



分散剂对磨制片状银粉性能的影响

哈 敏[✉], 董宁利, 钟 翔

宁夏中色新材料有限公司, 石嘴山市 753000

[✉]通信作者, E-mail: xicaiyuanx@163.com

摘 要 以热分解碳酸银得到的类球形银粉作为前驱体, 使用硬脂酸、油酸、蓖麻油酸及正辛酸作为分散剂, 采用机械球磨法制备片状银粉。通过扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM)、粒度分布统计 (particle size distribution, PSD)、松装密度仪、振实密度仪、四探针仪等手段测试了片状银粉的显微形貌、粒度分布、松装密度、振实密度及导电性。结果表明, 分散剂分子中碳链的长度影响片状银粉物理性能, 使用油酸作为分散剂可以得到粒径分布窄、松装密度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、振实密度为 $1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的片状银粉, 调制含质量分数 50%Ag 的低温固化银浆, 其方阻小于 $10 \text{ m}\Omega \cdot \square^{-1}$ 。

关键词 分散剂; 片状银粉; 机械球磨; 导电性; 物理性能

分类号 TB30

Influence of dispersants on the properties of flake silver powders by milling

HA Min[✉], DONG Ning-li, ZHONG Xiang

NingXia CNMC New Materials Co., Ltd., Shizuishan 753000, China

[✉]Corresponding author, E-mail: xicaiyuanx@163.com

ABSTRACT Spherical silver powders prepared by the thermal decomposition of silver carbonate were used as the precursors to produce the flake silver powders by mechanical ball milling, adding stearic acid, oleic acid, ricinoleic acid, and caprylic acid as the dispersants. Scanning electron microscope (SEM), particle size distribution (PSD) statistics, apparent density tester, tap density tester, and four point probe instrument were used to study the microstructures, particle size distribution, apparent density, tap density, and conductivity of the flake silver powders. The results show that, the length of carbon chain in dispersant molecules affects the properties of flake silver powders. The flake silver powders in narrower particle size distribution with the apparent density of $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and the tap density of $1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ can be obtained by using oleic acid as the dispersant, and the sheet resistance of silver paste by low temperature curing in the Ag mass fraction of 50% can be below $10 \text{ m}\Omega \cdot \square^{-1}$.

KEY WORDS dispersants; flake silver powders; mechanical ball milling; conductivity; physical properties

片状银粉由于具有较强的遮盖能力以及能够形成“面-面接触”和“线-面接触”导电通路的特点^[1], 通常用于制作导电银浆或银膏, 例如, 低银含量和

印刷厚度小的导电银浆、常规薄膜开关银浆、发光二极管 (light emitting diode, LED) 用黏接导电银膏以及新兴的触摸屏导电银浆。片状银粉的物理性

能是影响其应用性能的主要因素, 主要包括片径尺寸、片厚、粒径分布均匀性、填充性(松装密度、振实密度)、吸油量、分散剂种类和含量(灼减)等。片状化程度高、片径比大且粒径分布均匀的片状银粉可以在低银含量的条件下得到较低方阻^[2-3]。

目前, 关于片状银粉的制备方法有化学模板合成法和机械研磨法。化学模板合成方法是以多元醇为溶剂^[4-6], 银氨溶液为前驱体, H_2O_2 为还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮为保护剂, 将氯铂酸还原生成纳米铂作为晶种, 还原得到纳米银粒子, 纳米银粒子在聚乙烯吡咯烷酮的保护下吸附在 Pt(111)晶面上, 阻止了银以立方晶体结构的生长, 以二维生长(组装)的模式得到片径、片厚的片状银粉。机械研磨法^[7-9]制备片状银粉是以化学还原得到球形或类球形前驱体, 通过机械研磨方法得到片状银粉, 例如, 李晓龙等^[7]以碳酸银为前驱体、水合肼为还原剂制备得到了粒径为 $2.62\sim 6.56\ \mu\text{m}$ 、比表面积为 $0.63\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的前驱体银粉, 再通过搅拌球磨得到大比表面积、低松装密度的片状银粉, 并应用于电磁屏蔽银浆。

电子行业大宗使用的片状银粉大多通过机械研磨得到, 其中银粉前驱体由化学还原法制备。目前, 关于分散剂在球磨过程中对片状银粉分散性、球磨效率、导电性影响的研究较为少见。本文使用硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、正辛酸作为分散剂, 研究不同分散剂对磨制片状银粉性能的影响。对于常规化学沉淀还原银粉, 为了良好的分散, 需要在银粉的化学还原过程中添加高分子保护剂, 这些保护剂会导致化学吸附、晶体结构缺陷等问题^[10], 并对后期再次分散产生影响。为了避免银粉结构变化以及化学吸附残留对分散剂的影响, 本文采用热分解得到的颗粒均匀分散的类球形银粉^[11]为球磨前驱体。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及仪器

实验原料包括热分解球形银粉(前驱体, 物理性能如表 1 所示)、无水乙醇及分析纯分散剂(油酸、硬脂酸、蓖麻油酸及正辛酸)。表 2 所示为实验用分散剂的种类和分子结构, 其中油酸为顺式-十八烯-9-酸, 硬脂酸为饱和的十八烷酸, 蓖麻油酸为顺式-12-羟基-9-十八碳烯酸, 正辛酸为饱和的低碳链有机酸。蓖麻油酸分子中各含有一个官能团羟基和羧基, 油酸分子中有一个不饱和的 $\text{C}=\text{C}$ 双键, 硬脂酸为饱和的直链一元羧酸, 正辛酸为短碳链的饱和直

链羧酸。本文从分散剂分子结构讨论分散剂对银粉机械球磨和磨制片状银粉物理性能(尤其是导电性能)的影响。

实验设备主要包括高速分散机、行星球磨机、真空泵、自动丝网印刷机及干燥箱; 检测设备包括松装密度仪、振实密度仪、粒度分布仪、扫描电镜及四探针仪。

表 1 前驱体球形银粉物理性能

Table 1 Physical properties of spherical silver powders as the precursors

材料	松装密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	振实密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比表面积 / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	粒度 / μm		
				D_{10}	D_{50}	D_{90}
AgTD	3.56	5.0	0.36	0.996	1.417	2.029

表 2 分散剂种类和分子结构

Table 2 Species and molecular structures of dispersants

名称	油酸	硬脂酸	蓖麻油酸	正辛酸
分子量	282.47	284.48	298.50	144.21
分子式	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$

1.2 片状银粉制备

量取原料银粉 250 g, 量取无水乙醇(球磨介质) 400 ml, 分别添加 2.5 g (占银粉质量 1%) 油酸、硬脂酸、蓖麻油酸、正辛酸为分散润滑剂。将直径 1.2 mm 不锈钢珠与前驱体银粉按球料比 6:1 在球磨罐内混合(填充效率 60%), 然后密封固定在行星球磨机上, 设定转速 $1000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 球磨时间 6 h。球磨结束, 后将银粉和钢珠过 80 目筛取银粉, 为了洗去片状银粉中游离的分散剂, 将片状银粉加入布氏漏斗中进行乙醇抽滤动态洗涤, 直到银粉灼烧减量恒定, 最后真空干燥。

1.3 检测片状银粉导电性

导电银浆配制过程如下^[12]: 以异佛尔酮溶剂、氯醋树脂以及其他助剂为有机载体, 将片状银粉和有机载体按一定比例混合, 通过三辊轧机轧制得到银浆充分分散均匀的导电银浆。采用丝网印刷法将导电银浆印刷到 PET 薄膜上, 在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下烘干 60 min 得到上形成导电路径, 使用四探针仪测量固化后的方阻。

2 结果与讨论

2.1 分散剂对片状银粉物理性能的影响

片状银粉松装密度、振实密度和比表面积等参数是其应用于低温固化性导电银浆的主要指标, 较

低的松装密度和振实密度可以在较低的银含量条件下得到导电银浆，使得银可以被更经济地利用。比表面积大的片状银粉可以在相同的银含量条件下达到更良好的遮盖^[12]。

表 3 使用不同分散剂磨制片状银粉的物理性能

Table 3 Physical properties of flake silver powders with different dispersants

分散剂	片状银粉的物理性能			
	振实密度 / (g·cm ⁻³)	松装密度 / (g·cm ⁻³)	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	酌减 / %
硬脂酸	2.42	1.51	1.21	0.70
油酸	1.70	1.00	1.62	0.69
蓖麻油酸	1.77	1.10	1.33	0.70
正辛酸	2.50	1.22	0.85	0.33

由于原粉的分散性、微观形貌、松装密度和振实密度等物理性能对所得到的片状银粉影响较大，所采用的类球形银粉粒度分布范围窄且没有硬团聚。如图 1 所示，硬脂酸、油酸、蓖麻油酸分散得到的片状银粉粒度分布峰相对集中在 1~7 μm，而正辛酸分散的片状银粉片径分布显著宽化，分布范围在 1~18 μm。考虑到球形银粉原粉中没有团聚存在，结合表 3 中正辛酸球磨分散的银粉比表面积偏小、酌减偏低，判断形成大片径的银粉是因为正辛酸分散球磨的片状银粉在球磨过程发生冷焊、叠片。

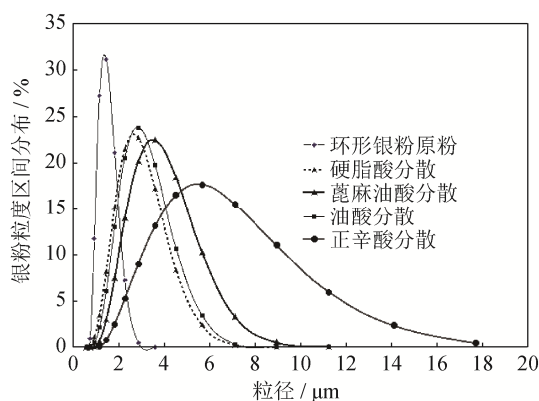


图 1 分散剂对球磨片状银粉粒径的影响

Fig.1 Effect of lubricants on particle size distribution of flake silver powders by ball milling

2.2 分散剂对片状银形貌的影响

图 2 是 4 种分散剂在相同磨制方式、料球比 (1:5)、球磨时间 (6 h)、分散剂添加量 (质量分数 1%) 条件下得到的片状银粉微观形貌。图 2 (a) 为

使用蓖麻油酸作为分散剂磨制的片状银粉显微形貌，银粉片径均匀性差，对照图 1 粒度分布的数据看，虽然蓖麻油酸的球磨效率高，但是其粒度分布峰高尖锐程度小于油酸、硬脂酸磨制的片状银粉；图 2 (b) 是正辛酸分散磨制的片状银粉显微形貌，从图中可以观察到明显的冷焊、叠片现象，这表明正辛酸在球磨过程中对片状银粉的分散、阻焊效果差，这是由于其分子碳链短、无法在银粉表面形成充分的吸附、保护所造成的；图 2 (c) 和图 2 (d) 分别是油酸和硬脂酸分散球磨得到的片状银粉显微形貌，对照图 1 粒度分布数据分析，油酸分散球磨得到的片状银粉遮盖率、片化程度、均匀程度上优于硬脂酸分散球磨的片状银粉。

2.3 分散剂对片状银粉导电性的影响

片状银粉调制得到的低温固化银浆需要具有一致的导电性和印刷性，而且要求片径/厚度比大，分散剂与有机载体匹配，从而保证片状银粉的适用性和经济性^[13]。以蓖麻油酸、油酸、硬脂酸作为分散剂磨制的片状银粉为填料，分别配制银含量 (质量分数) 为 30%、35%、40%、45%、50%、55% 的 6 种银浆，研究分散剂对片状银粉导电性的影响，结果如图 3 所示。当银含量 (质量分数) 为 30% 时，3 种片状银粉的方阻测得为无穷大；而银含量达到 35% 时，出现导电性，表明这 3 种片状银粉在氯醋树脂中导电阈值在银含量 35% 附近；随着银含量的增加，3 种片状银粉的方阻值降低，分散剂对导电性影响的差别减小，这是因为随着片状银粉的比例增加，银粉间接触密度增加。油酸分散得到的片状银粉比表面大且均匀性较好，因此调制得到的导电银浆固化方阻低于蓖麻油酸、硬脂酸分散的片状银粉。

分散剂结构上的差别有可能造成球磨分散片状银粉结构和性能的差异。Lu 和 Wong^[14]认为分散剂对片状银粉导电性的影响来自两个方面：一方面是分散剂种类对片状银粉分散性影响；另外一方面是银浆固化后银粉表面的分散剂影响电子的传递。Kohinata 等^[15]通过对空白状态银粉、硬脂酸以及使用硬脂酸球磨空白银粉得到的片状银粉进行漫反射红外光谱分析，对照谱线上对应官能团的吸收峰，研究认为片状银粉表面脂肪酸分子链端的羟基 (-COOH) 在片状银粉表面与银形成了类似硬脂酸银的盐类结构，而且银粉表面吸附长链脂肪酸较吸附短链脂肪酸在差示扫描量热曲线中表现出更高的分解温度，这表明长链的脂肪酸较短链的脂肪酸在

银粉表面的吸附稳定性更强。在机械球磨过程中, 银粉、有机分散剂都会受到高强度的机械剪切力, 而且随着球磨时间的延长, 机械能会转化为热能,

提高球磨温度, 脂肪酸在银粉表面的吸附稳定性越强, 越有利于抑制片状银粉的叠片, 提高片状银粉的分散性。

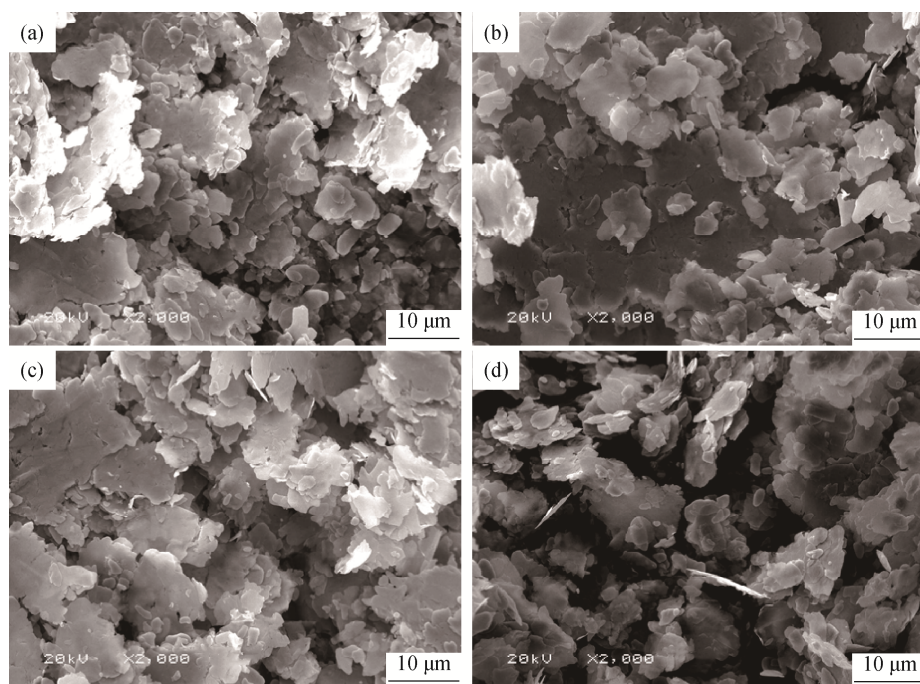


图 2 不同分散剂球磨片状银粉的微观形貌: (a) 蓖麻油酸; (b) 正辛酸; (c) 油酸; (d) 硬脂酸

Fig.2 SEM morphology of flake silver powders by ball milling with different dispersants: (a) ricinolic acid; (b) caprylic acid; (c) oleic acid; (d) stearic acid

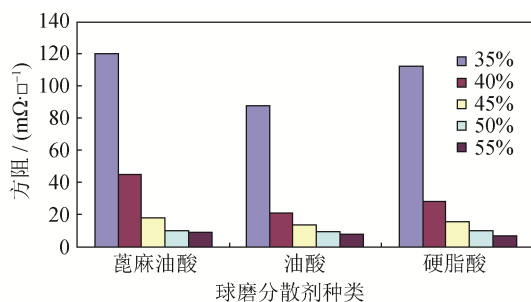


图 3 分散剂对片状银粉导电性的影响

Fig.3 Effect of silver flake conductivity by different lubricants

3 结论

分散剂分子中碳链的长度影响片状银粉物理性能, 分子链较长的油酸在相同球磨条件下可以得到分散性和均匀性良好的片状银粉, 该银粉粒径分布窄, 松装密度为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 振实密度为 $1.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 调制银含量 50% (质量分数) 的银浆, 其固化后的方阻小于 $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Sun J, Li Z H. Effect of curing process and morphology of silver powder on resistivity of ECA. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2009, 14(6): 427
(孙健, 李芝华. 固化过程及银粉形貌对导电胶电阻率的影响. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(6): 427)
- [2] Gao Y, Yu Y Z. Formation of conductive network upon curing of isotropically conductive adhesives. *Adhesion*, 2004, 25(6): 1
(高玉, 余云照. 导电胶固化过程中导电网络形成的机理. 粘接, 2004, 25(6): 1)
- [3] Liang Y, Li S H, Jin W H, et al. Research progress of conductive adhesives. *Precious Met*, 2015, 36(1): 75
(梁云, 李世鸿, 金勿毁, 等. 导电胶的研究进展. 贵金属, 2015, 36(1): 75)
- [4] Liang H Z, Kim D J, Chung H S, et al. Mechanism for the formation of flake silver powder synthesized by chemical reduction in ethylene glycol. *Acta Phys Chim Sin*, 2003, 19(2): 150
(梁焕珍, Kim D J, Chung H S, 等. 乙二醇中化学还原合成片状银粉. 物理化学学报, 2003, 19(2): 150)

(下转第 45 页)

- particles. *Hot Work Technol*, 2016, 45(4): 162
(袁其兵, 胡超, 陈希章. 热源对原位合成 WC 颗粒增强铁基涂层的影响. 热加工工艺, 2016, 45(4): 162)
- [7] Li X Q, Chen H J, Li Z Y, et al. Study on manufacturing and wear resistance of WC reinforced Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C powder metallurgy steel. *J Mech Eng*, 2013, 49(18): 57
(李小强, 陈火金, 李子阳, 等. WC 增强 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 粉末冶金钢的制备及其耐磨性能研究. 机械工程学报, 2013, 49(18): 57)
- [8] Li X Q, Lai Y G, Chen J. Microstructure and mechanical properties of WC_p reinforced iron-based alloy by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2012, 17(5): 599
(李小强, 赖燕根, 陈健. 机械合金化与放电等离子烧结制备 WC 颗粒增强 Fe 基合金的组织与力学性能. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(5): 599)
- [9] Li X Q, Li Z Y, Ao J P, et al. Preparation of nano-WC particles reinforced high chromium iron-based powder metallurgy materials. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2014, 19(4): 615
(李小强, 李子阳, 敖敬培, 等. 纳米 WC 颗粒增强高铬铁基粉末冶金材料的制备. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(4): 615)
- [10] Cheng X L, Gao Y M, Xing J D, et al. Preparation of warm compacted and sintered WC/45 steel composite and its wear-resistance. *J Xi'an Jiaotong Univ*, 2005, 39(1): 53
(成小乐, 高义民, 邢建东, 等. WC/45 钢复合材料的温压烧结工艺及其磨损性能. 西安交通大学学报, 2005, 39(1): 53)
- [11] Arsenault R J, Wang L, Feng C R. Strengthening of composites due to microstructural changes in the matrix. *Acta Metall et Mater*, 1991, 39(1): 47
- [12] Evans A G, Hutchinson J W, Mcmeeking R M. Stress-strain behavior of metal matrix composites with discontinuous reinforcements. *Scr Metall Mater*, 1991, 25(1): 3
- [13] Arsenault R J, Shi N. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion. *Mater Sci Eng*, 1986, 81(1-2): 175
- [14] Wu Y, Lavernia E J. Strengthening behavior of particulate reinforced MMCs. *Scr Metall Mater*, 1992, 27(2): 173
- [15] Starink M J, Wang P, Sinclair I. Microstructure and strengthening of Al-Li-Cu-Mg alloys and MMCs: II. Modelling of yield strength. *Acta Mater*, 1999, 47(14): 3855
- [16] Zhao M H, Liu A G, Guo M H. Research on WC reinforced metal matrix composite. *Weld Joining*, 2006(11): 26
(赵敏海, 刘爱国, 郭面焕. WC 颗粒增强耐磨材料的研究现状. 焊接, 2006(11): 26)
- [17] You X H. Behaviour of hard phase of steel bonded WC hard alloy during heat treatment. *Powder Metall Technol* 1984(2): 1
(游兴河. WC 系钢结硬质合金热处理中硬质相的行为. 粉末冶金技术, 1984(2): 1)

(上接第 39 页)

- [5] Liang H Z, Kim D J, Yu K N, et al. Synthesis of hexagonal flake silver powder. *Powder Metall Technol*, 2003, 21(4): 218
(梁焕珍, 金东镇, 喻克宁, 等. 六方片状银粉的合成. 粉末冶金技术, 2003, 21(4): 218)
- [6] Chen S H, Fan Z Y, Carroll D L. Silver nanodisks: synthesis, characterization, and self-assembly. *J Phys Chem B*, 2002, 106(42): 10777
- [7] Li X L, Huang F C, Li W L, et al. Research on loose packed flake silver powders with low apparent density. *Precious Met*, 2012, 33(1): 25
(李晓龙, 黄富春, 李文琳, 等. 低松装密度片状银粉的研究. 贵金属, 2012, 33(1): 25)
- [8] Zhong J M, Wang L H, Shi W F, et al. Study of silver powder used for silicon solar cell electronic paste. *Powder Metall Ind*, 2015, 25(6): 6
(钟景明, 王立惠, 施文峰, 等. 光伏银浆用银粉的研究. 粉末冶金工业, 2015, 25(6): 6)
- [9] Ju W, Ma W J, Peng D, et al. Preparation of flake silver powders used for conductive adhesive. *Precious Met*, 2015, 36(2): 35
(琚伟, 马望京, 彭丹, 等. 导电银胶用片状银粉的制备. 贵金属, 2015, 36(2): 35)
- [10] Huang P Y. *Theory of Power Metallurgy*. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004
(黄培云. 粉末冶金原理. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2004)
- [11] Shi W F, Ha M, Zhong X, et al. *Preparation Method for High-Crystallinity Spherical Silver Powders*: China Patent, 102441675B. 2014-06-18
(施文峰, 哈敏, 钟翔, 等. 高结晶度球形银粉的制备方法: 中国专利, 102441675B. 2014-06-18)
- [12] Ma Y H. Study on modification of silver chloride resin used for conductive silver paste. *China Rubber Plast Technol Equip*, 2017, 43(20): 10
(马玉华. 导电银浆用氯醋树脂的改性研究. 橡塑技术与装备, 2017, 43(20): 10)
- [13] Tan F B, Zhao L, Liu L, et al. Characteristics and electrical properties of flake-like silver powder and paste. *Precious Met*, 1999, 20(2): 10
(谭富彬, 赵玲, 刘林, 等. 片状银粉的特性以及其电性能. 贵金属, 1999, 20(2): 10)
- [14] Lu D, Wong C P. Characterization of silver flake lubricants. *J Therm Anal Calorim*, 2000, 59(3): 729
- [15] Kohinata S, Terao A, Shiraki Y, et al. Relationship between the conductivity of isotropic conductive adhesives (ICAs) and the lubricant coated on silver filler particles. *Trans Jpn Inst Electron Packag*, 2013, 6(1): 104