

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0127- 04

电解法制备氧化亚铜过程中添加剂的作用^①

曾庆学

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 研究了 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、蔗糖、葡萄糖酸钙等添加剂在电解法制备氧化亚铜过程中的作用机理及对氧化亚铜产品质量的影响。结果表明, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、蔗糖能有效地抑制电解过程中 CuO 的生成, 但不能防止阴极区海绵状金属铜粉的生成; 而葡萄糖酸钙不仅能有效地阻止阴极区海绵状金属铜粉的生成, 并且可以降低产品中 CuO 含量。因此, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、蔗糖只能作为一种辅助添加剂, 而葡萄糖酸钙的作用较上述两种添加剂的效果好, 可作为独立的添加剂使用, 是一种较理想的添加剂。

关键词: 电解; 氧化亚铜; 添加剂

中图分类号: TF123.1

文献标识码: A

氧化亚铜作为一种无机化工原料, 在船底防污涂料、光电池与触媒的制备以及焊接等领域都有很广泛的应用。生产氧化亚铜的工艺方法很多, 主要有电解法、烧结法、水热还原法、化学法等 4 种方法^[1~4]。其中电解法工艺流程简单、能耗低、产量高、操作容易, 适合于工业化生产。但在电解制备氧化亚铜的过程中, 阴极会产生大量海绵状的金属铜粉, 严重降低了氧化亚铜的产品质量。因此, 如何有效地抑制阴极区析出海绵状金属铜粉, 成了电解法生产氧化亚铜的技术关键。国外对采用隔膜或加添加剂的工艺进行了一些研究^[5~8]。根据文献[6]报道, 有两类不同作用的添加剂对氧化亚铜的质量会产生影响, 一类为抑制剂, 如葡萄糖酸钙、硝酸钠、铬酸钾或重铬酸钾等, 它们能在阴极区防止 Cu_2O 还原成海绵状的金属铜粉; 另一类为中性化学还原剂, 如蔗糖、砂糖、胍类化合物、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 和 NH_2OH 等, 它们能将 Cu^{2+} 还原到 Cu^+ , 但不会将其还原成金属铜粉状态。为减少或消除阴极海绵状金属铜粉和 CuO 的生成, 进一步提高氧化亚铜质量, 降低生产成本, 避免采用隔膜电解工艺, 本文对电解法制备氧化亚铜过程中添加剂的作用及对氧化亚铜产品质量的影响进行了一些研究。

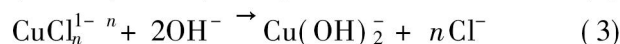
1 基本原理及试验方法

1.1 基本原理

根据 25℃下 $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系电位-pH 图^[9], 在含

有 NaOH 的 NaCl 水溶液中电解金属铜时, 阴、阳极将发生如下的电极反应:

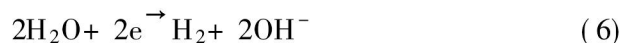
阳极



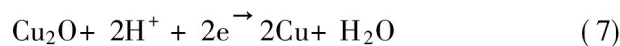
副反应



阴极



副反应



总的反应为



其中, 反应式(4)的水解沉淀反应是整个反应过程的控制步骤。

从电极反应机理来看, 氧化亚铜粉末是通过阳极铜溶解, 并发生水解沉淀反应而生成的。但在阴极区, 除了析出氢气的主反应外, 同时还会发生 Cu_2O 被 H_2 还原或电化学还原生成海绵状金属铜粉的副反应; 在阳极区, 甚至在整个电解体系内, 还会发生 Cu_2O 被氧化生成黑色 CuO 的反应。因此, 如何防止上述副反应的发生, 是电解法制备氧化亚铜粉末的技术关键。

1.2 试验方法

试验采用紫铜板作阳极, 钛板作阴极。实验条

① 收稿日期: 1999- 03- 12; 修订日期: 1999- 06- 29

作者简介: 曾庆学(1969-), 男, 硕士, 工程师

件为: $\rho(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ g/L}$, $\rho(\text{NaCl}) = 250 \text{ g/L}$, 电流密度 1000 A/m^2 , 电解温度 80°C 。在使用不同添加剂的条件下, 对产品中氧化亚铜含量、金属铜含量、氧化铜含量、总铜含量以及 Cl^- 含量等性能指标进行检测和评价。

2 结果与讨论

2.1 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在电解过程中的作用及对氧化亚铜质量的影响

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在电解过程中对阴极电流密度的影响如图 1 所示, 对氧化亚铜产品中 Cl^- 含量、 CuO 含量的影响如图 2 所示。

从图 1 中 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对电极电流密度的影响来看, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对阳极电流密度(J_p)和阴极

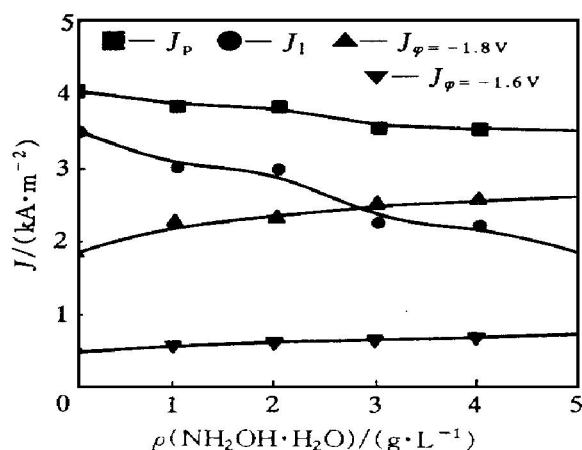


图 1 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对阴极电流密度的影响

Fig. 1 Effects of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ on electrode current density

$\varphi_p = (0.055 \pm 0.015) \text{ V}$; $\varphi_D = (-1.31 \pm 0.03) \text{ V}$

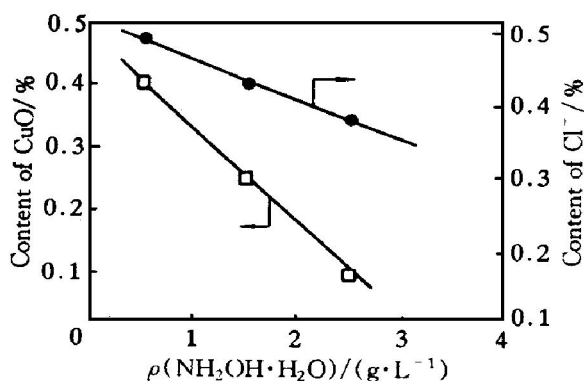


图 2 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对 Cu_2O 中 Cl^- 和 CuO 含量的影响

Fig. 2 Effects of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ on content of Cl^- and CuO in product Cu_2O

电流密度(J_ϕ)均无明显影响, 只是电解开始时, 阳极电流密度稍微有一点下降, 阴极电流密度(J_ϕ)有一点上升, 随后电流密度基本上没什么改变, 因此, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对电解过程中的能量消耗不会产生不利的影响。同时, 由于 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是一种中性还原剂, 它能够将 CuO 从 Cu^{2+} 还原至 Cu^+ 状态而不会还原成金属 Cu 状态, 因此在图 2 的化学成分分析中显示出, 随着 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度的提高, 产品中 CuO 含量减少, 并且 Cl^- 含量也随着降低。特别是当 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 达到 2.5 g/L 时, CuO 含量显著降低。但 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的浓度不宜过大, 否则, 它又会将 Cu_2O 还原成金属铜粉, 使产品中的金属铜含量提高, 从而降低产品质量。

2.2 蔗糖在电解过程中的作用及对氧化亚铜质量的影响

蔗糖在电解过程中对阴极电流密度的影响如图 3 所示, 对氧化亚铜产品中 Cl^- 含量、 CuO 含量的影响如图 4 所示。

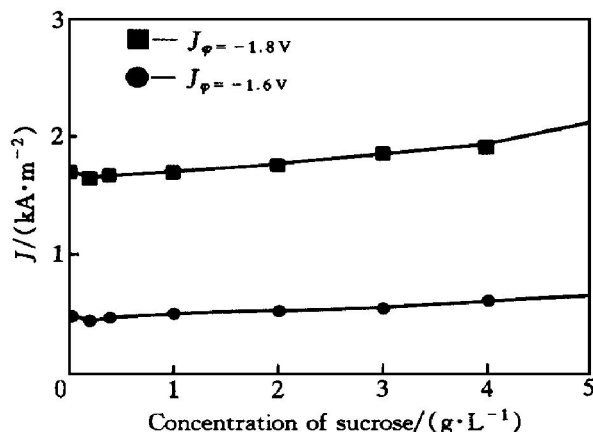


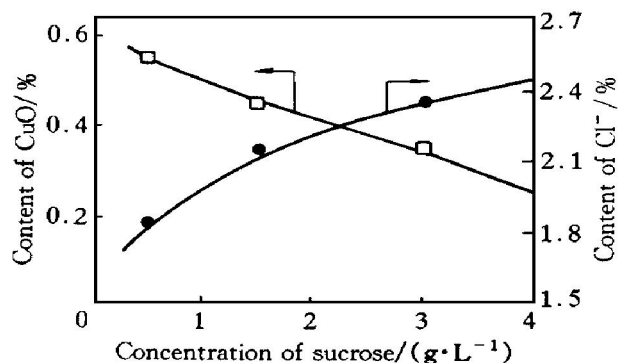
图 3 蔗糖对阴极电流密度的影响

Fig. 3 Effects of sucrose on electrode current density

$J_p = (4200 \pm 100) \text{ A/m}^2$, $\varphi_p = (0.05 \pm 0.01) \text{ V}$;

$J_c = (3550 \pm 150) \text{ A/m}^2$, $\varphi_D = (-1.32 \pm 0.02) \text{ V}$

从图 3 中蔗糖对阴极电流密度(J_ϕ)的影响来看, 蔗糖的加入不会改变阴极极化曲线(J_ϕ)的形状, 也不会影响阳极峰值、极限电流密度和峰电压^[6]; 并且在一定程度上可消除氢气析出过程的极化现象, 而自身不会被还原, 同时, 它不会导致阳极不均匀溶解, 使 Cu_2O 粒子更加致密。因此, 蔗糖可以作为添加剂使用。从图 4 的化学成分分析结果可以看出, 添加蔗糖后, 产品中的 CuO 含量随之降低, 至于蔗糖在电解过程中是如何降低 CuO 含量的原因, 目前尚未能明确。但是, 蔗糖在降低产品中 CuO 含量的同时, 产品中 Cl^- 含量也随之提

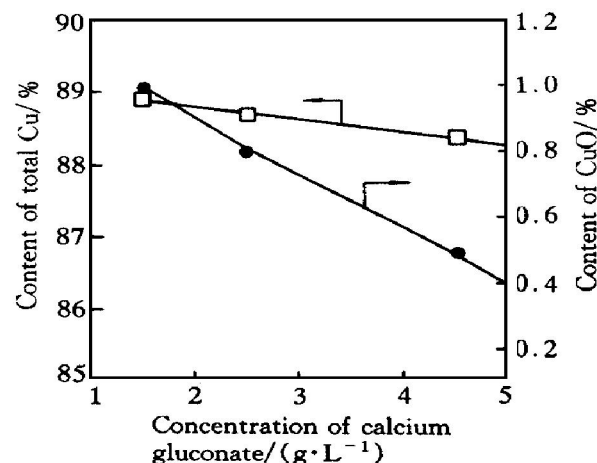
图 4 蔗糖对 Cu_2O 中 Cl^- 和 CuO 含量的影响**Fig. 4** Effects of sucrose on contents of Cl^- and CuO in product Cu_2O

高。这是由于蔗糖尽管能使氧化亚铜粒子致密, 但粒子表面状态粗糙, 从电解液中夹带的 Cl^- 量较多, 并使得洗涤清除氧化亚铜粒子中的 Cl^- 变得相当困难, 因此, 产品中 Cl^- 含量较高。另外, 由于 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和蔗糖均只是中性还原剂, 它们在一定程度上能够抑制电解过程中 CuO 的生成, 但不能阻碍或消除阴极区海绵状金属铜粉的生成, 因此, 它们只能作为一种辅助添加剂使用。

2.3 葡萄糖酸钙在电解过程中的作用及对氧化亚铜质量的影响

葡萄糖酸钙对 Cu_2O 产品中 Cu_2O 含量、金属 Cu 含量的影响如图 5 所示, 对总 Cu 含量、 CuO 含量的影响如图 6 所示。

从图 5 和图 6 可以看出, 葡萄糖酸钙在较低的浓度下能有效地抑制金属铜粉的生成, 降低产品中金属铜粉及 CuO 的含量, 提高 Cu_2O 的含量, 并且

图 6 葡萄糖酸钙对 Cu_2O 中总 Cu 和 CuO 含量的影响**Fig. 6** Effects of calcium gluconate on contents of total Cu and CuO in product Cu_2O

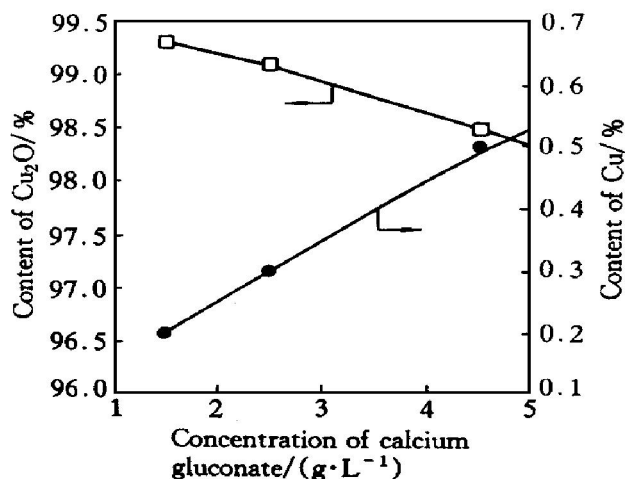
对总铜含量影响不大。因为海绵铜粉的生成主要是由 Cu_2O 粒子与阴极极板直接接触所造成的, 因此, 要阻止海绵状金属铜粉的生成, 只有设法阻止 Cu_2O 粒子与阴极接触或减少这种接触的几率。葡萄糖酸钙加入到电解液之后, 主要以脂环形式存在^[1]。电解开始后, 葡萄糖酸钙有可能吸附在阴极上, 并形成脂环平面与电极表面相垂直的直立式吸附层。这种吸附层一方面对金属的析出有阻止作用, 另一方面又阻止了 Cu_2O 粒子与阴极的直接接触。同时, 由于环上有许多电负性很强的氧原子, 使荷正电的 Cu_2O 粒子很容易吸附在葡萄糖酸钙形成的吸附层上, 从而在阴极上出现红色 Cu_2O 粒子的薄层, 有效地阻止了 Cu_2O 粒子被还原成海绵状的金属铜粉。

3 结论

1) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和蔗糖能有效地抑制电解过程中 CuO 的生成, 但不能防止阴极区海绵状金属铜粉的生成, 因此, 可以考虑作为辅助添加剂使用。

2) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在一定的浓度范围内可将 CuO 还原至 Cu^+ 状态而不会将其还原至金属 Cu 状态, 但当 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度较高时, 又会将 Cu_2O 还原成金属铜粉, 从而使产品中金属铜含量提高, 降低产品质量。

3) 蔗糖作为电解过程中的添加剂也可降低 CuO 含量, 但同时又使洗涤清除 Cl^- 的过程变得困难, 从而使产品中 Cl^- 含量提高。

图 5 葡萄糖酸钙对 Cu_2O 中 Cu_2O 和 Cu 含量的影响**Fig. 5** Effects of calcium gluconate on contents of Cu_2O and Cu in product Cu_2O

4) 葡萄糖酸钙不仅能有效地阻止阴极区海绵状金属铜粉的生成, 并且可以降低产品中的 CuO 含量。可作为独立的添加剂使用, 是一种较理想的添加剂。

REFERENCES

- [1] YANG Churong(杨春荣), ZHAO Jianlian(赵建廉), WANG Shu(王 苏), *et al.* 生产氧化亚铜电解中添加剂的研究[J]. Huaxue Shijie(化学世界), 1982, 2(3): 66.
- [2] Ermakova L L, Puzakov V V and Lansikh A D. Anodic oxidation of copper in alkaline solution [J]. Tsvetn Met, 1986, 35(7): 60~ 65.
- [3] LIU Dengliang(刘登良). 化学法制备氧化亚铜 [P]. CN 105496A, 1991.
- [4] Naboichenko S S, Lebed A B, Ermakova L L, *et al.* Oxidation at copper electrode [J]. Tsvetn Met, 1987, 32(9): 165~ 173.
- [5] Cahue L D and Castro S M. Application of polarisation curves to the study of the electrochemical for producing cuprous oxide [J]. Bol Soc Chil Quim, 1982, 32(27): 337.
- [6] Ji J and Cooper W C. Electrochemical preparation of cuprous oxide powder [J]. J Appl Electrochem, 1990, (20): 818~ 825.
- [7] Figueroa M G, Gana R E, Cooper W C, *et al.* Electrochemical production of cuprous oxide using the anode-support system [J]. J Appl Electrochem, 1993, (2): 308~ 315.
- [8] Vetere V F and Romagnoli R. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution [J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1984, (23): 656.
- [9] FU Chong-shuo(傅崇说) and ZHENG Diji(郑蒂基). 关于 $\text{Cu-Cl}^- \text{-H}_2\text{O}$ 系的热力学分析及电位-pH 图[J]. J of Central-South Institute of Mining and Metallurgy(中南矿冶学院学报), 1980, (3): 12~ 24.

Effect of additives on electrolytic manufacture of cuprous oxide

ZENG Qing-xue

General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China

Abstract: The effects of additives such as $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, sucrose, calcium gluconate on the qualities of cuprous oxide and the action mechanism in the process of electrolysis were studied. The results suggested that $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and sucrose can inhibit the deposition of CuO, but can not inhibit the deposition of copper in the electrolysis process. Calcium gluconate can not only effectively prevent the deposition of spongy copper powder on the cathodes, but also reduce the CuO content in the Cu_2O product. So $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and sucrose can be used as auxiliary additives in the electrolysis process. Calcium gluconate is a kind of ideal additive in the process of electrolysis to produce cuprous oxide, and can be used as an independent additive in the electrolysis process.

Key words: electrolysis; cuprous oxide; additives

(编辑 袁赛前)