

乙二醇介质中铜微粉表面化学镀银的研究

李雅丽, 付新, 党蕊

(渭南师范学院 化学与生命科学学院, 渭南 714000)

[摘要] 在新生成的铜微粉表面化学镀银, 用扫描电镜、X射线衍射仪、动态光散射粒径测试仪和热重仪对粉体进行表征和性能测试, 分析了粉体导电性、抗氧化性及粒径大小和分布的影响因素。结果表明: 在乙二醇介质中采用液相还原法, 通过葡萄糖预还原, 用甲醛进行二次还原, 控制银与铜物质的量之比为 2:1, 可得到抗氧化性、导电性良好的银包铜微粉。

[关键词] 乙二醇; 化学镀银; 银包铜粉; 导电浆料

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0060-03

Study on the Electroless Silver Plating on Copper Powders in Ethylene Glycol Medium

LI Ya-li, FU Xin, DANG Rui

(College of Chemistry and Life Sciences, Weinan Normal University, Weinan 714000, China)

[Abstract] The surface of copper powders was plated with silver. The silver-coated copper powder was characterized and its performances were tested by XRD, DLS and TG. The influence factors of conductivity, antioxidativity and its particle size were analyzed. The results show that silver-coated copper powders are prepared by liquid chemical reduction method, which glucose as pre-reductant and formaldehyde as reductant in ethylene glycol system. The mole ratio of copper and silver is 2:1. Silver-coated copper powders exhibit excellent conductivity and antioxidativity.

[Key words] ethylene glycol; electroless plating silver; silver-coated copper powder; electronic paste

随着当今电子技术的日益发展, 人们对于电子元件与设备的性能要求越来越高。作为一种具有良好机械性能和导电性能的电子材料, 导电浆料越来越受到人们的青睐, 其填料粉末——银包铜微粉属于我国“十二五”新材料产业特种金属功能材料的重点产品之一, 它以导电性好、抗氧化性高等特点, 在电子浆料、导电涂料、电子屏蔽材料、工业催化和抗菌材料等许多领域具有良好的应用前景^[1]。

关于银包铜粉的制备方法已有许多相关报道^[2], 较多的人采用化学还原法, 可以得到成分均一、粒度均匀的微粒, 且反应条件温和, 制备过程和设备简单, 操作方便且可控性好^[3]。目前, 国内有关银包铜粉的主要研究工作侧重于水溶液中制备工艺参数的探讨。采用化学还原法的关键是寻找一种合适的还原剂和反应介质, 笔者在乙二醇体系中采用液相还原法, 结合直接置换法进行铜微粉表面的化学镀银, 工艺简单, 制得导电性良好的银包铜微粉, 并进行结构表征和性能测试。

1 实验

1.1 银包铜微粉的制备

制备工艺流程如下: 硫酸铜分散→预还原→还原→铜微粉→离心分离→多次清洗→再分散→置换镀银→离心分离→反复洗涤→干燥→银包铜微粉。

具体方法为: 在强烈电磁搅拌条件下, 于乙二醇中分散一定量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 控制温度滴加一定浓度的 NaOH 溶液至生成深蓝色沉淀, 再缓慢滴加葡萄糖溶液, 搅拌 30 min 后生成红棕色 Cu_2O 沉淀。继续缓慢滴加甲醛溶液至沉淀变黑, 反应一段时间后, 将沉淀进行离心分离并洗涤, 制得铜微粉^[3]。即刻将新制铜粉用乙二醇分散, 在搅拌条件下缓慢滴加一定浓度的硝酸银溶液, 反应 1 h 后进行离心分离、洗涤、干燥, 得到银包铜微粉^[4]。所用搅拌仪器为 HJ-3 数字恒温磁力搅拌器。

[收稿日期] 2012-01-10; **[修回日期]** 2012-03-09

[基金项目] 陕西省自然科学基金(2011JM6005)

[作者简介] 李雅丽(1965—), 女, 陕西渭南人, 教授, 主要研究方向为导电油墨的应用。

1.2 银包铜微粉的表征和性能测定

将粉体在 100 °C 烘烤 1 h 后,用万用表测其电阻值(电极距离 1 cm)^[4];用 ZRY-2P 综合热分析仪对粉体进行差热-热重测试(升温速率 15 °C/min,气氛为空气),分析粉体的抗氧化性^[5];用 ZEN3600 型动态光散射粒径测试仪分析粉体的粒径及粒径分布;用 MX-2600FE 型扫描电镜(SEM)表征铜微粉表面镀银后的形貌^[6];用 D8-discover 型 X 射线衍射仪(XRD)表征铜微粉表面镀银后的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 银包铜微粉的结构表征

乙二醇体系中银和铜的物质的量比为 2 : 1 时,粉体的粒度分布情况见图 1,其微分布曲线表明,在该介质中所得粉体粒度分布较均匀。测出铜粉的平均粒径为 462.7 nm,银包铜粉的平均粒径为 534.7 nm。

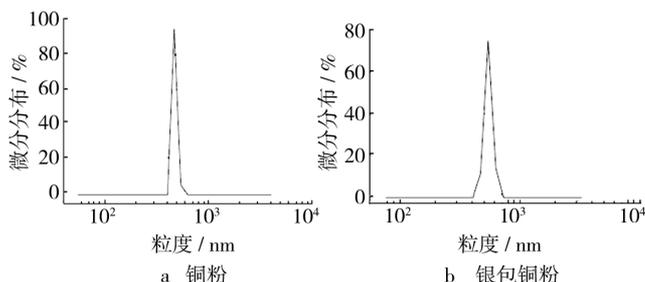


图 1 粉体的粒度分布图

Fig. 1 Size distribution of powders

铜微粉表面镀银后的形貌见图 2,可见超细银粒在铜表面覆盖较完全。

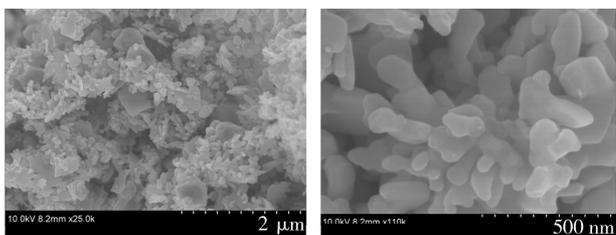


图 2 银包铜粉的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of Cu-Ag coated powders

铜微粉表面镀银(Ag,Cu 物质的量比为 2 : 1)后的 XRD 衍射谱见图 3。衍射图谱中未出现任何杂峰,出现的 4 个衍射峰(38.12°,44.30°,64.46°,77.38°处)与标准单质银的图谱相一致,表明谱图只包含 Ag 特征峰,而不含有 Cu 特征峰^[5]。

2.2 银包铜粉的抗氧化性分析

乙二醇体系中银与铜物质的量比分别为 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 时,粉体的热重曲线见图 4。分析知:1)在 200~250 °C 时,失重主要为粉体表面毛细凝聚水的蒸

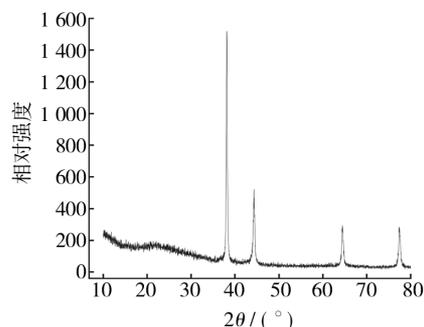


图 3 银包铜粉的 XRD 衍射谱图

Fig. 3 XRD pattern of Cu-Ag coated powders

发所致。2)若粉体表面被银包覆不完全(如图 4a 和 b),在温度低于 250 °C 时就开始氧化增重,且随温度升高,增重明显;而包覆较完全(如图 4c)时,温度达 350 °C 才开始氧化增重,随温度升高,增重不明显。3)高温条件下,不同粉体的增重比率变化差异较大,随着银包铜粉中银比例的增大,粉体的增重比率明显减小,如 700 °C 时,银铜比为 1 : 1 时的增重达 10.34%,而银铜比为 2 : 1 时仅为 5.38%,说明这时银较好地包覆在铜表面。所以,铜微粉表面镀银工艺中,最佳银铜物质的量比为 2 : 1。

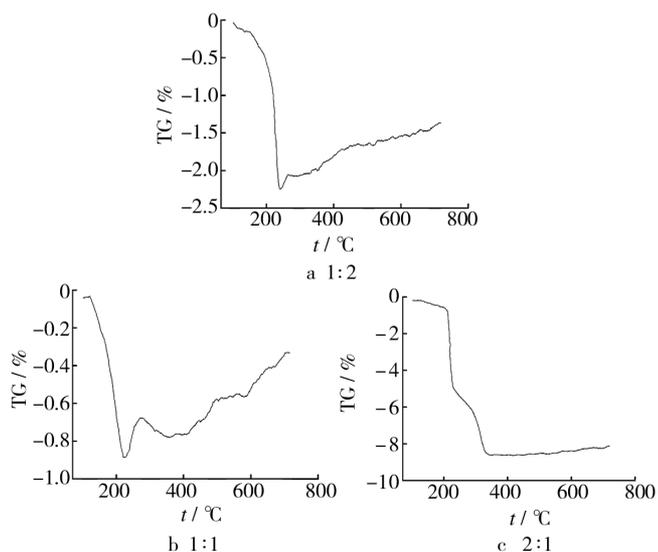


图 4 不同银包铜粉体的热重曲线

Fig. 4 TG graph of of Cu-Ag coated powders

2.3 粉体的粒径分布分析

通过对比试验,研究了不同还原方法对 Cu 粒径的影响。采用甲醛直接还原法时,由于制得的 Cu 粉颗粒粗大,放置后在较短的时间内可见沉淀溶液即澄清。葡萄糖预还原法是在强碱性介质中先用葡萄糖将 Cu²⁺ 还原成 Cu₂O,再加入甲醛溶液将 Cu₂O 还原成铜粉,此法延长了还原反应中 Cu₂O 中间体生长的时间,所制得铜粉颗粒较小,需通过离心分离才能获得。由反应现象可见,预还原法所得到的铜粉比直接还原法得到的铜粉颗粒小,分散性好,较好地改善了铜粉的粒径分布。

2.4 银包铜微粉导电性分析

2.4.1 反应介质对粉体导电性的影响

分别在水、乙二醇、丙三醇介质中,采用葡萄糖预还原法制得铜粉,并经化学镀银制得银包铜粉,其电阻值测试结果见图5。可见,反应介质对粉体导电性的影响较大,在水中所得银包铜粉的电阻值较高,而在醇体系中反应所得粉体的电阻值较为理想,尤其在丙三醇中所得粉体的电阻值更稳定。由于醇介质中所得粉体电阻值差别不大,而丙三醇的黏度大,粉体分离操作困难,因此实验中选用乙二醇作为反应介质。

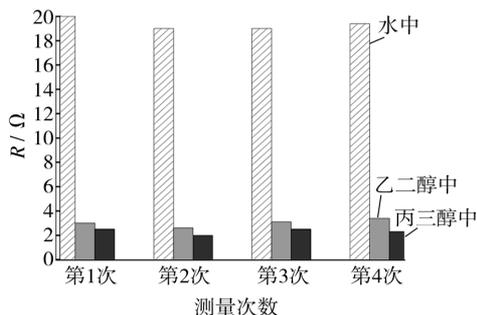


图5 不同介质中所得银包铜粉的电阻值

Fig. 5 The resistance of Cu-Ag coated powders at different medium

2.4.2 还原剂甲醛用量对粉体导电性的影响

对比甲醛和硫酸铜物质的量比分别为1:1和3:1两种条件,粉体的电阻值测量结果见图6。实验表明,以甲醛为还原剂时,其用量需过量,约为 Cu^{2+} 物质的量的3倍。理论上,由反应 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HCHO} + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cu} \downarrow + \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 可见,甲醛与铜的物质的量比应为1:2,但实际上,由于甲醛还原 Cu_2O 时必须在碱性条件下进行,且在50℃搅拌的条件下,甲醛有一定挥发性,所以为了使反应进行完全,必须使用过量还原剂,否则 Cu_2O 不能完全还原为Cu,将会影响粉体的导电性。

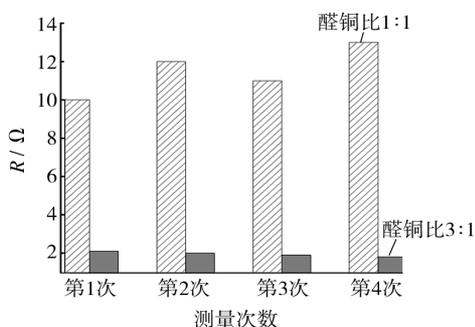


图6 不同甲醛用量下所得粉体的电阻值

Fig. 6 The resistance of Cu-Ag coated powders at different amount of formaldehyde

2.4.3 不同化学镀方法对粉体导电性的影响

还原法是将新制铜粉用乙二醇分散后,先加入一

定量的还原剂,即甲醛,然后在50℃水浴条件下滴加 AgNO_3 还原,制得银包铜粉。直接置换法^[7]是将新制铜粉用乙二醇分散后,立即在室温、搅拌条件下滴加 AgNO_3 溶液发生直接置换反应,制得银包铜粉体。两种粉体的电阻值测试结果见图7,可见在常温下采用直接置换法即可制得导电性良好的粉体,这可使制备银包铜粉的工艺大大简化,并降低能源消耗。

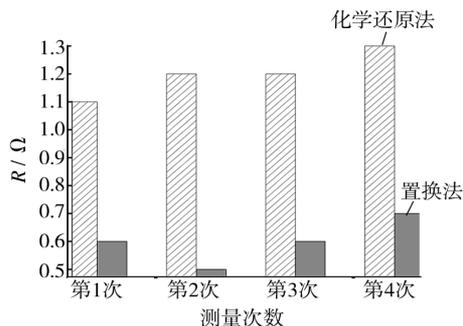


图7 不同化学镀法所得粉体的电阻值

Fig. 7 The resistance of Cu-Ag coated powders by different electroless plating methods

3 结论

1) 在乙二醇介质中,以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用二步化学还原法,延长 Cu_2O 中间体生长时间以控制铜粉的粒度及粒径分布,当甲醛与铜物质的量比为3:1,银与铜物质的量比为2:1时,可获得包覆较完全的银包铜粉体,且粉体导电性良好。

2) 采用直接置换法在新生铜粉表面化学镀银时,随银相对用量(相对于铜)的增大,所得粉体在高温下的增重比率明显减小。当银与铜物质的量比控制在2:1时,制得的银包铜粉抗氧化性较好。

[参考文献]

- [1] 何为,杨颖. 导电油墨制备技术及应用进展[J]. 材料导报,2009,23(11):30-33.
- [2] 马青山,宣天鹏. 银包铜粉的制备工艺及研究进展[J]. 稀有金属快报,2007,26(8):10-14.
- [3] HAYASHI T. Production of Silver-coated Copper-based Powders:US,5178909[P]. 1993-01-12.
- [4] 程原,高保娇,梁浩. 微米级镀银铜粉复合导电涂层的导电性研究[J]. 应用基础及工程科学学报,2001,9(2/3):184-190.
- [5] 高保娇,高建峰,蒋红梅,等. 微米级铜-银双金属粉镀层结构及抗氧化性[J]. 物理化学学报,2000,16(4):366-369.
- [6] 吴秀华,赵斌,邵佳敏. 不同形貌双金属粉的制备及性能[J]. 华东理工大学学报,2002,28(4):402-405.
- [7] 田建华,陈建,李春林. 石墨粉表面化学置换镀铜研究[J]. 表面技术,2009,38(6):67-69.