

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.05.011

铜电解沉积过程中添加剂的影响研究现状及展望

方亚超¹ 潘明熙² 黄惠^{1,2} 邵延林¹ 何亚鹏¹ 陈步明^{1,2} 郭忠诚^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 昆明理工恒达科技股份有限公司, 昆明 650106)

摘要: 铜电解沉积过程中添加剂的种类及含量决定着阴极铜的品质。为获得结晶致密、表面光滑、杂质含量低及化学成分合格的阴极铜, 通常会在电解过程中加入适量的添加剂改善阴极铜品质。综述了铜电解精炼、电积铜和电解铜箔等的过程中添加剂种类对阴极铜质量的影响。在铜电解精炼过程中, 通过添加剂改变阴极极化程度能有效改善阴极铜质量, 常见添加剂有明胶、硫脲和氯离子; 电积铜过程, 在电解液中加入古尔胶和硫脲可提高阴极铜的质量, 添加硫酸钴可达到降低阳极析氧电位和提高腐蚀性的效果; 电解铜箔过程中, 添加聚乙二醇、胶和聚二硫二丙烷磺酸钠能达到细化阴极铜晶粒的目的。在此基础上, 针对目前添加剂在铜沉积过程中存在的问题及未来研究发展趋势进行了展望。

关键词: 添加剂; 电解精炼铜; 电积铜; 电解铜箔

中图分类号: TF811

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2021)05-0061-09

Current situation and prospect of additives in copper electrolysis deposition process

FANG Ya-chao¹ PAN Ming-xi² HUANG Hui^{1,2} SHAO Yan-lin¹ HE Ya-peng¹

CHEN Bu-ming^{1,2} GUO Zhong-cheng^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Hendera Science and Technology Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The type and content of additives in the process of copper electrolysis deposition determine the quality of cathode copper. In order to obtain the cathode copper with dense crystals, smooth surface, low impurity content and qualified chemical composition, an appropriate amount of additives is usually added to improve the quality of cathode copper during the electrolysis process. The influence of the types of additives on the quality of cathode copper in the processes of copper electrolytic refining, copper electrowinning and electrolytic copper foil are reviewed. It was found that the quality of cathode copper can be effectively improved by changing the degree of cathode polarization through additives in the process of copper electrolytic refining. Common additives include gelatin, thiourea and chloride ions; In the electrowinning copper process, guar gum and thiourea are added to the electrolyte to improve the quality of the cathode copper, and cobalt sulfate is added to reduce the anode oxygen evolution potential and improve the corrosive effect. During the electrolytic copper foil process, polyethylene glycol, glue and sodium polydisulfide dipropyl sulfonate are added to achieve the purpose of refining cathode copper crystal grains. On this basis, the current problems of additives in the copper deposition process and future research development trends are prospected.

Key words: additive; electrolytic refined copper; electrolytic coppers; electrolytic copper foil

收稿日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52064028)

第一作者: 方亚超, 硕士研究生, 主要从事湿法炼铜方面研究。E-mail: 3075086885@qq.com

通信作者: 黄惠; E-mail: huihuanghan@kust.edu.cn

铜作为一种重要的有色金属, 是人类最早使用的金属之一, 具有良好的金属加工性能, 主要应用于电气、轻工、机械制造、建筑及国防等领域。近年来, 随着科学技术的不断进步与发展, 对铜的纯度和物理化学性能的要求越来越高, 如何提高铜电

解沉积过程中阴极铜的质量受到科技工作者的高度重视。在铜电解沉积过程中不可避免会产生各种结晶缺陷,导致铜纯度和物理化学性能不佳,添加剂的加入可有效弥补这些缺陷,提升铜结晶致密性,改善铜产品质量,所以铜电解沉积过程中添加剂的使用显得尤为重要^[1-4]。

铜电解沉积的主要目的是获得纯度更高和物理化学性能优异的阴极铜。工业实践证明,加入适量添加剂是获得优质阴极铜的有效措施之一。铜电解沉积主要包含铜电解精炼、电积铜和电解铜箔等。工业生产过程中,为了改善阴极铜表面的粗糙、气泡、结瘤、翘曲、残余应力和针孔等缺陷,往往向电解液中加入少量添加剂。如在铜电解精炼过程中,由于电流密度、温度、杂质等因素易导致阴极铜表面结晶不致密、杂质含量高、表面粗糙、酥脆、产生气孔等问题,常在电解过程中加入适量添加剂^[5];电积铜过程中添加剂可以有效提高阴极铜平滑度、减少铜晶粒生长、减少短路、避免杂质附着在阴极铜表面^[6];电解铜箔生产过程,加入添加剂可以改善铜结晶,控制晶粒生长,从而改善铜箔表面粗糙、翘曲、抗拉强度和延伸率低等问题^[7]。在电解过程中加入适量添加剂可改善铜箔的质量和力学性能,但因各电解体系不同,加入添加剂的种类和含量也不尽相同。

本文针对铜电解沉积过程中添加剂对阴极铜质量影响的研究进展展开详细评述。

1 添加剂对铜电解精炼过程的影响

铜电解精炼过程中,为使阴极铜表面光滑、纯净、均匀、无孔及无结瘤等,抑制颗粒状或树枝状阴极铜生长导致短路而降低电流效率,同时防止阴极表面粗糙引发电解质、阳极泥和悬浮颗粒在阴极铜中的夹杂导致铜产品导电率和延展性降低^[8,9],通常在电解液中加入适量添加剂来改善阴极铜质量,国内常用添加剂有明胶、硫脲、盐酸等^[10]。

1.1 明胶对铜电解精炼过程的影响

明胶是通过增大阴极极化而改善阴极铜质量的一种添加剂。明胶通过水溶液加入到电解系统,胶膜吸附在阴极表面,使阴极极化增大,促使阴极铜沉积均匀且结晶致密^[11]。

吕玉国^[12]采用计时电位法研究发现,在 Cu^{2+} 浓度 45 g/L、 H_2SO_4 浓度 165 g/L、明胶浓度(添

加质量/溶液体积)10 mg/L、电流密度 300 A/m²、60 ℃条件下,添加明胶时间在 10~30 min 时,阴极极化较弱,在 30~60 min 时极化最强,特别是在 50~60 min 时阴极铜结晶质量最好,所得到阴极表面光滑、细密,晶粒平均粒径为 13.13 nm,电解超过 60 min 时,阴极极化程度开始减弱。程军等^[13]采用循环伏安法研究了明胶浓度(添加比例)的影响,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,在明胶浓度为 2.70~4.95 mg/L 时,铜沉积峰电流下降。由于在一定浓度范围内增大明胶浓度可以增加铜沉积峰值电流,但浓度过高会增加体系黏度,使铜沉积速率降低,适宜的明胶浓度在 2.7 mg/L。ILKHCHI 等^[14]用计时电位法研究发现,在明胶浓度小于 2 mg/L 时,增加明胶浓度可以延迟阳极钝化;当明胶液浓度增加到 ≥ 5 mg/L 时,阳极钝化时间缩短。由于阳极钝化会抑制铜离子的扩散,使得阴极铜离子得不到及时补充,导致阴极铜结晶不好、质量较差。

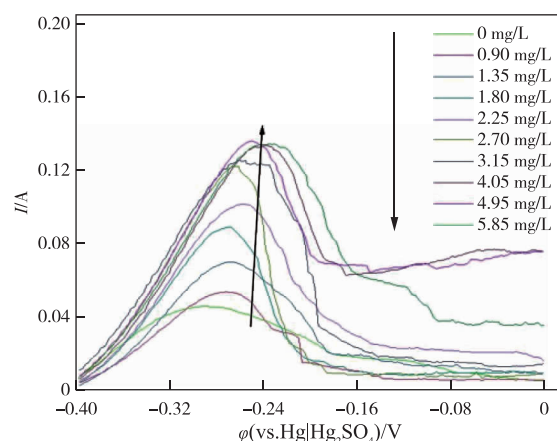


图 1 明胶对电解铜阴极沉积的电化学影响^[14]

Fig. 1 Electrochemical effect of gelatin on cathode deposition of electrolytic copper^[14]

1.2 硫脲对铜电解精炼过程的影响

在铜电解结晶过程中,硫脲在阴极上生成硫化亚铜(Cu_2S)微粒,作为补充结晶中心,能使阴极铜结晶变细,与明胶联合使用,可以细化晶粒,获得结构均匀、致密的阴极铜^[15],但硫脲的加入会使阴极铜含硫量增加,影响铜质量。

VRILLEUX 等^[16,17]研究发现,当电解液中仅含 Cl^- 时,加入硫脲有去极化作用,在明胶、硫脲比例不适当情况下,会随机出现结节、树枝和气孔等,当该比值大于 0.8 但小于 1.7 时,会得到最佳阴极铜。陆湖南等^[18]通过对比试验发现,添加硫

脲可增大阴极极化电位、改善阴极铜结晶。JIN等^[19]也指出在电流密度为 382 A/m^2 、 NaCl 浓度为 50 mg/L 的电解液中,当硫脲浓度从 5 mg/L 增加到 50 mg/L 时,纯铜阳极钝化时间可从 561 s 减少到 325 s ,对于商用铜阳极的钝化时间可从 $1\,013\text{ s}$ 减少到 709 s 。

1.3 Cl^- 对铜电解精炼过程的影响

氯化物是电解精炼中唯一使用的非有机添加剂。工业氯化物含量在 $20\sim 70\text{ mg/L}$ 变化^[20]。 Cl^- 主要与其他添加剂协同作用来增大阴极极化, Cl^- 可以增加电铜表面光亮度,可吸附砷、锑、铋和它们所形成的化合物形成共同沉淀从而减少砷、锑、铋等有害杂质对阴极的污染。电解液中的 Cl^- 普遍是以盐酸加入^[21]。

范翔等^[22]在研究中发现, Cl^- 浓度过大时易导致阳极钝化,致使阴极表面出现针状结构结晶, Cl^- 只有在保持电解液不混浊,且与其他添加剂配合使用情况下,才有改善阴极铜沉积的作用。在铜电解生产实践中, Cl^- 浓度一般控制在 $40\sim 50\text{ mg/L}$ 。ILGAR^[23]研究发现,电解液中的 Cl^- 对阴极有去极化作用,因为 Cl^- 可与铜离子形成稳定配合物(如 CuCl_2)。马朝庆^[24]发现, Cl^- 在正常电解中会加速明胶的分解,在酸性电解液中与明胶可形成络合物沉淀,同时还起到胶质补充剂的作用,会与 Cu^{2+} 生成 CuCl_2 ,吸附在阴极铜上形成胶膜。

1.4 复合添加剂对铜电解精炼过程的影响

研究和实践表明,决定阴极铜质量的不是单一使用某一种添加剂,而是几种添加剂合理组合使用。如ABBAS等^[25]研究表明,在电流密度为 300 A/m^2 条件下,明胶、硫脲和 Cl^- 加入量分别为 3.0 、 2.4 和 40.0 mg/L 时,可提高阴极铜纯度、改善阴极铜形貌,但阴极沉积速率和电流效率等略有降低,能耗略有升高。VEILLEUX等^[26]发现,在电流密度 500 A/m^2 、 Cl^- 浓度 40.0 mg/L 、硫脲浓度 4 mg/L 条件下,加入明胶浓度在 2 mg/L 以下时,有较小去极化作用;当明胶浓度为 8 mg/L 或更高时,有明显极化效应。陈文汨等^[27]通过实验比较发现,最佳添加剂加入量为:盐酸 25.0 mg/L 、硫脲起始加入量为 5.6 mg/L ,每生产 1 t 铜的硫脲补加量为 73 g ;明胶起始加入量为 8.0 mg/L ,每生产 1 t 铜的补加量为 120 g ;而且,在含有硫脲和 Cl^- 的情况下,低浓度明胶有去极化作用,高浓度明胶有极化作用。

此外,也有研究指出聚丙烯酰胺类添加剂具有整平作用,对阴极铜表面粒子长大有一定抑制作用。如王绍灼等^[28]通过循环伏安、交流阻抗法研究自制的复合添加剂: 10.0 mg/L 氯化钾、 5.0 mg/L 硫脲、 0.5 mg/L 添加剂A(1,4-丁炔二醇、环氧氯丙烷和对甲苯磺酰胺混合反应)会吸附在阴极铜表面,有增加极化作用,可以显著改善阴极铜质量。柯浪^[29]发现在电解液温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 、电流密度为 235 A/m^2 、电解液循环速度 5 mL/min 、电解时间 6 h 、加入明胶的量为 18.0 mg/L 的条件下,随着PGAM(丙烯酰胺共聚物)用量的增加,阴极铜表观质量有逐渐变好的趋势,当用量为 16 mg/L 时,所得阴极铜表观质量较好。郑雅杰等^[30]研究表明,随着PGAM用量增加,阴极铜表观质量先变好、后变差,当PGAM用量为 16 mg/L 时,所得阴极铜表观质量最好。

综上所述,明胶可以通过增大阴极极化而改善电解精炼过程中晶粒粗大、表面粗糙等缺陷;硫脲则通过形成结晶中心达到细化晶粒获得致密阴极铜的效果; Cl^- 要配合其他添加剂使用才会有改善阴极沉积物的效果;复合添加剂通过增强阴极极化、抑制铜表面粒子生长以改善阴极铜质量。但是某些添加剂的加入也会引入杂质,还会对阳极钝化产生影响,从而影响阴极铜离子的补充,对阴极铜质量产生不利影响。

2 添加剂对电积铜过程的影响

电积铜是指用不溶性阳极,在直流电作用下将溶液中的铜离子沉积在阴极上形成高纯度阴极铜的过程^[31]。电积铜的首要任务是获得纯度高、外观光滑致密的阴极铜,添加剂可以通过增加过电位而增加晶粒数目、细化晶粒尺寸、减少树枝结晶、避免阴阳极短路。因此在电积过程中需要加入某些表面活性物质。目前,生产中应用的添加剂主要有胶类、硫脲以及硫酸钴等^[32]。

2.1 古尔胶对电积铜的影响

古尔胶的作用原理是通过增加阴极极化来改善阴极铜形貌。在电积过程中,加入的古尔胶可通过在阴极表面吸附,形成吸附膜,使电流在阴极表面分布均匀,从而使阴极铜析出平滑、致密,不出现树状结晶,不出现瘤子,减少杂质如硫、铁、铅在阴极的夹杂。

罗彤彤^[33]研究发现,古尔胶可以通过增加阴

极化电位改变铜电化学结晶, 控制晶核形成和生长, 进而使阴极铜析出平滑、致密。张鹏等^[34]在电流密度 275 A/m^2 , 每吨铜的古尔胶加入量为 120 g 、硫脲加入量 60 g 和溶液温度 $44 \sim 45^\circ\text{C}$ 条件下进行电积实验的结果证明, 通过调整添加剂可在一定程度上削弱浓差极化现象, 阴极板形貌绝大部

分较好, 并且几乎所有槽内阴极板顶部都比较光滑。袁水平^[35]研究发现, 在电解液成分为 Cu^{2+} 浓度 45 g/L 、 H_2SO_4 浓度 170 g/L 、温度 $(42 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、 Co^{2+} 浓度 100 mg/L 条件下, 随着古尔胶添加量从 20 g/t 提高到 150 g/t , 阴极铜的外观逐渐变得光滑、致密, 条纹形状完全消失, 如图 2 所示。

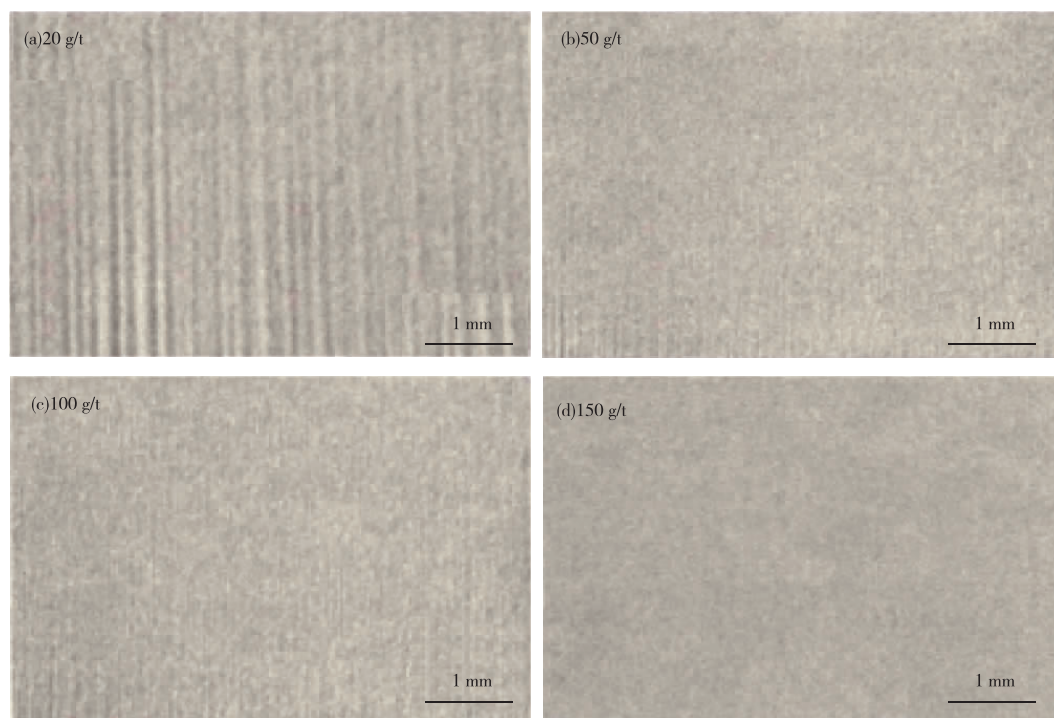


图 2 古尔胶添加量对阴极铜形貌的影响^[35]

Fig. 2 Effects of guar gum addition on the morphology of cathode copper^[35]

2.2 硫脲对电积铜的影响

在电积铜过程中, 硫脲起细化晶粒作用, 在阴极表面生成 Cu_2S 或络合物 $\text{Cu}[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_2\text{SO}_4$, 进而对阴极结晶过程产生影响。硫脲可增加阴极铜的致密性, 有利于生成表面光滑的阴极铜^[36]。

KANG 等^[37]证实了硫脲对铜电化学成核的影响, 发现硫脲与铜离子反应可生成 CuS , 覆盖在工作电极表面, 降低其有效表面积。沉积物平均晶粒尺寸随着硫脲浓度的增加而减小, 表明 CuS 对晶粒生长有很强的抑制作用。TADESSE 等^[38]研究表明, 与无添加剂溶液相比, 硫脲存在的情况下, 沉积电流密度显著降低, 铜镀层晶粒尺寸显著减小。刘深娜等^[39]指出, 硫脲可以使铜沉积过程从瞬时成核变成连续成核, 有利于细化晶粒, 具有良好的整平效果, 但硫脲也会使镀层产生白云状与条状的缺点。

2.3 硫酸钴对电积铜的影响

硫酸钴又名赤矾, 是一种无气味玫瑰红色单斜晶体, 脱水后变成粉红色固体, 溶于水和甲醇, 微溶于乙醇, 市场上硫酸钴晶体粒度一般为 $200 \sim 300 \mu\text{m}$ 。

朱茂兰等^[40]指出, 硫酸钴可降低阳极析氧过电位、减小氧化铅生成趋势、保护铅阳极不被腐蚀、降低阴极铜中铅含量。电积液中 Co^{2+} 浓度为 $60 \sim 120 \text{ mg/L}$ 。张焕然等^[41]研究了添加剂的作用机理并指出, Co^{2+} 对阳极析氧反应具有良好的电催化作用, 可降低析氧过电位与阳极电位、减少槽电压, 同时减少氧化铅的生成、保护铅阳极不被腐蚀、降低阴极铜中的铅含量。一般, 工业上采用的 Co^{2+} 浓度为 $60 \sim 120 \text{ mg/L}$ 。李样人^[42]在提高铜质量的研究中表明在电解液中添加硫酸钴, 维持钴的浓度为 $80 \sim 120 \text{ mg/L}$, 可以使电铜中的杂质铅不超标, 电铜质量达到 A 级标准。

综上所述,电积铜过程中添加剂是影响阴极铜质量的重要因素,不仅可以降低阳极析氧过电位,还可以消除浓差极化、细化晶粒、整平表面,提高阴极铜质量,但同样也存在杂质引入、含量不稳定等问题。

3 添加剂对电解铜箔的影响

近年来,随着电解铜箔在电子科技发展中的地位越来越重要,电解铜箔向着高性能方向发展。在电解铜箔生产中,添加少量添加剂就能对镀层的光亮度、平整性、结晶晶粒大小、镀层强度、韧性、内应力等产生极大影响^[43]。

3.1 聚乙二醇对电解铜箔的影响

聚乙二醇(PEG)是电解铜箔工艺中常用的表面活性剂,其作用效果不仅与分子量大小有关,也与浓度高低有关。PEG 加入到溶液中后可以吸附在电极表面形成致密的吸附层,阻碍铜沉积,从而使界面张力下降,增大电极和溶液的润湿性,消除铜镀层的针孔和麻点^[44]。

万永强^[45]通过实验证明,不加添加剂的铜镀层分布不均匀,当加入 Cl^- 和 PEG 后,铜镀层表面非常均匀且平整,铜晶粒尺寸减少,PEG 有一定整平与细化晶粒的作用。邓姝皓等^[46]通过正交实验证明,SDS(十二烷基硫酸钠)和 PEG 的交互作用对铜箔强度有很大影响,所以在最优条件电流密度为 500 A/m^2 、温度 40°C 、占空比 0.95 条件下,依次增加 SDS 和 PEG 含量,通过比较抗拉强度,在 SDS 和 PEG 分别为 1.5 g/L 和 20 g/L 时,铜箔强度最高。ZHANG 等^[47]研究表明,增加 PEG 浓度,可以抑制阴极表面沉积时锥状物的出现及其他异常形状颗粒生长。

3.2 胶对电解铜箔的影响

胶是一种蛋白质,在酸性电解液中可与铜离子形成络合物, Cu^{2+} 成为载胶体,受静电吸引而趋向阴极。由于络合离子延缓了阴极放电,使极化增强,同时抑制粒子生长,有利于晶核生成,因而可以细化结晶。

赵玲艳^[48]研究发现,随着胶浓度的增加,阴极过电位迅速增大,阴极极化增加,可得到致密电解铜箔;胶也能使电解液表面张力下降,电解液对阴极润湿性好,阴极沉积物不长气孔,更容易得到平整光滑电解铜箔。HOPE 等^[49]通过研究明胶与电解铜箔的关系发现,随着明胶浓度的增加,阴极

过电位增大,当明胶浓度为 30 mg/L 时,阴极过电位达到最大,当明胶浓度大于 30 mg/L 时,明胶粒子可能会沉积在铜镀层中,导致铜箔松软变脆。丁辛城^[50]研究发现,明胶是电解铜箔中传统的添加剂,它不仅能够细化晶粒,还可以改变铜箔毛面的峰谷形状,增大铜箔的致密性。

3.3 聚二硫二丙烷磺酸钠对电解铜箔的影响

聚二硫二丙烷磺酸钠(PPS)是一种典型的光亮剂,也称促进剂,用于改善镀层的光亮度,PPS 的加速作用来源于可溶性亚铜配合物 $\text{Cu(I)}[\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]_{\text{ad}}$ 的形成和累积,吸附在铜沉积位点上的亚铜配合物具有催化作用^[51,52]。

余威懿^[53]在电流密度为 500 A/m^2 、温度 298 K 条件下进行了直流电沉积实验,制备厚度为 $8 \mu\text{m}$ 的电解铜箔时发现,当 PPS 含量为 0.005 g/L 时,铜箔表面出现了较大尺寸的尖锥状晶粒,当其含量大于 0.005 g/L 时,大部分尖锥状晶粒变成不规则球状结晶,从镀层形貌来看,单独加入 PPS 后,促进了 Cu^{2+} 还原,倾向于形成大尺寸结晶颗粒。李强^[54]的研究表明,PPS 单独作用时,对 Cu^{2+} 沉积有一定阻化作用,并且能够提高铜沉积过电位,增加沉积反应活化能,但却不改变铜电结晶成核机理,而且对铜离子扩散系数也没有太大影响。如图 3 所示,铜箔表面粗糙度随着 PPS 含量的升高而降低,而剥离强度却是升高的,在 PPS 为 50 mg/L 时,粗糙度达到峰值,仅为 $7.55 \mu\text{m}$,剥离强度达到峰值 2.12 N/mm 。刘耀等^[55]在 HEC(羟乙基纤维素)含量 5 mg/L 、钨酸钠含量 50 mg/L 条件下,研究了 PPS 对铜箔粗糙度剥离强度和表面形貌的影响,如图 4 所示。从图 4 中可以看出,当

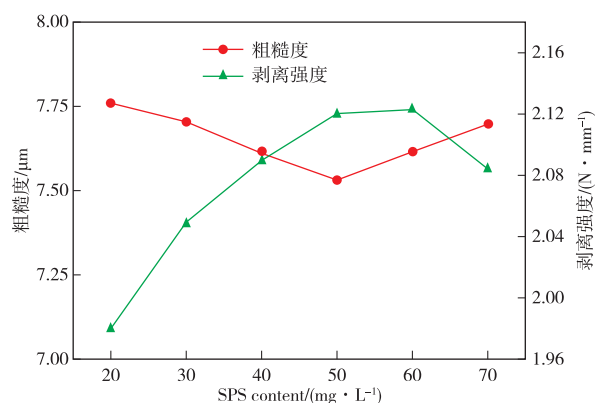
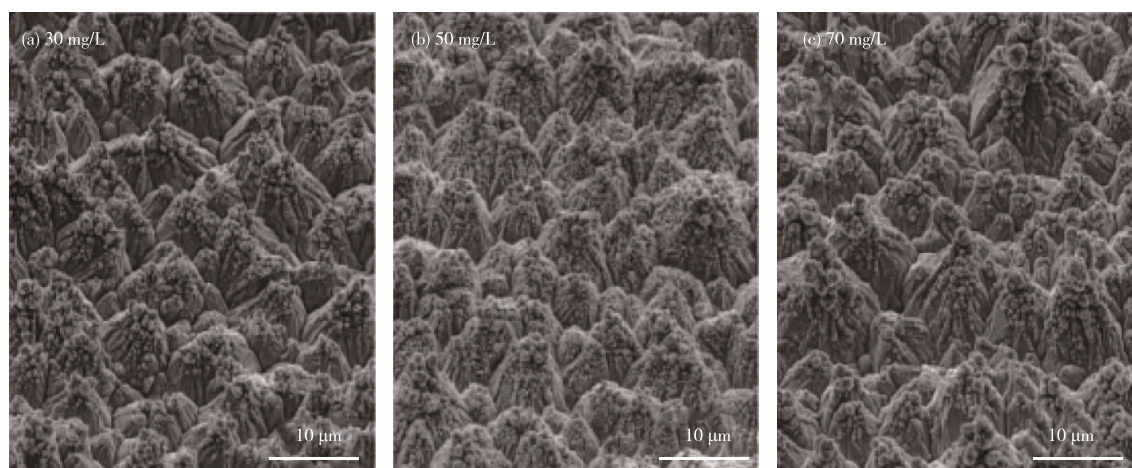


图 3 PPS 含量对铜箔粗糙度和剥离强度的影响^[54]

Fig. 3 Effects of PPS content on copper foil roughness and peel strength^[54]

图4 SPS含量对铜箔表面形貌的影响^[55]Fig. 4 Effects of SPS content on surface morphology of copper foil^[55]

SPS含量为30 mg/L时,晶粒比较细小,当含量为50 mg/L时,晶粒略微有些增大,当SPS含量为70 mg/L时,铜箔的尖端放电效应较强。

综上,电解液中添加适量添加剂可增强阴极极化从而改善电解铜箔抗拉强度和延伸率,也可以细化晶粒,使铜箔结晶致密、表面平整,得到质量良好的铜箔,但也存在添加剂作用机理不明确和某些添加剂也会引起铜箔翘曲等问题。

4 存在的问题与研究展望

铜电解精炼中,添加剂可以使阴极铜表面光滑、结晶致密、减少杂质含量;在电积铜过程中,添加剂起均匀沉积物、细化晶粒、提高纯度、减少铜粒子生长和杂质机械附着等作用;电解铜箔时,添加剂可以提高铜箔抗拉强度和延伸率,平整铜箔表面、增强阴极极化,细化晶粒。

在铜电解精炼和电积铜过程中,部分添加剂的加入会引入杂质离子,对铜电沉积不利。同时,添加剂的加入依靠人工经验控制,会有滞后性,而且添加剂的含量也不能准确控制,对铜质量影响较大。目前添加剂在电解沉积过程中的作用机理和赋存状态尚不清楚,而且没有从机理上探明添加剂在电解过程中的电动力学行为,这也是目前电解沉积过程提高产品质量及关键技术指标的技术瓶颈及难点;在电解铜箔过程中,添加剂可以改变铜箔电结晶过程,从而控制晶粒生长方式,所以添加剂对铜箔组织性能的影响是提高铜箔质量和开发生产新型铜箔的关键技术难题,需要更进一步去探索和研究。

开发新型添加剂是生产高品质铜的关键。添加剂对铜电解沉积的影响,以及添加剂在电解液中的变化规律与赋存状态将是未来研究的主要方向。

参考文献

- [1] 谢昊,李鑫. 国内外铜湿法冶金技术现状及应用[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(6): 15-20.
XIE H, LI X. Technology status and application of copper hydrometallurgy in domestic and abroad[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(6): 15-20.
- [2] 王秀凯,陈胜,陈步明,等. 铜电积用节能阳极及电解液离子影响的研究现状[J]. 材料保护, 2020, 53(8): 117-125, 156.
WANG X K, CHEN S, CHEN B M, et al. Study status of energy saving anodes and electrolyte ions for copper electrowinning [J]. Materials Protection, 2020, 53(8): 117-125, 156.
- [3] 李鑫,周湘贞. 大数据背景下铜电解精炼方法优化研究[J]. 世界有色金属, 2016(21): 153, 155.
LI X, ZHOU X Z. Research on optimization of copper electrolytic refining method under the background of big data [J]. World Nonferrous Metals, 2016(21): 153, 155.
- [4] 王万军,陈志刚. 铜冶炼的创新与发展过程概述[J]. 世界有色金属, 2020(7): 13-14.
WANG W J, CHEN Z G. Innovation and development of copper smelting [J]. World Nonferrous Metals, 2020(7): 13-14.
- [5] 谭芳香,黄秀英. 废杂铜电解用添加剂的研究及生产实践[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(2): 23-25.
TAN F X, HUANG X Y. Research and production practice of additives for electrolysis of scrap copper[J].

- China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(2): 23-25.
- [6] 张海宝, 陈耿涛, 章小兵, 等. 提高铜电积电流效率的方法与实践[J]. 有色冶金设计与研究, 2017, 38(5): 24-26.
- ZHANG H B, CHEN G T, ZHANG X B, et al. Method and practice of improving current efficiency of copper electrowinning [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research. 2017, 38(5): 24-26.
- [7] 易光斌, 杨湘杰, 彭文屹, 等. 电解铜箔翘曲原因分析[J]. 特种铸造及有色合金, 2015(3): 244-247.
- YI G B, YANG X J, PENG W Y, et al. Analysis of bending of electrolytic copper foils [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2015(3): 244-247.
- [8] SAFIZADEH F, LAFRONT A M, GHALI E, et al. Monitoring the quality of copper deposition by statistical and frequency analyses of electrochemical noise[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 87-94.
- [9] MUHLARE T A, GROOT D R. The effect of electrolyte additives on cathode surface quality during copper electrorefining [J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2011, 111(5): 371-378.
- [10] 张春发. 铜的电解精炼工艺综述[J]. 资源再生, 2011(5): 48-52.
- ZHANG C F. Summary of the process of electrolytic refining of copper [J]. Resource Recycling, 2011(5): 48-52.
- [11] 邹贤. 铜电解精炼添加剂生产实践与精细化管理探索[J]. 铜业工程, 2020(3): 59-62.
- ZOU X. Exploration on production practice and fine management of copper electrolytic refining additives [J]. Copper Engineering, 2020(3): 59-62.
- [12] 吕玉国. 添加剂明胶在铜电解中的电化学行为研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010: 45-53.
- LYU Y G. Study on electrochemical behavior of additive gelatin in copper electrolysis [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010: 45-53.
- [13] 程军, 丁莉峰, 赵俊亮, 等. 连续电解精炼阴极铜过程中添加剂的作用 [J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(7): 383-389.
- CHENG J, DING L F, ZHAO J L, et al. Roles of some additives in continuous electrolytic refining of cathode copper [J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(7): 383-389.
- [14] ILKHCHI M O, YOOZBASHIZADEH H, SAFARZADEH M S. The effect of additives on anode passivation in electrorefining of copper [J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 46(8): 757-763.
- [15] 林娟. 高镍高硫铜阳极的电解精炼 [J]. 山西冶金, 2005(1): 55-56.
- LIN J. Electrorefine the high-nickel and high-sulphur copper anode [J]. Shanxi Metallurgy, 2005 (1): 55-56.
- [16] VEILLEUX B. Effect of various additives' ratios and concentrations on cathode quality during copper electrorefining under high current densities [D]. Canada: Universite Laval(Canada), 2002: 124-127.
- [17] VEILLEUX B, LAFRONT A M, GHALI E. Effect of thiourea on nodulation during copper electrorefining using scaled industrial cells [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2001, 40 (3): 343-354.
- [18] 陆湖南, 朱忠全. 添加剂对阴极铜质量的影响 [J]. 有色矿冶, 2005(6): 33-35.
- LU H N, ZHU Z Q. The influence of additive to quality of negative copper [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2005(6): 33-35.
- [19] JIN S, GHALI E. Influence of some bath additives on the passivation of copper anodes in $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ electrolyte [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, 31(4): 259-267.
- [20] MOATS M S, HISKEY J B. The role of electrolyte additives on passivation behaviour during copper electrorefining [J]. Canadian Metallurgical Quarterly. 2000, 39(3): 297-306.
- [21] 张文琳. 用电化学方法测定铜电解液中明胶浓度的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007: 34-35.
- ZHANG W L. Study on determination of gelatin concentration in copper electrolyte by electrochemical method [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007: 34-35.
- [22] 范翔, 廖星星, 史磊. 废杂铜电解主要作业参数和添加剂使用方法研究及生产实践 [J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(3): 38-40.
- FAN X, LIAO X X, SHI L. Research on the main operating parameters and additives for waste copper electrolysis and production practice [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(3): 38-40.
- [23] ILGAR E. Copper electrocrystallization in electrorefining and electrowinning systems [J]. Chemical Physics Letters, 1993, 397(1/2/3): 21-25.
- [24] 马朝庆. 添加剂在铜电解精炼中的作用及应用 [J]. 矿冶工程, 1999, 19(4): 46-48.

- MA C Q. The role and application of additives in copper electrolytic refining[J]. Mining Metallurgical Engineering, 1999, 19(4): 46-48.
- [25] ABBAS H M, NAJIM S T. Monitoring the effect of additive agents and other parameters on copper deposition by electro refining process [J]. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 2017, 6(2): 270-284.
- [26] VEILLEUX B, LAFRONT A M, GHALI E. Influence of gelatin on deposit morphology during copper electrowinning using scaled industrial cells[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2002, 41(1): 47-62.
- [27] 陈文汨, 龚竹青, 赵宏刚, 等. 铜电解精炼阴极表面长粒子的原因及粒子的消除[J]. 矿冶工程, 2001, 21(2): 55-57.
- CHEN W G, GONG Z Q, ZHAO H G, et al. Particle formation and elimination on cathodic surface in copper electrolytic refine [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001, 21(2): 55-57.
- [28] 王绍灼, 李德刚, 于先进, 等. 复合添加剂在交直流叠加电解精炼铜中的电化学行为研究[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(2): 55-59.
- WANG S Z, LI D G, YU X J, et al. The study of electrochemical behaviors of composite additive in the copper electrowinning by AC/DC [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(2): 55-59.
- [29] 柯浪. 新型铜电解添加剂明胶—丙烯酰胺共聚物的合成与应用[D]. 长沙: 中南大学, 2014: 35-39.
- KE L. Synthesis and application of new type copper electrolysis additive gelatin-acrylamide copolymer [D]. Changsha: Central South University, 2014: 35-39.
- [30] 郑雅杰, 柯浪. 明胶-丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其在铜电解精炼中应用[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2668-2675.
- ZHENG Y J, KE L. Preparation of gelatin-acrylamide graft copolymer and its application in copper electrowinning [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2668-2675.
- [31] 张阳, 陈广华. 铜电积工业的进展[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 16-18.
- ZHANG Y, CHEN G H. Development of Cu-EW industry[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(1): 16-18.
- [32] 张仪, 先永骏, 李春林. 降低湿法生产电积铜能耗的探索[J]. 云南冶金, 2016, 45(4): 42-46, 50.
- ZHANG Y, XIAN Y J, LI C L. The exploration on energy consumption decreasing of electro-deposit copper by wet-process production [J]. Yunnan Metallurgy, 2016, 45(4): 42-46, 50.
- [33] 罗彤彤. 电积铜用阴极平滑剂的使用方法[J]. 铜业工程, 2012(1): 11-13, 16.
- LUO T T. The cathode smoothing agent usage method of electro-deposited copper [J]. Copper Engineering, 2012(1): 11-13, 16.
- [34] 张鹏, 衷水平, 赖桂华, 等. 高电流密度铜电积试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(1): 6-10.
- ZHANG P, ZHONG S P, LAI G H, et al. Experiment of copper electrowinning under high current density [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(1): 6-10.
- [35] 衷水平. 湿法提铜电积工程实践及添加剂优化探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(1): 6-10, 33.
- ZHONG S P. Engineering practice of copper electrowinning and optimization of additive [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(1): 6-10, 33.
- [36] 陈正奎. 铜电沉积过程中阴极过电势的影响因素[J]. 湿法冶金, 2016, 35(1): 5-11.
- CHEN Z K. Affecting factors of cathodic overpotential in copper electrolysis [J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(1): 5-11.
- [37] KANG M S, KIM S K, KIM K, et al. The influence of thiourea on copper electrodeposition: Adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(12): 3761-3766.
- [38] TADESSE B, HOME M, ADDAI-MENSAH J. The effect of thiourea, l(-) cysteine and glycine additives on the mechanisms and kinetics of copper electrodeposition [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2013, 43(12): 1185-1195.
- [39] 刘深娜, 杨阳, 陈琴, 等. 脲基硫脲对酸性硫酸盐溶液中铜电沉积过程影响的研究[J]. 应用化工, 2013, 42(12): 2194-2197.
- LIU S N, YANG Y, CHEN Q, et al. Effect of guanlyl thiourea on copper dissolution and deposition in aqueous sulfuric acid [J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(12): 2194-2197.
- [40] 朱茂兰, 涂毅, 朱根松, 等. 铜电积技术的现状及发展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(8): 9-13.
- ZHU M L, TU T, ZHU G S, et al. Status and development of copper electrowinning [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(8): 9-13.
- [41] 张焕然, 熊家春, 衷水平, 等. 铜电积添加剂作用机理及检测方法[J]. 有色冶金设计与研究, 2016,

- 37(6): 14-16.
- ZHANG H R, XIONG J C, ZHONG S P, et al. Mechanism of action and detection method of copper electrowinning additive [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2016, 37(6): 14-16.
- [42] 李样人. 提高电积铜质量降低电积能耗的方法[J]. 湿法冶金, 1999(1): 26-29.
- LI Y R. Methods of improving the quality of electrowinning copper and reducing the energy consumption of electrowinning[J]. Hydrometallurgy of China, 1999(1): 26-29.
- [43] 黄家龙. 电解铜箔添加剂及其作用下铜快速电结晶过程的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 1-3.
- HUANG J L. Study on the additives of electrolytic copper foil and the rapid electrocrystallization process of copper under the action of additives [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013: 1-3.
- [44] 蔡芬敏, 彭文屹, 易光斌, 等. 电沉积工艺参数对铜箔性能的影响[J]. 南昌大学学报(工科版), 2011, 33(1): 26-29, 85.
- CAI F M, PENG W Y, YI G B, et al. Influence of electro-deposition parameters on mechanical properties of copper foils[J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2011, 33(1): 26-29, 85.
- [45] 万永强. 电镀铜参数对铜箔性能与无铅焊点界面空洞的影响[D]. 南昌: 南昌大学, 2019: 39-40.
- WAN Y Q. Effect of copper electroplating parameters on copper foil properties and voids at the interface of lead-free solder joints[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019: 39-40.
- [46] 邓姝皓, 张朵朵, 周金湘, 等. 电化学方法回收废旧电路板制备高强高纯铜箔[J]. 稀有金属, 2016, 40(9): 914-921.
- DENG S H, ZHANG D D, ZHOU J X, et al. Recycling of waste printed circuit board and preparation of high strength high purity copper foil by electrochemical method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(9): 914-921.
- [47] ZHANG W, FENG X, CAO H, et al. Influence of PEG molecular weight on morphology, structure and wettability of electroless deposited Cu-Ni-P films[J]. Applied Surface Science, 2012, 258 (22): 8814-8818.
- [48] 赵玲艳. 电解铜箔工艺条件及其添加剂的实验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2008: 38-39.
- ZGHAO L Y. Experimental research on the process conditions and additives of electrolytic copper foil[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2008: 38-39.
- [49] HOPE G A, BROWN G M, SCHWEINSBERG D P, et al. Observations of inclusions of polymeric additives in copper electrodeposits by transmission electron microscopy [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(9): 890-894.
- [50] 丁辛城. 电解铜箔添加剂的研究及电解液中各组份浓度的检测[D]. 广州: 华南理工大学, 2015: 4-5.
- DING X C. Research on the additives of electrolytic copper foil and detection of the concentration of each component in the electrolyte[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015: 4-5.
- [51] CHIU Y D, DOW W P, KRUG K, et al. Adsorption and desorption of bis-(3-sulfopropyl) disulfide during Cu electrodeposition and stripping at Au electrodes [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(40): 14476-14487.
- [52] KONDO K, NAKAMURA T, OKAMOTO N. Correlation between Cu(I)-complexes and filling of via cross sections by copper electrodeposition[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(10): 1789-1795.
- [53] 余威懿. 锂离子电池用电解铜箔的制备工艺与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 24-25.
- YU W Y. Study on preparation technology and performance of electrolytic copper foil for Lithium ion batteries [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 24-25.
- [54] 李强. 添加剂 PEG, Cl^- , SPS 作用下的铜电结晶过程研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007: 24-26.
- LI Q. Study on copper electrocrystallization process under the action of additives PEG, Cl^- , SPS[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007: 24-26.
- [55] 刘耀, 陆冰沪, 樊小伟, 等. 钨酸钠复合添加剂深镀粗化电解铜箔表面处理工艺研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 168-176.
- LIU Y, LU B H, FAN X W, et al. Deeply coarsening surface treatment of electrolytic copper foil with sodium tungstate composite additive [J]. Surface Technology, 2020, 49(11): 168-176.