

镀银铜粉的制备及其导电性研究

徐景雨 蔡晓兰* 王开军 孙鸿鹏

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要 采用乙二胺调节 A 液 pH 值, 用化学置换法制备镀银铜粉。讨论了银氨溶液的浓度, pH 值以及银氨离子和还原剂的摩尔比对镀银铜粉导电性能的影响。结果表明, 采用乙二胺调节 A 液 pH 的方法, 所得粉末表层无点缀结构的银颗粒生成, 抑制了铜氨离子的生成。而且当银氨离子浓度为 0.06 mol/L, pH 为 9.5, 银氨离子和还原剂摩尔比为 1:1 时, 镀银铜粉的导电性能最佳。

关键词 镀银铜粉 乙二胺 导电性

中图法分类号 TQ153.16; **文献标志码** B

当今国内研究开发的导电涂料、导电浆料、导电塑料、导电胶中所使用的导电填料绝大部分采用微米级金属粒子。常用的填料有金、银、铜和镍、金粉和银粉是其中最早使用的导电粒子, 其导电性优异, 化学稳定性、耐气候性、耐氧化性、耐介质腐蚀性能极优, 但价格昂贵。铜粉以其良好的导电性、低廉的价格而备受青睐, 具有广阔的应用前景, 但它在空气中极易氧化, 其材料的导电性迅速下降。因此, 国内外在未来导电金属粉体的研究与发展方向, 重点是开发复合导电金属粉体材料。其中, 镀银铜粉是通过在微米级或者亚微米级铜粉的表面包覆一层银, 从而形成镀银铜粉, 这样既能提高铜的抗氧化能力, 又降低了使用纯银产生的高成本, 同时可保持银粉、铜粉的优良特性, 因此可广泛应用于电磁屏蔽、导电胶、导电橡胶、聚合物浆料、导电、导静电涂料以及各种有导电、导静电等需要的微米技术领域以及非导电性物质表面改性等工业, 是一种新型的导电复合粉末^[1-3]。

目前大多数镀银铜粉的制备都是在银氨溶液中, 但是该法镀银时, 一次性只能得到表面点缀结构状镀层, 主要是因为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的吸附作用要强于 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的吸附作用, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 排斥 Ag^{+}

2011 年 11 月 9 日收到, 11 月 17 日修改

第一作者简介: 徐景雨(1985—), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 研究方向: 复合粉体以及导电浆料。E-mail: xujingyu@163.com。

*通信作者简介: 蔡晓兰(1965—), 女, 四川成都人, 教授, 研究方向: 粉体材料制备与产业化生产。E-mail: cxl9761@163.com。

$(\text{NH}_3)_2^+$ 与铜粉的接触从而阻碍置换反应继续进行^[4-7]。本文用乙二胺调节 A 液 pH, 生成了乙二胺铜离子, 防止铜氨离子吸附于铜粉表面, 可制得表层银含量高且具有常温抗氧化性能用于低温导电浆料的镀银铜粉。本文还研究了 pH, AgNO_3 浓度和银氨离子和还原剂的摩尔比对镀银铜粉导电性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

铜粉(400 目)、硝酸银、氨水、乙二胺、酒石酸、葡萄糖、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氢氧化钠、浓硫酸、无水酒精(均为分析纯)。

1.2 镀银铜粉的制备方法

(1) A 液的配置: 分散剂, 稳定剂, 还原剂等按照一定比例溶解在无水乙醇和去离子水的混合溶液中, 用乙二胺调节 pH, 然后和前处理后的铜粉混合, 充分分散。

(2) B 液的配置: 称取一定量的硝酸银, 用去离子水溶解。然后滴加氨水, 直到产生的沉淀消失。

(3) 把 B 液缓慢的滴加到 A 液中, 使用磁力搅拌器高速搅拌, 充分反应 30 min。

2 实验结果和讨论

2.1 络合剂对镀银铜粉形貌影响

镀银铜粉的性能主要决定与银对铜粉的包覆

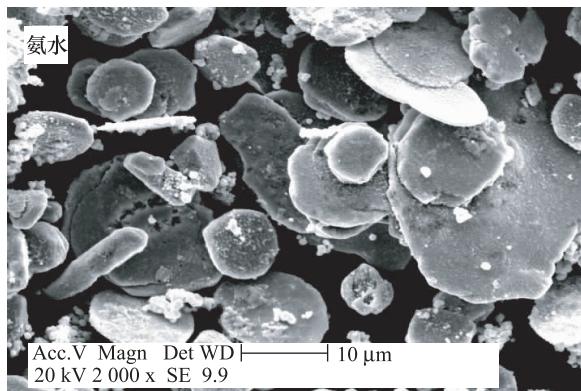


图1 银氨溶液制备镀银铜粉电镜图

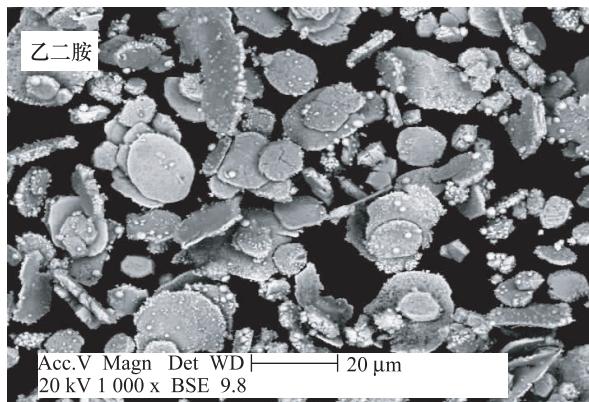


图2 银乙二胺溶液制备镀银铜粉电镜图

程度,表面银覆盖的面积越大、越均匀,及包覆程度越好,镀银铜粉的性能越好^[8]。图1~图3分别为氨水、乙二胺、乙二胺调节pH制备镀银铜粉的SEM形貌图。从图1可以看出仅采用氨水制备镀银铜粉,所得粉末外观发灰色,可观察到外观有少量的点缀结构的银颗粒的生成,并且可以看出镀层包裹得不够紧密。对比乙二胺制备镀银铜粉(图2)可以看出,粉体表面有更多点缀状的银颗粒,镀层表面极不均匀,影响导电性。在图3中可以看到,乙二胺调节A液pH,银氨溶液制备的镀银铜粉表面镀层非常光滑,镀层的连续性和覆盖率都很好。同时使用乙二胺调节A液的镀银铜粉在抗氧化性和导电性方面的优异性也证明了镀层形貌紧密。

2.2 A液pH值对镀银铜粉导电性能的影响

采用乙二胺调节A液pH提高镀银铜粉性能的实质,是游离的铜离子被螯合为乙二胺铜离子,乙二胺铜离子比铜氨离子稳定,铜离子与乙二胺形成

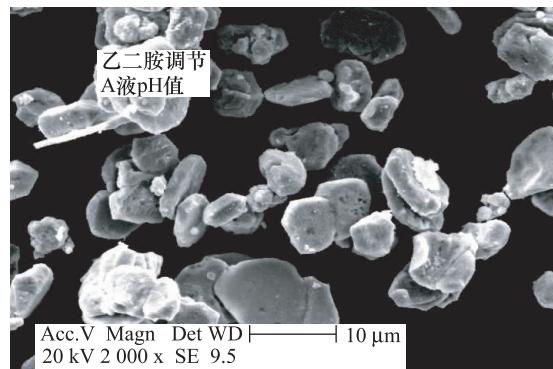


图3 乙二胺调节A液pH在银氨溶液制备镀银铜粉电镜图

稳定的五元环,阻止了铜氨离子吸附在铜粉表面。调节pH值,一是因为银镜反应要在常温碱性条件下进行,二是改变乙二胺的用量。从表1中我们可以看出,在pH为9.5时,镀银铜粉的导电性性能最优,为 $2.92 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。而根据实验室400目纯银粉制备的导电浆料的的电阻率也在 $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间,说明使用乙二胺调节pH制备的镀银铜粉导电性能和银粉相当。

表1 A液pH值对镀银铜粉性能影响

pH值	镀银铜粉性能		
	是否团聚	颜色	电阻率/($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)
9	不团聚	浅铜红色	10
9.5	不团聚	灰色	2.92
10	不团聚	灰黑色	7.74
10.5	不团聚	紫黑色	15.95

2.3 硝酸银浓度对镀银铜粉导电性能的影响

选用不同浓度的硝酸银对铜粉进行包覆,测定镀银铜粉的电阻率,如图4所示。根据动力学理论可知,提高反应物浓度,可以加快反应速度,使化学平衡沿着生成物方向移动。但浓度过高,反应速度过快易导致镀层粗糙、疏松多孔;浓度过低,则会使反应速度过慢,反应时间过长,化学镀液本身不稳定,影响镀银铜粉性能。从图4可以看出在硝酸银浓度为0.06 mol/L时,镀银铜粉的导电性最好。

2.4 还原剂用量对镀银铜粉导电性能的影响

选用还原性能比较温和的葡萄糖作为还原剂,制备镀银铜粉。银氨离子与葡萄糖发生置换反应的方程式如下:

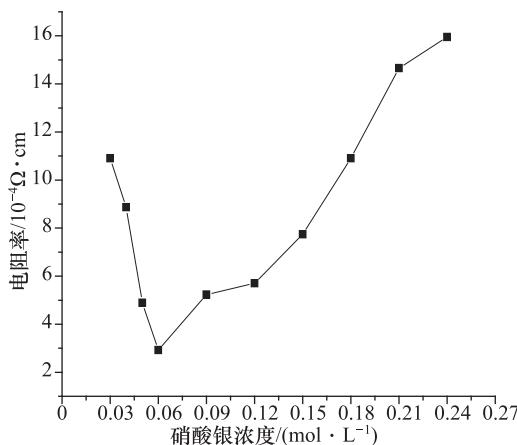
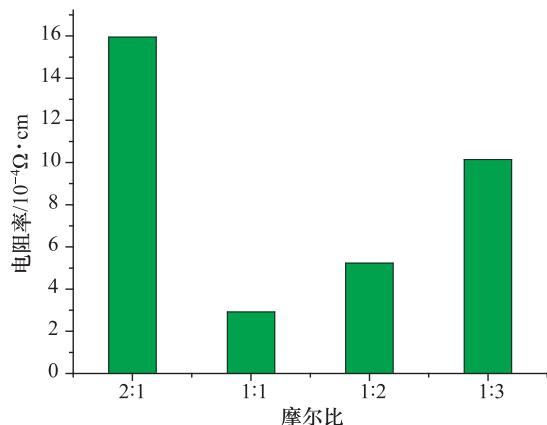
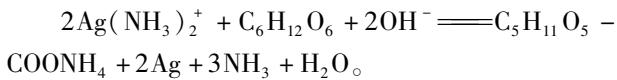


图4 硝酸银浓度对镀银铜粉导电性影响

图5 $n(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 对镀银铜粉导电性影响

选用 $n(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 为 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 制备镀银铜粉, 观察对导电性的影响, 如图 5 所示。一般来说, 还原剂的用量要多于理论用量。还原剂用量过少, 铜和银氨离子直接置换, 导致游离

铜离子增多, 增加铜氨离子形成的几率。还原剂用量过多, 反应速度过快, 部分银自身成核长大, 以单一颗粒形式存在, 不利于银对铜粉的包裹。从图 5 中, 选择 $n(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+):n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 为 1:1 时, 镀银铜粉的导电最好。

3 结论

(1) 采用乙二胺调节 A 液 pH 的方法, 有效抑制了铜氨离子的生成, 所得粉末表面无点缀结构的银颗粒生成, 所制的粉末导电性能和纯银粉相当。

(2) 当银氨浓度为 0.06 mol/L, pH 为 9.5, 银氨离子和还原剂摩尔比为 1:1 时, 镀银铜粉的导电性能最佳。

参 考 文 献

- 喻冬秀, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 电磁屏蔽用复合型导电填料研究进展. 化工进展, 2006;25(8):890—894
- 刘志杰, 赵斌, 张宗涛, 等. 超细铜粉表面磷化及其抗氧化性能研究. 无机化学学报, 1996;12(3):193—196
- Noriaki K, Joei Y, Takeo M. Process for the production of a silver coated copper powder and conductive coating composition. US Pat, 4652465. 1987-05-24
- 高保娇, 蒋红梅, 张忠兴. 用银氨溶液对微米级铜粉镀银反应机理的研究. 无机化学学报, 2000;16(4):669—674
- 廖辉伟, 李翔, 彭汝方, 等. 包覆型纳米银-铜双金属粉研究. 无机化学学报, 2003;19(12):1327—1330
- 曹晓国, 吴伯麟. 超细镀银铜粉的制备及其性能研究. 机械工程材料, 2005;29(9):31—34
- 曹晓国, 张海燕. 电磁屏蔽导电涂料用镀银铜粉的制备. 精细化工, 2006;23(8):738—742
- 张杰磊. 电磁屏蔽用银包铜粉的制备技术及其机理探讨 [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2007

Preparation of Sliver Plating Copper Powder and the Study of Its Conducting Propertie

XU Jing-yu, CAI Xiao-lan*, WANG Kai-jun, SUN Hong-peng

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China)

[Abstract] Ethylenediamine is used to adjust the pH value of solution A, and the silver coated copper powder is produced by the chemical displacement method. The factors that affect the conductivity of the silver coated copper powder included in the discussion are the concentration and pH value of the silver ammonia solution, and the mole ratio between silver ammonia ion and the reducing agent. As shown in the results, the powder has no decorative structure of silver grain on its surface when ethylenediamine is utilized to adjust the pH value of solution A. This method also prevents the emergence of the copper ammonia ion. In summary, the best conductivity of the silver coated copper powder is achieved when the silver ammonia solution has a concentration of 0.06 mol/L, pH value of 9.5 and the mole ration between the silver ammonia ion and the reducing agent is 1:1.

[Key words] sliver plating copper powder ethylenediamine electrical conductivity

(上接第 917 页)

Based on the VERICUT Five Axis NC Machining Simulation

ZENG Qiang, ZHANG Zhi-sen, XIAO Hui-jin

(Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, P. R. China)

[Abstract] VERICUT software as a platform to for five-axis CNC machining of complex parts prone to collisions and interference issues, the key technologies are introduced in VERICUT software to build five-axis machine tools, build tools and libraries to set various parameters. The design ideas and methods are provided for the five-axis NC machining simulation provides. The study of this simulation technology can greatly reduce the processing time to prepare and optimize processing procedures, and effective prevention of collisions and interference.

[Key words] VERICUT five-axis simulation CNC