DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20210015

镀银铝粉的制备及其机理分析

贾贤潇,朱晓云,龙晋明

(昆明理工大学 材料科学与工程学院,昆明 650093)

摘　要: 通过置换反应法制备镀银铝粉时所得到的银层不够致密,为了提升银镀层对铝粉的包覆效果,本文利用扫描电子显微镜、X射线衍射仪观察镀银铝粉的包覆效果和微观结构,并采用电化学工作站对反应过程中铝基体电位的变化进行分析。结果表明,在活化的铝粉表面依靠铝银之间的置换反应可以使银沉积,但由于电化学微电偶电池效应的存在,仅通过置换反应无法得到致密的镀银层。进一步研究发现,通过添加合适的还原剂来降低置换反应中的微电偶电池效应的影响,可以改善银颗粒的沉积形貌并提高镀银层的致密性,从而降低镀银铝粉的压片电阻。

关键词: 镀银铝粉;置换反应;微电偶电池效应;还原剂;压片电阻

中图分类号: TB34　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1005-0299(2021)04-0052-06

Preparation and mechanism analysis of silver-plated aluminum powder

JIA Xianxiao, ZHU Xiaoyun, LONG Jinming

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The silver-plated aluminum powder prepared by substitution reaction has a non-compact silver layer. In order to improve the coating effect of silver-plated aluminum powder, SEM and XRD were adopted to observe the coating morphology and the microstructure of silver-plated aluminum powder. The electrochemical workstation was used to analyze the changes in the aluminum substrate potential during the reaction. Results show that the substitution reaction between aluminum and silver on the surface of the activated aluminum powder could deposit silver. However, due to the existence of the electrochemical micro galvanic-couple cell effect, a dense silver coating could not be obtained only by the substitution reaction. Further research found that by adding a suitable reducing agent to reduce the influence of the micro galvanic-couple cell effect in the substitution reaction, the deposition morphology of the silver particles could be changed and the compactness of the silver-plated layer could be increased, thereby reducing the tablet resistance of the silver-plated aluminum powder.

Keywords: silver-plated aluminum powder; substitution reaction; micro galvanic-couple cell effect; reducing agent; tablet resistance

金属铝作为一种轻金属,价格便宜,地壳含量大,其导电性仅次于银、金、铜,是良好的导电材料[1-2]。纯的铝粉由于活性很高,在空气中会生成致密的氧化铝膜,从而阻止内部的铝被进一步氧化。这层氧化铝膜虽然起到抗氧化的作用,但也使得铝粉失去活性,限制了铝粉的应用范围。如果能够对铝粉表面进行改性,增加其综合性能,将对铝粉的发展有很大的价值[3-4]。

李传友[5-6]等通过化学敏化活化和有机物修饰使铝粉表面具有活性,再用化学镀法制备银包铝粉;常仕英[7]等使用双重化学镀方法,在粒径为40 μm的铝粉上先镀铜中间层,再镀银制备出银白色的镀银铝粉。但是这两类方法实验过程较复杂,镀液的稳定性难以控制,实践中操作难度大。余凤斌[8]等利用氟化物在弱酸性的条件下对铝粉进行前处理,通过置换镀银得到包裹致密的镀银铝粉,此方法具有过程简便可控,对铝粉损耗小的特点。

收稿日期: 2021-01-20.　　**网络出版日期:** 2021-07-14.

基金项目: 昆明理工大学分析测试基金资助项目(2018M20172230072).

作者简介: 贾贤潇(1995—),男,硕士研究生;
朱晓云(1965—),女,教授.

通信作者: 朱晓云, E-mail:2390972252@qq.com

期刊网址: http://hit.alljournals.cn/mst_cn/ch/index.aspx

本文在使用氟化物前处理制备镀银铝粉的过程中,发现制备得到的银层不致密,且银呈花瓣状沉积,针对此现象进行了相关检测,探讨其产生原因,并提出改进措施,以期为镀银铝粉的进一步研究及应用提供依据。

1　实　验

1.1　实验原料

实验所用铝粉为粒径5 μm的球形铝粉;分散剂选用PVP;使用氟化铵对铝粉进行前处理,去除表面的氧化铝膜;硝酸银作为银源;所用还原剂分别为抗坏血酸、葡萄糖、酒石酸钾钠和柠檬酸钠;使用氯化钠检验上清液中的银离子是否反应完全。

1.2　分析测试

1.2.1　微观形貌分析(SEM)

使用JSM-7800F型场发射扫描电镜观察粉体的表面形貌。

1.2.2　物相分析(XRD)

利用D8 ADVANCE型X射线衍射仪分析原料铝粉和镀银铝粉的相组成。扫描速度为10°/min、扫描范围为10°~80°。

1.2.3　开路电位测试(OCP)

由于粉体的电位测试较困难,本实验使DH7000型电化学工作站对铝片在反应过程中的开路电位进行测试,并与银片的电位进行对比。测试时饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,3 mm×2 mm×1 mm的铝片和银片分别为工作电极。

1.2.4　压片电阻测试

使用TH2512型智能直流低电阻测试仪对粉体的压片电阻进行测试。首先使用螺旋手动压片机将所制备的待测粉体压制成高3 mm、直径6 mm的圆柱体,然后将电阻测试仪的两个探针分别放到圆柱状样品的直径两端,记录测试仪上显示的数值。

1.3　实验过程及方法

1.3.1　铝粉镀银

溶液配制:称取粒径为5 μm的球形铝粉1.00 g,称取氟化铵0.90 g,称取硝酸银0.67 g,分别配成50 mL溶液;称取0.04 g PVP配成300 mL溶液。

实验过程:在PVP溶液中加入铝粉悬浊液,搅拌10 min使其充分分散;加入氟化铵溶液,搅拌反应10 min;加入还原剂溶液,搅拌2 min;加入硝酸银溶液,反应15 min后将所得悬浊液离心分离,水洗两次后放入鼓风干燥箱70 ℃干燥4 h后取出,得到镀银铝粉。

1.3.2　铝片镀银

溶液配制:称取氟化铵0.90 g,称取硝酸银0.67 g,分别配成50 mL溶液;称取0.04 g PVP配成300 mL溶液。

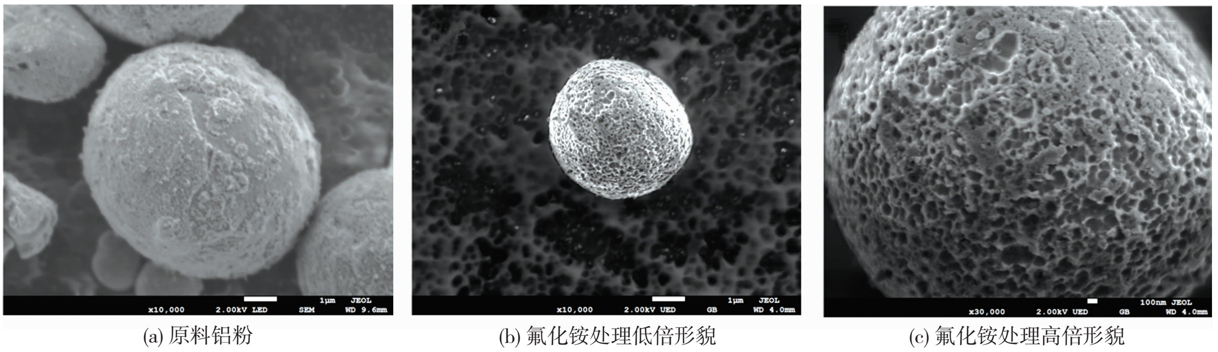
实验过程:将20 mm×30 mm×1 mm的铝片放入PVP溶液中;2 min后加入氟化铵溶液;反应20 min后加入硝酸银溶液;反应30 min后取出。

2　结果与分析

2.1　微观形貌和物相分析

镀银铝粉的制备主要分为两部分,第1部分是对铝粉进行前处理,去除铝粉表面的氧化膜,使其具有活性;第2部分是在活化的铝粉表面沉积银[9-10]。

图1为使用氟化铵对铝粉进行前处理的SEM图片。由图1(a)和(b)可以看出,在经过氟化铵处理后铝粉表面出现比较均匀的腐蚀坑,且铝粉表面的附着物基本消失。由图1(c)可以发现,腐蚀坑虽然大小略有差别,但粉体表面大部分区域发生腐蚀,前处理的效果比较符合预期。



(a) 原料铝粉　(b) 氟化铵处理低倍形貌　(c) 氟化铵处理高倍形貌

图1　铝粉前处理的SEM图片

Fig. 1　SEM images of aluminum powder after NH_4F treatment: (a) raw aluminum powder; (b) morphology at low magnification; (c) morphology at high magnification

图2为通过铝-银置换反应使银沉积在活化的铝粉表面。由图2(a)可以看到,通过置换反应沉积在铝粉表面的银呈花瓣状,说明在置换反应中银是沿着特定的晶面进行生长。同时,粉体上有较多区域由于没有银的沉积,可以看到基体铝粉。说明在未添加其他还原剂的情况下,依靠铝-银之间的置换反应,可以使一定量的银在活化的铝粉表面发生沉积,但银呈花瓣状非均匀分布,银层对铝粉的包覆效果较差。

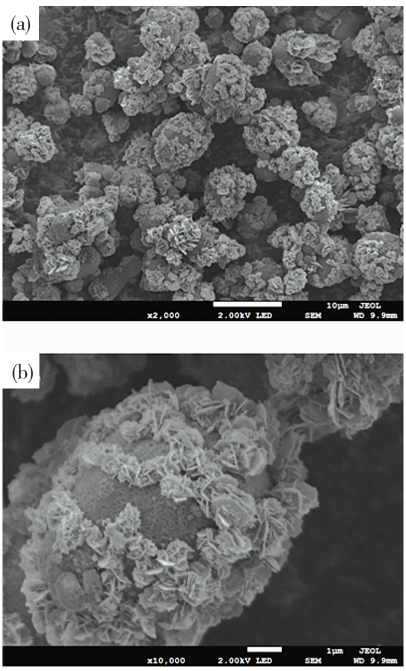


图2　无还原剂制备镀银铝粉的低倍(a)和高倍(b)SEM形貌

Fig.2　Low magnification (a) and high magnification (b) SEM images of silver-plated aluminum powder prepared without reducing agent

使用X射线衍射仪分析所制备镀银铝粉的物相组成,结果如图3所示,上部分为原料铝粉的XRD谱图,显示特征峰为铝,其中铝的主要衍射峰2θ为38.47°、44.74°、65.13°、78.23°,与铝的标准卡片(PDF#04-0787)的衍射峰一致。下部分为镀银铝粉的XRD谱图,显示有铝和银两种元素的特征峰存在,且没有其他杂峰。其中,铝的衍射峰与原料铝粉一致,银的的主要衍射峰2θ为38.12°、44.28°、64.43°、77.47°,与银的标准卡片(PDF#04-0783)一致。对比制备的镀银铝粉中铝的衍射峰和银的衍射峰的峰强,也与银含量为30%相对应。由于银和铝均为面心立方晶体,所以特征峰的2θ角度很接近,均分别对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面。综上所述,所得粉体为镀银铝粉。

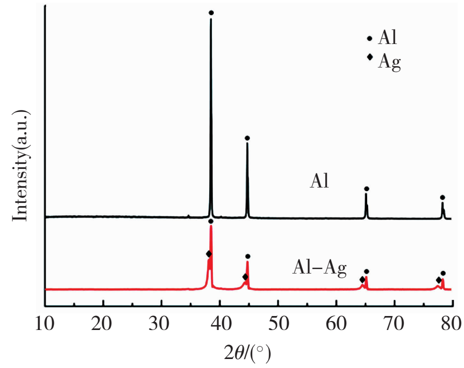


图3　镀银铝粉的XRD谱图

Fig.3　XRD pattern of silver-plated aluminum powder

2.2　开路电位分析

反应过程中铝片的开路电位变化情况如图4所示。铝片初始电位为-0.7 V,在2 min时加入等量的氟化铵溶液,铝片的电位逐渐下降,表明其表面氧化膜开始溶解,高活性的铝暴露在溶液中。在5 min后电位降到-1.6 V左右,并趋于平稳,说明铝片上的氧化膜已经去除;银片电位则基本无变化。在24 min时,加入等量的硝酸银溶液,铝片的电位迅速升高,约在1 min内达到-0.9 V,而后随着反应时间的延长,铝片的电位趋于稳定(约为-0.8 V),表明其表面有银层形成;同时银片的稳定电位也升高至0.4 V,这是由于溶液中银离子浓度提高后,稳定态破坏,体系朝着新的稳定态变化,导致银电位提高。与活化的铝片和银片相比,镀银铝片的电位介于二者之间,表明电位反映的是银和铝的混合电位,间接证实铝片上的镀银层不是致密的。

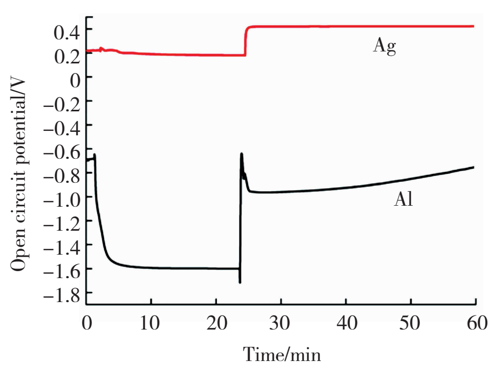


图4　铝片镀银过程的开路电位-时间曲线

Fig.4　Open circuit potential-time curve of silver plating on aluminum sheet

2.3　微电偶电池效应

结合SEM图和反应过程中开路电位的变化,对镀银铝粉制备中镀银过程的反应机理进行分析。

如图5所示,在加入硝酸银溶液后,表层活化

的铝会首先和溶液中的银离子发生原位置换反应，

$$Al + 3Ag^{+} = 3Ag\downarrow + Al^{3+}, \Delta E = +3.65\ V$$

在铝粉表面沉积一层分散不连续的单质银。在本实验的反应体系内，并未加入除铝粉外的其他还原剂，Ag^{+} 的还原沉积依赖于 Al 的氧化。然而单一的置换反应不足以解释银的大量沉积(实验中发现铝粉可以还原自身1.5倍摩尔质量的银)，以及银的结晶沉积物分散不致密的特点。根据图 2 和开路电位变化曲线(图 4)给出的结果，本文推测这是由于在置换反应过程中，先沉积的银颗粒随机分散附着在铝粉表面，此时，若干银颗粒与铝粉表面无银部位之间存在电位差，这样在一个铝粉上便构成了众多短路的微电偶电池[10-11]。如图 6 所示，从电化学角度来说，铝粉表面先沉积的银颗粒为阴极，而裸铝处为阳极。在电偶电流的作用下，溶液中的银离子在阴极被还原并不断生长。相应地在阳极处，铝原子失去电子以铝离子的形式进入溶液，使得裸铝部位不断溶解，而银始终不可能在此区域被还原。因此在 SEM 图中观察到的银层是不致密的。综上说明，仅依靠铝-银置换反应来制备镀银铝粉，无法在铝粉上得到连续致密的镀银层。

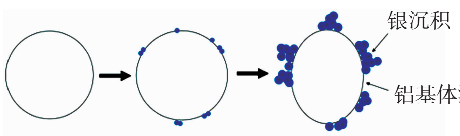


图 5　通过置换反应镀银示意图

Fig. 5　Schematic diagram of silver deposition through substitution reaction

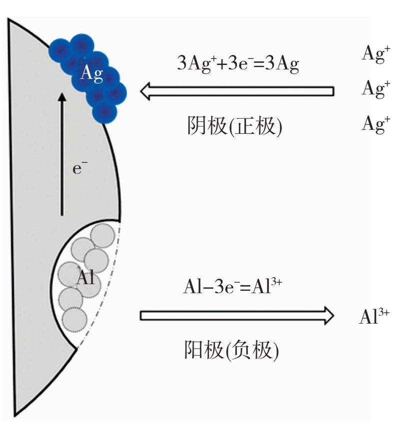


图 6　微电偶电池效应示意图

Fig. 6　Schematic diagram of micro galvanic-couple cell effect

2.4　还原剂对镀银过程的影响

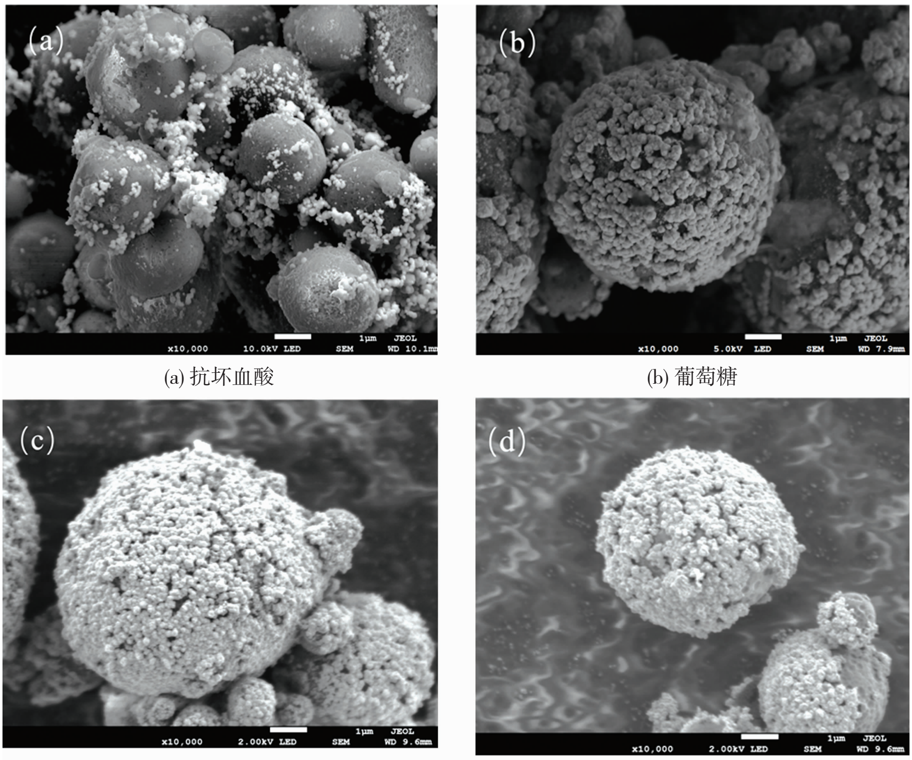
为了减少铝-银置换反应中微电偶电池效应对镀银效果的影响，本文借鉴电镀的相关工艺，希望通过添加还原剂，使尽可能多的银通过化学还原的方法在铝粉表面均匀沉积，以增加镀银层的致密性。分别考察了抗坏血酸、葡萄糖、酒石酸钾钠和柠檬酸钠 4 种还原剂对镀银铝粉形貌和压片电阻的影响。

图 7 是添加不同还原剂制备镀银铝粉的 SEM 图片。由图 7(a)可以发现，当还原剂为抗坏血酸时，只有少量的银颗粒沉积在铝粉表面，大量的银颗粒并未在铝粉表面附着。这是因为抗坏血酸具有强还原性，在溶液中与银离子接触会快速发生反应，导致大部分银未接触到铝粉就被溶液中的抗坏血酸还原，使得大量的银在溶液中和烧杯壁上发生沉积。因此，添加强还原剂抗坏血酸制备镀银铝粉的效果较差。

图 7(b)、(c)使用的还原剂分别为葡萄糖和酒石酸钾钠，可以看到，银呈小球状比较均匀的沉积，且基本附着在铝粉表面，未观察到散落的银颗粒。对比图 2 可以发现，银分布的均匀性得到明显提升，主要是因为在未添加还原剂时银的沉积动力全部来自于铝-银置换反应，且受微电偶电池作用的影响较大。而在加入还原剂后，银则是在铝-银置换反应和还原反应的双重作用下进行沉积。在成核阶段，还原剂的加入使银可以在铝粉表面形成更多的晶核，这也在一定程度上增加了银层的致密性。在晶核生长阶段，还原剂的存在削弱了微电偶电池作用的影响，促使银以小球状均匀生长，避免银沿着某一晶面过度生长[12-13]。

图 7(d)是使用柠檬酸钠为还原剂，所得到的银颗粒最小，且一些小颗粒连接在一起组成片状结构，对铝基体形成较好的包裹。这是因为柠檬酸根离子可以与带正电的 Ag_2^{+} 离子形成络合物，抑制了生长阶段所需的 Ag_4^{2+} 离子的形成[14-15]，从而延长了成核过程的时间，得到更多的细小的银核。且在二次成核阶段也会促使银颗粒可以相互连接，形成片状网络。

还原剂对镀银铝粉银层形貌的影响在粉体的宏观性能方面也得以体现。对所制备的粉体的压片电阻检测结果如表 1 所示，可以看到，在不添加还原剂的情况下制备的镀银铝粉的压片电阻为 106 mΩ，而粒径为 5 μm 的原料铝粉压片后是不导电的，说明镀银后铝粉的导电性能得到显著提升。添加还原剂后所制备的镀银铝粉压片电阻继续降低，其中使用葡萄糖时电阻为 59 mΩ，酒石酸钾钠为 32 mΩ，最低的是柠檬酸钠 18 mΩ，这与图 7中使用柠檬酸钠为还原剂时，银层致密性改善效果最好的情况相符。



(a) 抗坏血酸　(b) 葡萄糖　(c) 酒石酸钾钠　(d) 柠檬酸钠

图 7　添加不同还原剂制备镀银铝粉的 SEM 图片

Fig. 7　SEM images of silver-coated aluminum powder prepared with different reducing agents: (a) ascorbic acid; (b) glucose; (c) sodium potassium tartrate; (d) sodium citrate

表 1　使用不同还原剂制备镀银铝粉的压片电阻

Table 1　Preparation of tablet resistance for silver-plated aluminum powder using different reducing agents

还原剂	压片电阻/mΩ
—	106
葡萄糖	59
酒石酸钾钠	32
柠檬酸钠	18

3　结　论

1)在去除氧化膜后的活化铝粉表面,利用铝－银置换反应,在不添加还原剂的条件下使银沉积,可以得到镀银铝粉,但银呈花瓣状沉积,且对铝粉的包裹性较差。

2)通过微观形貌分析和电化学开路电位分析,提出因微电偶电池效应的影响,溶液中的银离子只能在微电偶电池的阴极区域得到电子而被还原,阳极区域由于失去电子,银始终无法沉积。因此,仅通过铝－银置换反应无法获得包裹致密的镀银铝粉。

3)添加还原剂可以改变银颗粒的沉积形貌,降低铝-银置换反应中微电偶电池效应的影响,从而改善镀银层的致密性,降低镀银铝粉的压片电阻。

参考文献:

[1] 姜晓霞. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社, 2006.
JIANG Xiaoxia. Theory and practice of electroless plating [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006.

[2] 沈宁一. 表面处理工艺手册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1991.
SHEN Ningyi. Handbook of surface treatment process[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1991.

[3] 张振华,郭忠诚,肖红亮. 银包铝粉工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2007,26(1):23-25.
ZHANG Zhenhua, GUO Zhongcheng, XIAO Hongliang. Research on silver-clad aluminum powder technology [J]. Electroplating and Finishing, 2007, 26(1): 23-25.
DOI: 10.19289/j.1004-227x.2007.01.007

[4] MA Huan, QI Shuhua. On the use of silver plated nano aluminum nitride and silver plated chopped carbon fiber to prepare electrically conductive adhesives with high thermal conductivity [J]. The Journal of Adhesion, 2015, 92(12): 982-995.
DOI: 10.1080/00218464.2015.1058712

[5] 李传友,王群, 王澈, 等. 化学镀法制备 Ag/Al 复

合粉末[J]. 功能材料, 2010,41(9):1525-1528.
LI Chuanyou, WANG Qun, WANG Che, et al. Preparation of Ag/Al composite powder by electroless plating method [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(9): 1525-1528.
DOI: CNKI:SUN:GNCL.0.2010-09-012

[6] 张爱女. 铝粉稀土粒子的多巴胺仿生修饰及表面银化的研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.
ZHANG Ainü. Surface modification and metallization of aluminum and rare earth by dopamine oxide polymerization and eletroless plating [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.

[7] 常仕英. 镀银铝粉的制备技术与性能研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2006.
CHANG Shiying. Research on the preparation technology and performance of silver-plated aluminum powder [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.

[8] 余凤斌,陈莹. 化学镀法制备银包覆铝复合粉体[J]. 电镀与精饰, 2012, 34 (9):17-19.
YU Fengbin, CHEN Ying. Fabrication of Ag/Al composite powder by electroless plating [J]. Plating and Finishing, 2012, 34 (9): 17-19.
DOI: CNKI:SUN:DYJI.0.2012-09-006

[9] 李叶凡. 导电填料用镀银铝合金粉的制备和性能研究[D]. 北京:北京工业大学,2014.
LI Yefan. Study on the preparation and properties of conductive filler silver coated alloy Al powders [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2014.

[10] KARAVASTEVA M. Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium[J]. Hydrometallurgy, 76: 149-152.
DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.10.003

[11] ALEMANY C, AUROUSSEAU M, LAPICQUE F, et al. Cementation and corrosion at a RDE: Changes in flow and transfer phenomena induced by surface roughness[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32: 1269-1278.
DOI: 10.1023/A:1021642327507

[12] 胡青,吴春芳. 银纳米颗粒的化学还原法制备简介及其应用[J]. 功能材料,2020,51(4):4046-4053.
HU Qing, WU Chunfang. Introduction to the preparation of silver nanoparticles by chemical reduction and its application[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(4): 4046-4053.
DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2020.04.008

[13] 严林娟,陈挺,王青,等. 不同还原剂对银粒子生长形貌的影响[J]. 包装工程,2019,40(3):81-85.
YAN Linjuan, CHEN Ting, WANG Qing, et al. Influence of different reducing agents on the growth morphology of silver particles [J]. Packaging Engineering, 2019, 40(3): 81-85.
DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.03.011

[14] LI Houshen, XIA Haibing, WANG Dayang, et al. Simple synthesis of monodisperse, quasi-spherical, citrate-stabilized silver nanocrystals in water [J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2013,29(16): 5074-5079.
DOI: 10.1021/la400214x

[15] JIANG X C, CHEN C Y, CHEN W M, et al. Role of citric acid in the formation of silver nanoplates through a synergistic reduction approach [J]. Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids, 2010, 26 (6):4400.
DOI: 10.1021/la903470f

(编辑　吕雪梅)

本文引用格式:
贾贤潇,朱晓云,龙晋明. 镀银铝粉的制备及其机理分析[J]. 材料科学与工艺,2021,29(4):52-57. DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20210015
JIA Xianxiao, ZHU Xiaoyun, LONG Jinming. Preparation and mechanism analysis of silver-plated aluminum powder[J]. Materials Science and Technology,2021,29(4):52-57. DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20210015