

高振实密度银粉的制备及后处理研究

屈新鑫, 王来兵*, 杨志先, 熊雅玲, 张 夏, 陆凯凯, 杭 云
(英特派铂业股份有限公司, 江苏 无锡 241192)

摘 要: 采用液相还原法, 以硝酸银为原料, 抗坏血酸为还原剂, 阿拉伯树胶为分散剂, 运用 Minitab 软件中的山口实验设计和一般线性模型分析探究了反应温度、硝酸银溶液滴加时间和 pH 三因素对银粉振实密度的影响; 并对最佳参数组合所得的样品进行气流粉碎处理, 对比了气流粉碎前后银粉性质的变化。结果表明, 三因子中, 硝酸银滴加时间对银粉振实密度影响显著, 其余两因子为非显著因子, 最佳参数组合为反应温度 35°C, 滴加时间 90 min, pH=1, 最佳条件下制备的银粉振实密度为 4.90 g/cm³。对该条件下的样品进行气流粉碎处理后测试分析, 发现样品粒度分布减小, 表面形貌比粉碎前光滑圆润, XRD 半高宽变大, 晶粒尺寸变小, 振实密度增加到 5.42 g/cm³, 说明气流粉碎处理可改善银粉品质。

关键词: 银粉; 振实密度; 方差分析; Minitab 软件; 气流粉碎

中图分类号: O614.122 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)01-0049-05

Study on preparation and post-processing of high tap density silver powder

QU Xin-xin, WANG Lai-bing*, YANG Zhi-xian, XIONG Ya-ling, ZHANG Xia, LU Kai-kai, HANG Yun
(ITP Co. Ltd., Wuxi 214192, Jiangsu, China)

Abstract: Silver powder was prepared by the liquid phase reduction method using silver nitrate as raw material, ascorbic acid as reducing agent and gum Arabic as dispersant. Using the Taguchi experimental design and the general linear model of variance analysis in Minitab software, the effects of reaction temperature, dropping time of silver nitrate solution, pH value on the tap density of silver powder were studied. The silver powder obtained under the optimal combination of parameters were pulverized by a jet mill, and their properties before and after jet pulverization were compared. The experimental results showed that dropping time had a significant effect on the tap density of silver powder, and that the other two factors were non-dominant. The optimum parameters were as follows: 35°C of reaction temperature, 90 min of dropping time and controlling pH=1. The density of prepared silver powder was 4.90 g/cm³ under the optimum conditions. The sample under optimum conditions were tested and analyzed after jet milling. It was found that the particle size distribution of the sample was reduced. The surface morphology was smoother and rounder than before pulverization. The XRD half-height width became larger due to the decreased grain size. The tap density increased to 5.42 g/cm³, indicating that jet mill can improve the quality of silver powder.

Key words: silver powder; tap density; variance analysis; Minitab software; jet mill

超细银粉因具有优良的物理、化学性能在电子浆料中应用广泛。作为电子浆料最主要的组成部分, 超细银粉的性质在很大程度上决定了电子浆料的性能。随着太阳能、电子等行业的快速发展, 在印刷

收稿日期: 2021-05-30

第一作者: 屈新鑫, 男, 硕士, 工程师。研究方向: 贵金属功能材料。E-mail: quxininnysy@163com

*通讯作者: 王来兵, 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 贵金属材料。E-mail: 710325274@qq.com

过程中除了要减少银浆用量,降低生产成本的同时,对印刷栅线的密细性、高宽比、精细度及堆积紧致性要求也越来越高。为满足上诉要求,调制银浆时所用的银粉需要具备较高的振实密度^[1-3]。

银粉的振实密度反映了银粉形成过程中结晶完整性的程度。振实密度大的银粉,其结晶完整性好,颗粒之间结合比较紧密,相同配比下调浆固含量高,粘度低,印刷烧结后形成的导电膜致密均匀、膜中的孔洞小且少、空隙率较低,导电性能优良。在实际应用中,为了获得高振实密度银粉,一般是由几种不同粒径的银粉按照一定比例混合而成^[4-7]。

为了直接在液相还原反应中制备高振实银粉,很多研究者采用单因素实验^[8-9]、正交实验^[10-11]等方式对影响银粉振实密度的相关工艺参数进行了比较系统的研究。然而,上诉研究方法或实验数据分析方式均具有一定的局限性。单因素实验一般是事先固定一些参数,然后再逐一实验,在参数的择优过程中忽略了参数之间的相互作用;正交实验相对于单因素实验设计合理,但研究者几乎全部采用极差分析法分析实验结果,此方法虽然能择优出最佳参数组合,但对实验结果分析较为粗浅,不能区分所选的实验因子哪些是显著因子,哪些是非显著因子。

本实验采用 Minitab 软件中的山口实验设计,以振实密度为响应变量,并基于 Minitab 方差分析中的一般线性模型分析所选因子对样品振实密度的影响,再根据统计学中 P 值的大小筛选出显著因子、非显性因子及最佳参数组合。为进一步改善最佳参数组合下样品的相关性能,对最佳参数下获得的样品进行气流粉碎处理,为制备高振实密度的银粉提供指导。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验试剂:硝酸银(AR),抗坏血酸(AR),阿拉伯树胶(GA),聚乙二醇-4000(AR),氨水(AR),硝酸(AR),去离子水。

实验仪器:集热式恒温磁力搅拌器(DF-101T-15L),恒速电动搅拌器(JJ-1A),流量型蠕动泵(TL-LL-600W),真空干燥箱(HD-E804-45A-S),pH 计(PHBJ-260),气流粉碎机(SJM-100)

1.2 银粉样品制备

准确称取 160 g AgNO_3 加 500 mL 去离子水溶解在 500 mL 烧杯中,完全溶解后置于恒温水浴锅

中备用。另准确称取硝酸银质量分数 10% 的阿拉伯树胶溶解在 2000 mL 去离子水中,并持续搅拌 2 h,确保阿拉伯树胶在去离子水中完全溶解分散,然后称取化学计量 1.2 倍抗坏血酸和 1 g 聚乙二醇-4000 加入分散剂溶液中,并用硝酸或氨水调节 pH 至实验值,完全溶解后置于恒温水浴锅中备用。

在恒温搅拌状态下,将硝酸银溶液在一定时间内滴加到还原剂溶液中,滴加完成后继续 15 min,确保反应完全进行。停止搅拌静置一段时间后过滤并清洗银粉直至清洗液电导率小于 $50 \mu\text{S}$,再用无水乙醇清洗 3 次,真空状态下 60°C 干燥 4 h,过 60 目网筛后再真空状态下 60°C 干燥 2 h。根据正交实验方案的内容确定反应温度、pH 和滴加时间等实验参数,并依据随机原则完成山口实验设计。

1.3 实验结果分析和样品表征

正交实验结果采用 Minitab 中的一般线性模型分析,根据 P 值大小确定因子的显著性。

采用多功能粉末堆测试仪(FT-100E)测试银粉振实密度,马尔文激光粒度仪(MS3000)测试银粉粒度分布,日本岛津 XRD-6100X-射线衍射仪测试银粉结构,德国蔡司 sigmaHD 场发射扫描电镜测试银粉形貌。

采用气流粉碎机对最佳参数组合下制备的样品进行打散和表面处理,并对比处理前后银粉相关性质的变化。

2 结果与讨论

2.1 方差分析

在很多正交实验中,研究者一般会对数据进行极差分析。极差越大说明该因子水平值变化时对响应指标的影响越大,然后依据极差大小,排列出因子对响应指标的影响顺序及筛选出相应水平值。在实际实验中,极差分析法操作简单,方便快捷,但存在以下不足:1) 不能判断实验误差的引起因素;2) 数据处理精度较低,只有在对实验精度要求不高或各因子占满正交表上所有列而无法找出误差时运用极差分析法较为简便,但风险较大;3) 不能判断因子的显著性,无法预测最佳实验条件。

基于极差分析的不足,方差分析能较好地解决以上问题。方差分析中方差的大小反应该因子对实验结果均值偏离的程度,数值越大,表明该因子水平的微小变化会导致指标值的较大波动,所以方差分析灵敏度高。在分析中,方差最大的为主要因子,

较小的甚至比实验误差还小，说明该因子水平值波动对实验指标值影响很微弱^[12]。本实验依据方差分析原则：以一系列空白列估算随机误差，使用 Minitab 软件中的山口实验设计制备出 $L_9(3^4)$ 正交实验表格，安排三因子三水平实验，并对实验数据进行方差分析。

2.2 实验结果分析

以振实密度为响应变量，在硝酸银浓度、分散剂含量、还原剂用量等条件因素一致的情况下，以反应温度、滴加时间、pH 值为影响因子，每个因子取 3 个水平值，创建实验设计，预留第 3 列为空白列，模拟其他因子及实验误差的影响。在 Minitab 软件中，选择指令“统计>DOE>山口>创建山口设计”，在界面中，设计类型选择 3 水平，因子选择 4 个，在因子选项里(如表 1 所示)填写相应因子的名称及水平值(注意第三列为空白列)。点击确定后，会在工作表中出现如表 2 左四列的正交实验表，再在最右边添加振实密度一列，并在实验全部完成将测得的振实密度值输入其中，得到完整的表 2。

依照随机原则，完成全部实验及数据输入后开始数据分析。从“统计>方差分析>一般线性模型”入口进行分析，振实密度的方差分析结果列于表 3。

表 1 实验因子及水平值

Tab.1 Factors and levels for orthogonal design				
水平值	实验因子			
	A(反应温度/°C)	B(滴加时间/min)	C(空白列)	D(pH)
1	25	30	/	1
2	35	60	/	2
3	45	90	/	3

表 2 正交实验表及结果

Tab.2 Project and results of orthogonal design					
序号	A(反应温度/°C)	B(滴加时间/min)	C(空白列)	D(pH)	振实密度/(g/cm³)
1	25	30	1	3	4.42
2	25	60	2	2	4.54
3	25	90	3	1	4.72
4	35	30	2	1	4.51
5	35	60	3	3	4.53
6	35	90	1	2	4.76
7	45	30	3	2	4.39
8	45	60	1	1	4.60
9	45	90	2	3	4.76

表 3 振实密度均值的方差分析

Tab.3 Variance analysis for tap density average value						
来源	自由度	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	2	0.002422	0.002422	0.001211	0.44	0.694
B	2	0.143756	0.143756	0.071878	26.19	0.037
D	2	0.003822	0.003822	0.001911	0.70	0.589
误差	2	0.005489	0.005489	0.002744		
合计	8	0.155489				

从统计学来看， $P>0.05$ 时，考察因子对考察指标影响作用不显著； $0.01<P<0.05$ 时，考察因子对考察指标影响作用显著； $P<0.01$ 时，考察因子对考察指标影响作用非常显著^[13]。从表 3 中的 P 值可看出，3 因子中滴加时间对振实密度影响作用显著，反应温度和 pH 对振实密度影响作用不显著。依据 P 值大小，3 因子对振实密度的影响顺序由大到小为滴加时间、pH 值、反应温度。

正交实验各因子水平与考察因子均值主效应关系如图 1。由图 1 可知，对于选定的因子及水平值，制备最高响应指标的最佳参数组合为：反应温度 35°C、滴加时间 90 min、pH=1。

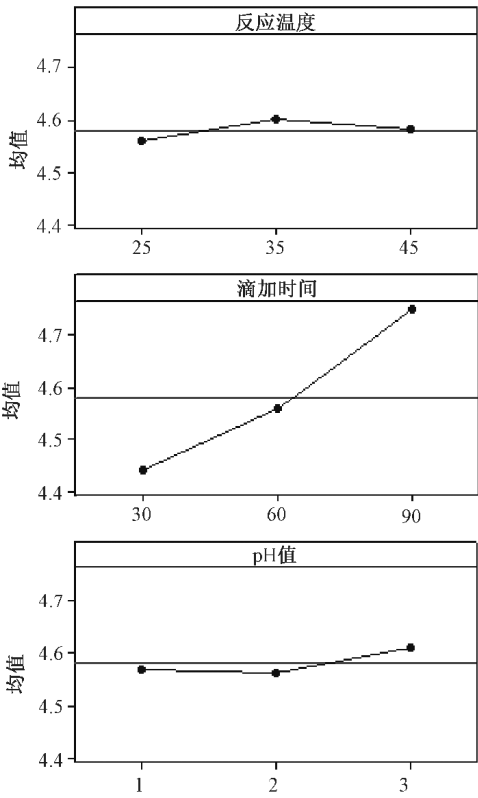


图 1 振实密度均值主效应图

Fig.1 Main effect diagram of tap density average value

2.3 最佳参数样品气流破碎前后结果分析

2.3.1 粒度分布

在最佳参数组合下制备样品,并用激光粒度仪测试样品气流粉碎前后的粒度分布,见图 2。粉碎前平均粒度分布 $D_{50}=2.17\ \mu\text{m}$, $D_{90}=3.96\ \mu\text{m}$; 粉碎后 $D_{50}=1.74\ \mu\text{m}$, $D_{90}=2.48\ \mu\text{m}$, 粉碎后粒度分布更加集中。这是因为气流粉碎中高速气流会带动粉体颗粒与器壁及粉体颗粒之间相互产生摩擦、碰撞、冲击,从而粉碎粉体中大颗粒及粉体之间的软团聚,使颗粒尺寸细化,分布更加集中^[14]。

2.3.2 振实密度

采用振实密度仪测试最佳参数下制备的样品气流粉碎前后的振实密度,气流粉碎前为 $4.90\ \text{g}/\text{cm}^3$, 粉碎后为 $5.42\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。粉碎前的测试值在设计方案中未出现,且比方案中所有值均高,粉碎后测试值比粉碎前增加 10.61%。这是因为粉碎之后的样品平均粒度变小,样品表面比粉碎前平整光滑,相貌更加规整且球形度更高^[15]。

2.3.3 SEM 分析

采用 SEM 观测最佳参数下制备的样品气流粉碎前后的形貌,如图 3 所示。

从图 3(a)粉碎前的形貌可看出,银粉表面有非常平整的结晶面,整体有一定的球形度。这可能是因为 pH 较低时,氧化还原反应受到抑制,有利于晶体有规则的形核长大^[16-17]。从图 3(b)粉碎后的形貌可看出,样品表面有明显的打磨痕迹,球形度比粉碎前高,说明气流粉碎处理对样品有较好的整形效果。

2.3.4 XRD 分析

图 4 是最佳参数下制备的样品气流粉碎前后的 XRD 图谱。与银的标准 XRD 卡片图谱对比,图 4 中各个衍射峰的位置分别与面心立方银晶体(111), (200), (220), (311)和(222)晶面对应,且图中未发现其他杂质的特征峰,样品特征峰尖锐,说明制得的银粉结晶性良好,纯度较高。对比气流粉碎前后的 XRD 图谱发现,粉碎后样品各晶面衍射峰的半高宽明显大于粉碎前,根据谢乐公式:

$$D=K\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (1)$$

其中, $K=0.89$, $\lambda=0.15405\ \text{nm}$, β 为半高宽。可计算出粉碎后银粉前的晶粒尺寸(D)为 $43.10\ \text{nm}$, 粉碎后为 $31.15\ \text{nm}$, 粉碎后样品的晶粒尺寸减小,这与粉碎后银粉的活性增强相对应。

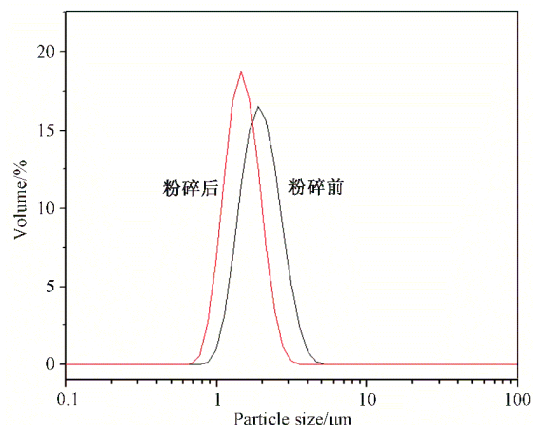


图 2 最佳参数组合下样品气流粉碎前后的粒度分布

Fig.2 The psd of samples before and after jet mill under the optimal parameter combination

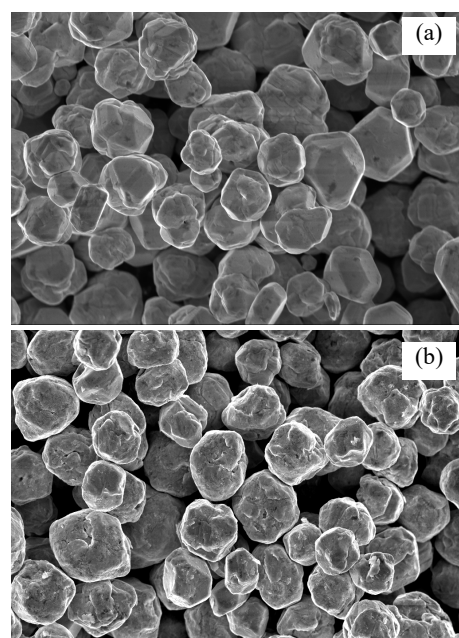


图 3 样品气流粉碎前(a)后(b)的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of samples before (a) and after (b) jet mill

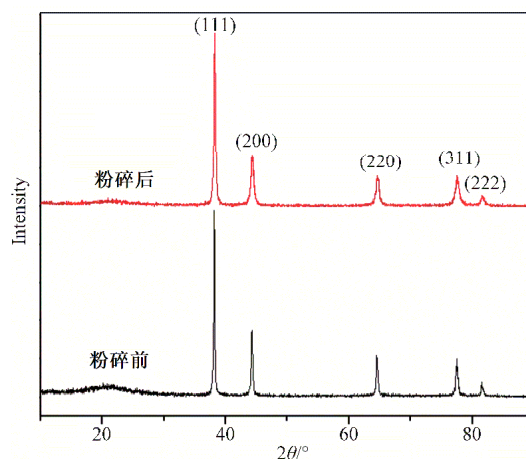


图 4 最佳组合参数下样品 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectra of sample under the optimum parameters

3 结论

1) 在实验设计中,采用方差分析法比极差分析法精度高、灵敏度好,可通过 P 值大小区分因子的显著性。

2) 设计实验中三因子对振实密度的影响顺序为滴加时间>pH 值>反应温度,最佳组合参数为滴加时间 90 min, pH=1, 反应温度 35℃。最佳组合条件下制备的银粉分散性良好, 粒度分布集中, 振实密度为 4.9 g/cm³。

3) 气流粉碎处理能有效改善银粉的粒度分布、表面形貌、振实密度和晶体结构, 处理后的银粉振实密度可达 5.42 g/cm³。

参考文献:

- [1] LAI Y B, HUANG H, HUANG Q, et al. Optimization of the experimental conditions for the synthesis of microsize monodisperse spherical silver powders using Box-Behnken design[J]. Powder Technology, 2014, 263: 7-13.
- [2] 周宇松, 曹国洲, 逯庆国, 等. 高振实密度超细银粉的研制[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(5): 22-24.
ZHOU Y S, CAO G Z, LU Q G, et al. Study of the preparation of ultrafine silver powder of high tap density [J]. Ordnance Materila Science and Engineering, 2007, 30(5): 22-24.
- [3] 刘迪, 李秋影, 车延超, 等. 具有高振实密度的单分散和亚微米级球形银粉的合成[J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(5): 83-89.
LIU D, LI Q Y, CHE Y C, et al. Synthesis of mono-disperse and submicro-sized spherical silver powders with high tap density[J]. Materials Science and Technology, 2020, 28(5): 83-89.
- [4] 孟晗琪, 吴永谦, 陈昆昆, 等. 高浓度硝酸银还原制备超细银粉的实验[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 112-115.
MENG H Q, WU Y Q, CHEN K K, et al. The preparation research of ultra-fine silver powder by high concentration of silver nitrate reduction[J]. Precious Metals, 2017, 38(S1): 112-115.
- [5] 吴海斌, 彭建雄, 罗文忠, 等. 高固含量银浆用银粉的研究[J]. 电子工艺技术, 2019, 40(4): 233-236.
WU H B, PENG J X, LUO W Z, et al. Study on silver powder for silver paste with high solid content[J]. Electronics Process Technology, 2019, 40(4): 233-236.
- [6] 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.
LI Y H, ZUO C, LIANG Y, et al. The effect of combination silver particles on the properties of low-temperature curing conductive silver pastes[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 27-32.
- [7] 李明利, 余琼, 刘江红. 颗粒级配提高球形银粉振实密度的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2020, 43(1): 33-35.
LI M L, YU Q, LIU J H. Study on particle gradation to improve the tap density of spherical silver powder[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2020, 43(1): 33-35.
- [8] 郭桂全. 太阳能电池用高振实密度银粉的制备和表征[J]. 稀有金属, 2013, 37(6): 922-929.
GUO G Q. Preparation and characterization of high tap density silver powder for solar cell[J]. Chinses Journal of Rare Metals, 2013, 37(6): 922-929.
- [9] LIU Z, QI X L, WANG H. Synthesis and characterization of spherical and mono-disperse micro-silver powder used for silicon solar cell electronic paste[J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23: 250-255.
- [10] 郭桂全, 甘卫平, 罗贱, 等. 正交设计法优化高分散超细银粉的制备工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1827-1831.
GUO G Q, GAN W P, LUO J, et al. Optimization for preparation technique of highly dispersive ultrafine silver powders by orthogonal design[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(10): 1827-1831.
- [11] 李艇, 马光, 操齐高, 等. 微米银粉的正交实验法制备与表征[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 14-18.
LI T, MA G, CAO Q G, et al. Synthesis of micro-sized silver powder by orthogonal design and characterization [J]. Precious Metals, 2017, 38(2): 14-18.
- [12] 马青山, 刘东青, 余金山. 实验优化设计与分析[M], 北京: 国防工业出版社, 2018: 85-90.
- [13] 康勇, 李刚, 张鹤译, 等. 混凝土防冻泵送剂组分正交设计及分析[J]. 混凝土世界, 2021(1): 72-75.
KANG Y, LI G, ZHANG H Y, et al. Orthogonal design and analysis of concrete antifreeze pumping agent components[J]. China Concrete, 2021(1): 72-75.
- [14] 姜奉华, 陶珍东. 粉体制备原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 89-90.