

文章编号:1006-8341(2010)01-0079-04

电解法制备超细铜粉的工艺研究

马丽斯, 郑长征, 王福春

(西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:采用脉冲电解法,在硫酸铜与硫酸混合电解溶液体系中,就不同脉冲电解参数对阴极铜粉形貌和粒度的影响进行了研究.实验获得合适的脉冲参数为平均电流密度 $i = 600 \text{ A/m}^2$,脉冲宽度 $t_{on} = 8 \text{ ms}$,占空比为1:3,在此条件下,所得铜粉平均粒度为 $0.87 \mu\text{m}$,有90%颗粒粒径小于 $1.25 \mu\text{m}$,阴极沉积出的铜粉颗粒粒度在 $0.24 \sim 1.79 \mu\text{m}$ 之间,粒度分布均匀.

关键词:脉冲电解;铜粉;粒度分布

中图分类号:O 646.5 **文献标识码:**A

近年来金属铜粉以其优异的性能广泛地应用在冶金、化工、医药等领域^[1].目前制取铜粉的方法有还原法、雾化法、机械研磨法、电解法等^[2-4],其中还原法、雾化法、机械研磨法存在生产成本低、设备昂贵、过程复杂等缺点,而电解法制得的铜粉纯度高、比表面积大、压缩性和成形性好^[5].随着科技的发展,各行业对铜粉的结构和性貌的要求也日益严格,本文采用脉冲电解法,在优化的脉冲参数下,制备出结构更致密,晶粒更细小的超细铜粉,并在不同的占空比和电流密度下对阴极析出的铜粉进行了粒度分布测试.

1 实验

1.1 电极制备

选用紫铜带作为阴极,电极规格为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 0.05 \text{ cm}$,选用铅板作为不溶性阳极,电极规格为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 0.01 \text{ cm}$,电解前用不同型号的金相砂纸将电极表面磨光,并用丙酮和15%稀硫酸清洗表面的氧化物和油渍.

1.2 实验试剂

电解液组成为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 150g/L、 H_2SO_4 1.53mol/L;所用试剂均为分析纯,电解液用新制的二次蒸馏水配制.

1.3 实验仪器

自制脉冲电源, DMM-600C型金相显微镜(上海光学仪器六厂), SYZ-B型石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏勤华石英玻璃仪器厂), KQ3200型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), WYJ-45型晶体管直流稳压电源(天津市无线电十一厂), WYJ-15A型晶体管直流稳压电源(天津市无线电元件三厂), SL-POP型激光粒度分析仪(珠海欧美克科技有限公司).

2 结果与讨论

影响脉冲电解效果的关键参数有脉冲峰电流密度,脉冲宽度(t_{on}),占空比(脉冲工作和间断时间的比

收稿日期:2009-10-20

通讯作者:郑长征(1959-),男,陕西省横山县人,西安工程大学副教授,博士. E-mail: zhchangzheng@yahoo.com.cn

值 t_{on} : t_{off}). 这些参数的选择对脉冲电解铜的质量有着重要的影响.

2.1 电流密度的选择

电流密度是铜电解的关键参数,它直接影响电解铜的质量和生产能力,直流电解的电流密度一般在 $250\text{A}/\text{m}^2$,生产能力难以提高. 电流密度愈高,在阴极上单位时间内放电的离子数目愈多,金属离子的沉积速度远大于晶粒长大速度,从而形成的晶核数也愈多,故粉末愈细^[6]. 但过高的电流密度又会使能耗增大,因此,应兼顾二者找到合适的电流密度. 同时也应该注意电流密度对阴极沉积物结构的影响,过高的电流密度可能出现枝晶和海绵状沉积物,电流密度过低则又可能使电结晶粗大^[7]. 实验中,为选择合适的电流密度,我们在实验温度 25°C ,占空比为 1: 1,脉冲宽度 $t_{on} = 10\text{ms}$ 进行不同电流密度的实验,根据阴极铜沉积表面的状况来确定合适的平均电流密度,实验结果见表 1.

从表 1 可以看出,在占空比为 1: 1 的情况下,平均电流密度若超过 $600\text{A}/\text{m}^2$,将得不到较好的铜沉积层. 为了研究高电流密度电解精炼,实验选择平均电流密度为 $600\text{A}/\text{m}^2$,在此条件下对脉冲电解的占空比进行研究.

2.2 占空比的选择

占空比 (t_{on} : t_{off}) 是脉冲电解中的一个重要参数,对电解铜的质量有很大影响,因为在脉冲工作时间内阴极附近金属离子不断消耗,使得电极附近金属离子浓度小于溶液本体中的金属离子浓度,产生浓差极化^[8],在脉冲间断时间里溶液本体中金属离子由于扩散和对流传质使得电极附近金属离子得到补充. 因此选择一个合适的占空比在脉冲电解铜生产中十分关键. 实验中选择平均电流密度为 $600\text{A}/\text{m}^2$,观察不同的占空比对阴极铜表面沉积的影响,结果见表 2.

表 1 平均电流密度对阴极铜沉积的影响

平均电流密度/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	电解时间/h	阴极铜表面沉积状况
300	2	光滑,致密
400	2	光滑,致密
500	2	较光滑,较致密
600	2	较光滑,较致密
700	2	表面有粒状结晶
800	2	表面有较大粒状结晶

表 2 占空比对阴极铜沉积的影响

占空比	电解时间/h	阴极铜表面沉积状况
1: 1	2	表面较好,但有少许枝晶
1: 2	2	表面致密,有少数粒状结晶
1: 3	2	表面致密,光滑,几乎无粒状结晶
1: 4	2	表面呈粉晶
1: 5	2	表面呈粉晶

实验表明占空比为 1: 3 的情况下,阴极表面铜的沉积状况较好,因此选择的占空比为 1: 3. 用高倍显微镜观察,占空比为 1: 1 时,铜沉积层表面有较多突起,结晶颗粒粗大;占空比为 1: 2 时,沉积层较均匀,结晶颗粒较小;占空比为 1: 3 时,沉积铜颗粒细小,可见有纤维状沉积,结合紧密,沉积效果最好.

2.3 脉冲宽度的选择

脉冲宽度是金属离子在阴极上获得电子被还原为金属而产生晶核的时间,直接关系到铜沉积层的质量,选择合适的脉冲宽度具有重要的意义. 实验中为了研究脉宽对铜沉积的影响,选择了不同的占空比,不同的脉冲宽度,观察阴极铜的表面沉积状况,结果见表 3.

从表 3 可以看出,占空比为 1: 1 时, $t_{on} = 6\text{ms}$ 阴极铜沉积层表面较好;占空比为 1: 2 时, $t_{on} = 6 \sim 8\text{ms}$ 阴极铜沉积层表面较好;占空比为 1: 3 时, $t_{on} = 4 \sim 8\text{ms}$ 阴极铜

表 3 脉宽对阴极铜沉积的影响

占空比	脉冲宽度/ms	电解时间/h	阴极铜表面沉积状况
1: 1	2	2	表面出现发亮的粉晶
1: 1	4	2	表面较差,有大的粒状结晶
1: 1	6	2	表面致密,有极个别粒状结晶
1: 1	8	2	表面致密,有极个别粒状结晶
1: 2	2	2	表面较好,有少数粒状结晶
1: 2	4	2	表面较粗糙,有粒状结晶
1: 2	6	2	表面较光滑,有粒状结晶
1: 2	8	2	表面光滑,几乎无粒状结晶
1: 3	2	2	表面光滑,有少数粒状结晶
1: 3	4	2	表面光滑,但发亮亮
1: 3	6	2	表面光滑,致密
1: 3	8	2	表面光滑,致密

沉积层表面好. 用高倍显微镜观察占空比为 1: 2 时,不同脉宽对阴极铜沉积形貌的影响, $t_{on} = 2\text{ms}$ 阴极铜

沉积层的结晶颗粒粗大,沉积效果不好, $t_{on} = 6ms$ 和 $t_{on} = 8ms$ 阴极铜沉积颗粒小,结晶颗粒多而细小,沉积层表面较好.用高倍显微镜观察占空比为 1: 3 时,不同脉宽对阴极铜沉积形貌的影响, $t_{on} = 2ms$ 阴极铜沉积层的结晶颗粒较大,沉积效果不理想, $t_{on} = 4ms \sim 8ms$ 沉积铜颗粒细小,阴极铜沉积层表面好.

2.4 占空比和电流密度对铜结晶的粒度分布的影响

保持其他实验条件不变,改变占空比和电流密度,对不同占空比和电流密度下的阴极沉积出的铜粉进行了粒度分布测试.从图 1 中可以看出,在占空比为 1: 2, $t_{on} = 8ms$,平均电流密度为 $600 A/m^2$ 时阴极沉积出的铜粉平均粒度为 $0.9 \mu m$,有 90% 颗粒粒径小于 $1.34 \mu m$.阴极沉积出的铜粉颗粒粒度在 $0.24 \sim 2.12 \mu m$ 之间,粒度分布均匀.在占空比为 1: 3, $t_{on} = 8ms$,平均电流密度为 $600 A/m^2$ 时阴极沉积出的铜粉平均粒度为 $0.87 \mu m$,有 90% 颗粒粒径小于 $1.25 \mu m$.阴极沉积出的铜粉颗粒粒度在 $0.24 \sim 1.79 \mu m$ 之间,粒度分布均匀.从图 2 中可以看出,在占空比为 1: 2, $t_{on} = 8ms$,平均电流密度为 $700 A/m^2$ 时阴极沉积出的铜粉平均粒度为 $4.82 \mu m$,有 90% 颗粒粒径小于 $7.11 \mu m$.阴极沉积出的铜粉颗粒粒度在 $0.33 \sim 9.64 \mu m$ 之间,粒度分布比较均匀.在占空比为 1: 3, $t_{on} = 8ms$,平均电流密度为 $700 A/m^2$ 时阴极沉积出的铜粉平均粒度为 $5.92 \mu m$,有 90% 颗粒粒径小于 $7.21 \mu m$.阴极沉积出的铜粉颗粒粒度在 $1.79 \sim 8.14 \mu m$ 之间,粒度分布比较均匀.图 3 表示在电流密度为 $600 A/m^2$ 下直流电解阴极沉积铜粒度分布,从图 3 中可以看出,阴极沉积出的铜粉平均粒度为 $7.35 \mu m$,有 90% 颗粒粒径小于 $13.85 \mu m$.其铜粉颗粒粒度在 $0.24 \sim 26.5 \mu m$ 之间,粒度分布不均匀.

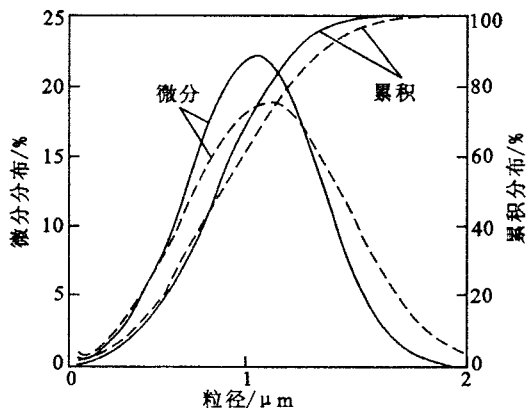


图 1 $t_{on} = 8ms, i = 600 A/m^2$ 下
阴极沉积铜粒度分布

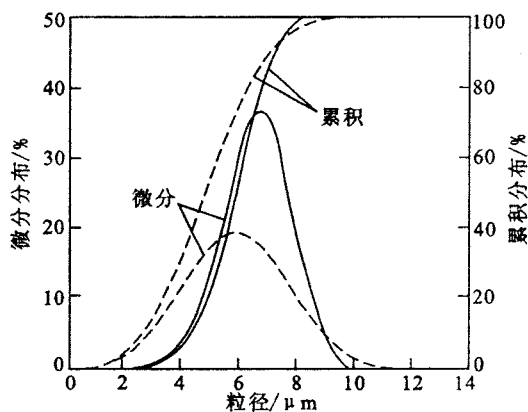


图 2 $t_{on} = 8ms, i = 700 A/m^2$ 下
阴极铜粒度分布

虚线代表占空比为 1: 2; 实线代表占空比为 1: 3

3 结论

通过对不同占空比和电流密度下的阴极沉积出铜粉粒度分布的比较,得出

(1) 在相同电流密度下,不同占空比所制得的铜粉平均粒度和粒度分布不同,在占空比为 1: 3 时制得的铜粉平均粒度较小和粒度分布较均匀.

(2) 在占空比相同时,不同电流密度所制得的铜粉平均粒度和粒度分布不同,在电流密度为 $600 A/m^2$ 时制得的铜粉平均粒度较小和粒度分布较均匀.

(3) 在电流密度相同的条件下,脉冲电解所得到的阴极铜,无论是在平均粒度大小还是粒度分布均匀状况,都优于直流电解所制得阴极铜.

(4) 脉冲电流法电解铜的工艺中,脉冲参数对电解提取出的铜的质量有很大的影响.实验获得合适的脉冲参数为平均电流密度 $i = 600 A/m^2$,脉冲宽度 $t_{on} = 8ms$,占空比为 1: 3,在此条件下,所得铜粉平均

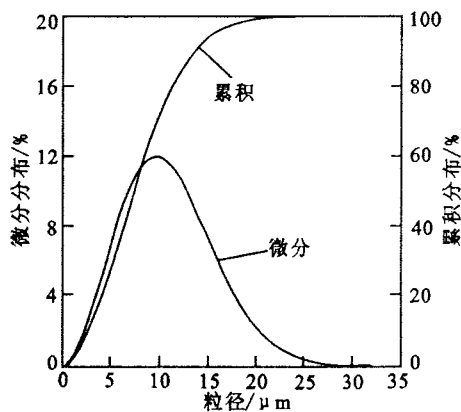


图 3 电流密度为 $600 A/m^2$ 下
直流电解阴极铜粒度分布

粒度为 $0.87\mu\text{m}$, 有 90% 颗粒粒径小于 $1.25\mu\text{m}$, 阴极沉积出的铜粉颗粒粒度在 $0.24 \sim 1.79\mu\text{m}$ 之间, 粒度分布均匀.

参考文献:

- [1] 柳凤钢, 唐禄堂. 化学法生产超细铜粉[J]. 天津化工, 2002(2): 30-31.
- [2] 郑精武, 姜力强. 铜粉的电解制备工艺研究[J]. 粉末冶金工业, 2001, 11(6): 26-29.
- [3] 纪占敏. 纳米铜粉的制备研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11(02): 27-32.
- [4] 段学臣, 贺玮, 朱磊. 超细铜粉的新型电沉积制备及表征[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(3): 169-173.
- [5] 张志梅, 韩喜, 孙森鑫. 纳米级铜粉的制备[J]. 精细化工, 2000, 17(2): 69-71.
- [6] 杨玉其. 电解法制取金属铜粉[J]. 铜业工程, 2007(3): 20-21.
- [7] 陈延禧. 电解工程[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993: 319-368.
- [8] 徐赛生, 曾磊, 张立锋, 等. 脉冲时间参数对电沉积铜薄膜性能的影响[J]. 中国集成电路, 2007(1): 52-56.

Study on process of ultrafine copper powders prepared by electrolytic method

MA Li-si, ZHENG Chang-zheng, WANG Fu-chun

(School of Environment & Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The effects of different pulse electrolysis parameter on the copper powder morphology and granularity were studied in the CuSO_4 and H_2SO_4 electrolyte system by the pulse electrolytic method. The optimal technical condition for copper pulse electrolysis is investigated in the laboratory under the condition on of $600\text{A}/\text{m}^2$ mean current density, 8.0ms for a pulse and pulse duration ratio 1: 3. The average diameter of the copper powders which were obtained on this condition is $0.87\mu\text{m}$, and 90% grain size is less than $1.25\mu\text{m}$. The grain size of aggradated copper powder is between 0.24 to $1.79\mu\text{m}$ in cathode and grain fineness distribution is average.

Key words: pulse electrolysis; copper powders; grain fineness distribution

编辑、校对: 黄燕萍