

镀银鳞片石墨的制备研究

龚正朋¹, 游敏¹, 张露露¹, 吴建好², 魏晓红¹

(1. 三峡大学机械与材料学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 中南大学物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 为制备可用于高性能电池电极和导电胶的石墨填料, 采用了不经敏化、活化处理而直接在碱性镀液中进行化学镀银的方法制备了镀银鳞片石墨。研究了石墨镀前预处理、镀液温度和主盐添加量等因素对镀银石墨电阻率和电导率的影响。结果表明: 在研究所采取的试验条件下, 工艺参数取镀液温度 60℃、主盐添加量为石墨的 15% 时, 经过化学镀银处理后电导率提高了大约 4.16 倍。观察镀银石墨的扫描电镜 (SEM) 形貌发现, 所采取的化学镀工艺可制得符合要求的镀银鳞片石墨。

[关键词] 化学镀银; 鳞片石墨; 导电率; 填料

[中图分类号] TG178; TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0073-03

Study on the Preparation of Ag-coated Flake Graphite

GONG Zheng-peng¹, YOU Min¹, ZHANG Lu-lu¹, WU Jian-hao², WEI Xiao-hong¹

(1. College of Mechanical and Materials Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

2. School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] In order to prepare Ag-coated flake graphite used as filler of conductive adhesive or poles of the battery, the electroless plating procedure was investigated that plated the silver directly in alkaline solution without activation or sensitize treatment. The effects of some process parameters such as pre-treatment, before electroless plating, the temperature of the solution and the addition of the solvent were studied. The results from experiment show that the conductivity of the Ag-coated flake graphite is increased by 416 % against that from un-coated graphite under the condition of the ratio of solvent over graphite taken as 15% and plating at 60℃. And it is also supported with the analysis of the images from scanning electron microscopy (SEM).

[Key words] Electroless silver plating; Flake graphite; Conductivity; Filler

0 引言

在高性能功能材料的原材料制备中, 通过表面涂镀来得到人们所需要的功能较为普遍^[1,3]。一般情况下, 在常用聚合物基体中添加适宜的导电填料即可得到所需的导电高分子材料^[4,6]。常用的导电填料以金属填充物为多, 如 Kang S K 等^[4]以铜为填充金属, 在铜粒子表面上包覆一层薄的低熔点合金涂层 (熔点低于 150℃), 加入助剂并填入到热塑性聚合物后可制得电导率高、固化温度低、粘接性能良好的低成本导电胶; 路庆华^[5]利用在真空条件下球磨处理过的镀银铜粉制得了新型导电胶, 以提高耐银迁移性。而在另一方面, 由于表面镀金属的非金属粉体材料具有质量轻、与基体材料相容性好以及所制得的材料性能良好而备受青睐^[1,3]。在目前使用的将金属涂、镀到非金属材料表面的方法中, 化学镀因具有设备简单、操作控制方便等优点, 应用较为广泛^[1,2]。一般情况下, 化学镀需要活化、敏化及还原等预处理措施来提高对象的表面活性。为简化施镀工

艺和提高效率, 同时考虑到鳞片石墨对于涂层的耐湿和导电性能均有利^[7], 本文试图通过调整工艺措施, 在无需进行活化和敏化预处理的条件下, 研究制备镀银鳞片石墨。

1 试验部分

1.1 镀前亲水化和表面粗化预处理

本试验中所用到的天然鳞片石墨粒度为 100 目, 含碳量为 99%, 石墨具有比表面积大、表面凹凸不平等特点, 镀前亲水化和表面粗化预处理能有效改善鳞片石墨的分散性及银在石墨表面沉积的均匀性^[1]。预处理工艺流程根据参考文献[3]制定: 于 20% NaOH 溶液中煮沸 10min→超纯水冲洗至中性→20% HNO₃ 溶液中煮沸 10min→超纯水冲洗至中性, 石墨处理量为 25g/L, 超纯水冲洗以及过滤都采用真空抽滤的方式。将经过上述处理的鳞片石墨在 60℃ 下真空干燥 10h。石墨粉体在镀液中的分散对化学镀起着决定性的作用, 在石墨悬浮液中加入表面活性剂羧甲基纤维素钠溶液^[8], 使其浓度为 500mg/L, 以利于石墨能在镀液中较好地分散。

1.2 化学镀

经过预处理的石墨为基体, 一次处理量为 5g, 在连续磁力搅拌的情况下, 加热到预定温度后, 同时滴液加入还原液和氧化

[收稿日期] 2006-11-15

[基金项目] 湖北省教育厅科研计划重大项目 (2003Z001)

[作者简介] 龚正朋 (1981-), 女, 湖北随州人, 硕士, 从事表面工程方面的研究。

剂,至化学反应完全(此时镀液的颜色不再改变)。用无水乙醇清洗后,用超纯水冲洗至中性,真空干燥,进行性能检测。

本试验所采用的化学镀银原料为:硝酸银溶液(AgNO_3 质量浓度为 $20 \sim 40\text{g/L}$)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 3%)、无水乙醇、乙醛(CH_3CHO)、氢氧化钠溶液(NaOH 的质量分数为 2.5%)和适量的超纯水。

首先将乙醛和无水乙醇按体积比为 $1:100$ 混合均匀,倒入滴液漏斗中待用;再在硝酸银溶液中加入氨水,将产生的黑色沉淀完全溶解,加入氢氧化钠溶液使其再次产生沉淀,直到不再产生沉淀为止,再加入氨水直至溶液澄清,将如此配好的银氨溶液,倒入另一滴液漏斗。施镀时,同时滴加乙醛溶液和银氨溶液。

1.3 性能测定

镀银石墨粉用 CS-2210 电子式万能试验机压样,数显游标卡尺测量样品尺寸,再采用 LDM 150D 离子溅射镀膜台对样品表面蒸金,用 Kaise SK-6440 型万用表测定其电阻值。用 PHILIPS XL30 EBSE 扫描电子显微镜对镀银前后的鳞片石墨形貌进行观察。

2 试验结果

2.1 预处理的影响

在将硝酸银中银的质量占石墨质量(即镀银量)的百分比固定为 10% 、镀液温度为 60°C 的条件下,对比了石墨经过亲水化、粗预处理和未经预处理的化学镀效果,结果是前者的平均电阻率约为 $0.197\Omega \cdot \text{cm}$,而后者约为 $0.452\Omega \cdot \text{cm}$,即经历化学预处理后,石墨化学镀银后的电阻率降低了约 56.4% ,说明亲水化、粗化预处理对化学镀的效果影响显著,石墨表面包覆的银层也可能更为均匀。

2.2 镀液温度的影响

将镀银量取定为 20% ,石墨经过预处理,在不同镀液温度下,测得各样品的电阻率绘于图 1。

从图 1 中可以看出当镀液温度低于 65°C 时,电阻率随着温度的升高有所降低,而当温度高于 65°C 后,电阻率迅速上升,其后又趋于稳定。可能是因为温度过高引起了镀液的分解,影响了化学镀的质量,银在石墨表面的沉积减少,而且镀液发生氧化产生了杂质。

反应温度对化学镀的影响较大,在温度较低时,化学镀反应较慢,温度升高使得银镀层易形成稳定的晶体结构,沉积在石墨表面的几率增加,温度过高时,银析出的速率非常快,以单质的或氧化物的形式析出,包覆在石墨上的几率下降,使得电阻率变大。

2.3 镀银量的影响

将施镀条件取定为经预处理、温度 60°C ,石墨的处理量为 5g ,改变镀银量(硝酸银中银的质量占石墨质量的百分比),测得样品的平均电阻率。以纯石墨的电导率为分母,计算出不同镀银量时样品的相对电导率,如图 2 所示。由图 2 可知,当镀银量为 15% 时镀银后石墨粉的电导率最高,约为纯石墨的 5.16 倍。在化学镀银时,若硝酸银浓度过低,待镀石墨面积相对过

图 1 镀液温度对镀银石墨电阻率的影响

Figure 1 Effect of action temperature on the resistivity

图 2 镀银量对镀银石墨相对电导率的影响

Figure 2 Effect of Ag addition on the resistivity

大,导致反应速度缓慢,化学镀时氧化剂过多会引起镀液的不稳定,易于自分解,镀银质量也会下降。由于采用了滴注补加方式,氧化剂和还原剂能够充分接触,反应比较完全,镀液中银离子的浓度增加有利于促进反应的进行,但当银离子的浓度增加到一定程度时,优势不再明显,反而会妨碍银的析出。

2.4 镀银石墨的形貌

图 3 对比了化学镀银前后的石墨表面形貌,其中图 3a 为未经镀银处理的鳞片石墨,而图 3b 是经过镀银量为 10% 、镀液温度为 60°C 施镀所得样品的 SEM 图像,所镀银在图像中呈白色。由图 3b 可知在该条件下也得到了涂镀效果较好的镀层。

图 3 鳞片石墨的 SEM 照片

Figure 3 SEM images of graphite

3 结论

1) 预处理使鳞片石墨表面粗化、亲水化,提高了表面活性,有利于银在其上的沉积。镀液温度对化学镀的效果影响显著,对电阻率而言 65°C 时较好。温度低时反应速度低,沉积较慢,银易于团聚;而温度过高易引起镀液的自分解,银从镀液中析出,影响鳞片石墨的镀银质量。

2) 在试验条件下,镀银量为 15% 时最佳,因为较低时 Ag 涂覆不完全,而镀银量过高,可能导致镀液的不稳定,且易团聚,电阻率反而上升。

虽没有经过活化、敏化处理,本研究所采用的工艺仍然较好地完成了鳞片石墨化学镀银过程,电阻率明显降低,降低了成本,简化了镀银工艺。针对相关因素的影响,有必要进一步深入研究。

[参考文献]

- [1] 王贵青,孙加林,陈敬超. 石墨颗粒表面化学镀铜研究[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 36-40
- [2] Cheng H M, Zhou B L, Zheng Z G. Chemical silver plating on carbon

fibers [J]. *Plat. Surf. Finish*, 1990, 77 (5): 130-132

- [3] 李艳,肖清贵. 镀铜石墨粉的制备研究[J]. *表面技术*, 2006, 35 (1): 60-62
- [4] Kang S K, Purusnotnman S. Development of low cost, low temperature conductive adhesives [A]. *Proceedings of the 48th Electronic Components and Technology Conference* [C]. IEEE, 1998. 1031-1035
- [5] 路庆华. 新型导电胶的研究(II)耐银迁移导电胶的研究[J]. *功能*

材料, 1998, 29 (4): 439-441

- [6] 李世鸿,郎彩,杜红云,等. 中温固化金导电胶的研究[J]. *中国胶粘剂*, 1998, 7(5): 1-3
- [7] 杨德容,郑小玲,张露露,等. 鳞片石墨对环氧涂层耐水性性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2006, 25 (4): 27-29
- [8] 王周福,庞业华,孙加林,等. 天然鳞片石墨在水中的分散性研究[J]. *化工矿物与加工*, 2002, 31 (11): 1-3

(上接第60页)

[参考文献]

- [1] 许振明,徐孝勉. 铝和镁的表面处理[M]. 上海:上海科技出版社, 2005. 405-440
- [2] Xiang Y H, Hu W B, Liu X K, et al. Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys [J]. *Trans. IMF*, 2001, 79 (1): 30-32
- [3] Fairweather W A. Electroless nickel plating of magnesium [J]. *Trans IMF*, 1997, 75 (3): 113-117
- [4] Sharma A K. Electroless nickel plating on magnesium alloy [J]. *Metal Finishing*, 1998, (3): 10-18
- [5] 叶宏,孙智富,张鹏,等. 镁合金化学镀镍研究[J]. *材料保护*, 2003, 36 (3): 27-29
- [6] 李立清,肖友军. 镁合金上化学镀镍工艺的研究[J]. *南方冶金学院学报*, 2004, 25 (5): 54-58
- [7] 马壮,孙方红,胡文全. 镁合金化学镀 Ni-P 的工艺研究[J]. *表面技术*, 2005, 34 (6): 45-47
- [8] 王建泳,成旦红,张庆,等. AZ31 镁合金无氰化学镀镍工艺研究[J]. *电镀与涂饰*, 2006, 25 (3): 43-46
- [9] 尹建军,李元东,梁卫东,等. 镁合金表面电镀锌的预处理工艺研究[J]. *甘肃工业大学学报*, 2003, 29 (1): 36-38
- [10] 余刚,刘云娥,胡波年,等. 镁合金焦磷酸盐镀铜工艺的研究[J]. *湖南大学学报*, 2005, 32 (4): 77-81
- [11] 牛丽媛,李光玉,江中浩,等. 镁合金镀镍磷合金及无铬前处理工艺[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2006, 36 (2): 148-152

(上接第67页)

从表1可知,化学镀经400℃左右的热处理后,其硬度可以达到镀硬铬的水平。模具经化学镀后,不必进行修理,可直接用于生产。

3 应用

图1、图2为经过化学镀处理的拉深模,图1为凸模,图2为凹模。

图1 凸模

Figure 1 Punch

图2 凹模

Figure 2 Die

化学镀镍后的拉深模,已在广东东莞等一些生产厂进行了

- [12] Huo Hongwei, Li Ying, Wang Fuhui. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer [J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 1467-1477
- [13] 贾志华,王玉平. 镁及镁合金化学镀 Ni-Cu-P 三元合金工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2004, 23 (3): 6-8
- [14] 饶乾阳,蒙继龙,吴大庆,等. 镁合金化学镀 Ni-W-P 合金的研究[J]. *表面技术*, 2005, 34 (3): 38-39, 45
- [15] 刘新宽,向阳辉,胡文彬,等. 镁合金化学镀工艺研究[J]. *电镀与涂饰*, 2004, 23 (5): 16-18
- [16] 李建中,邵忠财,田彦文. 以硫酸镍为主盐的镁合金化学镀镍[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15 (1): 152-156
- [17] 饶乾阳,蒙继龙,徐建. 镁合金化学镀镍-磷新工艺[J]. *新技术新工艺*, 2005, (3): 63-64
- [18] 李建中,邵忠财,郝建军,等. “两步”法镁合金化学镀镍的研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2005, 26 (3): 282-284
- [19] 玄兆丰,刘景辉,王立夫,等. AZ91D 镁合金直接化学镀镍工艺的研究[J]. *汽车工艺与材料*, 2005, 8: 20-21
- [20] 罗胜联,戴磊,周海晖,等. 镁合金新型电镀工艺研究[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2006, 33 (3): 106-109
- [21] 闫忠琳,赵玮霖,叶宏. 镁合金表面热喷涂及扩散处理[J]. *焊接*, 2006, (7): 24-26
- [22] Frank Hollstein, Renate Wiedemann, Jana Scholz. Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp magnesium alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, (162): 261-268
- [23] 吴国松,曾小勤,郭兴伍. 气相沉积膜层在镁合金表面改性中的应用[J]. *材料工程*, 2006, (1): 61-65

应用,使用效果良好,不但硬度高、耐磨性好,而且摩擦因数小,经过热处理的模具是普通模具使用寿命的2~3倍。

[参考文献]

- [1] 邹济林. 表面强化技术在模具型腔的应用[J]. *模具工业*, 2001, 243 (5): 44-47
- [2] 梁平. Ni-P 化学镀层正交实验设计及形貌结构分析[J]. *电镀与涂饰*, 2005, 24 (11): 15-16
- [3] 黄林国. Ni-P 化学镀层在动态加载条件下的摩擦学性能研究[J]. *中国表面工程*, 2003, 58 (1): 27-28
- [4] 高红霞. Ni-P-SiC-PTFE 化学复合镀层摩擦性能研究[J]. *表面技术*, 2003, 32 (2): 31-32
- [5] 张放. 化学镀在模具上的应用及修复[J]. *表面技术*, 2003, 32 (4): 63-64
- [6] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京:国防工业出版社, 2000. 77-78