

亜鉛電解採取における直鎖状高分子添加剤の効果と 経時劣化に関する研究

仁科, 一彦

<https://hdl.handle.net/2324/1441195>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



論文要旨

区 分	甲	氏 名	仁科 一彦
論文題名 亜鉛電解採取における直鎖状高分子添加剤の効果と経時劣化に関する研究			

論文内容の要旨

Zn 電解採取において析出 Zn の表面を平滑にするとともに不純物による電析 Zn の電流効率低下を抑制する目的で、ゼラチンが添加されている。Zn 電解採取時の不純物は、その種類に応じて Zn 電解への悪影響の電気化学的な作用機構が異なるので不純物を含有する浴において、高分子添加剤の作用機構を明らかにする必要がある。また、高分子添加剤は電解浴中で分解してその効果がなくなるので、その劣化過程を電析 Zn の陰極電位と表面形態ならびに添加剤の分子量により評価することは、実用上、重要である。そこで本研究は、高分子添加剤としてゼラチン、ゼラチンと同じ直鎖状高分子で化学的に安定であるポリエチレングリコール(PEG)を用いて、無機不純物を含む電解採取液からの電析 Zn の再溶解挙動に及ぼす高分子添加剤の影響および添加剤の経時劣化挙動を調べた。

本論文は 5 章から成る。第 1 章では上述したような本研究を始めるに至った背景について Zn 電解採取における添加剤の効果と研究の経緯、本論文の目的および構成を記した。

第 2 章では、不純物を含有した Zn 電解採取浴における電析 Zn の再溶解挙動に及ぼす PEG 添加の影響を調べた。電析 Zn の再溶解に及ぼす PEG の影響は、共存する不純物の種類により異なった。不純物として I 群の Cu を含む浴では、PEG を添加した方が電析 Zn の再溶解が起こり易くなった。PEG は Zn の析出を抑制するが、拡散限界で析出している Cu に対しては影響を及ぼさないため、PEG 添加により電析物の Cu 含有率が高くなり、陰極の水素過電圧が低下したためと考えられる。不純物として II 群の Ni, Co を含む浴では、PEG を添加すると水素の発生反応が抑制され、Zn の再溶解が生じ難くなった。III 群の Sb を含む浴では、水素発生が促進され電流効率が大きく低下したが、PEG を添加すると電位が分極し電流効率も増加した。Zn 電析の再溶解、電位の復極に対する II, III 群の不純物の悪影響は、PEG の分子量が大きくなるほど、また添加量が多くなるほど緩和されると結論した。

第 3 章では、Zn の連続電解におけるゼラチン、PEG の添加効果の経時変化を調べた。Zn の連続電

解を行った場合、ゼラチン、PEG 添加による Zn 電析電位の分極は時間の経過とともに減少した。分極に対する添加剤の効果は、PEG の方がゼラチンより長く持続した。電解浴を放置した場合、ゼラチン添加による Zn 電析電位の分極は連続電解の際と同様に時間の経過とともに減少したが、その減少速度は連続電解の場合より緩やかとなった。一方、PEG 添加の場合は電解浴放置による分極の減少はほとんど認められなかった。続電解時の電析 Zn の表面形態、結晶配向性は陰極電位の経時変化の傾向と良く対応し、陰極電位の分極が大きくなるほど、その結晶子サイズが小さく $\{10\bar{1}1\}$ 面に優先配向した。しかし、添加剤の経時劣化により分極が小さくなると、Zn の形態、結晶配向性は添加剤を含まない浴から得られたものに近づいた。以上のように、高分子添加剤の経時劣化は、電析 Zn の陰極電位および表面形態により評価できると結論した。

第 4 章では、Zn 電解採取におけるゼラチンと PEG の分子量の経時変化と、ゼラチンの分解に及ぼす各種因子の影響を調べた。ゼラチンの分子量は、電解を行わずに浴を放置した場合も、時間の経過に伴い大きく低下した。ゼラチンの添加により、陰極電位は初期に大きく分極し、時間の経過に伴い貴側に移行したが、その分極効果が時間の経過に伴い減少したのは、ゼラチンの分解によることが明らかとなった。ゼラチンの分解は、電解を行うことにより促進され、陽極室の方が陰極室よりゼラチンの分解が速いことが分かった。しかし、陽極室と陰極室での分解の速度の差は小さく、陰極でもゼラチンの分解が進行することが分かった。浴放置における加水分解反応によるゼラチンの分解速度定数 k' と硫酸濃度にはほぼ直線関係が成立し、 k' は硫酸濃度の増加に伴い著しく大きくなった。また、 k' は、液温度が高くなると顕著に増加したが、 Zn^{2+} と Cu^{2+} の影響は無いことが分かった。 $\ln k'$ と $1/T$ には、ほぼ直線関係が認められ、アレニウスの式が成立した。 H_2SO_4 を 1.5 mol/dm^3 含む電解採取浴を放置した際のゼラチン分解の活性化エネルギーをアレニウスプロットの傾斜より算出したところ $60.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、 $k' = 7.4 \times 10^3 \exp(-60.1 \times 10^3/RT) \text{ (min}^{-1}\text{)}$ の式が求められた。一方、PEG はゼラチンに比べその分解速度が遅く、電解浴を放置しても加水分解反応をほとんど起こさなかった。ペプチド結合からなるゼラチンに比べエーテル結合をしている PEG は主鎖が安定であるため、分解し難いと考察した。

第 5 章は結論であり、各章で得られた結果をまとめている。