

厚膜浆料用高质量均一金粉的制备

Preparation of High Quality Uniform Gold Powder for Thick Film Slurry

供稿|袁凯, 王瑾, 游立, 朱佩佩 / YUAN Kai, WANG Jin, YOU Li, ZHU Peipei

内容导读 基于目前国产金粉球形度低、粒径分布宽, 无法满足厚膜浆料使用要求, 本文以氯金酸盐为金源, 使用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作为分散剂, 在酸环境下, 采用维生素 C (VC) 作为还原剂, 通过恒温水浴处理制备金粉, 研究原料配比及反应条件对金粉形貌的影响。结果表明当金盐/VC/PVP 的质量比为 1:2:3, 搅拌速度 600 r/min, 滴加速度 2.5 mL/min, 温度为 60 °C 时可得到 1 μm 的均一球形金粉。

随着我国军事装备的快速发展, 电子设备用低温共烧陶瓷 (LTCC) 逐步实现国产化替代, 其核心部分厚膜浆料得到快速发展^[1]。目前厚膜浆料所用导体相如银粉、银钯粉等均已实现自主生产, 但是金粉主要从美国进口, 国产金粉因球形度低、粒径分布宽等问题导致厚膜浆料烧结后附着力差, 无法满足 LTCC 厚膜浆料的需求, 因此自主研发一款高性能金粉十分迫切^[2]。

为满足 LTCC 厚膜浆料用金粉导体相的需求, 针对国产金粉存在粒径分布宽、球形度低、分散性差的问题^[3]。本文通过调整金粉制备条件, 研究氧化还原体系中反应物浓度、分散剂加入量、温度、搅拌速度等因素对金粉形貌的影响, 制备出一款粒径均一、高球形度的光滑球粉, 可在几款 LTCC 浆料中实现金粉导电相国产化替代。

实验

实验试剂与设备

还原剂维生素 C (VC): 食品级, 安徽源胜生物科技有限公司; 氯金酸: 分析纯, 上海吉至生化科技有限公司; 浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸: 工业级, 安徽金粤冠新材料科技有限公司; 碳酸氢钠: 分析纯, 应城市祥发化工有限责任公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP): 分析纯, 山东豪顺化工有限公司。实验中采用的仪器包括: 集热式恒温加热磁力搅拌器、数控超声波清洗器、磁力搅拌器、电热恒温鼓风干燥箱、扫描电子显微镜、激光粒度检测仪。

粒径表征

采用激光粒度检测仪对金粉粒径进行表征。激

作者单位: 武汉船用电力推进装置研究所, 湖北 武汉 430064

光粒度检测仪基于光散射技术可分析样品颗粒的大小及分布。

实验操作

图 1(a) 为金粉反应装置图, 图 1(b) 为金粉制备流程图, 具体步骤如下:

(1) 称取一定量氯金酸盐于 10 mL 烧杯中, 加入 5 mL 水及 4 mL 王水 (浓盐酸体与浓硝酸体积比为 3:1), 将烧杯放在超声波清洗器中处理 30 min 至氯金酸盐完全溶解, 将氯金酸盐溶液定容至 15 mL;

(2) 将 15 mL 氯金酸盐溶液置于 50 mL 烧杯

中, 向其中滴加质量分数 5% 的碳酸氢钠直至无气泡产生, 加水使溶液体积至 50 mL, 超声处理 15 min, 得到溶液 A;

(3) 量取 25 mL 水于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 PVP, 逐滴加入 1 mL 浓硫酸, 将圆底烧瓶放置在 60 °C 水浴锅中搅拌 10 min, 向圆底烧瓶中加入 VC 充分搅拌, 得到溶液 B;

(4) 将 50 mL 溶液 A 置于滴液漏斗中, 将滴液漏斗安装在圆底烧瓶上, 如图 1(a) 所示, 打开滴液漏斗开关, 逐滴滴加溶液 A 于 B 中, 滴加完毕后继续搅拌 2 h, 过滤烘干后得到球形金粉。

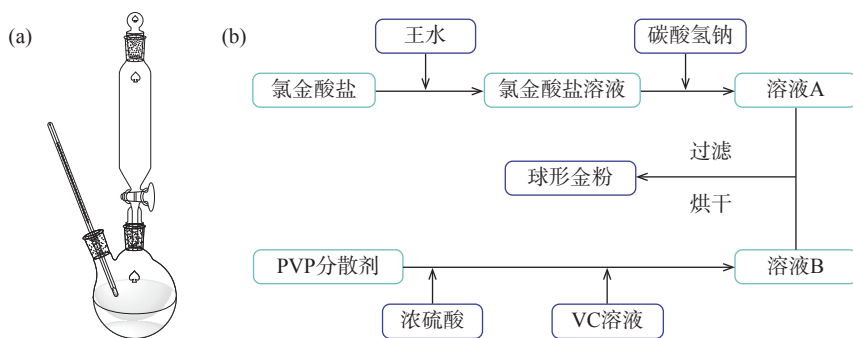


图 1 金粉制作示意图: (a) 金粉反应装置图; (b) 金粉制备流程图

结果与分析

氯金酸盐在酸性环境下被 VC 还原为金原子, 金原子被分散剂捕获聚集成金晶核, 晶核生长为微纳米金球, 金球的形貌由成核速度和晶核生长速度共同决定。氯金酸盐浓度、VC 含量、PVP 加入量及反应过程中搅拌速度、滴加速度、温度等因素会影响氯金酸的还原速率、金晶核数量及生长速度, 并最终影响金粉的球形度、粒径等表面形貌, 通过激光粒度检测及扫描电子显微镜分析形貌, 研究反应体系各因素对金粉形貌的影响规律。表 1 为金粉实验条件参数表。

表 1 金粉实验条件参数表

金盐加入量/g	VC加入量/g	PVP加入量/g	金盐滴加速度/(mL/min)	搅拌速率/(r/min)	反应温度/°C
1	1	1	1.0	200	30
2	2	2	2.5	400	60
3	3	3	5.0	600	90

原料配比对金粉粒径的影响

金盐加入量的影响

通过改变金盐加入量来研究其对金粉粒径的影响规律, VC 加入量为 1 g, PVP 加入量为 1 g, 滴加速度为 1 mL/min, 搅拌速度为 200 r/min, 反应温度为 30 °C, 不同金盐加入量及激光粒度检测结果如表 2 所示。

表 2 不同金盐加入量制备的金粉粒径分布表

金盐加入量/g	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$(D_{90}-D_{10})/\mu\text{m}$
1	0.5	1.6	2.1	1.6
2	0.4	1.8	2.3	1.9
3	0.3	2.3	3.2	2.9

注: D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分别为颗粒累积分布为 10%、50%、90% 的粒径, D_{50} 反映平均粒径, D_{90} 与 D_{10} 差值反映粒径分布宽度。

从表 2 可以看出, 随金盐加入量增加, 金粉的 D_{50} 增大, D_{90} 与 D_{10} 差值变大。金盐作为氧化剂对成核速度及晶核生长速度均有较大影响, 随加入量

增加,体系中的金离子浓度增加,氧化还原速率增加,成核速度大于晶核生长速度,在成核阶段,参与反应的金离子越多,生成的晶核越多,同时晶核生长速度因金盐加入量多而比较快,导致晶核生长不受控制^[4],晶核生长速度不一致,金粉粒径不受控制,因此粒径分布宽度 D_{90} 与 D_{10} 差值从 $1.6\ \mu\text{m}$ 增大到 $2.9\ \mu\text{m}$,同时因为被还原的金增多, D_{50} 粒径从 $1.6\ \mu\text{m}$ 增加到 $2.3\ \mu\text{m}$ 。高的金盐浓度可加快成核速度及晶核生长速度进而影响金粉的粒径大小,金盐最佳加入量为 $1\ \text{g}$,此时 D_{90} 与 D_{10} 差值最小。

➤ 还原剂加入量的影响

通过改变 VC 加入量来研究其对金粉粒径的影响规律,金盐加入量为 $1\ \text{g}$,PVP 加入量为 $1\ \text{g}$,滴加速度为 $1\ \text{mL/min}$,搅拌速度为 $200\ \text{r/min}$,反应温度为 $30\ ^\circ\text{C}$,不同 VC 加入量及激光粒度检测结果如表 3 所示。

表 3 不同 VC 加入量制备的金粉粒径分布表

VC加入量/g	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$(D_{90}-D_{10})/\mu\text{m}$
1	0.5	1.6	2.1	1.6
2	0.4	1.4	1.9	1.5
3	0.1	0.8	1.6	1.5

从表 3 可以看出,随还原剂 VC 加入量增加,金粉的 D_{50} 减小, D_{90} 与 D_{10} 差值无明显变化。VC 主要影响反应初始阶段的成核速度,反应初期成核阶段,随 VC 加入量增加,在同一时间内被还原的金离子数量增多,有大量的金原子生成并形成晶核,成核速度快,过多的晶核因金盐不足生长受限,因此 D_{50} 不断减小。因下游客户印刷、通孔浆料的填孔性金属粉体与基片的烧结匹配性(金膜致密性、填孔金浆烧结与基片膨胀匹配性好)等需求,LTCC 浆料需具有优异的流动性和烧结后与基片不出现裂纹,而 D_{50} 为 $0.8\ \mu\text{m}$ 金粉比表面积大,吸油值偏高,湿重低,制备出的金浆密度偏低、黏度偏大,印刷效果和通孔流动性差,烧结后金膜致密性差(金膜层表面易出现微裂纹),与基片的烧结收缩小、匹配性较差,最终影响产品综合性能。同时为对标 $1\ \mu\text{m}$ 的竞品金粉,VC 最佳加入量为 $2\ \text{g}$,此时 D_{50} 为 $1.4\ \mu\text{m}$ 。

➤ 分散剂加入量的影响

通过改变 PVP 加入量来研究其对金粉粒径的影响规律,金盐加入量为 $1\ \text{g}$,VC 加入量为 $2\ \text{g}$,滴加速度为 $1\ \text{mL/min}$,搅拌速度为 $200\ \text{r/min}$,反应温度为 $30\ ^\circ\text{C}$,不同 PVP 加入量及激光粒度检测结果如表 4 所示。

表 4 不同 PVP 加入量制备的金粉粒径分布表

PVP加入量/g	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$(D_{90}-D_{10})/\mu\text{m}$
1	0.4	1.4	1.9	1.5
2	0.6	1.4	1.7	1.1
3	0.6	1.4	1.5	0.9

从表 4 可以看出,随 PVP 加入量增加,金粉的 D_{50} 保持不变, D_{90} 与 D_{10} 差值减小。PVP 主要影响晶核生长速度,PVP 在溶液中分散后,会在水相中形成微胶囊,在反应过程中会吸附金原子并生成晶核,成核速度稍有提升,并能将还原的金原子不断吸附在晶核表面生长,控制了晶核的生长,使金粉的形成更加稳定^[5], D_{90} 与 D_{10} 差值从 $1.5\ \mu\text{m}$ 减小到 $0.9\ \mu\text{m}$,因此对金粉的粒径分布起到调控效果。PVP 对金粉粒径起到调节作用,主要影响粒径分布,PVP 最佳加入量为 $3\ \text{g}$,此时 D_{90} 与 D_{10} 的差值最小。

反应条件对金粉形貌的影响

➤ 滴加速度的影响

通过改变金盐滴加速度来研究其对金粉粒径的影响规律,金盐加入量为 $1\ \text{g}$,VC 加入量为 $2\ \text{g}$,PVP 加入量为 $3\ \text{g}$,搅拌速度为 $200\ \text{r/min}$,反应温度为 $30\ ^\circ\text{C}$,不同滴加速度及激光粒度检测结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,随金盐滴加速率增加,金粉的 D_{50} 减小, D_{90} 与 D_{10} 差值减小。滴加速度主要通过影响反应初期成核速度来影响粒径。滴加速率越慢,则反应体系中金离子浓度变低,单位时间内被还原的金原子减少,生成的晶核减少,金粉的粒径变大,同时过低的滴加速率易使晶核间产生金原子竞争问题,导致晶核生长速率不均一,制备出的粒径分布变宽^[6]。滴加速率对金粉的粒径和粒径分布起调节作用,滴加速度最佳为 $5\ \text{mL/min}$,此时 D_{90} 与 D_{10} 差值最小。

表5 不同金盐滴加速度制备的金粉粒径分布表

金盐滴加速度/(mL/min)	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$(D_{90}-D_{10})/\mu\text{m}$
1.0	0.6	1.4	1.5	0.9
2.5	0.6	1.3	1.4	0.8
5.0	0.7	1.2	1.3	0.6

➤ 搅拌速度的影响

通过改变反应搅拌速度来研究其对金粉粒径的影响规律,金盐加入量为1 g,VC加入量为2 g,PVP加入量为3 g,滴加速度为5 mL/min,反应温度为30℃,不同搅拌速度及激光粒度检测结果如表6所示。

表6 不同搅拌速度制备的金粉粒径分布表

搅拌速度/(r/min)	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$(D_{90}-D_{10})/\mu\text{m}$
200	0.7	1.2	1.3	0.6
400	0.5	1.1	1.6	1.1
600	0.3	1.0	1.8	1.5

从表6可以看出,随搅拌速度增加,金粉的 D_{50} 减小, D_{90} 与 D_{10} 差值增大。搅拌可以使金盐与VC充分反应,影响成核速度和晶核生长速度。随搅拌速度增加,金离子与VC反应越充分,在反应初始阶段的成核速度越快,产生的晶核越多, D_{50} 越小,金原子在晶核表面的还原越彻底,晶核生长速度越不受控制,金粉粒径越不均一。搅拌速度对金粉粒径起到调节作用,主要影响粒径分布,搅拌速度最佳为200 r/min,此时 D_{90} 与 D_{10} 差值最小。

➤ 反应温度的影响

通过改变反应温度来研究其对金粉粒径的影响规律,金盐加入量为1 g,VC加入量为2 g,PVP加入量为3 g,滴加速度为5 mL/min,搅拌速度为200 r/min,不同反应温度及激光粒度检测结果如表7所示。

表7 不同反应温度制备的金粉粒径分布表

反应温度/℃	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$(D_{90}-D_{10})/\mu\text{m}$
30	0.7	1.2	1.3	0.6
60	0.8	1.0	1.2	0.4
90	0.4	1.0	1.6	1.2

温度主要影响氧化还原速率,同样影响成核速度和晶核生长速度,温度越高,金离子被还原的速

率越高,成核速度越快,在反应初期生成的晶核越多, D_{50} 逐渐减少,但过高的温度导致晶核生长速度过快, D_{90} 与 D_{10} 差值增大。反应温度主要影响粒径分布,温度最佳为60℃。

均一球形金粉的制备

通过调整原料配比及反应条件,当金盐加入量为1 g,VC加入量为2 g,PVP加入量为3 g,滴加速度为5 mL/min,搅拌速度为200 r/min,反应温度为60℃时制备出粒径均一的球形金粉,制备出的金粉与市售金粉粒径参数如表8所示,形貌如图2所示。

表8 球形金粉与市售金粉粒径分布对比表

实验	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
本研究	0.82	1	1.20
市售(国内)	0.20	1	1.50
市售(国外)	0.86	1	1.18

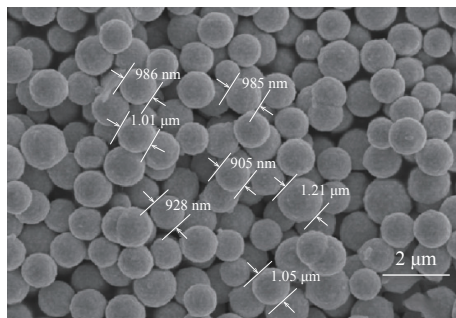


图2 制得金粉的形貌图

从表8可以看出,相比市售(国内)金粉,本文制备的金粉粒径分布宽度更小,同市售(国外)相比均一性稍有下降。图2可以看出制备出的金粉粒径均一,表面光滑。

结论

(1) 反应物浓度影响成核阶段金晶核数量。金盐浓度增加或还原剂浓度增加都会促使反应体系产生更多的晶核,进而可对金粉粒径进行调控。

(2) PVP能够调节体系中晶核数量,减小晶核生长过程中的差异性,对金粉粒径分布起调控作用。

(3) 滴加速度、温度等反应条件可通过影响氧化还原速率来改变晶核生成和生长,对金粉粒径及

其分布有影响。

(4) 金盐加入量为 1 g, VC 加入量为 2 g, PVP 加入量为 3 g, 滴加速度为 5 mL/min, 搅拌速度为 200 r/min, 反应温度为 60 °C 时制备 1 μm 的均一球形金粉, 可用于 LTCC 厚膜浆料。

参考文献

- [1] 李娟, 谢泉, 黄晋, 等. 厚膜电阻浆料的研究现状与发展趋势. 电子科技, 2016, 29(9): 90
- [2] 郑权, 卓峰, 张为军. 厚膜金导体浆料用类球形金粉制备研究. 电子元件与材料, 2017, 36(8): 55
- [3] 钟媛, 赵亚楠. 厚膜电阻浆料专利技术分析. 河南科技, 2017(14): 51
- [4] 赵莹, 张建益, 陆冬梅, 等. 金粉和玻璃粉对厚膜金导体浆料的性能影响. 电子工艺技术, 2015, 36(4): 211
- [5] 戴雷雷. 含醛基体系中可控合成多形貌金纳米颗粒及其机理研究[学位论文]. 天津: 天津大学, 2015
- [6] 孙津生, 曹希佳, 刘广歆. N—乙基吡咯烷酮可控合成多形貌金纳米颗粒. 化学工业与工程, 2018, 35(4): 1

作者简介: 袁凯 (1996—), 男, 湖北武汉人, 工程师。2022 年毕业于西北工业大学材料学专业, 主要研究方向: 有机-无机复合材料, 纳米粉体。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail:

1723258339@qq.com。

王瑾 (1996—), 女, 湖北省天门市人, 研发工程师。2021 年毕业于西北工业大学材料工程专业, 主要研究方向: 有机-无机复合材料, 纳米粉体。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: jinjin@mail.nwpu.edu.cn。

朱佩佩 (1988—), 女, 湖北武汉人, 高级工程师, 2018 年毕业于武汉理工大学材料科学与工程专业, 主要研究方向: 功能粉体。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: peipei988625@126.com。

通信作者: 游立 (1991—), 男, 湖北仙桃人, 工程师, 2017 年毕业于华中农业大学农药学专业, 主要研究方向: 功能材料化学, 贵金属超细粉体, 电子导电浆料。黄冈市“青年拔尖人才培养计划”获得者, 现为中国发明协会会员、中国化学会会员、中国化工学会会员、中国有色金属学会会员、《船电技术》和《金属世界》期刊青年编委, 先后荣获 2023 年中国船舶集团有限公司科技进步二等奖 (省部级 排名第 1), 2022 年度黄州区“优秀科技工作者”, 2021 年荣获“湖北省科学技术进步二等奖” (省部级 排名第 5), 2021 年度“全国优秀质量管理小组” (国家级 排名第 1) 等荣誉。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: nickyou_cssc712@126.com。