effects. The objective of this study was to find a method to prevent passivation, and the dissolution reaction of copper in copper electrolysis was considered to be a reaction between copper and impurities by galvanic couples. In the experiments, samples of copper wire winding with various metal wires were used, and the electrochemical behavior was measured and observed in-situ with a stereo microscope placed above the sample. As a result, although the impact of the current application method could not be investigated due to the effects of COVID-19, we were able to capture the electrochemical effects of impurities on the anodic reaction in a simple and visual manner and observe changes on the electrode surface that do not appear in the electrochemical measurement results.

研究分野：金属生産工学

キーワード：銅電解精製 アノード不動態化 ガルバニック腐食 その場観察

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銅は様々な分野で利用されており、特に電気・電子分野では非常に重要な金属である。特にスマートフォンなどの電子機器の爆発的な普及により、ますますその重要性が増している。銅は銅製錬所にて製造されるが、原料である鉱石品位の低下や、廃電子基板などの二次(リサイクル)原料処理量の増加により銅製錬で処理される不純物量は増加傾向にある。資源循環型社会の実現を目指すためにはリサイクル原料の適切な処理が望まれる。銅製錬の最終工程である電解精製工程では、純度の低い粗銅をアノード(陽極)として銅を電解液中に溶出させ、カソード(陰極)に電析させることで高純度の銅を得る。不純物処理量の増加により粗銅中の不純物量が増加すると、電極がアノード反応物で覆われほとんど電流が流れなくなる不動態化現象が生じる。そこで、高不純物含有粗銅を用いた電解精製において不動態化を抑制する技術が重要となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、リサイクル原料を主とした高不純物含有粗銅を現行の電解精製プロセスで支障なく電析を行う条件を見つけるために基礎的な調査を行うことである。具体的には、電解精製において不動態化を抑制する技術問題を解決するため実験系を工夫し不動態現象を直接観察すること、および不動態化を抑制する電流印加法を探索する。なお、電流印加法についてはコロナウィルス問題の影響により期間内に取り組めなかった。

3. 研究の方法

銅電解精製におけるアノードの不動態化については、佐々木ら¹⁾が総説として多くの報告をまとめている。本研究では、銅電解精製におけるアノード反応を銅と不純物とのガルバニック挙動とみなし、ガルバニック挙動とは、電解水溶液中の異種金属の接触によって、卑な金属から貴な金属に電子が流れ、卑金属の溶解が加速する現象である。銅アノードにカソード不純物が含有していた場合、ガルバニック腐食の効果により銅からカソード不純物に電子が流れ、銅の溶解を加速させ不動態化する可能性がある。実験は、銅電解精製を模擬したガルバニック対を用いて、銅のアノード溶解に関する電気化学測定と形態をその場観察を行い、アノード反応への不純物の影響を調査した。

図3-1に本実験で用いた電気化学測定装置を示す。実験試料には銅電極として銅電線(YAZAKI

1.55 mm、浸漬長さ 15 mm)を用い、不純物として各種金属線(0.50 mm、長さ 6 cm)を銅電線に巻き付け、これをガルバニック対とした。金属線には、カソード不純物として、金(フルヤ金属製 純度 99.9%)、白金(ニラコ製 純度 99.95%)、パラジウム(ニラコ製 純度 99.9%)、銀(ニラコ製 純度

99.99%)を用いた。アノード不純物として、亜鉛線(ニラコ製 99.99%)、スズ線(ニラコ製 99.9%)、カドミウム線(ニラコ製 99.9%)を用いた。また、比較のため純銅線(ニラコ製 純度 99.99%)も用いた。電解液は銅製錬にける操業溶液の組成(Cu 40~50 g/L、H₂SO₄ 180~200 g/L)を参考にA液:Cu 50 g/L、H₂SO₄ 200 g/Lと比較を行うためB液:CuSO₄ 1 mol/Lの2種の溶液を用いた。電解液温度は25℃とし、電解槽を二重にして恒温水を流し温度を保持した。

参照電極には銀-塩化銀参照電極(TOADKK、HS-305D、飽和 KCl、+0.199V(vs. SHE, 298K))を用いた。塩素イオンの漏出を防ぐため、参照電極の先端部分(液絡部セラミック)にシリコンチューブをかぶせ、更にチューブ内にセラミック液絡部を取り付けたシリコンゴムで栓をした。

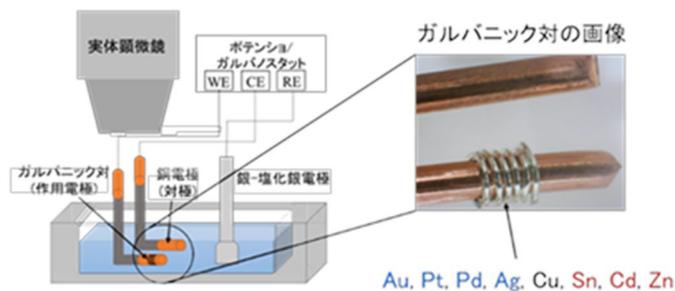


図3-1. 実験装置概略図

3. 1. 実験方法

3. 1. 1. ガルバニック対の自然浸漬電位測定

金属線(浸漬長さ 1 cm)、ガルバニック対をそれぞれ A、B 液に浸漬させ、デジタルマルチメーター(TEXIO DL-2142)を用いて、金属線は 30 分間、ガルバニック対は 1 分間自然浸漬電位測定を行った。

3. 1. 2. サイクリックボルタンメトリー

ポテンシオ/ガルバノスタット(AMETEK VersaSTAT3)を用いて、サイクリックボルタンメトリー(印加範囲 0~3.0 V(v.s. Ag-AgCl KCl 飽和)、掃引速度 0.01 V/s、3 往復)を行うと同時に実体顕微鏡(SHIMADZU STZ-171、観察像はHOZAN L-835にて撮影)によりその場観察を行った。

4. 研究成果

4. 1. 金属線とガルバニック対の自然浸漬電位測定結果

各金属線およびガルバニック対をそれぞれ A、B 液に浸漬させ、金属線は 30 分間、ガルバニッ

ク対は1分間自然浸漬電位測定を行った。A液を用いた金属線浸漬実験結果の一例を図4-1-1に示し、各金属の標準電極電位と金属線(測定から30分後)、ガルバニック対(測定から1分後)の電位測定結果の値を図的にまとめた結果を図4-1-2に示す。

図4-1-2より、両溶液中にて銅よりも貴な金属の電位は標準電極電位と比較して低い。A液中では、Pdが他金属と比べると電位があまり低くならず、標準電極電位と比較してAuとPdの高低が逆転していた。すなわち、この溶液中でPdが一番銅を溶解させやすいことが分かる。B液ではPtが他金属と比べると電位が低い結果が得られた。両溶液中にて、銅よりも卑な金属の電位は、銅のセメンテーション反応により徐々に電位が銅の電位に近づく。また、スズと亜鉛の電位は不安定であった。これらの結果より、両溶液中にて金、白金、パラジウム、銀は銅よりも電位が高いためカソード不純物として振る舞う。逆に、スズ、カドミウム、亜鉛は銅よりも電位が低いためアノード不純物として振る舞う。次に、ガルバニック対の自然浸漬電位測定結果について述べる。図4-1-2より、A液中では、銅よりも貴な金属線を巻いているガルバニック対の電位はほとんど銅の電位に近いが、詳細に見ると巻いている金属線の標準電極電位と同じ順位となる。銅よりも卑な金属線を巻いているガルバニック対は巻いている金属線に影響されて、銅の電位よりも低い電位となる。B液中では、A液中と比較して卑な金属を巻いているガルバニック対が銅の電位にとっても近いことを見出された。

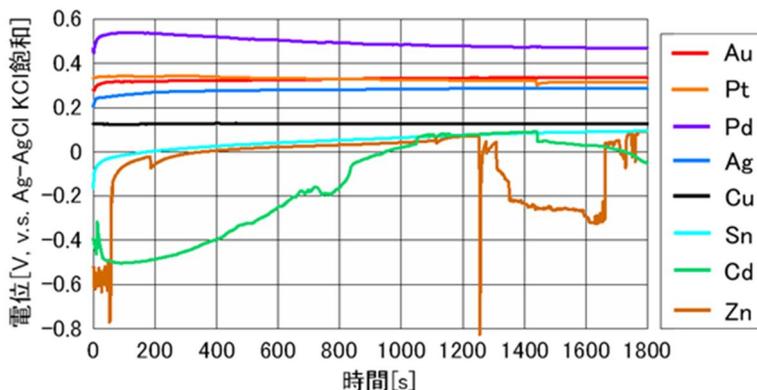


図4-1-1. 金属線の浸漬電位測定結果(A液)

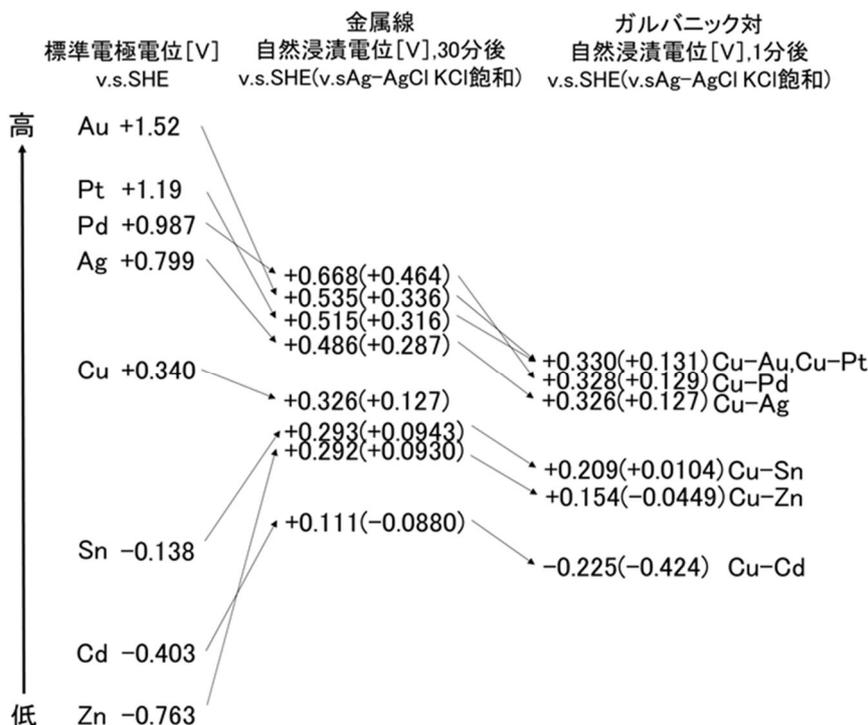


図4-1-2. A液中での浸漬電位測定結果

4.2. サイクリックボルタンメトリー測定結果

サイクリックボルタンメトリー測定結果の一例として図4-2-1に銅線に銀線を巻いたCu-Ag対と銅線に銀をめっきしたCu-Ag(めっき)対を用いた結果(A液)を示す。図4-2-1より明らかなように、銅線に銀線を巻いたCu-Ag対の方が酸素発生や還元ピークなどが顕著に表れており、本実験方法の優位性が確認できた。

図4-2-2に銅よりも貴な金属(カソード不純物)を巻いたガルバニック対にてサイクリックボ

ルタンメトリーを行ったときの1週目の結果を示す。なお、A液、B液ともに波形は似たような結果であったことからA液のみの一例を示している。Cu-Pt対とCu-Pd対は3.0Vまで印加するとオーバーロード(装置限界)してしまったため、どちらも2.6Vまでとした。全ガルバニック対の正掃引において0.3~0.4V付近で銅の溶解ピークがあり、それ以降不動態化して電流が流れなくなっている。高電位では巻き付けている金属線上から酸素発生を観測した。また、Cu-Ag対では0.6V付近で銀の溶解ピークが観測された。銅よりも卑な金属(アノード不純物)を巻いたガルバニック対の実験結果では全ガルバニック対において、0~0.6V付近で銅の溶解ピークが観測され、それ以降アノード不純物の溶解による電流が確認された。銅の溶解ピークの面積から銅の電気量を求めたところ、各ガルバニック対の電気量は大きい順に、Cu-Cd対、Cu-Zn対、Cu-Cu対、Cu-Sn対の順であった。

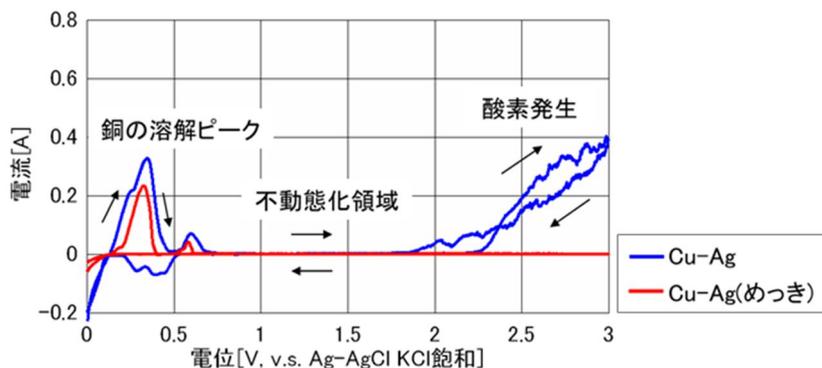


図 4-2-1. Cu-Ag 対と Cu-Ag(めっき) 対のサイクリックボルタンメトリー結果 (A 液)

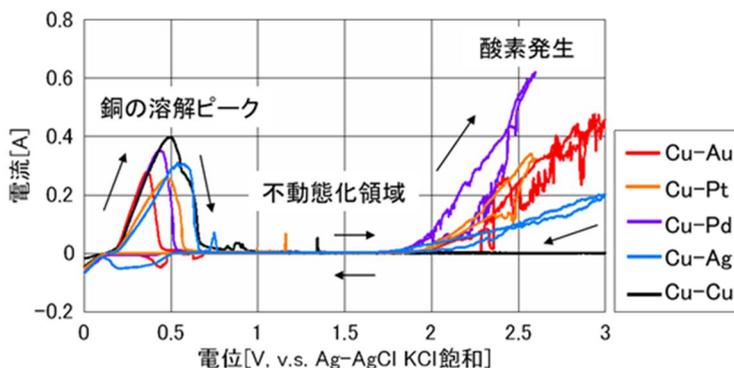


図 4-2-2. ガルバニック対のサイクリックボルタンメトリー測定結果(1 周目)

4.3. サイクリックボルタンメトリー測定時のガルバニック対の観察結果

本実験方法の特徴として、電気化学的な測定を行うと同時に電極の様子を実体顕微鏡にて同時に観察を行うことにある。以下に代表的な電極表面の観察結果について述べる。

図 4-3-1 に Cu-Cu 対 (A 液)、図 4-3-2 には Cu-Au 対 (A 液) を用いたサイクリックボルタンメトリー測定時の各ガルバニック対の観察結果を示す。図中右上には電位を記載しており、青色は正掃引(行き)、赤色は負掃引(帰り)である。カソード不純物を巻いた条件では全ガルバニック対において、銅の溶解ピークで銅線の色が暗く黒色に変化しており、高電位では巻いている金属線上からの酸素発生を観測した。また、Cu-Au 対、Cu-Pd 対、Cu-Ag 対では酸素発生中に金属線上に黒色の物質が析出しており、還元ピークにて溶解や剥がれ落ちる様子が観測された。アノード不純物のサイクリックボルタンメトリー測定時のガルバニック対の観察結果一例として図 4-3-3 に Cu-Sn 対の結果を示す。アノード不純物のガルバニック対は、セメンテーション反応により金属線上に銅が析出する。析出した銅の粒径は金属種ごとに異なっていた。亜鉛やカドミウムは銅との電位差が大きく溶解速度が速いため銅の粒径は大きく、逆にスズは比較的銅との電位差が小さいため溶解速度が遅く、銅の粒径が小さいことが見出された。

B 液を用いたカソード不純物のサイクリックボルタンメトリー測定時の各ガルバニック対の観察結果一例として図 4-3-4 に Cu-Au 対の結果を示す。カソード不純物を巻いた全ガルバニック対において、銅の溶解ピークで銅線の色が灰色や黒色に変化しており、高電位では巻いている金属線上からの酸素発生を観測した。また、A 液の時と同様に Cu-Au 対、Cu-Pd 対、Cu-Ag 対では酸素発生中に金属線上に黒色の物質の析出が観測された。さらに、銅線に緑色がかかった物質が析出しており、これは B 液の時のみの現象であった。B 液を用いアノード不純物の各ガルバニック対の観察結果から、全ガルバニック対において、銅の溶解ピークで銅線の色が灰色や黒色に変化している。また、Cu-Sn 対では高電位でスズ線上からの酸素発生を観測した。これは、B 液中においてスズが酸化スズに変化したのではないかと推察している。また、B 液中のカソード不純

物の時と同様、銅棒上には緑色(溶液の外では黄土色)の物質が析出していた。

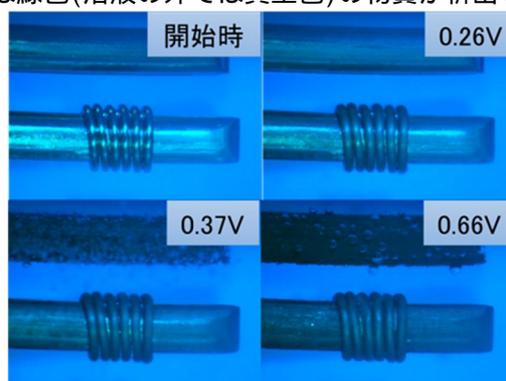


図 4-3-1. サイクリックボルタンメトリー測定時の Cu-Cu 対観察結果 (A 液)

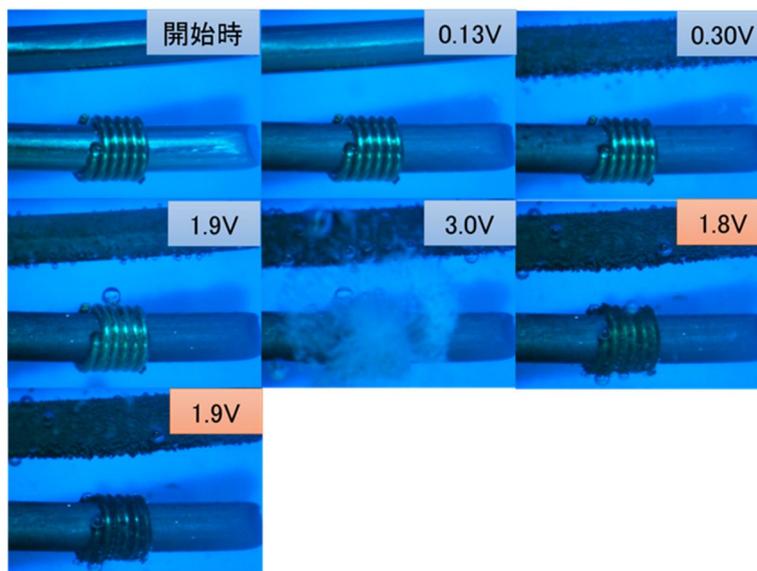


図 4-3-2. サイクリックボルタンメトリー測定時の Cu-Au 対観察結果 (A 液)

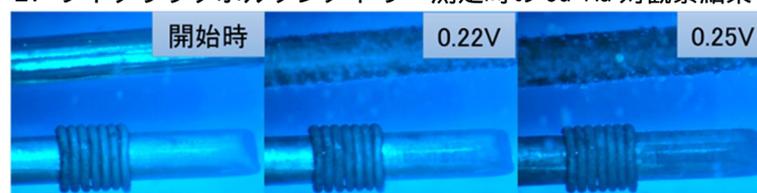


図 4-3-3. サイクリックボルタンメトリー測定時の Cu-Sn 対観察結果 (A 液)

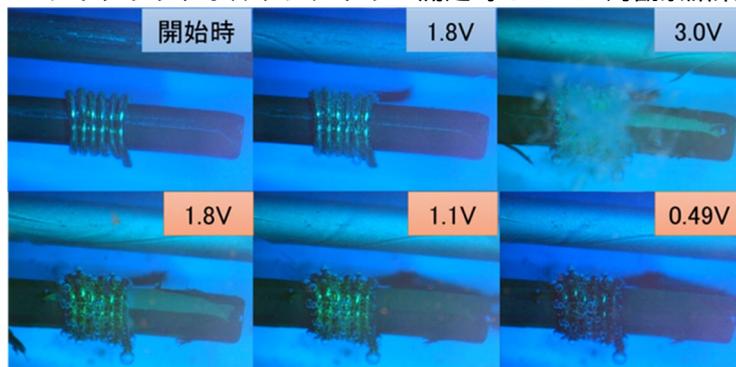


図 4-3-4. サイクリックボルタンメトリー測定中の Cu-Au 対観察結果 (B 液)

以上の結果より、本実験方法は簡便で電気化学的な挙動を測定しながらその場観察することが可能であり、さらに電気化学測定結果には表れない電極表面の変化などを明確に観察できることが見出された。今後は各種金属だけでなく合金なども調査し、不動態化に悪影響を及ぼす要因などを見出し、より最適な電解条件を探索する。

<引用文献>

- 1) 佐々木秀頭 二宮祐磨 岡部徹, 銅の電解精製とアノード不動態化, Journal of MMIJ Vol.136, No.3, (2020), <https://doi.org/10.2473/journalofmmij.136.14>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 TAKASAKI Yasushi、KAWAKAMI Shoichi、KUBO Hinako、KANEKO Hiroyuki	4. 巻 139
2. 論文標題 酸性硫酸銅水溶液中における銅と銀および亜鉛のガルバニック対の電気化学的挙動とその場観察	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of MMIJ	6. 最初と最後の頁 39～46
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2473/journalofmmij.139.39	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高崎康志
2. 発表標題 銅電解精製を考慮したガルバニック対のアノード分極特性と形態のその場観察
3. 学会等名 資源・素材学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保雛乃
2. 発表標題 銅電解精製を考慮したアノードおよびカソード不純物金属線巻き銅電極のアノード分極特性とその場観察
3. 学会等名 資源・素材学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金児紘征
2. 発表標題 銅電解精製に関する銅 - アノード不純物対のガルバニック挙動
3. 学会等名 資源・素材学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高崎康志
2. 発表標題 銅電解精製を考慮したガルバニック対のアノード分極特性と形態のその場観察
3. 学会等名 資源・素材学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高崎康志
2. 発表標題 銅電解精製における銅アノードの不動態化におよぼす不純物のガルバニック腐食
3. 学会等名 一般社団法人資源・素材学会
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	金見 紘征 (KANEKO HIROYUKI) (20006688)	秋田大学・名誉教授・名誉教授 (11401)	

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