

用银氨溶液对微米级铜粉镀银反应机理的研究

高保娇* 蒋红梅 张忠兴
(华北工学院化学工程系,太原 030051)

关键词: 微米级铜粉 镀银 吸附作用 微电池
分类号: O614.12

微米级铜粉具有许多优良的物理特性与催化活性,被广泛应用于导电涂料、电极材料、催化剂等领域。但铜粉微细化后,由于粒子的比表面很大,其化学活性很高^[1],在空气中极易被氧化成氧化亚铜,失去原有的物理化学特性。在铜粉表面镀银形成铜-银双金属粉,既提高铜粉的抗氧化能力,又可保持铜粉的优良特性^[2,3],此项研究已成为国内外科学工作者注目的课题^[4,5]。本文对微米级铜粉镀银反应的机理进行了探索研究。

高分散度的微细体系,拥有极大的表面积,具有很高的表面吉布斯自由能,会产生很强的界面吸附作用,该作用将会对化学反应产生很大的影响(推动作用或阻碍作用)。比如,众所周知的大量气-固多相催化体系,正是由于反应物分子在固体催化剂表面的吸附作用,加速了化学反应;相反,如果生成物分子在固体表面具有很强的吸附作用,则会抑制反应^[6]。我们在用置换反应对微米级铜粉进行镀银的实验中发现,铜与银氨配离子之间的置换反应虽然平衡常数很大,但在反应过程中微米级铜对产物铜氨配离子具有很强的吸附作用,严重阻滞了置换反应的进行,致使一次置换反应只能得到表面点缀结构的铜-银双金属粉,而得不到表面包覆结构的铜-银双金属粉。而且我们还发现伴随着点缀结构镀层的形成,体系中产生了大量的微电池,微电池反应的结果,使点缀结构的镀层由单分子层变为多分子层。根据上述初步探索出的微米级铜粉镀银反应机理,对于经一次性镀银反应所得双金属粉,只有将其表面吸附的铜氨配合物清除掉,才可使置换反应继续进行,从而制得镀层为包覆结构的镀银铜粉。实验结果表明确实如此。

1 实验

1.1 主要试剂

微米级铜粉:上海第二冶炼厂(200目,纯度大于99.8%),经筛分得300~400目铜粉。
硝酸银:上海试剂一厂,分析纯。

1.2 一次置换反应制备铜-银双金属粉

取一定量的微米级铜粉,用5%稀硫酸洗涤(以除去表面的氧化物)后,用蒸馏水洗涤至无 Cu^{2+} 为止(六氰合铁酸钾检测),将洗涤好的铜粉加至一定浓度的银氨溶液中,并加入一定量的

收稿日期:1999-12-06。收修改稿日期:2000-02-01。

*通讯联系人。

第一作者:高保娇,女,52岁,教授,研究方向:功能材料的物理化学。

明胶溶液(分散剂)在 N_2 保护下常温反应 30min, 得到铜-银双金属粉。

1.3 性能测试与镀层表征

用分析天平测定铜粉镀银前后的质量, 以确定双金属粉中的银含量(质量百分数)。

用 192 PROGRAMM ABLE DMM 数字式万用电表测定镀银铜粉导电性。

用 KYKY-1000D 型扫描电子显微镜观察双金属粉形貌, 并测定其表面银含量。

1.4 吸附作用的验证实验

将 1.1 制得的双金属粉用蒸馏水洗涤至洗涤液中无 Cu^{2+} , 观察到此时双金属粉呈灰蓝色。将其分成两份。

第一份加稀硫酸浸泡并搅拌, 观察浸泡液颜色并用六氰合铁酸钾检测。向浸泡液中加入 NaOH 浓溶液并稍加热, 同时将湿 pH 试纸置于烧杯上方, 观察试纸的颜色变化。

第二份镀银铜粉直接加到银氨溶液中, 观察有无反应现象, 以证实未经稀酸处理的镀银铜粉能否继续进行镀银反应。

1.5 多次置换反应制备铜-银双金属粉及其表征

将 1.1 制得的双金属粉用稀硫酸浸泡数分钟, 再用蒸馏水洗涤后加到银氨溶液中继续进行镀银反应。如此反复几次。仍用 KYKY-1000D 型扫描电子显微镜观察所得双金属粉形貌、测定其表面银含量, 并用日本理光 Rigaku D/max-Fb XRD 衍射仪测定所得双金属粉的 X 射线衍射谱图, 确定其从内核到表层的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 体系中银氨浓度与双金属粉电阻率的关系

制备双金属粉体系中, 固定明胶浓度, 测定银氨浓度与所得双金属粉银含量及电阻率的关系见图 1。由于微细铜粉表面极易被空气氧化^[5], 因此, 镀银铜粉表面银含量越高, 抗氧化能力越强, 则其电阻率越低。由图可见, 随着银氨浓度增大, 双金属粉中银含量迅速增加, 电阻率迅速下降; 当银氨浓度达到一定值后, 银含量增加趋势变缓, 电阻率不再下降。银氨浓度低时, 与铜粉反应的银氨配离子少, 所得双金属粉银含量低, 表层铜仍易氧化, 电阻率较高; 银氨浓度逐渐增加, 与铜粉反应的银氨离子增多, 双金属粉中银含量迅速增加, 电阻率下降; 微细铜粉具有很高的表面吉布斯自由能, 及易吸附

溶液中的离子, 且对 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 与 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 发生了竞争性化学吸附^[7], 正二价的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 比正一价的 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 易被吸附, 故微细铜粉优先吸附铜氨配离子。当体系中银氨浓度增大到一定程度时, 反应生成的大量铜氨配离子被吸附到铜粉表面, 铜氨配离子带正电荷, 排斥银氨配离子与铜粉的接触, 阻止了镀银反应的进行, 因此当银氨浓度达到一定值以上时, 所得双金属粉表面银含量不再增加, 其电阻率不再下降。

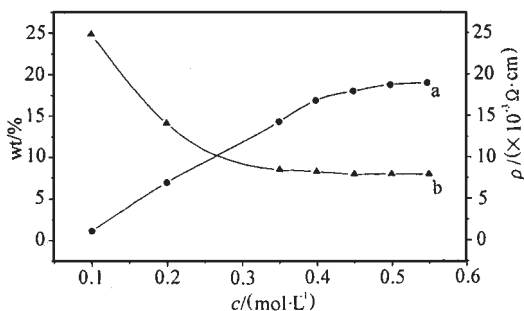


图 1 银氨溶液浓度对双金属粉中银含量及电阻率的影响

Fig. 1 Effect of initial concentration of argentamine on content of silver and electrical resistivity of Cu-Ag bimetallic powders

a: content of silver b: electrical resistivity

2.2 一次镀银反应的镀层结构

对进行一次镀银反应所得镀银铜粉用扫描电镜观测其表层结构, 图 2 图 3 分别为扫描电镜照片与能谱图。

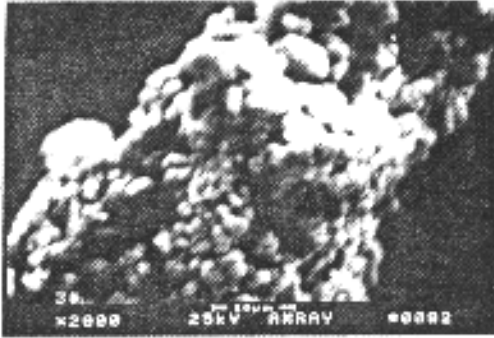


图 2 表面银含量 38.84% 的铜 - 银双金属的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM picture of Cu-Ag bimetallic powder containing Ag 38.84% in the surface

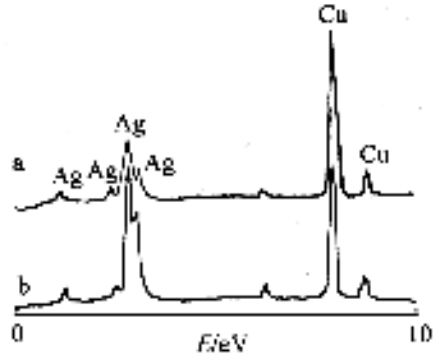


图 3 一此性镀银反应所得双金属粉扫描电镜能谱图

Fig. 3 SEM spectra of Cu-Ag bimetallic powder through once plating-silver
a: Ag content 15.22% in the surface
b: Ag content 38.84% in the surface

由图 3 可见, 一次镀银反应所得双金属粉表面除含有银原子外, 还有较多铜原子, 在这种结构中, 银原子在铜粉表面没有形成连续的银膜而是点缀在铜粉表面, 称这种结构为表面点缀结构。因此, 经一次镀银反应只能得到表面点缀结构的双金属粉。通过对配合物稳定常数等热力学数据的计算^[8]可知, 铜与银氨配离子的反应平衡常数很大, 但一次镀银反应却不能得到表面包覆结构的镀层, 显然与反应体系中微细铜粉表面对铜氨配离子的吸附作用密切相关。

2.3 吸附作用的验证

按 1.3 进行验证实验, 观察到第一份铜粉经稀硫酸浸泡后, 浸泡液呈淡蓝色, 用六氰合铁酸钾检测有棕红色沉淀, 证明浸泡液中有 Cu^{2+} ^[9]; 加入 NaOH 浓溶液并稍加热, 观察 pH 试纸逐渐变为墨绿色, 说明溶液中有氨气放出。上述实验现象表明, 一次镀银反应后铜粉表面确实吸附了大量铜氨配离子。将第二份镀银铜粉加入银氨溶液反应, 结果发现体系没有变蓝, 仍为无色透明, 说明置换反应没有发生。此现象表明: 所得镀银铜粉表面吸附的铜氨配离子足够多时, 会阻碍置换反应的继续进行。

以上实验事实充分表明: 镀银反应过程中生成的铜氨配离子能吸附在铜粉的表面, 并对反应产生阻碍作用, 致使一次镀银反应只能得到点缀结构的铜 - 银双金属粉。

2.4 吸附作用的进一步验证—包覆结构铜 - 银双金属粉的制备

按 1.4 进行实验, 图 4 图 5 为所得双金属粉的扫描电镜照片及能谱图。

由图 5 可见, 针对铜粉表面吸附的铜氨配合物, 采用相应的清除 (用稀硫酸浸泡) 措施后, 置换反应便可继续进行, 使铜粉表层银含量提高, 双金属粉表面银含量可达 90% 以上, 甚至可制得完全包覆结构的铜 - 银双金属粉, 这就进一步验证了置换反应体系中铜粉对铜氨配离子的吸附对镀银反应产生着较强的阻碍作用。当铜粉表面银含量达 90% 以上时, 铜原子虽然还存在, 但只占极小的比例 (图 5 中的 b), 银原子占了绝对优势, 在铜粉表面形成了连续的银膜,

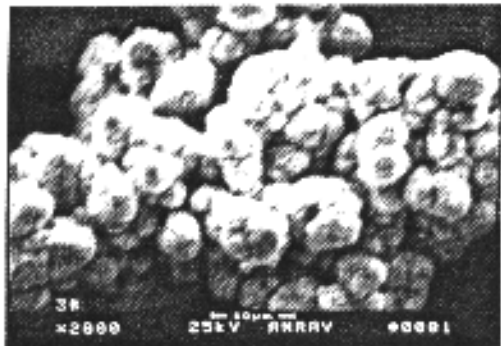


图 4 包覆结构铜 - 银双金属粉的扫描电镜照片 (表面银含量 93.53%)

Fig. 4 SEM picture of full-package structure Cu-Ag bimetallic powder containing Ag 93.53% in the surface

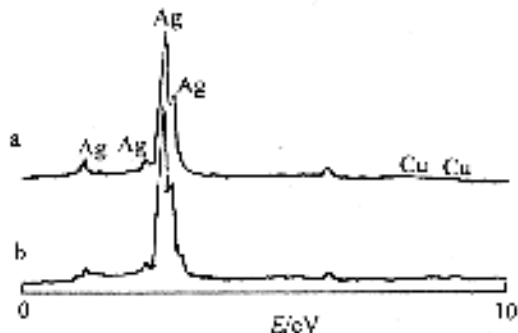


图 5 包覆结构铜 - 银双金属粉的扫描电镜能谱图
Fig. 5 SEM spectra of full-package structure Cu-Ag bimetallic powder containing Ag 93.53% in the surface
a: Ag content 100% in the surface
b: Ag content 93.53% in the surface

这种结构可认为是表面包覆结构。对包复结构铜 - 银双金属粉进行了 X 射线衍射的测定,其 XRD 谱图如下图所示。

图 6 中各衍射峰的 d 值依次为 2.358, 2.088, 2.045, 1.808, 1.455, 1.279, 1.232。存在铜的特征峰: $d = 2.088, 1.808, 1.278$; 存在银的特征峰: $d = 2.359, 2.044, 1.455, 1.231$ 。因此, XRD 测定与 SEM 测定结果共同表明, 多次镀银所的金属粉内核为铜, 外层则包复着银的镀层。

2.5 微电池过程及多分子层镀层

粒度 300 目 ($45\mu\text{m}$) 的铜粉用不同浓度的银氨溶液进行一次置换反应, 测定所得双金属粉的银含量见表 1, 相应的表面银含量对应于图 3 的数值。

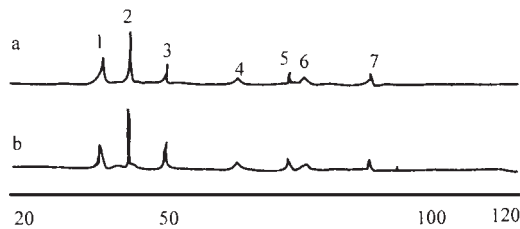


图 6 包复结构铜 - 银双金属粉的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD spectra of full-package structure Cu-Ag bimetallic powder
Cu: 2, 4, 6 Ag: 1, 3, 5, 7
a: Ag content 100% in the surface
b: Ag content 93.53% in the surface

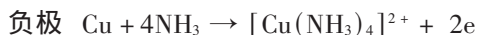
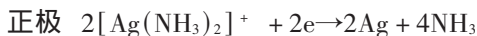
表 1 铜 - 银双金属粉的银含量

Table 1 Content of Silver of Cu-Ag Bimetallic Powder

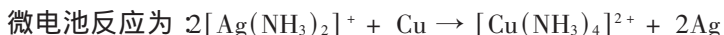
| No. | 1 | 2 |
|---------------------------------------|-------|-------|
| content of silver/wt% | 10.11 | 24.83 |
| content of silver in the surface /wt% | 15.22 | 38.84 |

根据理论计算, 粒径为 $45\mu\text{m}$ 的铜粉若表面完全包复银单分子层, 双金属粉的银含量不超过 0.01%。但从表 1 可以看出样品中银含量已远远大于此值, 可表面仍为点缀结构, 这充分说明所得点缀结构镀银层为多分子层的堆积结构, 我们认为这是由于微电池过程所导致的。在置换反应过程中伴随着点缀结构镀层的形成, 体系中产生了大量的微电池, 点缀的银为微电池的正极, 表面未被置换的铜为负极, 银氨配离子得电子被还原, 银沉积在点缀部位形成多分子层

镀层。微电池的电极反应为:



上述两电极的标准还原电极电位分别为: $E^\ominus = 0.373 \text{ V}$ $E^\ominus = -0.057 \text{ V}$



3 结 论

用置换反应对微米级铜粉表面进行镀银时,在极大的固-液界面上存在着两种反应过程—置换反应和电化学反应。由于微米级铜粉表面积大,表面吉布斯自由能很高,对反应产物铜氨配离子有很强的吸附作用,从而阻碍了置换反应的进行,致使一次镀银反应只能得到点缀结构的铜-银双金属粉;而点缀结构的镀层又使体系中形成大量的微电池,微电池反应的结果使得镀层变为多分子层;清除镀银铜粉表面吸附的铜氨配合物,可使置换反应继续进行,从而可制得包复结构的铜-银双金属粉。

参 考 文 献

- [1] Xue Yongqing, Gao Baojiao. *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, **191**(1), 81.
- [2] *JP* 01 139, 710.
- [3] *JP* 03 2, 379.
- [4] Masafumi Harada, Kiyotaka Asakura, Haoki Toshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, Suppl., **1993**, **32**(2) A51.
- [5] LIU Zhi-Jie (刘志杰), ZHAO Bin (赵斌), ZHANG Zong-Tao (张宗涛) et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, **13**(1) 32.
- [6] LIU Dan-Chu (刘旦初) *Principle of Heterogeneous Catalysis (多相催化原理)* Shanghai Fudan University Press, **1997**.
- [7] Ohtani H., Kno C. T. et al. *Progress in Surface*, **1986**, **23** (2/3), 173.
- [8] ZHONG Xing-Hou (钟兴厚), XIAO Wen-Jin (萧文锦) *Series of Organic Chemistry (有机化学丛书)*, Beijing: Science Publishing House, **1998**.
- [9] LIN Shu-Chang (林树昌), GUO Quan-Xue (郭全雪) *Qualitative Analytical Chemistry (定性分析化学)*, Beijing: Teachers University Publishing Press, **1984**.

Studing on Reaction Mechanism of Silver-Plating for Micro Copper Particle

GAO Bao-Jiao JIANG Hong-Mei ZHANG Zhong-Xing

(*Department of Chemical engineering, North China Institute of technology, Taiyuan 030051*)

The reaction system of silver -plating for micron copper particle was studied by SEM、XRD and other testing means. It was found that micron copper particles produce stronger absorption to complex ions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ which come from the substitution reaction. This absorption retards the substitution reaction so that Cu-Ag bimetallic powders only with the plating of interspersion structure are obtained through once silver-plating reaction. Besides, because of the plating of decoration structure a lot of minuteness cells form in the system, so that the plating changes into multilayer. Based on the mechanism, only if ions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ absorbed are cleaned, the reaction of silver-plating goes on in order to preparing Cu-Ag bimetallic powders with the plating of packaging structure.

Keywords: copper powder silver-plating absorption minuteness cell