



銅電解精製におけるワックスレスパーマネントカソードプロセスのラミネーション界面*

下川 公博¹ 成田 誠² 隅田 育伸³
邑瀬 邦明⁴ 杉村 博之⁵ 粟倉 泰弘⁶

Lamination Interface of the Wax-Less Permanent Cathode Process in Copper Refinery

by Kimihiro SHIMOKAWA^a, Makoto NARITA^b, Ikunobu SUMIDA^c,
Kuniaki MURASE^d, Hiroyuki SUGIMURA^e and Yasuhiro AWAKURA^f

- a. Hibi Kyodo Smelting and Refinery Co., Ltd., Refinery Manager, 6-1-1 Hibi, Tamano-shi, Okayama, 706-8511, Japan (Corresponding author E-mail: shimokawa@ppcu.co.jp)
- b. Hibi Kyodo Smelting and Refinery Co., Ltd., Assistant Manager
- c. Pan Pacific Copper Co., Ltd., Saganoseki Smelter, 3-3382 Saganoseki, Oita-shi, Oita 879-2201, Japan
- d. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Associate Professor, 36-1 Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 Japan
- e. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Professor
- f. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Professor Emeritus

The lamination interface generated by a power outage during the electrorefining of copper using a wax-less permanent-cathode was investigated to elucidate the formation mechanism of the interface. X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopic measurements and electrochemical quartz crystal microbalance measurements revealed that the interface is composed mostly of CuCl (s). Based on the thermodynamics of aqueous solution containing copper ions and chloride anions, it is considered that Cu⁺ ions are spontaneously generated through the reaction Cu + Cu²⁺ → 2Cu⁺ at the surface of the copper cathode, resulting in the deposition of insoluble CuCl (s). Circulation of electrolyte during the power outage could suppress the accumulation of Cu⁺ ions in the vicinity of the cathode and minimize the formation of CuCl (s) layer, which makes the lamination interface after recovery from the power outage.

KEY WORDS: Copper, Electrorefining, Permanent Cathode, Lamination, CuCl

1. 緒 言

銅電解精製のプロセスの主流は、まず薄いカソード銅板を製造しそれに電析させる“種板プロセス”から、繰り返し使うことのできるステンレス板に直接電析させる“Permanent Cathode プロセス”(以下 PC プロセスと表記)に変わりつつある。PC プロセスには ISA 方式と KIDD 方式の二種類があり、両者の主な違いは、電析した電気銅をステンレスカソードから剥ぎ取る際、電析銅下部で二枚に分けるかどうかである。すなわち、二枚に分ける場合が ISA 方式、分けられない場合が KIDD 方式である。ISA 方式は 1978 年にオーストラリアで開発されその歴史は古いが、開発当時から 1999 年頃までは、ステンレスカソードの周囲にワッ

クスを塗布してその部位に電析しないようにする“ワックスタイプ”しかなく、日本国内のユーザーからは電気銅にワックスが付着するという品質の問題で採用されなかった。2000 年になって、ワックスを使用しない“ワックスレスタイプ”が開発され、日本でも“ワックスレスタイプ”の ISA 方式が、パンパシフィック・カッパー(株)日立精銅工場を皮切りに普及しはじめるようになった¹⁾。日比共同製錬(株)玉野製錬所においても、2006 年に PC プロセスを第 2 電解工場に採用した²⁾。しかしながら、ワックスレス PC プロセスには、解決すべき大きな課題が残されている。それは、電解槽配管やブスバーの工事、あるいは突発的な停電等で通電を長時間停止する場合、ラミネーションという問題が発生することである。ラミネーションとは、停電前に電析した銅層と停電後再通電してから電析した銅層が界面をはさんで二層に分かれ、所定の通電後に電気銅をカソードから機械的に剥ぎ取る際、その界面によって電気銅下端の亀裂が、二層目(再通電後の銅層)に進展しにくくなる現象をいう。Fig. 1 に正常に剥ぎ取りが行われる場合の電気銅下部における亀裂進展と、ラミネーション発生時における亀裂進展を示したカソード断面の模式図を示す。亀裂がスムーズに進展しない場合、PC 剥取機においてフリップングと呼ばれる繰り返し荷重により、二層目へ亀裂を強

*2010 年 6 月 17 日受付 2010 年 9 月 18 日受理

- 1. 普通会员 日比共同製錬(株)玉野製錬所 電錬課 課長
- 2. 日比共同製錬(株)玉野製錬所 技術部 主査
- 3. パンパシフィック・カッパー(株)佐賀製錬所 生産技術課 課員
- 4. 普通会员 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 准教授
- 5. 普通会员 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授
- 6. 普通会员 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 名誉教授

[著者連絡先] FAX: 0863-81-5519

E-mail: shimokawa@ppcu.co.jp

キーワード: 銅, 電解精製, パーマネントカソード, ラミネーション, 塩化第 1 銅

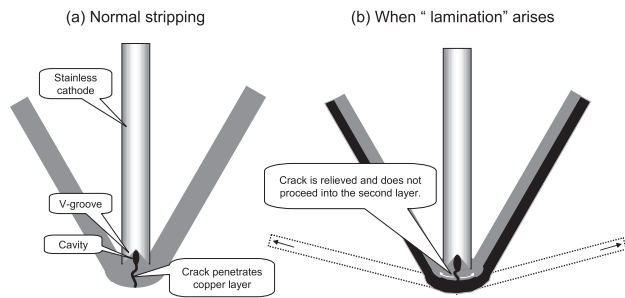


Fig.1 In normal case (a), when stripping the electrodeposited copper, crack originating from the cavity at the V-groove at the bottom of stainless cathode, progresses and penetrates the copper layer smoothly by notch effect. When "lamination" arises (b), the growth of the crack is relieved at the interface of two copper layers before and after the power outage, and it becomes difficult to develop the cracking into the second layer.

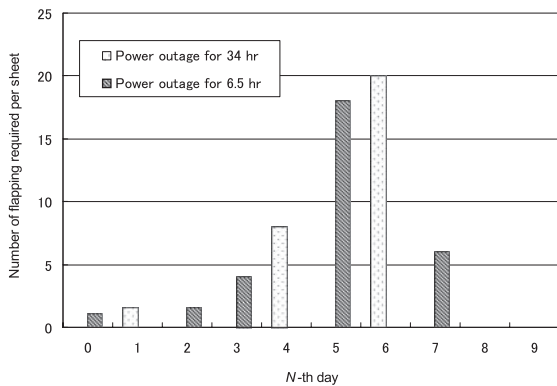


Fig.2 Averaged number of flapping required for the stripping of electrolytic copper when the power outage for 6.5 or 34 h took place on the N-th day of cathode cycle (9 days in total) in Tamano refinery.

引に進展させる必要がある。ワックスレス PC 方式では、通常はフラッピングを 1 回行うだけで電気銅を完全に剥ぎ取ることができ、そのときの剥取速度はカソード 1 枚当たり平均 7 秒である。しかしながら、ラミネーションが発生した場合、フラッピング回数は最大で 20 回にもなり、約 140 秒 / 枚もの処理時間を要することがある。停電時間 6.5 時間および 34 時間の場合に玉野製錬所の実機で実際に要した PC 剥取機フラッピング回数を Fig. 2 に示す。玉野製錬所の銅電解精製では 9 日間の電解を行う。このカソード 9 日サイクルの中で、新しいカソードに入替後 4 ~ 6 日目に停電した電解槽からの引揚製品において、ラミネーションが顕著であった。これは、一層目と二層目の厚さがほぼ同等になるため、Fig. 1 (b) に示したような亀裂開放が最も起こりやすく、二層目への亀裂が進展しにくくなるためと思われる。このようなラミネーションが発生すると、一組の引揚製品が剥取機を占有する時間が長くなるため、結果、極板の入替が所定時間内できなくなり、数百 t ~ 2,000t もの電気銅減産につながる。ラミネーションの抑制には、ワックスレス PC 方式において停電によって生じる界面についての詳細な知見を得た上で対策を考えることが重要である。本研究では、界面生成物の同定ならびにその生成機構を考察することを目的とした。

2. 実験方法

玉野製錬所の実機の精製炉で精製した溶融銅 (Cu 品位 99.4% の粗銅の銅湯) をラボスケールの金型で铸造し、高さ 67 mm、幅 48 mm の寸法のアノードを作製した。カソードには SUS316 の

ステンレス板から縦 75 mm、横 62 mm に切り出し、電析面積が 50 mm × 50 mm になるようシール材でマスキングしたものを用いた。電解槽は塩化ビニル製であり、そのサイズは長さ 25 mm、幅 70 mm、深さ 90 mm である。参照電極には、飽和 KCl 水溶液に浸漬した Ag/AgCl 電極を用いた (電位 0.199 V vs. SHE, 25°C)。ポテンシオスタットには北斗電工製の HAG-3001 を用いた。電解液は玉野製錬所電解工場において実機で使用している電解液 (0.8 mol/L CuSO₄, 1.9 mol/L H₂SO₄, 1.5mmol/L HCl) を用い、電流密度 350 A/m²、温度 65 °C で 2 時間電析した。その後、任意の長さの停電時間を設定した後、必要に応じて再び通電を行った。なお、停電時間中には、電解液の循環給液は停止し、電解槽中にカソードを静置することで、実機における停電と同じ状況を再現した。電析銅表面は蛍光 X 線分析装置 (リガク ZSX PrimusII) によって定性分析した。断面 SEM (走査型電子顕微鏡) 観察は、試料を化学研磨した後、日本電子製 JXA-8500F により行った。XRD (X 線回折) による表面生成物の同定は理学電機製 RINT2200 により行った。また、XPS (X 線光電子分光, アルバック・ファイ製 5600MC) を用いた生成物の深さ方向の解析も行った。

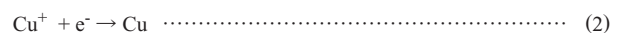
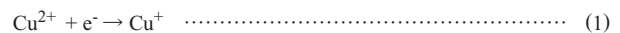
一方、電気化学 QCM (Seiko EG&G QCA917) を用い、停電中 (開回路状態) の銅表面への生成物の吸着挙動 (質量変化) について調べた。作用極には、Ti をバッファ層として Cu を蒸着させた電極面積 0.196 cm² の水晶振動子を用いた。このとき用いた電解液は上記のものから HCl をとったもの (0.8 mol/L CuSO₄, 1.9 mol/L H₂SO₄) であり、マグネチックスターラーで攪拌するとともに電解液温度を 60°C に保った。ここでは、測定途中に 35% の塩酸を浴中の塩素濃度が 1.5mmol/L になるまで滴下し、そのときの生成物の吸着量変化を観測した。さらに、攪拌の有無が生成物の吸着挙動に与える影響も調査した。

3. 結果と考察

停電時間を、0, 5, 16, 24 時間に設定し、その後再び 10 分間通電 (電析 Cu 厚さ 3.9 μm に相当) した試料について、その表面を蛍光 X 線装置によって分析し、表面近傍の塩素含量を調べた結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から明らかなように、停電時間が長くなるとともに電析銅表面近傍の塩素含量は上昇した。

そこで、停電時間を 24 時間とし、その後再通電を行わず浴から取り出した試料について、表面近傍の断面 SEM 観察を行った。このとき、電析銅の表面には白色の生成物が見られた。Fig. 4 は断面をやや斜めから撮影した SEM 写真だが、厚さ 5 μm 程度の生成物が表面に析出していることがわかる。さらに、この生成物を、XRD を用いて同定したところ、Fig. 5 に示すように塩化第一銅 CuCl (s) を主成分とすることがわかった。また、同じ試料について、XPS を用いて深さ方向の分析を行った結果、Fig. 6 に示すように 198 ~ 200eV 付近に Cl の存在を示すピークが見られ、深さ数 μm においても塩化物が存在していることが示唆された。

以上の結果から、実操業での停電によって、電析した一層目と二層目の間に生成する界面生成物は CuCl (s) であると推察された。なぜ CuCl (s) が生成するのか、次にその考察を行った。カソードから Cu²⁺ イオンへの電子移動が逐次反応であると考えれば、通常の電析過程では、連続的に起こる以下の式 (1) および式 (2) に従って銅が電析していると考えてよい。



この過程において、塩化物錯体を形成しやすい 1 価の銅イオンの

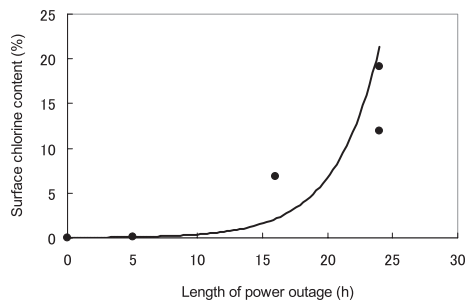


Fig. 3 Surface chlorine content of electrodeposited copper as a function of the length of power outage.

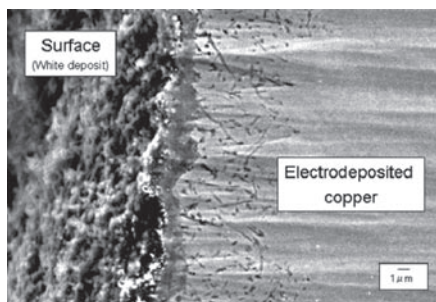


Fig. 4 Tilted cross-sectional SEM image of substance generated on electrodeposited copper surface after power outage for 24 h.

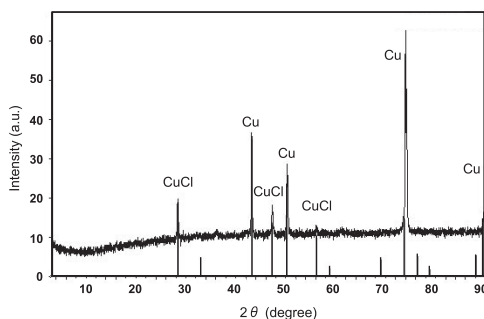
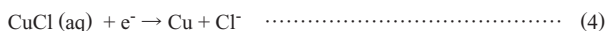
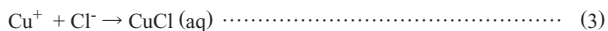


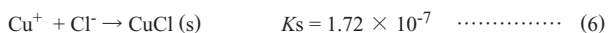
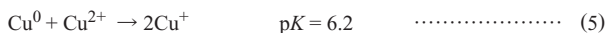
Fig. 5 XRD spectrum of electrodeposited copper surface after power outage for 24 h. Determination of diffraction lines are based on JCPDS No. 06-0344 (CuCl) and 04-0836 (Cu).

一部は、電解液中に濃度 1.4 ~ 1.7 mmol/L 含まれる塩化物イオンと錯形成し、式 (3) および式 (4) を経て金属銅に還元されると考えられている²⁻¹⁴⁾。



電解液バルク中の塩化物イオン濃度は、上記のように低いものの、塩化物イオンは銅表面に特異吸着しやすいといわれており、銅表面での有効濃度は電解液バルクに比べていくぶん大きくなっていることも推察される。

一方、停電時には、次に示す式 (5) および式 (6) の平衡反応に従って CuCl (s) の生成が進むと考えられる。



すなわち、電極表面近傍では、金属銅と電解液中の濃度 0.8 mol/L

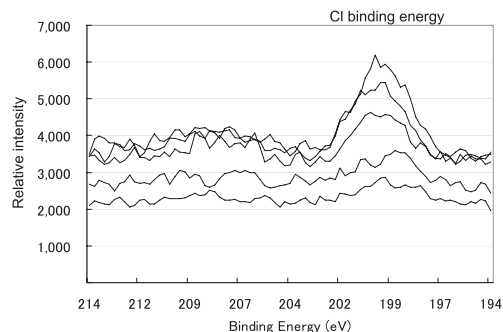


Fig. 6 A set of XPS Cl 2p spectra measured during a depth profiling experiment for electrodeposited copper surface after power outage for 24 h. (Sputtering rate 5.0nm/min, Sputtering time 15 min)

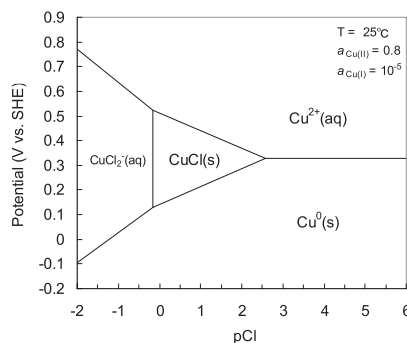


Fig. 7 Potential-pCl diagram of Cu-Cl-H₂O system at 25 °C ($a_{\text{Cu(II)}} = 0.8, a_{\text{Cu(I)}} = 10^{-5}$)

の Cu²⁺ イオンに関して、式 (5) に示す平衡が成り立ち、濃度 0.7 mmol/L 程度の Cu⁺ イオンが存在すると考えられる。その結果、式 (6) の溶解度積から考えて塩化物イオン濃度が 0.2 mmol/L 以上あれば、CuCl (s) が生成する。溶液バルクの塩化物イオン濃度 (1.4 ~ 1.7 mmol/L) はこの条件を満たしており、上述のように塩化物イオンの特異吸着の効果もあると考えられるため、式 (5) で生成した Cu⁺ イオンと Cl⁻ イオンによって、電析銅表面には CuCl (s) が逐次的に生成するものと考えられる。

このことは、Fig. 7 の電位 -pCl 図からも説明できる。すなわち、溶液バルクの塩化物イオン濃度 (1.4 ~ 1.7 mmol/L) は、pCl でいえば約 2.8 に相当し、この値は CuCl (s) の安定領域のちょうど右端近傍である。以上の結果はいずれも停電時に液循環を行わなかった試料に関するものである。

そこで次に、停電している際の液循環の有無が CuCl (s) の生成におよぼす影響を調べた。ここでは停電時間を 16 時間とし、液循環を行った場合と行わなかった場合の各試料について、再通電を行わずに浴から取り出し、蛍光 X 線により測定した電析物表面の塩素含量を比較した。結果を Table 1 に示す。Table 1 から明らかに液循環を行うことで塩素含量が小さくなることがわかった。これは、式 (5) の反応により生成した Cu⁺ イオンが液循環にもなって溶液バルクへと散逸し、式 (6) の溶解度積を満たす以上に表面に蓄積せず、CuCl (s) の生成が起らなかったことが原因と考えられる。

ここまでの考察を踏まえ、QCM により銅表面への塩化物の吸着挙動について調査した結果を Fig. 8 に示す。濃度 0.8 mol/L の CuSO₄、および濃度 1.9 mol/L の H₂SO₄ を含む電解液に攪拌下で、QCM の電極を浸漬したところ、測定開始から共振周波数が増加しはじめ、電極銅表面は溶解しはじめた。これは式 (5) あるいは溶存酸素が酸化剤になる Cu の酸化溶出と考えられる。そこで、

Table 1 Influence of electrolyte circulation on surface chlorine content after a power outage for 16 h.

| Circulation | Chlorine on the deposition |
|-----------------|----------------------------|
| | (%) |
| Circulating | 0.04 |
| Non-circulating | 6.82 |

測定開始 1,000s 後に電解液中の塩化物イオン濃度が 1.5mmol/L になるよう塩酸を滴下したところ、振動数が 9.080MHz から 9.077MHz へと一時的に低下した。このことは、塩化物イオンが電析銅表面に吸着したことを示唆している。この振動数変化を式 (7) の Sauerbrey 式を用いて重量変化を試算すると $0.33 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ となった。

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \frac{\Delta m}{A} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 Δf は周波数変化、 f_0 は測定開始前の QCM の共振周波数、 μ_q は水晶のせん断応力 ($2.94 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$)、 ρ_q は水晶の密度 (2.648 g cm^{-3})、 Δm は質量変化、 A は QCM の電極面積 (0.196 cm^2) を示す¹⁵⁾。この重量変化が全て塩化物イオンと仮定した場合、電極表面 (面積 0.196 cm^2) への塩化物イオンの被覆率は約 10% と概算される。一旦減少した振動数が 1,100s 付近から再び増大に転じたのは、塩化物イオンの吸着がある程度終了し、銅の溶解のほう割合として高くなったためと考えられる。次に測定開始 1,500s 後に攪拌を停止した結果、再び周波数は 9.082MHz から 9.078MHz まで徐々に低下した。攪拌を停止したことで、銅表面から溶出した Cu^+ イオンが表面付近に蓄積し、塩化物イオンとの間で式 (6) により CuCl (s) が生成しつづけることで重量増加が続いたと考えられる。さらに、測定開始 2,300s から再び攪拌を開始したところ、重量は再び減少に転じた。ここでは、攪拌によって表面付近の Cu^+ 濃度が低下することで、銅表面および生成した CuCl (s) が再び溶解しはじめたと推察される。最後に、2,600s で攪拌を停止した結果、重量変化は約 400s の間横ばいとなり、その後緩やかに重量が減少しはじめた。

4. ま と め

電解精製中に停電がある場合、ワックスを使用しないパーマネントカソード方式ではラミネーションの問題を解決する必要がある。これには、まず、ラミネーションをもたらす界面の生成機構を明らかにすることが重要である。本研究では、停電時に電析銅表面に生成する物質を SEM, XRD, XPS を用いて同定した。その結果、界面に生成するのは CuCl (s) であることがわかった。さらに、停電中に電解液を循環させる場合とそうでない場合で電析銅表面の塩素含量に明らかな差が見られた。すなわち、液循環を

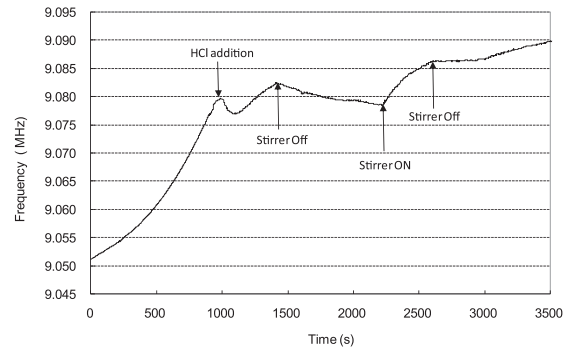


Fig.8 Changes in frequency f of Cu-coated QCM electrode immersed in an electrolyte containing 0.8 mol/L CuSO_4 and 1.9 mol/L H_2SO_4 . About 1,000 s after the beginning of the measurement, HCl (aq) was added so that the Cl^- concentration became 1.5 mmol/L. The electrolyte was stirred during 0-1,500 s and 2,300-2,700 s.

行うことで、生成した Cu^+ イオンは散逸し、 CuCl (s) の溶解度積に達しないことから、 CuCl (s) の生成が抑制される。以上のことから、停電中の電解液の循環は、ラミネーションを防ぐための対策として有用であるといえる。また、QCM を用いて、停電中の塩化物の吸着挙動について調査したところ、塩酸添加による電析銅表面への塩化物イオンの吸着ならびに液循環停止による CuCl (s) 生成を in situ でとらえることができ、上述の考察を支持する結果が得られた。今回得られた知見をもとに、今後ラボスケールで CuCl (s) を生成させないかあるいは生成したものを溶解させる条件を調査し、実機電解槽で確認していく予定である。

References

- 1) M. Matsuda, T. Goda, K. Takebayashi and Y. Maeda : Proceedings of the 6th International Copper-Cobre Conference, Vol. V - Copper Electrorefining and Electrowinning, (2007), 281-290.
- 2) T. Maruyama, M. Furuta, M. Oida, K. Shimokawa and M. Narita : Proceedings of the 6th International Copper-Cobre Conference, Vol. V - Copper Electrorefining and Electrowinning, (2007), 291-299.
- 3) T. Hayashi and M. Yokoi : Denki Kagaku, **47** (1979), 654-660.
- 4) M. Yokoi, S. Konishi, and T. Hayashi : DENKI KAGAKU **51** (1983), 310-316.
- 5) M. Yokoi, S. Konishi, and T. Hayashi : DENKI KAGAKU **51** (1983), 456-459.
- 6) M. Yokoi, S. Konishi, and T. Hayashi : DENKI KAGAKU **51** (1983), 460-464.
- 7) M. Yokoi and S. Konishi : Surface Technology **34** (1983) 434-439.
- 8) Y. Tsuru, K. Kamachi and J. Tokunaga : Surface Technology **55** (2004) 423-427.
- 9) H. Nakano, S. Oue, K. Aoya, H. Kuboyama, H. Fukushima and S. Kobayashi : Journal of MMII, **123** (2007), 165-170.
- 10) H. Kuboyama, H. Nakano, S. Oue, H. Fukushima and S. Kobayashi : Journal of MMII, **125** (2009), 62-67.
- 11) K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K. G. Weil and G. Ertl : Journal of the Electrochemical Society, **150** (2003), C657-C664.
- 12) S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio and Y. Massiani : Electrochimica Acta, **52** (2007), 3105-3113.
- 13) L. D. Burke and R. Sharna : Journal of the Electrochemical Society, **155** (2008), D285-D297.
- 14) S. Yoon, M. Schwatz, CEF and K. Nobe : Plating and Surface Finishing, (1994), pp. 65-74.
- 15) K. Murase, Y. Tanaka, T. Hirato, Y. Awakura : Journal of the Electrochemical Society, **152** (2005), C304-C309.