

Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体的制备及其导电性能

孙维民, 樊沙沙, 赵丽军, 史桂梅

(沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 用化学镀法, 以葡萄糖为还原剂, 制备了 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体, 并用制备的复合纳米粉作为导电相配制了导电浆料。用 XRD、TEM 和电阻率测定等手段研究了粉体的相结构、形貌、粒度和导电性能。结果表明, 制备的 Ag 包覆 Ni 复合纳米颗粒具有壳/核结构, 核为纳米 Ni, 壳为 Ag, 复合纳米颗粒粒度分布为 20~100 nm, Ag 层的厚度约为 4 nm。Ag 包覆 Ni 复合纳米粉导电浆料在 1.33 Pa 的真空下, 采用 200 °C/60 min 的烧结工艺, 可制得电阻率为 $(1.26\sim 2.83)\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 的导电膜, 其导电性能优于纳米 Ni 粉、纳米 Cu 粉和纳米 Ag-Cu 合金粉导电浆料。

关键词: Ni/Ag; 复合纳米粉; 化学镀; 导电性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0232-04

对纳米粉体表面进行包覆是为了提高其稳定性或赋予粉体某些新的功能^[1-4]。金属包覆型复合纳米粒子是由一层金属单质或合金包覆在芯核颗粒表面上形成的复合纳米粒子, 它不仅保持了原始芯核的物化性能, 还具有包覆层金属的优良特性, 在光学、电磁学、化学催化和制备复合材料等领域有着广泛的应用^[5-11]。

目前的导电浆料中导电相的尺寸大体是微米或亚微米, 这些浆料已不能满足低温烧结和多层布线的要求, 导电浆料中导电相纳米化的研究越来越引起人们的重视, 主要有纳米银粉代替超细银粉^[12-14]、纳米金粉代替超细金粉。随着贵金属价格的不断上长, 贱金属纳米导电浆料的研究越来越具有现实意义^[15]。但贱金属纳米粉与贵金属相比较, 抗氧化性较差, 表面易氧化, 而过厚的氧化层严重影响其导电性。基于这一点, 本实验用化学镀法, 以葡萄糖为还原剂, 制备了 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体, 并用制备的复合纳米粉作为导电相配制了导电浆料, 研究了该导电浆料在低温烧结时的导电性能。

1 实验

本实验使用的主要原料为: Ni 纳米粉(粒度 10~80 nm, 用直流电弧等离子体法, 以纯度为 99.95% 的 Ni, 在 H₂ + Ar 的混合气氛中制得), AgNO₃, 葡萄糖, 无水乙醇, 氨水, 氢氧化钠等。

首先配制好一定量的 10 g/L 的 SnCl₂·2H₂O 敏化液、10 g/L 的 NaOH 溶液、60 g/L 的 AgNO₃ 溶液和 20

g/L 的葡萄糖溶液。制备 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体的流程如下:

(1) 称取一定量的 Ni 纳米粉体放入烧杯 A 中, 加入一定量的 3%~5% 的稀盐酸, 在室温下超声震荡 5 min, 在磁场下静置过滤 5 min, 倒掉上层清液, 在磁场下用蒸馏水洗涤 2 次。

(2) 在烧杯 A 中加入一定量的敏化液, 室温下超声波震荡 10 min, 在磁场下静置过滤 5 min, 倒掉上层清液, 在磁场下用蒸馏水清洗 2 次。

(3) 加入一定量的无水乙醇, 在 40 °C 左右的温水中超声波震荡 5 min, 然后加入一定量的 20 g/L 的葡萄糖溶液, 在 60 °C 左右的温水中超声波震荡 10 min, 使其均匀混合。

(4) 量取一定量的 60 g/L 的 AgNO₃ 倒入烧杯 B 中, 立即加入一定量的 10 g/L 的 NaOH 溶液, 产生黑褐色沉淀, 再加入一定量的氨水(含量 25%~28%), 并用玻璃棒搅拌至无色(在室温下)。

(5) 将烧杯 A 放在 60 °C 左右的温水中在超声波震荡下, 缓慢地将烧杯 B 中银氨溶液倒入烧杯 A 中, 同时调节镀液的 pH 值在 10~12 之间, 反应时间为 80 min。反应后, 在磁场下静置过滤 5 min, 倒掉上层清液, 然后在磁场下用蒸馏水洗涤 2 次, 在真空度为 10 Pa、温度为 80 °C 的真空干燥箱中烘干, 制得 Ag 包覆 Ni 的复合纳米粉体。用 DB3200 型 X 射线衍射仪分析其相结构, 用透射电镜(TEM)观察其形貌。

采用超声-研磨分散法配制 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉

收稿日期: 2014-01-28

基金项目: 辽宁省自然科学基金(201102166)

作者简介: 孙维民, 男, 1960 年生, 博士, 教授, 沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳 110870, 电话: 024-25497125, E-mail: sunwm1983@126.com

导电浆料。超声-研磨分散法是用粘稠液或树脂为溶剂得到固体颗粒胶体分散系的常用方法。按设定的质量比分别称取 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体, 松油醇, 乙基纤维素 (作为增稠剂、粘结剂、流变剂), 无水乙醇。首先把松油醇、无水乙醇充分混合后, 加入乙基纤维素, 在水浴 (水的温度 100 °C 左右) 中使乙基纤维素完全溶解, 充分搅拌后用超声波震荡 15 min, 再加入 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体, 然后充分研磨得到 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉导电浆料。

几个典型的 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉导电浆料配方如表 1 所示。

用涂敷法将导电浆料用孔径 50 μm 不锈钢丝网印刷在 96% Al_2O_3 基片上 (6 mm \times 18.5 mm, 厚度约 635 μm), 风干后进行真空烧结。在 1.33 Pa 的真空条件下, 将基片由室温缓慢加热至烧结峰值温度 200 °C, 保持 60 min, 然后在真空条件下自然冷却至室温制得导电膜。导电膜的厚度用光切显微测厚仪测量, 方阻按照 GB/T17473.3-1998 方法测量。

2 结果与讨论

2.1 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体的 XRD 分析

图 1 给出了制备样品的 XRD 图谱。根据衍射谱的数据经检索 PDF 卡片可知, 复合粉体只有两相组成, 即 Ni 和 Ag。

2.2 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉的形貌和粒度分布

表 1 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉导电浆料配方

Table 1 Compounding of Ag coated Ni composite nanopowder conductive paste ($\omega/\%$)

Sample	Nanopowder	Terpineol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$)	Absolute ethyl alcohol	Ethylcellulose
A	25	35	25	15
B	40	28	20	12
C	45	20	27	8
D	50	17.5	25	7.5

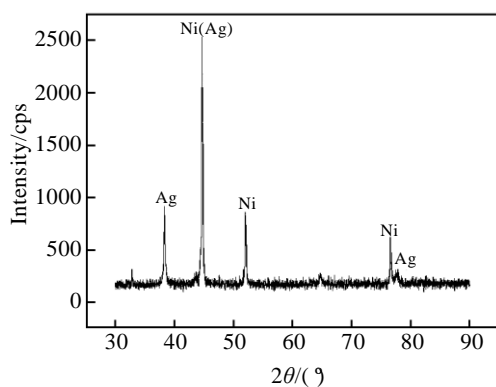


图 1 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Ag coated Ni composite nanopowder

图 2a、2b 分别给出了 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体的全貌和单个粒子形貌的 TEM 照片。由照片看出, 粒子呈类球形, 粒度分布为 20~100 nm, 统计平均值为 60 nm, 粒子表面明显有包覆物, 通过电镜测得包覆物的厚度约为 4 nm。

2.3 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉导电浆料的电阻率

表 2 分别给出了导电样品 A、B、C、D 的电阻率。为了比较, 表 3、表 4 和表 5 分别给出了用纳米 Ni 粉、纳米 Cu 粉和纳米 Ag-Cu 合金粉配制的导电浆料的电阻率 (纳米粉体的含量均为 41%)^[16,17]。由表 2 可知, 用制备的 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体配制的导电浆料样品电阻率的再现性较好, 电阻率随着复合纳米粉体的含量增加而减小。样品 A、B、C、D 的平均电阻率为 2.76×10^{-4} 、 2.11×10^{-4} 、 1.68×10^{-4} 和 $1.38 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。从表 2 与表 3、表 4 和表 5 的对比结果可看出, Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体导电浆料的导电性能优于纳米 Ni 粉、纳米 Cu 粉和纳米 Ag-Cu 合金粉浆料, 其原因是 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体的抗氧化性优于纳米 Ni 粉、Cu 粉和 Ag-Cu 合金粉^[18]。复合纳米粉导电浆料的电阻率比块体 Cu 高 2 个数量级, 而比微米级 Ag-Pd 粉浆料高 1 个数量级, 所以在要求低温烧结的情况下, 有望代替价格昂贵的 Ag-Pd 导电浆料。

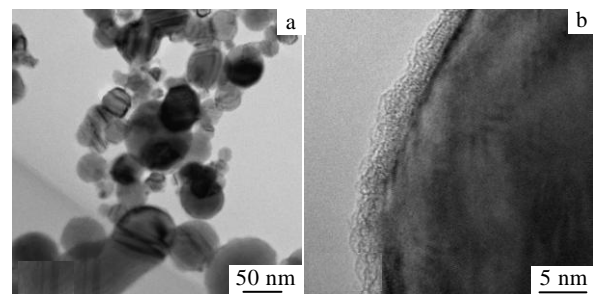


图 2 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrographs of Ag coated Ni composite nanopowder

表 2 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体导电浆料的电阻率

Table 2 Resistivity of Ag coated Ni composite nanopowder conductive paste

Sample	Thickness of film/ μm	Temperature of heat-treatment/ $^{\circ}\text{C}$	Time of preserving heat/min	R_s/\square	$\rho/\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
A-1	11	200	60	0.254	2.79
A-2	13	200	60	0.218	2.83
A-3	10	200	60	0.266	2.66
B-1	12	200	60	0.191	2.29
B-2	14	200	60	0.151	2.12
B-3	11	200	60	0.175	1.93
C-1	12	200	60	0.146	1.75
C-2	10	200	60	0.168	1.68
C-3	13	200	60	0.124	1.61
D-1	10	200	60	0.139	1.39
D-2	14	200	60	0.107	1.50
D-3	12	200	60	0.105	1.26

表 3 Ni 纳米粉导电浆料的电阻率

Table 3 Resistivity of Ni nanopowder conductive paste^[16,17]

Sample	Thickness of film/ μm	Temperature of heat-treatment/ $^{\circ}\text{C}$	Time of preserving heat/min	$R_s/\Omega/\square$	$\rho/\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$
Ni-1	13	190	60	0.533	6.93
Ni-2	16	200	60	0.407	6.51
Ni-3	11	180	60	0.578	6.36

表 4 Cu 纳米粉导电浆料的电阻率

Table 4 Resistivity of Cu nanopowder conductive paste^[16,17]

Sample	Thickness of film/ μm	Temperature of heat-treatment/ $^{\circ}\text{C}$	Time of preserving heat/min	$R_s/\Omega/\square$	$\rho/\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$
Cu-1	10	180	60	0.530	5.30
Cu-2	15	190	70	0.388	5.82
Cu-3	17	200	70	0.330	5.61

表 5 Cu-30%Ag 复合纳米粉导电浆料的电阻率

Table 5 Resistivity of Cu-30%Ag composite nanopowder conductive paste^[16,17]

Sample	Thickness of film/ μm	Temperature of heat-treatment/ $^{\circ}\text{C}$	Time of preserving heat/min	$R_s/\Omega/\square$	$\rho/\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$
Cu-Ag-1	11	200	50	0.308	3.39
Cu-Ag-2	14	200	50	0.280	3.92
Cu-Ag-3	15	200	50	0.241	3.61

3 结 论

1) 用化学镀法, 以葡萄糖为还原剂, 可以制备 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体。复合粉体由 Ni 和 Ag 两相组成。复合纳米粒子呈类球形, 具有壳/核结构, 粒度分布为 20~100 nm, 统计平均值为 60 nm, 壳的厚度约为 4 nm。

2) 用制备的 Ag 包覆 Ni 复合纳米粉体制配的导电浆料在 1.33 Pa 的真空下, 采用 200 $^{\circ}\text{C}$ /60 min 的烧结工艺, 可获得电阻率为 $(1.26\sim 2.83)\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 的导电膜, 其导电性能优于纳米 Ni 粉、纳米 Cu 粉和纳米 Ag-Cu 合金粉浆料。

参考文献 References

[1] Li Jun(李 军), Wang Ningning(王宁宁), Ma Zhanhua(马占华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 259

[2] Bai Jie(白 杰), Li Chunping(李春萍), Wang Shan(王 珊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 474

[3] Yuan F L, Hu P, Yin C L. *J Mater Chem*[J], 2003, 13(3): 634

[4] Kemp Melissa, Kumar Ashayani, Mousa Shaymaa *et al. Biomacromolecules*[J], 2009, 10(3): 589

[5] Li D, Li W F, Ma S. *J Phy Rev B*[J], 2006, 73(19): 34 021

[6] Shama A, You Qiang, Meyer D *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(7): 308

[7] Guo Guizhen(郭桂珍), Yang Binhua(杨斌华), Zhao Guizhe(赵贵哲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属

材料与工程)[J], 2013, 42(1): 200

[8] Xie Lei, Liu Yang, Zheng Xuanzhou *et al. J Alloy and Compd*[J], 2009, 482(1-2): 388

[9] Kim Soon-Gil, Haqura Nobuhiro, Iskandar Ferry *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2009, 20(1): 94

[10] Kang Kihe, Choi Jinsub, Nam Joong Hee *et al. Journal of Physical Chemistry B*[J], 2009, 113(2): 536

[11] Zhang Li(张 莉), Wang Cong(王 聪), Wang Hongyan(王红艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1809

[12] Supriya A Ketkar, Govind G Umarji, Grish J Phatak. *Science and Engineering B*[J], 2006, 132(6): 215

[13] Ao Yiwei, Yang Yunxia, Yuan Shuanglong *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2007, 104(1): 158

[14] Zhang Zhanjiang(张占江), Li Jinpei(李金培). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1700

[15] Zhang Junbing(张俊兵), Fan Zishuan(樊自拴), Sun Dongbai(孙冬柏) *et al. Electronic Components & Materials*(电子元件与材料)[J], 2004, 23(7): 28

[16] Sun Weimin(孙维民), Zhang Yi(张 毅), Zheng Zhuo(郑 卓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 304

[17] Sun Weimin(孙维民), Zhao Lijun(赵丽军), Shi Guimei(史桂梅). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2011, 42(12): 2281

[18] Xu Xinrui, Luo Xiaijun, Zhuang Hanrui *et al. Materials Letters*[J], 2003, 57: 3987

Preparation of Ag Coated Ni Composite Nanopowder and Its Electrical Conductivity

Sun Weimin, Fan Shasha, Zhao Lijun, Shi Guimei
(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Ag coated Ni composite nanopowder was prepared by an electroless plating method. Conductive paste was prepared using the composite nanopowder as conductive phase. The phase structure, morphology, size distribution as well as electrical conductivity of the nanoparticles were studied using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and resistivity analysis. The results show that the composite nanoparticles possess a core-shell structure with nano Ni as the core and Ag as the shell. The size of the composite nanoparticles ranges from 20 nm to 100 nm. The thickness of Ag layer is about 4 nm. A thick film with resistivity of $(1.26\sim 2.83)\times 10^{-4}$ $\Omega\cdot\text{cm}$ can be obtained by sintering Ag coated Ni composite nanopowder conductive paste at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 60 min under 1.33 Pa, and the conductivity of the film is superior to that of the Ni nanopowder, Cu nanopowder and Ag-Cu nanopowder conductive paste.

Key words: Ni/Ag; composite nanopowder; electroless plating; electrical conductivity

Corresponding author: Sun Weimin, Ph. D., Professor, College of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-25497125, E-mail: sunwm1983@126.com