

## 包覆型纳米铜 - 银双金属粉研究

廖辉伟\* 李翔 彭汝芳 王兴明

(西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621002)

关键词: 铜烂版废液 化学镀 铜 - 银双金属粉 包覆结构  
 分类号: O614.121 O614.122 TQ153.1\*6

目前, 导电胶或者电磁波屏蔽涂料用的导电性填料主要有三类, 一是铜粉, 二是银粉, 三是铜 - 银双金属粉。铜粉具有来源广、价格低廉、导电性好等优点, 但其抗氧化性能弱; 银粉导电性与抗氧化性好, 但其资源日益匮乏。大量的研究试图通过对铜粉进行表面改性来提高其性能。表面改性有两种方法, 一是包膜处理, 用  $\text{SiO}_2$  溶胶处理铜粉, 铜粉抗氧化性能提高, 但其表面导电性能大大降低<sup>[1]</sup>; 另一类方法是在铜粉表面覆盖一层导电性能与抗氧化性能均佳的银或金而制成双金属粉末<sup>[2-5]</sup>。制取高性能的铜 - 银双金属粉是该领域的研究重点。目前获得铜 - 银双金属粉的方法主要有两种, 一是直接还原铜离子和银离子的混合溶液得到混合型的铜 - 银双金属粉<sup>[4]</sup>; 二是用铜粉去置换  $\text{Ag}^+$  或  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , 该法被各种报道称为化学镀法, 实际上是不恰当的<sup>[6]</sup>。因此在此体系中没有其它还原剂, 铜粉首先部分溶解生成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 微细铜粉具有很高的表面吉布斯自由能, 在其表面发生了竞争吸附, 且微细铜粉优先吸附铜氨配离子, 排斥银氨配离子与铜粉的接触, 阻碍银在其表面沉积, SEM 研究表明此镀层并不是单分子层, 因为新生成的银对后续银的沉积具有自催化作用<sup>[7]</sup>, 所以该法只能得到点缀型铜 - 银双金属粉末, 且银的含量较高。但由于在铜粉表面没有形成连续覆盖膜, 其抗氧化能力仍远低于单纯银粉。目前, 报道制备铜 - 银双金属粉末的铜源为价格较高的铜盐或细微铜粉。作者开展了以电子企业印刷线路板废液——铜烂版液作为铜源, 用液相

还原法, 首先制得纳米级铜粉, 采用化学镀法制取包覆型铜 - 银双金属粉, 并对其性能进行了相关表征。结果表明, 该法变废为宝, 成本低廉; 粉末包覆性好, 表面抗氧化性和导电性能接近单纯银粉, 可作为银粉导电填料的替代材料。

## 1 实验部分

## 1.1 材料与仪器

铜烂版废液(长虹公司提供, Cu 含量:  $80 \sim 100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 聚乙烯吡咯烷酮(工业纯, 杭州南杭公贸有限公司), 二碘酪氨酸(分析纯, 成都化学试剂公司), 酒石酸钾钠(分析纯, 杭州临安金龙化工有限公司)等。Zatasizer 纳米测定仪(英国马尔文公司), ALPHA1-2 冷冻干燥机(德国), STA449C 综合热分析仪(德国耐驰公司), 192 PROGRAMM ABLE DMM 数字式万用电表, 日本理学 D/max-III 型 X 射线衍射仪, 英国 IeicaS440 扫描电镜等。

## 1.2 纳米铜粉的制备

方案一 液 - 固相还原法: 以锌粉、还原铁粉置换制取铜粉。

方案二 液 - 液相还原法: 以水合肼为还原剂, 并加入一定量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 在液相中还原制取纳米铜粉。

## 1.3 包覆型铜 - 银双金属粉末的制取

方案一 铜粉表面直接化学镀。镀液配方: 酒石酸钾钠  $3.5 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、乙二胺  $1.9 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、二碘酪氨酸  $4.5 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 主盐使用

收稿日期: 2003-05-05。收修改稿日期: 2003-07-22。

大学青年预研基金资助项目(No. 01ZK023001)。

\* 通讯联系人。E-mail: liaohw@hongen.com, Tel: 13060185959

第一作者: 廖辉伟, 男, 36 岁, 副教授; 研究方向: 功能材料。

表 1 制备条件对铜粉性能的影响

Table 1 Effect of Preparat Condition on the Nano-Cu Powder Properties

	average granularity/ $\mu\text{m}$	particle size distribution	specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	purity/%	conductance/ $(\text{MS} \cdot \text{m}^{-1})$
scheme 1	3.712	broad	1.486	98.372	58.762
scheme 2	0.0789	narrow	9.887	99.985	59.576

$3.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸银溶液。先将 15g 铜粉和镀液混合后, 再加入主盐溶液中, 同时以  $1 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速向其中加入 5% ( $w/w$ ) PVP 和 OP-10 的混合溶液 (PVP 与 OP-10 的质量比 1:1), 缓慢搅拌, 在  $35 \sim 40^\circ\text{C}$  下施镀 30min。

方案二 铜粉经敏化和活化后进行化学镀。取 15g 新制的铜粉用水润湿, 加入到  $20 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的盐酸溶液中, 在室温下缓慢搅拌处理 5min, 离心过滤、洗涤后转移到  $\text{PdCl}_2$  的盐酸溶液中恒定  $15^\circ\text{C}$  下缓慢搅拌处理 5min, 过滤、充分洗涤至无  $\text{Cl}^-$ , 然后进行转化葡萄糖化学镀。镀液组成: 葡萄糖  $45 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、酒石酸  $4 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、乙醇  $100 \text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 主盐溶液组成: 硝酸银  $36 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氨水适量 (使硝酸银溶液重新透明)、氢氧化钠  $25 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经敏化和活化处理、洗净后的铜粉用水润湿后, 与镀液混合均匀, 再加入主盐溶液中, 同时在缓慢搅拌下, 以  $1 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速向其中加入 5% PVP 和 OP-10 的混合溶液, 在  $15 \sim 20^\circ\text{C}$  下施镀一定时间, 离心过滤、洗涤后置于 ALPHA1-2 冷冻干燥机中干燥 48h, 得到产品。

#### 1.4 性能表征

采用 Zetasizer 纳米测定仪测定粉末粒度与粒度分布, STA449C 综合热分析仪测量粉末抗氧化性能, 192 PROGRAMM ABLE DMM 数字式万用电表测其表面电阻, 用日本理学 D/max-III 型 X 射线衍射仪测粉末 XRD 谱, 用英国 LeicaS440 扫描电镜测量粉末形态。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳米铜粉制备方法比较

经 X 射线衍射结果显示采用方案一得到的铜粉, 都含有少量  $\text{Cu}_2\text{O}$  及  $\text{CuCl}$ , 其导电率也较低。这是由于溶液中大量存在的  $\text{Cu}^{2+}$  氧化新生成的 Cu 形成  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cl}^-$  结合生成  $\text{CuCl}$ , 部分  $\text{CuCl}$  水解生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 从而导致其表面导电率降低。未加分散剂时, 体系中新生成的 Cu 活性较高, 及易吸附  $\text{Cu}^{2+}$ , 以此为中心, 不断在其表面结晶长大, 同时粒子团聚

严重, 导致粒度较大, 无法得到纳米尺寸的颗粒。当在体系中引入 PVP 与 OP-10 作保护剂时, 溶液中一旦有铜粒子生成, 即被分散, 在粒子表面形成网状或凝胶状分散剂分子吸附层, 以稳定的纳米粒子悬浮分散体系存在<sup>[8]</sup>。依靠空间位阻效应, 即吸附于颗粒表面的大分子将颗粒隔开, 铜微粒直接碰撞、团聚的机会大大减少。也阻止了铜粒子的结晶长大, 因此得到的粉末粒度小, 分布窄。使用 5% PVP 和 OP-10 的混合溶液作分散剂的水合肼液相还原, 得到的铜粉纯度和导电率均优于方案一 (见表 1), 粒度小且分布窄 (见图 1)。

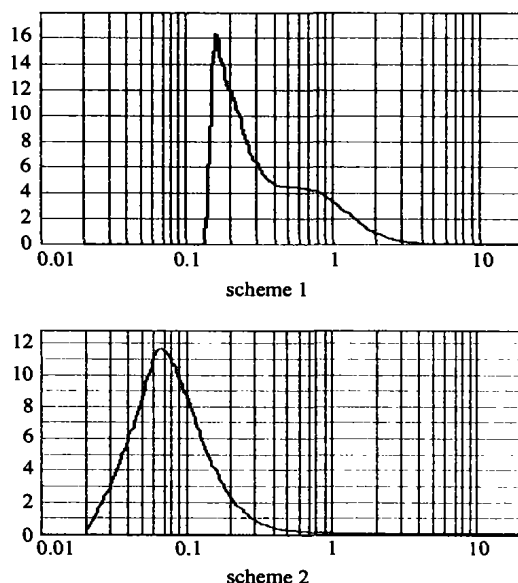


图 1 不同方案制备的铜粉的粒度分布

Fig. 1 Granularity distributing curves of nano-Cu powders

### 2.2 包覆型铜-银双金属粉制备条件对其性能的影响

不同方案得到的银包铜粉末的粒度及其分布见图 2, 性能比较见表 2, 由图及表可见, 方案二明显优于方案一。

将新制铜粉置于氯化亚锡溶液中敏化浸渍处理, 在铜粉表面形成一层活化催化膜, 可缩短化学镀的诱导期。在氯化钯溶液中,  $\text{Sn}^{2+}$  将  $\text{Pd}^{2+}$  还原为 Pd,

表 2 不同方案制备的包覆 Cu-Ag 粉性能比较

Table 2 Performance Compare of Cu-Ag Bimetallic Powder Prepared with Two Method

	average granularity/ $\mu\text{m}$	parlicies distribution	first oxidize temperature/ $^{\circ}\text{C}$	weight gain rate/%	conductance/ $\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$
scheme 1	0.2067	narrow	320	0.37	66.17
scheme 2	0.0852	narrow	410	0.19	68.05

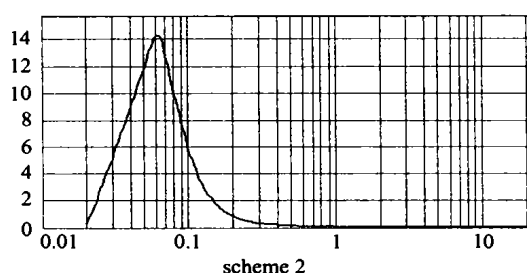
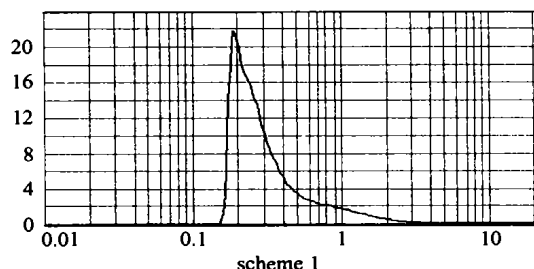


图 2 不同方案制备得到的包覆结构纳米 Cu-Ag 双金属粉的粒度分布

Fig. 2 Granularity distributing curves of Cu-Ag bimetallic powders

微量原子态 Pd 附着在铜粉表面具有引镀催化作用, 银离子能均匀地在其表面还原沉积。经过表面处理后, 化学镀温度降低、时间缩短, 同时在分散剂作用下, 减弱了粒子间的团聚, 粉体粒度减小。产品经 STA449C 综合热分析仪测试, 经敏化、活化处理后粉体起始氧化温度升高, 氧化增重率降低。当温度大于  $500^{\circ}\text{C}$  后, TG 曲线下倾, 这是由于生成的微量氧化银分解所致, 见图 3。

图 4 为按方案二制得的纳米包覆型 Cu-Ag 双金

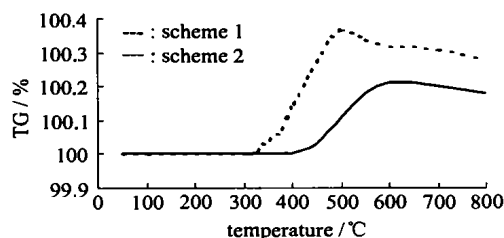


图 3 包覆结构纳米 Cu-Ag 双金属粉 TG 曲线

Fig. 3 TG graph of Cu-Ag bimetallic powder

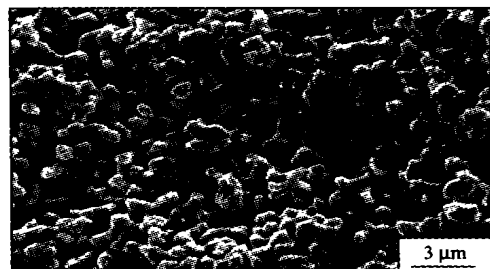


图 4 纳米 Cu-Ag 双金属粉扫描电镜图

Fig. 4 SEM picture of Cu-Ag bimetallic powder

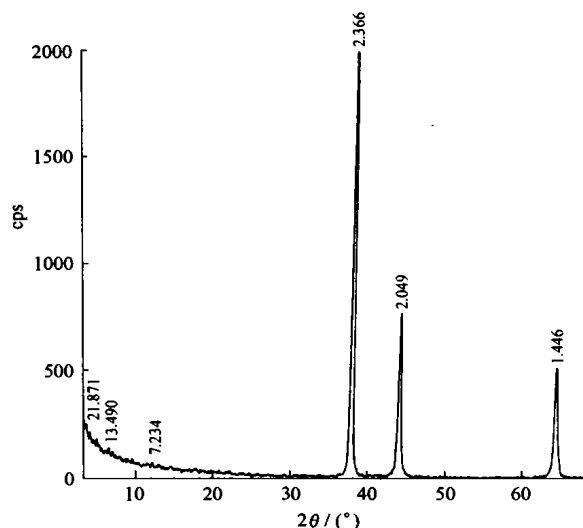


图 5 包覆结构纳米 Cu-Ag 双金属粉的 X-射线衍射图

Fig. 5 XRD spectrum of Cu-Ag bimetallic powder

属粉的扫描电镜图, 由图可以看出, 粉体呈二维网状结构分散, 这对以此为填料制成的导电涂料或屏蔽涂料, 提高其导电性能或屏蔽作用是很有价值的。图 5 为按方案二制得的纳米包覆型 Cu-Ag 双金属粉的 X 射线衍射图谱, 由图可见, 该粉体的峰出现的位置和强度与 JCPDS 标准卡上的片状银粉的衍射数据基本一致, 未见 CuO 及 Cu<sub>2</sub>O 等杂质峰 (由于银膜对射线的屏蔽作用, X 射线不能达到 Cu-Ag 界面处, 因此, 衍射图中未出现铜的特征峰), 进一步表明敏化、活化后化学镀银对纳米铜粉的包覆效果优良, 与通过导电率和热重分析其抗氧化性能验证的结果一致。

### 3 结 论

以印刷线路板生产企业产生的铜烂版废液为铜源,在液相中,以水合肼为还原剂,以 PVP 与 OP-10 为分散剂,可制得纯度高、性能优良的纳米铜粉;纳米铜粉经敏化和活化处理后,在镀液中加入 5% 聚乙烯吡咯烷酮和 OP-10 的混合溶液作分散剂,进行化学镀,可制得包覆效果好的纳米 Cu-Ag 双金属粉末。以此纳米 Cu-Ag 双金属粉替代贵金属银粉作为导电涂料或屏蔽涂料的填料将有重要的价值。

#### 参 考 文 献

- [1] LI Bu-Chun(李步春) *Yujigui Cailiao Ji Yingyong (Silicone Materials and Its Appliance)*, 1998, (4), 16.
- [2] WU Xiu-Hua(吴秀华), ZHAO Bin(赵斌) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2002, 18(6), 597.
- [3] LU Qing-Hua(路庆华) *Gongneng Cailiao (Function Material)*, 1998, (4), 443.
- [4] GAO Bao-Jiao(高保娇), GAO Jian-Feng(高建峰), JIANG Hong-Mei(蒋红梅) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, 2000, 16(4), 366.
- [5] CHENG Yuan(程原), GAO Bao-Jiao(高保娇), LIANG Jie(梁洁) *Yingyong Jichu Yu Gongcheng Kexue Xuebao (Journal of Basic Science and Engineering)*, 2001, 9(2~3), 184.
- [6] GAO Bao-Jiao(高保娇), JIANG Hong-Mei(蒋红梅), ZHANG Zhong-Xing(张忠兴) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2000, 16(4), 669.
- [7] JIANG Xiao-Xia(姜晓霞), SHEN Wei(沈伟) *The Fundamentals and Practice of Electroless Plating (化学镀理论与实践)*, Beijing: National Defence Industry Press, 2000, p357.
- [8] SHENG Yu(生瑜), CHEN Jian-Ding(陈建定), ZHU De-Qin(朱德钦) *Gongneng Gaofenzi Xuebao (Journal of Functional Polyers)*, 2002, 15(2), 237.

### Study on Ag coating Cu Nano Bimetallic Powders

LIAO Hui-Wei\* LI Xiang PENG Ru-Fang WANG Xing-Ming

(College of Material Science and Engineering of the Southwest Technology University, Mianyang 621000)

The resource comes from waste cupric liquor produced in the process of manufacturing printed circuit board (PCB). In the liquid phase, we get high pureness and excellent property nano-Cu with the hydrazine hydrate as the reducer and the PVP and OP-10 as the dispersant. After the nano-Cu is sensitized and acted, the nano Cu-Ag Bimetallic Powders are got through 5% PVP and OP-10 are went into the plating solution and they are chemically plating. It is stated by the experimentation result that the powders can substitute Ag as the padding of conduction coating or shield coating.

**Keywords:** coppery waste liquid      chemically plating      Cu-Ag bimetallic powders  
full-package structure