ハルセル試験による銅電解添加剤の制御指針の検討*

安藤 孝治¹ 土田 直行² 古味 廣志³

Control of Additives in Copper Electrorefining by Using the Hull Cell Test

by Koji ANDO^a, Naoyuki TSUCHIDA^b and Hiroshi KOMI^c

a. Niihama Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Niihama-shi 792-0002, Japan

b. Non-Ferrous Metal Division, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

c. Niihama Copper Refinery, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

To produce high-quality electrolytic copper, the influence of additives on copper electrodeposition was studied, and the design and control of the additives in copper electrorefining were discussed in the present paper. The experiment for the influence of the additives such as glue, thiourea and chloride ion in the copper electrolyte on the surface roughness in electrodeposition were carried out with the Hull Cell test and the practical scale test, and the additives strength was defined by the concentrations of these additives, which was clarified to be useful for controlling the copper electrolyte. An expression as a function of the copper concentration in the electrolyte, the additives strength, the current density and the electrode space was also derived for obtaining the smooth electrodeposition, which is of great help in controlling the copper electrolysis.

KEY WORDS : Glue, Thiourea, Chloride Ion, Additives Strength, Surface Roughness, Hull Cell Test

1. 結 論

銅電解では、カソード表面に粒などの凹凸が発生すると、そこに電流が集中して流れて粒が成長しアノードとショートして電力を損失する。また、不純物の多い電解液やアノードスライムを巻き込んでカソードの不純物が増加するなどの影響が生じる。さらに、電解槽から引き揚げられたカソードをそのまま製品とする場合、粒の多いカソードはハンドリングの面でも好まれない。このような理由により、工業的な銅電解では、粒のない平滑なカソードを得ることが電気銅の品質管理上重要であるが、銅イオンと硫酸だけからなる電解液では平滑な電着を得るのは困難であり、添加剤の使用が欠かせない。

しかしながら、電解液に添加された微量の添加剤は電解液中で分解し消費されていくので、その定量分析は困難であり、添加剤の管理は経験に依拠して行われる場合が多い。添加剤が不足すると粒の発生を抑制できないが、過剰すぎても粒の発生を促進するなど、添加剤の効果を発揮する濃度範囲があり、添加量の調整が随時必要とされる。添加剤の評価は、電気銅の電着状態を目で見て判断するのがもっとも確実であるが、銅電解でのカソードは電槽中で数日間連続して通電されるため、引揚がるのを待つのでは対応が遅れがちとなる。さらに、電着状態に影響する要因には、添加剤以外にも、電解液組成、カソード歪、電流バラツキ、電解液の給液や液温度など数多くあり、添加剤の状態を的確に管理することは銅電解の大きな課題となっていた。

電解液中の添加剤の状態を評価する方法は種々提案されている¹⁾が、再現性、測定精度、測定に要する手間などの多くの必要性を

同時に満足できる方法は少ない。その中で、杉本ら²⁾によるハルセル試験を利用した電解液の評価方法は、再現性よく比較的容易に測定できる。この方法は、電着の表面粗さを測定することが特徴であり、電解液の状態を表面粗さによって定量化することが可能と考えられる。そこで本研究では、実規模電解試験とハルセル試験を適用して銅電析での添加剤の作用を解明することとし、併せて、銅電解で最適な添加剤の設計を可能とする管理指標を確立することを目的とした。

2. 試 験 方 法

2・1 実規模電解試験

従来から行われてきた小型電解試験では、電解に影響する様々な要因を完全に再現することは難しいので、本研究では、添加剤などの電解条件を変えた実規模試験で得た電気銅を観察し、同時にその電解液をハルセル試験して添加剤の効果を評価した。

電解槽は幅 1,250 mm×長さ 3,000 mm×平均深さ 1,500 mm のサイズの工業用電槽を実規模試験に使用した。1 槽当たりのアノードは 26 枚、カソードは 25 枚とし、いずれも実操業と同一品である。カソードの有効電着サイズは幅 1,070 mm×縦 1,050 mm になる。アノードとアノードの電極間隔は 105 mm とした。アノードとカソードの厚みを除いた面間距離は通電の前半で 33 mm、後半で 40.5 mm となる。電解液も実操業用と同一のものを調製し、60℃ の温度で 15 l/min 給液した。アノードと電解液の代表組成を Table 1 に示す。通電電流密度は 250 ~ 310 A/m² とし、途中 1 回のカソード交換を行って、電流密度に応じて 370 ~ 460 時間通電した。通電中はショート発生をチェックした。電解液は銅、硫酸、塩化物イオンを毎日、砒素、アンチモン、ビスマス等の不純物を 3 ~ 5 日ごとにそれぞれサンプリングし、滴定法や ICP を用いて分析した。

Table 1 Typical assay of electrolyte and anode.

	Cu	H ₂ SO ₄	As	Sb	Bi	Ni	Pb
Electrolyte g/l	50	190	1.5	0.5	0.5	15.0	-
Anode mass%	99.2	-	0.10	0.052	0.033	0.13	0.17

* 2001 年 7 月 30 日受付 11 月 30 日受理

1. 普通会員 住友金属鉱山(株)新居浜研究所

2. 普通会員 Ph.D. 住友金属鉱山(株)金属事業本部

3. 住友金属鉱山(株)別子事業所精銅工場

[著者連絡先] FAX 0897-37-7179 (住友鉱山・新居浜研)

E-mail : kouji_andou@ni.smm.co.jp

キーワード : にかわ, チオ尿素, 塩化物イオン, 添加剤強度, 表面粗さ, ハルセル試験

Fig.1 Schema of the Hull Cell.

Table 2 Typical conditions of copper electrolysis.

Current density	A/m ²	250	260	297	310
Gluc	mg/l	1.48	1.92	2.22	
Thiourea	mg/l	1.11	3.33	5.55	
Chloride ion	mg/l	30	50		

通電終了後の電気銅は外観を目視で評価した。評価は、1枚の電気銅の表裏をそれぞれ縦横3等分、計18区画に区分し、区画ごとに1～5点で目視により採点した。採点基準は通常を3点として、直径10mm程度の粒が数個以下であれば4点、全く無い場合を5点とし、反対に粒が全体の30%以下にある場合を2点、30%以上であったり製品にできないほど大きな粒がある場合を1点とした。1枚の電気銅の評価は18～90点の範囲となる。観察後の電気銅は電着量を測定し、サンプリングして硫黄、アンチモン、鉛などの不純物をICP法などによって分析した。

添加剤としては、にかわ、チオ尿素および塩化物イオンを使用した。実操業では、添加剤としてチオ尿素60g/Cu-t、にかわ80g/Cu-tを使用するので、これらの量を基準の添加量(×1倍)とした。この場合、電解給液中の濃度はそれぞれ1.11mg/l、1.48mg/lとなる。基準量と必要量との差を給液によって定量ポンプで連続添加した。塩化物イオンは、液濃度を見ながら、必要量の塩酸を純水に希釈して連続的に添加した。

2・2 ハルセル試験による電解液の評価方法

ハルセル試験は、Fig.1に示すような台形をした電解槽を用い、カソードとアノードを斜めに対面して通電するので、カソード上の電流分布が偏る。その結果、1枚のカソードで広範囲な電流密度による電着状態を観察できるのが特徴である。本試験のハルセル試験には、液量267mlの電槽を使用した。アノードは、0.7mm厚の電着銅板を63mm×63mmの大きさに切断し、表面を5%の硫酸で軽く洗浄したものを用いた。カソードは、横幅100mm×縦63mmで、板厚0.3mmの圧延銅板の表面を30%の磷酸ナトリウム溶液と5%の硫酸によって洗浄したものを用いた。アノードとカソードをそれぞれ1枚ずつを電槽にセットした。電解液は電槽内ならび給排液から採取した。電槽内の液は、電槽の中央部で液面からの深さが100、500ならびに900mmとなる位置からスポイトで採取した。通電期間中2～3日ごとに電解液を採取したので1回の実規模試験で実施したハルセル試験は18～24回に及んだ。採取した電解液はハルセル槽にそのまま移し入れ、蓋をして60℃のウオーターバス中で保温しながら2Aの電流で60分間通電した。一般のハルセル試験では通電中に攪拌したり窒素ガスを吹き込むことが多いが、カソード表面の分極が減少し添加剤による影響をかえって判別し難くなるので、本試験では攪拌やガス吹き込みを省略した。通電終了後、カソードを引揚げ表面を純水ならびにメチルアルコールで洗浄し冷風で乾燥した。ハルセルカソード上で電流密度が20A/m²から800A/m²に相当する部分の表面粗さを、触針式表面粗さ計(ミットヨ製 SURFTEST-201型)を使

Fig.2 Surface roughness on the Hull Cell cathode for feed solution and effluent against current density.

用して測定した。測定長を0.8mmとし、表面粗さを十点平均粗さ(R_z)で評価した。

3. 試験結果ならびに考察

3・1 添加剤による電着表面粗さへの影響

実規模試験では、電流密度、にかわ濃度、チオ尿素濃度、塩化物イオン濃度を対象として、Table 2に示す水準を組み合わせて通電した。今回の試験条件範囲ではアノードでの不動態化などの異状は発生しなかった。

実操業での電解給液と排液に対してハルセル試験をした場合のカソード上の各電流密度に相当する部分での電着表面粗さをFig.2に示す。2Aの通電電流では1枚のハルセルカソード上でおおむね10～1,000A/m²の電流密度の状態が観察できる。しかし、高電流密度側では、限界電流密度に近いことから、銅粉が電析しやすく表面粗さがばらつきやすくなる。一方、低電流密度側では、電着が不均一なため、供試カソードの表面粗さの影響が大きく測定誤差となりやすい。

さらに実規模電解では電槽内の複数のカソードに電流が分かれて流れるため電流分布のばらつきが生じる。電槽内の各カソードの電着量から電流分布のばらつきを実測すると、平均電流密度(Dk_x)に対するばらつき(σ/x)は0.05～0.08程度であった。工業的な通電電流密度の最高が400A/m²として、3 σ の範囲内にばらついているとすると、式(1)から槽内カソードの最高の電流密度(Dk_{max})は500A/m²程度に達していると考えられる。そこで、ハルセルカソード上で電流密度が150～600A/m²に相当する位置の表面粗さを評価対象とした。

$$Dk_{max} = \{(\sigma/x) \times 3 + 1\} \times Dk_x \quad \dots\dots\dots (1)$$

1回の実規模試験の期間中にハルセル試験を18～24回行うと、表面粗さの測定数は144～192点になる。同一添加剤組成による実規模試験でのハルセルカソードの表面粗さの度数分布の実測値の一例をFig.3に示すが、このように測定数が増加すると表面粗さの度数分布は正規分布に近似できると考えられる。チオ尿素とにかわ添加量を変化させた場合の表面粗さの度数分布を正規分布に補正した一例をFig.4に示す。チオ尿素が増加すると表面粗さのピークは小さい方向に移動するとともにピーク高さが上昇し、一方にかわを増加した場合には、表面粗さとそのピーク高さの変化は小さい様子が観察される。

ここで、電着面の平滑さは、横軸の表面粗さ(R_z)の平均値の小ささで表現できる。一方、縦軸のピークが高いほど表面粗さが集中していることになり、それだけばらつき(σ)が小さいことになる。ばらつきが小さいことは均一電着性が良いことを意味すると

Fig.3 Distribution of surface roughness on the Hull Cell cathode.

(a) Thiourea

(b) Glue

Fig.4 Distribution of surface roughness for Thiourea (a) and Glue (b).

解釈できる。

各試験における電解液中のにかわ、チオ尿素ならびに塩化物イオンの条件に対する電解液の表面粗さと度数分布との関係について重回帰分析を行い、添加剤組成と電着表面粗さに関して式 (2)、(3) の関係が得られた。

$$R_z = -0.208C_{tu} - 0.078C_{glue} - 3.115 \times 10^{-3}C_{Cl} + 4.160 \quad \cdots \cdots (2)$$

$$\sigma = -0.075C_{tu} + 0.194C_{glue} - 14.61 \times 10^{-3}C_{Cl} + 1.742 \quad \cdots \cdots (3)$$

C_{tu} , C_{glue} , C_{Cl} はそれぞれ電解液中のチオ尿素, にかわ, 塩化物イオンの添加濃度 (mg/l) である。添加剤は平滑な電着を均一に得るのが本来の目的であることから、式 (2)、(3) の R_z と σ を両方とも小さくする添加量の組み合わせほど幅広い電流密度で最小の電着表面粗さが得られ、添加剤の効果が強いと見なすことができる。このため、Fig.5 に示すように、 σ の逆数と R_z によるベクトル

Fig.5 Schema of the additives strength.

Table 3 Orientation on copper deposition.

Additives	mg/l		Orientation		
			(111)	(200)	(220)
Glue	T.U.	Cl ⁻			
0	0	0	0.08	0.08	8.70
5	0	0	0.17	0.24	7.87
0	4	0	0.88	1.52	0.75
5	4	0	0.83	1.68	0.72
5	4	30	0.87	1.52	0.85
5	4	100	0.89	1.47	0.83
Rolled copper			0.40	1.24	3.57

Orientation index $(1/\Sigma I)/(\text{STAD. } I/\text{STAD. } \Sigma I)$

で添加剤の強度を定義し、式 (4) で得られる値 (I_p) を電解液中の添加剤の管理指標とした。

$$I_p = [(1/R_z)^2 + (1/\sigma)^2]^{1/2} \quad \cdots \cdots (4)$$

ここで、式 (2)、(3) の各項の係数の値から、電解液中の添加剤濃度に関していくつかの特徴が見出される。塩化物イオンは表面粗さに及ぼす影響が大きく、塩化物イオン濃度を上昇することは式 (2) と式 (3) での R_z と σ をともに小さくし、式 (4) で表した添加剤強度を効果的に増加することが示唆される。また、にかわ濃度が上昇すると式 (3) での σ が大きくなり添加剤強度は低下することから、添加剤強度を上昇して電着表面を改善するには、チオ尿素とにかわの添加割合を固定せず機能に応じて個々に調整すべきといえる。

にかわの役割に関して、結晶成長の速い面に優先的に吸着して電析速度を低下させることで粒成長を抑え、この結果平滑な電着が得られると従来考えられてきた。しかし表面粗さのばらつきに関する式 (3) の結果はこの考えと矛盾する。そこで銅電析の配向性へ及ぼす添加剤の影響について下記のような検討を試みた。

添加剤の配向性への影響に関しては O'keef らの報告³⁾ がよく知られている。O'keef らによると、電析速度の速い面は最終的に電析の遅い面に組み込まれるので配向面となるのは電析速度の遅い面である。すなわち、添加剤が吸着して電析速度が低下するとその面が配向面となるので、配向性を測定することで添加剤の効果を知ることができると考えられる。そこで電極サイズが 140 mm × 140 mm の圧延銅板をカソードに使用した小型試験によって、電流密度を 220 A/m²、電解液の銅濃度を 45 g/l、硫酸濃度を 190 g/l として 24 時間通電し、初期電着の配向性に及ぼす添加剤の影響を調査した。Table 3 に添加剤組成に対する配向性の変化を示す。電着前の圧延銅板の配向性は、(220) > (200) > (111) である。添加剤を使用しないで電析すると、(220) 面の配向性がさらに増加するので (220) 面での電析速度が低下していることが分かる。この電解液ににかわを 5 mg/l 添加すると (220) 面の配向性が若干低下し、(111)、(200) 面の配向が強くなる。すなわち、にかわが成長速度の速い面の電析を抑え、その分 (220) 面の電析が促進され则认为られる。これに対してチオ尿素を 4 mg/l 添加した場合には、にかわとは逆に (220) 面の配向性が大幅に低下し、(111)、(200) 面の配向指数が増加した。すなわち、チオ尿素は、(111)、(200) 面の電析速度を減少するか (220) 面の電析を促進して、各面の電析速度を均一化し電着組織を微細にすると考えられる。にかわとチオ尿素では電析の促進される面が異なるが、塩化物イオンを増加すると (220) 面

Fig.6 Surface roughness of electrolytic copper against glue concentration.

の配向性がわずかながら増加し、にかわの効果を減少する作用があることが分かる。これは、にかわの吸着による分極作用を塩化物イオンが抑制したためと考えられる。一方、(200)面と(111)面の配向性の変化は互いに逆の傾向であり、チオ尿素と同じ挙動でもない。

にかわ添加の濃度の効果についてさらに検討するため、にかわ濃度を減少した実規模試験を行い、得られた電気銅表面の条痕の深さを測定した。にかわ濃度と電気銅表面での条痕の深さの関係を Fig.6 に示すが、にかわを添加しなかった電解液で得た電気銅の条痕深さは著しく大きい。しかし、にかわを実操業の半分の 0.74 mg/l まで添加した電解液での電気銅の条痕深さは、にかわ濃度が 1.48 mg/l である実操業の場合とほとんど同じである。このことは、実操業でのにかわはむしろ過剰気味であることを示唆し、これが式 (3) の関係として現れたと考えられる。にかわがカソード表面に吸着し過ぎると電着を阻害して表面状態をかえて悪化させるので、にかわ添加の過度な増加は避けるべきと考えられる。

3・2 カソード不純物への影響

前述の添加剤強度の回帰式により添加剤を設計することで、外観の良好な電着が得られると予想される。添加剤の組み合わせに関する本研究結果からは、にかわよりもチオ尿素の方が添加剤としての効果が大きいことが示唆される。また一般に、にかわよりもチオ尿素の方が管理しやすく細かな調整に適していると考えられる。一方、三根ら⁴⁾によると、消費されたチオ尿素はカソード表面で分解し、その結果電気銅中の硫黄濃度が増加する。このことから、チオ尿素の添加による電気銅中の硫黄濃度上昇に対する注意が必要である。

Saban ら⁵⁾ によるにかわ消費速度の試算をチオ尿素にも適用すると、チオ尿素添加量の増加に伴う電気銅中の硫黄濃度は式 (6) で表せる。

$$L = DC_{TU}A/\sigma\delta \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$S = L \times 0.421 \times E/W \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 L はチオ尿素の消費速度 (kg/sec)、 D は拡散係数で、今回はにかわと同じ $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$ と仮定した。 C_{TU} はバルクでのチオ尿素濃度 (kg/m³)、 A は電極面積 (m²)、 δ はカソード表面の拡散層厚さで $0.1 \times 10^{-3} \text{ m}$ とした。 S は電気銅中の硫黄濃度 (ppm)、 W は電着銅量 (g)、 E は供給したチオ尿素が電気銅に取り込まれる効率である。チオ尿素が通常 1.11 mg/l (60 g/Cu-t) の添加量では、電気銅の硫黄濃度は平均 3 ppm であったことから、 E は約 26% と見積もれる。添加量を 1.5 倍の 1.67 mg/l (90 g/Cu-t) に増加すると電気銅の硫黄濃度は 3 ppm から 4.4 ppm へ上昇すると試算され、この値は、本試験での電気銅の硫黄濃度の 4~5 ppm とほぼ一致した。

電気銅中の硫黄濃度は、Fig.7 に示すように、チオ尿素供給量が

少ないほど、液温が高いほど低下傾向である。この現象は、電解液の液温を上昇するとチオ尿素の塩化物イオンなどによる分解が促進されるため、あるいは、チオ尿素が銅イオンと錯形成して反応する割合が低下するためと考えられる。Fig.7 の結果より、チオ尿素を増加しながら電気銅の硫黄濃度を 3 ppm 前後に抑制するには、通常 60°C 前後の電解液温度を 64°C 程度にまで上昇することが必要と考えられる。

式 (2)、(3) からは塩化物イオンの増加によっても添加剤強度は増加する。このため、チオ尿素の増加にあわせて塩化物イオン濃度を上昇することでも硫黄濃度の増加を抑えた電気銅が得られると考えられる。塩化物イオン濃度が 50 mg/l と 60 mg/l の場合での電気銅の硫黄濃度を Fig.8 に示すが、60 mg/l の塩素濃度の方がチオ尿素供給量を増加しても電気銅中の硫黄濃度の上昇を抑制できることがわかる。

3・3 電解液組成による電気銅外観への影響

添加剤強度が、電気銅の外観やその他の電解成績に及ぼす影響を把握するため、実規模試験で添加剤強度、前半と後半の通電でのアノードとカソード間の面間距離、電解液銅濃度、電流密度の各要因を変化させて、電気銅外観との関係を測定した。その結果、各要因を重回帰分析し添加剤強度と電気銅の外観評価に関して式 (7) が得られた。

$$H = 21.1I_p + 0.397L + 5.18(C_{Cu}/Dk) \times 1,000 + 25.38 \quad \dots\dots\dots (7)$$

H : 90 点満点で目視評価した電気銅の外観点

I_p : 添加剤強度

L : アノードとカソードの初期面間距離 (mm)

C_{Cu} : 電解液の銅濃度 (mol/l)

Dk : カソード電流密度 (A/m²)

実規模試験で添加剤量、アノードとカソードの面間距離、電流

Fig.7 Influence of thiourea and electrolyte temperature on the sulfur grade.

Fig.8 Influence of thiourea and chlorine concentration on the sulfur grade.

Fig.9 Calculated and actual values of electrolytic copper points.

密度、電解液の銅濃度について電気銅を目視観察した外観評価と、電解条件から式(7)を用いて計算した外観評価点との関係を Fig.9 に示すが、両者にはかなりよい相関がみられる。Fig.9 中では計算値よりも実測値が低い場合も示されているが、これらは、式(7)の計算において一定と仮定したカソード歪や電流分布が変化したの影響と考えられる。

以上の結果より、添加剤の組み合わせの最適化により電気銅表面状態の改善がはかれることが示唆された。そこで一例として、電流密度を 300 A/m^2 として 90 点満点で 72 点以上の電気銅外観を得るのに必要な添加剤条件について検討した。式(7)に示されているように、同一の外観評価とすれば電解液の銅濃度を増加すると添加剤強度は少なくて済む。しかし銅濃度の過度な増加は不働態化を発生する可能性がある。電解液の銅濃度を 48 g/l とした場合、添加剤強度を 0.97 以上とすることが必要となる。この条件を満たす添加剤量の組み合わせを考えると、チオ尿素の増加による方法以外では、にかわを減少することも一つの選択肢と考えられる。しかし、にかわは、Fig.6 に示したように、 0.7 mg/l 程度の添加は表面の平滑性を維持するためにも必要である。一方、塩化物イオンの上昇も添加剤強度の確保に有効であるが、設備の耐蝕性やにかわの分解を過剰に促進する恐れがあるので、 60 mg/l 程度が上限と考えられる。この例の場合、にかわ 1.48 mg/l 、チオ尿素 1.67 mg/l 、塩化物イオン 48 mg/l とすると所定の添加剤強度を満たし、電気銅内の硫黄濃度にもほとんど影響しないと考えられる。

添加剤強度による管理を実操業の電解槽の一部ないし全槽に適

Table 4 Typical results of practical test.

Current density	Additives strength	Straightness of starting sheets	Cu in electrolyte	Short	Yield	Nodulation	Surface smoothness
A/m^2		mm	g/l	%	%	%	point
265	0.93	<10	50	0.58	99.7	0.56	78.3
275	0.94	<10	50	0.16	100	1.27	75.6
285	0.94	<10	50	0.46	100	0.56	85.5
300	0.81	14	46	0.66	99.2	-	48.6
300	0.82	<10	50	0.41	99.9	0.66	69.8
300	0.96	<10	50	0.25	100	0	80.5

- : not counted

用し、長期間にわたる効果を確認した。結果を Table 4 に示すが、カソード矯正による歪低減の効果も併せることで外観ならびにショートや粒発生の低減など品質向上の効果は明らかであり、添加剤の設計方法が有効であることを検証できた。また、電気銅の硫黄濃度も平均 4 ppm とほぼ計算通りであった。

4. 結 論

銅電解において添加剤設計の方法を確立し管理指標とするために、添加剤による電着表面状態への影響を検討し以下の知見を得た。

- (1) ハルセルカソードの表面粗さとばらつきから、銅電析に及ぼす添加剤の影響を添加剤強度として定義した。
- (2) 電気銅の電着状態に影響する添加剤強度、電解液の銅濃度、電流密度、アノード・カソードの間面距離の相互の関係式を得た。
- (3) 添加剤強度の概念と電気銅の外観に及ぼす関係式は、日常の電解液管理の指標にとどまらず高電流密度化などの電解条件の変更にも対応して、通電に先立って添加剤を設計することにも適用できる。

引 用 文 献

- 1) Belcha, V.K., Wang, Z.Z. and Krueger, D.W.: Glue Analysis and Behavior in Copper Electrolyte, Metallurgical Transaction, Vol.24B, p. 277-287, (1993)
- 2) 杉本誠人・安藤孝治・塚越幸夫・岡本信幸: 資源・素材学会, 平成5年度春季大会講演要旨集, p. 91-92, (1993)
- 3) O'keef, T.J and Hurst, L.R.: The Effect of Antimony, Chloride Ion and Glue on Copper Electrorefining, J. Appl. Electrochem., Vol. 8, p. 109-119, (1978)
- 4) 三根剛四郎・富永睦男・清山哲郎: 硫酸銅メッキ浴からの銅電着におけるチオ尿素 (C^{14} , S^{35}) の共析, 電気化学, Vol. 35, p. 472-477, (1964)
- 5) Savan, M.D., Scott, J.D. and Cassidy, R.M.: Collagen Proteins in Electrorefining Rate Constant for Glue Hydrolysis and Effect of Molar Mass on Glue Activity, Metallurgical Transaction, Vol.23B, April, p. 125-133, (1992)