

创新点：砷作为有效抑制阳极钝化的元素，本文从钝化电位、活性溶解时间、阳极溶解均匀性、钝化膜（ Cu_2O ）核心成分、阳极泥（ As_2O_3 、 Cu_3As ）的微观结构等多个维度揭示砷元素抑制阳极钝化的机理。同时，明确了砷的钝化阈值下限为 0.02wt.%。该成果为实际生产中砷含量的调控提供了明确依据，对优化杂铜阳极成分设计、提升电解工艺稳定性与阴极铜质量具有重要指导意义。

<https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20250652>

砷元素对铜电解精炼阳极钝化行为的影响

徐仰涛^{1,2,3}, 班延鹏^{1,2}, 王毅⁴, 杨贵严⁵, 徐鹏⁵, 石田⁵

(1 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;

2 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

3. 甘肃自然能源研究所, 兰州 730030;

4 兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050;

5 金川集团铜贵股份有限公司, 金昌 737100)

摘要：杂铜阳极已成为工业电解精炼生产的必然选择，但其杂质元素引起的阳极钝化问题，严重影响工业生产和阴极铜质量。砷作为有效抑制阳极钝化的元素，其机理尚不明确。本文对浇铸含砷杂铜阳极电解过程中的阳极极化曲线、恒流氧化曲线、恒电势氧化曲线分析研究，对阳极表面进行 AFM 表征，对钝化膜和阳极泥进行 XRD、SEM、XPS 表征，探究砷元素对阳极钝化行为的影响和抑制阳极钝化的机理。结果表明：阳极中砷元素含量升高，其钝化电位和活性溶解时间明显增加，阳极表面溶解更加均匀，抑制阳极钝化的作用越加明显。钝化膜的主要成分是 Cu_2O ，阳极泥的主要成分是 As_2O_3 和 Cu_3As 。砷元素溶解产生的 H^+ 会降低阳极表面 pH，抑制 Cu_2O 钝化膜产生；阳极中砷含量越高，形成的阳极泥结构更加疏松，容易脱落。砷元素的钝化阈值下限为 0.02 wt.%, 小于该值时阳极钝化趋势增加；较高砷含量的杂铜阳极不容易钝化。

关键词：铜；电解精炼；杂铜阳极；砷元素；钝化行为

中图法分类号： 文献标识码：A 文章编号：

铜具有耐腐蚀性、延展性、导电性和强度等优异性能^[1]，广泛应用于电器、电子工业、机械制造、国防工业等领域^[2]。近年来，随着高纯铜在生物医药、汽车航天和消费电子等领域的广泛应用^[3]，铜的需求量也随之迅速攀升。然而随着铜冶炼工业的快速发展和高品位铜精矿资源的枯竭，为缓解原料压力，工业生产中采用杂铜作为阳极原料^[4-6]，不可避免地引入了多种杂质元素。砷作为影响阳极钝化的主要杂质元素，其含量波动会引起阳极钝化和阴极铜质量下降，严重制约着铜电解精炼的稳定性与生产效率^[7-9]。

在阳极火法冶炼中，砷会随着铜精矿一起进入冶炼系统，少部分砷因生成易溶于铜的化合物（如 Cu_5As_2 、 Cu_3As 等）及固溶体而残留于阳极中^[10-11]。这些化合物和固溶体易在晶界处富集形成共晶相，这些共晶相在阳极溶解过程中易发生晶间腐蚀，使阳极表面溶解不均匀，为钝化膜的非均匀形核提供支点，从而引起

阳极钝化^[11-12]。当过高含量的砷随着阳极溶解进入电解液，在锑、铋、溶解氧的共同作用下被氧化为 As^{5+} 。不同价态的砷会和锑、铋能形成溶度积很小的化合物（如 SbAsO_4 、 AsSbO_4 、 BiAsO_4 等），最终形成漂浮阳极泥，严重影响阴极铜的质量^[13-15]。适量砷通过改变阳极泥特性和界面化学对钝化行为产生积极影响^[16-18]。Mahnaz Fathi 等利用 CP 法研究了铜阳极中砷从 0.05 wt.% 增加至 0.15 wt.% 时阳极钝化的行为，阳极中砷的含量越高，阳极维持活性溶解的时间越长^[18]。同时电解液中的砷会和其它杂质元素发生共沉淀反应，实现铜电解液的自净化，降低电解液中杂质元素对阳极钝化的影响^[19-21]。

目前关于砷元素对抑制阳极钝化的机理研究并不深入。本文通过浇铸含砷杂铜阳极，分析钝化电位、钝化时间、阳极表面的钝化膜和阳极泥，研究其抑制

收稿日期：

基金项目：联合科研基金重大项目（24JRRC006）；横向科技发展基金（TGLA32504074KY）

作者简介：徐仰涛，男，1978 年生，博士，教授，兰州理工大学材料科学与工程学院，甘肃 兰州 730050，电话：13893236182，E-mail: lanzhouxuyt@163.com

阳极钝化的机理；同时对 266 块工业杂铜阳极进行成分分析，明确了砷元素的钝化阈值下限。

1. 实验材料与方法

为了浇铸砷元素含量分别为 0.01 wt.%、0.015 wt.%、0.02 wt.%、0.03 wt.% 的含砷杂铜阳极，在高纯铜中加入铜砷比例为 7:3 的中间合金，并置于石墨坩锅中，在氩气气氛中使用高频感应炉熔化。熔化后，在氩气下逐渐冷却，然后移到管式炉中进行均质化处理。为了确保均匀的合金化，在 950℃ 下进行 1h 的热处理。浇铸后的阳极采用 Thermo ICAP 型电感耦合等离子体质谱仪进行成分分析。浇铸杂铜阳极中砷含量的设计值与实测值对照表如表 1 所示。

表 1 浇铸杂铜阳极中砷含量的设计值与实测值对照
Table 1 Comparison of Theoretical and Measured Arsenic Contents in Cast Impure Copper Anode

Theoretical value/ wt. %	0.01	0.015	0.02	0.03
Measured value/ wt. %	0.0106	0.0157	0.021	0.0312

选用普林斯顿电化学工作站对含砷阳极进行电化学测试。实验采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)；对电极为尺寸 10 mm×10 mm×0.3 mm 的铂片；工作电极是大小为 10 mm×10 mm×5 mm 的杂铜阳极，通过锡焊将铜导线连接至杂铜阳极表面。所有电极电位均相对于 SCE 表示。在电化学实验前对工作电极进行清洗活化处理，依次进行打磨、水洗、活化、水洗。阳极极化曲线的电势扫描速率为 10 mV/s，扫描范围是 0~5 V；根据阳极极化曲线，分别选取活性溶解区、临界钝化区进行恒电势氧化曲线测试和恒流氧化电化学实验。所有电化学实验均模拟电解液中进行。模拟电解液的成分如表 2 所示。

表 2 模拟电解液成分

Table 2 Composition of the simulated electrolyte

Component	Cu ²⁺	H ₂ SO ₄
Concentration/(g/L)	50	180

采用 Dimenson ICON 型原子力显微镜对电解后的阳极表面三维形貌进行扫描，并统计整体扫描区域的平均高度差和表面粗糙度。阳极泥为阳极极化曲线测试后附着在工作电极表面的物质，测试结束后将阳极泥用纯水冲洗干净并吹干抽真空保存。对阳极泥和钝化膜进行 X 射线衍射 (D8-ADVANCE) 分析，扫描范围为 5°~90°，扫描步长为 0.02°。采用 JSM6700F 型场发射电子显微镜观察阳极泥表面形貌。采用 Thermo Fisher-K-Alpha 型 X 射线光电子能谱对钝化膜成分进行分析。

本研究所用的 266 块工业铜板由某公司提供，其中 A 铜板 12 块、B 铜板 81 块、C 铜板 137 块、D 铜板 36 块。采用辉光放电质谱法对工业杂铜阳极进行成分分析。在每种类型的工业杂铜阳极中各随机选取一块试样进行工业铜板的钝化电化学实验。采用 95% 置信区间法确定钝化阈值。钝化阈值定义为易钝化组砷元素含量 95% 置信区间的上限，钝化阈值基于易钝化铜板的数据进行计算。

2. 结果与讨论

2.1 含砷杂铜阳极板对阳极钝化行为的影响

图 1 为含砷杂铜阳极的电化学阳极极化曲线，由图 1 可知其反应过程分为三个阶段：在活性溶解区，电势增大，阳极开始溶解，电流密度迅速上升；当电势达到钝化电位后进入临界钝化区，阳极表面开始发生钝化，电流密度急剧下降；最终进入稳定钝化区，此时电势持续增大但电流密度变化不大^[9]。砷含量为 0.03 wt.% 的杂铜阳极钝化电位最高，为 1.31V；砷含量为 0.01 wt.% 的钝化电位最低，为 0.78V；且钝化电位随着砷含量的增加而上升，表明杂铜阳极中砷含量越高，发生阳极钝化的所需的电势越高，对钝化行为的抑制作用越强。在稳定钝化区的后段，阳极表面不断重复“钝化→溶解→钝化”过程，因此阳极极化曲线出现波动，电流密度随之开始上升。

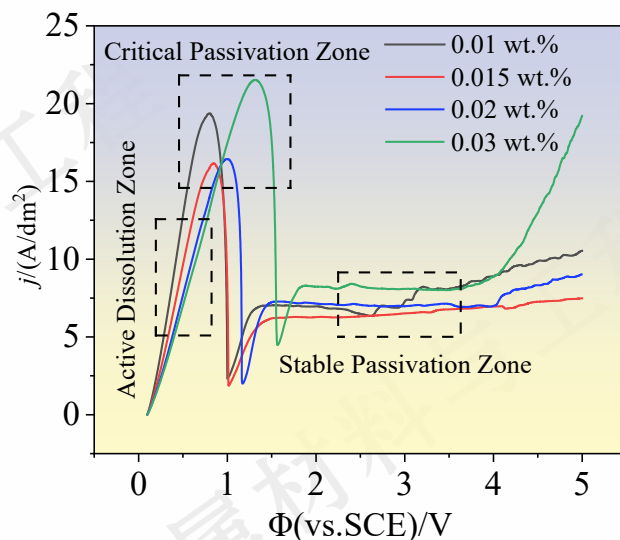


图 1 不同砷含量杂铜阳极的阳极极化曲线

Fig.1 Anode polarization curves of mixed copper anodes with different arsenic content

选取 0.5V (活性溶解区)、0.8V (临界钝化区) 两个电势进行恒电势氧化实验，得到图 2 的恒电势氧化曲线。由图可知，当电势为 0.8V 时，砷含量为 0.03 wt.% 的阳极活性溶解时间最长，为 225s；砷含量为 0.01 wt.% 的阳极活性溶解最短，为 65s，这和阳极极化曲线

中“杂铜阳极中砷含量越高，对钝化行为的抑制作用越强”的结果一致。当电势为 0.5V 时，曲线出现剧烈波动，这是因为阳极表面的钝化膜状态不稳定而形成的。

选取 $15\text{A}/\text{dm}^2$ （活性溶解区）、 $20\text{A}/\text{dm}^2$ （临界钝化区）两个电流密度进行恒流氧化测试，得到恒流氧化曲线如图 3 所示。根据图 3 可知，在电流密度为 $15\text{A}/\text{dm}^2$ 时，阳极活性溶解时间依次为 $0.03\text{ wt.}\%$ （152s） $>0.02\text{ wt.}\%$ （114s） $>0.015\text{ wt.}\%$ （87s） $>0.01\text{ wt.}\%$

（82s）。在 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下，阳极活性溶解时间依旧符合这个趋势，砷含量为 $0.03\text{ wt.}\%$ 的阳极的活性溶解时间最长。这与阳极极化曲线中的测试结果一致。

杂铜阳极中砷元素含量增加，其钝化电位、活性溶解时间均随之增加，表明杂铜阳极中砷含量越高，对阳极钝化的抑制作用越强。这和文献[18]中的研究结果一致：增加铜阳极中的砷元素含量，能够有效抑制阳极钝化^[18]。

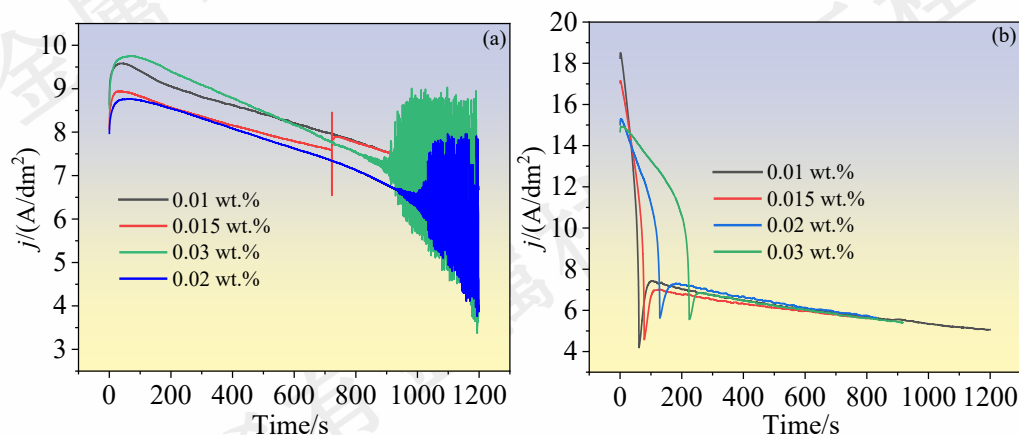


图 2 不同砷含量杂铜阳极的恒电势氧化曲线

Fig.2 Constant-potential oxidation curves of mixed copper anodes with different arsenic concentrations:(a) 0.5V; (b) 0.8V

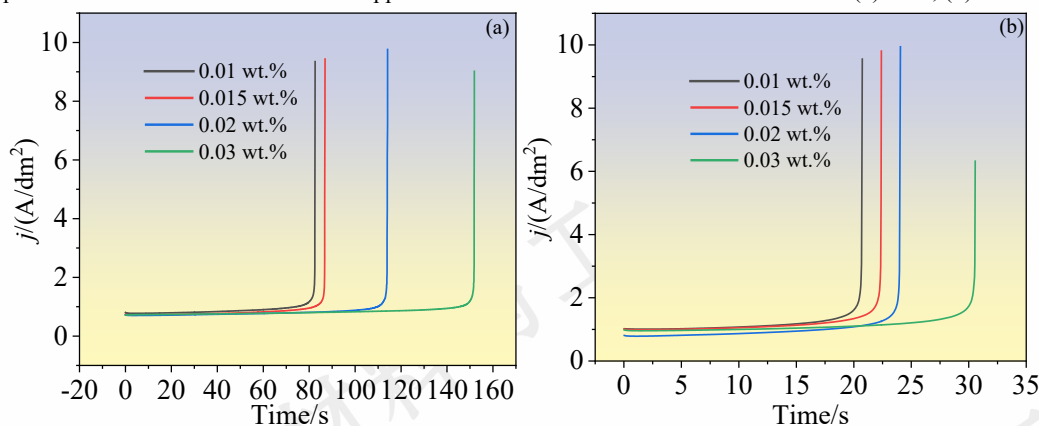


图 3 不同砷含量杂铜阳极的恒流氧化曲线

Fig.3 Constant-current oxidation curves of mixed copper anodes with different arsenic content:(a) $15\text{A}/\text{dm}^2$; (b) $20\text{A}/\text{dm}^2$

2.2 砷元素抑制阳极钝化的机理

图 4 为含砷阳极在电解过程中的宏观形貌。图(a1)和(a2)对应阳极活性溶解区，在此区域，阳极表面光亮，处于正常溶解状态。随着溶解的持续进行，阳极溶解微观区域的 Cu^{2+} 浓度开始急剧上升，从局部放大显示，阳极微观区域附近出现分层现象，表面阳极溶解微观区域与电解液本体之间存在显著的 Cu^{2+} 浓度差，导致浓差极化现象，进一步加剧阳极溶解区域 Cu^{2+} 富集。图(b1)和(b2)处于阳极临界钝化区，阳极表面被阳极泥覆盖，将黑色阳极泥冲洗去除后，其下层覆盖了一层钝化膜，钝化膜宏观形貌如图(d2)所示。这表明在临界

钝化区，阳极表面被阳极泥和钝化膜共同覆盖，严重阻碍了阳极的正常溶解，导致阳极发生钝化。图(c1)和(c2)中，阳极表面开始析出气泡，阳极泥出现脱落趋势。图(d1)中，阳极泥出现大量脱落，阳极表面覆盖层消失，阳极重新恢复溶解能力。

图 5 为钝化膜的 XPS 图谱，表 3 为 XPS 数据统计表。对于 Cu_2O ，其明显特征分别是在 945eV 处出现极弱的卫星峰和 Cu_2O 的 $\text{Cu}2\text{p}^{3/2}$ 峰未发生位移，但其峰宽大于铜金属峰。结合图 5(a)中 945eV 处出现卫星峰和 $\text{Cu}2\text{p}^{3/2}$ 峰未发生偏移，因此钝化膜为 Cu_2O 。此外对钝化膜的俄歇谱进行二次拟合，结果如图 5(b)所

示, 俄歇谱的拟合结果显示, 钝化膜是由 Cu_2O 组成的。图 6 为含砷阳极表面钝化膜的 XRD 图谱, 由图可知阳极表面钝化膜为 Cu_2O , 但是由于钝化膜厚度较薄, 因此 Cu_2O 的峰信号较基体铜的信号较弱。文献[22]、[23]中同样提出铜阳极钝化后, 钝化膜的主要成分是 Cu_2O [22-23]。

这是因为阳极溶解生成 Cu^{2+} , 随着阳极大量溶解, 其表面的离子浓度远高于电解液本体中的离子浓度, 阳极区域的电解液黏度增大, 产生浓差极化现象, Cu^{2+} 无法及时扩散至溶液中, 导致阳极附近的区域存在大量 Cu^{2+} [24]。根据能斯特方程, 针对铜阳极氧化反应的表达式见式 (1) [25]:

$$E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln Q_{\text{Cu}^{2+}} \quad (1)$$

式中: E 为实际阳极电势, $E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^{\theta}$ 为 Cu^{2+}/Cu 电对的标准电极电势, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 是绝对温度, n 是反应的电荷数, $Q_{\text{Cu}^{2+}}$ 是阳极表面附近 Cu^{2+} 的活度。随着阳极不断溶解, 阳极微观区域

的 Cu^{2+} 浓度变高, 阳极附近 Cu^{2+} 的活度增加, 阳极实际电动势随之变大, 因此阳极溶解反应的实际电位就越正。当阳极正常溶解时, 其标准电位在 0.34V 左右, 当阳极表面开始钝化, 其电势会迅速增长, 当电势增加至 0.52V 时, 达到 Cu^+ 的生成电位, Cu^+ 在水中溶解度极低, 易形成氧化物, 生成 Cu_2O 钝化膜。其反应过程如下:

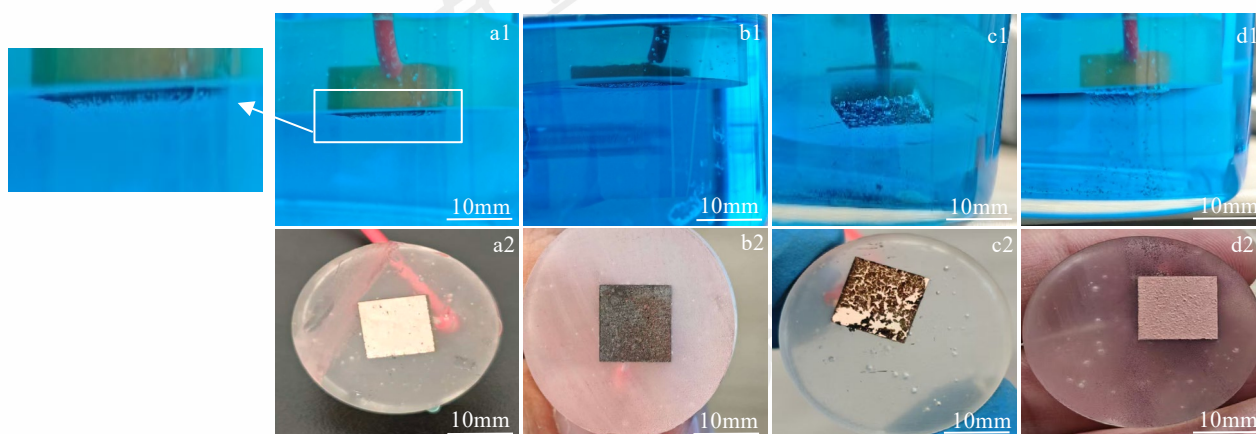
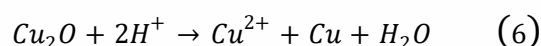
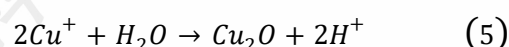
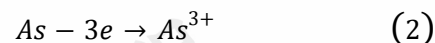


图 4 含砷阳极在电解过程中的宏观形貌

Fig.4 Macroscopic morphology of arsenic-containing anodes during electrolysis

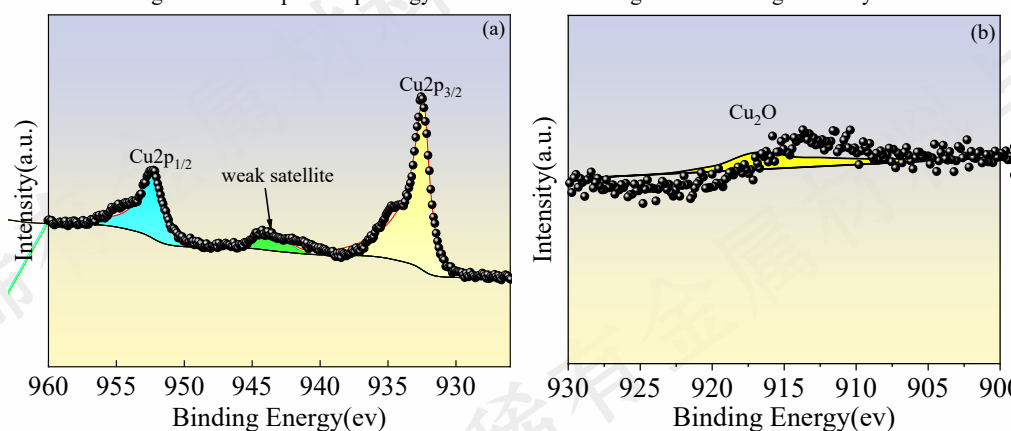


图 5 含砷阳极表面钝化膜的 XPS 图谱

Fig.5 XPS spectrum of the passivation film on the surface of arsenic-containing anodes: (a) $\text{Cu}2p_{3/2}$; (b) Cu LMM Auger spectrum

在铜电解精炼的过程中阳极板中的氧化物在溶解时会消耗酸, 使阳极表面微观区域的 pH 升高, 有利

于 Cu_2O 的形成; 而阳极中砷的溶解使阳极微观界面处的 H^+ 浓度上升, 如反应 (3、4), 根据勒夏特列原

理, 反应会向着负方向移动, 因此反应 (5) 的平衡逆向移动, 从而抑制 Cu_2O 钝化膜的生成。

表 3 Cu^+ 的 XPS 数据统计表

Table 3 Statistical Table of XPS Data for Cu^+

Standard	Measured	Standard	Measured
$\text{Cu}2\text{p}3/2$	$\text{Cu}2\text{p}3/2$	satellite	satellite
binding	binding	peak/ev	peak/ev
energy/ev	energy/ev		
932.7	932.5	945	944.3

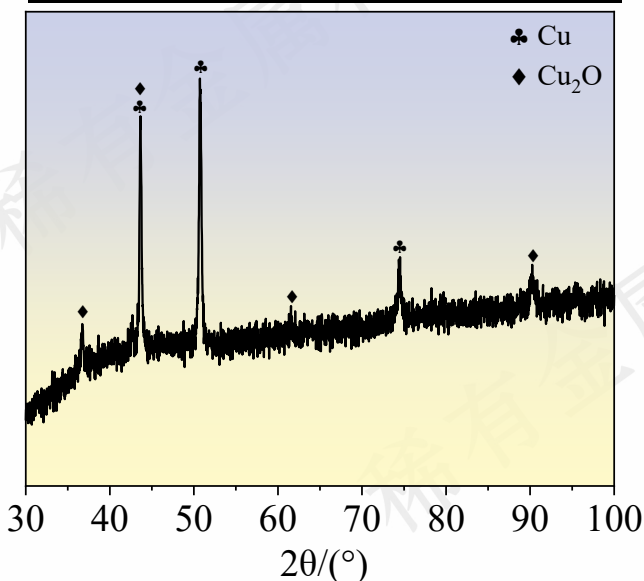


图 6 含砷阳极表面钝化膜的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of the passivation film on the surface of arsenic-containing anodes

在热力学角度, 阳极表面形成 Cu_2O 钝化膜降低了体系的无序程度, 是典型的熵减反应。根据玻尔兹曼公式^[26]:

$$S = k \ln \Omega \quad (7)$$

其中 S 代表系统的熵, 反映了系统的无序程度; k 代表玻尔兹曼; Ω 代表系统在特定宏观状态下可能的微观构型总数。在纯 Cu_2O 中, Cu 和 O 原子严格按化学计量比占据特定的晶格位点, Ω 值相对较低, 因此系统的熵 S 也较低。 Cu_2O 在不掺杂其它元素时, 表现出 P 型半导体的特征, 具有 2.17eV 的禁带宽度, 而 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面的 Cu 空位能够在其禁带中引入受主能级^[23]。随着阳极中 As 元素含量增加, As 原子很容易占据 Cu_2O 中的 Cu 空位, 在晶格中形成随机分布的掺杂缺陷, 使得系统中可能的微观构型总数 Ω 急剧增加, 导致系统的熵 S 急剧增加, 使得形成钝化膜的驱动力减弱, 从而抑制了致密 Cu_2O 钝化膜的生成。

图 7 为含砷阳极电解后的表面三维形貌图, 其中蓝色区域未能充分溶解, 黄色部分充分溶解, 表 4 为

其表面平均高度差, 表 5 为其表面粗糙度。由图可知砷含量为 0.01 wt.% 的阳极蓝紫色区域较多, 表面平均高度差为 151nm, 表面粗糙度为 133nm, 阳极表面高低不平, 起伏较大, 表明砷含量为 0.01 wt.% 的阳极溶解不充分; 砷含量为 0.03 wt.% 的阳极黄色区域显著增加, 表面平均高度差为 17.9nm, 表面粗糙度为 58.1nm, 溶解更加充分。随着阳极中砷含量的增加, 砷原子进入铜基体晶格, 形成微小的弥散相, 使阳极晶粒更加细小, 破坏了铜晶体原有的择优取向溶解趋势, 使得阳极表面的电化学活性趋于一致, 从而改善了阳极溶解不均匀的现象, 因此阳极表面的平均高度差和表面粗糙度也随之减小。在电解精炼的过程中, 阳极微观区域的均匀溶解使 Cu^{2+} 扩散层分布均匀, 避免了阳极局部区域的 Cu^{2+} 过度富集, 削弱了浓差极化现象, 使 Cu^{2+} 更加顺利的扩散进入电解液, 阳极表面难以形成高浓度的过饱和环境, 从而抑制了阳极钝化的发生。当阳极中砷含量较低时, 铜阳极主要表现为铜基体的晶格结构。由于铜基体微观结构的各向异性, 电化学溶解往往沿着特定晶面或晶界优先进行, 导致阳极溶解不均匀。在阳极优先溶解的微观区域, Cu^{2+} 浓度急剧升高, 加剧浓差极化现象, Cu^{2+} 难以向电解液扩散, 加快阳极钝化的发生。

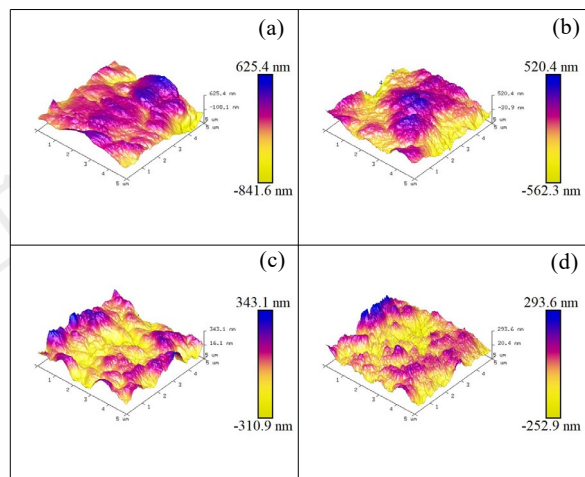


图 7 含砷阳极电解后的表面三维形貌

Fig.7 Surface 3D morphology after arsenic-containing anode electrolysis: (a) 0.01 wt.%; (b) 0.015 wt.%; (c) 0.02 wt.%; (d) 0.03 wt.%

图 8 为钝化后阳极泥的 XRD 图谱, 由图可知阳极泥主要由 As_2O_3 和 Cu_3As 组成, 在阳极溶解阶段, As^{3+} 的氧化电位为 +0.25V, 远低于 As^{5+} 的氧化电位 +0.56V, 阳极中的砷在正常电解电位下倾向以三价离子的形式进入电解液^[27]。随后进入电解液的 As^{3+} 会通过两条路径沉淀: 一是与溶液中的 Cu^+ 反应, 生成难溶的 Cu_3As ^[11]; 二是形成 As_2O_3 沉淀。因

此阳极泥主要成分是 As_2O_3 和 Cu_3As 。

表 4 含砷阳极电解后的表面平均高度

Table 4 Average surface height difference after arsenic-containing anode electrolysis

Copper Coin	Average elevation difference/nm
0.01 wt. %	151
0.015 wt. %	120
0.02 wt. %	39.4
0.03 wt. %	17.9

表 5 含砷阳极电解后的表面粗糙

Table 5 Surface roughness after arsenic-containing anode electrolysis

Copper Coin	Ra	Rq
0.01 wt. %	133	179
0.015 wt. %	129	163
0.02 wt. %	79	97.7
0.03 wt. %	58.1	73.3

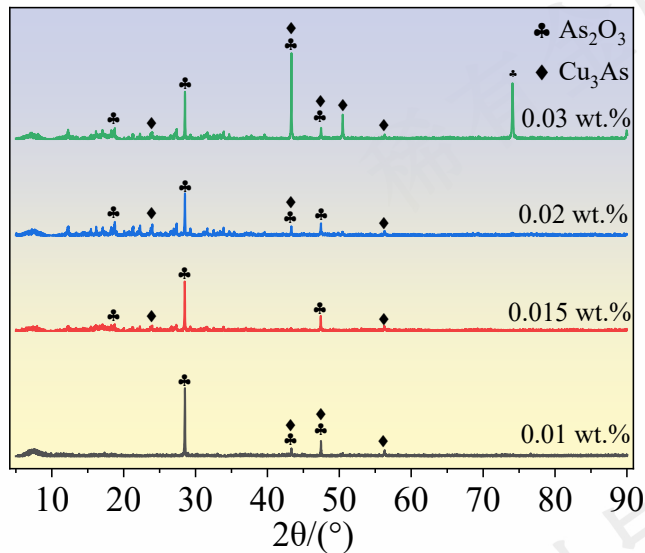


图 8 含砷阳极表面阳极泥的 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of arsenic-containing anode surface sludge

图 9 为阳极泥的 SEM 图谱, 从图 9 可以看出, 砷元素含量为 0.01 wt.% 的杂铜阳极表面的阳极泥结构最致密, 砷元素含量为 0.03 wt.% 的杂铜阳极表面的阳极泥结构最疏松。因此随着阳极板中砷元素含量增加, 其阳极泥结构更加疏松, 变得更加容易脱落, 使阳极表面的钝化状态不稳定, 这也就解释了图 2 中电化学曲线中的波动现象。

随着阳极溶解, 微观体系变为 As_2O_3 、 Cu_3As 、 Cu^{2+} 多相共存体系, 从而提高了微观体系的熵。熵增驱动下, As_2O_3 与 Cu_3As 快速沉积且呈无序堆积状态, 无法实现紧密填充, 形成大量孔隙; 同时, 熵增导致的反应自发倾向增强, 阳极泥生成速率高于其致密化速率, 结构完整性被削弱。另外高砷含量通过改变铜原子的

杂化轨道倾向, 使其从 sp 杂化(形成 Cu_2O)转向 sp^3 杂化, 形成 As_2O_3 和 Cu_3As 阳极泥, 从而有效抑制了 Cu_2O 钝化膜的生成。宏观上表现为阳极中砷含量增加, 其阳极泥结构更加疏松多孔, 使得阳极泥在阳极表面的粘附力下降, 阳极泥覆盖层更不稳定, 在电解过程中更容易从阳极表面脱落。随着电解过程的进行, 阳极表面出现析氧反应(如图 4c1 所示), 产生的微小气泡在逸出过程中进一步破坏了阳极泥的内部结构, 使其更加疏松, 阳极泥最终随着逸出的气泡开始大量脱落(如图 4d1 所示)。

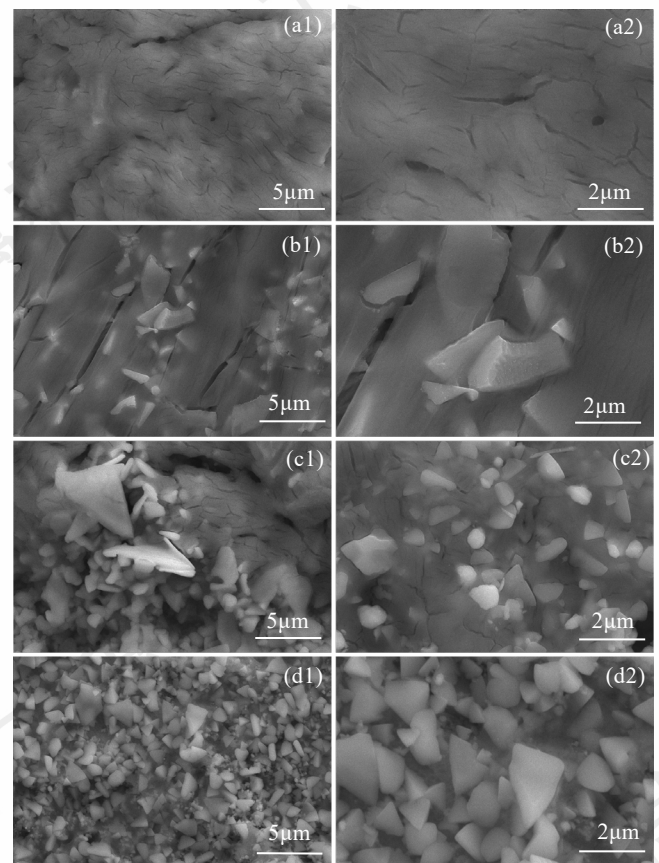


图 9 含砷阳极表面阳极泥的 SEM 图谱

Fig. 9 SEM image of arsenic-containing anode surface sludge:(a) 0.01 wt.%; (b) 0.015 wt.%; (c) 0.02 wt.%; (d) 0.03 wt. %

2.3 工业杂铜阳极的钝化性能分析

根据生产实际, A 铜板和 B 铜板是易钝化阳极板, C 铜板、D 铜板是不易钝化阳极板。图 10 为不同工业铜板的电化学测试结果, 表 6 是不同工业杂铜阳极的电化学钝化参数。图 10 和表 6 可知: C 铜板、D 铜板的钝化电位更高, 其维持活性溶解的时间也更长, 这和生产现场中的钝化现象一致, 也符合电化学曲线中“杂铜阳极中砷含量越高, 对钝化行为的抑制作用越强”的结论。

图 11 为是不同厂家、不同批次工业铜板中砷元素的含量。从图可以看出, 易钝化铜板中, A 铜板和 B

铜板中砷元素平均含量分别为 0.026 wt.%和 0.01 wt.%；不易钝化铜板中，C 铜板和 D 铜板中砷元素平均含量分别为 0.18 wt.%和 0.074 wt.%，表明不易钝化铜板中砷元素的含量高于易钝化铜板，这和“杂铜阳极中砷含量越高，对钝化行为的抑制作用越强”的结论一致。选取 95%的置信度计算得到杂质砷的钝化阈值为 0.02

wt.%，即当阳极板中砷元素含量小于等于 0.02 wt.%时，更容易发生阳极钝化。表 7 是不同工业阳极中砷元素钝化数据统计。由表可知，根据钝化阈值反向验证，A 铜板的符合率为 33.3%，B 铜板的符合率为 100%，C 铜板的符合率为 99.3%，D 铜板的符合率为 100%。

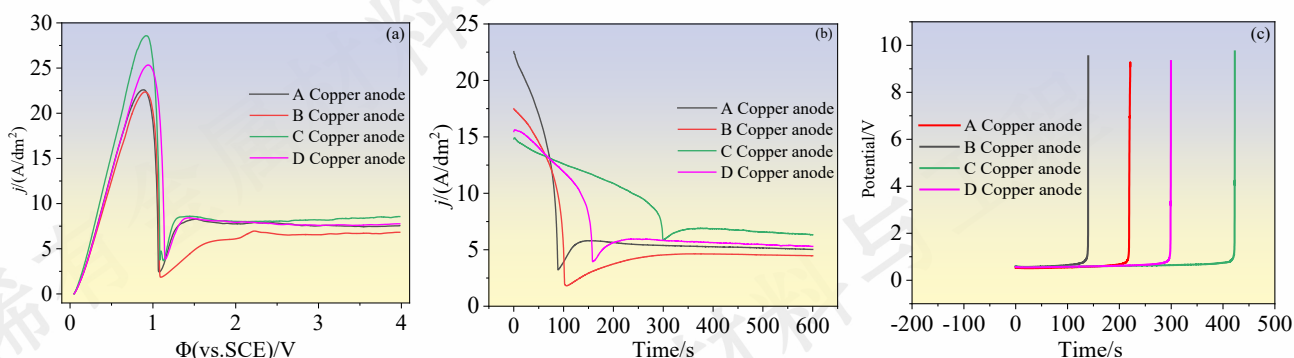


图 10 不同工业铜板的电化学测试结果

Fig 10 Electrochemical test results of different industrial copper plates:(a) Anodic polarization curve; (b) 0.7 V; (c) 15 A/dm²

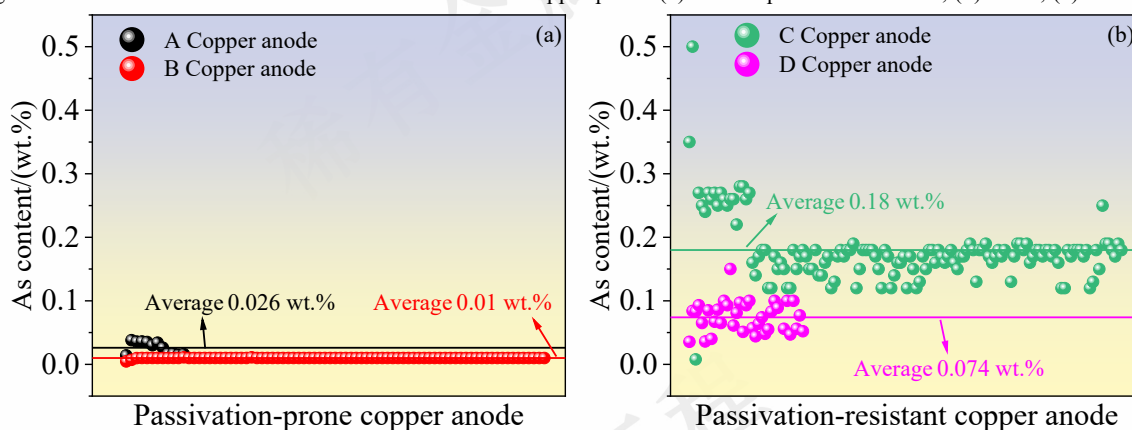


图 11 工业铜板中砷元素的含量分析

Fig 11 Analysis of arsenic content in industrial copper plates: (a) Passivation-prone copper anode;(b) Passivation-resistant copper anode

表 6 不同工业铜板的电化学钝化参数

Table 6 Electrochemical passivation parameters of different industrial copper plates

Industrial Copper Anode	Passivation Potential/V	Potentiostatic Passivation Time/s	Galvanostatic Passivation Time/s
A Copper Anode	0.88	90	140
B Copper Anode	0.9	102	218
C Copper Anode	0.95	300	422
D Copper Anode	0.94	158	300

表 7 不同铜板中砷元素数据统计表

Table 7 Statistical Table of Arsenic Passivation Data for Industrial Copper Plates

Industrial Copper Anode	Average As Concentration/ wt.%	Passivation Threshold Compliance Rate/%
A Copper Anode	0.026	33.3%
B Copper Anode	0.01	100%
C Copper Anode	0.18	99.3%
D Copper Anode	0.074	100%

3. 结论

(1) 杂铜阳极中砷元素含量越高, 抑制阳极钝化作用越强, 阳极中砷元素从 0.01 wt.% 增加至 0.03 wt.%, 其钝化电位从 0.78V 增加至 1.31V, 恒流状态下的活性溶解时间从 82s 增加至 152s, 恒电势状态下的活性溶解时间从 65s 增加至 225s。

(2) 含砷阳极发生钝化的原因是钝化膜和阳极泥共同覆盖阳极, 使其阳极不能正常溶解, 钝化膜的主要成分是 Cu_2O , 阳极泥的主要成分是 As_2O_3 和 Cu_3As 。

(3) 砷元素抑制阳极钝化的机理: 阳极中砷含量越高, 电解过程中阳极溶解越均匀, 削弱了溶解微观区域的浓差极化现象, 同时阳极中的砷溶解会降低阳极表面的 pH, 从而抑制 Cu_2O 钝化膜生成。此外阳极中砷元素含量增加, 促进生成结构更加疏松的阳极泥, 使其更加容易脱落。

(4) 砷元素的钝化阈值下限为 0.02 wt.%, 即阳极板中砷元素含量小于等于该值时, 对钝化行为的抑制作用越强。

参考文献 References

- [1] Zhang Han, Sang Chen, Zhang Yan *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2025, 54(04): 920-929.
- [2] Xu Yangtao(徐仰涛), Pei Liang(裴亮), Dai Jingmin(代靖民), *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(12): 4171-4183.
- [3] Yang Xirong(杨西荣), Chu Xiaoqing(楚小晴), Li Zhao(李兆). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(06): 1685-1692.
- [4] Xu Minghao(许明浩), Xu Baoqiang(徐宝强), Yang Bin(杨斌), *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2025, 35(12): 4282-4303.
- [5] Wang Shuai, Liu Ying, Xu Dong, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2022, 51(06): 1986-1992.
- [6] Li Haihong, Liu Xiao; Li Yang, *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(6): 1574-1581.
- [7] Xu Yangtao(徐仰涛), Zhong Zhiqiang(仲志强), Du Haiyang(杜海洋), *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2025, 35(08): 2811-2825.
- [8] Li Lei, Li Hongjuan, Qiu Shiwei, *et al.* *Journal of Central South University*[J], 2018, 25(4): 754-763.
- [9] Han Jiao(韩姣). *South China University of Technology* [D], 2016.
- [10] Riveros G, Utigard T A. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2000, 77(1-3): 241-252.
- [11] Peng Yinglin(彭映林). *Central South University*[D], 2013.
- [12] He En(何恩), Wang Yu(王雨), Zhu Pengchun(朱鹏春), *et al.* *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2025, (06): 83-93.
- [13] Zhou Wenke(周文科). *Central South University*[D], 2011.
- [14] Yan Wanqing(颜婉晴), Zhang Dechao(张德超), Lin Yue(林玥), *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2025, 35(06): 2195-2206.
- [15] Zou Xianzhi(邹先志), Liao Yalong(廖亚龙), Yang Shuangyu(杨双宇). *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展)[J], 2025, 44(S1): 492-503.
- [16] Wenzl C, Filzwieser A, Antrekowitsch H. *World of metallurgy-Erzmetall: internationale Fachzeitschrift für Metallurgie*[J], 2007, 60: 83-8.
- [17] Moats M S, Wang S, Kim D. *TT Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization*[C], 2012: 1-21.
- [18] Fathi M, Mokmeli M, Sheibani S. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2025, 20(10): 101115-101115.
- [19] Jin Hao, Lin Huajiang, Nin Duan, *et al.* *Resources, Conservation and Recycling*[J], 2026, 225: 108632.
- [20] Wang Xuewen, Wang Xingming, Wang Mingyu. *Hydrometallurgy*[J], 2017, 171: 95-98.
- [21] Xiao Faxin, Cao Dao, Mao Jianwei, *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 24(1): 271-278.
- [22] Biton M, Salitra G, Aurbach D, *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2006, 153(12): B555-B555.
- [23] Xu Aoni(徐奥妮). *University of Science and Technology Beijing*[D], 2023.
- [24] Qin Yihong(秦毅红), Tang Anping(唐安平). *Hunan Nonferrous Metals*(湖南有色金属)[J], 2001, (01): 21-24.
- [25] Liao Sida(廖斯达), Jia Zhijun(贾志军), Ma Hongyun(马洪运), *et al.* *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2013, 2(01): 63-68.
- [26] Guan Rongmin(关荣敏). *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*(电子科技大学学报)[J], 1998, (01): 110-113.
- [27] Xiao Faxin(肖发新), Mao Jianwei(毛建伟), Cao Dao(曹岛), *et al.* *China Nonferrous Metallurgy*(中国有色冶金)[J], 2011, 40(06): 73-79.

Effect of Arsenic on the Passivation Behavior of Anodes in Copper Electrolytic Refining

Xu Yangtao^{1,2,3}, Ban Yanpeng^{1,2}, Wang Yi⁴, Yang Guiyan⁵, Xu Peng⁵, Shi Tian⁵

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

3. Gansu Natural Energy Research Institute, Lanzhou 730030, China

4. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

5. Jinchuan Group Copper and Precious Metals Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: Mixed copper anodes have become the inevitable choice for industrial electrolytic refining, but the anode passivation issues caused by impurity elements severely impact industrial production and cathode copper quality. The mechanism by which arsenic effectively suppresses anodic passivation remains unclear. This study investigates the influence of arsenic on anodic passivation behavior and its inhibition mechanism by analyzing the anodic polarization curve, constant-current oxidation curve, and constant-potential oxidation curve during the electrolysis of cast arsenic-containing mixed copper anodes. The anodic surface is characterized using AFM, while the passivation film and anodic sludge undergo XRD, SEM, and XPS characterization. The results indicate that an increase in arsenic content within the anode leads to a significant rise in its passivation potential and active dissolution time. Dissolution at the anode surface becomes more uniform, and the inhibitory effect on anodic passivation becomes increasingly pronounced. The passivation film primarily consists of Cu_2O , while the anode sludge mainly comprises As_2O_3 and Cu_3As . The H^+ ions generated by arsenic dissolution lower the pH at the anode surface, inhibiting the formation of the Cu_2O passivation film. Higher arsenic content in the anode results in a more porous anode sludge structure that is prone to detachment. The lower passivation threshold for arsenic is 0.02 wt.%; below this value, the anode exhibits increased passivation tendencies. Copper scrap anodes with higher arsenic content are less prone to passivation.

Key words: Copper; Electrolytic refining; Mixed copper anodes; Arsenic element; Passivation behavior

Corresponding author: Xu Yangtao, Professor, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China, Tel: +86-13893236182, E-mail: lanzhouxuyt@163.com