

# 添加剂对金属银粉形貌和粒径的影响

孟晗琪<sup>1</sup>, 李艇<sup>2</sup>, 陈昆昆<sup>1</sup>, 吴永谦<sup>1</sup>, 郑晶<sup>1</sup>, 操齐高<sup>1</sup>

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 选择结构和性质各异的添加剂制备金属银粉, 在其他实验条件相同的情况下对比分析了不同添加剂对银粉形貌和粒径的影响机理。结果表明, 选择无支链或少支链的长链状高分子化合物作为添加剂, 更有利于制备出表面光滑、近球形的金属银粉。以 PVP K.30 为添加剂, 通过调整和优化实验参数, 成功制备出分散性优异、近球形、结晶性好的金属银粉, 粒径为 2.5~3 μm, 振实密度 4.2 g/cm<sup>3</sup>, 符合太阳能电池电子浆料用金属银粉的指标要求。

**关键词:** 金属银粉; 添加剂; 形貌; 粒径

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-2007-05

近年来, 光伏能源、电子信息等行业迅猛发展, 使得高性能电子银浆的年需求量迅速提升。金属银粉是电子银浆最主要的成分, 因此提高银粉的质量是获得性能优异的电子银浆的重要研究方向。高性能电子银浆对金属银粉的性能指标提出了较高的要求: 银粉颗粒表面形貌不能过于复杂, 以类球形和不规则颗粒为主, 银粉颗粒尺寸适中, 振实密度理论上越高越好<sup>[1]</sup>。

金属银粉的制备方法大体分为物理法和化学还原法。物理法主要有雾化法<sup>[2]</sup>、研磨法<sup>[3]</sup>和蒸发凝聚法<sup>[4]</sup>; 化学还原法<sup>[5-8]</sup>是用还原剂将银从它的盐或配合物溶液中以粉体形式还原沉积出来。化学还原法由于其设备简单、操作方便、易于控制粉末粒径和形貌等优势, 在实验和生产中应用最为广泛。银粉颗粒的分散性、表面形貌、球形度以及粒径大小都会对粉体的振实密度产生影响, 因此要制得振实密度高、综合性能优异的金属银粉, 首先需要关注的是这些参数的变化规律。目前的文献以反应温度、反应物浓度、添加剂浓度等环境因素对银粉性能影响规律的研究报道较为常见<sup>[9,10]</sup>, 但关于添加剂结构及性质对金属银粉作用机理的系统研究未见报道。

本研究以硝酸银为银源, 抗坏血酸为还原剂采用化学还原法制备金属银粉, 重点研究各种添加剂对金属银粉形貌和粒径的影响机理, 总结出添加剂的选择规律, 并成功制备出结晶性好、表面光滑、近球形的金属银粉。

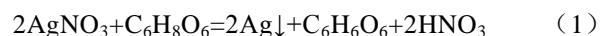
## 1 实验

实验中所用到的原料及化学试剂包括: 金属银 (IC-Ag99.95%), 硝酸 (AR), 抗坏血酸 (AR), 阿拉伯树胶粉 (BC), 明胶 (BC), 聚乙烯吡咯烷酮 K.30 (缩写 PVP K.30), 吐温-80 (CP), 油酸 (AR), 氨水 (AR)。

实验中所用到的仪器设备包括: 反渗透水设备 (DJRO-0500-K)、电热恒温水浴锅 (DK-98-11A), 超声波清洗机 (JP-060S)、电子调温万用电炉 (DK-98-11)、电热鼓风干燥箱 (WGL-230B)、精密增力电动搅拌器 (JJ-1)、2.1 kg 电子秤、量筒、烧杯。

**氧化剂配制:** 取适量白银屑溶于稀硝酸中配制成高浓度 AgNO<sub>3</sub> 溶液。按 AgNO<sub>3</sub> 质量的 4% 称取一定量添加剂用去离子水完全溶解后加入到配制好的硝酸银溶液中。用氨水或稀硝酸调节混合溶液的 pH=1, 并将溶液稀释至 100 mL。硝酸银溶液见光易分解, 因此应现配现用。

**还原剂配制:** 以抗坏血酸为还原剂, 根据方程式 (1) 计算出硝酸银被还原所需抗坏血酸的理论量。由于抗坏血酸的还原能力适中, 为使硝酸银还原彻底, 还原剂按理论量的 1.5 倍量取, 加少量去离子水完全溶解后稀释至 100 mL。



以氧化剂溶液为底液, 水浴加热至 40 °C, 待温度恒定后搅拌状态下将同等温度的还原剂溶液快速倾倒入氧化剂溶液中, 继续搅拌 10 min 后将反应溶液从水浴锅中取出, 静置老化待银粉沉淀后分别用去离子水和无水乙醇洗涤若干次, 电热鼓风干燥箱中 60 °C 烘干。

收稿日期: 2016-07-15

作者简介: 孟晗琪, 女, 1986 年生, 硕士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86224473, E-mail: hanqim@163.com

采用 JSM-6700 冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察金属银粉的形貌、粒径和团聚状态。采用 D8 ADVANCE X 射线衍射 (XRD) 仪进行金属银粉的物相分析。根据 GB/T 5162-2006 测量金属银粉的振实密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加剂对银粉形貌和粒径的影响

在银粉还原过程中加入添加剂, 可起到表面活性剂和分散剂的作用, 目的是为了阻止银粉颗粒的自团聚, 改善其形貌和粒径。当添加剂加入量过少时改善效果不明显<sup>[11]</sup>, 无法实现分散作用。由于添加剂多为高分子化合物, 加入量过多会附着于银粉颗粒表面造成洗涤困难, 影响银粉的导电性能, 因此添加剂的加入量有一个最佳值。江成军利用吸光度测试表征银粉的分散性, 从表面活性剂对银粉分散效果的角度进行研究讨论, 也得到了相同的结论<sup>[12]</sup>。本研究选择几种结构和性质各异的添加剂阿拉伯树胶、明胶、PVP K.30、吐温-80、油酸在银粉还原过程中进行形貌和粒径的控制。添加剂溶于去离子水后与硝酸银溶液混合并搅拌, 能够预先与  $Ag^+$  充分接触, 从而更好的实现分散作用。为比较各种添加剂的改善效果特安排一组对比实验: 不加任何添加剂。

当反应物氧化剂溶液中  $Ag^+$  浓度为 0.3 mol/L 时, 实验所得银粉颗粒的 SEM 形貌如图 1 所示。由图可见, 在其他实验条件相同的情况下, 添加剂对银粉颗粒的形貌和粒径都有很大的影响。无添加剂时, 银粉颗粒

为不规则形状, 既有片状也有颗粒状, 部分小片状颗粒团聚在一起形成二次颗粒, 分散性差。阿拉伯树胶做分散剂时, 颗粒以球形为主, 伴随少量不规则形状, 颗粒球形度较好但表面不光滑, 内部可能存在空心孔洞, 粒径为 1~2  $\mu m$ 。明胶做分散剂时, 银粉颗粒以不规则形状为主, 团聚严重, 粒径为 100~200 nm。PVP K.30 作为分散剂时银粉以球形和不规则形状为主, 颗粒表面光滑但分散性不佳, 粒径为 300~500 nm。吐温-80 作分散剂的结果与明胶类似, 粒径较明胶作分散剂制得的银粉颗粒粒径稍大。油酸作分散剂时银粉以片状为主, 部分一次颗粒团聚形成二次颗粒, 分散性差。

### 2.2 添加剂对银粉粒子大小及形貌作用机理讨论

要研究添加剂的分散机理, 首先就要了解各种添加剂的结构及其在溶液中的性质和存在状态。本研究中所用到的几种添加剂的类型、分子结构及性质列于表 1。

$Ag$  的晶体结构为面心立方。若从(111)晶面和(100)晶面模拟银离子形核和长大的过程, 如图 2a 所示。当没有添加剂存在时,  $Ag^+$  被还原成  $Ag$  原子, 其晶核的长大情况除受反应体系的温度、pH 值、 $Ag^+$  浓度、还原剂的还原能力等因素综合作用的影响, 还与银晶核各个晶面和晶向上的能量有关。当有添加剂存在时,  $Ag$  晶核的长大状态便会受到添加剂的影响而发生改变。因为高分子化合物都具有链状主结构, 所以在银粉还原过程中都会呈现出一定程度的空间位阻作用。阿拉伯树胶具有粗短螺旋结构的长链包裹  $Ag^+$  时, 晶

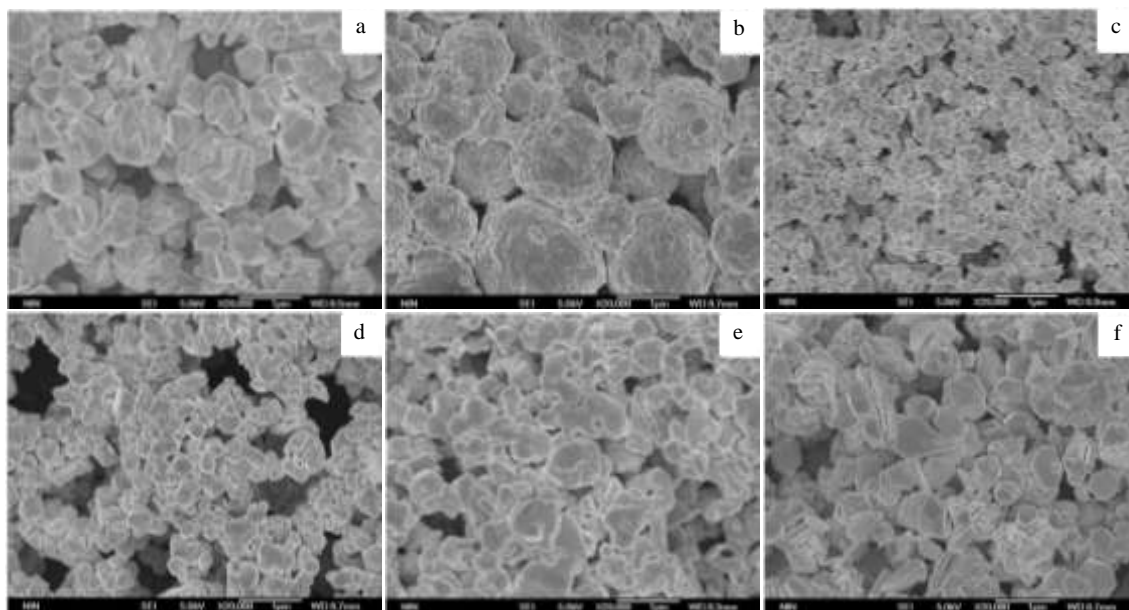


图 1 不同添加剂制备的银粉形貌

Fig.1 Morphologies of silver powder with different additives: (a) no additive, (b) acacia senegal, (c) gelatin, (d) PVP K.30, (e) tween-80, and (f) oleic acid

表 1 添加剂的结构及性质  
Table 1 Structure and properties of additives

Additive	Type	Molecular structure	Properties
Acacia senegal	Polymer electrolyte	The molecular structure is complex, which is composed of polysaccharide and protein. The polysaccharide molecules attached to the protein are highly branched.	The branched chain on the molecular structure is thick and short helical structure, which can improve the viscosity and adhesiveness of solution.
Gelatin	Polymer mixture	No fixed structure. There are a large number of hydroxyl, carboxyl and amino groups in the molecular structure.	A substance that is both acidic and basic. Gelatin micelle charged, hydrophilic strong.
PVP K.30	Nonionic polymeric compound		Soluble in water. Because of the effect of hydrogen bonding or complexation, the viscosity of solution can be increased, and the formation and growth of crystal nucleus can be suppressed.
Tween-80	Nonionic surfactant		Soluble in water. The molecular is composed of a polyoxyethylene group (hydrophilic) and an oleic acid group (hydrophobic).
Oleic acid	Monounsaturated fatty acid		Almost insoluble in water. Soluble in ethanol.

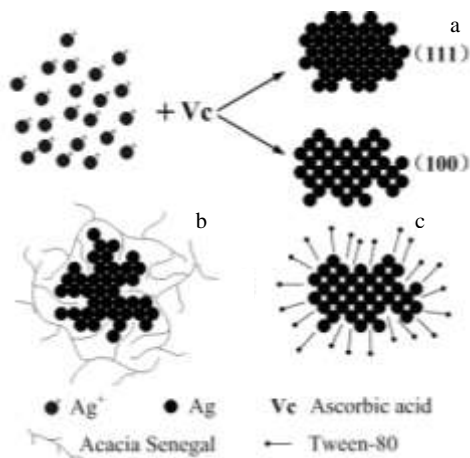


图 2 银粉颗粒长大模型示意图

Fig.2 Schematic diagrams for the grow-up of silver powder

核的长大方向会避开支链螺旋结构的位置（以(111)晶面为例，如图 2b 所示），从而形成表面不光滑的银粉颗粒。明胶具有极强的亲水性，能够与硝酸银溶液充分混合。有文献曾报道了明胶在溶液中的空间位阻机制模型<sup>[13]</sup>。但考虑到其两性特性和基团带电，认为其分散机制应该还有化学吸附和物理吸附的作用。受多重机制综合作用的结果，形成了如图 1c 所示的细小颗粒。PVP K.30 的长链在包裹银粒子时，由于主链结构上没有大的支链，银粒子能够各向均衡生长，从而保证了颗粒表面的光滑度，利于得到近球形的银粉颗粒。

此外加入 PVP K.30 后溶液黏度增大，不利于 Ag<sup>+</sup> 的扩散，能够有效控制颗粒的粒径。吐温-80 和油酸不属于高分子化合物，其主结构虽为链状，但链长度较短，无法起到包裹银粒子的作用。由于吐温-80 分子中的聚氧乙基为亲水性基团，故亲水性强，而油酸基团为疏水端，其对银粉颗粒的分散模式可由图 2c(以(100)晶面为例)表征。吐温-80 分子定向排列在银粉颗粒的周围，起到表面活性剂的作用。但这种定向排列包围下晶核的长大受自身晶面、晶向能量的影响较大，其控制效果不如长链状的添加剂控制好。油酸在水中几乎不溶，不易吸附于银粉表面，因此对银粉颗粒形貌和粒径的改善效果不明显。

参考相关文献，以聚乙烯醇<sup>[14]</sup>、聚丙烯酸<sup>[15]</sup>、聚乙二醇<sup>[16]</sup>等作为添加剂，在一定的实验条件下以抗坏血酸作为还原剂均可制备出综合性能优异的金属银粉。这些添加剂与 PVP K30 有 1 个共同的特点，均属于长链状高分子型化合物，支链较少。由此可推断，选择长链状且无支链或支链较少的高分子化合物作为添加剂，更有利于制备出各向均衡生长、表面光滑的近球形银粉颗粒。

### 2.3 调整参数后的银粉形貌和性能

由于太阳能电池电子浆料用金属银粉最适宜的粒径为微米或亚微米级别<sup>[1]</sup>，结合银粉颗粒的形貌、分散效果和分散机理的讨论，调整实验参数，提高溶液中 Ag<sup>+</sup> 的浓度为 1 mol/L，添加剂按 AgNO<sub>3</sub> 质量的 4%

称取, 抗坏血酸按理论量的 1.5 倍加入, 其他实验参数不变, 选择阿拉伯树胶和 PVP K30 进行进一步的实验, 制得的银粉颗粒形貌如图 3 所示, 并按照 GB/T 5162-2006 测量粉体振实密度。由图 3 可见, 调整参数后所制备的 2 组银粉分散性优异, 形貌均为类球形。阿拉伯树胶做分散剂时银粉颗粒粒径较大, 约为 10  $\mu\text{m}$ , 振实密度 3.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; PVP K.30 作为分散剂时颗粒粒径为 2.5~3  $\mu\text{m}$ , 振实密度 4.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。由图 3a 可看出银粉表面凸凹不平, 颗粒内部可能存在空隙或孔洞, 因此振实密度较低。这正验证了本研究上述的讨论。而图 3b 中的银粉颗粒结晶性好, 粒径分布均匀、分散性好, 形状为类球形, 颗粒表面光滑, 振实密度高。对图 3b 样品进行 XRD 分析, 结果如图 4 所示。

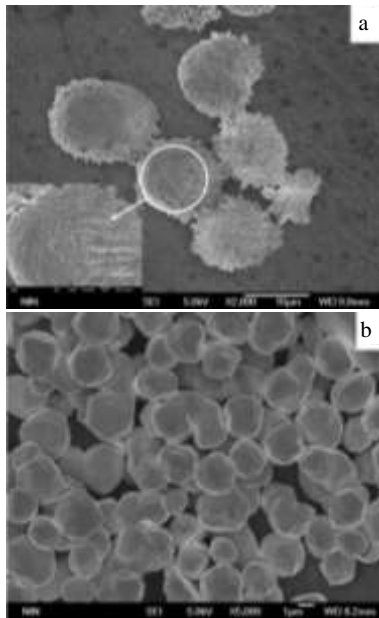


图 3 优化条件下制得的银粉颗粒形貌

Fig.3 Morphologies of silver powder under optimized experiment conditions: (a) acacia senegal and (b) PVP K.30

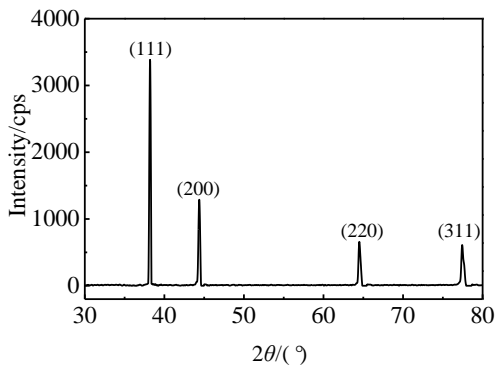


图 4 银粉的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of silver powder

图中在  $2\theta$  为 38.218°, 44.389°, 64.521° 和 77.462° 处有明显的衍射峰, 与 JCPDS 卡 No.4-0783 的数据基本吻合, 分别与面心立方晶系银的(111)、(200)、(220)和(311)晶面对应, 且衍射峰非常尖锐, 无其他杂质物相衍射峰, 说明银粉样品结晶性好, 为单质银。由此可见, 选择 PVP K.30 作为添加剂可制备出高品质的金属银粉, 符合太阳能电池电子浆料用金属银粉的要求。

### 3 结 论

1) 选择阿拉伯树胶、明胶、PVP K.30、吐温-80 和油酸这几种结构和性质不同的物质作为添加剂制备金属银粉, 选择长链状的无支链或少支链结构的高分子化合物作为添加剂, 更有利于制备出表面光滑、形貌近球形的金属银粉。

2) 以长链状结构的 PVP K.30 作为添加剂, 通过调整和优化实验参数, 成功制备出分散性优异、结晶性好、近球形的金属银粉, 粒径为 2.5~3  $\mu\text{m}$ , 振实密度 4.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 无杂质相。

### 参考文献 References

[1] Ren Zhezhen(任哲峥), Guo Tinghong(郭廷宏), Xin Bing(辛冰) *et al. Solar Energy*(太阳能)[J], 2015(4): 41

[2] Shi Xiaoliang, Wang Sheng, Duan Xinglong. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 112(3): 1110

[3] Francin  Alves da Costa, Angelus Giuseppe Pereira da Silva, Francisco Ambrozio Filho *et al. Powder Technology*[J], 2008, 188(1): 30

[4] Gautam G, Singh P, Ram S. *Synthetic Metals*[J], 2007, 157(1): 5

[5] Li Mingli(李明利), Yu Qiong(余琼), Zhou Yusong(周宇松) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1492

[6] Guo Xueyi(郭学益), Deng Duo(邓多), Li Yu(李宇) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(9): 2484

[7] Guo Guiquan(郭桂全), Gan Weiping(甘卫平), Luo Jian(罗贱) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1827

[8] Lai Yaobin(赖耀斌), Huang Hui(黄惠), Guo Zhongcheng(郭忠成) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2014, 45(22): 22 147

[9] Ouyang Hongwu(欧阳鸿武), Liu Yong(刘咏), Wang Haibing(王海兵) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2002, 7(2): 87

[10] Liao Rong(廖戎), Zhou Dali(周大利), Zhang Yun(张云) *et*

- al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2003, 22(3): 28
- [11] Qin Tao(覃涛), Ye Hongqi(叶红齐), Wu Chao(吴超) *et al. Journal of Central South University, Science and Technology* (中南大学学报, 自然科学版)[J], 2013, 44(7): 2675
- [12] Jiang Chengjun(江成军), Duan Zhiwei(段志伟), Zhang Zhenzhong(张振忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 724
- [13] Deng Nanlin(邓南林), Yuan Gecheng(袁鸽成), Liu Hua(刘华). *China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2013, 19(6): 41
- [14] Guo Guiquan, Gan Weiping, Luo Jian *et al. Applied Surface Science*[J], 2010, 256: 6683
- [15] Gan Weiping (甘卫平), Chen Zhibo(陈志波), Chen Yinglong (陈迎龙) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2011, 30(10): 47
- [16] Li Ji(李纪), Huang Hui(黄惠), Guo Zhongcheng(郭忠诚). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(2): 206

## Effect of Additives on the Morphology and Particle Size of Silver Powder

Meng Hanqi<sup>1</sup>, Li Ting<sup>2</sup>, Chen Kunkun<sup>1</sup>, Wu Yongqian<sup>1</sup>, Zheng Jing<sup>1</sup>, Cao Qigao<sup>1</sup>

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Additives with different structures and properties were selected to prepare silver powder under the same experimental conditions. The effect of different additives on the morphology and particle size of the silver powder was analyzed. The results show that the silver powder with smooth surface and spherical shape is obtained more easily when using long-chain polymer compounds with no or less branches as the additive. The silver powder with excellent dispersion, spherical shape and good crystallization is prepared successfully with PVP K.30 as the additive, by optimizing experimental parameters. The particle size is 2.5~3  $\mu\text{m}$  and the tap density is 4.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ , which can meet the requirement of silver powder used for solar electronic paste.

**Key words:** silver powder; additives; morphology; particle size

---

Corresponding author: Cao Qigao, Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86224473, E-mail: caoqigao@163.com