

微米级银粉微观结构分析

董宁利, 哈 敏, 郑 伟, 刘 芳

(宁夏中色新材料有限公司, 宁夏特种材料重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000)

摘 要: 通过使用 XRD 方法对热分解方法和碱体系还原得到的微米级银粉微观结构分析, 结果表明微米级银粉都是纳米级的银晶体颗粒组成, 且为面心立方结构; 银粉晶粒表现为各向异性; 制粉条件会影响银粉晶粒尺寸, 升高热分解温度促使晶粒变小, 机械整形和磨制促使晶粒变小; 制备的银粉存在晶格畸变, 均表现为晶格膨胀; 制粉条件会影响晶面的布拉格衍射强度, 且对不同晶面的影响程度存在差异。

关键词: 微米银粉; 机械整形; 球磨; 热分解还原; 液相还原; XRD

中图分类号: TF19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0092-05

Micro-structure Analysis of Micrometer Silver Powder

DONG Ningli, HA Min, ZHENG Wei, LIU Fang

(Ningxia CNMC New Material Co. Ltd, Ningxia Special Material Key Laboratory, Shizuishan 753000, Ningxia, China)

Abstract: XRD is applied to analyze crystal structure of multiple processed micrometer silver powder. Results indicate that micrometer size silver powder comprise of assembled nano size silver crystal, and it is a face centered cubic structure; the grain of silver powder is anisotropic; the conditions of pulverization will affect the grain size of silver powder. The grain size becomes smaller when the thermal decomposition temperature was increased and the mechanical plastic and the grinding make the grain smaller; the silver powder has lattice distortion, which all show lattice expansion; the powder condition will affect the prague diffraction intensity of the crystal surface, and the influence on the different crystal faces is different.

Key words: micrometer silver powder; mechanical plastic; fluid milling; thermal decomposition reduction; liquid-phase reduction; XRD

微米级银粉由于其良好的导电性和稳定性, 是导电浆料的重要原料, 根据银粉颗粒尺寸, 形貌特点适用于不同的浆料, 比如: 振实高的球形银粉适用于硅太阳能正面浆料^[1-5], 微晶银粉、片状银粉适用于硅太阳能背面电极浆料^[6], 片状银粉常用于低温厚膜、薄膜电路银浆^[7]。

目前, 银粉的制备方法已经很成熟了, 从还原方法可分为液相还原法、热分解还原法、微乳液法、电化学还原法等^[8], 而微米级银粉还原常用的是液相还原和热分解还原。液相还原是指在硝酸银水溶液中通过酸性或碱性体系中加入还原剂, 将银离子

还原生成微米级银粉; 热分解还原是在硝酸银溶液中加入碳酸盐沉淀, 然后再使用高温热分解还原得到微米级银粉。本文通过使用 SEM 和 X 射线衍射 (XRD) 对微米级银粉进行分析, 从微观上对比分析不同银粉样品的差异。

1 实验

1.1 实验仪器和试剂

主要实验仪器: FB 试验反应釜; SX2-24-12 型马弗炉; JH-2010-KQM 型行星球磨机; YLA-6000

干燥箱; XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)。

主要试剂: 固体硝酸银为原料; 甲醛(分析纯); 碳酸铵(分析纯); 十六酸(分析纯); 无水乙醇。

1.2 微米级银粉的准备

1.2.1 热分解还原制备微米银粉样品

将一定量的硝酸银溶于纯水中, 得到浓度为 0.5 mol/L 的硝酸银水溶液, 在搅拌的情况下快速加入浓度为 0.5 mol/L 的碳酸铵溶液, 得到的碳酸银沉淀进行包覆预处理, 包覆后的碳酸银固体粉末 80℃干燥, 干燥后分成三份分别使用 400℃、600℃、800℃进行热分解, 再进行处理分解产物得到 3 个微米级银粉样品即样品 1[#]~3[#]。

1.2.2 碱性还原体系还原制备微米银粉样品

将一定量的硝酸银溶于纯水中, 得到浓度为 1.17 mol/L 的硝酸银水溶液, 按照工艺条件加入一定量氢氧化钠浓度为 0.025 mol/L 的甲醛水溶液, 反应结束后使用去离子水和无水乙醇多次洗涤, 经过滤、干燥后得到样品, 通过控制不同的反应条件分别得到样品 4[#]和 5[#]。

1.2.3 机械整形微米级银粉样品

取一定量 4[#]样品加入到机械整形设备中进行处理后得到的微米级银粉样品 6[#]。

1.2.4 球磨制备片式微米级银粉

取一定量样品 5 加入到行星球磨机中, 然后按照 1:5(银粉:钢珠)的比例加入直径为 1.5 mm 的钢珠, 再加入适量的分散剂和助磨剂, 磨制 50 h 后, 分离出银粉, 烘干后得到片状微米级银粉样品 7[#]。制备汇总列于表 1。

表 1 制备样品汇总

Tab.1 Summary of sample preparation

编号	样品说明	粒径*/μm
1 [#]	400℃热分解制得的微米银粉	1.76
2 [#]	600℃热分解制得的微米银粉	1.89
3 [#]	800℃热分解制得的微米银粉	2.35
4 [#]	碱性体系还原制得的微米银粉	1.64
5 [#]	碱性体系还原得到微米级银粉	2.37
6 [#]	4 [#] 样品进行机械整形制得的微米级银粉	1.58
7 [#]	5 [#] 样品磨制得到的微米银粉	2.53

*注: 银粉粒径是用激光粒度分布仪测得的 D_{43} 数据。

1.3 微米级银粉颗粒的表征

用 JSM 5610LV 型扫描电镜(SEM)进行微观形貌分析; 用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)进行

晶体结构分析; BT-9300Z 型激光粒度分析仪进行粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 微米级银粉的 SEM 图

银粉扫描电镜进行分析结果如图 1 所示。由图 1 可见, 银粉样品在形貌上存在一定的差异, 样品 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、6[#]以类球形的形貌为主, 样品 5[#]以长棒状结构为主, 样品 7[#]呈片状; 其次从银粉粒径也存在较大差异, 使用激光粒度分布以分析银粉粒径基本在 1.5~2.5 μm(见表 1), 但从 SEM 图中可以看出, 样品样品 1[#]、2[#]粒径为 1.5 μm, 样品 3[#]银粉粒径集中在 2.5 μm 以上, 样品 4[#]、6[#]银粉粒径为 0.5 μm, 样品 7[#]银粉片径在 2.5~5 μm; 对比样品 7[#]和样品 4[#], 说明机械整形可以有效的打开银粉的假团聚。

2.2 微米银粉的晶体结构

从样品的 XRD 图谱(见图 2)可以看出, 在 2θ 值为 38.11°、44.29°、64.44°和 77.3°附近都可以清晰的看见特征衍射峰, 各 2θ 值分别与银的(111)、(200)、(220)、(311)晶面对应^[9], 各衍射峰与标准银卡片(JCPD, No.4-783)上的峰一致。衍射图谱中未见其他杂质衍射峰的出现, 说明制备的微米级银粉中的银是具有面心立方结构的单质银, 且所微米银粉有较高的纯度。图中每个衍射峰封顶尖锐, 说明银粉有较好的结晶度, 微米级银粉的颗粒都是由结晶度好的银晶粒组成的。从各个晶面的衍射峰的强度来看, 其各个峰的强度都不一样, (111)晶面的峰都比较高, 其他晶面衍射峰的强度较低, 说明银粉在生长过程中存在明显的择优取向生长^[10]。

2.3 制粉条件对银粉晶粒尺寸的影响

根据 Scherrer 公式:

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中, λ 为铜靶辐射的波长, 1.5406 nm, k 为常数, 取值为 0.89, d 为粒径, θ 为主峰半峰宽所对应的弧度值, 计算样品的晶粒尺寸^[11], 结果如表 2 所列。从表 2 中可以看出, 一方面每个银粉样品其各个晶面上的晶粒尺寸都不一样, 说明了银晶粒存在各向异性, 另一方面制粉条件影响银粉微晶颗粒的尺寸: 热分解制备的银粉晶粒尺寸都比较大多数在 40~50 nm, 随着还原温度的提高, 银粉晶粒呈细化趋势(见表 2 中样品 1[#]~3[#]), 而从 SEM 结果银粉的粒径随还

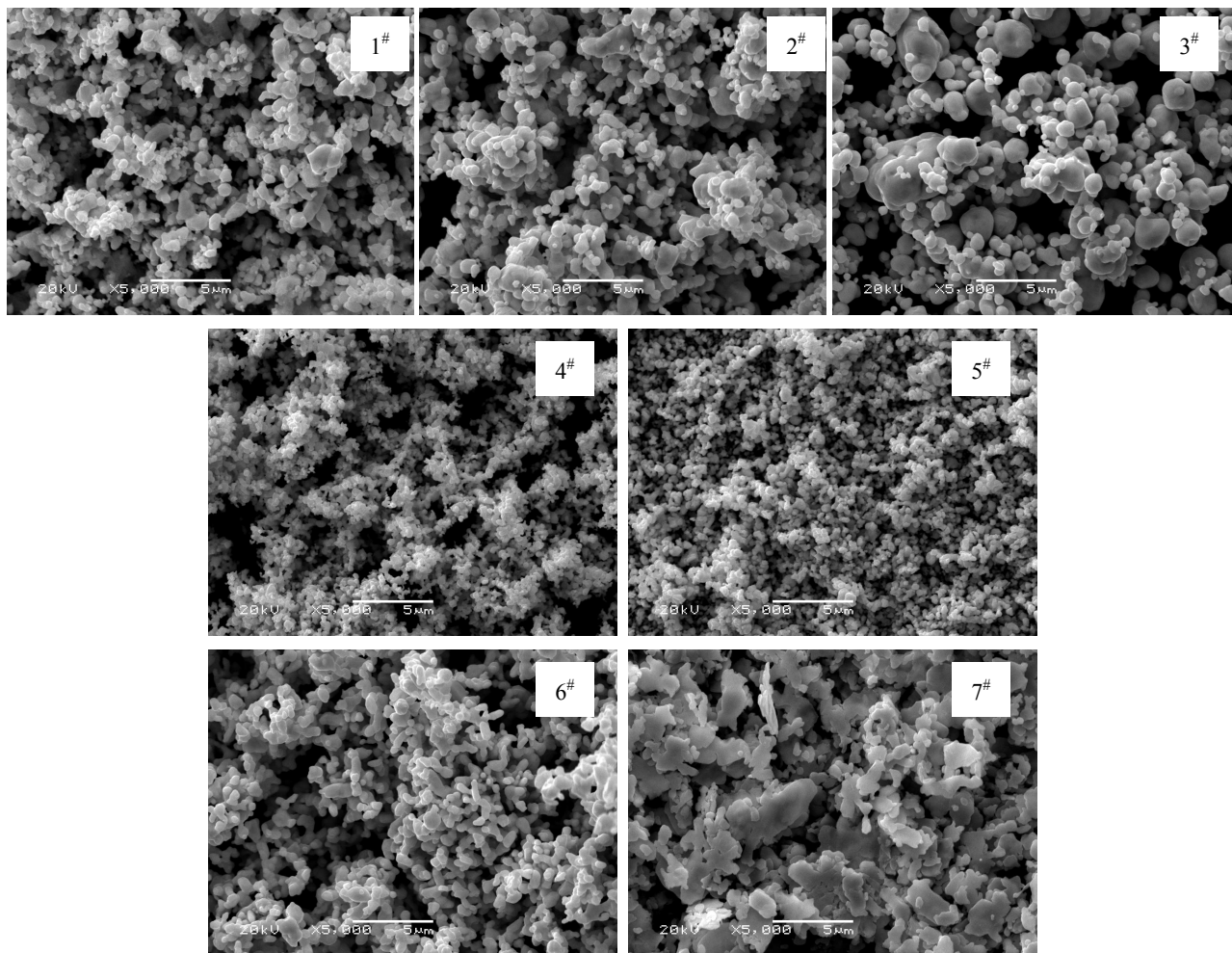


图 1 样品的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of sample

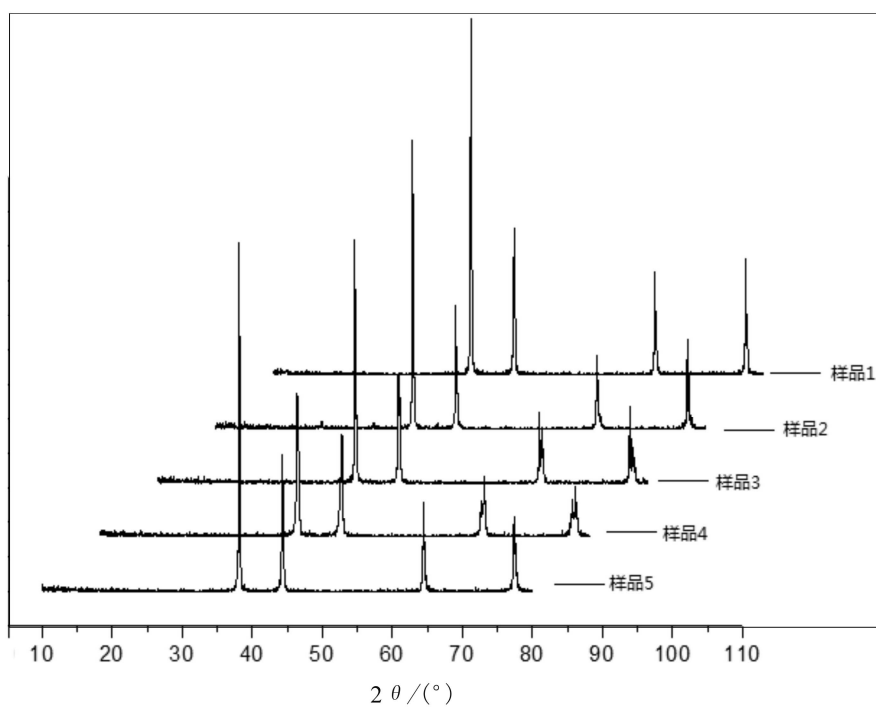


图 2 样品 1#~5# 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of sample 1#~5#

原温度升高粒径变大,这是因为温度越高,越多的细小银晶粒长在了一起,所以宏观看来银粉颗粒变粗了;样品 4[#]和样品 5[#]都是使用碱体系还原,样品 4[#]的晶粒尺寸小,说明改变制备条件会影响到银粉的微晶颗粒尺寸;从样品 4[#]和样品 6[#]来看,机械整形前后银粉在不同晶面上晶粒尺寸变化趋势不同,这可能是不同晶面方向上晶粒的强度不同,对机械的抵抗力不同导致的结果,但是机械整形最终促使银粉晶粒变小;从样品 5[#]和样品 7[#]来看,磨制对银粉的作用力非常强,导致磨制后各晶面晶粒尺寸呈明显降低趋势。

2.4 制粉条件对银粉晶格常数的影响

制备的微米级银粉由面心立方结构的银纳米微粒组成,可以用面心立方的晶格常数,晶面间距及晶面指数来计算即:

$$\alpha = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

式中 α 为晶格常数, d_{hkl} 为晶面间距:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3)$$

计算结果列于表 3。从表 3 我们可以看出,各银粉样品的晶格常数都不同,为了表征晶格常数的变化,可以通过晶格畸变公式:

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{\beta_{2\theta} \tan \theta}{4} \quad (4)$$

式(4)中 $\delta d/d$ 是晶格畸变量, $\beta_{2\theta}$ 是 2θ 衍射峰的宽度可以计算出晶格畸变^[9,12], 计算结果见表 4。从表 4 中可以看出,每个样品的各个晶面对应的晶格畸变量都大于 0,说明制备的银粉都发生了晶格畸变,且表现为晶格膨胀。不同的制备条件对晶格畸变的影响也有不同。在热分解还原中随着分解温度的提高,晶格畸变量在各个晶面上主要呈先降低再增加的趋势;机械整形使晶格畸变量在各个晶面上主要呈现下降趋势;磨制使晶格畸变量在各个晶面上晶格畸变呈上升趋势。这些晶格畸变是因为热力学和机械力学对晶粒晶格的作用力导致的。

2.5 制粉条件对银粉晶面分布的影响

对晶体来说,同一图谱中不同峰高是由每个峰对应的晶面数量决定,即:某一方向上的晶面数量多则其对应的峰强也就越强、峰高就越高。图 3 为银粉样品的衍射图对比。

表 2 不同样品的晶粒尺寸汇总

晶面指数(hkl)	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	6 [#]	5 [#]	7 [#]
111	50.22	50.21	45.29	27.46	27.03	49.63	27.72
200	43.32	39.67	27.77	28.22	19.67	36.74	20.71
220	49.58	39.74	36.69	19.14	22.61	39.74	24.18
311	63.73	61.5	43.70	26.29	16.84	32.64	-
平均	51.71	47.78	38.36	25.28	21.54	39.69	24.2

表 3 不同样品的晶格常数汇总

晶面指数(hkl)	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	6 [#]	5 [#]	7 [#]
111	4.0757	4.0835	4.0835	4.0814	4.0897	4.0857	4.0835
200	4.0790	4.0844	4.0702	4.0668	4.0808	4.0876	4.0824
220	4.0837	4.0862	4.0862	4.0826	4.0874	4.0865	4.0851
311	4.0841	4.0867	4.0861	4.0814	4.0834	4.0851	---

表 4 不同样品的晶格畸变汇总

晶面指数(hkl)	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	6 [#]	5 [#]	7 [#]
111	0.0116	0.0098	0.0109	0.0187	0.0157	0.0094	0.0178
200	0.0104	0.0096	0.0206	0.0219	0.0217	0.0092	0.0196
220	0.0537	0.0642	0.0696	0.1418	0.1105	0.0639	0.1078
311	0.0682	0.0663	0.0951	0.1769	0.2633	0.1299	-

从图 3 可以看出:热分解方法制备的 3 个样品中,(111)晶面布拉格衍射强度相对于其他峰都高,随着热分解温度的提高,其衍射峰的强度呈下降趋势,而其他几个晶面的布拉格衍射强度变化不大;机械整形前后的样品,其(111)晶面的布拉格衍射强度变化不大,而(200)、(220)、(311)晶面的布拉格衍射强度在机械整形后下降了;磨制后的样品,(111)、(200)、(220)、(311)四个晶面的布拉格衍射强度都下降了。综合来看制粉条件会影响晶面的布拉格衍射强度,且对不同晶面的影响程度存在差异。

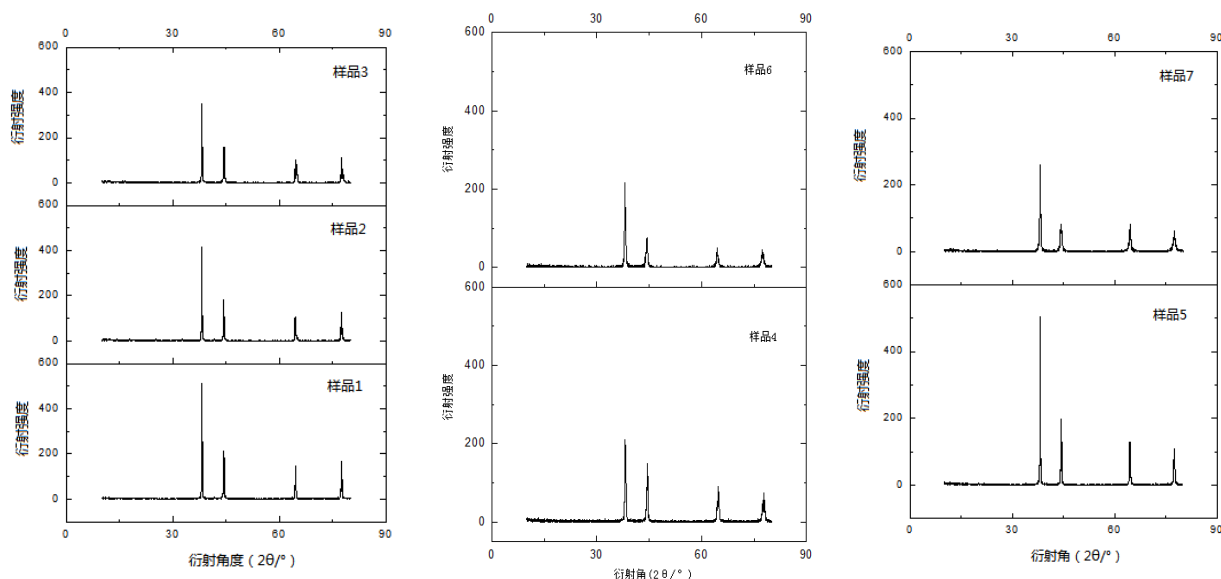


图 3 不同样品的 XRD 图 Fig.3 XRD diagram of different samples

2.6 讨论

通过对 XRD 的分析可知,制备的微米级银粉是由纳米级的银晶体颗粒组成的,而且每个样品各个晶面上的晶粒尺寸都是不相同的,银粉颗粒表现为各向异性,而且通过目前的试验条件无法消除。针对银粉的这一特性我们可以在生产中稍加利用。比如,在银粉的制备过程中加入分散剂,分散剂在银粉的某个晶面上吸附而在其他的晶面上不吸附,这样等于将某些晶面保护起来,银粉的生长只能在其他未保护的晶面方向上生长,于是银粉就可以按预想结构生长。在银粉的表面改性中,也可以利用银粉的各向异性,加入适合的分散剂,使之按照设计去吸附在银粉相应的位置,未吸附的位置留出来供其他官能团吸附,最终达到材料间良好的匹配性。

3 结论

通过 XRD 对热分解还原和碱体系还原得到的微米级银粉的分析,得到如下结果:

- 1) 微米级银粉颗粒是由纳米级的银晶体颗粒组成,且为面心立方结构。
- 2) 银粉晶粒表现为各向异性。
- 3) 制粉条件会影响银粉晶粒尺寸,升高热分解温度促使晶粒变小,机械整形和磨制促使晶粒变小。
- 4) 不同方法制备的银粉存在晶格畸变,表现为晶格膨胀。
- 5) 制粉条件会影响晶面的布拉格衍射强度,且对不同晶面的影响程度存在差异。

参考文献:

- [1] 据伟,马望京,彭丹,等. 光伏电池正极银浆用球形银粉的制备[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 6-9.
- [2] 李纪,黄惠. 太阳能电池正极浆料用超细银粉的制备[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 206-211.
- [3] 钟景明,王立惠,钟翔,等. 光伏银浆用银粉的研究[J]. 粉末冶金工业, 2015, 125(2): 6-12.
- [4] 黄富春,赵玲,张红斌,等. 太阳能电池浆料用银粉的制备[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 40-45.
- [5] 施文锋,哈敏,钟翔,等. 高结晶体银粉的制备方法: CN102441675A[P]. 2014-06-18.
- [6] 张明,吴元庆,等. 晶体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.
- [7] 周文斌. 一种触摸屏用导电银浆料及其制造方法: CN1702779[P]. 2009-04-08.
- [8] 喻敏. 银纳米颗粒的制备进展[J]. 化工时刊, 2015, 29(10): 13-19.
- [9] 汪宝珍,魏志强,等. 银纳米颗粒的晶格畸变研究[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 25-28.
- [10] XIAO X, ZIGAO Z, ZHONG W Z, et al. Flaking behavior and microstructure evolution of nickel and copper powder during mechanical milling in liquid environment[J]. Materials science & engineering A, 2008, 1(2): 166-171.
- [11] 黄继武,李周编. 多晶材料 X 射线衍射—实验原理、方法与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [12] 魏志强,夏天东. 纳米镍粉体的晶格膨胀[J]. 物理学报, 2007, 56(2): 1004-1008.