

铜粉表面化学镀银及表征

江学良¹, 杨 浩¹, 王 维¹, 陈乐生²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325603)

摘 要:铜-银复合粉末具有良好的抗氧化性、热稳定性及高电导性,在电子浆料、导电填料等众多领域具有广阔的应用前景.利用化学镀的方法,采用氯化亚锡为敏化剂,甲醛为还原剂,合成了用于电子浆料的铜-银复合粉末.用 X 射线衍射、扫描电镜表征了复合粒子的晶型和形貌结构,研究了敏化剂氯化亚锡、反应温度、还原剂及镀液的 pH 值对材料晶型和形貌的影响.结果表明:采用甲醛为还原剂,经过敏化处理,当镀液 pH 值为 10 时,在 50 ℃ 下,合成的银包铜粉电接触材料有较好的形貌.

关键词:银-铜复合粉;敏化;还原;化学镀银;微米颗粒

中图分类号: TB33

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.11.009

0 引 言

随着人类社会信息化进程的加快,电子产品的增加,以金、银、铜等金属粉末为主要功能相的电子浆料(导电涂料、导电胶)的需求也越来越多.此外电子浆料作为制造电感、电容、电阻等的电极,以及在具有防电磁干扰性能的屏蔽涂层等方面都有广泛的应用^[1].电子浆料是用于制造厚膜元件的基础材料,它是由固体粉末和有机溶剂经过三辊研磨机轧制混合均匀的膏状物^[2].按其不同的用途可以分为介质浆料、电阻浆料和导体浆料,按导电相的价格分为贵金属电子浆料和贱金属浆料^[3].银粉是一种常用的导电浆料的主要成份,具有较高的导电性,但其抗迁移能力差,铜具有较好的抗迁移能力,不适直接用于导电涂料领域.本实验通过研究在铜粉表面包覆一层银,使之成为电子浆料的复合功能相,这种银包铜粉具有较高的性价比,可以达到节约贵金属,保护环境的目的^[4].

G. D. Sulka^[5]研究了银在铜粉表面沉积的动力学问题,分析了在酸性环境下 Cu^{2+} 和 Ag^{+} 的浓度对反应速率的影响.廖辉伟等人^[6]研究制备出包覆效果较好的纳米 Cu-Ag 双金属粉,他们采用微米级铜粉,对其先敏化后活化,然后用还原剂为葡萄糖在其表面化学镀银,反应中加入分散剂 PVP,制备粉体有较好的电导率.吴懿平等^[7]将

片状铜粉加入到用二乙烯三胺和多乙烯多胺配制的银胺溶液中,采取化学置换镀银,得到了表面银覆盖率达 90% 以上的铜-银粉,抗氧化性明显提高.吴秀华等人^[8]发现保护剂 PVP 和 PVA 可以很好地克服铜粉置换 AgNO_3 反应中的粉体团聚现象,所得的双金属粉具有良好的抗氧化性.

本实验先用稀硫酸对铜粉进行表面处理,然后采用氯化亚锡为活化剂,甲醛为还原剂,在铜粉表面包覆一层银,合成了 Ag-Cu 复合粉末.实验讨论了硝酸银浓度、不同还原剂、反应时间温度及镀液的 pH 值对材料晶型和形貌的影响,确定了合成 Ag-Cu 复合粉末的最优化工艺条件.

1 实验部分

1.1 实验原材料及仪器

原材料:铜粉,0.074 mm(200 目);稀硫酸,化学纯;氯化亚锡,分析纯;氯化钯,分析纯;硝酸银,分析纯;氨水,分析纯;氢氧化钠,分析纯;甲醛,分析纯;无水乙醇,分析纯;

仪器:数显恒温油浴锅,电子天平,循环水式多用真空泵,电热恒温鼓风干燥箱, Sirion 200 扫描电镜, D8 ADVANCE X 射线衍射仪等.

1.2 铜粉表面的处理

化学镀银前有 3 个处理步骤,即粗化处理、敏化处理和活化处理.粗化的目的是增加表面能,提高表面活性,使敏化和活化时金属离子和金属容

收稿日期:2013-08-30

基金项目:湖北省自然科学基金(2011CBD220);2013 武汉工程大学研究生创新基金项目(CX201237)

作者简介:江学良(1972-),男,安徽肥东人,副教授,博士.研究方向:有机-无机杂化材料与功能高分子.

易吸附于表面。敏化是用 SnCl_2 溶液处理以在其表面均匀吸附一层 Sn^{2+} , 利用其还原性将在活化步骤中吸附于表面的 Pd^{2+} 还原为 Pd , 以形成活性中心, 催化施镀过程中金属离子的还原, 而后利用金属的自身还原作用得到一定厚度的镀层。

本实验首先用稀硫酸对铜粉进行处理, 将铜粉放入稀硫酸中, 磁力搅拌 30 min, 过滤, 水洗, 干燥备用。然后将处理后的铜粉, 放入 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液中搅拌, 然后过滤, 用水洗, 不用干燥。接着将敏化好的铜粉加入到 PdCl_2 溶液中, 搅拌, 过滤, 清洗, 待用。

1.3 铜粉表面镀银

将处理后的铜粉加入到甲醛和无水乙醇的混合液中, 搅拌 15 min, 然后将银氨溶液用滴管逐滴滴加到还原液中并搅拌, 加热到反应完全, 使银离子还原沉积于铜粉表面, 抽滤并用 98% 的乙醇清洗后, 再用蒸馏水冲洗至中性。在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 条件下真空烘干。即得 Ag-Cu 粉体。

1.4 测试与分析

采用 Sirion 200 扫描电镜观察银包覆铜粉的表面形貌; 采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪测定样品的成分和晶型, 在管电压 30 kV, 管电流 30 mA 的 Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射(发射波长 1.5406×10^{-10} m)的条件下, 以 $8^\circ/\text{min}$ 的扫描速度对 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 的范围进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 SnCl_2 溶液处理对复合粒子形貌的影响

图 1 为铜粉经 SnCl_2 溶液处理前后制备的 Ag-Cu 复合粒子 SEM 图。从图中可以看出: 未经 SnCl_2 溶液处理的铜粉/银复合粒子[见图 1(a)]表面只有少量的 Ag 粒子包覆在铜粉表面, 而经过 SnCl_2 溶液处理后的铜粉/银复合粒子 Ag 粒子较好的包覆在铜粉表面。铜粉经过 SnCl_2 溶液处理后, 其表面均匀吸附一层 Sn^{2+} , 由于 Sn^{2+} 具有还原性, 易将在活化步骤中吸附于材料表面的 Pd^{2+} 还原为 Pd , 形成活性中心, 在进一步催化施镀过程中将 Ag^+ 还原, 而后利用 Ag 的自身还原作用得到一定厚度的 Ag 镀层。

2.2 SnCl_2 溶液处理对复合粒子晶型的影响

图 2 为铜粉经 SnCl_2 溶液处理前后制备的 Ag/Cu 复合粒子 XRD 图。通过比对标准卡片发现, 银包玻璃微珠核壳纳米复合粒子 2θ 值在 38.6° 、 44.66° 、 64.8° 处都有银的衍射峰, 分别对应着 Ag 的 (111)、(200)、(221) 晶面, 表明所制备的产物中 Ag 具有面心立方结构, 并且是以单质的形式

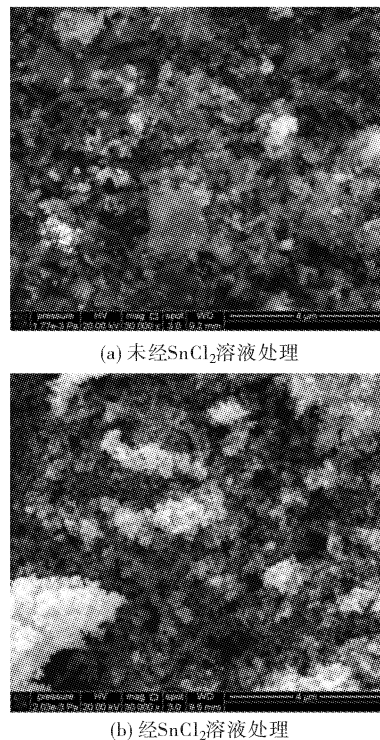


图 1 不同表面处理制备的银/铜粉复合粒子的 SEM 照片
Fig. 1 SEM photographs of the different types of treatment with copper powder / silver composite particles

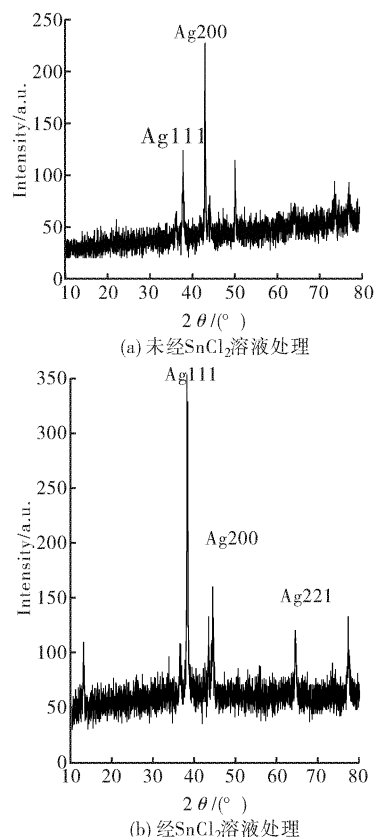


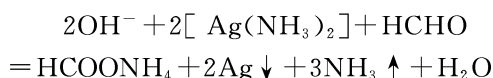
图 2 不同表面处理制备的铜粉/银复合粒子的 XRD 图谱
Fig. 2 X-Ray diffraction(XRD) patterns of the different types of treatment with copper powder/silver composite particles

存在.由图可知:经过 SnCl_2 溶液处理后的铜粉/银复合粒子其 $\text{Ag}111$ 的衍射峰比未经过 SnCl_2 溶液处理的要强,说明 SnCl_2 溶液对促进 Ag 粒子较好的包覆在铜粉表面具有很好的作用.

2.3 不同还原剂对复合粒子形貌的影响

常用的还原剂有水合肼、甲醛、葡萄糖.还原剂与银氨溶液反应后生成 Ag 颗粒,其沉积在铜粉末表面,合成银-铜复合粉末.各还原剂与银氨溶液反应原理如下:

a. 甲醛作还原剂与银氨溶液反应



b. 葡萄糖作还原剂与银氨溶液反应



c. 水合肼作还原剂与银氨溶液反应

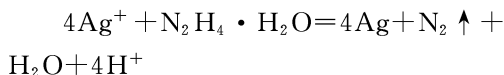
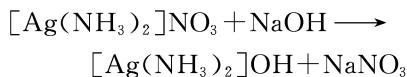


图 3 为还原剂分别为水合肼、甲醛、葡萄糖制备的铜/银复合粒子的 SEM 照片.从图中可以看出:当还原剂为水合肼和葡萄糖时,见图 3(a),铜粉周围包覆不是很完整,主要原因是这两种还原剂的还原能力不太强.当还原剂为甲醛时,可以看到银粉在铜粉的周围包覆的比较致密.

2.4 镀液 pH 值对复合粒子晶型的影响

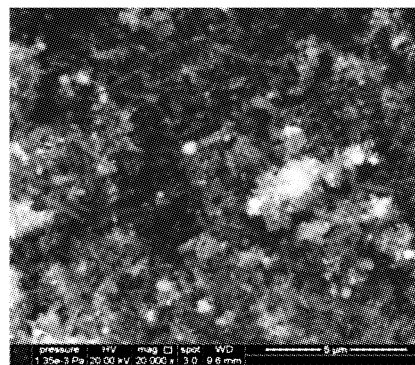
以甲醛作为还原剂时,需要在适合的碱性环境中才能发生氧化还原反应, NaOH 作为碱性化学镀液中的 pH 值调节剂应用较为广泛.这时需要加入一定量的 NaOH 以保持镀液的 pH 值.加入 NaOH 后能加快反应速度,并且镀液中 OH^- 的浓度增大,氨水的离解平衡向生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的方向移动,保证了产生大量的银氨络离子,有利于体系的稳定.



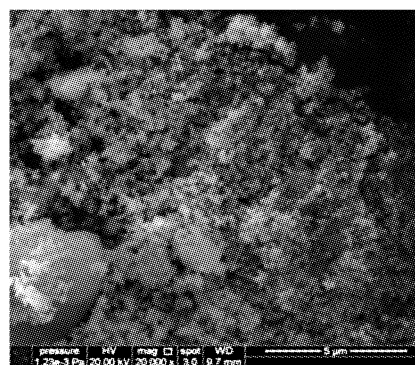
但加入 NaOH 的量不可过多,否则会形成 Ag_2O 或 AgOH 沉淀,使银粒子浓度相对降低,影响镀银反应的进行.

图 4 为镀液 pH 值分别为 8、10、12 时制备的铜/银复合粒子的 XRD 图.从图中可以看出:当 pH 为 8 时, $\text{Ag}111$ 所对应的衍射峰较弱,当 pH 值为 10 时,产物中 $\text{Ag}111$ 的衍射峰较强.随着 pH 值继续上升, $\text{Ag}111$ 衍射峰下降.说明镀银反应溶液的最佳 pH 值为 10.

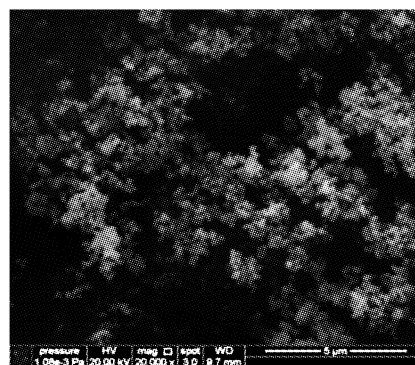
2.4.1 反应温度对复合粒子形貌的影响 温度是影响反应速率的重要参数,反应过程中都有



(a) 水合肼



(b) 甲醛



(c) 葡萄糖

图 3 不同还原剂制备的铜粉/银复合粒子的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of different reducing agent prepared copper powder / silver composite particles

热量的参与,但温度太高,就会加快银的析出,使银铜结合力减弱,降低了包覆效果.而温度低,沉积速度下降,也会影响银包覆层质量.

图 5 为反应温度分别为 40、50、60、70 $^{\circ}\text{C}$ 时制备的铜/银复合粒子的 SEM 照片.随着温度的升高, Ag 的还原率迅速增加,温度达到 50 $^{\circ}\text{C}$ 后溶液 Ag 的还原率上升缓慢,趋近完全还原.反应温度越高, Ag 还原率越大.但是反应温度过高会影响石墨粉表面 Ag 的镀覆效果.图 5(d) 是温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 下反应所得 Cu/Ag 粉体的 SEM 照片,由图可见,铜粉表面沉积的 Ag 不均匀, Ag 颗粒尺寸大小不一,形状也很不规则.这可能是由于过高的温度使得化学镀液不稳定、产生了自分解的缘故.

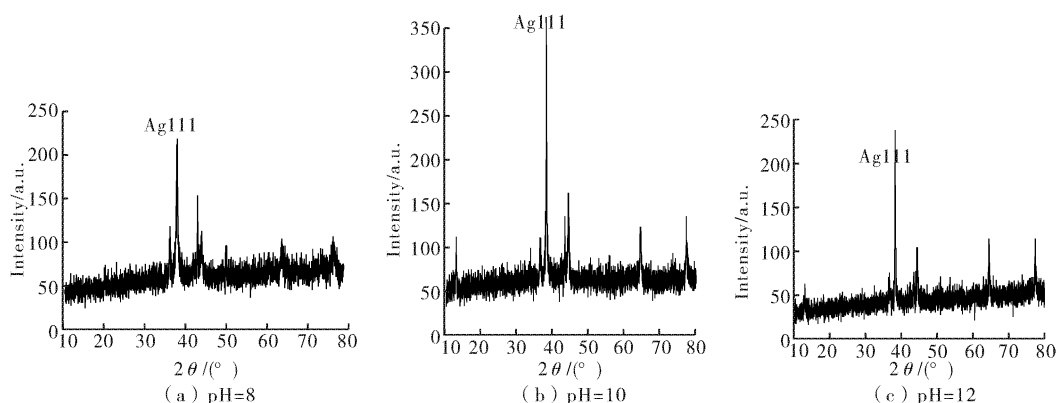


图 4 不同 pH 值制备的铜粉/银复合粒子的 XRD 图谱

Fig. 4 X-Ray diffraction(XRD) patterns of different pH value of silver solution prepared copper powder/silver composite particles

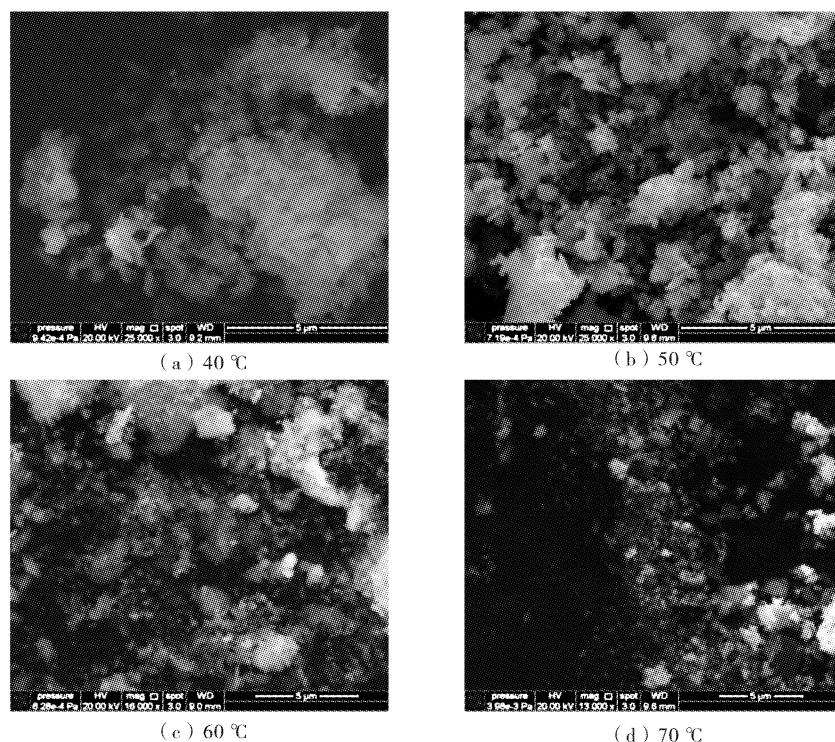


图 5 不同温度制备的铜粉/银复合粒子的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of different temperature prepared copper powder/silver composite particles

2.4.2 反应温度对复合粒子晶型的影响 图 6 为反应温度分别为 40、50、60、70 °C 时制备的铜/银复合粒子的 XRD 图。从图中可以看出:当温度为 40 °C 时,Ag 所对应的衍射峰较弱,当温度上升到 50 °C 时,产物中的衍射峰增强。随着反应的温度继续上升,衍射峰有下降的趋势,说明镀银反应时,温度过高对镀银有影响,使镀液产生了自分解。故可知镀银反应的最佳温度为 50 °C。

3 结 语

实验通过表面处理,采用化学镀的方法制备了 Cu/Ag 复合粉体。研究结果表明:

a. 经过 SnCl_2 溶液处理后的铜粉/银复合粒子具有较好的形貌。

b. 铜粉镀银的最佳工艺条件为配制的银氨溶液 pH 值为 10,反应温度为 50 °C,采用的还原剂为甲醛,合成的 Cu/Ag 电接触材料有较好的形貌。

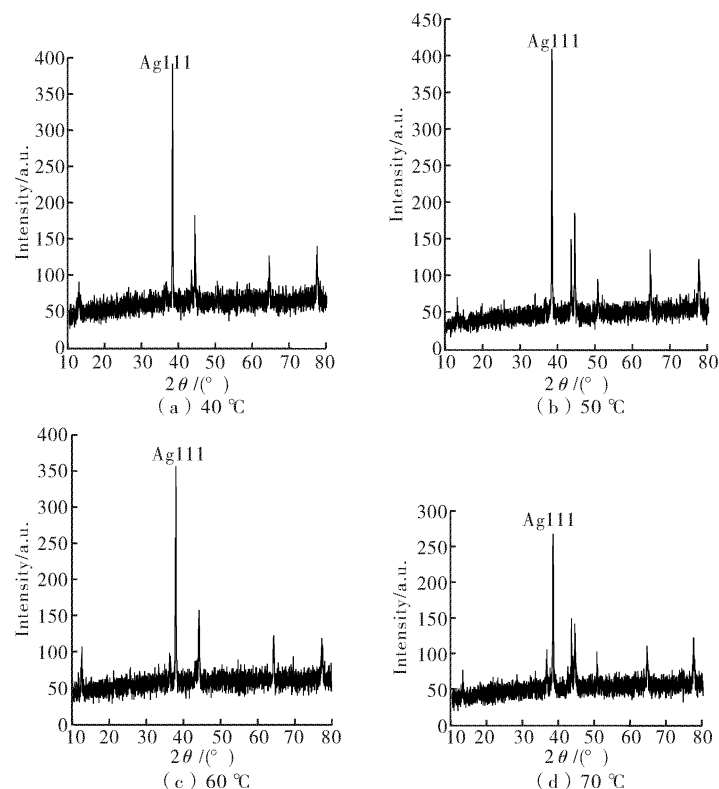


图 6 不同温度制备的铜粉/银复合粒子的 XRD 图谱

Fig. 6 X-Ray diffraction(XRD) patterns of different temperature prepared copper powder/silver composite particles

致 谢

感谢湖北省科技厅和武汉工程大学对本实验的资金支持!

参考文献:

- [1] 马青山, 宜天鹏. 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.
MA Qing-shan, YI Tian-peng. Preparation and research progress of silver-coated copper powder[J]. Rare Metal Letters, 2007, 26(8): 10-14. (in Chinese)
- [2] Misjak F, Barna P B. Structure and mechanical properties of Cu-Ag nanocomposite films [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 3931.
- [3] Hussain S, Pal A K. Synthesis of composite films of mixed Ag-Cu nanocrystallites embedded in DLC matrix and associated surface Plasmon properties [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253: 3649.
- [4] Britman S, Smith A J. Copper nanowires and silver micropit arrays from the electrochemical treatment of a directionally solidified silver-copper eutectic [J]. Electrochim Acta, 2007, 53: 324.
- [5] Sulka G D, Jaskula M. Study of the kinetics of silver

ions cementation onto copper from sulphuric acid solution [J]. Hydrometallurgy, 2003, 70 (1-3): 185-196.

- [6] 廖辉伟, 李翔, 彭汝芳. 包覆型纳米铜-银双金属粉研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(12): 1327-1330.
LIAO Hui-wei, LI Xiang, PENG Ru-fang. Research of silver-coated nano copper powder composite particles[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(12): 1327-1330. (in Chinese)
- [7] 吴懿平, 吴大海, 袁忠发, 等. 镀银铜粉导电胶的研究[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(4): 32-35.
WU Yi-ping, WU Da-hai, YUAN Zhong-fa, et al. Research of silver-plated copper conductive adhesive [J]. Electronic Components and Materials, 2005, 24 (4): 32-35. (in Chinese)
- [8] 吴秀华, 赵斌, 邵佳敏. 不同形貌 Cu-Ag 双金属粉的制备与性能[J]. 华东理工大学学报, 2002, 28(4): 402-405.
WU Xiu-hua, ZHAO Bin, SHAO Jia-min. Preparation and performance of different morphologies Cu-Ag composite particles [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2002, 28(4): 402-405. (in Chinese)

Characterization of chemical silver plating on surface of copper powder

JIANG Xue-liang¹, YANG Hao¹, WANG Wei¹, CHEN Le-sheng²

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Wenzhou Hongfeng Electrical Alloy Co., Ltd. Wenzhou 325603, China)

Abstract: Silver coated copper powders has a wide application in the electronic paste, conductive filler, and other fields because of its good oxidation resistance, thermal stability and high conductivity. Silver-copper composite powders were synthesized by chemical plating method in which the stannous chloride and formaldehyde were used as sensitizer and reducing agent, respectively. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to characterize the morphology and crystalline structure of the composite particles. The effects of sensitizer stannous chloride, reaction temperature, reducing agent and pH value of solution on the surface and crystal morphologies of the composite particles were investigated. The results show that using formaldehyde as a reducing agent with the post-treatment of sensitization, the silver-plated copper powders with well morphology can be obtained when the pH value of solution is 10 and the reaction temperature is kept around 50 °C.

Key words: silver-copper composite powder; sensitized; deoxidization; electro-less silver plating; micros-particles

本文编辑: 龚晓宁