



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102990061 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201210440784. 0

(22) 申请日 2012. 11. 07

(71) 申请人 宁波广博纳米新材料股份有限公司
地址 315153 浙江省宁波市鄞州区石碶车何
广博科技园

(72) 发明人 黄玉萍 王翠霞 周峰 王铠尧
林辰

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事
务所(普通合伙) 33228
代理人 代忠炯

(51) Int. Cl.

B22F 1/02 (2006. 01)

C23C 18/42 (2006. 01)

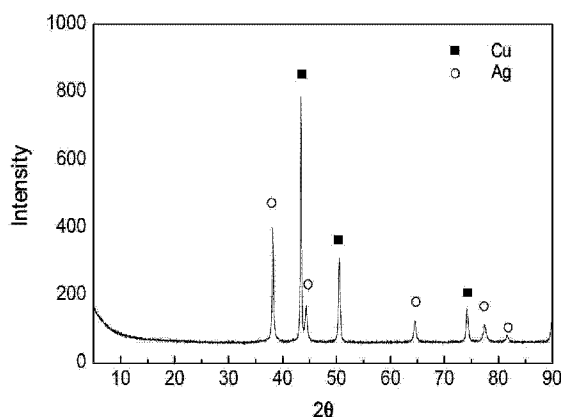
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

结合紧密的银包铜粉的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种结合紧密的银包铜粉的制备方法,先用 3%~10% 的稀硫酸清洗掉铜粉表面的氧化层,再洗去酸液,将铜粉加入到 EDTA 二钠溶液;搅拌加入银氨溶液,反应 5~60 分钟得到镀银铜粉;将镀银铜粉与助磨剂及氧化锆珠混合、搅拌;然后再进行行星球磨;所得球磨混合物用 100~500 目筛网过筛,收集过筛后银包铜粉,洗涤收集清洗下来的悬浮液静置沉淀 3~6h,倒去上清液,将下层混合液离心分离,所得沉淀用酒精洗涤 3~5 次,然后在温度 40~70℃ 下,真空干燥或鼓风干燥,得结合紧密的银包铜粉。本发明的银包铜粉替代普通包覆的银包铜粉,其具有良好的导电性,结合紧密,有良好的抗氧化性,且成本低、结合紧密的优点。



1. 一种结合紧密的银包铜粉的制备方法,其特征在于:将银氨溶液加入到含有铜粉的还原液中,得到镀银铜粉,将此镀银铜粉进行研磨、干燥,得到银铜层结合紧密的镀银铜粉,具体制备步骤包括:

(1) 先用质量百分比为 3%~10% 的稀酸的清洗掉铜粉表面的氧化层,然后用去离子水洗涤去掉残留在铜粉表面的酸液,滤除去离子水后得清洗干净的铜粉;将铜粉作为还原剂加到 EDTA 钠盐溶液里,配成还原液;用硝酸银与氨水配置银氨溶液,在搅拌的情况下,将银氨溶液加入到还原液中,搅拌反应 5~60 分钟后完成铜粉表面的化学镀银;过滤分离洗涤,真空干燥后得到银包铜粉即镀银铜粉;

(2) 将步骤(1)所得的银包铜粉与助磨剂及氧化锆珠混合,放入罐子中,在助力搅拌器上搅拌均匀,然后密闭罐子;

(3) 将步骤(2)所得的密闭罐子放入到行星球磨机中,调整行星球磨机转速为 100~500 转/分,运行 0.5~1.5h 后,停止球磨;

(4) 将停止球磨的罐内混合物用 100~500 目筛网过筛,收集过筛后混合有氧化锆珠的银包铜粉;用酒精或丙酮清洗以洗掉附着在氧化锆珠上的银包铜粉,收集清洗下来的悬浮液;

(5) 将清洗下来的悬浮液,静置沉淀 3~6h,倒去上清液,将下层混合液用超速离心机分离,所得沉淀用酒精洗涤 3~5 次,然后在温度 40~70℃下,真空干燥或鼓风干燥,得微红色或银白的银包铜粉。

2. 根据权利要求 1 所述的结合紧密的银包铜粉的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的银包铜粉各组分及其重量百分比:银:15~50%,铜 50~85%。

3. 据权利要求 1 所述的结合紧密的银包铜粉的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述 EDTA 钠盐为乙二胺四乙酸一钠、乙二胺四乙酸二钠、乙二胺四乙酸三钠、乙二胺四乙酸四钠中的一种或几种混合而成。

4. 据权利要求 3 所述的结合紧密的银包铜粉的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述 EDTA 钠盐溶液的浓度为 25~100g/L。

5. 据权利要求 1 所述的结合紧密的银包铜粉的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述的助磨剂为甲醛、乙醇、异丙醇、硬脂酸中的一种或几种混合而成

6. 根据权利要求 5 所述的结合紧密的银包铜粉的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的助磨剂与银包铜粉的重量配比为 1~5:1。

7. 根据权利要求 1 所述的结合紧密的银包铜粉的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的氧化锆珠与银包铜粉粒径比为 50~600:1;重量比为 10~20:1。

结合紧密的银包铜粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电子工业用银包铜粉的制备方法技术领域,具体涉及一种结合紧密的银包铜粉的制备方法。

背景技术

[0002] 亚微米级金属粉大多作涂料或粉末冶金使用,而电子工业的蓬勃发展,拓宽了金属粉末的应用,一些贵金属及贱金属粉末是电子元件的重要材料,目前在普通印刷电路板中广泛应用的是银粉导电胶,而片状银粉导电胶是电容器、滤波器、碳膜电位器、薄膜开关等电子元件的主要电极材料,随着片状银粉导电胶用量的增大,为了降低成本,电子工业界期待具有高性能、低成本的新一代导电胶的出现,银包铜粉导电胶被认为是理想的替代产品,但遇到的问题是银包铜粉的表面包覆层沉积不致密,本应在内层的铜粉表面有部分裸露、容易氧化,且银铜的结合度不高,在高温烧结时易脱落的问题,结果导致银包铜粉导电胶的导电性大降。

发明内容

[0003] 本发明针对现有技术的上述不足,提供一种具有良好的导电性,结合紧密,有良好的抗氧化性,且成本低的结合紧密的银包铜粉的制备方法。

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:一种结合紧密的银包铜粉的制备方法,具体步骤如下:

[0005] (1) 先用质量百分比为 3%~10% 的稀酸的清洗掉铜粉表面的氧化层,然后用去离子水洗涤去掉残留在铜粉表面的酸液,滤除去离子水后得清洗干净的铜粉;将铜粉作为还原剂加到 EDTA 钠盐溶液里,配成还原液;用硝酸银与氨水配置银氨溶液,在搅拌的情况下,将银氨溶液加入到还原液中,搅拌反应 5~60 分钟后完成铜粉表面的化学镀银;过滤分离洗涤,真空干燥后得到银包铜粉即镀银铜粉;

[0006] (2) 将步骤(1)所得的银包铜粉与助磨剂及氧化锆珠混合,放入罐子中,在助力搅拌器上搅拌均匀,然后密闭罐子;

[0007] (3) 将罐子放入到行星球磨机中,调整行星球磨机转速为 100~500 转/分,运行 0.5~1.5h 后,停止球磨;

[0008] (4) 将停止球磨的罐内混合物用 100~500 目筛网过筛,收集过筛后混合有锆珠的银包铜粉;用酒精或丙酮清洗以洗掉附着在锆珠上的银包铜粉,收集清洗下来的悬浮液;

[0009] (5) 将清洗下来的悬浮液,静置沉淀 3~6h,倒去上清液,将下层混合液用超速离心机分离,所得沉淀用酒精洗涤 3~5 次,然后在温度 40~70°C 下,真空干燥或鼓风干燥,得微红色或银白的金属粉末(颜色随粒径增大和银包覆量增加,颜色逐渐变白)即最终目标产物结合紧密的银包铜粉。

[0010] 步骤(1)所述的银包铜粉各组分及其重量百分比:银:15~50%;铜:50~85%。

[0011] 步骤(1)所述 EDTA 钠盐为乙二胺四乙酸一钠、乙二胺四乙酸二钠、乙二胺四乙酸

三钠、乙二胺四乙酸四钠中的一种或几种混合而成。EDTA 钠盐溶液的浓度为 25~100g/L。

[0012] 步骤(2)所述的助磨剂为甲醛、乙醇、异丙醇、硬脂酸中的一种或几种混合而成,助磨剂与银包铜粉的重量配比为 1~5:1。

[0013] 步骤(2)所述的氧化锆珠与银包铜粉粒径比为 50~600:1、重量比为 10~20:1。本发明的优点和有益效果:

[0014] 本发明采用研磨后的银包铜粉替代普通包覆的银包铜粉,其具有良好的导电性,结合紧密,有良好的抗氧化性,且成本低、结合紧密的优点。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明实施例 1 所制备的银包铜粉的 XRD 图谱。

[0016] 图 2 铜粉的 TGA 曲线。

[0017] 图 3 为本发明实施例 1 所制备的银包铜粉的 TGA 曲线。

[0018] 具体实施方式 39

[0019] 以下结合具体实施例对本发明进一步说明:

[0020] 实施例 1

[0021] 取粒径为 1.0 微米的铜粉 87 克,加入 5% 的稀醋酸 100 毫升,除去铜粉表面的氧化物,然后将铜粉用去离子水洗涤 3 次,滤除去离子水。取 49 克硝酸银加入 1 升去离子水,加入甲苯胺 80 克,搅拌,获得透明溶液即银氨溶液。取 80gEDTA 一钠,加入 2L 去离子水,搅拌混合均匀得到的 EDTA 一钠溶液,然后将上述处理过的铜粉加入 EDTA 一钠溶液中,搅拌后混合均匀;把上述配置的银氨溶液,加入到铜粉 EDTA 一钠混合液中,搅拌反应 45 分钟,过滤分离得到银包铜粉。过滤后所得银包铜粉去离子水清洗 3 次,无水乙醇清洗 2 次,过滤,75℃真空干燥得到镀银铜粉。取粒径 300 微米的氧化锆珠 200 克,放入 500 毫升塑料罐子中,加入上述银包铜粉 20 克,再加入 60 毫升异丙醇,用助力搅拌器搅拌 5 分钟后,密闭罐子。把罐子放入行星球磨中,转速为 200 转/分,球磨 40 分钟,将罐内混合物用 200 目筛网过筛得到混合有氧化锆珠的片状银包铜粉,用酒精进行清洗以洗掉附着在锆珠上的片银包铜粉,清洗下来的悬浮液静置沉淀 4h 分层后,把下层混合液用管式离心机进行离心,得到的沉淀用酒精清洗三次,在 60℃下,鼓风干燥烘干 1h,得到有金属光泽的银白色粉末即片银包铜粉。

[0022] 实施例 2

[0023] 取 5.0um 铜粉 98 克,加入 5% 的稀盐酸 100 毫升,除去铜粉表面的氧化物,去离子水洗涤 3 次,滤除水。取 25 克硝酸银加入 0.5 升去离子水,加入浓度为三乙烯四胺 20 克,搅拌,获得透明溶液即银氨溶液。取 52gEDTA 二钠,加入 2L 去离子水混合溶解得到作为还原液的 EDTA 二钠溶液,然后将处理过的铜粉加入 EDTA 二钠溶液中,搅拌后混合均匀;把上述配置的银氨溶液,加入到铜粉 EDTA 二钠混合液中,搅拌 30 分钟。过滤后去离子水清洗 3 次,无水乙醇清洗 2 次,过滤,75℃真空干燥得到镀银铜粉。取 300 微米的氧化锆珠 200 克,放入 500 毫升塑料罐子中,加入上述银包铜粉 15 克,再加入 50 毫升甲醛,用助力搅拌器搅拌 5 分钟后,密闭罐子。把罐子放入行星球磨中,转速为 300 转/分,球磨 30 分钟,将罐内混合物用 150 目筛网过筛,收集过筛的银包铜粉;用酒精进行清洗氧化锆珠表面粘附的银包铜粉,清洗下来的悬浮液,静置沉淀 3h 后,把下层混合液用管式离心机进行离心,得到的沉淀用酒精清洗三次,在 50℃下,鼓风干燥烘干 1h,得到有金属光泽的银白色粉末即片银

包铜粉。

[0024] 实施例 3

[0025] 取 0.5 μ m 铜粉 71 克,加入 5% 的稀磷酸 100 毫升,除去铜粉表面的氧化物,去离子水洗涤 3 次,滤除水。取 83 克硝酸银加入 1.2 升去离子水,加入浓度为 28% 氨水 83 毫升,搅拌,获得透明溶液即银氨溶液。取 200gEDTA 三钠,加入 2L 去离子水溶解配置成 EDTA 三钠溶液,然后将处理过的铜粉加入 EDTA 三钠溶液中,搅拌后混合均匀;把上述配置的银氨溶液,加入到铜粉 EDTA 三钠混合液中,搅拌 60 分钟。过滤后去离子水清洗 3 次,无水乙醇清洗 2 次,过滤,75 $^{\circ}$ C 真空干燥得到镀银铜粉。取 200 微米的铅珠 300 克,放入 800 毫升塑料罐子中,加入上述银包铜粉 25 克,再加入 80 毫升硬脂酸酒精溶液,用助力搅拌器搅拌 10 分钟后,密闭罐子。把罐子放入行星球磨中,转速为 150 转/分,球磨 60 分钟,将罐内混合物用 300 目筛网过筛,收集过筛的银包铜粉;用酒精进行清洗氧化铅表面粘附的片银包铜粉,清洗下来的悬浮液,静置沉淀 5h 后,把下层混合液用管式离心机进行离心,得到的沉淀用酒精清洗三次,在 40 $^{\circ}$ C 下,真空干燥烘干 2h,得到有金属光泽的银白色粉末即片银包铜粉。

[0026] 实施例 4

[0027] 取 1.0 μ m 铜粉 98 克,加入 5% 的稀硫酸 100 毫升,除去铜粉表面的氧化物,去离子水洗涤 3 次,滤除水。取 25 克硝酸银加入 0.5 升去离子水,加入三乙烯三胺 16 克,搅拌,获得透明溶液即银氨溶液。取 80gEDTA 四钠,加入 2L 去离子水混合溶解配置成 EDTA 四钠溶液,然后将处理过的铜粉加入 EDTA 四钠溶液中,搅拌后混合均匀;把上述配置的银氨溶液,加入到铜粉 EDTA 四钠混合液中,搅拌 30 分钟。过滤后去离子水清洗 3 次,无水乙醇清洗 2 次,过滤,75 $^{\circ}$ C 真空干燥得到镀银铜粉。取 300 微米的铅珠 200 克,放入 500 毫升塑料罐子中,加入上述银包铜粉 20 克,再加入 60 毫升异丙醇,用助力搅拌器搅拌 5 分钟后,密闭罐子。把罐子放入行星球磨中,转速为 200 转/分,球磨 30 分钟,将罐内混合物用 200 目筛网过筛,收集过筛的银包铜粉;用酒精进行清洗氧化铅表面粘附的片银包铜粉,清洗下来的悬浮液,静置沉淀 4h 后,把下层混合液用管式离心机进行离心,得到的沉淀用酒精清洗三次,在 50 $^{\circ}$ C 下,真空干燥烘干 1.5h,得到有金属光泽的略带红色金属粉末即片银包铜粉。

[0028] 对实施例 1 所得片状银包铜粉进行检测,如下所述:

[0029] 图 1 实施例 1 银包铜粉的 XRD 曲线:从图中可以看出,粉为银和铜两种元素组成,无氧化铜或氧化亚铜,证明粉体表层没有氧化(即银包铜粉的外表面无铜露出、铜与银结合紧密),银层均匀包覆于铜核表层。

[0030] 图 2 原料铜粉 TGA 曲线(抗氧化性表征)、图 3 实施例 1 所得片状银包铜粉 TGA 曲线:从以上两个图可以看出,铜粉的起始氧化温度在 238 度,而银包铜粉的起始氧化温度在 390 度,证明所制备的银包铜粉有优异的抗氧化性。

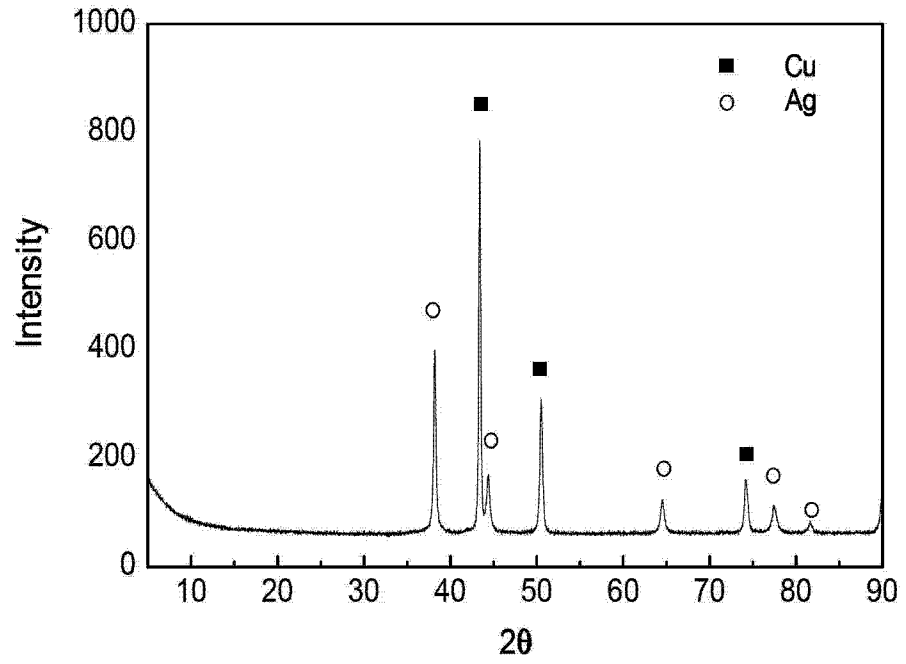


图 1

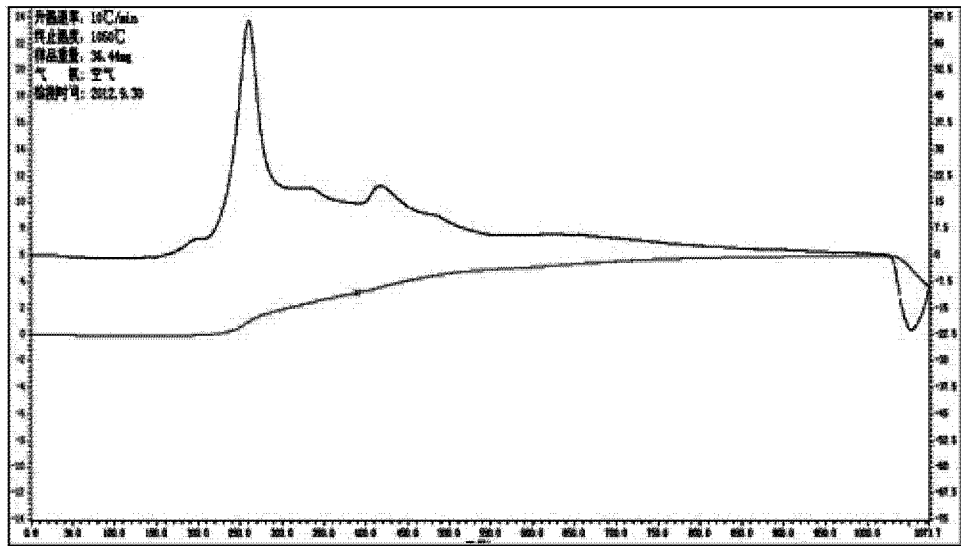


图 2

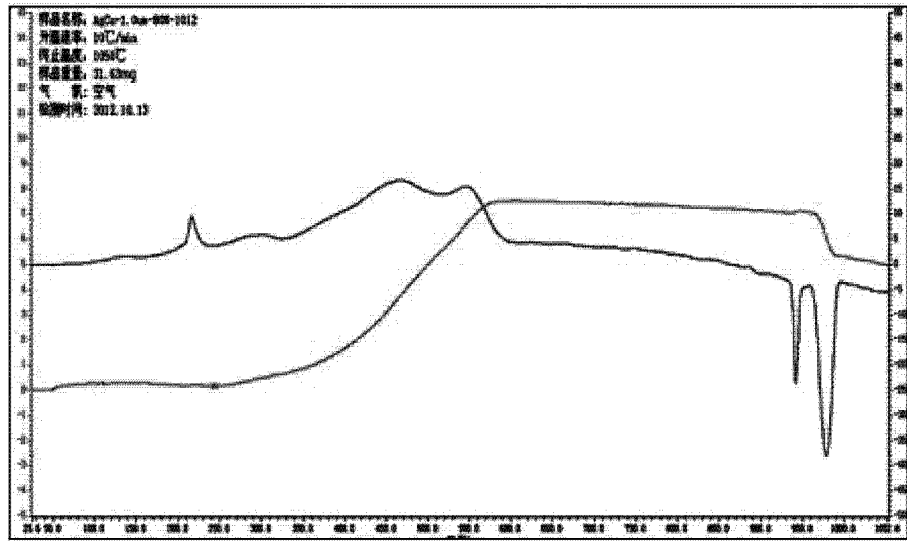


图 3