

化学-电化学协同反应制备电子级超细铜粉的研究

方亚超^{1,2}, 杨聪庆^{1,2}, 黄惠^{1,2}, 潘明熙², 何亚鹏^{1,2}, 陈步明^{1,2}, 郭忠诚¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明高聚科技有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要: 中国电解法生产铜粉粒径分布一般在 30 μm 以上, 且所得铜粉大部分集中在附加值低的中低端领域, 无法满足电子信息领域的更高要求。本研究采用化学-电化学协同反应制备电子级超细铜粉, 探讨了化学反应时间、电流密度和阴极成分等对铜粉的粒度、形貌以及结构等影响。结果表明: 随着化学反应时间延长, 铜粉粒度逐渐增大, 树枝状逐渐密实; 随着电流密度增加, 铜粉粒度逐渐减小, 呈分散较好的树枝状。确定较佳工艺条件为: 化学反应时间为 1 min, 电流密度为 300 A m^{-2} , Al 阴极。在此工艺条件下可得到平均粒度为 6.44 μm , 松装密度 0.828 g cm^{-3} , 分散性较好的树枝状超细铜粉。也进一步探明了化学-电化学的协同反应机制是置换反应预先生成晶核, 电化学沉积在晶核上原位生长形成树枝状晶体。

关键词: 电解铜粉; 置换反应; 超细铜粉; 树枝状; 化学-电化学协同机制

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0300-08

超细铜粉是指粒径介于 $10^{-9} \sim 10^{-5}$ m 的纳米级和微米级铜粉的总称, 存在着小尺寸效应、表面界面效应, 具有良好的化学特性、导热性能好、延展性好, 粒径小、耐腐蚀、无磁性、表面光洁、流动性强、价格低廉等特点, 是粉末冶金行业的重要原材料, 主要用于导电胶、导电涂料和电极材料制造等, 而超细铜粉的性能主要取决于其形貌和粒径及制备工艺^[1-10]。

超细铜粉的加工生产与应用技术一直是影响行业发展的技术瓶颈。由于铜粉质软, 研磨加工困难, 在潮湿空气中容易氧化, 传统机械研磨法也只能生产 10 μm 以上的大颗粒铜粉。超细铜粉的制备方法大致可以分为物理法、物理化学法和化学法, 采用不同的工艺条件可以制备出具有较大差异的铜粉。物理法是一种传统的粉化工艺, 用于粗颗粒微细化; 物理化学法制备的产品纯度高, 分散性好, 粒径分布窄; 但物理法和物理化学法制备工艺存在成本高, 设备昂贵, 工艺复杂、易引入杂质等缺点。化学法制备工艺可分为沉淀法、电解法、乳液法、氧化还原法等^[11-12]。化学法制备铜粉的方法更为细致, 可以通过改变相关工艺参数从而影响制备得到的铜粉的形态、生长以及产量, 因此常被用于生产超细铜粉^[13]。通过电解法制备的铜粉纯度高, 颗粒呈树枝状结构, 比表面积大, 成型性好, 压坯强度高, 物理规格好、活性高, 铜粉粒径和

松装密度范围广, 目前采用电解法生产的铜粉仍占主导地位^[14-18]。Boz 等^[19]考察了电解法各种生产参数对铜粉颗粒形状和尺寸的影响, 研究发现, 随着电流密度的增加, 铜粉尺寸减小, 铜粉形状由球状枝晶向针状转变。当电流密度从 531 A m^{-2} 增大到 3571 A m^{-2} 时, 粉末的平均粒径为由 128.25 μm 减小为 37.9 μm 。郑精武等^[20]研究了工艺条件对铜粉粒径和形貌的影响, 在 CuSO_4 19 g L^{-1} 、 H_2SO_4 180 g L^{-1} 、 Cl^- 10 mg L^{-1} , 阴极电流密度 500~600 A m^{-2} 条件下得到了树枝状结构、平均粒径为 12 μm 的铜粉。向小艳等^[21]通过改变电解液循环方式的影响, 结果表明当双侧平行流的液流量由 0 增加至 9 L min^{-1} 时, 平均粒度由 3.47 μm 增大至 45.76 μm , 铜粉呈树枝状。

中国电解法生产铜粉粒径分布一般在 30 μm 以上, 电解铜粉大部分集中在粉末冶金领域附加值低的中低端产品, 无法满足电子信息领域对铜粉性能提出的更高要求。因此, 本工作设想采用化学-电化学协同反应制备枝茎密实, 分散较好, 粒度为 6 μm 左右的电子级超细铜粉, 技术方案如图 1 所示, 通过化学与电化学反应协同反应制备得到超细铜粉。探讨了化学反应时间、电流密度、阴极类型等工艺条件对超细铜粉粒度、形貌以及结构的影响, 进一步探讨了化学-电化学协同反应机制。

收稿日期: 2022-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(52064028); 云南省基础研究计划重点项目(202101AS070013); 云南省中央引导地方专项(202107AC110009)

作者简介: 方亚超, 女, 1997 年生, 硕士, 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 3075086885@qq.com

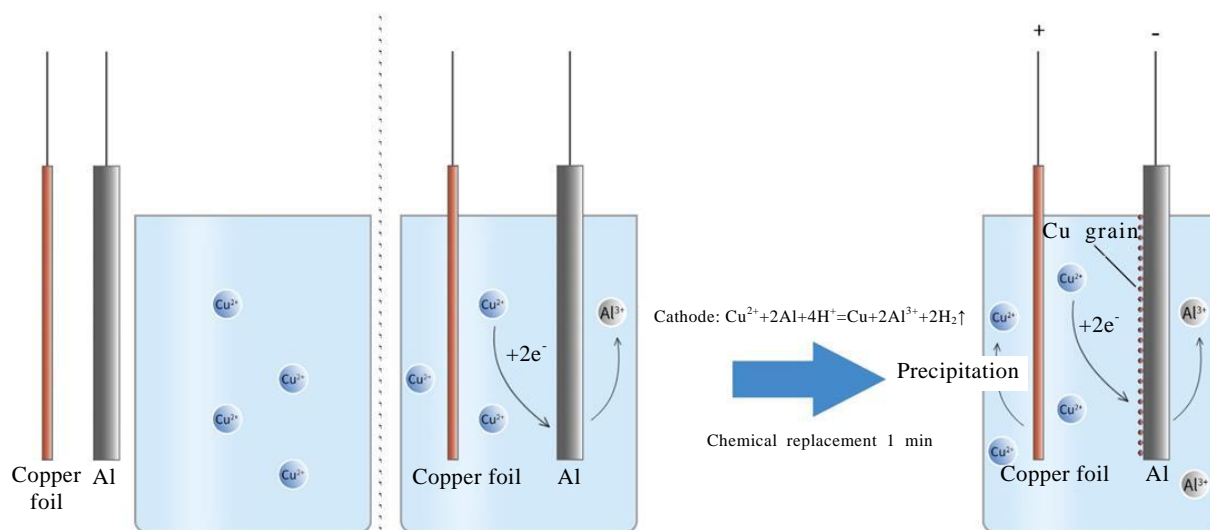


图 1 技术方案示意图

Fig.1 Schematic diagram of the technical solution

1 实验

化学-电化学协同反应制备铜粉的阳极材料：铜箔，阴极材料：Al 板、不锈钢，电极的有效面积为 50 mm×70 mm，其余表面使用涂料包裹绝缘。阴阳极板在使用前均采用砂纸打磨至表面光洁。

化学-电化学协同反应制备铜粉的电解液由硫酸铜-硫酸混合溶液体系构成，配制电解液使用的化学试剂有 35 g L⁻¹ CuSO₄、70 g L⁻¹ H₂SO₄，电解液温度：20~30 ℃，电流密度 150~300 A m⁻²、极板间距 7 cm、刮粉周期：10~30 min。

将 Al 阴极浸入电解液中，会自发发生化学反应，然后通入电流后会发生化学-电化学协同反应，化学-电化学协同反应一定时间后，在 Al 板上获得树枝状铜粉。树枝状铜粉依次采用去离子水和乙醇清洗数次，直到残余杂质完全去除，通过过滤收集树枝状铜粉，在 60 ℃ 的真空干燥箱中干燥 2 h。

采用北京恒久实验设备公司 HCT-3 型热重分析仪 (1 ℃ min⁻¹) 分析铜粉在加热过程中的质量变化。采用宁波瑞柯伟业仪器有限公司生产的 FT-300 系列粉末电阻率测试仪，在压力 10 MPa，横截面积 78.5 mm²，按式(1)计算铜粉在一定温度下热处理后的电阻率。

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad (1)$$

其中， ρ 为电阻率， R 为电阻， S 为面积 (78.5 mm²)， L 为长度。

采用荷兰飞利浦公司 XL30ESEM-TMP 扫描电子显微镜在 10 000 倍下观察铜粉的表面形貌。

德国 BRUKER 公司 D2ADVANCE X 射线衍射仪

测定所得铜粉 X 射线衍射图谱。

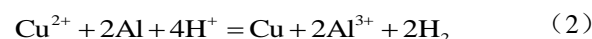
2 结果与讨论

2.1 化学置换反应

金属置换反应需要在溶解金属和沉淀金属之间进行电子转移。由于铜和铝 2 种金属的标准电极电位不同，溶液中的铜离子很容易在铝金属表面还原为铜粉^[22]。

不通电时，溶液中正在进行的主要反应如下：

阴极反应：

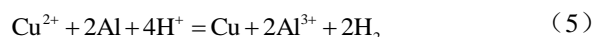


通电时，溶液中正在进行的主要反应如下：

阳极反应：



阴极反应：



阴极附近的 Cu²⁺ 得到电子，同时依靠扩散和电荷的定向转移不断接近阴极，制备的铜粉为结构相同的树枝晶。由于化学置换反应生成的铜粉结晶密实，团聚严重，而化学-电化学协同反应生产的铜粉枝晶密实，且分散性好。

2.2 不同因素对铜粉粒径及形貌的影响

2.2.1 化学反应时间对铜粉粒径、形貌及结构的影响

采用马尔文激光粒度仪对铜粉进行粒径分布分析，得到在不同化学反应时间（均为通电前单独化学反应的时间，下文均称化学反应时间）条件下铜粉粒径的分布结果及阴极极化曲线，如图 2 所示。

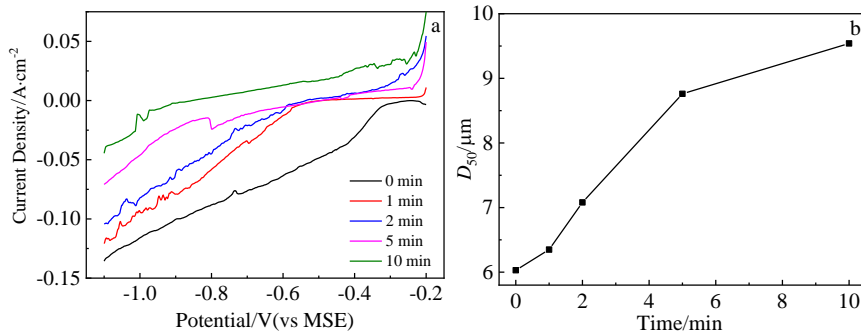


图 2 化学反应时间对铜粉阴极极化及粒度的影响

Fig.2 Effect of chemical reaction time on the cathode polarization (a) and particle size (b) of copper powder

由图 2 可知，随着化学反应时间增加，阴极电位逐渐负向移动，阴极极化现象逐渐增大，电解过程逐渐由溶液中 Cu²⁺的扩散传质为主导，Cu²⁺迁移到阴极附近形成双电层，使来自阳极的电子不能及时被俘获，使得 Cu²⁺电还原沉积速率降低，因此增加化学反应时间起到了提高阴极极化作用。而由图 2b 可见，化学-电化学协同反应制备的超细铜粉粒度分布在 6~10 μm 之间，以 Al 做阴极，随着化学反应时间增加，粒度增加。由于存在化学置换反应，在 Al 板上生成铜晶核逐渐增大，继续通入电流，在化学反应形成的晶核上有利于晶核原位生长，致使铜粉粒度增大，且随着化学反应时间增加，化学反应形成的铜晶核逐渐增多，即铜粉粒度随化学反应时间增加而逐渐增大。为控制铜粉的粒径分布，得到粒度为 6 μm 左右的铜粉，化学反应时间在 5 min 以内为宜。

由于 Al 板做阴极在电解过程中既有化学反应又有电解反应，在通电前化学反应时间对铜粉粒度与形貌的影响较大。因此，进一步研究了不同化学反应时间对铜粉表面形貌和结构的影响，结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出，与化学法制备的超细铜粉呈球状不同，化学-电化学协同反应制备的超细铜粉基本上呈现树枝状结构。铜粉试样对比 (PDF 卡片 04-0836) 可知在 43.266°、50.449°、74.144°、89.916° 时出现了与 Cu 面心立方结构对应的 (111)、(200) 和 (220)、(311) 4 个晶面的衍射峰。当化学反应时间为 0、1 min，晶粒趋于细化，枝晶的主干和分支细长，无明显团聚，铜粉的微观形态为薄树枝晶，且当化学反应时间为 1 min 时，枝晶分支密集，且其平均粒度为 6.44 μm，松装密度 0.828 g cm⁻³。当化学反应时间为 2 min 时，枝晶取向明显，但晶粒末端较粗。当化学反应时间为 5、

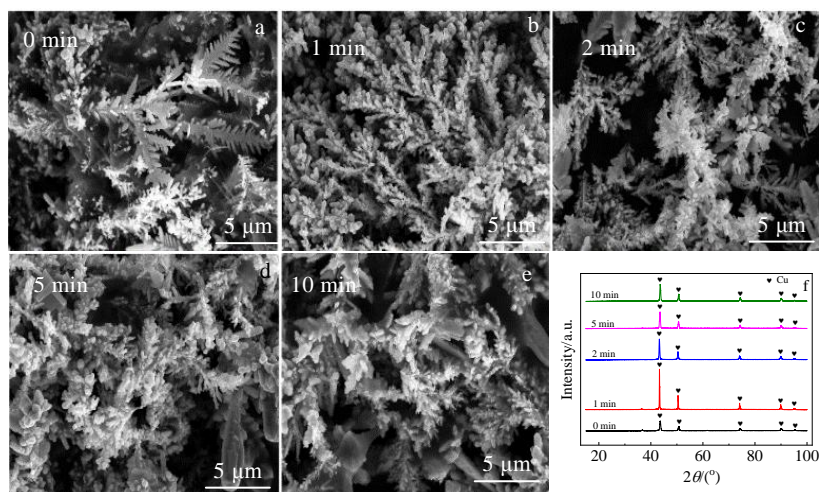


图 3 不同化学反应时间铜粉样品的 SEM 形貌和 XRD 图谱

Fig.3 SEM morphologies (a-e) and XRD patterns (f) of copper powder samples with different chemical reaction time: (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 5 min, and (e) 10 min

10 min 时, 其微观结构为高度团聚的块状树枝结构, 晶粒尺寸为 $9\ \mu\text{m}$ 左右, 分散度低, 晶粒大。由于在电解沉积过程中, 晶体生长过快只能通过长期扩散的方式传输到沉积界面, 浓度严重不均匀, 导致液相扩散限制聚集形成枝状晶铜粉^[23]。随着化学反应时间的延长, 溶液浓度差增大, 导致枝晶尖端堆积转变为块状结构。针对铜粉 (111)、(200)、(220) 和 (311) 4 个晶面的峰强度, 其中随着化学反应时间增加 Cu (111)、(200)、(220)、(311) 晶面峰强度先增强后减弱, 表明在化学反应时间 1 min 时, 衍射能力最强, 结晶最好。

2.2.2 电流密度对铜粉粒径、形貌及结构的影响

电流密度是控制阴极沉积和晶粒尺寸与形貌的关键因素, 电流密度的变化会引起铜粉粒径的变化, 研究了电流密度对电解铜粉粒度的影响, 铜粉粒度分布如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 提高电流密度, 电解铜粉粒度减小, 主要是因为电流密度较低时, 铜离子放电速度慢, 沉积过程由化学过程控制, 晶核长大速度远大于成核速度导致电解铜粉粒度较大。反之, 当电流密度较高时, 电解液中的铜离子移动速度加快, 在阴极上单位时间内放电的铜离子增多, 使沉积速度远小于成核速度, 从而形成的晶核数量增多, 电解铜粉的粒度较小。

为了探究电流密度的变化对铜粉形貌的影响, 进一步分析不同电流密度下铜粉物相结构变化规律, 对电流密度 $150\sim 300\ \text{A}\ \text{m}^{-2}$ 下获得的铜粉进行 SEM、XRD 测试, 结果如图 5 所示。

对图 5 所示的铜粉表面形貌的分析表明, 随着电流密度的增加, 表面形貌发生了显著变化。而从图 5e 化学-电化学协同反应制备的铜粉 XRD 图谱知, 对比

标准铜粉 (PDF 卡片 04-0836) 可以看出, 不同电流密度显示出相似的衍射峰型, 铜粉的物相结构没有改变。从图 5a 可看出, 在较低的电流密度下, 铜粉颗粒择优取向生长, 枝晶生长主干较发达, 而随着电流密度逐渐增加, 铜粉颗粒的生长逐渐向侧枝方向发展, 铜粉颗粒的形态从致密、块状树枝晶变为分枝的树枝晶^[24]。电流密度的增加会增加氢气的析出, 导致扩散控制部分增加, 因此, 获得的沉积物倾向于树枝状, 且粒径更小, 该现象跟 PAVLOVI 的实验现象类似^[15]。另一方面随着电流密度增加铜粉沉积过电位越大, 过电位增加导致成核速率增加, 即铜粉结晶细致。而图 5e 在 43.266° 、 50.449° 、 74.144° 、 89.916° 时出现了与 Cu 面心立方结构对应的 (111)、(200) 和 (220)、(311) 4 个晶面的衍射峰, 随着电流密度的增加结晶度在 (111) 面上衍射峰, 先变弱后变强, 且 $300\ \text{A}\ \text{m}^{-2}$ 电流密度下 (111) 面的衍射峰最强, 表明铜粉结晶较好。

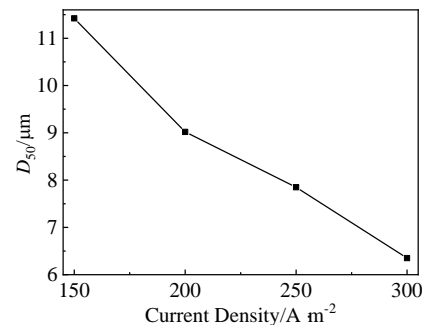


图 4 电流密度对电解铜粉粒度的影响

Fig.4 Influence of current density on the particle size of electrolytic copper powder

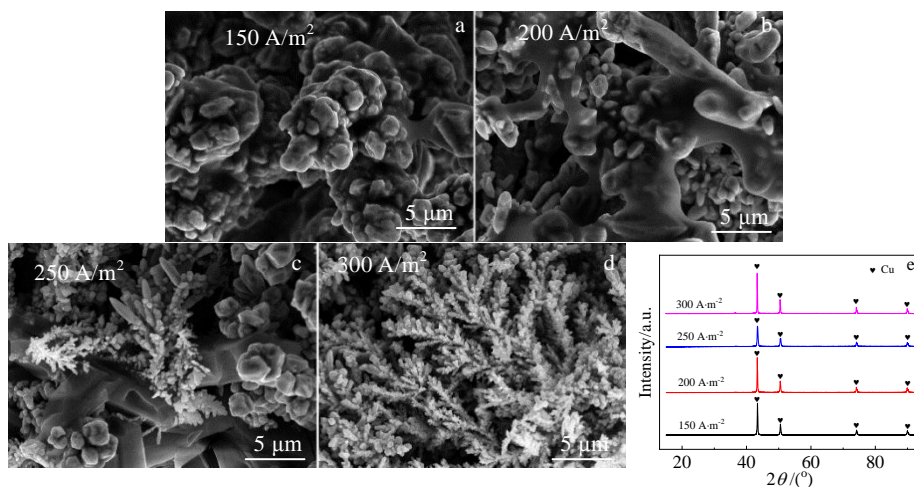


图 5 不同电流密度电解铜粉样品的 SEM 形貌和 XRD 图谱

Fig.5 SEM morphologies (a-d) and XRD patterns (e) of electrolytic copper powder samples with different current densities: (a) $150\ \text{A}\ \text{m}^{-2}$, (b) $200\ \text{A}\ \text{m}^{-2}$, (c) $250\ \text{A}\ \text{m}^{-2}$, and (d) $300\ \text{A}\ \text{m}^{-2}$

2.3 阴极板材料对铜粉基本性质的影响

2.3.1 不同制备工艺对铜粉形貌的影响

图 6 为不同制备方法制备的铜粉的 SEM 形貌, 微观结构为树枝状结构, 晶粒尺寸为 6 μm 左右。

如图 6a、6b、6c 所示, SEM 像清楚地描绘了树枝状铜粉的形态。从图 6a 中可以看出, 电解法得到的铜粉为树枝状, 轻似羽毛状, 图 6b 为化学反应法得到的铜粉, 许多微米大小的分支沿着枝干填充, 而次级分支几乎不受控制, 沿着枝茎堆积生长, 树枝枝干密实, 似针状, 枝茎生长团聚严重且不均匀, 分散度低, 晶粒大, 无明显树枝状分枝。图 6c 为化学-电化学协同反应制备的铜粉, 枝干粗壮, 枝茎生长均匀且密实。

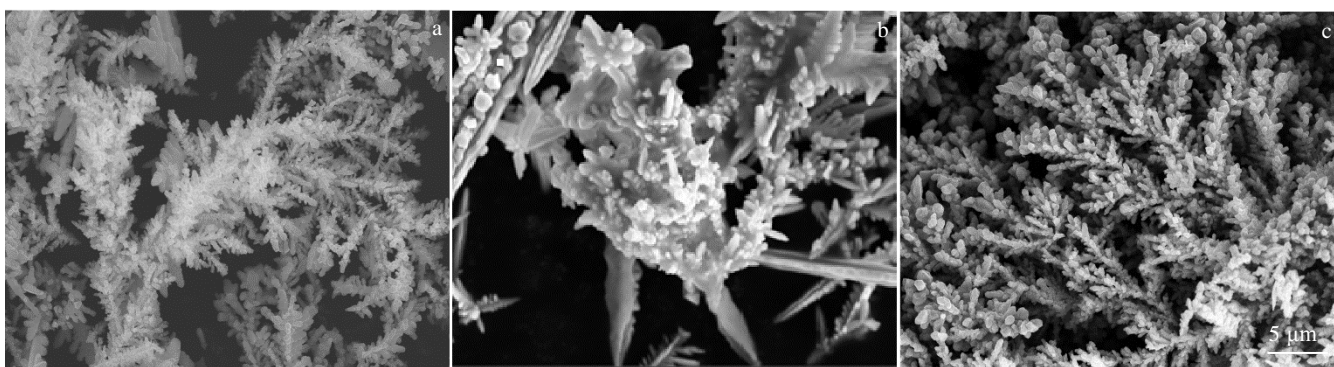


图 6 不同制备方法制备的铜粉样品 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of copper powder samples prepared by different methods: (a) electrolysis method, (b) chemical displacement method, and (c) chemical-electrochemical synergistic reaction

表 1 不同阴极电解后铜粉的性能

Table 1 Properties of copper powder after electrolysis by different cathodes

Cathode	Granularity/ μm	Bulk density/ g cm ⁻³	Resistivity/ mΩ·cm	Cu purity/%
Stainless steel	6.35	0.320	0.428	99.902
Al	6.44	0.828	0.352	99.98

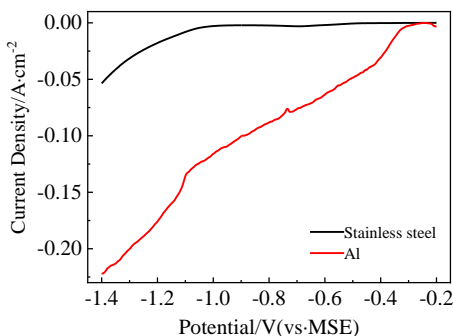


图 7 不同阴极的阴极极化曲线

Fig.7 Cathodic polarization curves of different cathodes

2.3.2 阴极板材料对铜粉性能影响

由于电流密度和化学反应时间对铜粉粒度与形貌影响较大, 选择化学反应时间 1 min, 电流密度 300 A m⁻², 在此条件制备铜粉性能测试如表 1 所示。

表 1 为不锈钢阴极与 Al 阴极工艺参数的对比, 从表 1 可看出, 粒度相差 0.09 μm, Al 做阴极铜粉松装密度较不锈钢为阴极增大 0.508 g cm⁻³, 电阻率也略有变化, 且铜粉纯度均在 99% 以上, 且 Al 为阴极时杂质 Al 含量 < 0.001%。

图 7 显示了不锈钢和 Al 做阴极的阴极极化曲线, 其目的是对比不同阴极材料对铜粉电解过程的影响。

图 7 显示了在不同电解条件下沉积铜粉的阴极极化曲线。从图 7 可以看出, 在 300 A m⁻² 的电流密度下, Al 做阴极的析出电位在 -0.398 V, 而不锈钢做的阴极析出电位在 -1.292 V。在 300 A m⁻² 电流密度下, Al 做阴极析出电位更正, 表明铜离子在铝阴极表面更易实现还原沉积。

铜粉在空气中容易被氧化成氧化亚铜或氧化铜, 导致质量增加, 因此, 在空气气氛及 1 °C min⁻¹ 升温速率条件下, 对不同阴极制备的铜粉进行热重分析, 以期通过质量增加的趋势来判断和计量铜粉表面在空气中氧化的程度。图 8 为不同阴极制备铜粉在空气中的 TG 曲线。

从图 8 的 TG 曲线可以看出, 不锈钢为阴极制备的铜粉热重曲线在 175 °C 以后开始急剧上升, 而 Al 为阴极制备的铜粉热重曲线在 200 °C 以后才开始急剧上升, 可见, Al 为阴极电解得到的铜粉热稳定性好。在相同升温速率 (1 °C min⁻¹) 相同温度下不锈钢为阴极制备的铜粉增重 24%, Al 为阴极制备的铜粉增重

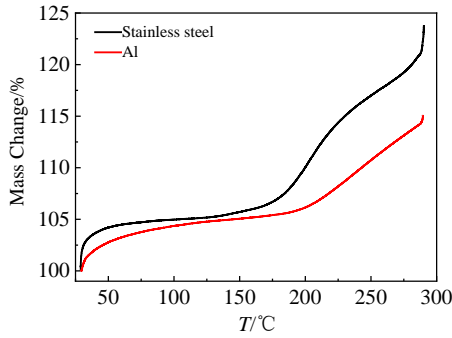


图 8 不同阴极电解铜粉在空气中的 TG 曲线

Fig.8 TG curves of different cathode electrolytic copper powder in air

15%，表明化学-电化学协同反应制备得到的铜粉热稳定性较好。

图 9 显示了不锈钢和 Al 做阴极电解得到的铜粉的 XRD 图谱，可以看出，显示出相似的衍射图谱。

从不同阴极制备的铜粉的 X 射线衍射图谱可以看出，不同阴极制备的铜粉的 XRD 图谱基本相同，表明其主要由纯铜相组成。其中不锈钢做阴极的铜粉在 43.266°、50.449°、74.144°、89.916° 时出现铜的衍射峰，且为 Cu(111)、(200)、(220)、(311)(PDF 卡片 04-0836) 晶面峰，而 Al 做阴极也在相同的位置出现 Cu 晶面峰，分别在 (111)、(200)、(220)、(311)，表明由不同阴极制备得到的铜粉结构相同，且 Al 为阴极制备的铜粉

在 (111) 面上衍射峰更强，结晶更好。

2.4 铜粉生长机理

电解铜粉生产的铜粉呈树枝状，具有纯度高、比表面积大、压制性好的优点，是铜粉生产的主要方法之一。其生产工艺为阳极采用电解铜板，阴极为不锈钢，以硫酸铜溶液为电解液，通入电流使得阴极上氢气与铜粉同时析出，从而得到细而疏松的粉末。

其中电解铜粉过程 (图 10a) 的反应为：

阳极主反应：



阴极主反应：

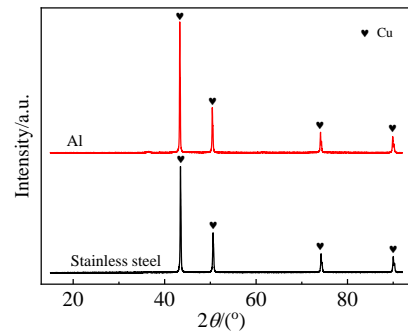


图 9 不同阴极电解铜粉样品 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of electrolytic copper powder samples with different cathodes

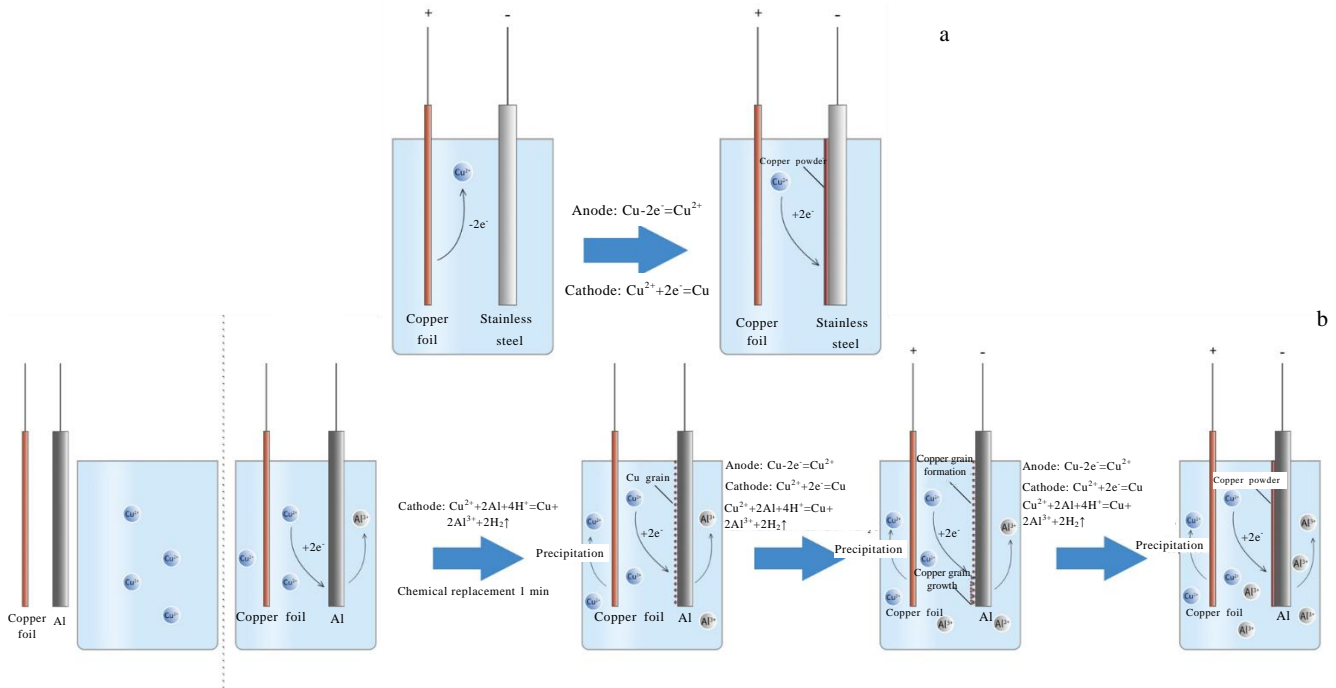


图 10 电解铜粉和化学-电化学协同反应的反应过程示意图

Fig.10 Mechanism diagrams of the reaction process of electrolytic copper powder (a) and chemical-electrochemical synergistic reaction (b) for preparing copper powder

金属结晶时晶核的形成有 2 种方式：均匀形核和非均匀形核。化学-电化学协同反应制备铜粉属于非均匀形核过程，铜粉沉积层的结构、性能和电结晶过程中新晶粒的生长方式和过程密切相关，同时与电极表面的结晶状态密切相关。

与电解铜粉过程不同的是在化学反应 1 min 的过程中，由于 Al 与 Cu 之间存在电位差，存在双电层，特别是铜粒子在紧密层中的吸附对沉积过程有明显影响。 Cu^{2+} 反应粒子吸附，即使是微量的吸附，都将在很大程度上既影响铜粉在阴极析出速度和位置，又影响随后铜粉的结晶方式和致密性，因而是影响结构和性能的关键因素。金属的电结晶过程主要有 2 种形式：一是阴极还原的新生态吸附原子聚集形成晶核，晶核逐渐长大形成晶体；另一种是新生态原子吸附在电极表面扩散，达到某一位置并进入晶格，在原有金属的晶格上延续生长^[25]。对于面心立方体结构的铜粉最有利于完成的面是 (111)，其次是 (200) 和 (220)。化学反应 1 min 后开始通电电沉积， Cu^{2+} 从溶液迁移到 Al 电极表面电沉积时，优先在化学反应形成的新生态铜晶核上原位生长形成晶体，最终形成树枝状铜粉如图 10b。

3 结 论

1) 随着化学反应时间的延长，铜粉的平均粒度逐渐增大，铜粉由松散树枝状转变树枝连接。

2) 随着电流密度的增加，铜粉平均粒度逐渐减小，铜粉从致密、块状树枝状改变为松散的树枝状。

3) 化学-电化学协同反应得到铜粉最佳的工艺参数为：化学反应时间 1 min，电流密度 300 A m^{-2} 。

4) 化学-电化学协同反应晶粒生长机制为在化学反应生成晶核上原位生长形成树枝状晶体。

参考文献 References

- [1] Wahyudi S, Soepriyanto S, Mubarak M Z *et al.* *Journal of Engineering Science and Technology*[J], 2021, 16(4): 3072
- [2] Nekouie R K, Rashchi F, Joda N N. *Powder Technology*[J], 2013, 237: 554
- [3] He W, Duan X C, Zhu L. *Journal of Central South University of Technology*[J], 2009, 16(5): 708
- [4] Wang Hongdan(王宏丹), Xia Wentang(夏文堂), Ren Bingzhi(任兵芝) *et al.* *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2019, 29(4): 12
- [5] Huang Hui(黄 惠), Zhou Jiyu(周继禹), Fu Renchun(付仁春) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 490
- [6] Hu Lei(胡 磊), Zhu Xiaoyun(朱晓云). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2017
- [7] Zhao Shaofan(赵少凡), Xia Zhidong(夏志东), Zhou Hu(周 虎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 535
- [8] Zhou Quanfa(周全法), Jiang Pingping(蒋萍萍), Zhu Wen(朱雯) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 32(2): 179
- [9] Wang Qingfe(王青锋), Liu Xiangxuan(刘祥萱), Wang Xuanjun(王煊军). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2007, 36(1): 45
- [10] Wang Yumian(王玉棉), Yu Mengjiao(于梦娇), Wang Sheng(王 胜) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2007, 21(S1): 126
- [11] Huang Hui(黄 惠), Lai Yaobin(赖耀斌), Fu Renchun(付仁春) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1497
- [12] Tan Ning(谭 宁). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008
- [13] Niu Yumeng(牛雨萌), Lai Yijian(赖奕坚), Zhao Binyuan(赵斌元) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2018, 49(5): 5041
- [14] Xue J Q, Wu Q, Wang Z Q *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2006, 82(3-4): 154
- [15] Nikolić N D, Branković G, Pavlović M G. *Powder Technology*[J], 2012, 221(5): 271
- [16] Gökhan O, Gizem G G. *Journal of the Serbian Chemical Society*[J], 2012, 77(5): 651
- [17] Wang M Y, Wang Z, Guo Z C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(6): 1154
- [18] Pavlović M G, Pavlovic L J, Maksimović V M *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2010, 5(12): 1862
- [19] Boz M, Hasheminasari M. *Steel & Composite Structures*[J], 2013, 15(2): 151
- [20] Zheng Jingwu(郑精武), Jiang Liqiang(姜力强). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2001, 11(6): 26
- [21] Xiang Xiaoyan(向小艳), Xia Wentang(夏文堂), Yang Wenqiang(杨文强) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2019, 24(1): 23
- [22] Demirkiran N. *Revista de Chimie*[J], 2013, 64(4): 378
- [23] Ge J, Zhu X Y, Long J M *et al.* *Materials Research Express*[J], 2020, 8(9): 96 302

- [24] Chen Shengli(陈胜利). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, Changsha: Central South University, 2011 2002
- [25] Liu Aiqin(刘爱琴). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D].

Study on Preparation of Electronic Grade Ultrafine Copper Powder by Chemical-Electrochemical Synergistic Reaction

Fang Yachao^{1,2}, Yang Congqing^{1,2}, Huang Hui^{1,2}, Pan Mingxi², He Yapeng^{1,2}, Chen Buming^{1,2}, Guo Zhongcheng¹

(1. College of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Kunming Gaoju Technology Co., Ltd, Kunming 650106, China)

Abstract: The particle size distribution of copper powder produced by the electrolysis method in china is generally above 30 μm , and most of the copper powder obtained is concentrated in the low-end fields with low added value, which cannot meet the higher requirements of the electronic information field. This study used chemical-electrochemical synergistic reaction to prepare electronic grade ultrafine copper powder, and discussed the influence of chemical reaction time, current density and cathode composition on the particle size, morphology and structure of copper powder. The results show that with the extension of the chemical reaction time, the particle size of the copper powder gradually increases, and the dendritic shape gradually becomes dense. With the increase of the current density, the particle size gradually decreases, showing a well-dispersed dendritic shape. The optimal process conditions are determined as follows: the chemical reaction time is 1 min, the current density is 300 A m^{-2} , and the cathode plate is Al. Under this process, a dendritic ultrafine copper powder with an average particle size of 6.44 μm , a bulk density of 0.828 g cm^{-3} and good dispersibility can be obtained. It is further proved that the chemical-electrochemical synergistic reaction mechanism is that the substitution reaction generates crystal nuclei in advance, and electrochemical deposition grows in situ on the crystal nucleus to form dendritic crystals.

Key words: electrolytic copper powder; displacement reaction; ultrafine copper powder; dendritic; chemical-electrochemical synergistic mechanism

Corresponding author: Huang Hui, Ph.D., Professor, College of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: huihuanghan@kust.edu.cn