

13 966-969

# 高浓度 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对 Cu 电解精炼中阴极过程的影响\*

鲁道荣 何建波 李学良 林建新

(合肥工业大学化工学院, 合肥 230009)

TF811044

**摘要** 采用线性电位扫描法、循环伏安法、电导测定及 XRD、XPS 法等研究了高浓度  $\text{Bi}^{3+}$  离子存在于酸性  $\text{CuSO}_4$  电解液中对 Cu 电解精炼阴极过程的影响。研究表明,  $\text{Bi}^{3+}$  离子的存在减小了电解液的电导率, 降低了阴极 Cu 沉积反应的交换电流密度、极限电流密度和峰电流密度, 对 Cu 沉积反应起极化作用。在通常电流密度  $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  下电解, Bi 不会在阴极沉积, 但促使 Cu 沉积的晶面 220 择优取向更加突出。在高电流密度  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  下电解, Bi 以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  形式存在于沉积层中, Cu 沉积的晶面择优取向为 111。

**关键词** Cu 电解精炼, Bi, 极化作用, 晶面取向

**中图分类号** TF114.5

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2000)09-0966-04

阴极过程 高浓度  $\text{Bi}^{3+}$  离子 大铜矿

## EFFECT OF HIGH CONCENTRATION $\text{Bi}^{3+}$ ON CATHODIC PROCESS OF COPPER ELECTROREFINING

LU Daorong, HE Jianbo, LI Xueliang, LIN Jianxin

Institute of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009

Correspondent: LU Daorong, associate professor, Tel: (0551)2904361, Fax: (0551)2904571,

E-mail: zlli@mail.hf.ah.cn

Manuscript received 2000-03-06, in revised form 2000-06-02

**ABSTRACT** The effect of high concentration  $\text{Bi}^{3+}$  on the cathodic process of copper electrorefining in acidified  $\text{CuSO}_4$  electrolyte was studied by linear potential sweep method, cyclic voltammetry method, XRD, XPS and conductivity measurements. The results indicate that high concentration  $\text{Bi}^{3+}$  could decrease the conductivity of the electrolyte, the exchange current density, the limiting current density and peak current density of copper deposition reaction, so that  $\text{Bi}^{3+}$  has an action of polarization on the reaction of copper deposition. When electrolysis was carried out at  $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , Bi did not deposit on the cathode, but made the growth of the preferred orientation 220 of copper crystal more easily. While electrolysis at  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , Bi existed on the cathode layer in the form of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , and Cu 111 crystal face grew preferentially.

**KEY WORDS** copper electrorefining, bismuth, polarization action, crystal orientation

Cu 是工业电气化的重要材料, 高纯 Cu 主要来源于 Cu 电解精炼, 在 Cu 精炼的电解液中常存在许多杂质, 其中 As, Sb, Bi 离子对 Cu 电解精炼危害极大, 因而研究这些有害离子在铜电解中的行为, 对于提高电解铜的质量是十分重要的。近年来国外进行过 As, Sb 对 Cu 沉积反应影响的研究<sup>[1-3]</sup>, 而关于 Bi 的研究很少。我国江西 Cu 带属于高铋铜矿, 电解液中  $\text{Bi}^{3+}$  离子含量高达  $1.0\text{--}1.2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。为充分了解 Bi 在 Cu 电解精炼中的行为, 本工作采用电化学稳态法和暂态法, 并借助近代表

面测试仪器, 较系统地研究 Bi 对 Cu 沉积反应和 Cu 沉积层结构的影响, 为改进生产工艺、提高产品质量提供可靠的理论依据。

### 1 实验方法

#### 1.1 仪器与试剂

实验用仪器分别为 JH2C 型晶体管恒电位仪, DCG-2 型多功能程序给定器, LZ3 型 x-y 函数记录仪, C41 型毫安毫伏电表 (0.2 级), DDS-11 型电导仪, D/max-rB 型 X 射线衍射仪, ESCALAB MK-II 型 X 射线光子能谱仪等。试剂  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , KCl, 骨胶, 硫脲等均为分析纯。

#### 1.2 电解和测试条件

实验采用三电极电解池, 阴、阳极用纯 Cu 片 (含

\* 安徽省自然科学基金资助项目 98625248

收到初稿日期: 2000-03-06, 收到修改稿日期: 2000-06-02

作者简介: 鲁道荣, 女, 1953 年生, 副教授

Cu99.98%) 制取。参比电极为饱和硫酸亚汞电极。电解温度  $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。电解液用二次蒸馏水配制, 各组分含量接近生产厂的电解液组成 (以  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  计):  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 165;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 200;  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ : 0 和 1.69; 在测量稳态极限电流和制备仪器分析样品时加入添加剂 KCl: 0.105; 骨胶 0.010;  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ : 0.010。分析样品制备条件为: 电解电流密度  $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 电解时间 18 h 和 1 h, 制得的 Cu 试样用二次蒸馏水洗净后立即用纯净  $\text{N}_2$  吹干, 置于真空干燥器中待测。X 射线衍射 (XRD) 测试条件: 射线源  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ); 管电压 40 kV; 管电流 0.1 A, 扫描速度  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , 步进  $0.02^\circ$ 。X 射线光电子能谱 (XPS) 测试条件: X 光激发源为  $\text{MgK}\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ), 样品室真空度  $10^{-7} \text{ Pa}$ , 分谱: CAE = 20 eV。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 高浓度 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对 Cu 沉积过程的影响

2.1.1  $\text{Bi}^{3+}$  离子对电解液导电性的影响 对酸性  $\text{CuSO}_4$  电解液进行电导率测量的结果表明, 当  $\text{Bi}^{3+}$  浓度从 0 增加到  $1.00 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 电导率从  $13.0$  降到  $12.4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。  $\text{Bi}^{3+}$  离子在酸性  $\text{CuSO}_4$  溶液中不发生化学作用, 电导率测量值的降低可能是因为  $\text{Bi}^{3+}$  离子的加入影响电解质离子活度系数, 降低了 Cu 离子的有效浓度所致。

2.1.2  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 Cu 沉积反应动力学参数的影响 Cu 在不含添加剂的电解液中的阴极沉积稳态极化数据表明,  $\text{Bi}^{3+}$  离子存在于电解液中对 Cu 沉积反应起极化作用, 并且在过电势  $\eta = 0.040\text{--}0.180 \text{ V}$  范围, Cu 沉积反应的净电流密度  $i$ , 过电势  $\eta$ , 交换电流密度  $i_0$  和电荷传递系数  $\alpha$  之间的关系满足 Butler-Volmer 方程 [4]。以  $\ln i' - \eta$  作图 (图 1,  $i'$  为校正电流密度 [4]), 从直线截距和斜率求得 Cu 沉积反应动力学参数见表 1, 从中可知,  $\text{Bi}^{3+}$  的存在使 Cu 沉积反应交换电流密度  $i_0$  降低, 但几乎不影响 Cu 沉积反应的电荷传递系数  $\alpha$ , 因而不改变 Cu 沉积的电化学反应机理。

2.1.3  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 Cu 沉积反应极限电流密度的影响 电解液中加入适量的添加剂 KCl, 骨胶和  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , 可获得结晶致密、表面光滑平整、纯度高的电解 Cu。图 2 是电解液中存在适量添加剂时的稳态法

表 1 Cu 沉积反应动力学参数 ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Table 1 The kinetic parameters of the copper deposition reaction ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ )

$\text{Bi}^{3+}$ concentration, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	$i_0, \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	$\alpha$
0.00	244	0.416
1.00	228	0.409

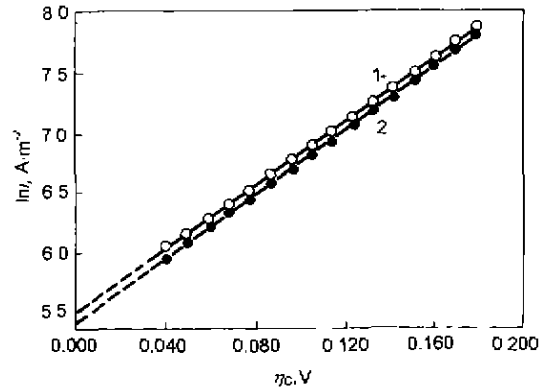


图 1 稳态法阴极电势扫描  $\ln i' - \eta$  图

Fig.1 Cathodic potential sweep  $\ln i' - \eta$  pattern on steady state condition of potential change velocity  $v = 0.010 \text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$  and no additive curve 1—No  $\text{Bi}^{3+}$  curve 2—Containing  $\text{Bi}^{3+} 1.0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$

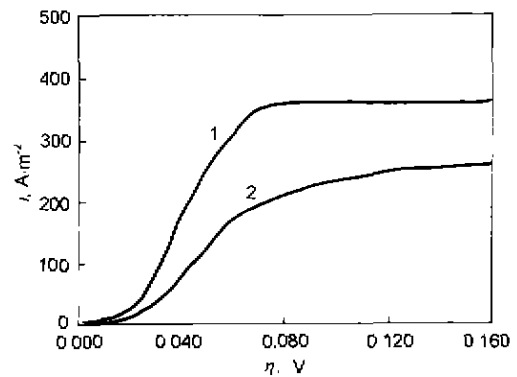


图 2 稳态法 Cu 阴极电势扫描极化曲线

Fig.2 Cathodic potential sweep curves of copper on steady state condition of  $v = 0.010 \text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$  and with additive curve 1—No  $\text{Bi}^{3+}$  curve 2—Containing  $\text{Bi}^{3+} 1.0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$

阴极扫描极化曲线, 从中可见, 在电解液中加入  $\text{Bi}^{3+}$  离子后, Cu 沉积反应极限电流密度  $i_d$  从原来的约  $360 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  降至约  $250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

上述结果表明,  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 Cu 沉积阴极过程起极化作用, 而本身并未参与 Cu 沉积的电化学反应, 因此可能是  $\text{Bi}^{3+}$  离子在电极表面上发生吸附, 改变了阴极双电层结构, 减小了  $\text{Cu}^{2+}$  的扩散系数, 降低了  $\text{Cu}^{2+}$  的电极表面浓度, 因而使 Cu 沉积反应的交换电流密度、极限电流密度降低。

2.1.4  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 Cu 沉积反应峰电流和峰电势的影响 用循环伏安法研究  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 Cu 沉积反应的

影响,结果见图3,可以看出,在电解液中加入高浓度  $\text{Bi}^{3+}$  离子后,阴极峰电流密度降低,峰电势负向移动,表明  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 Cu 沉积反应起极化作用.此外,电解液中存在  $\text{Bi}^{3+}$  离子时,循环伏安图上没有呈现新电流峰,说明  $\text{Bi}^{3+}$  离子并不改变 Cu 沉积电化学反应机理,这与稳态法电势扫描得到的结果一致.

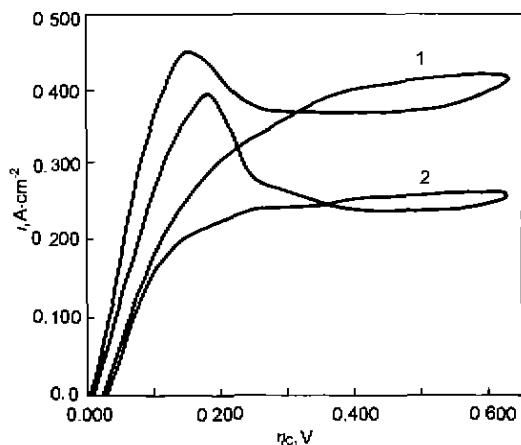


图3 Cu 阴极沉积的循环伏安图 (60 °C)

Fig.3 Cyclic voltammogram curves of cathod copper deposition (60 °C) (without additive,  $v = 3.0 \text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$ )  
curve 1—No  $\text{Bi}^{3+}$   
curve 2—Containing  $\text{Bi}^{3+} 1.0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$

## 2.2 高浓度 $\text{Bi}^{3+}$ 离子对 Cu 沉积结构的影响

2.2.1 高浓度  $\text{Bi}^{3+}$  离子对 Cu 沉积择优晶面取向的影响  
电解沉积 Cu 层的 XRD 图中 (图 4) 只有金

属 Cu 的衍射峰,未出现 Bi 的衍射峰,表明 Bi 在沉积 Cu 中含量很少.在低电流密度  $i=200 \text{ A}/\text{m}^2$  下电解,  $\text{Bi}^{3+}$  离子对除 220 晶面以外的其它晶面生长有极强的抑制作用,而使得 220 晶面择优取向更突出 (比较图 4a 曲线 1 和 2),使 220 晶面的织构系数从 33.8% 增大到 79.9%<sup>[5]</sup>.这种显著影响可能因为  $\text{Bi}^{3+}$  离子在 Cu 阴极上的吸附占据了电极表面的活性中心,对较难生长的晶面起了抑制作用,并且是电解 Cu 生产中出现阴极铜瘤子故障的主要原因之一<sup>[6]</sup>.在高电流密度  $i=1000 \text{ A}/\text{m}^2$  下电解,电解液中不存在  $\text{Bi}^{3+}$  离子时, Cu 沉积晶面择优取向仍为 220;  $\text{Bi}^{3+}$  离子存在时使得晶面择优取向转变为 111 (比较图 4b 曲线 1 和 2).这可能是因为高电流密度下吸附 Cu 原子表面浓度增大<sup>[7]</sup>,高浓度  $\text{Bi}^{3+}$  离子的存在促进了 111 晶面的生长,对 220 晶面的生长有一定阻碍作用.

2.2.2 Bi 元素在 Cu 沉积层中的存在形态  
对含  $\text{Bi}^{3+}$  离子的电解液中的 Cu 沉积样品进行 XPS 测试,结果表明在通常电流密度 ( $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 下电解, Bi 不会在阴极沉积;在高电流密度 ( $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 下电解, Bi 元素存在于 Cu 沉积层中,图 5a 中  $\text{Bi}4f_{7/2}$  特征峰电子结合能为  $158.9 \text{ eV}$ ,与纯金属 Bi 的  $\text{Bi}4f_{7/2}$  结合能  $156.8 \text{ eV}$  相差较大,而与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  中  $\text{Bi}4f_{7/2}$  结合能  $159.0 \text{ eV}$ <sup>[8]</sup> 相近;图 5b 中  $\text{O}1s$  特征峰电子结合能为  $530.4 \text{ eV}$ ,与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  中  $\text{O}1s$  结合能  $530.3 \text{ eV}$ <sup>[8]</sup> 相近.可见 Cu 沉积层中 Bi 主要以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  形式存在.高电流密度下  $\text{Bi}^{3+}$  夹杂于沉积层可能是因为吸附态  $\text{Bi}^{3+}$  不能及时从吸附位脱附所致.

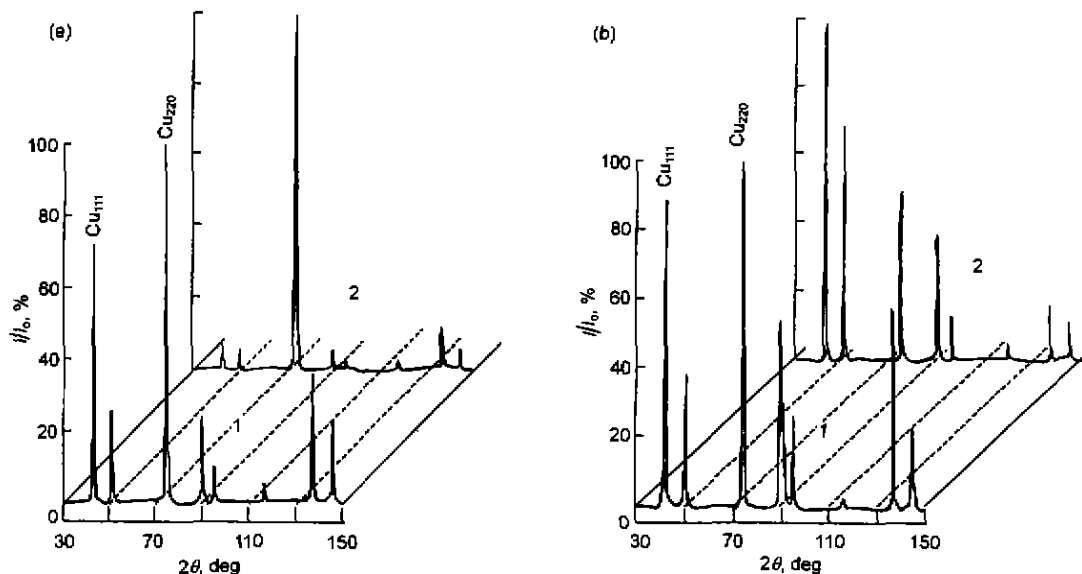


图4 电解液中不含  $\text{Bi}^{3+}$  与含  $\text{Bi}^{3+}$  时阴极 Cu 沉积层的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of copper deposition layer formed in absence (1) and presence (2) of  $\text{Bi}^{3+}$  ions ( $\text{CuK}\alpha$ )  
(a)  $i=200 \text{ A}/\text{m}^2$  (b)  $i=1000 \text{ A}/\text{m}^2$

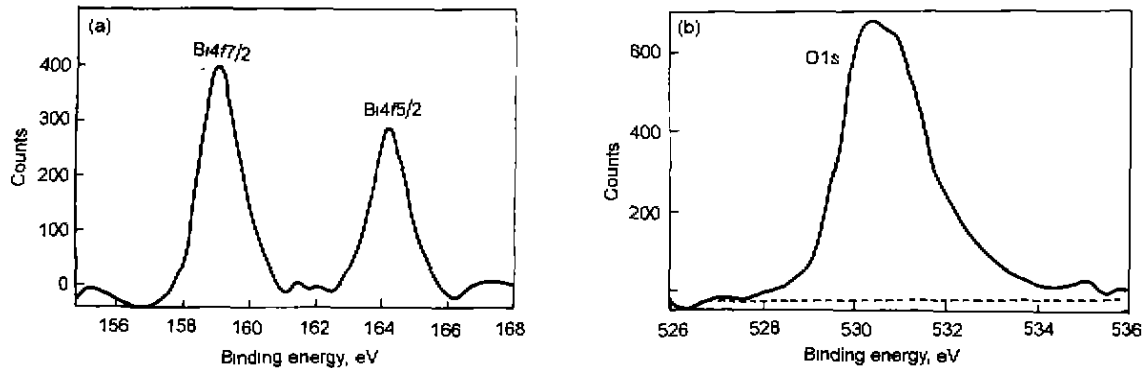


图 5 高电流密度 ( $i=1000 \text{ A/m}^2$ ) 下 Cu 电沉积层的 Bi 4f 和 O 1s XPS 图谱

Fig.5 Bi 4f (a) and O 1s (b) XPS spectra of copper deposition layer formed at high current density

### 3 结论

(1) 高浓度  $\text{Bi}^{3+}$  离子对阴极 Cu 沉积反应起极化作用, 使电解液的电导率减小, 使 Cu 沉积反应的交换电流密度、极限电流密度和伏安峰电流密度降低, 但不改变 Cu 沉积的反应机理。

(2) 以  $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  电流密度电解时,  $\text{Bi}^{3+}$  离子使 Cu 沉积的择优取向晶面 220 的生长更突出, 以  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  电流密度电解时, Cu 沉积的晶面择优取向变为 111。

(3) 以  $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  电流密度电解时, Bi 不会在阴极沉积, 以  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  电流密度电解时, Bi 以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  形式存在于 Cu 沉积层中。

### 参考文献

[1] Stankovi Z D. *Erzmetall*, 1987; 40: 593

- [2] O'Keefe T J, Hurst L R. *J Appl Electrochem*, 1978; 8: 109
- [3] Barrads R G, M Girgis. *Metall Trans*, 1991; 22B: 575
- [4] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, New York. John Wiley & Sons Inc, 1980: 106
- [5] Lu D R, Lin J X. *Electrochemistry*, 1997; 3: 395  
(鲁道荣, 林建新. 电化学, 1997; 3: 395)
- [6] Lin J X, Li X L, Chen H H, He J B. *Trans Nonferr Met Soc Chin*, 1994; 4: 52
- [7] Zhou S M. *Fundamentals and Research Methods of Metal Electrodeposition*, Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 251  
(周绍民. 金属电沉积原理与研究方法, 上海: 上海科技出版社, 1987: 251)
- [8] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie. Perkin-Elmer Company, 1979: 162