

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.12.014

电解铜箔用钛阳极涂层的研究现状

张锦园¹, 张菁丽¹, 白忠波², 杜良良², 冯宝鑫², 彭肖林², 刘二勇^{1*}, 蔡辉¹

(1. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 灵宝华鑫铜箔有限责任公司, 河南 灵宝 472500)

摘要: 电解铜箔是电子行业的重要原材料。金属钛因其密度低、耐腐蚀性能好是制备电解铜箔用阳极的理想基材。本文对电解铜箔用钛阳极进行了概述、介绍了钛阳极贵金属涂层制备方法、钛阳极贵金属涂层改性方法及电解铜箔用钛阳极涂层现存问题, 并提出了今后的发展方向。

关键词: 钛阳极; 电解铜箔; 涂层; 制备方法

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Research status of titanium anode coating for electrolytic copper foil

Zhang Jinyuan¹, Zhang Jingli¹, Bai Zhongbo², Du Liangliang², Feng Baoxin²,Peng Xiaolin², Liu Eryong^{1*}, Cai Hui¹

(1. Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Lingbao Huaxin Copper Foil Co., Ltd., Lingbao 472500, China)

Abstract: Electrolytic copper foil is an important raw material for the electronics industry. Titanium metal is an ideal substrate for the preparation of anodes for electrolytic copper foil because of its low density and good corrosion resistance. This paper provides an overview of titanium anodes for electrolytic copper foil, introduces the preparation method of titanium anode precious metal coating, the modification method of titanium anode precious metal coating and the existing problems of titanium anode coating for electrolytic copper foil, and puts forward the future development direction.

Keywords: titanium anode; electrolytic copper foil; coating; preparation method

电解铜箔是电子行业中最主要的原材料之一, 可用于生产覆铜板(CCL)、印制电路板(PCB)、制造锂离子电池等。电解铜箔工艺是通过电解获得镀层、沉积层的技术, 该工艺具有很多优点, 例如操作简单高效、清洁度高等^[1-2]。目前, 印制电路板在电子工业新技术方面应用广泛^[3-4]。近年来随着便携式电子产品的迅速发展及大型新能源汽车用锂离子

电池的使用, 促使锂电池工业发展迅猛, 使得作为锂离子电池负极材料使用的电解铜箔迎来了新的发展和机遇^[5-6]。为了满足新技术发展对印制板制作工艺带来的新要求, 作为负极集流体的铜箔就必须要有较好的性能, 钛阳极由于其良好的抗腐蚀性能和催化性能^[3, 7-8], 在进行电解铜箔电化学加工制备中会大量使用。由于电解铜箔的生产是在酸性体系中

收稿日期: 2023-02-10

修回日期: 2023-06-06

作者简介: 张锦园(1999—), 女, 硕士, email: zjy13008412064@163.com

*通信作者: 刘二勇, email: liueryong@xust.edu.cn

基金项目: 陕西省自然科学基金计划(S2023-JC-ON-1976); 陕西省重点研发计划项目(2021SF-469); 国家自然科学基金项目(52175184)

进行,因此电解铜箔用阳极一般使用耐腐蚀性及电催化性能优异的贵金属氧化物涂层钛阳极(以下简称钛阳极)。钛阳极具有以下优点:(1)具备良好的催化活性^[9],能改善槽电压,起到节约电能等作用;(2)良好的电导性,减少电能的损耗;(3)在酸性电解溶液中耐腐蚀性能良好,使用寿命长达5到10年^[10]。目前,贵金属氧化物涂层钛阳极已被广泛应用于在氯碱工业^[11-12]、化学与化工^[13-14]、电冶金^[15]、金属箔生产^[16]、电镀^[17-18]、医学^[19-20]、环境^[21]、水处理^[22-24]等行业中,促进了电化学及电子工业快速向前发展。

1 电解铜箔用钛阳极概述

目前,电解铜箔生产工艺中阴极和阳极的电流负载比其他一般电解工业的大,其中阳极电流密度可达到6000~10000 A/m²^[25],反应条件比较苛刻。由于电解制造铜箔是在酸性体系中进行阳极析氧,因此目前该工艺用阳极一般使用耐腐蚀性及电催化性能优异的析氧型贵金属氧化物涂层钛阳极。

1.1 电解铜箔钛阳极工作原理与基本性能

硫酸-硫酸铜体系的规模化生产中,阴极通常为抛光的纯钛阴极板,阳极选择表面有贵金属氧化物涂层的不溶性钛阳极,图1为电解铜箔生产过程示意图,两个电极的反应为:

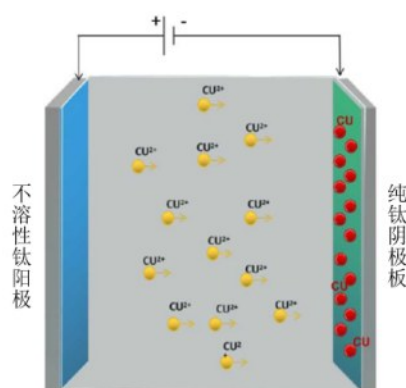
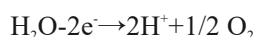
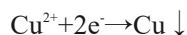


图1 电解铜箔生产过程

Fig.1 Production process of electrolytic copper foil

但是Cu²⁺还原析出铜的过程并不只是Cu²⁺得电子这么简单,铜的电沉积是一个复杂的过程,可以分为液相传质、前置转换、电荷转移、形成晶核、结晶几

个连续步骤,在此过程中,钛阳极起到传递电子的作用。

实际工况下钛阳极涂层需要满足的基本性能如下:

(1)物理稳定性:阳极材料必须有足够的机械强度,在电解过程中不易被腐蚀,不易与电解液中的酸性成分和铜离子发生反应,阳极表面或涂层不易发生龟裂;

(2)化学稳定性:在阳极过程中,阳极材料必须能够抵抗腐蚀,不易被氧化,不易在阳极表面形成Pb的几种价态化合物的沉积物^[26];

(3)机械加工性:阳极材料必须容易加工,阳极失效后,易于对生箔机做定期维护时的拆换;

(4)催化性和选择性:阳极材料必须对特定的反应具有显著的电催化特性,在发生竞争反应时具有较高的选择性;

(5)电导率:电导率非常重要。实际工况下企业要求更快的生产效率,对电流要求较高。当阳极具有较高的电导率时,才适合在高电流和高电位下工作,而且可以避免由于电阻过大引起能量损失及成本提高;

(6)使用寿命:电解铜箔工业上应用的钛阳极一般要使用几年以上,这对于减低成本很重要。

1.2 钛阳极的分类

尺寸稳定性阳极(Dimensionally Stable Anode,简称DSA)是以钛金属为基体,活性金属氧化物为涂层的电极。DSA阳极尺寸稳定、催化能力强、种类繁多,副反应可通过改变涂层组分来消除。DSA基体是金属纯钛,因为钛是阀型金属,具有良好的导电性,且稳定、耐腐蚀,甚至可与一些金属氧化物反应,从而改变阳极表面的结构与性能。DSA在电解铜箔应用中使用广泛。DSA阳极种类很多,通常可以按以下两种进行分类:

1.2.1 按照元素性质分类

(1)贵金属氧化物钛阳极贵金属氧化物涂层阳极,是指含有Ru、Ir、Pt等金属氧化物的钛阳极。如:用作电渗析装置的阴极和阳极和氧气发生的Ti/IrO₂阳极,可以用作氧气生成的Ti/IrO₂-Ta₂O₅、Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂、Ti/IrO₂-SnO₂、Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅等阳极^[27]。

(2)非贵金属氧化物钛阳极

所谓非贵金属氧化物涂层阳极,是指不含有贵

金属元素的钛阳极,如:Ti/MnO₂,这类阳极不仅可用于锌的电解过程,而且还可以用于Cu、Cd、Ni、Sn等金属的电解过程。

1.2.2 按照涂层的组成分类

(1)一元及二元钛阳极:一元阳极如Ti/IrO₂、二元阳极如Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/RuO₂-TiO₂等金属阳极,是最初使用的金属阳极,它们对O₂和Cl₂都具有一定的催化活性。

(2)多元钛阳极:多元阳极如Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂、Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃、Ti/RuO₂-TiO₂-ZrO₂等金属阳极,催化能力强、寿命长,是现阶段应用较广的阳极。

IrO₂-Ta₂O₅涂层钛阳极具有优良的电催化活性和电化学稳定性,在腐蚀性强、工作环境恶劣的电解行业中获得广泛的应用。电解铜箔产业中,以Ir-Ta体系涂层钛阳极为主,其中起到活性成分的是Ir,涂层表面IrO₂:Ta₂O₅不同比例的钛阳极其性能有所不同。但由于涂液组分中添加的Ir价格高昂,在电解铜箔中采用Ti/IrO₂-Ta₂O₅阳极成本很高,采用廉价元素部分替换Ir元素作为催化剂不仅可以提高涂层性能,也可以降低生产成本。

2 电解铜箔用钛阳极贵金属涂层制备方法

采用不同的制备工艺对钛阳极涂层的性能有一定的影响。热分解法、电沉积法、磁控溅射法、溶胶-凝胶法等技术已被应用于贵金属钛阳极涂层的生产。近年来,国内外学者为了获得性能更加良好的钛阳极,通过改进其涂层的制备方法,获得了使用寿命更长、活性更高的钛阳极。

2.1 热分解法

热分解法是通过在基体上刷涂各种溶于有机溶剂的金属类盐,多次反复烧结得到涂层阳极的方法。该方法成本较低,且操作人员因其流程简单而易上手。

目前制备电解铜箔贵金属阳极涂层的工艺中,最常用的仍是热分解法。采用热分解法制备的钛阳极表面涂层表面呈“龟裂纹”状^[28],当进行电解时,电解液易渗透到“龟裂纹”中,造成基质的侵蚀,使钛阳极发生钝化^[29],破坏了阳极板的正常运行。因此,获得表面裂纹尺寸合适的涂层至关重要。叶张军^[30]利用热分解法分别制备了Ti/TiN/IrO₂-Ta₂O₅涂层阳极、SnO₂-IrO₂-Ta₂O₅三元阳极以及IrO₂-Ta₂O₅涂层阳极,

预处理后的钛片经过高温热处理以制备涂层。采用热分解法在合适的温度下制备的钛阳极涂层具有更好的电化学活性与强化寿命。采用正交分析,获得最佳工艺参数为:(1)温度为400℃的烧结;(2)涂层中Ir的总量为20 g/cm²; (3)Ta₂O₅含量为55 wt.%; (4)2 h的热分解氧化时间;(5)预处理工艺为:在18 wt.%的盐酸中加入草酸使其达到饱和,95℃下刻蚀2 h。

热分解法制备钛阳极涂层过程中,Xu等^[15]发现钛阳极的催化活性取决于烧结温度、涂层厚度、钛基材预处理和涂刷方法等多种工艺因素,其中烧结温度对钛阳极的影响最显著。利用热分解法制备了IrO₂-Ta₂O₅钛阳极,在中等温度(500℃)下,成功地获得了最稳定的阳极。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是以贵金属盐类为驱动剂,与液态原料进行均匀搅拌,然后通过溶胶、凝胶等方式在金属基体表面沉积,最终通过热处理工艺制备出贵金属阳极^[8]。

使用常规热分解法和聚合物溶胶-凝胶方法制备IrO₂-Ta₂O₅涂层钛阳极,与使用传统热分解方法形成的阳极相比,通过溶胶-凝胶方法制备的IrO₂-Ta₂O₅涂层钛阳极表面上成分分布均匀,没有明显的偏析。此外,采用溶胶-凝胶法制得的氧化物阳极具有较大的电化学活性表面积、较高的氧化还原活性和电化学稳定性^[31]。Hossein等^[32]采用溶胶-凝胶法制备Ti/IrO₂-Ta₂O₅和Ti/IrO₂-Ta₂O₅-SiO₂阳极,涂层中SiO₂的存在降低了裂纹的尺寸,其中,含有35%SiO₂的涂层的裂纹尺寸最小。涂层组分中SiO₂量的优化不仅降低了IrO₂的含量,而且提高了阳极的稳定性。此外,与具有更高含量的IrO₂的阳极相比,含有35%SiO₂的阳极的催化活性没有显著降低。另外有研究人员发现采用溶胶-凝胶法可制备出具有纳米涂层的钛阳极。彭浩然等^[33]通过将不同浓度的纳米SnO₂晶种加入到涂层溶液中,利用溶胶-凝胶技术,形成了30%RuO₂~70%SnO₂的复合涂层。

溶胶-凝胶法具有比传统工艺更高的原材料成本、较慢的反应速度和更高的工艺难度,限制了此方法在制备电解铜箔用钛阳极中的应用,但是可以更好的控制粒径的尺寸、包覆层的均匀性、提高导电性能和电催化活性等优点,为制备钛阳极贵金属纳米涂层提供了新的方向,具有实际意义。

2.3 电镀法

电镀工艺又叫电沉积工艺,它是将电镀溶液中的金属元素通过特定的电压或电流进行氧化还原,从而在阳极上沉积一层薄膜。电镀法由于其清洁度高、操作简单等优点被应用于钛阳极涂层的制备。

电镀法制备的Ti/PbO₂阳极形成了以 β -PbO₂为主的晶体结构,且其下层晶胞致密、尺寸均匀;反应层的表面粗糙,具有高的比表面积^[34]。Alhelid等^[35]通过使用含有4种不同Ir:Ta摩尔比的溶液进行电沉积,然后进行两步热处理,成功地制备了Ti/IrO₂-Ta₂O₅阳极。发现Ir:Ta比为70:30制备的阳极具有最优良的性能。这种组成比产生了均匀的涂层,表现出良好的涂层覆盖率和最小的偏析。与溶液中摩尔含量为0、30%和100%制备的阳极相比,Ir摩尔含量为70%的阳极使用寿命最长(约93 h)。

采用电镀方法得到的镀层材料具有较好的氧化膜密度,且无明显的裂纹。然而,由于其表面的涂层与钛基体表面的附着力不强,易发生剥落,从而导致阳极的破坏,降低了阳极寿命。电解铜箔行业中,对设备使用年限有要求。若涂层与基体易发生脱落,将会降低设备使用年限,影响生产效率。因此电镀法在制备电解铜箔用钛阳极运用受限,找到一种提

高涂层结合力的方法非常重要。

2.4 溅射法

与以上工艺相比,溅射工艺是一种新型的生产工艺。该方法的基本原理是利用强磁场和强电场将加速Ar离子在真空中的金属材料的表层上进行高速冲击,使得金属靶材产生飞溅,并在金属基体的表层上生成一层薄膜。

陶自春等^[36]通过电镀、刷镀、磁控溅射法,在钛合金的表层镀上一层铂金属中间层,使其与钛基体的结合强度得到明显改善,从而减缓钛合金的钝化速度,提高镀层的导电性和耐腐蚀性,延长其使用的时间。实验结果显示,通过磁控溅射法制备出的铂中间层钛阳极寿命最长。潘建跃等^[37]采用磁控溅射技术实现涂层的制备,所制备的涂层均匀、致密,颗粒尺寸大小达到纳米级,且与钛基体结合良好。

采用磁控溅射可以准确地控制涂层的厚度和质量,并能与钛合金基体紧密地结合在一起,从而大大提高了阳极的寿命。但由于其工艺复杂,对仪器的要求较高,而且其造价和能量消耗较高,使其无法广泛用于电解铜箔实际工业化生产。

综上所述,表1列举了4种钛阳极涂层制备方法的优缺点,并进行了对比。

表1 钛阳极涂层制备方法优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of preparation methods of titanium anode coating

制备方法	优点	缺点
热分解法	成本较低,流程简单	原材料损耗大,成本升高
溶胶-凝胶法	可以更好的控制粒径的尺寸、包覆层的均匀性,提高导电性能和电催化活性	原材料成本高、反应速度慢、工艺难度大
电镀法	清洁度高、操作简单	镀层结合力低,阳极使用寿命短
溅射法	精确控制厚度,镀层结合力强	工艺复杂、能耗高,无法广泛用于电解铜箔实际工业化生产

3 电解铜箔用钛阳极贵金属涂层改性研究

随着新能源和通讯行业的发展,铜箔应用更加广泛,对其性能也要求更高。电解铜箔的生产会大量使用贵金属氧化物涂层钛阳极,因此需要对钛阳极涂层进行工艺优化。本文从两个角度对钛阳极贵金属涂层改性研究进行阐述。

3.1 涂层的多元化

在使用贵金属涂层钛阳极时,研究人员发现二元涂层的电化学及其他性质不能完全满足需求,因此一般采用添加第3种或更多的元素成分来改善阳

极的导电性以及电催化活性。

杨国生等^[38]采用热分解法,制备了Ta₂O₅-Sb₂O₃(Sb摩尔分数为1%、3%、5%和8%)TaO₂-Ta₂O₅-Sb₂O₃涂层阳极(Ir和Ta之间的物量之比是7:3)。含Sb的钛阳极涂层表面有深浅不一且不连续的裂纹,涂层表面有少量结晶,如图2(a)所示。Sb在常温下不容易被氧化,具有良好的耐腐蚀性能,应用于合金中可以增强强度。在催化剂中添加Sb可以提高催化剂的催化活性^[39-40]。研究发现,添加适当Sb₂O₃后,IrO₂-Ta₂O₅-Sb₂O₃涂层的阳极裂纹增多,使其电催化活性提高。随Sb摩尔含量的增加,阳极强化寿命先

上升后下降。当 Sb 摩尔分数为 3% 时,所得的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 钛阳极涂层的强化寿命最长,综合性能最佳。

庄晓东等^[41]通过热分解法制备出了不同的含锰型钛阳极。研究表明: IrO_2 具有很好的析氧量和抗腐蚀能力, RuO_2 具有很好的导电性能。但 Ir 和 Ru 金属的价格很高,若大规模使用,将大幅提高钛阳极的生产成本。锰族过渡金属由于其具有 $3d_54s_2$ 的电子结构,其氧化物中含有许多晶体缺陷,并具有非均衡的形态^[42-43]。 MnO_2 晶体结构中含有点阵缺陷,使得它具有较高的能级和活性,同时又具有较高的电化学性能,并且价格低廉易于得到,是一种理想的涂层材料。含 Mn 的钛阳极涂层裂纹分布较均匀、裂纹宽度小,涂层结构整体趋于平整,如图 2(b) 所示。

研究发现,Mn 可以显著地改善涂层的形态、催化性能、抗腐蚀性能。经比较 $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-MnO}_2$ 涂层阳极的综合性能最优,强化后的电解寿命达到 114 h。

Zhang et al.^[44]通过热分解制备 $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$,添加适量的 SnO_2 可以与 IrO_2 形成固溶体,可以有效提高 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层的电化学活性和使用寿命。含 Sn 的钛阳极涂层表面呈光滑的泥状,且存在深浅不一的“龟裂纹”,如图 2(c) 所示。随着温度的升高,阳极的结晶度也增加。 $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 的比电容和积分电荷均先增大后减小。当阳极在 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火后获得了最大比电容(382 F/g)、最大循环伏安面积、最大电荷存储容量、良好的电导率和最小弛豫时间。

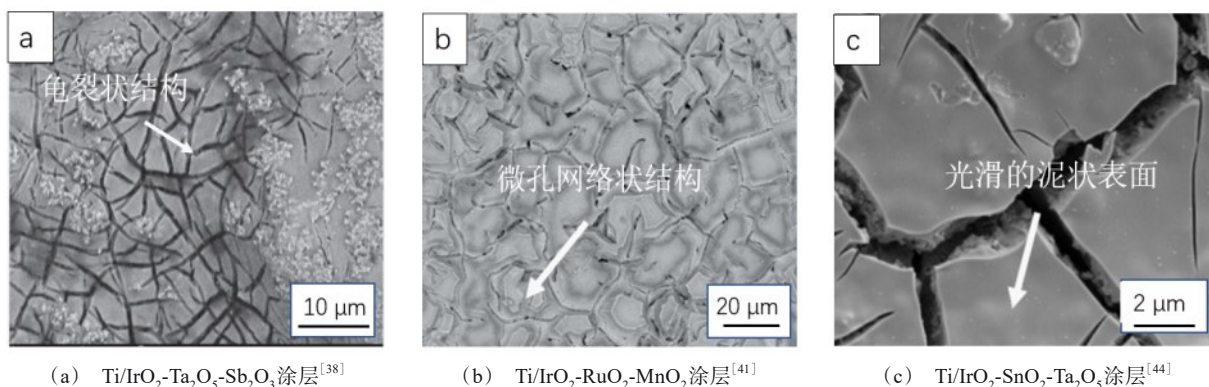


图 2 不同组元涂层 SEM 图像

Fig.2 SEM images of different component coatings

综上所述,添加不同第 3 元组分对涂层改性效果不同。在电解铜箔实际生产中,可针对不同领域应用的铜箔,采用不同的钛阳极涂层,以获得最大的生产效益。

3.2 中间层的制备

贵金属涂层钛阳极随着使用时间的延长,会出现涂层的溶解和剥落,钛合金的表面会发生氧化,形成一种绝缘的 TiO_2 薄膜,使阳极失效。为此,研究人员通过在钛合金和贵金属涂层之间加入合适的中间层来延长或阻止 TiO_2 薄膜的形成,从而提高涂层的使用寿命。

采用热分解法制备钛基 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层,在高温条件下,采用氮化工艺制备出了一种新型的涂层。对钛基材进行喷沙和酸蚀刻,在其上形成了一层氢

化物和氮化层,从而促进了 IrO_2 的结晶和细化,在阳极上沉积的 IrO_2 活性材料,其颗粒尺寸分布均匀,平均颗粒尺寸在 20 nm 以下,使用寿命也更久,为 1066 h ,伏安电荷为 68.4 mC/cm^2 。在 TiH_2 和 $\text{TiN}_{0.3}$ 的高密度膜的保护下,该阳极具有最高的相对加速寿命和最低的稳定槽电压^[45]。潘建跃等^[46]采用激光熔覆技术制备铂钛合金中间层,可以明显地提高涂层的耐久性。采用激光熔覆技术制备的涂层是以 PtTi_3 为主体材料,并与基体形成了一种金属键合。含铂钛合金中间层的铱钽氧化物涂层,表面的活性表面积大,电化学性能优良,析氧电压约为 1.1 V 。

添加中间层可提高钛阳极涂层使用寿命,减低铜箔生产的成本,一定程度上避免了因阳极失效拆卸而使生产效率降低的问题。

4 电解铜箔用钛阳极涂层现存问题

4.1 钛阳极在服役过程中的失效

在电解铜箔制造过程中,钛阳极表面会慢慢地覆盖一层结垢^[47],导致阳极失效,使铜箔产品均匀性受到不利影响。由于覆盖的结垢层和电解铜箔的特殊工况条件,阳极的失效原因变得更复杂^[48]。总结有3个原因:(1)致密结垢层的覆盖:铅存在于原材料中,在溶液中溶解进入溶铜罐,随着溶液进入生箔机。通电时 Pb^{2+} 形成 PbSO_4 ,并发生阳极反应,在阳极表面生成疏松的 PbO_2 覆盖层^[49],并逐渐渗入到阳极涂层内部裂纹缝隙,阻碍阳极析氧反应。(2)涂层活性组分溶解导致涂层分布不均匀:铜箔在电解过程中,由于化学腐蚀、电化学腐蚀、内部析出气体的冲击、反向电流引起的涂层剥落^[50],导致钛阳极表面涂层发生损耗。在高电流负载条件下,涂层薄弱区域优先溶解,而结垢层不均匀地覆盖,加剧了这种涂层不均匀溶解的趋势,最终致使整块阳极板变得越来越不均匀。(3)机械原因或工人操作失误:操作工人由于没有特殊的清洗技术,通常采用尖锐的硬物刮掉结垢层。这种方法无法将结垢层清除干净,极易刮伤贵金属涂层,使涂层均匀性受到破坏;在生产过程中偶尔会由于工人操作失误,通过阴极沉积的铜箔或其他金属元件使阴极与阳极接触而造成短路。在如此高的电流负载条件下,瞬间即可将阳极涂层击穿或局部烧焦,导致阳极失效。

4.2 贵金属涂层的原材料成本

由于涂液组分中添加的Ir元素、Ta元素价格高昂,在电解铜箔中采用 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极成本很高,故采用廉价元素部分替换Ir元素作为催化剂。添加几种可与Ir、Ta等形成固溶体或化合物的元素,改善涂层的电化学稳定性,降低活性组元 IrO_2 的溶解速率,提高阳极的耐用性。

5 电解铜箔用钛阳极研发方向

钛阳极因其优异的电化学特性而被广泛地用于各个行业。在电解铜箔行业中,钛阳极作为生箔机最关键的部件之一,对铜箔质量稳定性、生产效率、生产成本等多方面都有影响。研发出更优性能的钛阳极对铜箔性能与质量至关重要。电解铜箔用钛阳极研发有以下几个关键的问题:(1)涂层体系的改良:采用常规的 IrO_2 、 TaO_2 、 RuO_2 等稀有金属氧化物

涂层,其生产成本相对高,在不影响钛阳极导电性能和使用年限的前提下,可以加入少量的廉价元素来减少原材料的生产费用。(2)提高涂层和基体之间的结合强度:电解铜箔用钛阳极主要是通过热分解法制备的,但由于其结合强度较低,容易发生剥离现象,因此需要寻找新的预处理方法,以提高涂层与基体之间的结合强度、改善结合形式,从而提高其使用年限。(3)针对电解铜箔特殊工况,钛阳极涂层腐蚀破坏机制尚需深入探讨,因此应从本质上研究并揭示钛阳极失效机制,以制备出适用于电解铜箔用钛阳极。

参考文献

- [1] 杨森. 锂电池用高性能超薄电解铜箔的研究[D]. 常州: 常州大学, 2022.
- [2] Ma X L, Li Y Z, Yao E D, et al. Microstructure and properties of electrolytic copper foil with different thicknesses [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(9): 2905-2909.
- [3] 文雯, 周国云, 王翀, 等. 面向5G通信的电解铜箔表面粗化处理研究[J]. *印制电路信息*, 2021, 29(S2): 358-364.
- [4] Yu W Y, Lin C Y, Li Q Y, et al. A novel strategy to electrodeposit high-quality copper foils using composite additive and pulse superimposed on direct current[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021, 51(3): 489-501.
- [5] 孟凡英. 锂离子电池现状及研究趋势[J]. *科学技术创新*, 2019(5): 153-154.
- [6] 徐龙, 安聪, 黄国平. 基于新能源电池用高延伸率超薄铜箔工艺研发[J]. *电子质量*, 2021(11): 114-118.
- [7] Guzman D, Dubray G, Aguilar C, et al. Mechanochemical processing of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$: An alternative route for synthesizing Ir and $\text{Ir}(\text{Ta})\text{O}_2$ solid solution[J]. *Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio*, 2021, 60(2): 109-118.
- [8] Yan Z W, Zhao Y W, Zhang Z Z, et al. A study on the performance of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated anodes with surface treated Ti substrates[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157: 345-350.
- [9] Zhang Y B, Ma Q Q, Fen K K, et al. Effects of microstructure and electrochemical properties of $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ as anodes on binder-free asymmetric supercapacitors with $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-NiO}$ as cathodes[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 17640-17650.
- [10] 路雨禾, 王伟, 路殿坤, 等. 电解沉积用尺寸稳定型钛阳

- 极的研究现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(11): 18-24.
- [11] Mirseyed S F, Jafarzadeh K, Rostamian A, et al. A novel approach to the role of iridium and titanium oxide in deactivation mechanisms of a $\text{Ti}/(36 \text{ RuO}_{2-x} \text{ IrO}_2 - (64 - X) \text{ TiO}_2)$ coating in sodium chloride solution[J]. Corrosion Science, 2022, 206: 110481.
- [12] Wang M, Kim B, Han D S, et al. Electrocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 coated onto Ta-doped IrO_2/Ti substrates: Effects of the TiO_2 overlayer thickness[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 131435.
- [13] Kumar D, Gupta S K. Electrochemical oxidation of direct blue 86 dye using MMO coated Ti anode: modeling, kinetics and degradation pathway[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2022, 181: 109127.
- [14] Li X Y, Cheng S, Xu R, et al. Structure-activity relationships of TiO_2 nanoflower-coated porous Ti anodes in electro-catazone process[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2022, 11: 100347.
- [15] Xu W T, Haarberg G M, Seland F, et al. The durability of the thermally decomposed $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium anode in a sulfate solution[J]. Corrosion Science: The Journal on Environmental Degradation of Materials and its Control, 2019, 150(4): 76-90.
- [16] 林琳, 田林, 庄晓东, 等. 试析涂层钛阳极的研制及在电解锌中的应用[J]. 冶金管理, 2020(21): 23-24.
- [17] 徐海清, 曾繁波, 胡耀红, 等. PCB 水平电镀用涂层钛阳极的可修复性研究[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(1): 59-64.
- [18] Mo F, Zhou Q X, Hou Z L, et al. Efficient electro-catalyzed PMS activation on a Fe-ZIF-8 based BTNAs/Ti anode: An in-depth investigation on anodic catalytic behavior[J]. Environment International, 2022, 169: 107548.
- [19] Bömicke W, Rammelsberg P, Spatola G, et al. The effect of titanium anodization on the bond strength of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) resin cement[J]. The International Journal of Prosthodontics, 2022, 10: 11607.
- [20] Weeranoppanant P, Palanuwech M. Effects of ceramic thickness and titanium anodization on esthetic outcomes of lithium disilicate ceramic over titanium alloys[J]. The European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry, 2022, 31(1): 40-49.
- [21] Zhao J Y, Chi Z X, Dong H, et al. Degradation of desphenyl chloridazon in a novel synergetic electrocatalytic system with Ni-Sb- SnO_2/Ti anode and PEDOT/PSS-CNTs modified air diffusion cathode[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 300: 126961.
- [22] 于晓艳, 李婧, 杨晓霜, 等. 钛阳极涂层对污泥电渗透脱水的影响及脱水工艺参数的优化[J]. 江西化工, 2022, 38(3): 107-112.
- [23] Wang Y Y, Pierce R, Shi H H, et al. Electrochemical degradation of perfluoroalkyl acids by titanium suboxide anodes [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6(1): 144-152.
- [24] Li D, Yi L, Gan Z, et al. Preparation of electrolyzed oxidizing water by TiO_2 doped $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrode with high selectivity and stability for chlorine evolution[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 832: 459-466.
- [25] 丁杰. 高电流密度下电解铜箔添加剂的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- [26] 徐海清, 胡耀红, 陈力格, 等. 电解铜箔用涂层钛阳极表面结垢的去除[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(4): 201-205.
- [27] 周腾腾, 徐成飞, 王俊, 等. 高级氧化技术在废水处理中的研究进展[J]. 山东化工, 2021, 50(6): 263-264, 267.
- [28] Ma X Q, Zhou Y, Cao L Yet al. Enhancing the electrochemical activity of an $\text{IrO}_x\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ anode via radio frequency-driven rapid plasma annealing[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 396: 125961.
- [29] Xu W T, Haarberg G M, Seland F, et al. The durability of the thermally decomposed $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium anode in a sulfate solution[J]. Corrosion Science, 2019, 150: 76-90.
- [30] 叶张军. $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 析氧阳极制备工艺改进及性能[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- [31] Xu L K, Xin Y L, Wang J T. A comparative study on $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium electrodes prepared with different methods[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(6): 1820-1825.
- [32] Hosseini M G, Hosseini M M, Ahadzade I. The use of silica in IrO_2 -based DSA type electrode: An efficient approach to construct cost-effective, potent electrodes for oxygen evolution reaction[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 285: 126086.
- [33] 彭浩然, 魏宗平, 王欣, 等. 钎锡氧化物复合涂层的制备与相结构特点[J]. 金属热处理, 2010, 35(8): 18-21.
- [34] 张惠灵, 胡春华, 徐亮, 等. 钛基二氧化铅电极的制备及其对甲基橙的降解[J]. 环境科学与技术, 2007(9): 28-30, 38, 116-117.
- [35] Herrada R A, Acosta-Santoyo G, Sepulveda-Guzman S, et al. $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ vertical bar Ti electrodes prepared by

- electrodeposition from different Ir:Ta ratios for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 353-361.
- [36] 陶自春, 潘建跃, 罗启富. 铂中间层的制备及对铱钽涂层钛阳极性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(2): 240-244.
- [37] 潘建跃, 孙凤梅, 罗启富. 钛阳极磁控溅射钽的工艺研究[J]. *材料保护*, 2004, 37(10): 26-28.
- [38] 杨国生, 徐海清. Sb_2O_3 掺杂对钛基 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 涂层阳极性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(10): 679-682.
- [39] 李思平, 邓昭平. 铈掺杂二氧化钛的制备及其可见光催化性能[J]. *电子元件与材料*, 2005(9): 33-35.
- [40] 张铁军, 李坚, 何洪, 等. 铈掺杂对钒钛系催化剂低温脱硝活性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(6): 740-746.
- [41] 庄晓东, 田林, 林琳, 等. 含 Mn 涂层钛阳极的制备及性能[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(7): 33-38.
- [42] 刘晓军, 刘贵昌. $\text{IrO}_2\text{-MnO}_2$ 中间层 $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 电极制备及性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(1): 54-57.
- [43] Yan Z W, Li G, Wang J S, et al. Electro-catalytic study of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated anodes with pretreated titanium substrates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 680: 60-66.
- [44] Zhang Y B, Ma Q Q, Feng K K, et al. Effects of microstructure and electrochemical properties of $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ as anodes on binder-free asymmetric supercapacitors with $\text{Ti/RuO}_2\text{-NiO}$ as cathodes[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 17640-17650.
- [45] 闫镇威, 孟惠民, 金莹. Ti 基氮化处理对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极服役性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3495-3503.
- [46] 潘建跃, 陶自春, 罗启富, 等. 含铂钛合金中间层的铱钽涂层钛阳极的研究[J]. *材料保护*, 2003, 36(11): 46-48.
- [47] 徐海清, 胡耀红, 陈力格, 等. 电解铜箔用涂层钛阳极表面结垢的去除[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(4): 201-205.
- [48] 徐海清, 胡耀红, 陈力格, 等. 实际工况下电解铜箔用涂层钛阳极的失效机制[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(23): 1369-1373.
- [49] 焦新贺, 焦衡, 徐海清, 等. 电解铜箔用涂层钛阳极的结垢物成因分析与维护方法[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(1): 14-19.
- [50] 张招贤. IrTa 氧化物涂层钛阳极恶化原因分析[J]. *氯碱工业*, 2005(1): 12-16.