

超声场辅助矿浆电解法制备超细铜粉

刘维平¹, 邱定蕃², 于月光²

- (1. 江苏技术师范学院 化学化工学院, 常州 213001;
2. 北京矿冶研究总院 有色冶金研究所, 北京 100044)

摘要: 采用铜精矿为原料, 通过机械活化和超声场的辅助作用, 直接在矿浆电解槽中将铜精矿制备成平均粒度小于 10 μm 的超细铜粉。分析矿浆电解制备超细铜粉的基本原理, 研究电流密度和超声波对超细铜粉粒度和形貌的影响。结果表明: 提高电流密度有利于超细铜粉的形成, 随着电流密度的增加, 铜粉粒度不断下降, 比表面积不断上升; 与未经超声处理相比, 采用超声场辅助矿浆电解法制备得到的铜粉粒度趋于下降, 比表面积上升, 且随着超声时间的延长, 粒度下降越多, 比表面积增加越大。

关键词: 超细铜粉; 超声场; 矿浆电解

中图分类号: TF 816

文献标识码: A

Ultrafine copper powder prepared by slurry electrolysis under ultrasonic field

LIU Wei-ping¹, QIU Ding-fan², YU Yue-guang²

- (1. School of Chemical Engineering, Jiangsu Teacher's University of Technology, Changzhou 213001, China;
2. Institute of Nonferrous Metallurgy, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: Using copper concentrate as raw material, ultrafine copper powder by using slurry electrolysis with average size of less than 10 μm was gained in the slurry electrolysis cell under ultrasonic field and mechanical activation pretreatment. The basic principle of using slurry electrolysis to prepare ultrafine copper powder was briefly analyzed, and the influence of current density and ultrasonic on the size and shape of ultrafine copper powder were studied. The results show that high current density is propitious to the forming of ultrafine copper powder, the particle size of copper powder decreases and the specific surface area increases with increasing current density. Compared with the non-ultrasonic process, the size of copper powder produced by slurry electrolysis under ultrasonic field decreases, and the specific surface area increases. The particle size of copper powder decreases more while the specific surface area increases more with prolonging ultrasonic treating time.

Key words: ultrafine copper powder; ultrasonic field; slurry electrolysis

铜粉作为粉末冶金制品的重要原料, 在工业生产中发挥着重要作用。超细铜粉具有价格便宜, 适应性强等许多特殊优点^[1-3], 在许多领域较其他形式的金属粉末更具优势^[4-5], 如在涂料涂层、增润耐磨、粘合剂

和油漆等应用领域, 均离不开超细铜粉。在各种金属粉末中, 用于聚合物填充改性的主要以铜粉为主。铜粉具有优良的导电性能, 常被用来赋予聚合物较好的导电性, 如导电塑料、导电灌封材料、导电涂料、导

电粘合剂等。作为导电粘合剂时, 尽管铜粉的性能不如银粉, 但相比之下, 铜粉具有很大的价格优势, 因而除少数要求很高的场合外, 大多使用铜粉为填料。

铜粉及铜基粉末的制备方法很多, 如CHULOVSKAYA等^[6-7]采用阴极还原法从电解液中制备铜粉, 何峰等^[8]采用一种阴极旋转的新型电解装置制备超细铜粉, 王菊香等^[9]采用超声电解法制备超细铜粉, NAYDA等^[10]采用雾化法生产铜合金粉, 楚广等^[11]采用自悬浮定向流法制备了纳米铜粉, 张锡凤等^[12]采用水热合成法制备纳米铜粉。本文作者采用超声场辅助矿浆电解法制备超细铜粉。矿浆电解是一种很有发展前景的湿法冶金工艺, 在很多领域已得到广泛应用, 如王维熙等^[13]研究了利用矿浆电解从复杂银精矿中提取银。通常而言, 矿浆电解得到的阴极金属粉末为几十微米或几百微米的普通粉末, 颗粒粗、且形状多为海绵状或树枝状、粒度分布不均匀, 这种粉末一般不能直接作为最终产品使用。超声作用在许多领域得到广泛应用, 如符剑刚等^[14]通过超声强化电氧化法分解辉钼矿, 刘丽等^[15]研究了超声作用对芳纶纤维表面性质的影响, SAITO等^[16]研究了超声波在探针上的应用, RAMIREZ等^[17]研究了超声作用对材料结构和性能的影响。在超声电解中, 通过超声波作用, 电解液在电极表面的流动情况可得到改变, 提高电流效率。由于超声波作用, 矿浆电解过程浓差极化基本消除, 阴极表面浓度接近整个溶液的浓度, 从而消除阴极钝化现象, 这对于提高制粉效率、改善粉体的分散性具有显著作用。

以上铜精矿经机械活化预处理后可作为矿浆电解的原料。机械活化是一种有效的预处理方法, 李运姣等^[18]采用机械活化与湿化学集成的方法, 在水溶液中直接合成结晶态的尖晶石锂锰氧化物; 邹俭鹏等^[19]的研究表明, 黄铁矿经机械活化预处理后, 其活性提高, 浸出率提高。本文作者采用机械活化对铜精矿进行预处理, 以消除铜精矿中浮选药剂对后续铜粉制备的影响及提高铜精矿的浸出率。

1 实验

1.1 实验原料与装置

实验原料采用某矿山选矿厂的铜精矿, 该铜精矿的主要矿物为黄铜矿和黄铁矿, 辉铜矿次之, 再次为砷黝铜矿和斑铜矿等, 铜精矿的主要成分分析结果如表1所列。

表1 铜精矿的主要化学成分

Table 1 Compositions of copper concentrate (mass fraction, %)

Cu	S	Fe	O	Al	Si	Ca
24.18	28.12	23.39	13.52	2.18	4.95	0.83

预处理后铜精矿的大小和形貌如图1所示。

实验装置示意图如图2所示。整个电解槽置于超声波发生器中, 用耐酸滤布做隔膜将电解槽分为阴极区和阳极区, 阴极和阳极均用石墨制成。

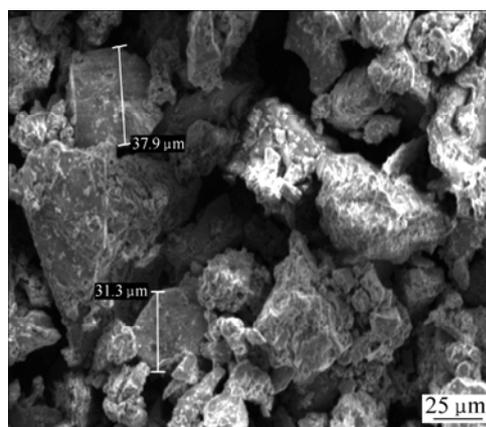


图1 铜精矿的SEM像

Fig.1 SEM image of copper concentrate

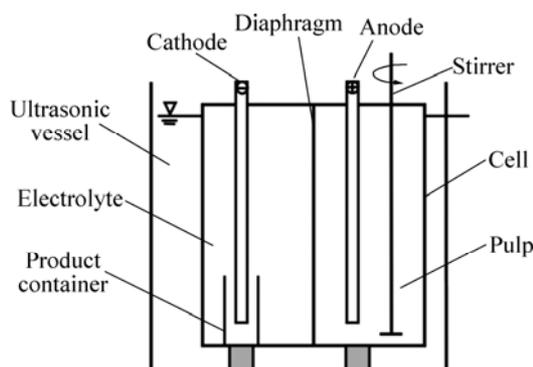


图2 实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of experimental device

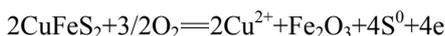
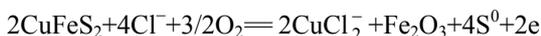
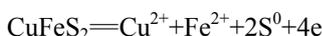
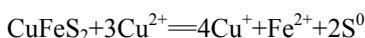
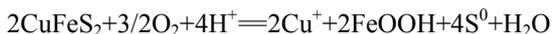
1.2 实验方法

实验由铜精矿预处理和电解制粉两部分组成。预处理采用的设备为实验室型间歇式高能机械搅拌球磨机, 其转速控制为600 r/min, 以直径为3 mm的钢球作为研磨介质。制备超细铜粉采用超声场辅助矿浆电解法, 矿浆电解液采用HCl+NaCl体系, 液固比为10:1, 极距为4.5 cm, pH=1.0, 电解温度为343 K。电解过程在自制的矿浆电解槽中进行。

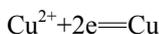
样品的各种粒度值及比表面积采用 LS800 激光粒度分析仪测定, 采用 XL30W/TMP 扫描电子显微镜对样品形貌进行观察。

1.3 实验原理

对铜矿浆电解过程原理的研究, 其中最重要的是研究阳极反应。相对来说, 矿浆电解的阴极反应比较简单, 而阳极反应一般比较复杂。邱定蕃等^[20-21]认为, 阳极区黄铜矿的浸出是以下反应的共同结果:



阴极反应较简单, 在阳极与阴极之间通以直流电之后, 经阳极反应浸出的铜则在阴极发生还原反应, 同时以粉末状析出:



通过控制电解条件, 可以控制阴极铜粉的粒度大小。

2 结果与讨论

电流密度、电极间距、pH 值、NaCl 用量等因素对超细铜粉的形成均会产生影响。研究表明, 铜粉的粒度随着异极距的增加而增加, 铜粉的比表面积随着异极距的增加而减小, 为了获得超细铜粉, 电解时异极距要尽量小些; 低的 pH 值有利于超细铜粉的形成, 增加盐酸用量可以获得粒度更细的超细铜粉。在各种影响因素中, 电流密度和超声波对超细铜粉的粒度影响最为明显。

2.1 电流密度的影响

改变电流密度的大小, 研究铜粉粒度特性的变化。不同电流密度下, 铜粉的中位径 D_{50} 、体积平均径 $D_{(4,3)}$ 、面积平均径 $D_{(3,2)}$ 、比表面积 S 和电流密度的关系如图 3 所示, 粒度分布如图 4 所示。

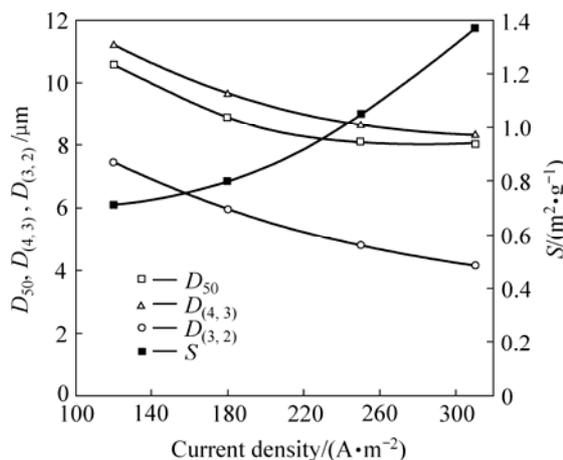


图 3 铜粉粒度、比表面积和电流密度的关系

Fig.3 Relationships among particle size, specific surface area and current density of copper powder

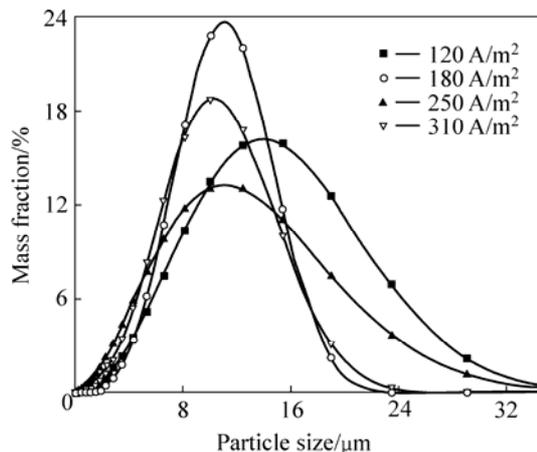


图 4 电流密度与粒度微分分布的关系

Fig.4 Relationships between current density and particle size differential distribution

电流密度主要影响晶体的形核速率, 从实验结果可以发现, 随着电流密度的不断增加, 铜粉的中位径、体积平均径、面积平均径等粒度值呈下降趋势, 说明提高电流密度有利于超细铜粉的形成, 随着电流密度的增加, 铜粉粒度不断下降, 比表面积不断上升。

从金属原子形成过程来看, 金属电沉积实际上包括晶核生长和晶粒长大两个过程, 根据晶核的生长理论, 生成新晶核的临界条件和晶核形成速度分别有以下关系:

$$r = \frac{\sigma V}{nF\eta} \propto \frac{1}{\eta} \tag{1}$$

$$\Delta G = \frac{\pi \sigma^3 V^2}{3(nF\eta)^2} \propto \frac{1}{\eta^2} \tag{2}$$

$$v = K \exp\left(-\frac{\pi\sigma^3 V^2}{3(nF\eta)^2}\right) \propto \exp\left(-\frac{1}{\eta^2}\right) \quad (3)$$

式中 r 为晶核半径; ΔG 为形成晶核时自由能的变化; v 为新晶核的形成速率; σ 为表面自由能; V 为摩尔体积; n 为金属离子的价数; F 为法拉第常数; η 为阴极过电位; K 为常数。由式(1)~(3)可见, 随着过电位的提高, 形核半径和形核所消耗的能量愈小, 新晶核的形成速率迅速增加, 形核几率也就愈大。因此, 通过提高过电位可使金属粉末得以细化。根据电化学理论, 由 Tafel 公式可推出过电位 η 和电流密度 I 之间存在以下关系:

$$\eta = a + b \lg I \propto I \quad (4)$$

式中 a 和 b 为系数, 因此, 通过提高矿浆电解过程中的电流密度能够提高电沉积过程中的过电位, 从而可使铜粉细化。实验结果也证实了这一点。

由此可知, 为了得到细而疏松的铜粉, 可采取提高阴极电流密度的办法, 但这样会加剧电极的极化现象, 使溶液中其他金属离子在阴极上析出严重, 从而影响铜粉的质量。但是, 阴极电流密度过低时, 晶体的形核速率会减小, 铜离子的沉积速度就慢, 这样就使得铜粉难以形成。所以, 电解过程中控制好阴极的电流密度显得十分重要。

2.2 超声波对超细铜粉粒度和形貌的影响

根据扩散双电层理论, 在外加电源的作用下, 阴极表面形成扩散双电层, 阳离子能接近电极表面的极限距离不超过 100 nm, 而在距离阴极 100 nm 处的电位已经降得很低, 阳离子对阴极的吸附能力也变得越来越弱。因此, 在扩散层以外的地方, 依附于扩散层而形成的作用力也越来越小。在一定条件下(如超声场), 后期结晶形成的铜吸附于扩散层内先期还原产生的铜薄膜上, 在超声场的作用下, 长大之前就能脱离依附的晶面而形成细小致密的颗粒, 因此, 在粉末制备过程中提供一个外加力场显得尤为重要。

当超声处理时间不同时, 铜粉的中位径 D_{50} 、体积平均径 $D_{(4,3)}$ 、面积平均径 $D_{(3,2)}$ 和比表面积 S 的变化规律如图 5 所示(时间为 0 min 时, 表明未经超声处理), 从图 5 看出, 铜粉的各粒度特征值均小于 10 μm 。铜粉的粒度分布如图 6 所示, 从图 5 和 6 可以看出, 铜粉制备过程中, 经过超声处理和未经过超声处理的效果是不一样的, 随着超声处理时间的延长, 铜粉的各特征粒度值变小, 粒度分布变窄, 比表面积增加, 说明超声场对于超细铜粉的形成及改善铜粉的粒度分布

有明显效果。未经超声处理和经过超声处理的超细铜粉形貌分别如图 7 和 8 所示。

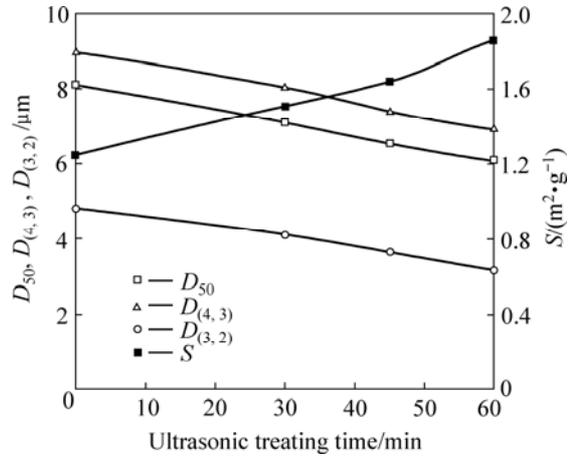


图 5 不同超声处理时间时铜粉粒度及比表面积
Fig.5 Particle size of copper powder and specific surface area at different ultrasonic treating times

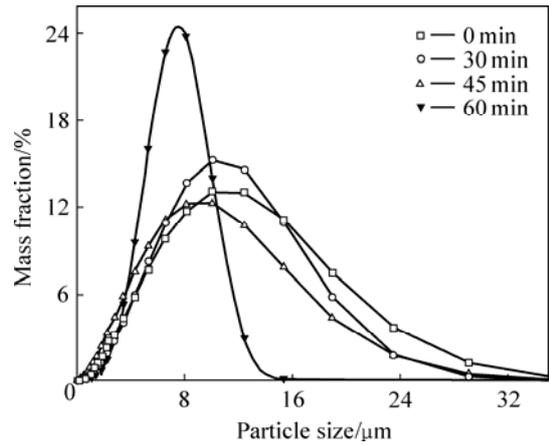


图 6 不同超声处理时间时铜粉粒度微分布
Fig.6 Particle size differential distribution of copper powder at different ultrasonic treating times

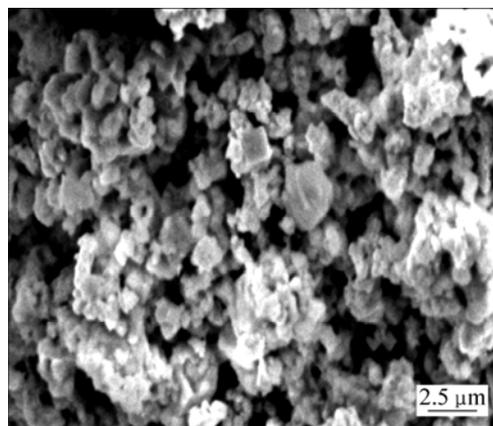


图 7 未经超声处理的超细铜粉 SEM 像
Fig.7 SEM image of non-ultrasonic treated copper powder

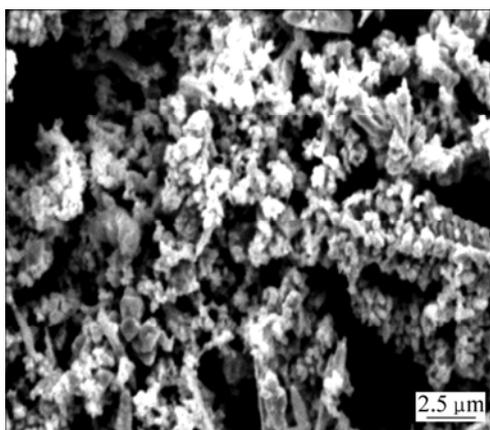


图8 超声处理0.5 h制备的超细铜粉SEM像

Fig.8 SEM image of copper powder after ultrasonic treatment for 0.5 h

通过分析是否进行超声电解的铜粉粒度值和粒度分布可以看出,超声电解铜粉的粒度趋于下降,比表面积上升,且随着超声时间的延长,粒度下降越多,比表面积增加越大,说明铜粉的分散性能和超声时间成正比。

通常的矿浆电解主要考虑金属的提取,本研究将金属的提取和深加工同时进行考虑,将金属提取和粉末制备同时在电解槽中完成,是一种短流程的金属粉末制备方法,由于流程的缩短,使得整个工艺过程的能耗降低了。此外,超声振动及产生的射流能使沉积在阴极表面的金属粉末迅速脱离阴极表面,对防止颗粒的长大起到了重要作用,从而可得到粒度小于10 μm的超细金属粉末。但由于采用的原料是铜精矿,精矿成分复杂,杂质成分多,因此,要在矿浆电解过程中一步得到高纯的金属超细粉末还有待进一步的深入研究。

3 结论

1)采用高能机械球磨预处理和超声场辅助矿浆电解法,可直接利用铜精矿制备粒度小于10 μm的超细铜粉。

2)电流密度对超细铜粉的粒度影响最为明显,随着电流密度的增加,铜粉粒度不断下降,比表面积不断上升,说明提高电流密度有利于超细铜粉的形成。

3)超声对于超细铜粉的分散性能有明显的改善,随着超声处理时间的延长,铜粉的各特征粒度值变小,粒度分布变窄,比表面积增加。

REFERENCES

- [1] GI Y L, RAK H S, JONG H K, DONG H P, TAK H L, YONG G S, DONG R S. Properties of Cu, Ni, and V doped LaCrO_3 interconnect materials prepared by pechini ultrasonic spray pyrolysis and glycine nitrate processes for SOFC[J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 17(2/4): 723–727.
- [2] YU F L, CHERNYSHEV L I. Damping properties of sintered high porosity materials based on powders and discrete copper fibers[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006, 45(11/12): 599–604.
- [3] HU Wen-cheng, ZHU Lin, DONG Dong, HE Wei, TANG Xian-zhong, LIU Xiao-bo. Thermal behavior of copper powder prepared by hydrothermal treatment[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18(8): 817–821.
- [4] OBRAZTSOVA I I, SIMENYUK G Y, EREMENKO N K. Effect of the nature of a reducing agent on properties of ultradisperse copper powders[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, 79(10): 1605–1608.
- [5] OBRAZTSOVA I I, SIMENYUK G Y, EREMENKO N K. Preparation of ultradisperse copper powders by reduction of copper salts with L-ascorbic acid and electrically conducting formulations based on these powders[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, 79(5): 707–710.
- [6] CHULOVSKAYA S A, LILIN S A, PARFENYUK V I, GIRICHEV G V. Physicochemical properties of ultrafine copper-containing powders synthesized by cathode reduction[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 80(2): 264–267.
- [7] CHULOVSKAYA S A, PARFENYUK V I. Effect of isopropyl alcohol on cathodic deposition of ultradispersed copper-containing powders from electrolyte solutions[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, 80(6): 930–933.
- [8] 何峰, 张正义, 肖耀福, 汪武祥, 韩雅芳, 王润. 制备超细金属粉末的新型电解法[J]. *金属学报*, 2000, 36(6): 659–661. HE Feng, ZHANG Zheng-yi, XIAO Yao-fu, WANG Wu-xiang, HAN Ya-fang, WANG Run. New electrolytic method of preparing ultrafine metal powder[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(6): 659–661.
- [9] 王菊香, 赵恂, 潘进, 尹新方. 超声电解法制备超细金属粉的研究[J]. *材料科学与工程*, 2000, 18(4): 70–74. WANG Ju-xiang, ZHAO Xun, PAN Jin, YIN Xin-fang. Preparation of ultrafine metallic powder by ultrasonic electrolysis[J]. *Mater Scie Eng*, 2000, 18(4): 70–74.
- [10] NAYDA Y I, STEPANCHUK A N, NAYDA A Y. Industrial production of powders of copper alloys by impact atomization of a jet of melt[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006, 45(1/2): 93–97.

- [11] 楚 广, 熊志群, 刘 伟, 韦建军. 自悬浮定向流法制备纳米 Cu 粉的微结构和性能表征[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 623-628.
CHU Guang, XIONG Zhi-qun, LIU Wei, WEI Jian-jun. Microstructure and properties of nano-copper powders prepared by flow-levitation method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(4): 623-628.
- [12] 张锡凤, 殷恒波, 程晓农, 陈康敏, 胡惠峰, 于 琪, 王爱丽. 吐温和十二烷基硫酸钠作修饰剂对水热合成法制备纳米铜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 327-332.
ZHANG Xi-feng, YIN Heng-bo, CHENG Xiao-nong, CHEN Kang-min, HU Hui-feng, YU Qi, WANG Ai-li. Effects of Tweens and sodium dodecyl sulfate as modifiers on hydrothermal synthesis of nanocrystals copper[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(2): 327-332.
- [13] 王维熙, 罗建平, 李利军. 矿浆电解法从复杂银精矿中提取银的研究[J]. 中国有色冶金, 2006(3): 43-45.
WANG Wei-xi LUO Jian-ping, LI Li-jun. Research on in-pulp electrolysis for extracting silver from complex silver concentrate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006(3): 43-45.
- [14] 符剑刚, 钟 宏, 彭 斌. 超声强化电氧化法湿法分解辉钼矿[J]. 过程工程学报, 2005, 5(4): 389-392.
FU Jian-gang, ZHONG Hong, PENG Bin. Ultrasonic intensified hydrometallurgical process of electro-oxidation for molybdenum concentrate[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(4): 389-392.
- [15] 刘 丽, 张 翔, 黄玉东, 姜 彬, 张志谦. 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 35-40.
LIU Li, ZHANG Xiang, HUANG Yu-dong, JIANG Bin, ZHANG Zhi-qian. Effect of ultrasonic treatment on surface characteristics of aramid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(2): 35-40.
- [16] SAITO Y, MONONOBE S, OHTSU M, HONMA H. Electroless nickel plating under continuous ultrasonic irradiation to fabricate a near-field probe whose metal coat decreases in thickness toward the tip[J]. Optical Review, 2006, 13(4): 225-227.
- [17] RAMIREZ E B, HUANOSTA A, SEBASTIAN J P, HUERTA L, ORTIZ A, ALONSO J C. Structure, composition and electrical properties of YSZ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(3): 901-907.
- [18] 李运姣, 李洪桂, 赵中伟, 孙培梅, 霍广生, 孙召明. 机械活化-湿化学合成 LiMn_2O_4 的组成、结构与表征[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 112-117.
LI Yun-jiao, LI Hong-gui, ZHAO Zhong-wei, SUN Pei-mei, HUO Guang-sheng, SUN Zhao-ming. Characterization, structure and performances of LiMn_2O_4 synthesized by mechanically activated-wet chemistry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 112-117.
- [19] 邹俭鹏, 尹周澜, 陈启元, 张平民. 机械活化黄铁矿的活性与失效性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 201-204.
ZOU Jian-peng, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min. Activation and expiration of mechanically activated pyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 201-204.
- [20] 邱定蕃. 矿浆电解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 71-73.
QIU Ding-fan. Slurry electrolysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 71-73.
- [21] 王成彦, 邱定蕃, 江培海. 脆硫锑铅矿矿浆电解机理研究[J]. 有色金属, 2003, 55(1): 25-28.
WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, JIANG Pei-hai. Slurry electrolysis mechanism of complicated antimony-lead concentrate[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(1): 25-28.

(编辑 龙怀中)