

リン酸溶液中における銅の陽極挙動

佐藤 誠・松木健三・黒田祐次・三部 明・山本ひさ

工学部 応用化学科

1. 緒言

電解研摩に関する研究は、主に電極表面の粘液層効果および電流—電圧曲線などを手がかりとして進められてきた。とくに後者については多くの研究が行なわれており、いずれも金属の溶解反応はなんらかの拡散過程により支配されていることを述べている。本研究ではリン酸—リン酸銅浴を用い、定電位法により電流—電圧曲線 (Jacquet 曲線) におよぼす銅イオンの効果について検討を行なった。

2. 実験方法

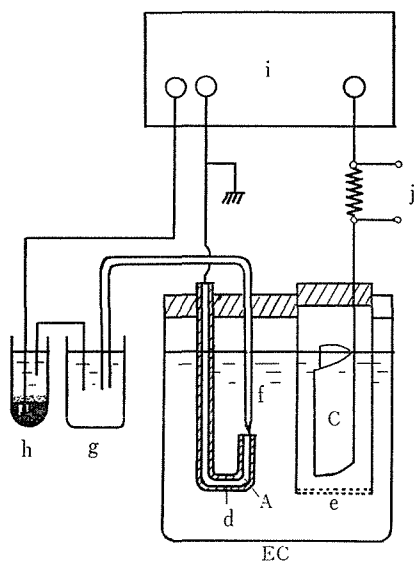


図1 電解装置

EC: 電解ソウ, A: 陽極 (銅線), C: 陰極 (銅板)

d: エポキシ系樹脂, e: ガラスフィルター, f: ルギン毛管

g: 中間液 (10% NH_4NO_3), h: N/10 カロメル電極

i: ポテンショスタット, j: 記録計, シンクロスコープ

試料には市販の銅線 (直径 2.55 mm) を用い、断面を残し、他はエポキシ系樹脂で覆った。また対極には銅板 (10 cm^2) を使用した。試料の前処理は、まずエメリーペーパー800番まで研磨し、つづいてアルコールで脱脂し、蒸留水で洗った後直ちに使用した。電解液には正リン酸 45 wt % 溶液を用い、種々の割合に正リン酸銅を添加し銅イオンの影響について調べた。なお試薬はいずれも市販一級品である。測定は、 $15 \pm 1^\circ \text{C}$ で行ない主に大気に開放した状態で行なった。

使用した電解装置の概略を図1に示した。照合電極としては N/10 カロメル電極を選び、分極は下平ら⁽¹⁾の回路を参考にして製作したポテンショスタットにより行ない、各設定電位における電流の変化を日立 QPD₈₃ 形記録計に記録させた。Jacquet 曲線の、ある電位領域で生ずる分極電流の変動は、岩崎通信機製 SS-5156 形シンクロスコープにより時間軸をトリガ駆動して測定し、またこの変動に対する外部電源回

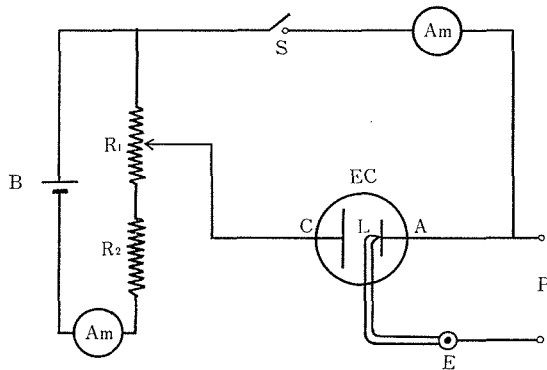


図2 変動現象測定回路

B：蓄電池（2V），Am：電流計， R_1 ， R_2 ：抵抗
 S：スイッチ，EC：電解ソウ，L：ルギン毛管，
 A：陽極（銅板），C：陰極（銅板），E：飽和カ
 ロメル電極，P：電位差計

路の影響を調べるため図2に示した回路を用いた。図2の回路で定電位条件を得るために補助電極として銅板（みかけの表面積 9 cm^2 ）を用い，両極間距離を 3.4 cm^2 に配置し，両極間の抵抗を $1.9\ \Omega$ に保った（ただし試験電極のみかけの表面積 4 cm^2 ）。また抵抗 R_2 を $0.41\ \Omega$ に固定し， R_1 を $0.15\sim 40\ \Omega$ の範囲内に変えて測定を行なった。したがって回路の全抵抗は $0.112\sim 0.470\ \Omega$ となる。また分極電位は実習用電位差計で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 電流－電位曲線におよぼす添加剤の影響

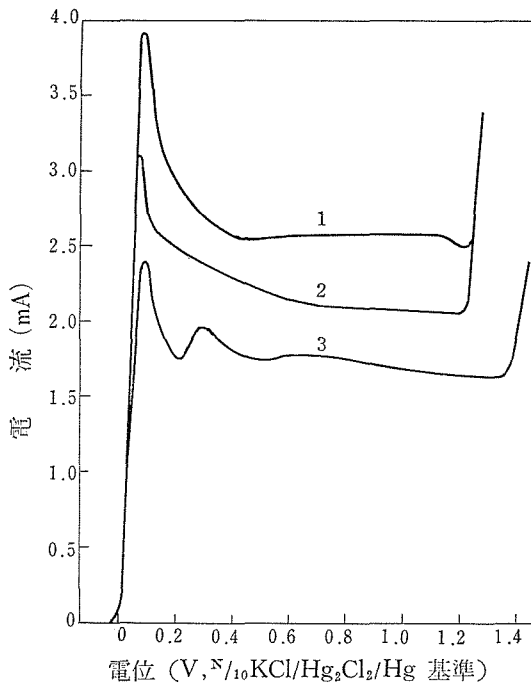


図3 陽極分極曲線

電位ステップ速度： 0.015 V/min
 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 添加量，曲線1： 0 g/l ，
 曲線2： 33.2 g/l ，曲線3： 133 g/l 。

正リン酸 $45\text{wt}\%$ 溶液に種々の割合にリン酸銅を添加した場合，静止浴中における銅の定常電流－電位曲線を測定し図3に示した。図より，一般に試験片を自然電極電位から定電位ステップ法により 0.015 V/min の速度で正に分極していくと，分極電流は電位に対して最大値にいたるまで増加しその後減少するが，さらに電位を高くすると電流は電位に無関係にはほぼ一定となる。 1.2 V 以上の高電位での電流の立ちあがりには酸素発生によるものである。曲線1,2において電流が定常値を示す直前約 $370\sim 430\text{ mV}$ の範囲内で，数秒程度の周期を有する変動現象が現われた。しかしながら曲線3，すなわち飽和量に近いリン酸銅を含む溶液中では変動現象は生じなかった。またリン酸銅の添加量を増

すのにしたがって限界電流は減少し、明確な限界電流を示す領域はせまくなる。すなわち、曲線2にみられるようにピークの減少はかんまんとなり、曲線3では2段のピークを示している。このように分極曲線にピーク電流が生ずる現象は、一般に金属の不働態化過程にみられるが、銅-リン酸系での研磨の場合、この電位領域で電極表面に酸化物類似皮膜は存在しないとされている。⁽²⁾ このことから電流の減少する原因は、電極表面で生ずるリン酸銅などの反応生成物が飽和濃度に維持されているためと考えられる。また銅極を自然電極電位から正に分極していくと、0 V 付近ですでに表面は黒色皮膜で覆われてくる。曲線1,2の条件で生成した皮膜は水洗によって容易に除くことができ、電流がピークを過ぎると電極表面から離脱する。しかしながら曲線3の条件で生成した皮膜は、分極電位 1.4 V でも密着しており、酸素発生電位を曲線1,2の場合と比較すると 130 mV 程度高い値を示している。

3.2 定電位分極曲線の経時変化

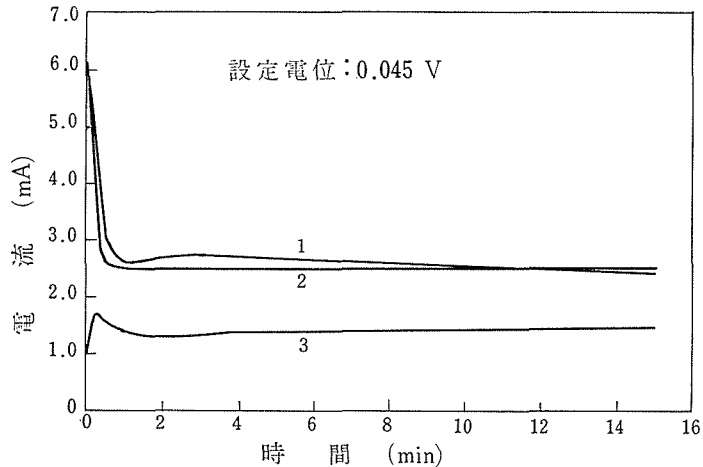


図4・A 電流—時間曲線

電解液： H_3PO_4 45wt%， $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 添加量，
 曲線1：0 g/l，曲線2：33.2 g/l，曲線3：133 g/l

図4・A,B,C,Dは、陽極電位を種々の値に設定して定電位分極を行なった場合の電流の経時変化を示したものである。図4・Aは銅極が電位に対してほぼ直線的に溶解する領域(0.045V)における結果を示したもので、曲線1,2ともに同様の傾向を示すが、曲線3にはピークが生ずる。図4・Bは電流がピークを示す電位(0.145V)に設定した場合の結果を示したものである。曲線1,2,3ともに電極の表面は黒色皮膜で覆われている状態であり、ほとんど類似の傾向を示すが、曲線3では曲線1,2に比較して電流は急激に低下し、定常状態に達した後の電流の変化も小さい。図4・Cは研磨のため最適と思われる電位に設定した場合(1.170V)の結果を示したものである。図より曲線1,2,3ともに電流は急激に減少するが、曲線1においては時間が経過するにつれて電流にピークが現われている。また曲線2には曲線1にみられるような明瞭なピークはないが同様の傾向を示

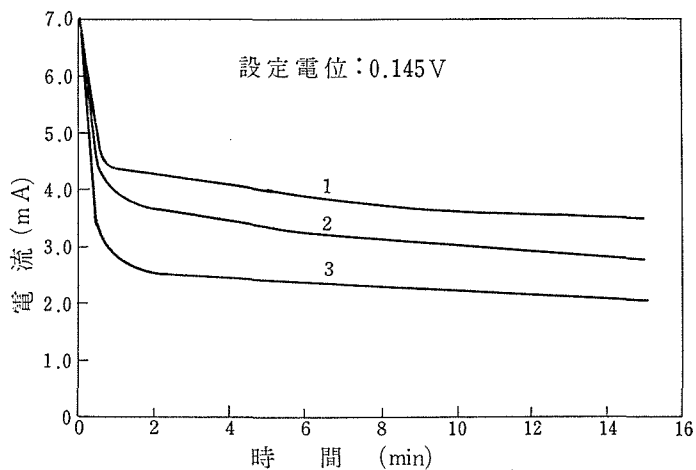


図4・B 電流—時間曲線
曲線 1, 2, 3 : 図4・Aに同じ

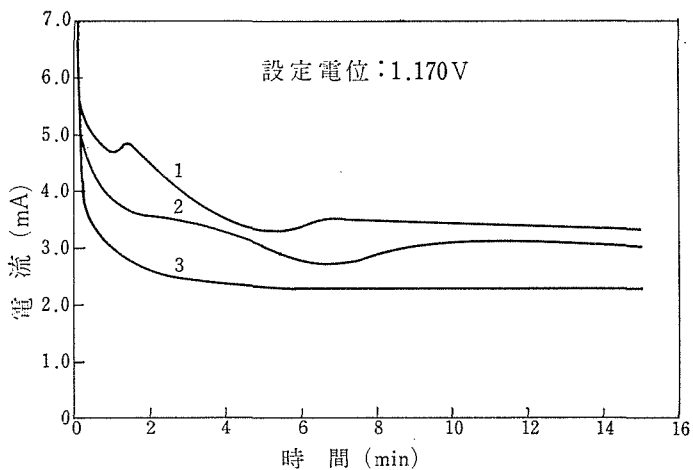


図4・C 電流—時間曲線
曲線 1, 2, 3 : 図4・Aに同じ

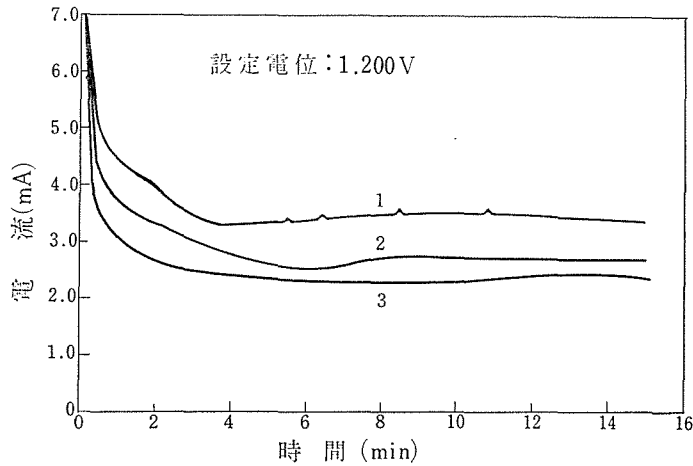


図4・D 電流—時間曲線
 曲線 1, 2, 3 : 図4・A に同じ

している。

曲線 1,2 の条件では良好な研磨面をあたえるが、曲線 3 の条件では電流の変化は見られず、また研磨面も黒色皮膜で覆われている状態であった。したがって曲線 1,2 にみられる電流の変化は、生成した黒色皮膜が電極表面から離脱する際拡散層⁽⁸⁾に影響を与えるためであると考えられる。図4・D は酸素発生電位 (1.200V) において測定した結果を示したものである。図中の曲線はそれぞれ 図4・C と類似の傾向を示しているが電流のピークは明瞭に現われず、曲線 1,2 における定常電流値の差も大きくなっていることがわかる。また曲線 1 には酸素発生のためと思われる電流のふれが認められた。これらのことから、リン酸銅の添加量が少ないほど酸素ガスによるかきまぜ効果が大きく、したがって、生成皮膜の離脱が容易となり、限界電流の差が大きくなるものと考えられる。

3.3 周期的変動現象の測定

3.3.1 分極電流の変動特性 3.1 で述べたように、図3の曲線 1,2 では定常状態を示す直前の電位で設定電位に依存する電流の変動が生じた。各電位における分極曲線の変動を写真1に示した。曲線は変動が定常状態に達した場合のものである。写真より変動はいずれも正弦波を基本とし、各電位においていくぶん異なるが、周期の比較的大きい変動を示していることがわかる。またこの変動開始電位は電極電位の上昇ステップ速度によってほとんど変わらず、また電位を 500 mV 以上にあげ、つづいて電位を下げた場合にも同一電位においてほとんど同様な波形を認めることができた。この変動の振巾は溶液の流動により影響をうけるが、流動を中止すると約10秒以内で定常状態にもどる。これらのことから、変動はリン酸銅などの反応生成物が電極面に停滞するため電流の分布が不均一となり、反応生成物の生成、溶解反応が生ずるものと推定した。

3.3.2 外部回路が分極電流の変動におよぼす影響 分極曲線を求める場合電解ソウに直列に入る抵抗値が結果にいちぢるしく影響することが知られている。そこで分極電流の

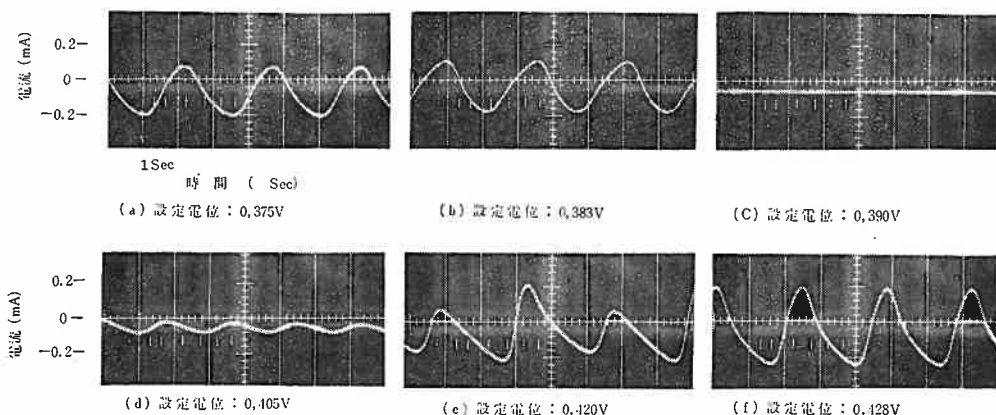


写真1 変動電流の電位依存性
電解液: 45 wt% H₃PO₄, 温度 15°C

変動におよぼす外部回路抵抗の影響について検討を行なった。

図2の等価回路を図5に示した。これより電源電圧と電流-浴電圧との関係は(1)式で表わすことができる。

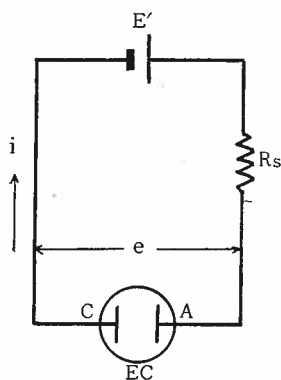


図5 等価回路

- E' : 蓄電池, A, C: 電極
- R_s : 外部回路全抵抗,
- i : 電流
- EC : 電解ソウ

る分極抵抗をパラメータにした場合の陽極分極曲線である。両曲線の交点 P₁, P₂ は測定点を示し, 分極抵抗の変化に応じて(3)式で示した直線に沿って変化する。

分極曲線を測定して得た結果の一例を図7に示した。

$$e = E' - R_s i \quad (1)$$

ここに, e; 浴電圧 (V) である。陽極分極曲線については(2)式が成立する。

$$e = \eta_a + iR_c + iR_b + e^0 \quad (2)$$

ここに, η_a ; 陽極過電圧, iR_c ; 陰極過電圧, iR_b ; 浴抵抗による電圧降下, e^0 ; 開路における emf の値 (ここでは, 両極ともに銅板を用いているので0とみなす) である。(2)式を(1)式に代入すると(3)式が得られる。

$$\eta_a = E' - i(R_c + R_b + R_s) \quad (3)$$

(3)式および分極曲線を図6に示した。ここで直線 A は(3)式を, 曲線 R₁, R₂ は一般に過電圧の複雑な関数であ

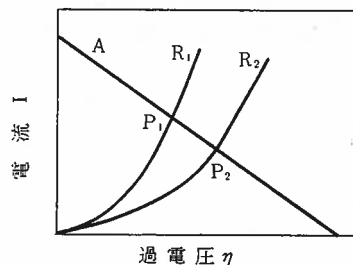


図6 陽分極曲線と抵抗曲線との関係

- A: 抵抗曲線
- ($di/d\eta = -1/(R_s + R_b + R_c)$)
- R₁, R₂: 分極曲線
- P₁, P₂: 測定点

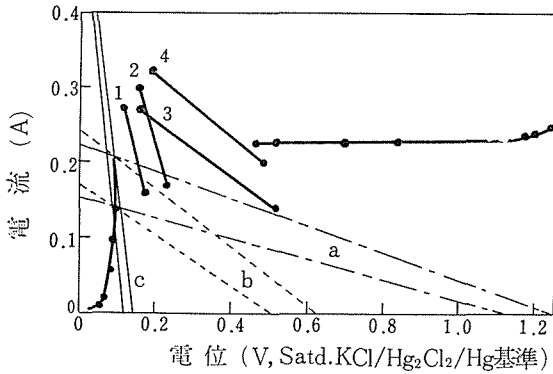


図7 分極電流変動と抵抗曲線との関係

- a : 抵抗曲線, 勾配 $di/d\eta = -1/(R_c + R_b + R_s)$
 b : // // $= -1/(R_b + R_s)$
 c : // // $= -1/R_s$

測定し無視できることを確認した。図より、測定点 1, 2 は c 直線, 3, 4 は b 直線上で変動が起っていることがわかる。測定時の誤差を考慮しても、変動は電極面における抵抗のみでなく外部回路抵抗によっても変化することを示している。

4. 総括

種々の割合にリン酸銅を添加した 45 wt% リン酸溶液中において、ポテンシヨスタット法により銅電極の陽極電流-電位曲線、電流-時間曲線を測定し、次の結果を得た。

1. 定常電流-電位曲線は電位の中間領域で限界電流を示し、限界電流はリン酸銅の添加量が増すのにしたがって減少する。
2. リン酸銅の添加量が約 5 wt% 付近までで限界電流を示す直前に電流の変動がみられた。これは電極表面に停滞したリン酸銅などの反応生成物の溶解、生成反応によるものと思われる。
3. リン酸銅の添加量が飽和に近づくると電解研磨面が黒色皮膜で覆われ、光輝のある表面を得ることはできない。

終りに本研究を行なうにあたり、ポテンシヨスタットの製作について終始ご指導いただいた東北大学金属材料研究所菅原博氏に厚くお礼申し上げます。

文献

- (1) 下平, 松尾, 菅原, 蛸子, 日本金属学会誌, **26**, 130 (1965).
- (2) 大橋, 村川, 長浦, 電化, **30**, 165 (1962).
- (3) 春山, 向, 電化, **35**, 361 (1967).

Anodic Behavior of Copper in Phosphoric Acid Solution

Makoto SATO, Kenzo MATSUKI, Yuzi KURODA,
Akira SANBE and Hisa YAMAMOTO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

The anodic behavior of copper was investigated with potentiostatic method in a 45 wt% phosphoric acid solution containing various amount of copper phosphate. Some considerations were made on the mechanisms of the electrolytic polishing of copper.

Steady current-potential curve shows a limiting current at the range of intermediate potentials. The limiting current increases with decreases of copper phosphate concentration.

In copper phosphate less than 5 wt%, fluctuation of anodic current which has been observed before the onset of limiting current seems to be a formation and dissolution of the inactive material on the anode surface.

Saturation of copper phosphate prevents the copper from electrolytic polishing.