

Studies on Preparation and Properties of Silver Coated Nickel Powder

Cuixia Wang, Bo Jiang, Kaiyao Wang, Shuqing Song, Gangqiang Chen

Jiangsu Boqian New Materials Stock Co., Ltd, Suqian Jiangsu
Email: wangcuixia100@163.com

Received: Jun. 28th, 2017; accepted: Jul. 17th, 2017; published: Jul. 20th, 2017

Abstract

Preparation of silver coated nickel powder for electromagnetic shield has been studied and the silver coated nickel powder with the best properties has been obtained. Surface morphology of the silver coated nickel powder was analyzed by SEM, and result shows that with increasing the content of silver (mass fraction (wt%)) in the coatings, the silver coated nickel powder was coated completely. X-ray diffraction shows the nickel and silver in the surface of nickel powder is cubic crystal, and there are no any oxides in the silver coated nickel powder. This shows that the silver coated nickel powder is dense, uniform coating. Combine SEM with XRD displays the silver coated nickel powder is in the form of nickel being core and silver being outer layer. Thermo gravimetric analysis showed that after the nickel powder was plated with silver, the initial oxidation temperature of the powders increased greatly, and the high temperature oxidation resistance has also been improved.

Keywords

Electromagnetic Shielding, Silver Coated Nickel Powder, Core-Shell Structure, Antioxidant Activity

银包镍粉的制备及其性能研究

王翠霞, 蒋博, 王铠尧, 宋书清, 陈钢强

江苏博迁新材料股份有限公司, 江苏 宿迁
Email: wangcuixia100@163.com

收稿日期: 2017年6月28日; 录用日期: 2017年7月17日; 发布日期: 2017年7月20日

摘要

研究了电磁屏蔽用银包镍粉的制备技术, 得到了综合性能优异的银包镍粉。采用扫描电镜(SEM)分析了

银包镍粉的形貌, 结果表明随着粉体银含量(质量分数(wt%))的增加, 银镀层的均匀性和致密性得到改善, 在50%银含量情况下, 银包镍粉表面光滑, 包覆均匀。X射线衍射分析(XRD)表明, 镍粉表面获得的Ni、Ag相均为立方晶体, 没有氧化物的存在, 说明银包镍粉比较致密, 镀层比较均匀。综合SEM及XRD分析, 银包镍复合粉体实际上是以Ni为核心, Ag为外壳构成的核壳结构。热重分析(TGA)表明, 镍粉经过镀银后, 粉体的起始氧化温度有较大幅度提升, 大约提高60℃左右, 高温抗氧化性能也得到改善。

关键词

电磁屏蔽, 银包镍粉, 核-壳结构, 抗氧化性

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着现代电子工业的高速发展, 各种商用和家用电子产品数量激增。电子线路和元件的微型化、集成化、轻量化、数字化, 导致日常使用的电子产品易受电磁干扰而出现误动、图像障碍。与此同时, 这些电子产品本身也向外发射电磁波, 从而形成电磁波的危害问题。目前解决电子产品电磁波干扰和屏蔽问题, 都是使用电磁屏蔽导电涂料, 而生产导电涂料的主要材料是超细银粉、银包铜粉、银包镍粉等。银和铜的导电率大, 电磁屏蔽效果好, 但铜易氧化, 银的价格高, 而镍的化学稳定性好且具有很好的电磁屏蔽性能, 但纯镍粉在导电性方面不如银粉。银包镍粉是一种具有特殊核壳结构的功能复合材料, 它兼有外壳银层和内核镍材料的性能, 同时又具有许多不同于核、壳材料的特殊的物理、化学性质, 将其添加在涂料、粘合剂、油墨、塑料、橡胶中制成导电、电磁屏蔽、防静电等制品, 广泛应用于电子、机电、通讯、印刷、航空航天等行业[1] [2] [3] [4]。目前关于镍粉表面化学镀银这方面的研究较少, 还未有公开较深入的研究报道。因此, 本课题在大量探索试验的基础上拟定了一种新工艺, 成功在类球状镍粉表面获得了均匀、致密的镀银层。本文主要介绍银包镍粉的制备、结构以及银包镍粉的性能研究。

2. 实验研究方法

2.1. 实验原料

本实验以球状和片状镍粉为原料(粉体形貌见图1), 其中球形镍粉的平均粒径 $D_{50} = 1 \mu\text{m}$, 片状镍粉的平均粒径 $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ (具体数据见表1)。从图1中可以看出, 镍粉表面光滑, 粒度分布均匀, 这也直接影响到了后面银包镍粉的表面形貌[5]。

2.2. 主要化学试剂

实验所需的主要化学试剂见表2。

2.3. 主要仪器

IA-2003 精密电子天平(上海良平仪器仪表厂)、国华 JJ-1 精密增力电动搅拌器(金坛城西崢嵘实验仪器厂)、101A-1B 型电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂有限公司)、BRUKE-D8 ADVANCEDX 射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司)、HITACHI SU-70 扫描电镜(日本 HITACHI 公司)、HCT-3 型热重分析仪(北京恒久科学仪器厂)。

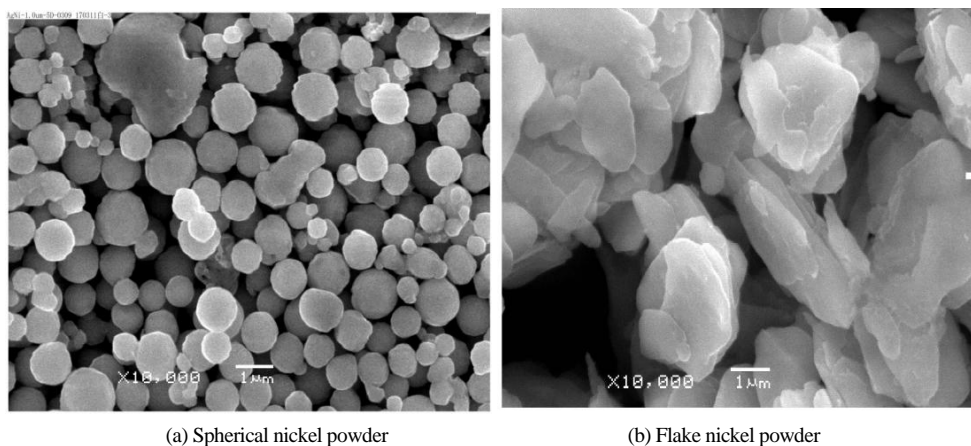


Figure 1. Surface morphology of nickel powder

图 1. 原料镍粉的表面形貌

Table 1. Specific surface area and particle size distribution of nickel powder

表 1. 原料镍粉的比表面积&粒径分布

样品名称	BET m ² /g	PSD (um)				备注
		D10	D50	D90	D99	
球状镍粉	1.236	0.84	1.36	2.59	6.98	
片状镍粉	1.38	3.07	5.03	8.19	15.83	

Table 2. Main chemical reagents

表 2. 主要化学试剂

药品名称	分子式	分子量	类型
硝酸银	AgNO ₃	169.87	工业级
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	35.05	分析纯
葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16	分析纯
盐酸	HCl	36.5	分析纯
络合剂 A	A		分析纯
聚乙烯吡咯烷酮	(C ₆ H ₉ NO) _n		分析纯

2.4. 制备工艺

实验中采用的镍粉表面会有一层氧化膜，因此在化学镀前进行酸洗去除镍粉表面的氧化膜，方可进行化学镀，具体的工艺流程如下：

镍粉→酸洗→水洗过滤→镀银→水洗过滤→后处理→银包镍粉

即用硝酸银、适量氨水配置银氨溶液，采用葡萄糖，水，络合剂，分散剂配制还原液。将预处理的镍粉颗粒加入盛有还原溶液的烧杯内并置于超声波发生器中超声处理，将银氨溶液滴入含有还原剂的烧杯中，机械搅拌后经离心分离，用水、乙醇多次洗涤后得银包镍粉，然后进行测试表征[6] [7] [8] [9]。

2.5. 分析测试方法

采用扫描电子显微镜(SEM)分析银包镍粉的表面形貌；能量色散 X 射线光谱仪(EDS)针对粉体进行成

分分析测试；X 射线衍射仪(XRD)对银包镍粉的相组成进行分析；热重分析仪(TGA)对粉体进行抗氧化性分析。

3. 结果与讨论

3.1. 银包镍粉的表面形貌分析

3.1.1. 不同银含量(wt%)银包镍粉的表面形貌

图 2 是不同银含量(wt%)的银包镍粉的扫描电镜。其中(a)是原始的镍粉照片，(b)是含银量为 10% 的银包镍粉的 SEM 照片，(c)是银含量为 30% 的银包镍粉的 SEM 照片，(d)是银含量为 50% 的银包镍粉的 SEM 照片。从图中可以看出，(a)原料镍粉表面光滑，为均匀的球形。当银含量为 10% 时(b)，粉体表面略显粗糙，有大小不一的微凸，为少量的银层覆盖上去；在银含量为 30% 时(c)，颗粒表面粗糙感增强，球形颗粒上面有点缀状的粒子存在，个别球形上面有孔洞形成，推测为银晶核在球形颗粒上面层叠生成；在银含量为 50% 的时候(d)，颗粒表面致密有序，无孔洞，可理解为银层均匀致密的将镍粉颗粒包裹住。从(a)至(d)可看出，银晶核逐步在镍粉颗粒上面还原生成，逐渐包裹住镍粉颗粒。

3.1.2. 相同银含量(wt%)、不同形状银包镍粉的表面形貌

图 3 是不同形貌的镍粉包覆相同银层的扫描电镜。其中(a)和(c)分别是球形镍粉和片状镍粉的原始照片，(b)和(d)是分别包覆 30% 银含量(wt%)的球形和片状银包镍粉体。从(b)和(d)中可以看出，在包覆 30% 银含量(wt%)时，球和片状粉体的表面均变粗糙，出现孔洞，同时在片状粉体上的孔隙率要多于球形粉体的表面，这是由于在相同粉体重量的情况下，片状粉体的比表面积大，单位面积的银层变薄所致。从图 3 看出，不同形貌的镍粉均可以进行银层包覆。

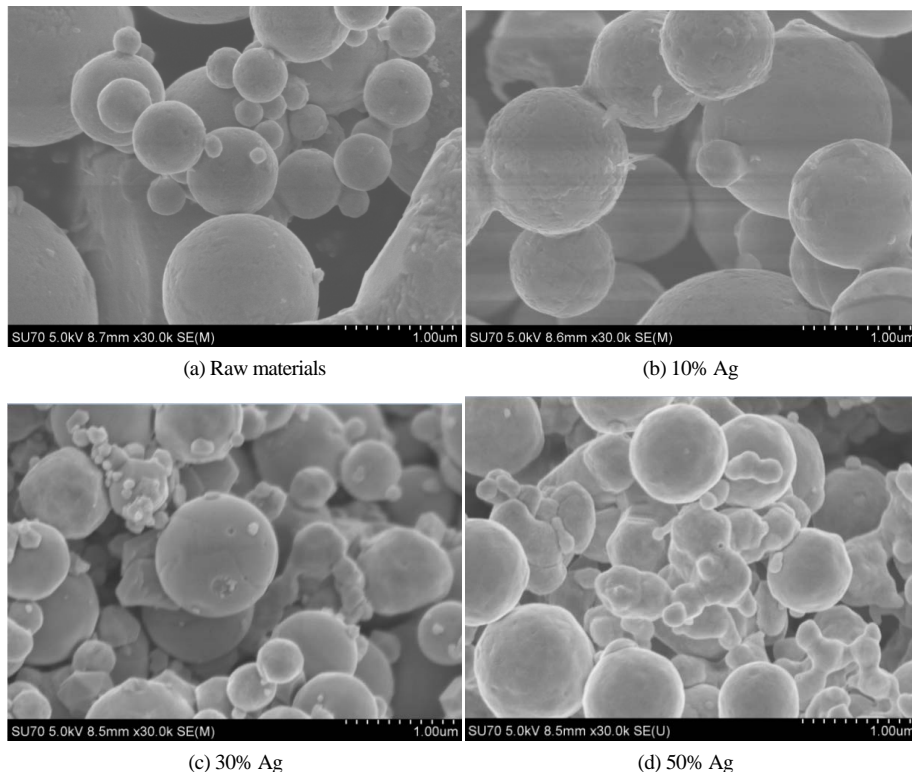


Figure 2. Surface morphologies of silver coated nickel powder with different content of silver (wt%)
图 2. 不同银含量(wt%)复合粉体的表面形貌(SEM × 30000)

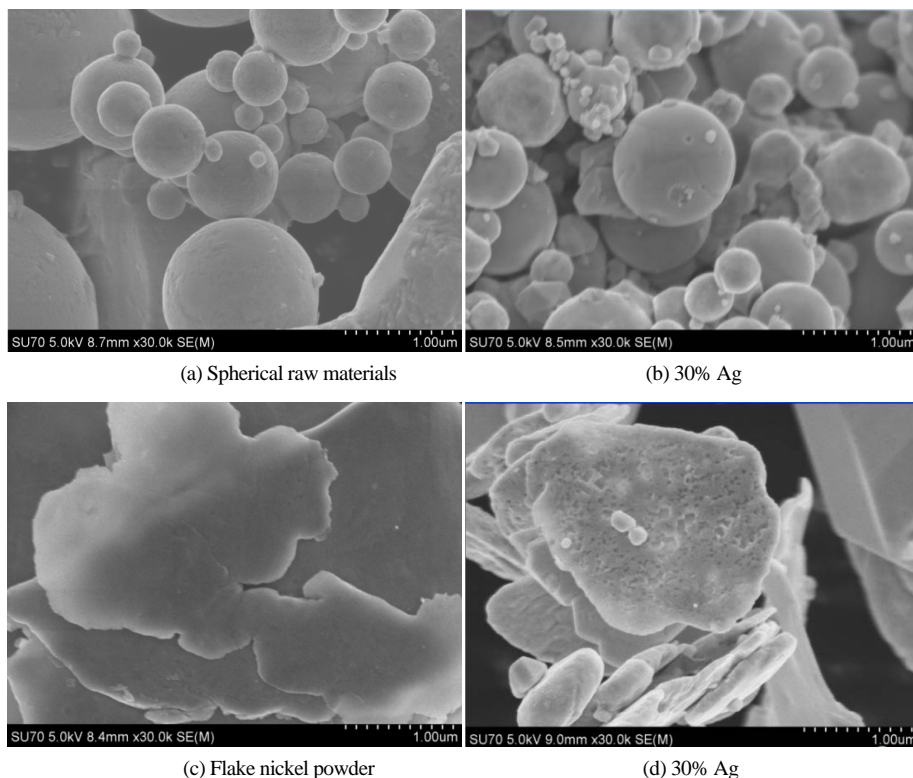


Figure 3. Surface morphologies of silver coated Nickel powder with the same silver content (wt%) and different shapes

图 3. 相同银含量(wt%)、不同形状银包镍粉的表面形貌(SEM × 30000)

3.2. 不同形状银包镍粉的能量散射 x 射线谱(EDS)能谱分析

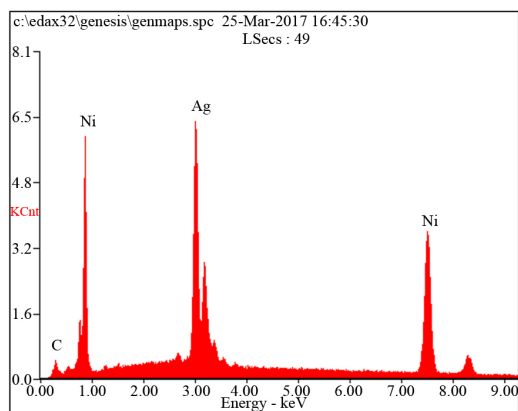
图 4 是图 3 所对应的不同形貌的银包镍粉表面的 EDS 图谱。(a)是球形银包镍粉的 EDS 图谱；(b)是片状银包镍粉的 EDS 图谱。表 3 是从 EDS 图谱上读取的不同形貌银包镍粉的化学成分。从图 4 及表 3 可以看出，Ni 粉表面随机抽取一点均有 Ag 的衍射峰存在，且银含量相差不大，说明表面包覆比较均匀。

3.3. X 射线衍射(XRD)分析

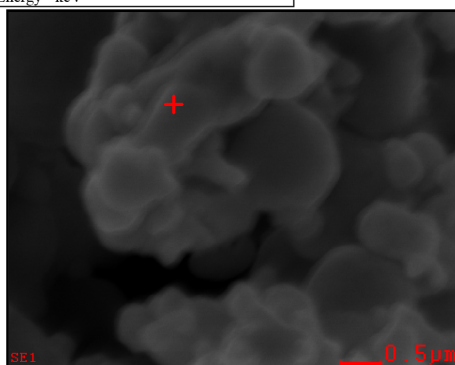
将获得最佳包覆的 1.0 μm 50%银含量(wt%)的银包镍粉采用 X 射线衍射仪进行物相分析，得到的衍射图谱如图 5 所示，XRD 图谱的特征峰分别对应的是 Ni 的 111, 200, 220, 311 晶面和 Ag 的 111, 200, 220, 311 晶面。这些衍射峰都比较尖锐，表明原料为面心立方晶体，衍射峰中有 Ag 及 Ni 特征峰，而无氧化镍特征峰，因此，可以认为复合粉体是以 Ni 为核心，Ag 为外壳构成的核壳结构。从衍射峰的强度显示，Ni 最强，Ag 次之。这主要因为，X 射线的穿透力在 100 μm 左右，而进行研究的复合粉体粒度在 1~2 μm 左右，测试时 X 射线已穿透了整个粉体，而复合粉体又是通过化学镀的方法获得的，表面的 Ag 层相对于镍粉颗粒来说是薄的，因而衍射峰强度出现了以上情况，这也进一步证实了复合粉体是以 Ni 为核心，Ag 为外层构成的核壳结构。

3.4. 银包镍粉的抗氧化性分析

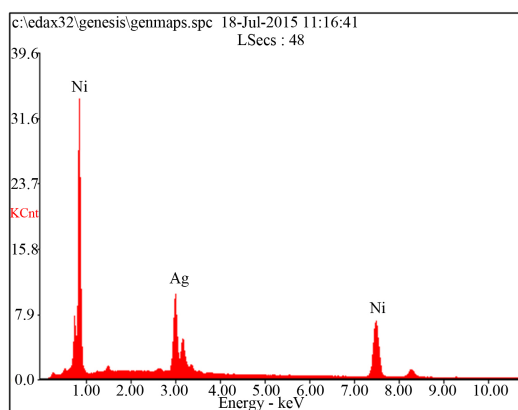
对镍粉原料及银包覆镍粉作 TGA 分析如图 6，升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，空气气氛。从图数据可知：镍粉原样的开始氧化温度为 290.45 $^{\circ}\text{C}$ ，在 653.36 $^{\circ}\text{C}$ 时增重高达 28.24%，此后不再增重，故原料镍粉高温抗氧化性能很差；而银包镍粉的 TG 曲线最开始重量稍有下降，而后升高，此现象为吸附在颗粒表面的有机高分子



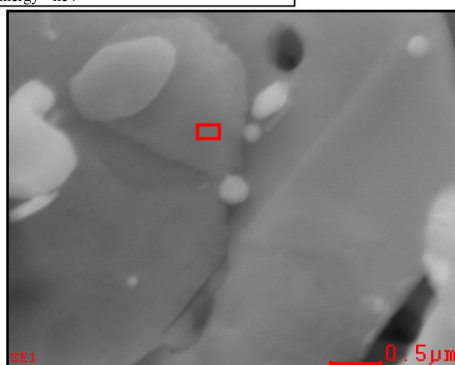
Element	Wt%	At%
CK	01.82	09.70
AgL	33.47	19.84
NiK	64.70	70.46
Matrix	Correction	ZAF



(a) Spherical



Element	Wt%	At%
AgL	30.37	19.18
NiK	69.63	80.82
Matrix	Correction	ZAF



(b) Flake

Figure 4. EDS patterns of silver coated nickel powder with the different shapes
图 4. 不同形状银包镍粉的 EDS 能谱分析

Table 3. The chemical composition of silver coated nickel powder of different shapes
表 3. 不同形貌银包镍粉的化学组成

序号	Ag(wt%)	Ni(wt%)
(a)	33.47	64.70
(b)	30.37	69.63

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

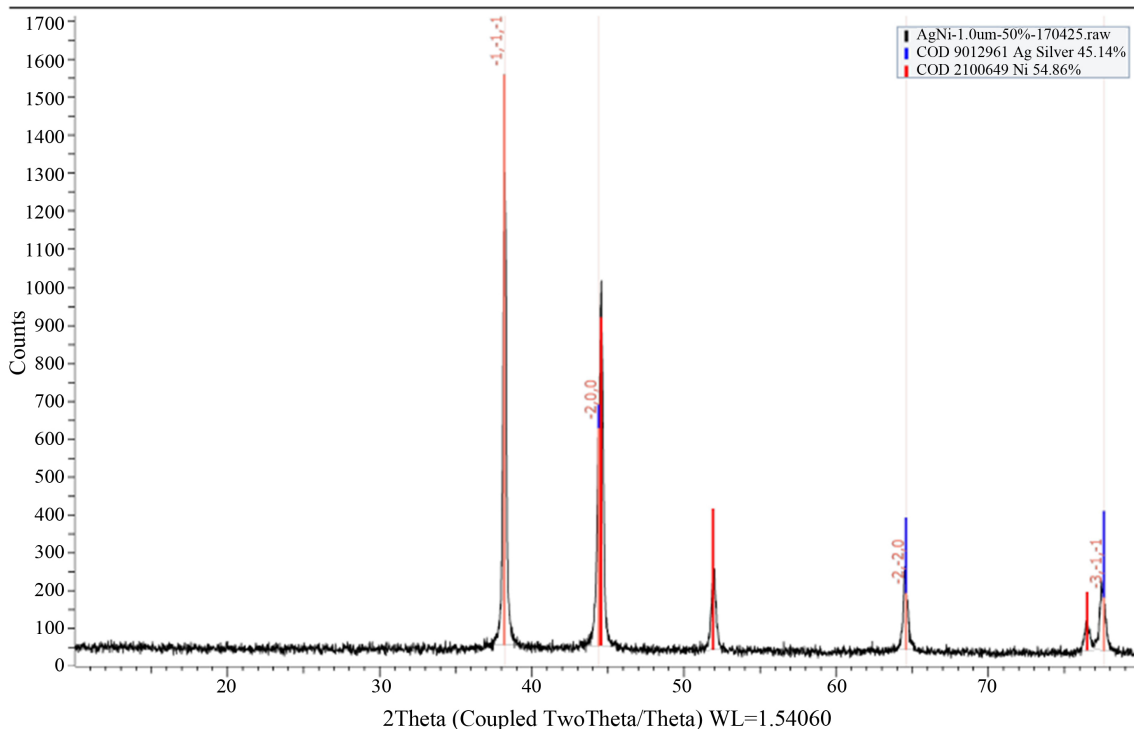
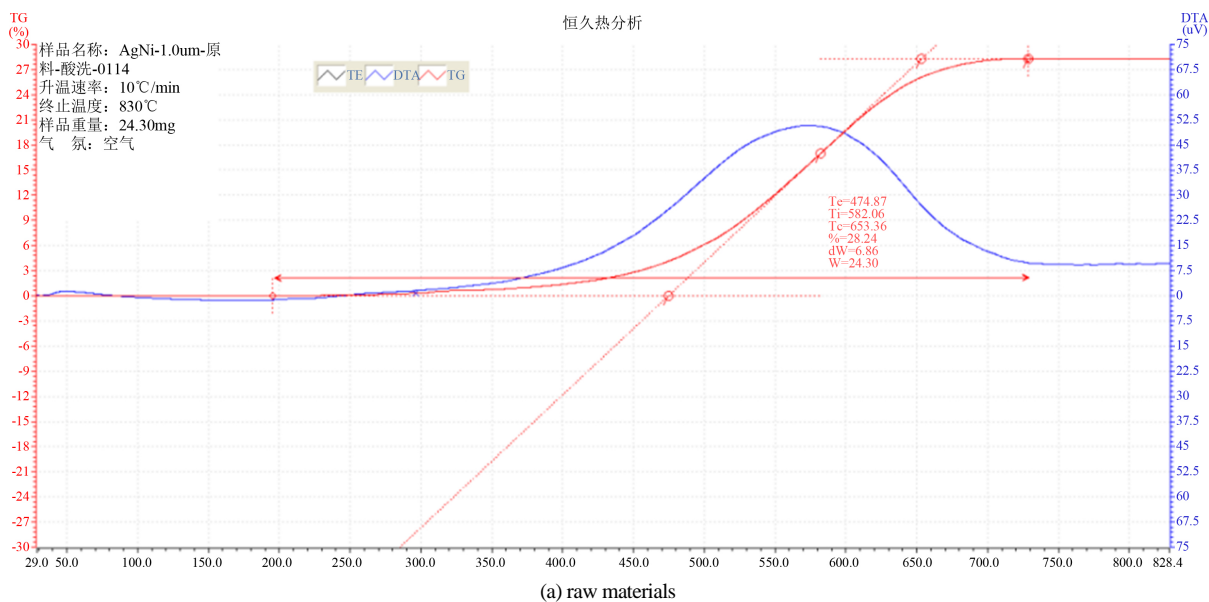


Figure 5. X-ray diffraction patterns of the 1.0um 50% silver coated nickel powder

图 5. 1.0 um 50% 银含量(wt%) 银包镍粉的 XRD 分析



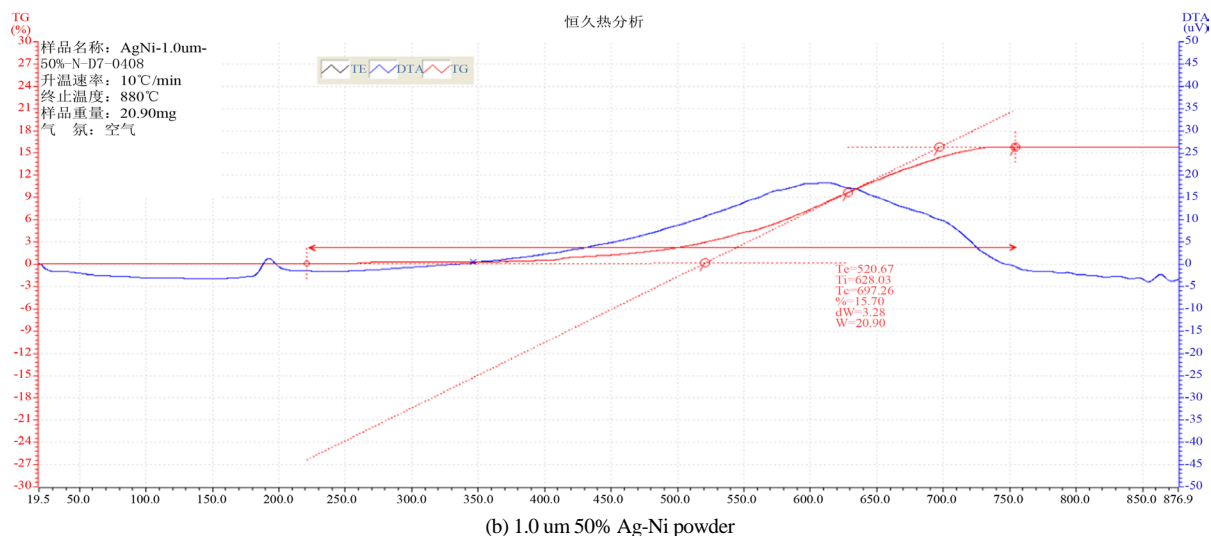


Figure 6. TGA patterns of the original nickel sample and the silver coated nickel powder

图 6. 镍粉原样及银包镍粉 TGA 曲线

分散剂热分解所致；通过检测 1.0 um 50% 银含量(wt%)的银包镍粉的起始氧化温度为 350.81°C，比镍粉原样的起始温度有较大幅度的提高，在 697.26°C 时，增重达到最大，增重 15.70%，此后不再增重。由此可见，经过银层包覆，起始氧化温度有大幅度提升，大约提高 60°C 左右，高温抗氧化性能也得到改善，镍粉氧化率下降，为其在中低温下充当导电浆料、电磁波吸波材料的填料提供了可能[10]。

4. 结论

研究了镍粉表面银镀层的表面形貌，成分及其高温下抗氧化的性能。通过镀层 SEM 表面形貌的研究表明，随着镀层中银含量的增加和粉体形貌的改变对银镀层的影响是一致的，银镀层的均匀性和致密性均变好，随着银含量(wt%)的增加，银镀层晶粒细化，表面变光滑，均匀性和致密性均变好。通过 X 射线衍射图分析，镍粉表面获得的 Ag 均为立方晶体，没有氧化物的存在。复合粉体实际上是以 Ni 为核心，Ag 为外层构成的核壳结构，TGA 分析表明，经过镀银后粉体的起始氧化温度有较大幅度提升，大约提高 60°C 左右，高温抗氧化性能也得到改善。

参考文献 (References)

- [1] 郭忠诚, 常仕英, 黄峰, 解祥生. 电磁屏蔽用银包铝粉的组织结构与沉积机理研究[C]//中国电子学会. 2009 年全国电子电镀及表面处理学术交流会议论文集. 上海: 复旦大学出版社, 2009: 83-87.
- [2] 潘君益, 朱晓云, 郭忠诚, 李国明, 解祥生, 黄峰. 电子工业用银包铜粉的制备现状及其应用[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(6): 49-53.
- [3] 黄少强, 邱文革, 李生华. 非金属材料表面化学镀银[J]. 北京: 北京工业大学学报, 2005, 31(1): 75-80.
- [4] 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: 综述篇, 2007, 26(8): 10-14.
- [5] Novamet Silver Coated Nickel Products. (2001) Surface Engineering No 4.
- [6] Rui, X. and Quan, C. (2011) The Preparation of Silver-Coated Nickel Powders via Electroless Plating. *Advanced Materials Research*, **35**, 1301-1305.
- [7] 徐锐. 铜-银, 镍-银核-壳型双金属粉及铅酸钙包覆镍粉的研制[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [8] 常仕英, 郭忠诚, 杨志鸿. 吸波材料用银包镍粉的制备[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(3): 17-19.
- [9] 兰新哲, 杨勇, 宋永辉, 高雯雯. 化学还原法制备核壳铜-银包覆粉的研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2009, 23(1): 55.
- [10] 柯莉, 宋武林. 微/纳米粉体表面包覆技术的研究进展[J]. 材料导报, 2001, 24(15): 103-106.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org