高校化学 L01 第 120 講 電解精錬と電気めっき

この講でできるようになること

- 電気分解を利用した金属の精製と表面処理の仕組みを説明できる。
- 電極材料と半反応式から、陽極・陰極で起こる反応を判断できる。
- 電解精錬と電気めっきの目的や電極の役割の違いを説明できる。

電気分解の利用

電気分解は、外部電源によって酸化還元反応を進める仕組みであり、金属の精製や表面処理にも利用される。

本講では、適切な電圧などの条件で通電を始めた初期の主反応を考える。電解液中の電荷移動はイオンが担い、電子は外部導線を移動する。117〜119 講で扱った陽極で酸化、陰極で還元という判断を利用し、電極材料と条件から反応を考える。

銅の電解精錬

電解精錬は、不純物を含む金属から純度の高い金属を得る方法である。 銅の電解精錬では、典型条件として、

- 陽極：粗銅（電源の＋端子）
- 陰極：純銅板（電源の−端子）
- 電解液：硫酸酸性の$CuSO_4$水溶液

を用いる。 陽極では粗銅中の銅が酸化される。

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

陰極では溶液中のCu^{2+}が還元され、純銅として析出する。

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

外部導線では、陽極から電源の＋端子へ、電源の−端子から陰極へ電子が移動する。電解液中ではCu^{2+}などのイオンが電荷移動を担う。

粗銅中の不純物は全て同じ挙動をするわけではない。典型条件では、Fe や Zn などは酸化されて溶液中に残り、Ag や Au などは主に溶解せず陽極泥として残る。 適切な条件では銅が選択的に陰極へ析出するが、全ての不純物が沈殿する、全ての陽イオンが必ず析出する、粗銅の減少量と純銅の増加量が必ず一致する、と考えてはいけない。

©ミライコーチング

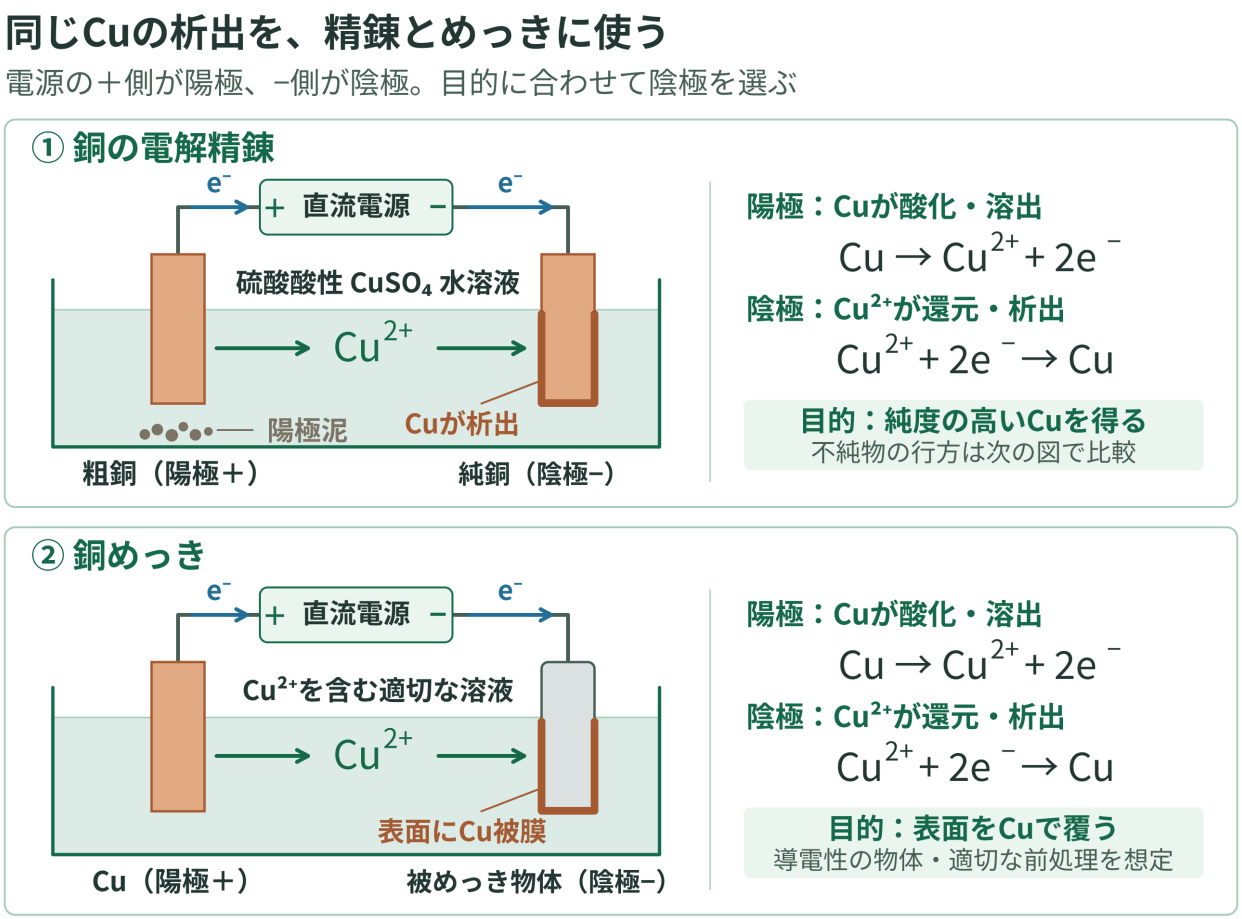

図 1　電解精錬と電気めっきでは、電極材料と目的が異なる。

電気めっき

電気めっきは、物体の表面に金属の層を作るために電気分解を利用する方法である。 銅めっきの典型条件では、銅陽極と導電性の被めっき物体を用いる。

- 陽極：Cu
- 陰極：被めっき物体
- 電解液：Cu^{2+}を含む適切な水溶液

陽極では銅が溶解する。

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

陰極では表面に銅が析出する。

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

このように、銅イオンを供給する陽極と、銅が付着する陰極によって表面に銅の層を形成する。 ただし、陰極の材料は必ず析出金属と同じである必要はない。被めっき物体が導電性を持ち、条件に適していれば陰極として利用できる。

また、陽極を不活性電極へ変更した場合は、銅供給の反応が成立しないため、別の反応を考える必要がある。電気めっきは常に銅陽極が必須という意味ではなく、使用する金属や条件によって反応は変化する。

©ミライコーチング

電解精錬と電気めっきの比較

項目	銅の電解精錬	銅陽極を用いる銅めっき
目的	不純物を除き銅を精製する	表面に銅層を形成する
陰極	純銅板	被めっき物体
陽極	粗銅	銅陽極
主な陰極反応	Cu^{2+}の還元・析出	Cu^{2+}の還元・析出
特徴	不純物の挙動を利用する	表面の性質や外観を変える

電気量と金属量の関係

純 Cu 陽極から Cu が溶出し、溶液中のCu^{2+}が陰極で還元されて Cu として析出する理想条件では、一定電流、両極とも目的の Cu 反応のみ、電流効率 100% として考えることができる。 陽極では、

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

陰極では、

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

が進む。 両反応はどちらも銅 1mol あたり電子 2mol が関係するため、同じ電気量では銅の溶解量と析出量は等しくなる。

ただし、これは純銅電極を用いた理想条件での関係である。粗銅のように不純物を含む場合、全質量について同じ関係を適用することはできない。

©ミライコーチング

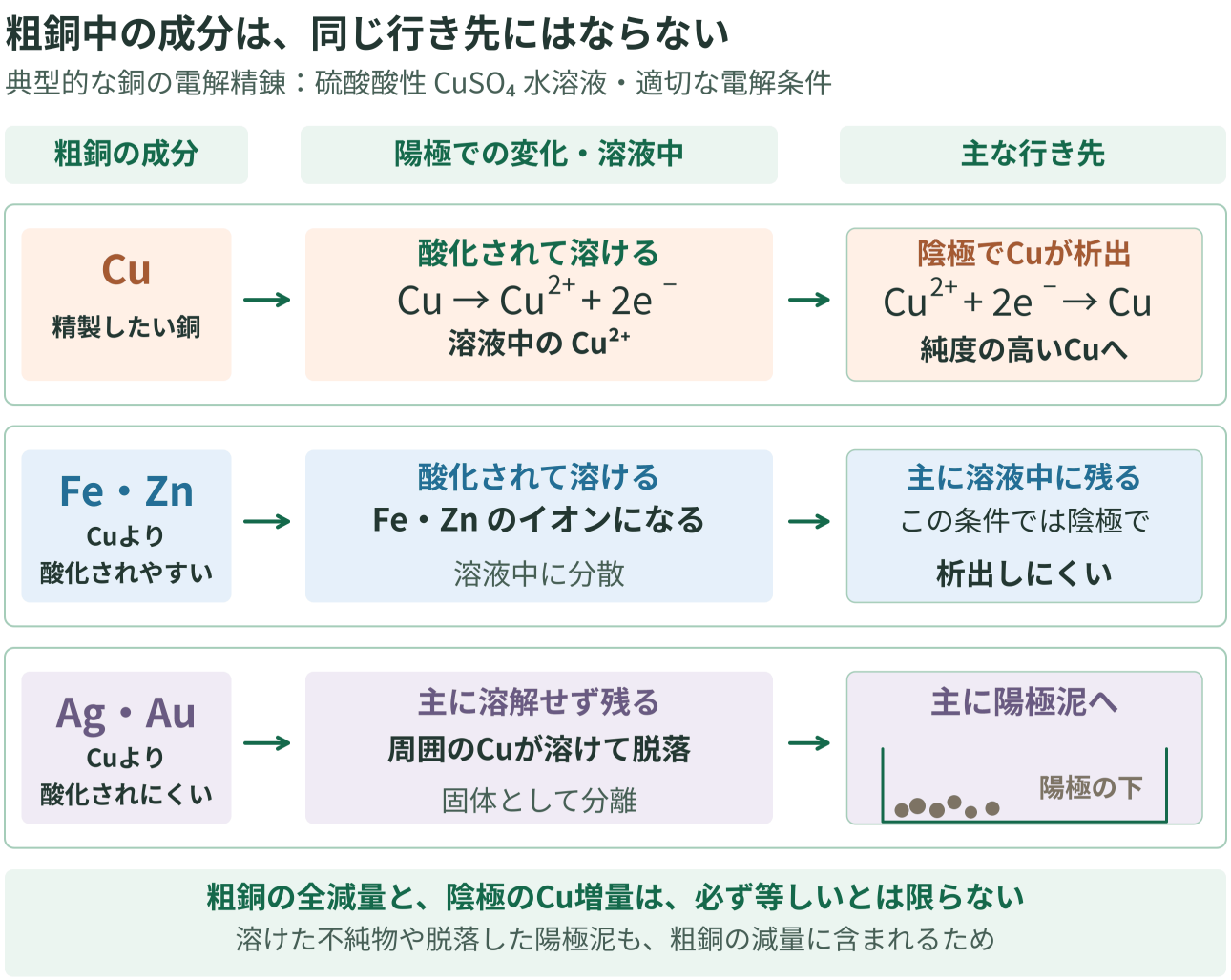

図 2　電解精錬では不純物の種類によって溶液中への移動や陽極泥化の挙動が異なる。

電気分解を利用した金属精製やめっきでは、電極材料、電解質、目的の反応条件を合わせて考えることが重要である。本講では概念的な仕組みを扱い、工業設備の設計や実際の操業手順は扱わない。

例題

例題 1

銅の電解精錬を考える。硫酸酸性の$CuSO_4$水溶液を用い、粗銅を陽極（電源の＋端子）、純銅板を陰極（電源の−端子）として電気分解する。適切な電圧などの典型条件で、銅の主反応が進むものとする。

粗銅中には、Fe、Zn、Ag、Au などの不純物が含まれている。

1. 陽極と陰極で起こる半反応式を書き、それぞれの反応を酸化・還元で分類せよ。また、外部導線中の電子の移動方向を説明せよ。
2. Fe、Zn、Ag、Au が電解精錬中にどのように振る舞うか、典型条件で説明せよ。

解答・解説

1.
陽極は粗銅であり、銅が電子を失って酸化される。

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

電子が生成物側にあるため、陽極では酸化反応が起こる。 陰極では、溶液中のCu^{2+}が電子を受け取り、純銅として析出する。

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

電子が反応物側にあるため、陰極では還元反応が起こる。 外部導線では、陽極から電子が出て電源の＋端子へ向かい、電源の−端子から陰極へ電子が供給される。電解液中では電子ではなくイオンが電荷を運ぶ。

2.
粗銅中の不純物は、全て同じ挙動をするわけではない。

Fe や Zn は銅より酸化されやすく、典型条件では酸化溶出して主に溶液中に残る。 一方、Ag や Au は主に溶解せず、陽極泥として残る。

このように、不純物はそれぞれの反応性によって挙動が異なる。電解精錬では、銅がCu^{2+}を経由して陰極へ析出する性質を利用して純度を高める。

粗銅全体の質量減少が、そのまま純銅析出量になるわけではない。

例題 2

銅めっきを行う。銅陽極、導電性の被めっき物体を陰極とし、Cu^{2+}を含む適切な電解液を用いる。目的反応のみ進み、電流効率は 100% とする。

1. 陽極と陰極で起こる反応を書き、被めっき物体の表面に銅が付着する仕組みを説明せよ。
2. 電解精錬と電気めっきの目的、陰極材料の違いを説明せよ。

解答・解説

1.
銅陽極では、銅が酸化されてCu^{2+}になる。

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

発生したCu^{2+}は電解液中を移動し、陰極側へ供給される。 陰極では、

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

が起こり、被めっき物体の表面に銅が析出する。 この反応によって、表面に銅の層が形成される。

ただし、陰極の材料は必ず析出金属そのものである必要はない。導電性を持ち、めっき対象として適切な物体を陰極にできる。

2.
電解精錬の目的は、不純物を含む粗金属から純度の高い金属を得ることである。

そのため、銅の電解精錬では粗銅を陽極、純銅板を陰極として用いる。 一方、電気めっきの目的は、物体表面に金属層を作り、表面の性質を変化させることである。 そのため、銅めっきでは被めっき物体が陰極になる。

両者は同じ銅の析出反応を利用するが、目的と陰極の役割が異なる。

©ミライコーチング

例題 3

純銅陽極と純銅陰極を用いた銅の電気分解を考える。陽極・陰極では銅の溶解と析出だけが進むものとし、一定電流、電流効率 100% とする。

$F = 9.65 \times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$、銅のモル質量を、 $M = 63.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ とする。 電流2.00 Aを965 s流した。

1. 陰極に析出する銅の質量を求めよ。
2. 同じ条件で陽極から溶解する銅の質量を求め、純銅の場合に両者が等しくなる理由を説明せよ。

解答・解説

1.
電気量は、

$Q = It$ より、

$$Q = 2.00 \times 965 = 1.93 \times 10^3\,\mathrm{C}$$

である。 電子の物質量は、

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

より、

$$n(e^-) = \frac{1.93 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} = 2.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

となる。 銅の半反応式は、

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

であり、銅 1mol の析出に電子 2mol が必要である。 したがって、

$$n(Cu) = \frac{2.00 \times 10^{-2}}{2} = 1.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

である。 質量は、 $m = nM$ より、

$$m = 1.00 \times 10^{-2} \times 63.5 = 0.635\,\mathrm{g}$$

となる。

2.
陽極では、

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

が進む。 この反応も銅 1mol あたり電子 2mol を放出するため、同じ電気量では溶解する銅の物質量は陰極析出量と等しい。 したがって、陽極から溶解する銅の質量も、 0.635 g である。

これは純銅陽極・純銅陰極で、両極の目的反応がともに銅と電子 2 個の対応関係を持つ理想条件だからである。

粗銅を陽極にした電解精錬では、不純物も含まれるため、陽極全体の質量減少と純銅析出量を同じと考えてはいけない。

演習問題

全ての問題では、電気分解は適切な電圧などの条件で進み、目的の主反応を考える。電解液中ではイオンが電荷を運び、電子は外部導線を移動する。

銅の電解精錬では硫酸酸性の$CuSO_4$水溶液、粗銅を陽極、純銅を陰極とする典型条件を扱う。銅めっきではCu^{2+}を含む適切な電解液を用い、銅陽極と導電性の被めっき物体を陰極とする条件を扱う。 純銅の理想的な電気分解計算では、一定電流、目的反応のみ、電流効率 100% とし、 $F = 9.65 \times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$、銅のモル質量を、

$M(Cu) = 63.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ として計算する。

演習 1

この問では共通条件より以下の入替条件を優先する。図 1 上段の銅精錬装置を参照する。硫酸酸性の$CuSO_4$水溶液を用い、図の元配置から粗銅板と純銅板の位置を入れ替える。左側の電源＋端子には純銅板、右側の電源−端子には粗銅板を接続し、適切な Cu 主反応条件を考える。

1. 各板が陽極・陰極、酸化・還元のどれに対応するか、両極の Cu 半反応式と外部電子の方向を図の接続から判断せよ。
2. この入替配置で、元の粗銅を精製する目的を達成できるか、その理由を説明せよ。

演習 2

銅の電解精錬で、粗銅中に Fe、Zn、Ag、Au が含まれている。典型条件では、Cu が選択的に陰極へ析出するものとする。

1. Fe、Zn、Ag、Au が精錬中にどのような挙動をするか、それぞれ説明せよ。
2.「粗銅中の全ての不純物は陽極泥になる」という説明が誤りである理由を説明せよ。

演習 3

銅めっきを行う。Cu^{2+}を含む適切な電解液を用い、銅陽極と導電性の被めっき物体を電極として使用する。

1. 被めっき物体を陰極にする理由を、陰極で起こる反応と関連づけて説明せよ。
2. 銅陽極が果たす役割を、陽極反応とCu^{2+}の供給の関係から説明せよ。

演習 4

純銅陽極と純銅陰極を用いた銅の電気分解を考える。陽極では銅の溶解、陰極では銅の析出だけが進むものとする。一定電流、目的反応のみ、電流効率 100% とする。

$F = 9.65 \times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$、$M(Cu) = 63.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$。電流1.00 Aを965 s流した。

1. 流れた電気量と電子の物質量を求めよ。
2. 陰極に析出する Cu の質量と、陽極で溶解する Cu の質量を求めよ。

©ミライコーチング

演習 5

電解精錬と電気めっきを比較する。

1. 電解精錬と電気めっきでは、目的と陰極の役割がどのように異なるか説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
入替配置では、電源＋端子につながる純銅板が陽極となり、銅が酸化される。

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

電子は生成物側にあるため、陽極では酸化反応が起こる。 電源−端子につながる粗銅板が陰極となり、溶液中のCu^{2+}が還元される。

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

外部導線では、陽極から電源＋端子へ電子が移動し、電源−端子から陰極へ電子が供給される。

2.
この配置では、粗銅板が陰極となり、その表面に銅が析出するだけである。

この入替配置では、粗銅中の Cu を陽極で溶出させて陰極へ純銅として析出させる電解精錬の流れにならず、粗銅内部の不純物を除去する精製目的は達成できない。

電解精錬では、精製したい粗銅を陽極に置き、純銅を陰極へ析出させる配置が必要である。

解答 2

1.
Fe や Zn は典型条件では酸化されてイオンとなり、電解液中に残る。

Ag や Au は主に溶解せず、陽極泥として残る。 このように、不純物はそれぞれの性質によって異なる挙動を示す。

2.
「全ての不純物が陽極泥になる」という説明は誤りである。

Fe や Zn のように陽極で酸化され、イオンとして溶液中へ移動する不純物も存在する。 一方、Ag や Au のように溶解しにくい金属は陽極泥となる。

したがって、不純物を一括して陽極泥になると考えることはできない。

解答 3

1.
被めっき物体を陰極にするのは、陰極で還元反応を起こし、金属を表面に析出させるためである。

銅めっきでは、

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

が陰極で進み、被めっき物体の表面に銅が付着する。

2.
銅陽極では、

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

が進み、陽極の銅が溶解する。 これにより電解液中へCu^{2+}が供給され、陰極での銅析出を支える。

ただし、めっきでは必ず銅陽極でなければならないわけではなく、電極材料や条件によって反応は変化する。

解答 4

1.
電気量は、

$Q = It$ より、

$$Q = 1.00 \times 965 = 9.65 \times 10^2\ \mathrm{C}$$

である。 電子の物質量は、

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

より、

$$n(e^-) = \frac{9.65 \times 10^2}{9.65 \times 10^4} = 1.00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

となる。

2.
陰極では、

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

より、Cu1mol の析出に電子 2mol が必要である。 したがって、

$$n(Cu) = \frac{1.00 \times 10^{-2}}{2} = 5.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

となる。 質量は、

$$m = 5.00 \times 10^{-3} \times 63.5 = 0.318\ \mathrm{g}$$

である。 純銅陽極では、

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

が進むため、陽極で溶解する Cu の物質量も同じく$5.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$、質量も$0.318\ \mathrm{g}$となる。

これは純銅両極・目的反応 100% の理想条件だから成立する関係であり、粗銅の全質量減少にそのまま適用はできない。

解答 5

1.
電解精錬は、不純物を含む粗金属から純度の高い金属を得ることが目的である。

そのため、銅の電解精錬では粗銅を陽極、純銅を陰極として、銅を陰極へ析出させる。 一方、電気めっきは、物体表面に金属層を形成することが目的である。 そのため、被めっき物体を陰極として表面に金属を析出させる。

両者は金属イオンの還元析出を利用する点は共通しているが、精製と表面被覆という目的と陰極の役割が異なる。