

电解工艺参数对钕微粉纯度和粒度的影响

王晓民¹, 曹海莲¹, 南辉¹, 王志新¹, 喇学伟¹, 张延安²

(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钕微粉时, 电解温度、极距、导电盐浓度、电解液 pH 值、添加剂种类对粉体纯度和粒度的影响。结果表明: 在 In^{3+} 浓度为 30 g/L, 电流密度为 130 A/cm², 连续电解时间为 1 h 的条件下, 其它最佳工艺参数为电解温度 20 °C, 极距 5 cm, NaCl 浓度 80 g/L, 硫脲浓度 0.3 g/L, 明胶浓度 0.5 g/L, pH=2.5。在此工艺条件下电解, 极距的大小, 基本不影响粉体的纯度, 但对粉体的粒度影响较大; NaCl 浓度对粉体纯度影响最大; 电解液温度升高, 所得粉体粒度变大, 粉体纯度降低; 电解液的 pH 值既影响粉体的纯度, 又影响粉体的粒度; 添加剂硫脲对粉体的枝晶生长有抑制作用。在此工艺参数下电解 1 h, 得到纯度为 99.98% 的钕微粉体, 平均电流效率达 70.10%。

关键词: 钕微粉; 电解工艺参数; 粉体粒度; 粉体表征; 电流效率

中图分类号: TG146.4⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-2038-06

高纯钕粉在工业及生活中有广泛应用: 如 ITO 靶材^[1,2]、III-V 族半导体材料^[3,4]、透明导电薄膜^[5]、电池材料及核工业中钕合金的控制棒等^[6], 而钕微粉(粒度 < 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)(提高光电转化率)、抗静电材料以及其他电子行业产品等^[7]。钕粉的应用前景十分广阔。

目前钕粉的制备方法主要有真空雾化法^[8]和气相还原法^[9]。真空雾化法可以根据需要制备不同粒度的粉体, 但是对钕的纯度要求较高, 而且设备投资较大, 成品率低; 气相还原法制粉时, 对钕氧化物的纯度要求较高, 而且对钕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钕(通过电解产生海绵钕, 然后重熔铸锭)的制备, 尚未应用到制备高纯钕粉体方面。其主要原因是, 在电解过程中, 钕以枝晶状生长为主, 导致海绵钕产生, 而不会产生粉体。本实验通过加入聚乙烯吡咯烷酮来抑制枝晶的生长^[10], 从而制备符合一定粒度要求的粉体。与真空雾化和气相还原这 2 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钕微粉的研究具有重要的实际应用价值和理论意义。

由于影响电解制粉的工艺参数很多, 包括钕离子

浓度、电流密度、连续电解时间、电解温度、极距、导电盐浓度、电解液 pH 值、添加剂种类等。本研究着重探讨电解温度、极距、导电盐浓度、电解液 pH 值、添加剂种类对粉体纯度和粒度的影响, 其它因素的影响已在文献[11]中进行了报道。

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。阳极采用粗钕, 纯度为 99.62%, 切割成 18 mm × 25 mm × 5 mm, 青海西部钕业有限公司生产。其杂质含量见表 1。

实验所用试剂如下: 硫酸钕(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。阳极用粗钕加工而成, 阴极采用高纯钛板。采用 HSPY-36-03 程控直流稳压电源(中国, 北京汉晟普源)进行槽电压和电流密度调节; 采用驰久 08-2G 恒温磁力搅拌器(中国, 上海梅颖浦)进行搅拌, 加快传质速度。

收稿日期: 2018-06-26

基金项目: 青海省“高端创新人才千人计划”

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 elements content of indium (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

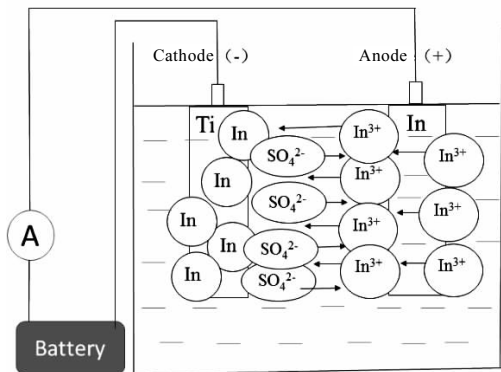


图 1 电解装置及原理

Fig.1 Electrolytic device and its principle

将一定质量的硫酸铟倒入烧杯中，加入稀硫酸和去离子水，磁力搅拌至硫酸铟完全溶解，配制成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，配制满足一定要求的电解溶液，并用稀硫酸调整溶液 pH 值。将配置好的溶液放到电解槽中进行电解。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。

实验采用单因素实验，除铟离子浓度 30 g/L，电流密度 130 A/m²，连续电解时间 1 h 固定不变外，其它工艺参数以电解温度 20 °C，NaCl 浓度 80 g/L，硫脲浓度 0.3 g/L，明胶浓度 0.5 g/L，pH=2.5，电极之间距离取 5 cm 为准，考察哪个工艺参数，哪个工艺参数就在此基础上加以调整。

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，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 电解温度对铟粉体纯度和粒度的影响

电解温度分别取 20，30，40 和 50 °C，其余工艺参数如实验部分所述。

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，当电解温度为 20 °C 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 99.99% 的纯度。

从表 2 中还可以发现，Fe、Ti、Pb、Cd 4 种杂质元素在铟粉体中的含量随着电解液温度的增加，呈现先增加后基本保持不变的趋势。在温度较高时，其它杂质元素含量也明显增加，但 30 °C 到 50 °C 含量基本不变。造成这一现象的原因可以从离子活度和沉积电位两方面加以解释。首先，温度升高，铟离子活度变大，从而导致可沉积的活性 In^{3+} 浓度增加，加速了铟的沉积，结果是铟粉体粒度增大，进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。其次，温度升高也会改变离子的沉积电位。由于铟离子浓度大，温度对其沉积电位的影响比较明显，在电解过程中，沉积电位可能与 Fe、Ti、Pb、Cd 4 种离子的沉积电位相接近，增加了这 4 种离子与铟一起沉积的机会。

从粉体的扫描电镜照片（图 2）可以看出，电解温度在 20 °C 时，沉积所得粉体粒度较小。温度升高，沉积的粒度变大。粒度变大，会给铟沉积时裹挟其它杂质离子提供便利条件，从而导致铟粉中杂质元素含量偏高。

2.2 电极之间距离（极距）对铟粉体纯度和粒度的影响

电极之间距离分别取 3，5 和 8 cm。其余工艺参数如实验部分所述。所得粉体杂质元素含量见表 3。

表 2 铟粉中杂质元素含量（不同电解温度）
Table 2 Impurity elements content of indium powder (different electrolytic temperatures)

Temperature/°C	20	30	40	50	
Cu	10	36	36	41	
Fe	10	52	22	26	
Zn	6	34	34	33	
Ti	35	117	67	74	
Impurity elements content/ μg·g ⁻¹	Pb	11	153	48	46
	Cd	32	103	68	68
	Sn	21	64	89	83
	As	19	85	88	75
	Al	8	95	97	81
	Others	39	111	99	104
Indium powder purity/%	99.98	99.92	99.94	99.94	

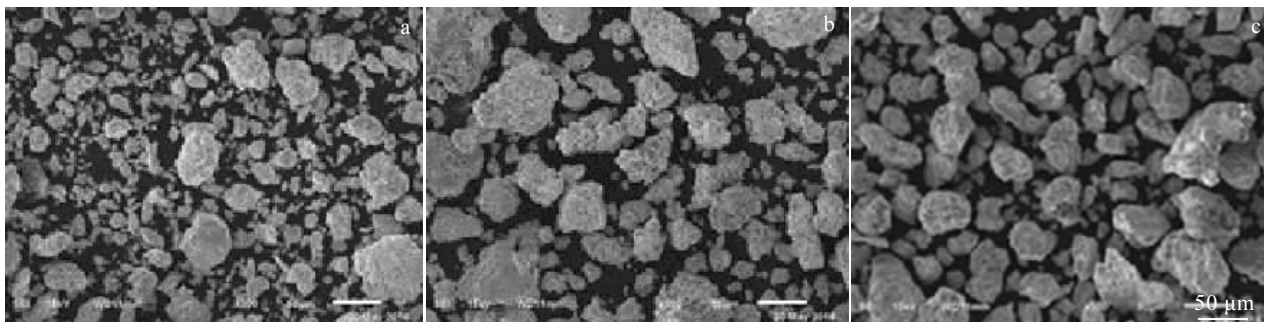


图 2 不同电解温度下铟粉微观形貌 (因 50 °C 粉体已经出现严重团聚现象, 故不在图中显示)

Fig.2 SEM morphologies of In powder at different temperatures: (a) 20 °C, (b) 30 °C, and (c) 40 °C

表 3 铟粉中杂质元素含量 (不同极距)

Table 3 Impurity elements content of indium powder (different polar distances)

Polar distance/cm	3	5	8
Cu	25	10	19
Fe	23	10	21
Zn	19	6	58
Tl	51	35	68
Pb	34	11	31
Cd	62	32	63
Sn	69	21	66
As	35	19	74
Al	18	8	61
Others	64	39	107
Indium powder purity/%	99.94	99.98	99.94

电解时, 随着电极间距离的增加, Tl、Pb、Cd、Sn 4 种元素在制备所得铟粉中的含量基本没有明显变化, 说明极距对于与 In 电位相近元素的区分度不明显, 铟离子与 Tl、Pb、Cd、Sn 4 种杂质离子在向电极运动的速率也基本一致, 才会导致含量基本不变, 这可能是离子协同效应所致。而 Cu、Fe 等元素的含量, 却是随着极距的增加而减少, 说明这 2 种元素由于 In

离子而优先放电, Al 和 As 的含量却呈现先减少后增加的趋势。

图 3 给出了 3 种不同电极距离电解所得粉体的扫描电镜照片。可见当电极距离为 5 cm 时, 所得粉体粒度最小。电极距离较短 (3 cm) 时, 金属电沉积的速度较快, 成核速率大, 多核晶体彼此交联, 使得粉体颗粒较大; 距离较长时 (8 cm), 金属离子传质时间比较长, 金属沉积成核后, 给了表面活性剂充分包裹粉体的时间, 使得粉体颗粒细小。

图 3c 显示的结果表明, 虽然有很多微小粉体存在, 但同时也存在着晶粒较大的粉体, 这可能是由于粉体团聚现象所引起的。因此要得到粒度更小的铟微粉, 需要寻找更好的分散剂进行分散。

2.3 导电盐 (NaCl) 浓度对铟粉体纯度和粒度的影响

氯化钠浓度分别取 60, 80, 100 g/L, 其余工艺参数如实验部分所述。所得粉体杂质元素含量见表 4。

从表 4 数据可以看出, 电解时, 随着 NaCl 浓度的增加, 铟微粉纯度下降。这是由于 NaCl 浓度变大时, 电解质导电作用变大, 金属离子的传质速度变快, 杂质离子与铟离子被选择性沉积的可能性变小, 造成

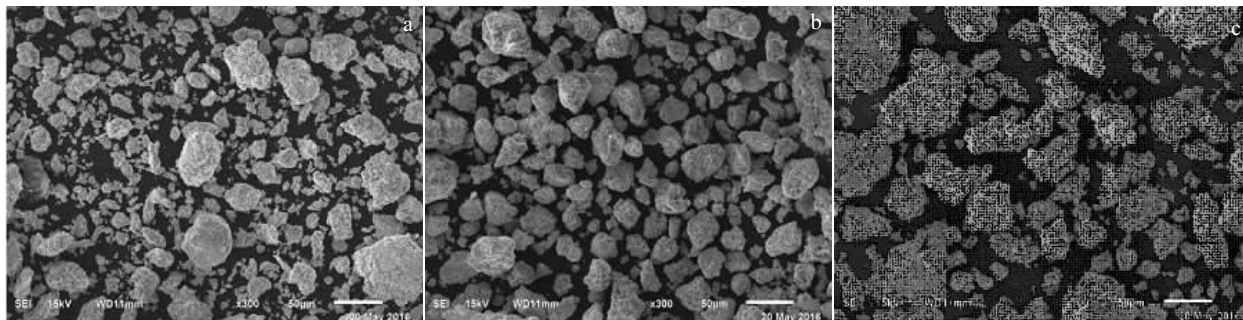


图 3 不同极距电解所得铟粉微观形貌

Fig.3 SEM morphologies of In powder under different polar distances: (a) 3 cm, (b) 5 cm, and (c) 8 cm

表 4 铟粉中杂质元素含量（不同氯化钠浓度）
Table 4 Impurity elements content of indium powder (different concentrations of NaCl)

NaCl concentration/g·L ⁻¹	60	80	100
Cu	15	10	16
Fe	13	10	24
Zn	9	6	55
Tl	21	35	68
Pb	14	11	34
Cd	22	32	60
Sn	19	21	61
As	15	19	69
Al	8	8	63
Others	34	39	83
Indium powder purity/%	99.98	99.98	99.95

了铟与杂质金属的共沉积。尤其是 Tl、Pb、Cd、Sn 这 4 种元素，由于其沉积电位与 In 离子的沉积电位相差不大，又由于氯化钠的强导电作用，导致了这 4 种离子与铟的共沉积，纯度下降^[12]。从表中数据还可以看出，金属铜在粉体中的含量没有明显变化，说明氯化钠的导电作用并不能使惰性强的金属离子和铟共沉积。

图 4 给出了不同 NaCl 浓度电解所得粉体的扫描电镜照片。可见粉体粒度随着 NaCl 浓度的增加而变大。虽然 NaCl 浓度在 100 g/L 时导电性能最好，其铟成核的几率变大，应该能够形成颗粒细小的粉体，但是粉体过细，其团聚现象是不可避免的，因此导致了粉体粒度变大这一现象。这与电解时，电极距离较短，金属电沉积的速度较快，成核速率大，多核晶体彼此交联，使得粉体颗粒较大这一结果一致。

2.4 电解液酸度（pH 值）对铟粉体纯度和粒度的影响

pH 值分别取 1.0、2.5 和 4.0，其余工艺参数如实验部分所述。所得粉体杂质元素含量见表 5。

从表 5 数据可以看出，电解液 pH=1.0 时，所得粉体中，Tl、Pb、Cd、Sn 4 种元素的含量高于电解液 pH=2.5 时所制备的粉体，而在 pH=4.0 时制备所得铟粉中，这 4 种元素的含量偏低。因此随着 pH 值升高，Tl、Pb、Cd、Sn 4 种元素的含量降低。但是，在 pH=4.0 时制得的粉体中，O 元素含量明显高于其余两组。这可能是由于 pH 值升高后，电解液中 OH⁻离子浓度增

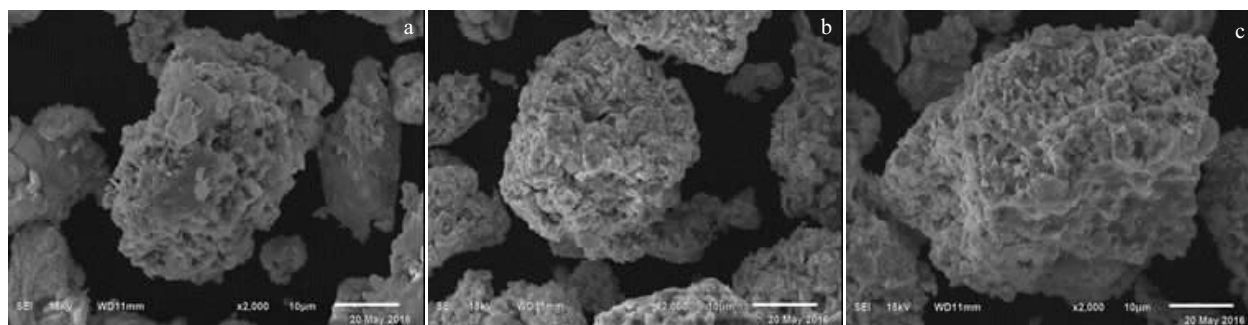


图 4 不同 NaCl 浓度电解所得铟粉微观形貌

Fig.4 SEM morphologies of In powder under different NaCl concentrations: (a) 60 g/L, (b) 80 g/L, and (c) 100 g/L

表 5 铟粉中杂质元素含量（不同 pH 值）
Table 5 Impurity elements content of indium powder (different pH values)

pH value	1.0	2.5	4.0
Cu	14	10	19
Fe	19	10	21
Zn	6	6	8
Tl	58	35	28
Pb	31	11	11
Cd	62	32	23
Sn	61	21	16
As	69	19	74
Al	8	8	61
O	3	6	64
Others	85	33	262
Indium powder purity/%	99.9584	99.9809	99.9413

加，使得铟离子与其结合，形成 In(OH)₃ 沉淀变得容易，因此在沉积的粉体中，掺杂了大量的其它离子，这就促使铟粉体纯度大大降低。因此，采用电解工艺制备铟粉时，电解液 pH 值这一因素至关重要。这与文献[12]中铟的电解制备时 pH<3 的结论基本一致。

图 5 给出了 3 种不同 pH 值条件下电解所制备粉体的微观形貌。从图中可以看出，pH 值越小，所得粉体越细小。当 pH=4.0 时，电解所得粉体颗粒粒径已达 100 μm 左右。结合纯度分析结果，可以推知，除了铟粉体外，其表面可能会沉积有 In(OH)₃ 沉淀，使其颗粒团聚现象更加突出所致。

2.5 添加剂种类对铟粉体粒度的影响

金属电解时，选择适当的添加剂种类和用量，既

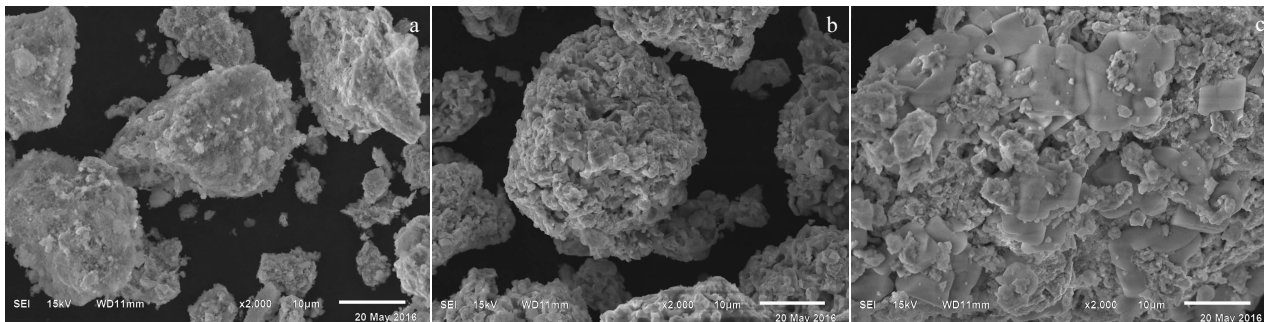


图 5 不同 pH 值电解所得钢粉微观形貌

Fig.5 SEM morphologies of In powder under different pH values: (a) pH=1.0, (b) pH=2.5, and (c) pH=4.0

可以改变沉积金属的表观形貌,又可以改善电流效率。尤其是对于本实验来说,既希望制备纯度较高的钢微粉,又要对粉体的粒度进行控制。经查阅相关文献[12,13],最终确定了明胶和硫脲两种添加剂组合使用。

实验中发现,当只用明胶做添加剂时,所得的产物为非粉体状。这是由于明胶不能抑制钢电解时的枝晶生长。钢枝晶生长造成的后果就是产生海绵钢(图 6a)。当只用硫脲作为添加剂进行电解时,可以制得粒度较大的球状钢粉体产物(图 6b),说明硫脲对其枝晶生长有一定的抑制作用。由于 2 种添加剂各有其优点,故本实验将二者结合起来进行试验(硫脲浓度 0.3 g/L,

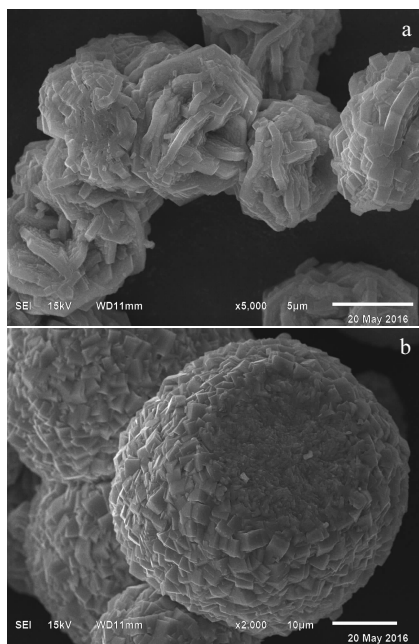


图 6 不同添加剂电解所得钢粉微观形貌

Fig.6 SEM morphologies of In powder under different additives: (a) gelatin and (b) thiourea

表 6 钢粉电解的电流效率 (CE)

Table 6 Current efficiency (CE) of electrolytic indium powder

Test times	Theoretical content/g	Actual content/g	CE/%	CE(average)/%
1	3	2.146	71.53	
2	3	2.302	76.73	
3	3	1.894	63.13	70.10
4	3	2.068	68.93	
5	3	2.106	70.20	

明胶浓度 0.5 g/L), 得到了一定粒度的粉体(见图 2a)。

2.6 电流效率测定

按实验部分所述工艺参数进行电解, 电流效率 (CE) 按下式进行计算:

$$CE = \frac{m_{\text{实际}}}{m_{\text{理论}}} \times 100\% \quad (1)$$

其结果如表 6 所示: 电流效率最高为 76.73%, 最低为 63.13%, 平均电流效率为 70.10%。这说明钢电解制粉的电流效率不是很高, 这可能由四方面原因造成: 一是电解过程中有析氢现象发生, 一部分电子被氢离子得到; 二是杂质离子氧化还原反应耗电; 三是电路器件本身耗电; 四是电极极化现象造成电流效率降低。

3 结 论

1) 在 In^{3+} 浓度为 30 g/L, 电流密度为 130 A/cm², 连续电解时间为 1 h 的条件下, 电解制备钢微粉的最佳工艺参数为温度 20 °C, 极距 5 cm, NaCl 浓度为 80 g/L, 硫脲浓度 0.3 g/L, 明胶浓度 0.5g/L, pH=2.5。

2) 电解液 pH 值太高, 钢离子倾向于产生 $In(OH)_3$ 沉淀; pH 值太低, 不利于杂质元素的分离。

3) 硫脲可以抑制钢粉体枝晶或结瘤生长; 硫脲和

明胶共同作用, 避免了电解过程中海绵铟及颗粒过大粉体的形成。

4) 平均电流效率达 70.10%。

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(1): 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], 2003, 32(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) et al. *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. *China 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. *China Patent*(中国专利), CN201510114311.5 [P], 2015
- [11] Wang Xiaomin(王晓民), Wang Zhixin(王志新), La Xuewei(喇学伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3151
- [12] 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
- [13] 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 Xiaomin¹, Cao Hailian¹, Nan Hui¹, Wang Zhixin¹, La Xuewei¹, Zhang Ting'an²

(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 electrolytic temperature, the distance of electrodes, conductive salt concentration, pH values and kinds of additives on the purity and particle size of indium powder by electrolysis process was studied. The results show that under the conditions of the concentration of In^{3+} 30 g/L, the current density 130 A/cm², continuous electrolysis time 1 h, the optimum process parameters for electrolysis are obtained as follows: the distance of electrodes is 5 cm, temperature is 20 °C, the concentration of NaCl is 80 g/L, thiourea concentration is 0.3 g/L, gelatin concentration is 0.5 g/L, and pH=2.5. Under these conditions, the distance of electrodes does not affect the purity of the powder, but affect the particle size of the powder. The concentration of NaCl has the greatest influence on the purity of the powder. With the increasing of the electrolyte temperature, the particle size becomes larger and the purity of the powder decreases. The pH value of the electrolysis affects both the purity and particle size of the powder. Thiourea restrains dendrite growth of the powder. Under the optimum process parameters with the electrolysis for 1 h, indium powder purity is 99.98%, and the average current efficiency is 70.10%.

Key words: Indium powder; electrolytic process parameter; powder size; powder characterization; current efficiency

Corresponding author: Nan Hui, Ph. D., School of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, P. R. China, Tel: 0086-971-5310440, E-mail: 865615800@qq.com