

抗氧化纳米铜可控制备及其应用性能

高康明 王广良

(中荣印刷集团股份有限公司, 广东 中山 528400)

摘要: 在印刷电子电路现有技术中, 主要采用传统的蚀刻减法制备, 其生产工序多、材料消耗大、废液排放高、环保压力重等, 给我国资源和环境带来巨大的损失。而通过纳米铜喷墨打印墨水, 经济环保, 导电性能良好, 是印刷电子领域替代纳米银导电墨水的重要替代品, 能够大大降低成本。本文将采用化学液相还原法, 以三水硝酸铜、五水硫酸铜为金属盐前驱体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂, 水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)为还原剂, 进行不同形貌纳米铜的可控制备, 如球形、线状等。分别研究还原剂浓度、保护剂含量、pH值、进料速度、反应温度对制备纳米铜的影响, 研究纳米铜的抗氧化问题。

关键词: 纳米铜; 可控制备; 导电油墨; 性能研究

DOI: 10.12373/xdhjy.2021.11.3904

一、纳米铜制备技术研究现状

印刷技术工艺简单、绿色环保、大面积、柔性化的特点受到越来越多的国家和地区所关注。而导电油墨是印刷电子产业的基础原材料, 相比于纳米银导电油墨来说, 纳米铜价格低廉、导电性优良, 将成为银导电油墨良好的替代品, 将来在印刷电子产业领域一定会广泛应用[1, 2]。

纳米金属油墨是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围的金属颗粒作为导电介质的金属导电油墨[3, 4]。纳米金属导电油墨由于其小粒径具有量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等特殊效应, 表现出来特殊的光、电、磁、力学和化学性质。纳米金属粒子有广泛的应用, 在催化剂、电子工业、图像、信息存储、光电、传感、药物等领域[5, 6]。

表1 纳米银与纳米铜差异性

	纳米铜导电墨水	纳米银导电墨水
导电性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.72×10^{-8}	1.59×10^{-8}
制备难度	有一定难度	比较简单
氧化难易	易氧化	难氧化
烧结温度	300℃	50~120℃
成本	~300元/kg	~12000元/kg

目前, 相关文献报道了包括铝、镍、金、银、铜等金属导电油墨。其中, 纳米银导电油墨是目前研究最成熟的, 目前有多家公司如美国的 Polychem 公司、韩国的 ANP 公司, 北京北印中源等公司已有商品在出售。但是银高昂的价格成为限制银导电油墨在中低档产品中广泛应用, 而铜价格为银的 1/50~1/80, 铜的电阻率为 $1.72 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 与银的电阻率 $1.59 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 非常接近, 被广泛认为能够替代纳米银导电油墨[7-9], 如上表 1.1 所示。可是铜比较活泼, 在空气中容易被氧化, 当铜颗粒达到纳米级时, 比表面积相对来说较大, 在导电油墨后处理工艺中更容易被氧化[10], 所以目前解决纳米铜导电油墨的抗氧化问题迫在眉睫。

本文将采用化学液相还原法, 以三水硝酸铜、五水硫酸铜为金属盐前驱体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂, 水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)为还原剂, 进行不同形貌纳米铜的可控制备, 如球形、线状等。分别研究还原剂浓度、保护剂含量、pH值、进料速度、反应温度对制备纳米铜的影响, 研究纳米铜的抗氧化问题。通过改变各个参数来可控制备不同形貌粒径分布和保护剂含量的纳米铜颗粒, 并研究保护剂含量与纳米铜形貌粒径大小、分散稳定性及后期处理温度的影响。

二、纳米铜导电油墨的制备

(一) 实验思路

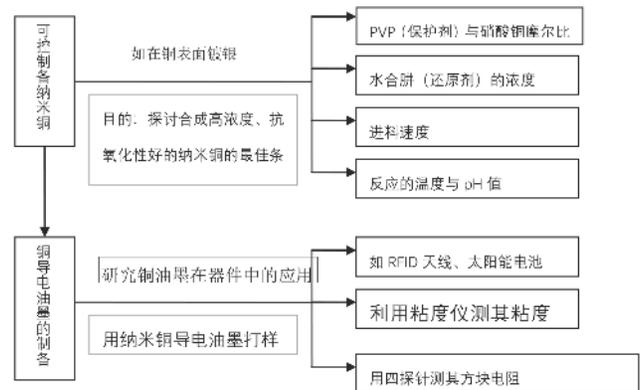


图1 实验思路

(二) 实验方法

通过液相还原法制备纳米铜, PVP 为保护剂, 用水合肼在水相中还原硝酸铜, 制得纳米铜颗粒, 将反应原液依次用纱布过滤、 $5 \mu\text{m}$ 的滤膜进行抽滤, 去除消泡剂和大颗粒。用与保护剂不相容的丙酮溶剂进行沉降浓缩, 再用离心机去除冗余的保护剂和杂质离子, 得到高固含量的纳米铜铜浆, 可以加入的溶剂种类有芳香烃、酮、酯、醚、醇等, 如乙二醇, 丙二醇甲醚, 异丙醇等进行分散纳米铜浆; 通过砂磨或球磨的方法进行研磨, 使纳米铜墨水分散均匀, 得到纳米铜导电墨水。经纱布、 $5 \mu\text{m}$ 的滤膜抽滤, 丙酮沉降、离心处理, 去除大颗粒和杂质离子, 得到高固含量的纳米铜铜浆。加入溶剂和助剂得到固含量为 35.15%, 黏度为 $1.28 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的水溶性油墨和固含量为 58.74%, 黏度为 $6.29 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的溶剂型油墨, 如下图所示。

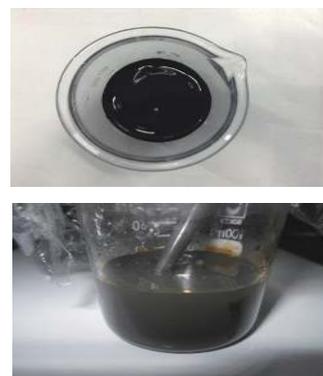


图2 纳米铜导电墨水示意图

(三) 结果与讨论

1. 还原剂添加量对纳米铜粒径的影响

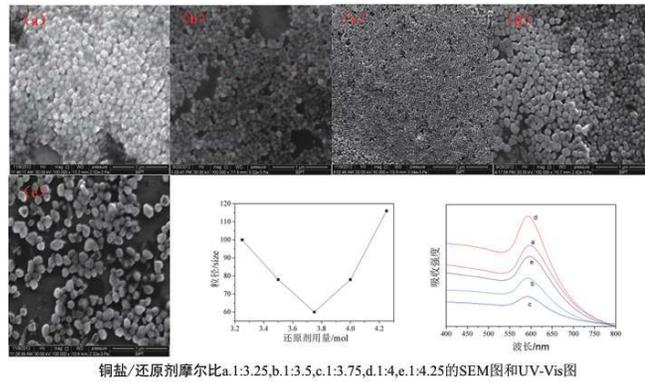


图 3 不同还原剂用量对纳米铜粒径均匀性的差异

由上图可以看出,随着还原剂用量的增多,粒径先变小后增大,紫外吸收随粒径变小先蓝移后随粒径增大发生红移,当铜盐与还

原剂配比为 1: 3.75 时,所制备的纳米铜粒径最小,分布最均匀。

2. 保护剂添加量对纳米铜粒径的影响

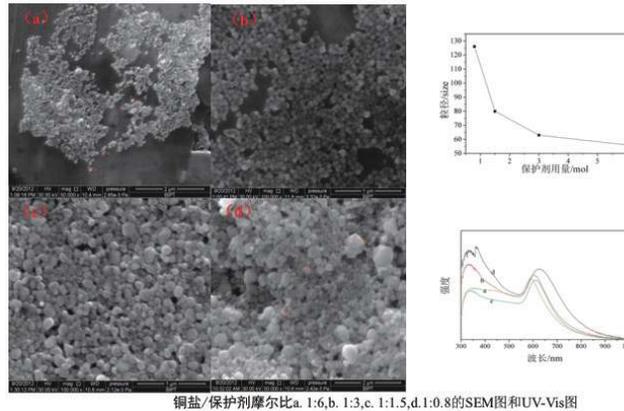


图 4 不同保护剂对纳米铜粒径的影响

由上图可知,随着纳米铜表面保护剂用量的减少,粒径逐渐增大,紫外吸收随粒径的增大,发生红移,虽然保护剂增多,可以使纳米铜粒径减小,均匀性更好,但保护剂越多,纳米铜导电墨水导电性越差,所以并不是保护剂越多越好。

杂质离子及保护剂,并加入混合溶剂调整其物化性能参数,如 pH 值、表面张力、黏度等,力求满足不同印刷方式的印刷适性要求。将制备的纳米铜导电油墨应用到凹印中,以凹印滚筒在 PET、PI 上印制 RFID 天线或柔性压力传感器,印版网穴深度为 15 μm。打印的 RFID 天线(如下)图案完整、线条清晰、墨层厚实,且抗氧化能力较强。

(四) 纳米铜导电油墨的应用探讨

将合成的分散均匀的纳米铜浆采用沉降的方式,去除多余的

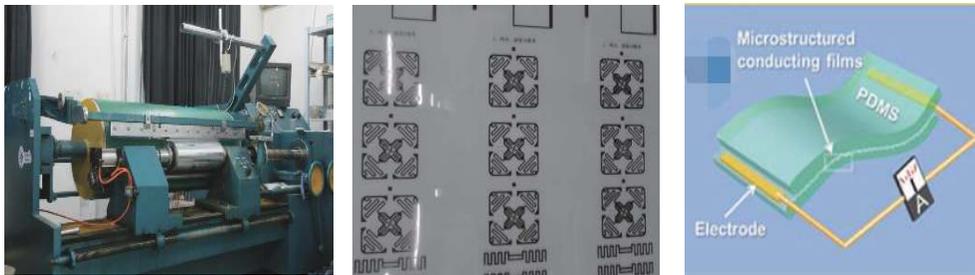


图 5 纳米铜导电墨水应用领域

三、结语

本文章选用液相还原法制备纳米铜,条件温和,环保无污染,研究了实验条件对纳米铜颗粒的影响,并对其表征和理论分析。探讨克服纳米铜抗氧化的问题。研究纳米铜保护剂含量的和粒径大小的关系,制备出免高温加热处理的纳米铜导电油墨,使其具有较高的导电性又可在高温惰性气体保护下烧结,从而使油墨适用更加广泛的基材。最后探讨了纳米铜油墨的应用场景,将制备的纳米铜导电油墨应用到凹印中,以凹印滚筒在 PET、PI 上印

制 RFID 天线,印版网穴深度为 15 μm。打印的 RFID 天线(如上)图案完整、线条清晰、墨层厚实,且抗氧化能力较强。

参考文献:

[1] 陈丹,徐晓玲,段悝,等.铜纳米粒子的可控制备及其抗菌性能研究[J].功能材料,2012,43(6):3.
[2] 黄漂,易昌凤,徐祖顺.纺锤状羟基氧化铁@聚吡咯复合纳米粒子的制备及其光热治疗肿瘤应用[J].复合材料学报,2021,39:1-9.