



濃厚塩化カルシウム水溶液からの鉛電析*

宮本 真之¹ 北田 敦² 安達 謙³
 深見 一弘⁴ 邑瀬 邦明⁵

Lead Electrodeposition from Highly Concentrated Calcium Chloride Aqueous Solutions

by Masayuki MIYAMOTO^a, Atsushi KITADA^{a*}, Ken ADACHI^{a,b},
 Kazuhiro FUKAMI^a and Kuniaki MURASE^a

a. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

(*Corresponding author, E-mail: kitada.atsushi.3r@kyoto-u.ac.jp)

b. Current address: Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

CaCl₂ is a low-toxic, inexpensive reagent that dissolves in large amounts in water to form highly concentrated aqueous solutions, or hydrate melts electrolyte. In this work, it was investigated that the concentrated CaCl₂ aqueous solutions (aq) as novel lead (Pb) electrodeposition baths. While PbCl₂ is poorly soluble in water at room temperature, PbCl₂ dissolved up to 0.452 mol kg⁻¹ ([Pb(II)] = 93.7 g kg⁻¹) by the formation of PbCl₄²⁻ complexes in the concentrated CaCl₂ aq due to its high Cl⁻ activity. Electrochemical measurements confirmed that the apparent exchange current density and the limiting current density of Pb electrodeposition decreased with increasing CaCl₂ concentration. Since the diffusion of Pb(II) species was limited due to the high viscosity and ionic strength of the solution, agitation was effective in improving ion transport and electrodeposition rate. The presence of chloride ions in Pb electrolysis is usually detrimental due to the low solubility of PbCl₂, however, the highly concentrated CaCl₂ solution can be a potential candidate electrolyte for PbCl₂-based electrolytic processes.

KEY WORDS: Lead Electrolysis, Concentrated Aqueous Solution, Calcium Chloride, Lead Chloride, Chloride Solution

1. 緒 言

鉛地金の需要は主に鉛蓄電池が占めるが、自動車生産台数の増加にともない今後その消費量の増加が見込まれる¹⁾。また、環境規制の観点から電子機器など他の用途における鉛の使用量が縮小する一方で、廃電子機器や銅、亜鉛製錬残渣から鉛を効率よく分離回収することがより重要になっている。鉛製錬において、乾式工程にて還元精製された粗鉛の最終精製には、電解精製、特にケイフッ酸 (H₂SiF₆ 水溶液) を電解浴に用いる Betts 法^{2,3)} が広く採用されている。一方で、ケイフッ酸浴はフッ化水素 (HF) や四フッ化ケイ素 (SiF₄) の揮発による大気汚染が懸念される。また、フッ素の排水規制も強化傾向にあり、フッ素フリーで環境負荷の小さい代替浴が求められる。

鉛の電析浴は電解精製のほかに Sn-Pb 共晶はんだの電気めっきなどの用途でも検討および実用化されており⁴⁾、工業的に用いられているハウフッ酸浴⁵⁾ やスルファミン酸浴⁶⁾ をはじめとし、

メタンスルホン酸浴⁷⁾、アルカリ浴⁸⁾ などの水溶液のほかに、深共晶溶媒 (DES; deep eutectic solvent)⁹⁾ やイオン液体¹⁰⁾ からの電析も報告されている。しかし、鉛塩の溶解度、用いる薬剤のコスト、電析形態などの観点から実用に至る候補は限定される。また、塩化物浴を電析に用いた例としては、廃バッテリーの湿式リサイクルプロセス¹¹⁻¹³⁾ が研究されている。ここでは、塩化物浴へ鉛化合物を浸出したのち電解採取により金属 Pb を回収している。一方で、ここで使われている浴では PbCl₂ の溶解度が一般的な電解精製浴の Pb(II) 濃度 (Betts 法で [Pb(II)] = 70 g dm⁻³) に比べて低く、Pb(II) 濃度の高い浴を必要とするプロセスへの応用は困難である。

我々は、塩化カルシウム (CaCl₂) 等の金属塩化物を多量に溶解した超濃厚電解質水溶液のもつ特異性に着目し、金属電析浴に展開してきた^{14,15)}。特異性について一例をあげると、融点 29.8¹⁶⁾ °C の塩化カルシウム 6 水和物 (CaCl₂ · 6H₂O) ではほとんど全ての水分子が Ca²⁺ に配位した構造の液体となることが報告されている¹⁷⁾。室温付近に融点をもつこのような系は熔融水和物 (ハイドレートメルト) と呼ばれ、イオンとの相互作用が小さいいわゆる自由水が少ないことで Cl⁻ 活量が非常に大きくなる¹⁸⁾。また融雪剤としても利用されている CaCl₂ は、安価で毒性が低く排水規制もないため工業的な取り扱いが容易であると期待される。以上の観点から、濃厚 CaCl₂ 浴は塩化物錯体形成を浴設計に取り入れた金属電析浴としての利用が見込まれる。我々はこれまでに、純水には難溶な塩化銀 (AgCl) が、濃厚 CaCl₂ 水溶

*2021 年 5 月 26 日受付 2021 年 10 月 5 日受理 2021 年 3 月 10 日、資源・素材学会 2021 年度春季大会にて一部発表

1. 学生会員 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 博士後期課程

2. 正会員 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 助教

3. 学生会員 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 博士後期課程

(現: 正会員 東北大学 多元物質科学研究所 助教)

4. 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 准教授

5. 正会員 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 教授

[著者連絡先] E-mail: kitada.atsushi.3r@kyoto-u.ac.jp (京都大学・北田)

キーワード: 鉛電解, 濃厚水溶液, 塩化カルシウム, 塩化鉛, 塩化物水溶液

液の高い Cl^- 活量に起因して塩化物錯体として溶解すること、および高粘性のために拡散係数が通常の水溶液よりも 1 桁低下することに起因して平滑置換銀めっきが可能であることを明らかにした¹⁴⁾。これをヒントに、 AgCl と同じく純水には難溶な塩化鉛 (PbCl_2) においても、濃厚 CaCl_2 浴を用いることで、電析浴として利用できるレベルの Pb(II) イオンを塩化物錯体として含む浴を建浴できるのではないかと考えた。実際、塩化物イオン濃度の高い水溶液への溶解度が向上するという報告がいくつか見られる¹⁹⁻²¹⁾。しかしながらそうした水溶液とくに濃厚 CaCl_2 水溶液への PbCl_2 の溶解性やそこからの鉛の電析挙動について詳細に検討した事例はない。本研究では鉛電析浴としての利用性を検討するために、 PbCl_2 の CaCl_2 水溶液への溶解度および PbCl_2 を溶解させた濃厚 CaCl_2 水溶液からの鉛の電析挙動を調べた。

2. 実験方法

2・1 CaCl_2 水溶液への PbCl_2 の溶解度測定

CaCl_2 (純度 95 %, 富士フイルム和光純薬) を純水に溶解し、種々の濃度の CaCl_2 水溶液を得た。次に、十分量の PbCl_2 (純度 99 %, 富士フイルム和光純薬) を加え、液温 30 °C、マグネティックスターラーを用いた回転速度 300 rpm での 12 時間の攪拌によりこれを飽和濃度まで溶解させたのち、フィルター濾過により残渣を除去し、 PbCl_2 が飽和した CaCl_2 水溶液を得た。続いて、この飽和溶液 0.1 mL を 100 mL メスフラスコに取り、硝酸 (濃度 60 wt.%, ナカライテスク) 1 mL とチオ尿素 (純度 99 %, 東京化成工業) 2.5 g を添加したのち純水で定容して、濃度を 1000 倍に希釈した溶液を得た。チオ尿素は、希釈時に PbCl_2 が析出するのを防ぐための錯化剤として加えた。誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) (エスアイアイ・ナノテクノロジー, PSP3500) により希釈溶液中の Pb 濃度を測定し、得られた濃度より希釈前の飽和溶液の Pb 濃度を求めることで PbCl_2 の飽和溶解度を決定した。ICP-OES 測定における検量線は市販の Pb 標準液を用いて作成した。

2・2 電気化学測定

測定は全て室温、大気下で行った。まず、 PbCl_2 を 10 mmol kg^{-1} 溶解させた濃度 9.74 mol kg^{-1} もしくは 5.84 mol kg^{-1} の CaCl_2 水溶液に浸漬した Pb 板の自然浸漬電位を測定した。 Pb 板 (純度 99.99 %, ニラコ) をエメリー紙で研磨し、純水で洗浄して作用極として用いた。なお、 Pb は柔らかい金属であるため、エメリー紙で研磨すると研磨剤粒子が Pb 板表面に埋没してしまう恐れがあるが、測定結果には影響しないと判断した。参照電極には濃度 3.33 M ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) の KCl 水溶液に浸漬した銀-塩化銀電極を用い、試験溶液との間には多孔質ガラスの液絡を置いた。自然浸漬電位の測定にはポテンショ/ガルバノスタット (BioLogic, SP-300) を用いた。次に、 CaCl_2 水溶液中での Pb(II) イオンの電気化学挙動を調査するため、サイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。作用極には Pt ディスク電極 (直径 3 mm) を、対極にはグラッシーカーボン電極を、参照電極には上記と同様のものをそれぞれ用いた。同水溶液中での Pb(II) イオンの拡散係数を測定するため、回転ディスク電極 (RDE) を用いた対流ボルタンメトリーを行った。作用極には Pt ディスク電極 (直径 5 mm) を用い、対極と参照電極は上記と同様のものをを用いた。回転電極装置 (北斗電工, Dynamic Electrode HR-201) および上記のポテンショ/ガルバノスタットを用いてリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行った。溶液の静粘性係数は EMS 粘度計 (京都電子工業株式会社, EMS-1000) を用いて測定した。マイクロピペットを用いて量りとした 1 mL の溶液の重量から溶液の密度を求め、静粘性係数を溶液の密度で割ることで動粘性係数を得た。また、 CaCl_2

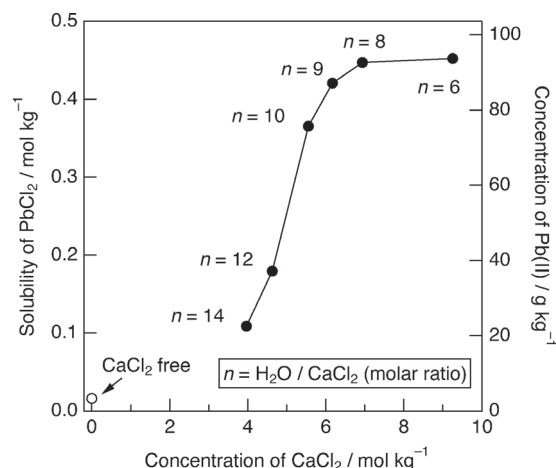


Fig. 1 Solubilities of PbCl_2 (closed circle) in aqueous CaCl_2 solution with six different CaCl_2 concentrations at room temperature. The solubility in CaCl_2 -free pure water²²⁾ is also indicated (open circle).

水溶液との比較のため、 NaNO_3 (純度 98 %, 富士フイルム和光純薬) を 0.10 mol kg^{-1} 、 $\text{Pb(NO}_3)_2$ (純度 99.5 %, ナカライテスク) を 10 mmol kg^{-1} 含む比較的希薄な水溶液での電気化学挙動を調査した。

2・3 電析試験

PbCl_2 を 100 mmol kg^{-1} 溶解させた濃度 5.84 mol kg^{-1} の CaCl_2 水溶液を用いて、鉛電析試験を行った。作用極には、電極の垂直性を保つことができ、かつ電析 Pb の X 線回折パターンと見分けがつく Cu 板 (ハルセル用陰極板, 山本鍍金試験器) を流用した。 Cu 板は幅 1 cm の短冊状に切り出し、脱脂用薬剤 (エースクリーン 850, 奥野製薬工業) に浸漬して脱脂を行った後、純水で洗浄して用いた。また露出面積が 1 cm × 1 cm となるようフッ化樹脂テープで表面を被覆した。対極に Pb 板を用いてアノード溶解することも可能であったが、長時間の電解や高電流密度での電解など電解条件によっては Pb アノードに不動態化が起こった。電析挙動を調べる本研究では、それらの影響を除くために対極には不溶性電極である IrO_2 被覆 Ti 電極を用いた。参照電極は前節と同様のものをを用いた。試験溶液に対して測定した Pb 板の自然浸漬電位に比べて 100 mV 卑な電位において定電位電析を行った。比較として $\text{Pb(NO}_3)_2$ を 100 mmol kg^{-1} 溶解させた 0.10 mol kg^{-1} の NaNO_3 水溶液を用いて同様の実験を行った。通電電量は 1 C cm^{-2} に統一した。なお、 NaNO_3 - $\text{Pb(NO}_3)_2$ 水溶液では対極において PbO_2 の生成に由来すると思われる不動態化が起こり、電解の継続が困難であったため、水溶液へさらに少量の硝酸 (濃度 60 wt.%) を添加して pH を 1.0 に調整した溶液を用いて試験した。 CaCl_2 - PbCl_2 水溶液では、電解後に作用極をそのまま純水で水洗すると、電極表面に残存した試験溶液が希釈され、 PbCl_2 が析出し表面に沈着する恐れがある。これを防ぐため、まず PbCl_2 を含まない濃厚 CaCl_2 水溶液で作用極表面をよく洗浄したのち、純水による水洗を行った。電解液量は約 50 mL とし、溶液の攪拌を行う際にはマグネティックスターラーを用いて電解セルの底部で小型の攪拌子を回転速度 400 rpm で回転させた。得られた電析物について、X 線回折測定 (XRD) (リガク, RINT2200) により結晶相の同定を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) (キーエンス, VE-8800) にて得られた電析物の表面観察を行った。

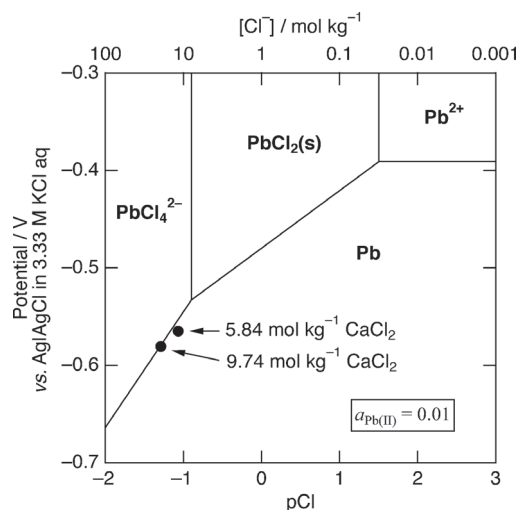
3. 結果および考察

3・1 CaCl_2 水溶液への PbCl_2 の溶解度測定

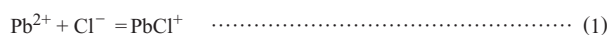
Fig. 1 に質量モル濃度であらわした CaCl_2 水溶液への PbCl_2 の

Table 1 Solubilities of various lead salts in pure water and solubilities of PbCl₂ in aqueous CaCl₂ solution with six different CaCl₂ concentrations.

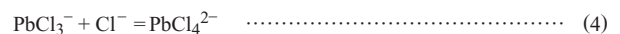
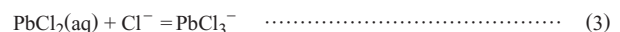
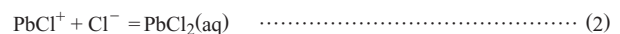
Lead salt	Solubility (g-Pb dm ⁻³)	Solubility (g-Pb kg ⁻¹)	Ref.
Lead fluorosilicate, PbSiF ₆	409	—	4
Lead sulfamate, Pb(NH ₂ SO ₃) ₂	368	—	4
Lead chloride, PbCl ₂ in			
9.25 mol kg ⁻¹ CaCl ₂ aq (<i>n</i> = 6)	66.7	93.7	This work
6.94 mol kg ⁻¹ CaCl ₂ aq (<i>n</i> = 8)	72.8	92.7	This work
6.17 mol kg ⁻¹ CaCl ₂ aq (<i>n</i> = 9)	70.6	87.2	This work
5.55 mol kg ⁻¹ CaCl ₂ aq (<i>n</i> = 10)	62.9	75.7	This work
4.63 mol kg ⁻¹ CaCl ₂ aq (<i>n</i> = 12)	31.0	37.2	This work
3.96 mol kg ⁻¹ CaCl ₂ aq (<i>n</i> = 14)	19.8	22.6	This work
Lead chloride, PbCl ₂ in pure water	7.2	—	4
Lead sulfate, PbSO ₄	0.03	—	4

Fig. 2 Potential-pCl diagram ($pCl = -\log a_{Cl^-}$) of the Pb-Cl-H₂O system at 25 °C ($a_{Pb(II)} = 0.01$), in which rest potentials of Pb electrode immersed in concentrated aqueous solutions with two different CaCl₂ concentrations containing 10 mmol kg⁻¹ Pb(II) are indicated. The scale on the upper side of the horizontal axis was marked assuming that a_{Cl^-} is equal to $[Cl^-]$.

溶解度を示す。CaCl₂ 濃度の増大とともに PbCl₂ 溶解度は増大し、CaCl₂ 濃度 6.94 mol kg⁻¹ (H₂O/CaCl₂ モル比 *n* = 8) において PbCl₂ 溶解度はほぼ上限に達した。また、CaCl₂ 濃度 9.25 mol kg⁻¹ (*n* = 6) において PbCl₂ 溶解度は最大 0.452 mol kg⁻¹ ([Pb(II)] = 93.7 g kg⁻¹) を示した。なお、PbCl₂ の溶解度を溶液の体積あたりの濃度であらわすと、CaCl₂ 濃度 6.94 mol kg⁻¹ (*n* = 8) において PbCl₂ 溶解度は最大 0.351 mol dm⁻³ ([Pb(II)] = 72.8 g dm⁻³) を示した。純水中への PbCl₂ 溶解度は、例えば Critical Stability Constants²²⁾ に記載の溶解度積 $\log K_{sp} = -4.78$ (25 °C, イオン強度 *I* = 0) から算出すると 16 mmol kg⁻¹ ([Pb(II)] = 3.3 g kg⁻¹) となる。すなわち、濃厚 CaCl₂ 水溶液中への PbCl₂ の溶解度は、純水に比べて最大約 28 倍におよぶことがわかった。CaCl₂ 水溶液の濃厚化にしたがう PbCl₂ 溶解度の増大は、高 Cl⁻ 活量下で以下の式 (1)–(4) のように形成する [PbCl₄]^{(*n*-2)-} 錯体が安定化したためであると考えるのが妥当である^{20,22)}。

Table 2 Formation constants of Pb(II)-Cl complexes, solubility product of PbCl₂ and standard electrode potential used to draw the potential-pCl diagram.

Reactions	$\log K$ (25 °C, <i>I</i> = 3.0)	Ref.
$Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+$	1.17	22
$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2(aq)$	1.7	22
$Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^-$	1.9	22
$Pb^{2+} + 4Cl^- = PbCl_4^{2-}$	1.2	22
$PbCl_2(s) = Pb^{2+} + 2Cl^-$	-5.0	22
Redox pair	E° (V vs. SHE)	Ref.
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.126	23



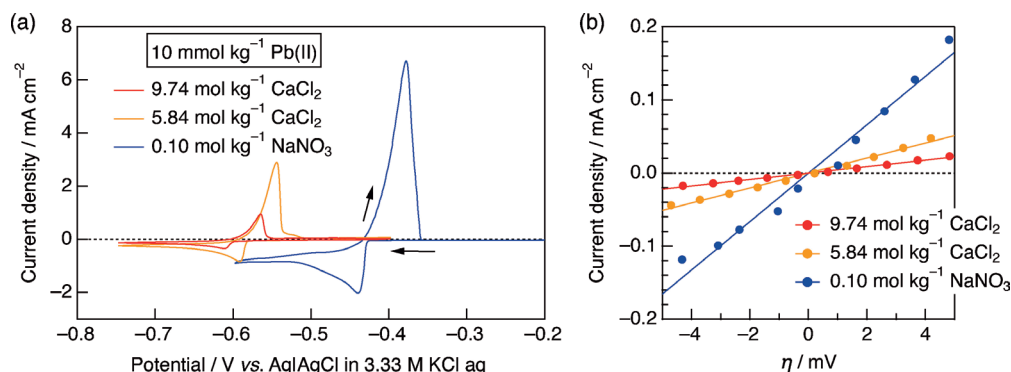
濃厚 CaCl₂ 水溶液中への PbCl₂ の溶解度およびいくつかの代表的な鉛塩の純水への溶解度を Table 1 に示す。濃厚 CaCl₂ 水溶液中への PbCl₂ の溶解度については質量モル濃度および体積モル濃度であらわした値をともに示す。濃厚 CaCl₂ 水溶液中の PbCl₂ の溶解度は、鉛の電解精製浴に用いられるケイフッ化鉛 (PbSiF₆) やスルファミン酸鉛 (Pb(NH₂SO₃)₂) の溶解度ほど大きくはないものの、Pb 電析プロセスで使用するにあたって十分な Pb(II) 濃度で建浴できると判断した。

3・2 電気化学測定

Pb(II) 濃度を 10 mmol kg⁻¹ とした CaCl₂-PbCl₂ 水溶液への Pb 板の自然浸漬電位を、pCl (= -log a_{Cl^-} , ここでは便宜的に浴に含まれる Cl⁻ イオンの分析濃度 $[Cl^-]$ を a_{Cl^-} と等しいとみなした) に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。また、Table 2 に示す錯生成定数²²⁾ および Pb²⁺/Pb 酸化還元対の標準電極電位²³⁾ を用いて計算した電位-pCl 図を Fig. 2 中に重ねて示す。なお、電

Table 3 Equilibrium reactions and conditions used to draw the potential-pCl diagram. The electrode potentials are indicated with reference of Ag/AgCl in 3.33 M KCl aq.

Equilibrium reactions	Equilibrium conditions
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	$E(\text{V}) = -0.332 + 0.0295 \log a_{\text{Pb(II)}}$
$\text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	$E(\text{V}) = -0.480 + 0.0591 \text{ pCl}$
$\text{PbCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pb} + 4\text{Cl}^-$	$E(\text{V}) = -0.367 + 0.118 \text{ pCl} + 0.0295 \log a_{\text{Pb(II)}}$
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{s})$	$2\text{pCl} = 5.0 + \log a_{\text{Pb(II)}}$
$\text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_4^{2-}$	$2\text{pCl} = -3.8 - \log a_{\text{Pb(II)}}$

**Fig. 3** (a) Cyclic voltammograms (2nd cycle) on Pt for concentrated CaCl_2 aq and $0.10 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaNO}_3$ aq containing $10 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Pb(II)}$, at a scan rate of 5 mV s^{-1} and (b) the positive-directed voltammograms near the intercept of the potential axis.

位-pCl 図の描画では Table 3 に示す各平衡反応を考慮し、酸化物や水酸化物が生成しない pH 範囲であることを仮定した。濃厚 CaCl_2 水溶液における Pb の自然浸漬電位は、 Pb(II) 種が水和イオンとして溶存する Pb^{2+}/Pb 酸化還元対の平衡電極電位に比べて約 180 mV 卑にシフトし、 $\text{PbCl}_4^{2-}/\text{Pb}$ 酸化還元対の平衡電極電位とよく一致した。このことから、前節で述べたように、濃厚 CaCl_2 水溶液中の Pb(II) 種は塩化物錯体 PbCl_4^{2-} であると考えられる。

Pb(II) 濃度を 10 mmol kg^{-1} とした CaCl_2 - PbCl_2 水溶液および NaNO_3 - $\text{Pb(NO}_3)_2$ 水溶液について、Pt 電極を作用極に用いて測定したサイクリックボルタモグラム (CV) を Fig. 3(a) に示す。電位掃引速度は 5 mV s^{-1} とし、掃引は自然浸漬電位からまずカソード方向へ行い、ついでアノード方向へと折り返した。Fig. 3(a) にはこのようなサイクルで得られた CV のうち、電極表面の初期状態の影響が小さい 2 サイクル目のボルタモグラムを示している。Fig. 3(a) の CV においてアノード方向への掃引時に還元電流と酸化電流が切り替わる電位軸切片の電位を、Fig. 3(b) では 0 V と表記し、かつその近傍を拡大している。Fig. 3(b) において電位 0 V を基準に $\pm 5 \text{ mV}$ の範囲で Butler-Volmer 式の低過電圧近似²⁴⁾ (5) より交換電流密度を見積もった。

$$i = i_0 \frac{mF}{RT} \eta \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 i_0 は交換電流密度、 m は律速過程の反応電子数 (= 2)、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度 (= 298.15 K)、 η は過電圧を表す。また、カソード方向からアノード方向へ折り返す電位における電流密度を、無攪拌下でのカソード限界電流密度とみなして読み取った。各溶液について得られた交換電流密度および限界電流密度を Table 4 にまとめる。なお、式 (5) の低過電圧近似や、高過電圧近似 (Tafel 領域の電流軸への切片) によ

Table 4 Exchange current densities (i_0) and limiting current densities (i_L).

Solutions	$i_0 (\mu\text{A cm}^{-2})$	$i_L (\mu\text{A cm}^{-2})$
$9.74 \text{ mol kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$	57	134
$5.84 \text{ mol kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$	131	243
$0.10 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaNO}_3$	425	902

り交換電流密度をより正確に求めるには定常状態の分極曲線を用いるのが理想である。しかし、本研究の系のように金属の析出溶解により電極表面の状態が刻々変化する場合、定常状態の分極曲線を測定しにくい。そこで、本研究では動的測定である CV の結果から交換電流密度を見積もる便法をとった。このとき、電位掃引時の電極近傍のレドックス種の濃度分布は定常状態における濃度といくぶん乖離するため、算出した交換電流密度は真の値に対して電位掃引操作に依存するずれを含むが、その影響は小さいとみなした。

Fig. 3(a) より、濃厚 CaCl_2 水溶液では希薄 NaNO_3 水溶液に比べて還元電流がより卑な電位から流れ始めることがわかる。これは、前述した酸化還元対の違いに由来する平衡電極電位のシフトに対応する。また、 CaCl_2 濃度が 5.84 から 9.74 mol kg^{-1} に増加した場合、還元電流はより抑制された。Table 4 より、 CaCl_2 濃度の増加にしたがい交換電流密度および限界電流密度がいずれも減少していることがわかる。特に、濃度 9.74 mol kg^{-1} の濃厚 CaCl_2 水溶液では、希薄 NaNO_3 水溶液と比べて交換電流密度が 1 桁減少している。交換電流密度は電極反応の反応速度をあらわす指標である。 CaCl_2 濃度の増加による交換電流密度の減少は、

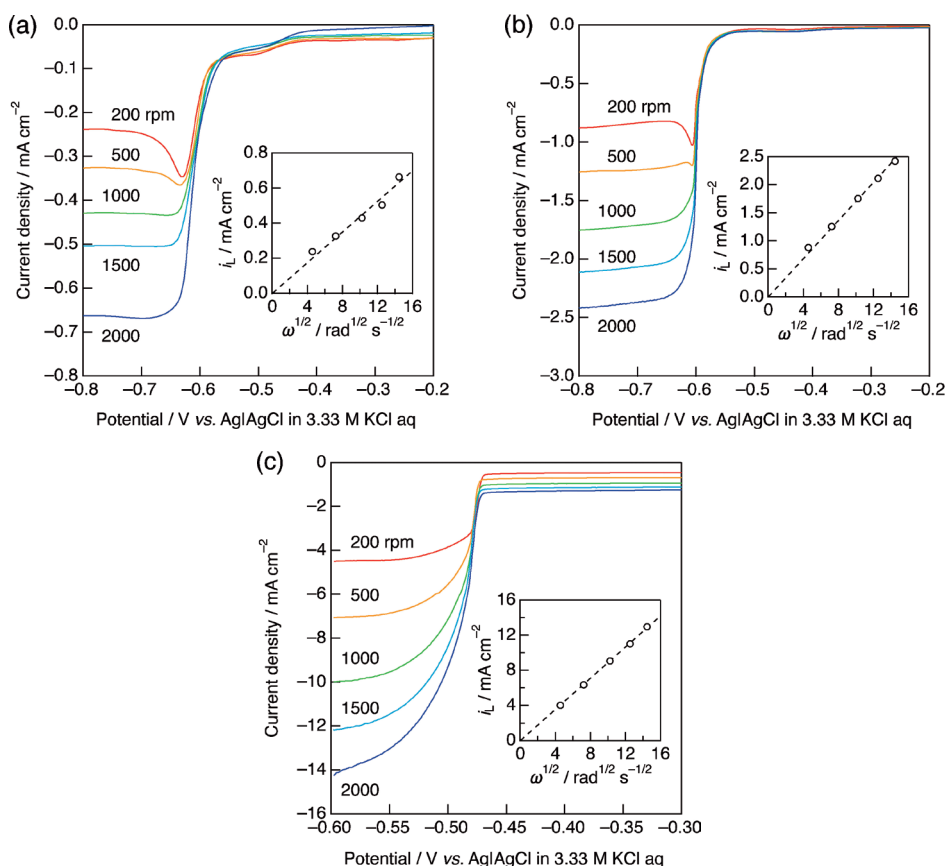


Fig. 4 Linear sweep voltammograms measured using RDE for 10 mmol kg⁻¹ Pb(II) solutions of (a) 9.74 mol kg⁻¹ CaCl₂ aq, (b) 5.84 mol kg⁻¹ CaCl₂ aq, and (c) 0.10 mol kg⁻¹ NaNO₃ aq, at a scan rate of 10 mV s⁻¹.

Table 5 Static viscosity (μ), density (d), dynamic viscosity (ν), diffusion coefficient of Pb(II) species (D) and Nernst diffusion layer thickness (δ) under static condition for each aqueous solutions containing 10 mmol kg⁻¹ Pb(II).

Solutions	μ (mPa s)	d (g cm ⁻³)	ν (mm ² s ⁻¹)	D (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹)	δ (μ m)
9.74 mol kg ⁻¹ CaCl ₂	39	1.53	26	0.25	26
5.84 mol kg ⁻¹ CaCl ₂	7.3	1.38	5.3	1.1	70
0.10 mol kg ⁻¹ NaNO ₃	0.95	1.01	0.94	6.3	135

PbCl₄²⁻/Pb 酸化還元反応の活性化エネルギーが Pb²⁺/Pb 酸化還元反応のそれと比べて高く、反応速度定数が小さいためであると考えられる。Cl⁻活量の増大により、アコイオン (Pb²⁺) に比べて熱力学的に安定な PbCl₄²⁻ がより優勢となるため、脱配位子をとまなう電析反応が速度論的にも起こりにくくなるものと思われる。また、限界電流密度の減少は、液の粘性や液中のイオン間相互作用の増大に由来して Pb(II) 化学種の拡散が不利になったためと考えられる。これをさらに検証するため、以下では対流ボルタメトリー測定により液中の Pb(II) 化学種の拡散係数を評価した。

3・3 回転ディスク電極を用いた対流ボルタメトリー

前節と同じ組成の各溶液について、RDE を用いて電位掃印速度 10 mV s⁻¹ で測定したリニアスイープボルタモグラムの Fig. 4(a)–(c) に示す。濃厚 CaCl₂ 水溶液 (Fig. 4(a), (b)) において、電位 -0.6 V より卑な電位での還元電流は Fig. 3 と同様に Pb 電析

に対応する。希薄 NaNO₃ 水溶液において、Pb 電析が始まる電位 -0.47 V より貴な電位範囲で一定の還元電流が確認された。この還元電流と回転速度の平方根 $\omega^{1/2}$ の間にはよい直線関係が見られたことから、これは硝酸イオンの還元に関する限界電流と考えられる。以降の解析では、これをバックグラウンド電流として差し引くことで Pb 電析の限界電流密度を求めた。

Levich の式²⁵⁾ (6) によれば、以下の関係が成り立つ。

$$i_L = -0.62mFD^{2/3}\nu^{-1/6}c\omega^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 i_L は限界電流密度、 D は反応物の拡散係数、 ν は溶液の動粘性係数、 c は溶液バルクにおける反応物濃度、 ω は電極の回転角速度を表す。 c には溶液の密度を用いて質量モル濃度から体積モル濃度に換算した Pb(II) 濃度を代入した。Fig. 4(a)–(c) 中の

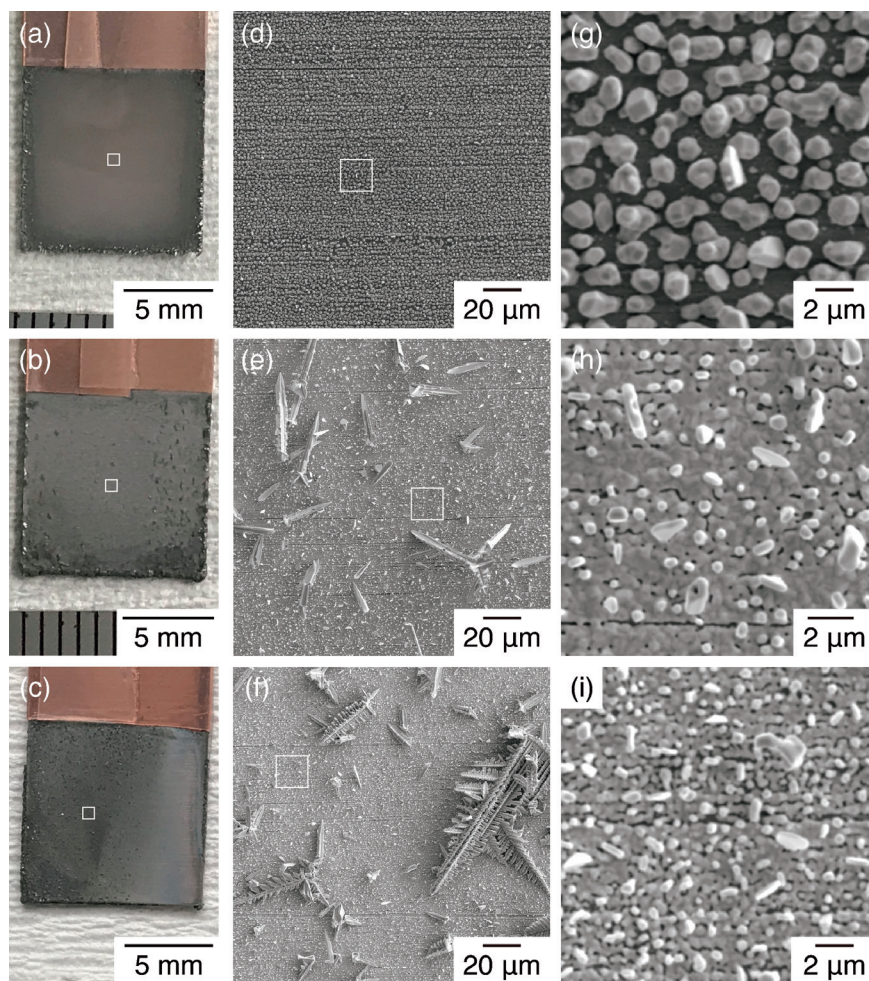


Fig. 5 (a-c) Photographs and (d-i) surface SEM images of deposits obtained through the potentiostatic electrodeposition using 100 mmol kg^{-1} Pb(II)-containing solutions of (a,d,g) 0.10 mol kg^{-1} NaNO_3 aq with pH adjusted to 1.0, (b,e,h) 5.84 mol kg^{-1} CaCl_2 aq without stirring and (c,f,i) with stirring at 400 rpm. Open squares shown in (a-c) are the area of (d-f), and those in (d-f) are the area of (g-i).

挿入図として、各 $\omega^{1/2}$ に対する i_L の値を示す (Levich plot)。 i_L と $\omega^{1/2}$ にはいずれもよい直線関係が得られた。各溶液について、式 (6) をもとに Levich plot の傾きを用いて拡散係数を算出し、溶液の静粘性係数、密度、動粘性係数とともに Table 5 にまとめる。この拡散係数と、無攪拌下での限界電流密度 (Table 4) を用い、式 (7) に示す Nernst の拡散層にもとづく限界電流密度の式²⁵⁾ から算出した無攪拌下での拡散層厚さについても Table 5 に示す。

$$i_L = \frac{mFDc}{\delta} \quad \dots\dots\dots (7)$$

濃厚 CaCl_2 水溶液中における Pb(II) 化学種の拡散係数は、希薄 NaNO_3 水溶液中と比較して大きく低下することがわかった。特に、濃度 9.74 mol kg^{-1} の濃厚 CaCl_2 水溶液では希薄 NaNO_3 水溶液に比べて拡散係数は 25 分の 1 に低下した。これは Fig. 3(a) における考察と同様に、液の粘性や液中のイオン間相互作用が大きく Pb(II) 化学種の拡散が不利になったためであると考えられる。 CaCl_2 濃度の増加にしたがい無攪拌下での拡散層厚さは減少し、特に濃度 9.74 mol kg^{-1} の濃厚 CaCl_2 水溶液では希薄 NaNO_3 水溶液に比べて 80 % 減少した。

AgCl を溶解した濃厚 CaCl_2 水溶液からの Ag の置換めつきに関する研究¹⁴⁾ においても、 CaCl_2 濃度の増加にしたがい Ag 電析の交換電流密度が減少し、 CaCl_2 を含まない浴に比べて最大で 1

桁減少した。また、 CaCl_2 濃度の増加にしたがい、 CaCl_2 を含まない浴に比べて Ag(I) イオンの拡散係数が最大で 30 分の 1 以下に低下し、拡散層厚さが最大で 79 % 減少した。本研究での濃厚 CaCl_2 水溶液からの Pb 電析においても同様の挙動がみられたことから、 CaCl_2 濃度の増加にしたがい交換電流密度や拡散係数の低下、拡散層厚さの減少は濃厚 CaCl_2 水溶液からの金属の電析挙動に共通する特徴であると考えられる。

3・4 電析試験

Pb(II) 濃度を 100 mmol kg^{-1} とした各溶液を用いて、無攪拌下で定電位電析を行った。得られた電析物の外観写真と表面 SEM 像を Fig. 5 に示す。希薄 NaNO_3 水溶液から得られた電析物 (Fig. 5(a), (d), (g)) においては銅基板上に粒径 $1.5 \mu\text{m}$ 程度の角ばった結晶粒が点在していた。これに対して濃厚 CaCl_2 水溶液から得られた電析物 (Fig. 5(b), (e), (h)) においては粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の小さな粒が銅基板を覆い、その上にデンドライト状の析出物が見られた。なお、電析実験における対極の反応は、濃厚 CaCl_2 水溶液では塩素発生反応、希薄 NaNO_3 水溶液では酸素発生反応であると考えられる。電析時の電流の推移を Fig. 6 に示す。いずれの場合でも、印加電位は電析反応が拡散律速に至る十分卑な電位であり、電析初期に見られる還元電流の極小値はある程度平滑な電極に対する拡散限界であるといえる。以降の還元電流の増加は、デンドライト状析出などの凹凸の大きい電析表面の形成による電極の有効表

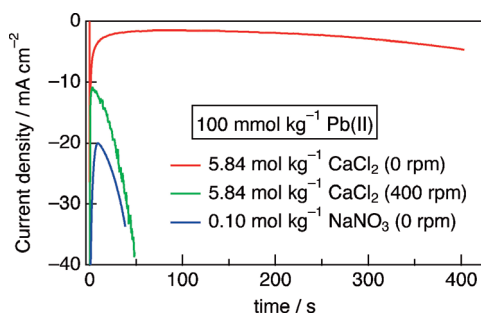


Fig. 6 Time development of current density during the potentiostatic electrodeposition with or without electrolyte agitation.

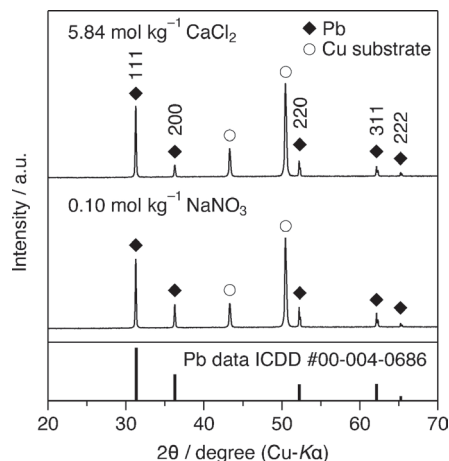


Fig. 7 XRD patterns of deposits obtained through the potentiostatic electrodeposition without electrolyte agitation.

面積の増大に対応する。希薄 NaNO_3 水溶液では電流が著しく増加する一方で、濃厚 CaCl_2 水溶液では電流の増加はゆるやかであり、濃厚 CaCl_2 水溶液から緻密な電析物が得られた結果と整合する。また、濃厚 CaCl_2 水溶液においては電析初期に緻密な粒が析出し、電析後期にデンドライト状の析出物が現れたと考えられる。濃厚 CaCl_2 水溶液から緻密な電析物が得られたことは、濃厚 CaCl_2 水溶液中で Pb(II) 化学種の拡散係数が非常に小さいために、拡散層厚さが小さくなったことと関係していると考えられる¹⁴⁾。電析物の XRD パターン (Fig. 7) に示すように、電析物は結晶性の Pb (面心立方) であった。

次に、溶液の攪拌が電析におよぼす影響を調べた。攪拌を行った場合に得られた電析物を Fig. 5(c), (f), (i) に示す。また、電流の推移を Fig. 6 に示す。攪拌により溶液中の物質移動が促進された結果、電析初期を含め電流密度は著しく増大した。通電電気量 1 C cm^{-2} の電解に要する時間は、無攪拌の場合に比べて 8 分の 1 に減少した。このように、高粘性である濃厚水溶液においても、攪拌による物質移動の促進と電析速度の向上が可能であることを確認した。一方で、デンドライト状析出物の発生頻度は増大し、電析後半における電極の有効表面積は著しく大きくなっていると考えられる。特に、攪拌子による強制対流の上流にあたる、電極の左半分 (Fig. 5(c) において黒色外観の部分) において、デンドライト状の析出物が顕著であった。強制対流により物質供給が促進されたことで、電極上に偶発的に生じたデンドライト状析出物の起点がより優位に成長したためと考えられる。より平滑な電析

物を得るには、電極配置の工夫や、種々の工業電解にて行うような添加剤の探索と活用を今後要する。

4. 結 論

濃厚 CaCl_2 水溶液からの鉛電析挙動を報告した。 PbCl_2 は室温で純水に難溶であるが、濃厚 CaCl_2 水溶液中では最大 $0.452 \text{ mol kg}^{-1}$ ($[\text{Pb(II)}] = 93.7 \text{ g kg}^{-1}$) まで溶解可能であった。これは高い Cl^- 活量を背景とする PbCl_4^{2-} 錯体の形成のためと考えられる。鉛電析に関する電気化学特性を調べた結果、 CaCl_2 濃度の増大にしたがい交換電流密度および限界電流密度の減少が確認された。定電位電析により粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の小さな粒からなる Pb が得られた。溶液の高い粘性や大きなイオン間相互作用のために Pb(II) 化学種の拡散が制限されるものの、溶液の攪拌を行うことで電析速度を向上させることが可能であった。従来、鉛電解における塩化物浴の利用は PbCl_2 の溶解度の低さゆえに限定的であったが、濃厚 CaCl_2 水溶液を用いることでより広い Pb(II) 濃度範囲で塩化物浴を利用できる可能性が示された。このように濃厚水溶液は鉛電解系の新たな選択肢のひとつとなると期待される。一方で、濃厚 CaCl_2 水溶液を電解精製の浴として用いようとする場合、様々な元素を塩化物錯体として溶解できるという濃厚水溶液の特性が逆に問題となる可能性が考えられる。鉛の電解精製を想定した濃厚水溶液への粗鉛のアノード溶解挙動や不純物元素の挙動については今後の検討課題である。

謝辞 本研究は科学研究費補助金基盤研究 (S) (代表: 邑瀬邦明; 科研費番号 20H05663) および基盤研究 (B) (代表: 北田敦; 科研費番号 19H02490), ならびにソルト・サイエンス研究財団 (北田敦; 助成番号 2105) の助成を受けて行われた。

References

- 1) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構: 鉱物資源マテリアルフロー 2019 鉛 (Pb), pp. 21–37.
- 2) J. A. González-Domínguez, E. Peters and D. B. Dreisinger: *J. Appl. Electrochem.*, **21**(1991), 189–202.
- 3) T. Dobrev and S. Rashkov: *Hydrometallurgy*, **40**(1996), 277–291.
- 4) M. Schlesinger and M. Paunovic: *Modern Electroplating*, 5th Ed., (John Wiley & Sons, New York, 2010), pp. 249–284.
- 5) E. Expósito, J. González-García, P. Bonete, V. Montiel and A. Aldaz: *J. Power Sources*, **87**(2000), 137–143.
- 6) R. Piontelli: *J. Electrochem. Soc.*, **94**(1948), 106–108.
- 7) B. Jin and D. B. Dreisinger: *Sep. Purif. Technol.*, **170**(2016), 199–207.
- 8) S. M. Wong and L. M. Abrantes: *Electrochim. Acta*, **51**(2005), 619–626.
- 9) Y. Liao, P. Chen and I. Sun: *Electrochim. Acta*, **214**(2016), 265–275.
- 10) S. Tan, F. E. Bedoya-Lora, J. P. Hallett and G. H. Kelsall: *Electrochim. Acta*, **376**(2021), 137893.
- 11) G. Díaz and D. Andrews: *JOM*, **48**(1996), 29–31.
- 12) D. Andrews, A. Raychaudhuri and C. Frias: *J. Power Sources*, **88**(2000), 124–129.
- 13) P. Xing, C. Wang, L. Wang, B. Ma and Y. Chen: *Hydrometallurgy*, **189**(2019), 105134.
- 14) K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami and K. Murase: *J. Electrochem. Soc.*, **166**(2019), D409–D414.
- 15) K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami and K. Murase: *Electrochim. Acta*, **338**(2020), 135873.
- 16) B. Carlsson, H. Stymne and G. Wettermark: *Solar Energy*, **23**(1979), 343–350.
- 17) A. A. Chialvo and J. M. Simonson: *J. Chem. Phys.*, **119**(2003), 8052–8061.
- 18) J. A. Rard and S. L. Clegg: *J. Chem. Eng. Data*, **42**(1997), 819–849.
- 19) J. Kendall and C. H. Sloan: *J. Am. Chem. Soc.*, **47**(1925), 2306–2317.
- 20) R. G. Holdich and G. J. Lawson: *Hydrometallurgy*, **19**(1987), 199–208.
- 21) A. Kitada, K. Adachi and K. Murase: *Toku Kai* 2019–123927.
- 22) R. M. Smith and A. E. Martell: *Critical Stability Constants*, Vol. 4, 2nd Ed., (Plenum Press, New York, 1976), p. 109.
- 23) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd Ed., (NACE, Houston, 1974), p. 487.
- 24) V. S. Bagotsky: *Fundamentals of electrochemistry*, 2nd Ed., (John Wiley & Sons, New York, 2005), p. 87.
- 25) A. J. Bard and L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., (John Wiley & Sons, New York, 2001), p. 339.