

# 电解工艺参数对钨微粉纯度和粒度的影响

王晓民<sup>1</sup>, 王志新<sup>1</sup>, 喇学伟<sup>1</sup>, 张延安<sup>2</sup>

(1. 青海大学 青海省新型轻合金重点实验室, 青海 西宁 810016)

(2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 研究了电解工艺制备钨微粉时, 钨离子浓度、电流密度和连续电解时间对粉体纯度和粒度的影响。结果表明: 当电解工艺参数为 NaCl 浓度 80 g/L, 极距 5 cm, 硫脲浓度 0.3 g/L, 明胶浓度 0.5 g/L, pH=2.5, 添加剂聚乙烯吡咯烷酮用量为 0.2 g/L 时, 连续电解时间越长, 所得粉体粒度越大; 电流密度为 130 A/m<sup>2</sup> 时, 所得粉体粒度最小, 纯度最高; In<sup>3+</sup> 浓度对粉体粒度的影响最小, 但对纯度影响最大; 在此工艺参数和 In<sup>3+</sup> 浓度为 30 g/L, 电流密度为 130 A/cm<sup>2</sup> 的条件下电解 1 h, 可得到粒度小于 100 μm 的钨微粉, 其中粒度小于 30 μm 的占 75%, 粉体纯度为 99.9809%。

**关键词:** 钨微粉; 电解工艺参数; 粉体粒度; 粉体表征

中图分类号: TG146.4<sup>3</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3151-05

高纯钨粉在工业及生活中有广泛应用: 如制备 ITO 靶材<sup>[1,2]</sup>、III-V 族半导体材料<sup>[3,4]</sup>、透明导电薄膜<sup>[5]</sup>、电池材料及核工业中钨合金的控制棒等<sup>[6]</sup>, 而细钨粉 (一般 <30 μm) 主要用于制备 ITO 靶材、高纯合金、硅太阳能电池背场铝浆 (银浆、铝浆等), 防静电材料以及其他电子行业产品等<sup>[7]</sup>。钨粉的应用前景十分广阔。

钨粉的制备方法主要有真空雾化法<sup>[8]</sup>和气相还原法<sup>[9]</sup>。真空雾化法可以根据需要制备不同粒度的粉体, 但是对钨的纯度要求较高, 而且设备投资较大, 成品率低; 气相还原法制粉时, 对钨氧化物的纯度要求较高, 而且对钨氧化物的粒度要求也比较高, 否则在还原过程中易出现未反应核, 导致粉体纯度降低。目前电解法主要用于高纯钨的制备 (通过电解产生海绵钨, 然后重熔铸锭), 尚未应用到制备高纯钨粉体方面。其主要原因是, 在电解过程中, 钨以枝晶状生长为主, 导致海绵钨产生, 而不会产生粉体。通过加入聚乙烯吡咯烷酮来抑制枝晶的生长<sup>[10]</sup>, 从而可制备符合一定粒度要求的粉体。即使电解过程中获得粒度过大的粉体, 也可以作为海绵钨重熔浇注成锭, 作为下一电解环节的电极来制备纯度更高的粉体或高纯钨。本实验通过电解法制备出一定粒度的粉体 (小于 30 μm), 用于硅太阳能电池背场铝浆, 同时将粒度过大的粉体重熔浇注, 又得到了纯度较高的钨锭, 实现了在同一操作环节中获得钨锭和钨粉等多种工业产品, 提高了工业附加值。可见, 与真空雾化和气相还原这两种制粉方法相比, 电解法制粉更具有

优势。因此开展电解法制备钨微粉的研究具有重要的实际应用价值和理论意义。

影响电解制粉的工艺参数很多, 包括钨离子浓度、电流密度、连续电解时间、槽电压、极距、电解温度、添加剂等。本工作着重研究钨离子浓度、电流密度和连续电解时间 3 个因素对粉体纯度和粒度的影响, 其它因素的影响会在其它论文中加以阐述。

## 1 实验

采用高纯钛板 (18 mm × 25 mm × 5 mm) 作阴极, 纯度为 99.9995%, 青海聚能钛业有限公司生产。阳极采用粗钨, 切割成 18 mm × 25 mm × 5 mm, 其纯度为 99.62%, 其杂质含量见表 1, 青海西部钨业有限公司生产。

实验所用试剂如下: 硫酸钨 (99.99%), 济宁市中凯新型材料有限公司; 氯化钠 (GR), 国药集团化学试剂有限公司; 硫脲 (AR), 天津市福晨化学试剂厂; 明胶 (AR), 天津市博迪化工股份有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (AR), 天津市恒兴化学试剂制造有限公司。去离子水 (自制)。

实验采用自制有机玻璃电解槽, 其结构如图 1 所示。槽电压为 3 V, 电极极距 5 cm。采用 HSPY-36-03 程控直流稳压电源 (北京汉晟普源) 进行电流密度调节; 采用驰久 08-2G 恒温磁力搅拌器 (上海梅颖浦) 进行搅拌, 加快传质速度。

收稿日期: 2016-09-30

基金项目: 青海省科技厅科技促进计划 (2014-ZJ-781)

作者简介: 王晓民, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 青海大学机械工程学院, 青海 西宁 810016, 电话: 0971-5310440, E-mail: ty.com.cn@126.com

表 1 铟锭杂质元素含量

Table 1 Impurity element content of indium ingot (ω/%)

Pb	Cd	Sn	Zn	As	Al	Cu	Fe	Ti	Others
0.008	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.012

将一定质量的硫酸铟倒入烧杯中，加入稀硫酸和去离子水，在磁力搅拌下至硫酸铟完全溶解，配制一定浓度的硫酸铟溶液。之后加入一定量的 NaCl，硫脲，明胶，聚乙烯吡咯烷酮等，配制满足要求的电解溶液，并用稀硫酸调整溶液 pH 值。将配置好的溶液放到图 1 所示的电解装置中室温下进行组电解。电解一定时间后，将已沉积铟的钛电极取出，并将沉积物刮在指定容器内，待自然干燥后进行纯度及粒度分析。

电解原理如图 1 所示。其主要反应为：阳极： $In-3e=In^{3+}$ ；阴极： $In^{3+}+3e=In$

采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜（日本电子）观察粉体微观结构；用 Image-Pro-Plus（IPP）粒径分析软件对粉体粒度分布进行表征；用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪（日本，岛津公司）对粉体杂质元素含量进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铟离子浓度对铟粉体纯度和粒度的影响

采用单因素实验。铟离子浓度分别取 10, 30, 50 g/L，其余各物质浓度固定：NaCl 浓度为 80 g/L、电流密度 130 A/m<sup>2</sup>，极距 5 cm，硫脲浓度为 0.3 g/L、明胶浓度为 0.5 g/L，pH=2.5，电解时间 1 h。

表 2 列出了电解 1 h 后所得铟粉体中杂质元素的含量。从表中可以看到，当铟离子浓度为 30 g/L 时所得铟粉体纯度为 99.98%，较 99.62% 的纯度提高了 0.36 个百分点，基本接近 4N 的纯度。

从表 2 中还可以发现，杂质元素在铟粉体中的含量随着电解液中铟离子浓度的增加，基本呈现先减小

后升高的趋势。铟离子浓度低时，通过电解方式进入溶液中的杂质离子浓度就会相应升高，从而在电解过程中，增加了与铟一起沉积的机会；铟离子浓度过高，铟离子沉积速度变大，会导致铟粉体粒度的增大（见图 2c），从而裹挟一些杂质离子和铟离子一起沉积，造成铟粉体中杂质元素含量增加。

从粉体的扫描电镜照片可以看出，铟离子浓度为 30 g/L 时所得铟粉体粒度也最小，但其均匀度略差（图 2b）。

粒度分析结果表明，当铟离子浓度为 30 g/L 时，粉体粒度 < 30 μm 的占 75%，粒度具体分布如图 3 所示。铟离子浓度过大时，铟沉积的速度大，分散性差，从而导致粉体粒度变大。

### 2.2 电流密度对铟粉体纯度和粒度的影响

工艺参数如下：铟离子浓度 30 g/L，NaCl 浓度为 80 g/L、极距 5 cm，硫脲浓度为 0.3 g/L、明胶浓度为 0.5 g/L，pH=2.5，电解时间 1 h。电流密度分别取 110, 130 和 150 A/m<sup>2</sup>。所得粉体杂质元素含量见表 3。可见，电流密度在 130 A/m<sup>2</sup> 时所获得的粉体纯度较高。电流密度对杂质元素含量的影响不是很大，但是 Ti、Cd 元素除外。随电流密度增加，Ti、Cd 元素与铟共沉积的量也增大。因此在电解过程中，为了获得较高纯度的铟粉，必须严格控制电流密度。有资料表明，通过预先纯化的方法，可以有效减少 Ti、Cd 元素与铟的共沉积，提高铟粉纯度<sup>[11]</sup>。

图 4，图 5 分别给出了不同电流密度下所得粉体的扫描电镜照片以及不同电流密度下粉体粒度分布。可以看出，电流密度过大，粉体形成及沉积速度过快，

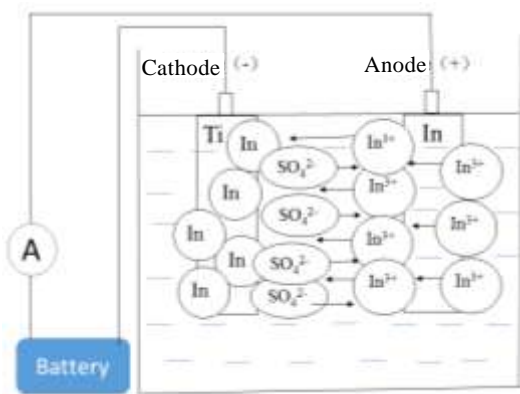


图 1 电解装置及原理

Fig.1 Electrolytic device and its principle

表 2 不同 In<sup>3+</sup>浓度下铟粉中杂质元素含量

Table 2 Impurity element content of indium powder under different In<sup>3+</sup> concentrations (μg·g<sup>-1</sup>)

Element	In <sup>3+</sup> concentration/g L <sup>-1</sup>		
	10	30	50
Cu	36	10	41
Fe	52	10	26
Zn	34	6	33
Ti	167	35	74
Pb	153	11	46
Cd	203	32	68
Sn	164	21	83
As	85	19	75
Al	95	8	81
Others	311	39	74
In powder purity/%	99.87	99.98	99.94

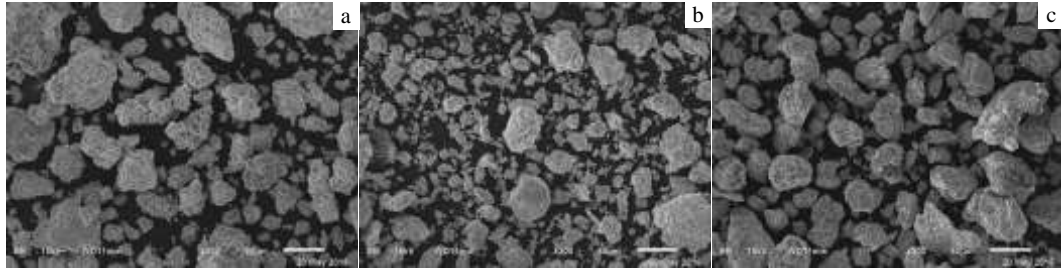


图 2 不同铟离子浓度下铟粉微观形貌

Fig.2 SEM images of In powder under different  $In^{3+}$  concentrations: (a) 10 g/L, (b) 30 g/L, and (c) 50 g/L

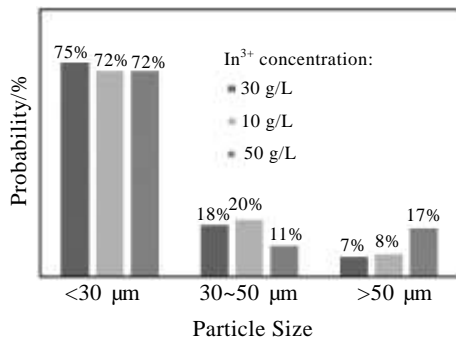


图 3 不同铟离子浓度下铟粉粒度分布

Fig.3 Particle size distribution of indium powder under different  $In^{3+}$  concentrations

表 3 不同电流密度下铟粉中杂质元素含量

Table 3 Impurity element content of indium powder under different current densities ( $\mu g \cdot g^{-1}$ )

Element	Current density/ $A \cdot m^{-2}$		
	110	130	150
Cu	39	10	32
Fe	21	10	39
Zn	26	6	35
Tl	29	35	123
Pb	38	11	47
Cd	30	32	119
Sn	87	21	69
As	23	19	17
Al	34	8	21
Others	253	39	205
In powder purity/%	99.94	99.98	99.93

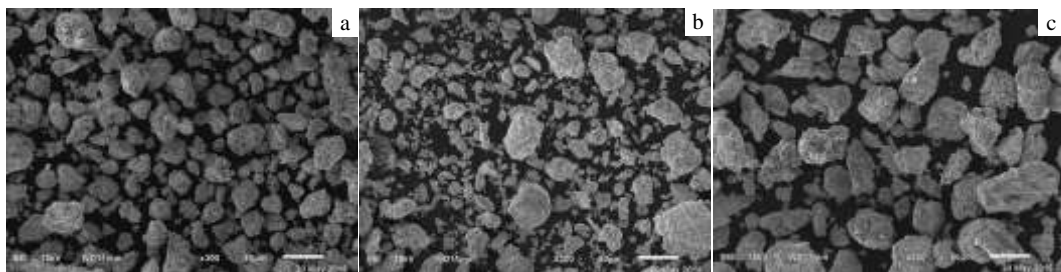


图 4 不同电流密度下铟粉微观形貌

Fig.4 SEM images of In powder under different current densities: (a) 110  $A/m^2$ , (b) 130  $A/m^2$ , and (c) 150  $A/m^2$

导致粉体粒度过大；电流密度过小，虽然可以获得粒度比较均匀的粉体，但粒度相对较大；当电流密度为  $130 A/m^2$  时，虽然粒度分布不是很均匀，但此时粉体粒度最小。

### 2.3 连续电解时间对铟粉体纯度和粒度的影响

工艺参数如下：铟离子浓度 30 g/L，NaCl 浓度为 80 g/L，电流密度  $130 A/m^2$ ，极距 5 cm，硫脲浓度为 0.3 g/L，明胶浓度为 0.5 g/L，pH=2.5，连续电解时间分别取 1, 3 和 5 h。所得粉体杂质元素含量见表 4。

从表 4 数据可以看出，随着连续电解时间的延长，通过电解后进入电解液中的杂质元素含量也随之增加，为其与铟共沉积创造了条件，所以粉体中杂质含量明显增加。图 6 和图 7 分别给出了不同连续电解时间所得粉体的扫描电镜照片以及粉体粒度分布。可见当连续电解 1 h 时，所得粉体粒度最小。随着连续电解时间的延长，所得粉体的粒度逐渐增大。其原因是随着电解时间的延长，晶核有了充分的时间长大，导致粉体粒度增加。

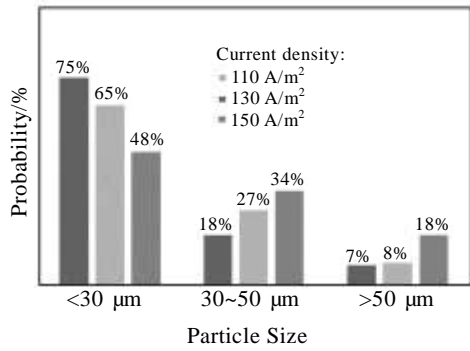


图 5 不同电流密度下铟粉的粒度分布

Fig.5 Particle size distribution of indium powder under different current densities

表 4 不同连续电解时间下铟粉中杂质元素含量  
Table 4 Impurity element content of indium powder with different continuous electrolysis time ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Element	Electrolysis time/h		
	1	3	5
Cu	10	25	69
Fe	10	23	61
Zn	6	19	58
Tl	35	51	128
Pb	11	34	91
Cd	32	62	133
Sn	21	69	116
As	19	35	74
Al	8	18	61
Others	39	64	105
In powder purity/%	99.98	99.96	99.91

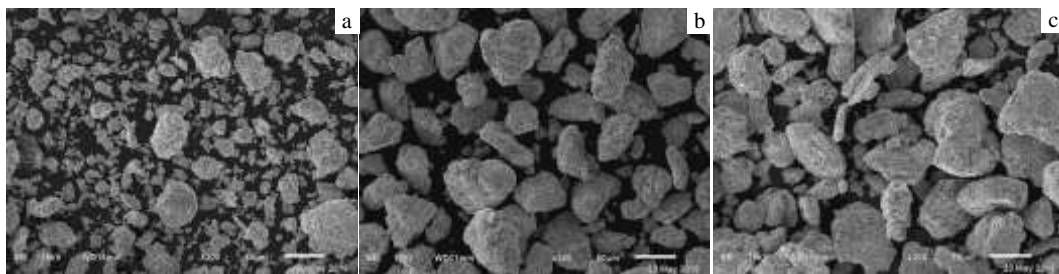


图 6 不同连续电解时间下铟粉微观形貌

Fig.6 SEM images of In powder with different continuous electrolysis time: (a) 1 h, (b) 3 h, and (c) 5 h

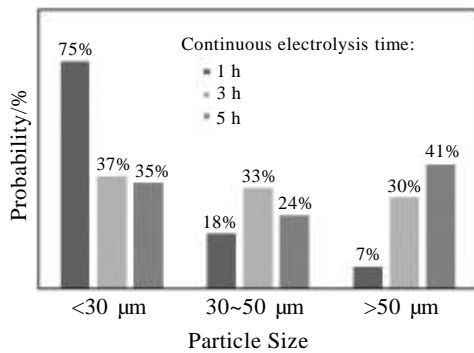


图 7 不同连续电解时间下铟粉的粒度分布

Fig.7 Particle size distribution of indium powder with different continuous electrolysis time

## 2.4 讨论

在电解过程中，化学电位比铟正的金属杂质沉积在阳极，成为阳极泥；而化学电位比铟负的金属，若其浓度足够低，则残留在电解液中而不至沉积在阴极。Cu 的电位远远高于 In 的电位，因此大部分 Cu 都是以阳极泥形式沉淀在阳极下方。对比表 2 至表 4 的数据，不难发现，Cu 在铟微粉中的含量都在一个数量级上，含量变化不是很明显。而且与铟电极中 Cu 含量相比，

只有不超过 70% 的 Cu 进入了铟微粉中。对比表中数据还可以发现，Fe、Zn、Al 3 种元素在 In 微粉中的含量也都在一个数量级上，而且并不是 100% 进入粉体中。Fe、Zn 和 Al 3 元素的化学电位比 In 负得多，在电解过程中优先放电而进入电解溶液中。这说明无论采用哪种工艺进行电解，3 种元素由于活性大而多数存在于电解液中。粉体中沉积的 3 种元素的分率分别为 Al 61%，Fe 61%，Zn 14.5%，可见元素在粉体中沉积多少与活泼金属的活性没有明显关系。对于镉、铊、锡、铅这 4 种元素来说，由于其化学电位与铟的电位相近，所以电解时很难除去。而且随着电解工艺参数的改变，在铟粉体中沉积的量明显不同：In 离子浓度越小，连续电解时间越长，电流密度越大，共沉积杂质的量越多。其原因可能与铟枝晶状生长有关。这种枝晶状生长，使得铟粉体具备较大的比表面积，与溶液中杂质离子的接触机会随之增大。这些与铟粉体表面接触的杂质离子，很容易获得电子而被还原出来，进而沉积在铟粉体内部，造成了铟粉体杂质含量的增加。因此，除了调整适当的工艺参数是获得纯度较高铟粉体的条件之外，如何防止铟的枝晶生长也是获得纯度较高粉体的条件。有资料表明<sup>[12]</sup>，添加剂明胶或

明胶和有机酸的混合物能抑制阴极上的树状结晶和结瘤的生长。本实验中所采用的聚乙烯吡咯烷酮抑制铟电解的枝晶及结瘤生长效果更优。

### 3 结 论

1) 电解法能够制备粒度小于 100  $\mu\text{m}$  铟微粉。

2) 电解法制备铟微粉的最佳工艺参数为:  $\text{In}^{3+}$  浓度为 30 g/L, 电流密度为 130 A/cm<sup>2</sup>, 连续电解时间为 1 h, NaCl 浓度 80 g/L, 极距 5 cm, 硫脲浓度 0.3 g/L, 明胶浓度 0.5 g/L, pH=2.5, 添加剂聚乙烯吡咯烷酮用量为 0.2 g/L。在此工艺下制备出的铟微粉的粒度小于 30  $\mu\text{m}$  的占 75%。

3) 电解法制备铟微粉的同时, 能够降低铟粉中杂质元素含量, 提高铟粉纯度。经一次电解, 可将铟纯度由 99.62% 提高到 99.98%。

#### 参考文献 References

- [1] Zhang Jiuxing(张久兴), Zhang Yanfeng(张艳峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 451
- [2] Chen Lin(陈 林), Wu Bolin(吴伯麟). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(8): 1452
- [3] Takaoka G H, Yamazaki D, Matsuo J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2002, 74: 104
- [4] Liu Bingtao(刘秉涛), Jiang Anxi(姜安玺), Xu Jiaqiang(徐甲强). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(10): 1093
- [5] Liu Jianling(刘建玲), Lai Qionglin(赖琼琳), Chen Zongzhang(陈宗璋) et al. *Journal of Functional Materials* (功能材料)[J], 2005, 36(4): 559
- [6] Zhu Guisheng(朱归胜), Xu Huarui(徐华蕊), Liao Chuntu(廖春图). *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2005, 20(2): 479
- [7] Wang Song(王 松), Xie Ming(谢 明), Wang Saibei(王塞北) et al. *Materials Review*(材料导报) [J], 2013, 27(S1): 207
- [8] Zhao Qinsheng(赵秦生). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金) [J], 2004, 32(2): 24
- [9] Chen Jinzhong(陈进中), Wu Xiangwu(伍祥武), Wu Bozeng(吴伯增) et al. *Chinese Patent*(中国专利), CN201210322921.0[P]. 2012
- [10] Wang Xiaomin(王晓民), Nan Hui(南 辉), Cao Hailian(曹海莲) et al. *Chinese Patent*(中国专利), CN201510114311.5[P]. 2015
- [11] Yu Limin(于丽敏), Jiang Wenquan(蒋文全), Fu Zhongzhen(傅钟臻) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 36(4): 617
- [12] Zhou Zhihua(周智华), Zeng Dongming(曾冬铭), Mo Hongbing(莫红兵). *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属)[J], 2002, 26(6): 45

## Effect of Electrolytic Process Parameters on the Purity and Particle Size of Indium Powder

Wang Xiaomin<sup>1</sup>, Wang Zhixin<sup>1</sup>, La Xuewei<sup>1</sup>, Zhang Tingan<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Qinghai Province for Light Alloy, Qinghai University, Xining 810016, China)

(2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The effect of indium ion concentration, current density and continuous electrolysis time on the purity and particle size of indium powder prepared by electrolysis process was studied. The results show that the longer the continuous electrolysis time, the larger the powder sizes, when the electric parameters are NaCl concentration 80 g/L, polar distance 5 cm, thiourea concentration 0.3 g/L, gelatin concentration 0.5 g/L, pH=2.5, and polyvinyl ketone (PVP) 0.2 g/L. Under the conditions of process parameters above with the current density of 130 A/m<sup>2</sup>, the particle size of the powder is the smallest, and the purity is the highest. The effect of  $\text{In}^{3+}$  concentration on the particle size is the slightest, but its influence on the purity is the greatest. Under the conditions of  $\text{In}^{3+}$  concentration 30 g/L, the current density 130 A/cm<sup>2</sup>, and electrolytic time 1 h, the indium with the particle size less than 100  $\mu\text{m}$  can be obtained, and the particles less than 30  $\mu\text{m}$  amount to 75%. Moreover, the powder purity is 99.9809%.

**Key words:** indium powder; electrolytic process parameter; powder size; powder characterization

Corresponding author: Wang Xiaomin, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, P. R. China, Tel: 0086-971-5310440, E-mail: ty.com.cn@126.com