

片状银粉制备方法的研究进展

尹超,李雪嵩,高健宝,刘鹏

(长春黄金研究院有限公司)

摘要:片状银粉作为银浆的重要组成部分,其制备方法得到了广泛研究。阐述了片状银粉制备方法,包括机械球磨法、光诱导法和模板法等3种方法的工艺原理,分析了各方法的优缺点,并对机械球磨法和模板法的研究方向进行了展望,以期为片状银粉的制备提供参考。

关键词:片状银粉;模板法;机械球磨法;化学还原法;光诱导法

中图分类号:TD-9

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)03-0001-04

doi:10.11792/hj20240301

引言

电子银浆作为重要的导电功能材料,被广泛应用于触控屏、薄膜开关、太阳能电池电极等多种电子产品中^[1-2]。银粉是电子银浆中的导电相,其在浆料中占比较大,随着电子银浆需求量快速上升,银粉需求量也迅速增加^[3]。银粉形貌一般分为球形、片状、纤维状等,片状银粉凭借其独特的二维结构,在浆料中可形成面接触和线接触,接触面积更大,使浆料有更好导电性能。目前,制备片状银粉的主要方法有机械球磨法、化学还原法(光诱导法、模板法)^[4-6]。本文对这3种方法的研究进展进行了详细介绍。

1 机械球磨法

机械球磨法是通过控制球料比、球磨时间、分散剂用量等因素,使球形银粉在球磨罐中与磨球在高速运动中相互碰撞、摩擦、挤压,原料反复塑性变形,最终制得片状银粉的一种方法^[7]。通过改变球磨时间、球料比、分散剂种类及用量等可以得到不同粒径的片状银粉。

1)片状银粉形成过程研究。JU等^[8]通过对不同粒径银粉前驱体球磨得到10 μm、6 μm和2 μm的片状银粉。电镜分析发现,随着球磨时间的增加,球形颗粒逐渐减少,并形成大块颗粒,大块颗粒被磨球挤压并逐渐变薄,经过足够的球磨时间,最终形成片状银粉。钟翔等^[9]研究了片状银粉在机械球磨过程中X射线衍射峰角度位移、晶体的择优取向和形貌变化。结果表明,随着球磨时间的增加,片状银粉的比表面积和径厚比增加,衍射峰强度降低,且衍射峰发生高角度位移,(220)晶面的织构系数明显增大,出现择优取向,且晶粒尺寸随着球磨时间的增加明显减

小。陈学刚等^[2]以工业乙醇为球磨助剂,以不饱和脂肪酸为分散剂,球磨24 h,制备的片状银粉平均粒径为2.7 μm,松装密度为0.7~0.9 g/cm³。研究还发现,高球料比有利于片状银粉粒径增加,厚度变薄。

2)球磨时间研究。林辰^[10]以直径0.3 mm氧化锆球为磨球,采用球磨法得到 $D_{50}=2.258\text{ }\mu\text{m}$ 的片状银粉。通过球磨试验得到最佳球磨时间为4 h,继续增加球磨时间,粒径增大速度加快,且叠片现象逐渐严重。唐卫岗等^[11]研究表明,球磨时间过长,粉末状态不会发生改变,只是间接降低了球磨效率。张明等^[12]采用行星式球磨法,通过改变球磨时间,制备了4种不同粒径的片状银粉。随着球磨时间由50 min增加至300 min,银粉粒径逐步增大;当球磨时间为100 min时,银粉振实密度最大,达到4.8 g/cm³,此时粒径为2.5 μm,可以满足背面银浆的使用要求。王坤等^[13]在球磨2 h、4 h、8 h后分别取样测定样品粒度分布,粒度呈现先降低后增加的趋势,推测原因为球磨前期打开了银粉的团聚,粒度分布变窄,之后随着球磨时间延长,银粉逐渐片化,粒度变大。

3)分散剂种类研究。哈敏等^[14]对比研究了硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、正辛酸4种分散剂制备的纳米银粉。结果表明,使用硬脂酸、油酸、蓖麻油酸得到的片状银粉粒径相对较窄,集中在1~7 μm,而使用正辛酸得到的片状银粉粒径分布较宽,分布在1~18 μm。油酸作为分散剂效果最佳,经过球磨得到的片状银粉遮盖率、片化程度、均匀程度较优。张晓烨等^[15]研究表明,硬脂酸相对油酸对银粉具有更好的润滑和保护作用,减少磨球对银粉的冲击和剪切作用,更好保证了银粉分散性,球磨12 h,得到粒径约4 μm的片状银粉。LI等^[16]研究表明,在相同条件下,硬脂酸和油酸组合使用有加速塑性变形的趋势,优于单一以硬脂

酸或油酸作为助磨剂时的效果,制备的片状银粉分散性和粒径均匀性良好,平均粒径为 4 μm 。

片状纳米银粉制备过程中,在确定使用的球磨机类型后,需要进行充分的条件试验,确定球磨时间、球料比、分散剂种类及用量、球磨介质种类及用量等条件,以及选用合适粒径的前驱体,最终得到不同尺寸的片状银粉,满足不同浆料的性能要求。采用氧化锆球为磨球,改善了用钢球或氧化铝球容易引入杂质的情况^[17]。目前,在球磨时间的延长是否会造成叠片增加问题上仍存在分歧,虽然合适的分散剂种类及用量会减少叠片的产生,但随着球磨时间的延长,尤其是颗粒硬度较低的银粉,在过度球磨时,银粉反复冷焊会黏结在一起,不可避免地形成叠片,因此球磨时间不可过长。此外,分散剂的选择要结合银粉表面物质种类、银粉硬度、振实密度和粒度等因素,组合使用更容易起到协同作用,从而使球磨效果更好。

机械球磨法是制备片状银粉的主要工业生产方法,具有生产成本低、产率较高等优势^[18]。目前,通过机械球磨法得到的片状银粉分散性好,成片效果好,一般用于微米级片状银粉的制备。但是,工艺相对繁琐,需要先制备球形银粉,再对其进行球磨;可变因素较多,导致不同批次间银粉粒径和表面状态等可能会出现细微差别,偶尔会有少量叠片产生。针对机械球磨法存在球磨过程不易精确控制,偶尔会有叠片产生的问题,需要进行理论模拟研究,提升球磨过程的精确控制度。

2 化学还原法

化学还原法是一种通过使用还原剂还原 Ag^+ 得到银粉的方法。通过控制温度、pH、银盐浓度及还原剂等因素控制银粉成核和生长速度,利用光照或者加入模板剂使银晶面择优生长,最终形成片状银粉。常用的化学还原法有光诱导法、模板法等^[19]。

2.1 光诱导法

光诱导法是对溶液中反应形成的银晶核进行自然光或紫外光照射,银晶核吸收不同波长的入射光后,择优生长,从而形成形状不同的片状银粉。在制备过程中,片状银粉粒径随着入射光波长的增大而增大^[7]。

施昌快等^[20]以抗坏血酸、柠檬酸钠为还原剂,以 PVP-PVA 为保护剂,将银氨溶液以一定速度滴入还原剂后,利用 50 W 高压汞灯辐照 45 h,得到平均粒径 1.5 μm ,平均厚度 0.2 μm ,结晶性能良好的片状银粉。梁诗宇等^[21]研究了光诱导法制备片状纳米银粉的机制,一次晶核生成后,部分较小晶核被氧化为 Ag^+ ,在可见光的辐照诱导作用和柠檬酸钠修饰作用下,以较大晶核为模板,在其表面被还原并逐渐沉积

长大,最终形成三角形片状银粉。同时,研究发现高压钠灯能够激发晶核表面等离子体共振 (SPR),偶极子共振主要作用在三角形尖角处,而四极子共振主要作用在三角形边缘处。在高压钠灯照射下,柠檬酸钠通过物理吸附作用于粒子表面,主要影响三角形片状银粉粒子的面内偶极子共振,使晶核只沿横向方向生长,从而形成扁平状银粉形貌。MOTA 等^[22]采用柠檬酸盐作为添加剂,使用低强度、波长不同的发光二极管对银纳米粒子辐照,得到了三角形片状、十面体状、棒状的纳米银粉,并提出了一种基于银纳米粒子表面自共振的光致发光机制。林璟等^[23]以钠光灯为光源,通过控制光照时间,控制硝酸银与柠檬酸钠、硼氢化钠的配比,以及 pH 等条件,得到了粒径 70 ~ 80 nm 的三角形片状纳米银粉。姜波等^[24]以 LED 灯作为光源,制备出了纳米片状银粉。研究表明,适当增加光照强度可以提高纳米片状银粉的产率和粒径均一性,但光照强度过大,会引起产物蒸发,造成产率下降;柠檬酸钠能促进纳米片状银粉的生成,但用量过多会使纳米片状银粉的均匀性降低;随着过氧化氢用量增加,纳米片状银粉的产率逐渐提高且粒径变得更均一,继续增加用量,纳米片状银粉的均匀性和产率均下降,直至生成其他形貌的银纳米粒子。

采用光诱导法可合成形貌较好的片状银粉,其机理研究也比较透彻。光诱导法包括诱导、生长和成熟 3 个阶段,球形、类球形的银晶种在保护剂的作用下,通过光辐照诱导,限制 (111) 晶面的生长,而促进 (110) 晶面和 (100) 晶面的生长,从而生长成片状。此方法多为制备纳米级片状银粉,且银粉一般为三角形片状银粉,对于微米级片状银粉的制备不适用。光诱导法设备简单,但光辐照时间长,操作相对复杂,生产效率不高,较难实现工业化生产^[25],近 5 年对该方法的研究较少。

2.2 模板法

模板法是以模板剂在溶液中形成特殊构型来控制银粉颗粒尺寸和形貌的方法。一般使用合适的表面活性剂,通过吸附或包裹还原得到的银颗粒,防止颗粒之间的团聚,并诱导银颗粒择优生长。通过改变表面活性剂的种类、用量和滴加方式等条件,可以得到形貌不同的银粉颗粒^[7]。常用的表面活性剂有 PVP (聚乙烯吡咯烷酮)、PVA (聚乙烯醇)、CTAB (十六烷基三甲基溴化铵)、PEG (聚乙二醇)、柠檬酸钠、明胶、阿拉伯树胶粉等,常用的还原剂有硫酸亚铁、抗坏血酸等。

1) 以晶种为模板制备片状银粉的研究。王洪超等^[26]以柠檬酸、CTAB、PVP 为协同吸附剂,采用化学还原法,以纳米银晶种为模板,使被还原出的银在纳

米品种上继续生长,最终得到尺寸均匀、分散性好的片状银粉,粒径为100~250 nm,厚度为60~70 nm。同样以品种为模板,司华艳等^[27]尝试了不同还原剂、表面活性剂和分散剂,最优方法为将还原剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液直接加入含柠檬酸钠的 AgNO_3 溶液中,得到了粒径约1 μm ,厚度约50 nm的片状银粉。

2)模板法合成纳米和亚微米级银粉的研究。YU等^[28]研究了以CTAB为分散剂的银粉制备体系,在CTAB与硝酸银质量比0.8,反应温度40 $^{\circ}\text{C}$,pH值为6条件下,得到粒径为30 nm的片状银粉。孟晗琪等^[5]以抗坏血酸为还原剂,油酸为诱导剂,在pH=1的环境下,改变银晶核生长方向,制备出了粒径为516 nm,平均厚度为65 nm的片状银粉,但银粉的分散性仍有待提高。巢云秀^[7]以硫酸亚铁为还原剂,PVP为表面活性剂,获得粒径为200~500 nm、厚度为70 nm的微细片状银粉;以阿拉伯树胶粉为表面活性剂,pH呈中性或弱酸性时制备出粒径为300~700 nm的微细片状银粉。

3)模板法合成微米级银粉的研究。欧阳丹^[3]采用聚乙二醇-4000为分散剂,抗坏血酸为还原剂,柠檬酸钠为添加剂,得到平均粒径为1.673 μm ,厚度为0.18 μm 的片状银粉。YANG等^[19]通过调节溶液pH、硝酸银加入速度、分散剂聚乙烯醇(PVA-124)用量等因素,合成的片状银粉粒径为2~3 μm ,厚度为50~100 nm。聚乙烯醇既是弱还原剂也是封盖剂,银结合聚乙烯醇可以进一步降低表面能,使银原子沿(111)晶面生长的速率较快,导致银粉的粒径随着反应时间的增加而增大,最终形成片状结构。ZHAO等^[29]研究表明,将还原剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液直接加入含表面活性剂柠檬酸的 AgNO_3 溶液中,可以制备出形状不规则的片状银粉,粒径为2~10 μm ;若改为滴加的方式,则可以得到花状银粉;说明还原速率对银粉的形貌影响较大。谷天鹏^[30]以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液为分散剂,分别以柠檬酸和抗坏血酸为还原剂,制得不同形貌的银粉。以柠檬酸为还原剂,所得银粉为不规则的薄片状,分散性一般,粒径2~10 μm ;以抗坏血酸为还原剂的还原效果比柠檬酸更好,制备的银粉平均粒径较小,主要为规则的六边形片状结构,平均粒径为3.5 μm 。沈昕等^[31]采用化学法合成薄型单晶片状银粉,通过盐酸、铬酸或过氧化氢选择性刻蚀掉除具有统一堆叠层错结构的稳定晶种外的其他类型晶核,利用无机盐为吸附剂,最终得到三角形、椭圆形或者六边形形状的片状银粉,粒径为0.3~10 μm ,厚度为20~100 nm。田宁柳等^[32]采用小分子量的氢化松香醇作为分散剂,相对其他高分子量的

有机物更加清洁环保,在醇和水的混合体系中进行反应,制得的光亮银粉厚度为40~70 nm,粒径 $\leq 30 \mu\text{m}$,但形状规则性欠佳。

模板法是通过模板剂的诱导,使银原子沿着(111)晶面生长,从而生成片状银粉的方法。目前,模板法可以制备不同粒径的片状银粉,从纳米到微米级,银粉形状各异,有不规则的薄片状,也有较规则的六边形银粉。模板法成本低,反应条件容易精确控制,设备易实现,且与机械球磨法相比,一步合成片状银粉比较高效,有望取代机械球磨法成为生产片状银粉的主要方法之一。但是,模板法难免会形成除片状之外其他形貌的银粉,需解决提高反应浓度所带来的形貌问题^[17]。片状银粉的影响因素和制备机理的研究比较透彻,但片状银粉少量团聚问题仍需解决。此外,模板法通常会使用一些高分子表面活性剂或稳定剂,因此会产生COD较高的废水,增加处理成本,如果不能有效降解会造成环境污染。因此,选择环保的反应体系,高效、绿色、低成本、批量化地制备片状银粉意义重大,也有广阔的市场前景。

3 结 语

随着电子行业的蓬勃发展,纳米和微米级片状银粉的应用会越来越广泛,需求量也会不断提高。分析了制备片状银粉的物理方法和化学方法的研究进展。机械球磨法相对化学法更为成熟,是目前制备片状银粉的主要工业方法,但工艺繁琐,仍存在工艺条件不易精确控制,偶尔会有叠片产生的问题,需要提升工艺的精确控制度;化学法中的光诱导法生产效率不高,较难实现工业化;模板法操作简单,可以制备一系列粒径不同的片状银粉,但仍需解决提高反应浓度所带来形貌和分散性变差的问题,从而提高产率,同时需要尝试使用短链易降解的表面活性剂,使工艺更加环保,模板法有望取代机械球磨法成为片状银粉的工业生产方法。

[参考文献]

- [1] 李燕华,左川,梁云,等.不同组合银粉对低温固化导电银浆性能的影响[J].贵金属,2019,40(3):27-32.
- [2] 陈学刚,王军,张晓烨.低松装密度片状银粉制备的研究[J].世界有色金属,2016(21):142-144.
- [3] 欧阳丹.超细银粉的制备工艺研究[D].上海:华东理工大学,2018.
- [4] 闫方存,滕媛,严继康,等.片状银粉对太阳能电池银浆料电性能影响研究[J].功能材料与器件学报,2015,21(4):31-35.
- [5] 孟晗琪,陈昆昆,党蕊,等.片状银粉的制备技术研究进展[J].广州化工,2018,46(21):12-13,28.
- [6] 冯清福,孟宪伟,梁云,等.超细片状银粉的制备技术研究进展[J].贵金属,2018,39(1):86-93.
- [7] 巢云秀.低温固化银浆用微细片银的制备及其应用研究[D].昆

明:昆明贵金属研究所,2019.

- [8] JU W, MA W J, ZHANG F Z, et al. Fabricating the spherical and flake silver powder used for the optoelectronic devices[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 284(1): 012024.
- [9] 钟翔,哈敏,董宁利,等. 银粉球磨过程中的晶粒变化研究[J]. 贵金属, 2019, 40(增刊1): 78–82.
- [10] 林宸. 太阳能电池浆料用片状银粉的制备[J]. 科技创新与应用, 2015(5): 9–10.
- [11] 唐卫岗,胡岭,黄世盛,等. 高能球磨法制备微米银片的工艺研究[J]. 材料导报, 2021, 35(增刊2): 428–432.
- [12] 张明,吴元庆,刘春梅,等. 晶硅太阳能电池背面银浆所用片状银粉的研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(5): 850–854.
- [13] 王坤,哈敏,李鸿晶,等. 高振实密度片状银粉制备过程分析[J]. 宁夏工程技术, 2023, 22(1): 32–36, 43.
- [14] 哈敏,董宁利,钟翔. 分散剂对磨制片状银粉性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2019, 37(1): 36–39, 45.
- [15] 张晓烨,钟翔,陈学刚,等. 搅拌球磨磨制片状银粉工艺研究[J]. 粉末冶金技术, 2019, 37(2): 134–139.
- [16] LI Q Y, LIU S C, LI S R, et al. Preparation of micro-size flake silver powder by planetary ball mill[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27(1): 452–457.
- [17] 彭戴,汤俊祥,游立,等. IC封装导电银胶用片状银粉的研制[J]. 船电技术, 2021, 41(3): 14–17.
- [18] 孟宪伟,胡昌义,冯清福,等. 片状银粉的制备及在电子浆料中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(增刊1): 273–276.
- [19] YANG H, GUO S, LI Y, et al. Synthesis and formation mechanism of micron-size silver flakes with high radius-thickness ratio: Application to silver paste[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(21): 16 267–16 273.
- [20] 施昌快,梁诗宇,朱晓云. 光诱导还原法制备片状银粉的研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(6): 533–539.
- [21] 梁诗宇,朱晓云. 光诱导法制备片状纳米银的机制研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(6): 528–533.
- [22] MOTA D R, LIMA G A S, HELENE G B, et al. Tailoring nanoparticle morphology to match application: Growth under low-intensity polychromatic light irradiation governs the morphology and optical properties of silver nanoparticles[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(5): 4 893–4 903.
- [23] 林璟,陈结彤,何倩莹,等. 纳米银三角片的光诱导法可控制备及其抗菌活性[J]. 无机化学学报, 2017, 33(4): 569–575.
- [24] 姜波,杨健,李彦景,等. 银纳米片的可控光诱导化学合成及其表征[J]. 扬州大学学报(自然科学版), 2017, 20(1): 28–32, 53.
- [25] 施昌快. 光诱导还原法制备片状银粉[D]. 昆明:昆明理工大学, 2014.
- [26] 王洪超,李雪嵩,刘鹏. 化学还原法制备纳米片状银粉的试验研究[J]. 黄金, 2018, 39(1): 5–8.
- [27] 司华艳,陈瑶,常建辉,等. 导电银浆的单分散超细银粉制备技术研究[J]. 石家庄学院学报, 2016, 18(3): 26–31.
- [28] YU L G, ZHANG Y H. Preparation of nano-silver flake by chemical reduction method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(3): 401–404.
- [29] ZHAI A X, CAI X H, DU B. A novel wet-chemical method for preparation of silver flakes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1 452–1 457.
- [30] 谷天鹏. 超薄片状银粉的制备及其在瓷介电容器电极银浆中的应用[D]. 昆明:昆明理工大学, 2019.
- [31] 沈昕,张汉生,周湘辉,等. 一种通过化学法合成的薄型单晶片状银粉及其制备方法: 2019113704462[P]. 2022–07–01.
- [32] 田宁郴,李环,罗正波,等. 一种纳米亮片银粉的制备方法: 2019112246861[P]. 2022–08–30.

Research progress of the preparation method of flake silver powder

Yin Chao, Li Xuesong, Gao Jianbao, Liu Peng

(Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.)

Abstract: As an important part of silver paste, the preparation method of flake silver powder has been widely studied. This paper describes the research progress of the preparation method of flake silver powder, including the principles of 3 methods, namely mechanical ball milling, light inducement, and template method. The advantages and disadvantages of each method were analyzed. The research direction of mechanical ball milling and template method were prospected, in the hope that it can provide references for the preparation of flake silver powder.

Keywords: flake silver powder; template method; mechanical ball milling method; chemical reduction method; light inducement method