铜/银合金纳米粒子的制备及表征

张念椿，胡建强
(华南理工大学 化学与化工学院 应用化学系，广州 510640)

摘　要：研究了铜/银合金纳米粒子的制备方法，用抗坏血酸做还原剂，制备了粒径小的纳米铜粉。由于纳米铜粉的稳定性差，易氧化，为了提高其稳定性，在制备的纳米铜粉中加了少量的 Ag^+，在纳米铜粉表面还原制备出银纳米层覆盖于在铜上。所制备的纳米铜/银合金纳米粒子稳定性好，具有纳米粒子的效应，有望应用于印制电路的制造。该制备方法可以减少传统印制电路板制作方法的工序，节约资源，且减少对环境的污染。

关键词：物理化学；铜/银合金；纳米粒子；印制电路；制备
中图分类号：O648.12　**文献标识码：**A　**文章编号：**1004-0676(2014)02-0018-04

Preparation and Characterization of Copper/Silver Alloy Nanoparticles

ZHANG Nianchun, HU Jianqiang
(Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The preparation method of copper/silver alloy nanoparticles was studied. The small particle size of nano copper was prepared by using the environmentally friendly ascorbic acid as a reducing agent. But this nano copper had poor stability, and is easy to be oxidized. In order to improve its stability, a small amount of Ag^+ was added during the preparation of nano copper. The silver layer was covered on the nano copper surface by reduction reaction. The copper/silver alloy nanocrystalline possesses good stability and nanoparticles effect. The copper/silver alloy nanoparticles are expected to having potential application in production of printed circuits. The preparation method has shorter product process than the conventional PCB production, thus it can save resources and reduce the environmental pollution.

Key words: physical chemistry; copper/silver alloy; nanoparticles; printed circuits; preparation

在过去的十几年内，金属纳米粒子由于具有独特的化学与物理性能，如具有催化、导电、光学与磁性等优异的性能[1]，引起纳米科学与纳米技术界的极大的关注。纳米铜在润滑、催化、热传导流体、电子材料等领域具有重要的应用价值[2]，但是由于纳米铜的表面活性能高，很容易氧化，给纳米铜粉的大规模生产带来极大的困难，限制了纳米铜的进一步应用。国内外研究者为了防止铜的氧化，先后采用硼酸溶液处理、磷酸盐溶液处理、以及包覆等方法进行了尝试和探索。近年来也有研究者将纳米铜制备成复合金属粉末，该方法可提高其抗氧化性，改变单一金属粉末的表面和内部结构[3]。例如对铜粉表面镀银制成复合粉体既可解决银的迁移问题，又可提高铜粉的导电性和抗氧化性能，相对于单一的纳米铜粉，可以减低其表面活性，提高抗氧化能力[4]。因而银包铜粉可以部分代替纳米铜粉或银粉，应用于导电填料、催化剂、导电油墨、橡胶、抗菌材料等领域。在银包铜粉制备领域，日本、美国、

收稿日期：2013-09-12
基金项目：国家自然科学基金(No.21173087, No.51273070)、中央高校项目(No.2014ZM0058)。
第一作者：张念椿，男，博士，研究方向：纳米材料与电子化学品材料。E-mail：cenczhang@scut.edu.cn
*通信作者：胡建强，男，教授，研究方向：新型纳米材料合成、性能研究与应用。E-mail：jqhusc@scut.edu.cn

韩国等国家的研究和产品较多，而且无论是产品的种类还是质量都较国内有较大优势[5-6]。

目前银包铜粉的制备方法主要包括：混合球磨法、熔融雾化法和化学镀法[7-10]。混合球磨(或称机械球磨)法将铜粉和银粉按一定的比例混合后，在球磨机中研磨，使银在铜粉表面延展开来，实现对铜粉的包覆。但球磨法得到的银和铜均为片状结构，大部分铜被银覆盖，但同时有游离的片状银存在，实际上是银铜的混合物，该银包铜粉的导电性较好，但耗银量大、成本高。化学镀法是目前应用较多的用于粉体表面包覆金属的方法之一[11-12]，具有工艺简单、制备成本低等特点，被认为是目前制备银包铜粉最适合的方法之一。

传统印制电路板(PCB)制作方法复杂、工序多，包括刻蚀方法中干膜、显影、蚀刻等一系列工序，其生产成本高，能耗高，容易产生三废。目前，纳米铜粉领域研究的重点是提高其抗氧化性，其中以银包铜粉的方法最为可靠，且被认为是较好的应用前景，成为研究的重点。欧美等国家有的企业生产了银包铜粉，并已成为全球银包铜粉的生产垄断企业。本研究的主要目的是采用化学置换法制备单分散性好和粒径小的纳米 Cu/Ag 合金粉，解决纳米铜颗粒在工业领域的难以应用的问题，为研究纳米铜导电油墨应用于全印制电路技术奠定基础。

1　实验

1.1　试剂和仪器

1.1.1　试剂

二水合氯化铜($CuCl_2·2H_2O$，纯度≥99.8%，分析纯)；L-抗坏血酸(纯度≥99.5%，分析纯)，硝酸银($AgNO_3$，纯度≥99.0%，分析纯)；一缩二乙二醇($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$，纯度≥99.0%，分析纯)以上试剂购于广州金华大试剂有限公司。无水乙醇(CH_3CH_2OH，纯度≥99.7%，分析纯)，购于广州化学试剂厂。实验用水为二次去离子水(DI)，25℃电阻率≥18.2 MΩ·cm。

1.1.2　仪器

高分辨率透射电子显微镜(HRTEM，JEOL-2100F，加速电压为200 kV，日本电子株式会社)；台式高速离心机(TG16-WS，湘仪离心机仪器有限公司)；KQ3200E型超声波仪器(昆山超声仪器有限公司)；恒温磁力搅拌器，型号为T09-1S(上海司乐仪器厂)；电子天平，型号为BS124S(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.2　纳米复合物的制备

1.2.1　纳米铜粉的制备

将0.05 mol $CuCl_2·2H_2O$与300 mL的DI水，加入到500 mL的三颈烧瓶中，磁力搅拌使其充分溶解；保持磁力搅拌，将其加热至70℃，逐滴加入100 mL 0.5 mol/L的L-抗坏血酸，在70℃反应3 h后自然冷却到室温。将所得到的悬浊液以9000 r/min的转速离心分离15 min，分别用无水乙醇和DI水洗涤3次，可得到紫红色铜粉。

1.2.2　Cu/Ag 纳米复合物的制备

将新制备0.30 g纳米铜粉分散于50 mL的一缩二乙二醇中，磁力搅拌下缓慢滴加新配置的25 mL 0.01 mol/L的$AgNO_3$溶液，反应1 h后，经9000 r/min的转速离心分离15 min，分别用无水乙醇和DI水洗涤3次离心分离。

1.3　表征

将干燥后的纳米铜粉及Cu/Ag纳米复合物置于X射线粉末衍射仪专用的的铅板的凹槽中，用MSAL-XD2型X-射线粉末衍射仪(XRD)进行组成、晶型分析。选用Cu K_α射线(λ=0.154051 Å)，石墨单色器，管电压40 kV，管电流20 mA，扫描速度为5 °/min。将所制备的纳米铜粉用无水乙醇稀释，经超声波超声振荡15 min后滴在铜网上，晾干，用TEM观察合金纳米粒子的形貌，同时采用能谱仪(EDS)测定化合物组成的元素含量。使用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进一步分析合金纳米粒子的形貌和结构。

2　结果与讨论

2.1　XRD 表征

图 1 是纳米 Cu 与纳米 Cu/Ag 合金的 X 射线衍射图谱，图 1(a)为纳米铜的衍射峰，可分别归属于金属铜的(111)、(200)、(220)和(311)的晶面衍射，而不出现氧化铜、氧化亚铜的衍射峰。图 1(b)为Cu/Ag 合金衍射峰，从图中可以看出分别出现了铜、银的特征峰，无氧化铜或氧化银的特征峰，这表明该金属粉末为铜/银的混合金属粉末，无氧化物的存在。说明在其表面包覆少量的纳米银可以使得纳米铜粉不被氧化，该方法可以制备高纯度的纳米铜/银合金。

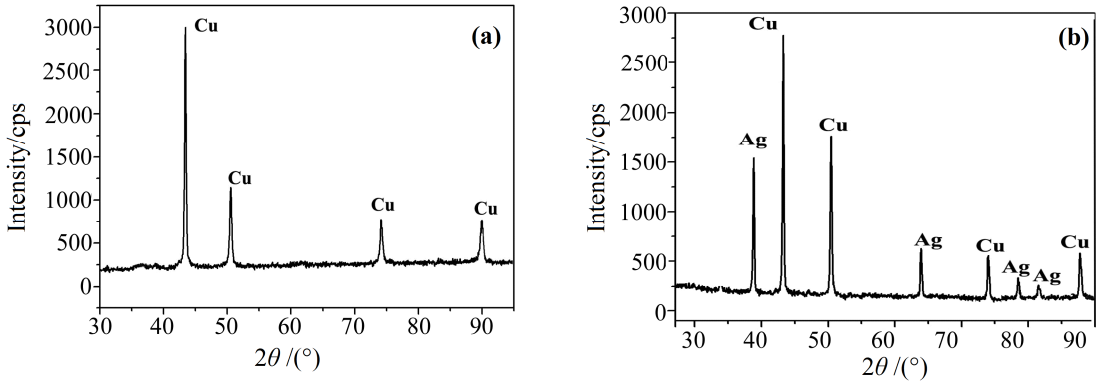

图 1 纳米 Cu(a)和 Cu/Ag 粉(b)的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of nano copper (a) and silver coated copper powder (b)

2.2 TEM 表征

图 2 为制备的纳米铜与纳米 Cu/Ag 合金的 TEM 图像。图 3 为取点位置及相应的能谱分析(分别对纳米 Cu/Ag 合金样品进行 HRTEM 和 EDS 分析)结果。

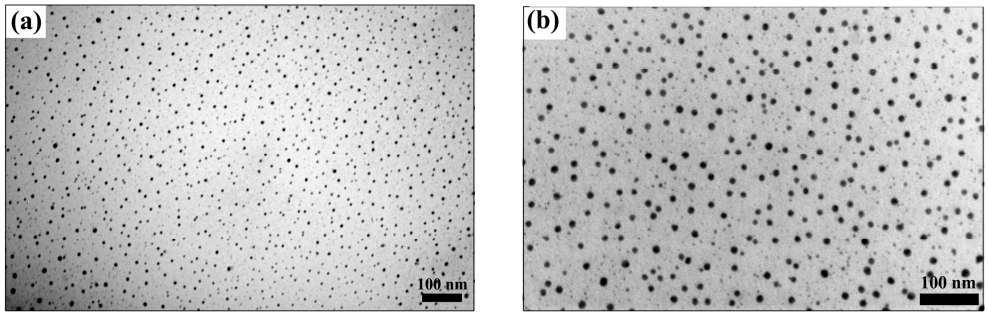

图 2 纳米 Cu 粒子(a)和纳米 Cu/Ag 粉(b)的 TEM 形貌

Fig.2 TEM images of nano copper (a) and Cu/Ag nanoparticles (b)

从图 2(a)可以看出其粒径为 10 nm 左右，纳米铜粒子分散性好，无明显聚集。形成纳米 Cu/Ag 合金后，从图 2(b)看，Cu/Ag 粉的分散性仍然保持很好，粒子外形上无明显变化。可做如下解释：即加入的还原剂 L-抗坏血酸也具有保护剂的作用，得到纳米铜粒子前驱体具有好的分散性和均一性，这是因为 L-抗坏血酸将纳米铜表面包围，降低其表面活性，阻止纳米粒子之间的相互吸附作用，空间位阻效应阻止了纳米铜的团聚。

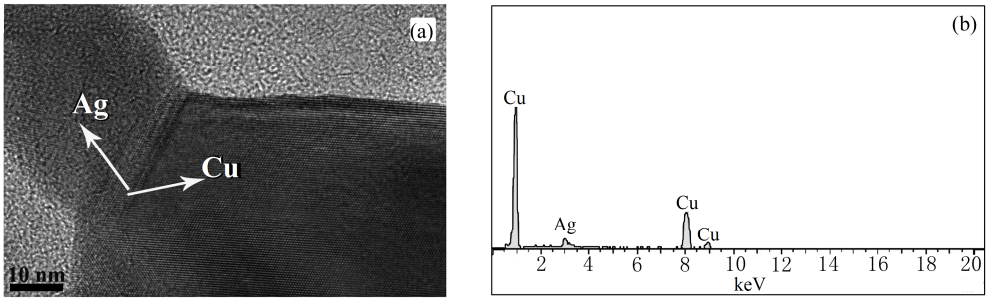

图 3 纳米 Cu/Ag 的高分辨透射电镜图(a)和能谱分析(b)

Fig.3 HRTEM (a) and EDS (b) of Cu/Ag nanoparticles

图 3(a)的 HRTEM 分析表明，纳米 Cu/Ag 合金存在明显的界限，在铜表层出现了不同于铜晶相的银晶格相，再次证明 Cu 和 Ag 形成了合金纳米复合物。从图 3(b)EDS 测定结果可以看出，除了样品中

的 Cu 和 Ag 元素外，无其他杂质元素。铜粉表面与硝酸银发生置换反应所制备的银包铜粉的反应机理如下：

$$Cu+2Ag^{+}\rightarrow Cu^{2+}+2Ag$$

经过在铜表层的置换反应，所制备银在纳米铜粉表面分布具有均匀性和致密性，在此过程中，溶液中少量的L-抗坏血酸对纳米铜的分散性具有一定作用，解决了纳米铜粉的分散性，而表面覆盖少量的银可以解决纳米铜的抗氧化性问题。使用本方法可以制备出表层覆盖型结构的纳米银/铜双金属粉。

3　结论

本研究以L-抗坏血酸为还原剂、$CuCl_2\cdot 2H_2O$为前驱体，制备了平均粒径10 nm左右的金属纳米铜粒子，其分散性好，粒径大小均一。为了提高纳米铜的抗氧化性，将所制备的纳米铜制备成表面包覆银的纳米Cu/Ag，该材料具有纳米粒子的效应，有望应用于印制电路的制造。本文所用制备方法有望应用于全印制电路技术制作PCB，可减少制作工序，节约资源，减少对环境的污染。

参考文献：

[1] El-Sayed M A. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes[J]. Accounts of Chemical Research, 2001, 34(4): 257-264.

[2] Nasibulin A G, Ahonen P P, Richard O, et al. Copper and copper oxide nanoparticle formation by chemical vapor nucleation from copper(II) acetylacetonate[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2001, 3(5/6): 385-400.

[3] Bagshaw N E. Lead alloys: Past, present and future[J]. Journal of Power Sources, 1995, 53(1): 25- 30.

[4] Xu X R, Luo X J, Zhuang H R, et al. Electroless silver coating on fine copper powder and its effetes on oxidation resistanee[J]. Materials Letters, 2003, 57(24/25): 3987-3991.

[5] Misev T A, Linde R V. Powder coatings teehnology: new developments at the turn of the century[J]. Progress in Organie Coatings, 1998, 34(1/3): 160-168.

[6] Yoshinag H, Wada M, Sakai T, et al. Metal hydride electrodes with lamellar-type network structure[J]. Jourual of Alloys and Compounds, 1997, 253: 665-667.

[7] Yoshinaga H, Arami Y, Kajit O, et al. Highly densed-MH electrode using flaky niekel powder and gas-atomized hydrogen storage alloy powder[J]. Joumal of Alloys and Compounds, 2002, 330: 846-850.

[8] 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.
Ma Q, Xuan T. Preparation technology and study progress of silver-coated copper powder[J]. Rare Metals Letters, 2007, 26(8): 10-14.

[9] 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[J]. 无机化学学报, 2000, 16(4): 669-674.
Gao B, Jiang H, Zhang Z. Studing on reaction mechanism of silver-plating for micro copper particle[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 16(4): 669-674.

[10] Shukl S, Seal S, Rahaman Z, et al. Electroless copper coating of cenospheres using silver nitrate activator[J]. Materials Letters, 2002, 57(1): 151-156.

[11] Hai H T, Ahn J G, Kim D J, et al. Developing process for coating copper particles with silver by eleetroless plating method[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 3788-3792.

[12] Sharma R, Agarwala R C, Agarwala V. Development of copper coatings on ceramic powder by electroless technique[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(24): 8487-8493.