

纳米银导电膜的制备及其光谱学分析

莫黎昕¹, 李路海^{1*}, 李亚玲¹, 郝雅玲¹, 孟 涛¹, 王艳辉²

1. 北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600

2. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029

摘 要 为了以温和的化学反应制备纳米银导电膜, 在 PET 薄膜上涂布柠檬酸银乳液, 并用抗坏血酸(Vc)还原, 用红外光谱仪、紫外-可见分光光度计、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜、原子力显微镜等, 研究柠檬酸银乳液及其还原涂层的微观形貌、晶体结构和导电性能。发现 PVP 保护的柠檬酸银乳液粒径分布在 60~150 nm。银膜的 UV-Vis 吸收峰位于 430 nm, 表明其具有纳米结构。XRD 分析表明, 还原后的涂层形成了不完整的银晶体, 水洗比乙醇处理更能促进柠檬酸银的彻底还原和银膜的晶型完善, 降低银膜表面电阻。

关键词 纳米导电银膜; 柠檬酸银; 紫外-可见光谱; X 射线衍射光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)12-2502-04

引 言

高分子材料是纳米银制备的常用保护剂^[1]。一般而言, 制备纳米银粉是在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等保护剂存在下, 采用化学还原法^[2,3]或电化学法^[4]制备形貌可控的纳米银粉。合成产物局限于低浓度分散液, 获得的固体产品由于二次聚集, 纳米性能大大减弱。

在银膜导线形成方面, 主要通过丝网印刷导电油墨^[3], 需要数百摄氏度的高温处理, 形成的膜层厚度在 20 μm 以上。纳米银喷墨墨水问世, 借助纳米银的低熔点特性, 将成膜温度降到了 100 °C 左右^[6,7], 但总体上存在高温加热及涂层厚、成本高的问题。从发展趋势看, 智能标签、显示电极、印刷线路板等, 都需要制备柔性、薄层和高导电能力的银膜^[8]。条件温和、成本低廉的银膜制备方法, 尤为重要。本文旨在从合成纳米有机酸银开始, 经过涂布与还原, 在柔性基材上形成导电性良好的银纳米膜。

1 实验部分

1.1 柠檬酸银纳米乳液的合成与测试

将 11.46 g 柠檬酸钠(CP, 湖南华日制药有限公司)与 5.19 g PVP(CP, 广州南方化玻公司)溶解于 190 mL 水中, 并置于三口玻璃烧瓶中, 室温搅拌下向其中滴加 3 mol·L⁻¹

的硝酸银(AP, 天津大茂化学试剂公司)水溶液 38 mL, 滴加完毕后, 保持转速不变, 继续反应 40 min。

取乳液测试颗粒度分布(S3500 激光粒度仪, 美国 Microtrac)。取样过滤、水洗并干燥后, 测试红外光谱仪(FTIR-8400, Japan SHIMADZU)、热分析曲线仪(TG209C, Germany NETZSCH)和 X 射线衍射光谱仪(XRD-2000, Japan Rigaku)。

1.2 纳米银膜的制备

将上述柠檬酸银纳米乳液, 用迈耶棒涂布在 100 μm 厚度的 PET 片基上, 室温干燥后, 用迈耶棒涂布 ω=3% 的 Vc(AP, 北京化学试剂公司)水溶液还原, 60 °C 烘干后得到浅棕色银膜。分别用扫描电镜(SS-550, Japan SHIMADZU)和原子力显微镜(CSPM4000, Guangzhou Benyuan Ltd., China)观察其表面形貌, 万用表(DT9205A+, 中国 HAITI 公司)测试其表面电阻, 紫外-可见光谱仪测试其吸收曲线(UV-2501PC, Japan SHIMADZU)。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸银的结构确认

由表 1 可知, 合成化合物是一种羧酸盐, 而柠檬酸钠溶于水, 初步认定, 经水洗、烘干得到的不溶解成分为柠檬酸银。图 1 为 1.2 节中合成化合物的红外光谱图。在图中, 1593.1, 1390.6 和 1431.1 cm⁻¹ 处为 C=O 伸缩振动吸收

收稿日期: 2007-07-12, 修订日期: 2007-09-20

基金项目: 北京市教委资助重点项目(KZ200610015008)和北京印刷学院引进人才启动基金项目(E-d-05-11)资助

作者简介: 莫黎昕, 1982 年生, 北京印刷学院材料物理与化学专业研究生 e-mail:lixin_mo@yahoo.com.cn *通讯联系人

峰, 其中 $1\,593.1\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 的反对称伸缩振动吸收峰, $1\,390.6$ 和 $1\,431.1\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动吸收峰, 这说明化合物是一种羧酸盐, 而柠檬酸钠、硝酸银、硝酸钠均溶于水, 初步认定, 经水洗、烘干得到的固体粉末为柠檬酸银。

Table 1 IR spectrum analysis of synthesized compound

基团	理论吸收峰/ cm^{-1}	合成化合物吸收峰/ cm^{-1}
羧酸中 $\text{C}=\text{O}$	$1\,640 \sim 1\,720\text{V}_{\text{as}}$	未出现
羧酸盐中 $\text{C}=\text{O}$	$1\,650 \sim 1\,550\text{V}_{\text{a}}$	$1\,593.1\text{V}_{\text{a}}$
	$1\,440 \sim 1\,350\text{V}_{\text{s}}$	$1\,390.6\text{V}_{\text{s}}, 1\,431.1\text{V}_{\text{s}}$

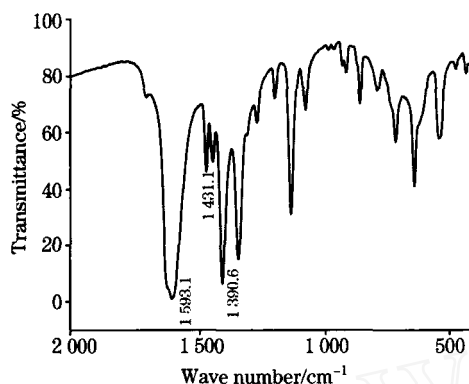


Fig. 1 IR spectrum of silver citrate

由图 2 可知, 柠檬酸银的分解温度在 $180 \sim 195^\circ\text{C}$ 。TG 失重残留率为 60.46% , 与含有三个银原子的柠檬酸银完全分解残余银含量吻合, 进一步证实合成的化合物是柠檬酸三银。

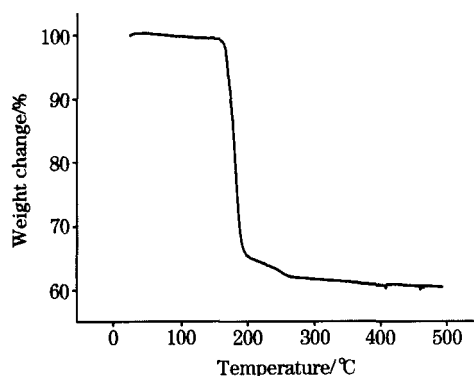


Fig. 2 TG curve of silver citrate

图 3 中竖线为柠檬酸三银的标准峰, $2\theta = 26.32^\circ$, $d = 3.383$ 处的峰为 PET 薄膜的衍射峰。衍射角 2θ 为 7.782° , 15.004° , 21.700° , 31.254° 的各衍射峰与柠檬酸三银标准衍射峰(JCPDC No. 01-0030)中的主峰吻合很好。进一步确认合成产物为柠檬酸三银。

2.2 柠檬酸银乳液的颗粒度分布

由图 4 可知, 柠檬酸银乳液的颗粒度分布在 $60 \sim 150\text{ nm}$, 最可几粒径约为 100 nm 。PVP 的分散作用在于位阻效应, 即 PVP 分子通过 N 和 O 原子与柠檬酸银的表面原子配

位, 留下 $\text{C}-\text{H}$ 长链伸向四周, 包覆在柠檬酸银纳米核表面, 既降低了表面能, 阻止了柠檬酸银颗粒之间的相互团聚, 又可减缓、控制粒子的生长, 从而获得纳米柠檬酸银乳液^[9,10]。

2.3 柠檬酸银乳液制备银膜的紫外-可见吸收

由图 5 可见, 制得银膜的 UV-Vis 曲线主吸收峰位于 430 nm , 这是由于薄膜中的纳米银固态聚集程度比较高, 导致 UV-Vis 吸收峰红移到了 430 nm , 而非文献报道的 390 nm ^[11,12], 但仍在纳米银吸收峰范围^[13,14]。

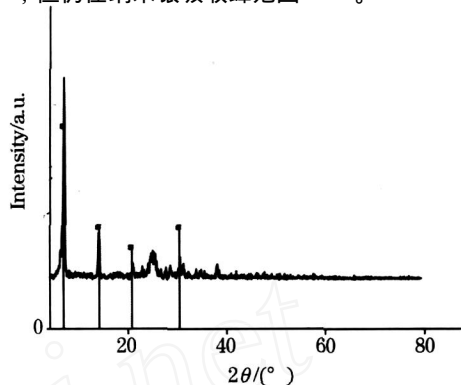


Fig. 3 XRD curve of silver citrate

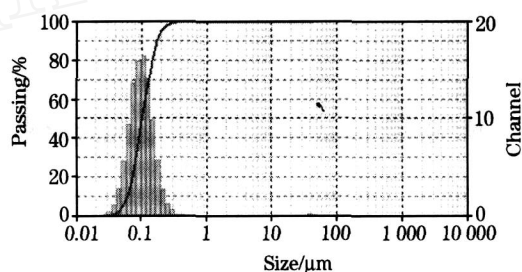


Fig. 4 Dispersion curve of PVP protected silver citrate

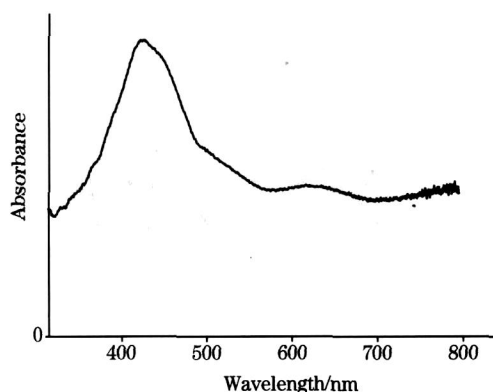


Fig. 5 UV-Vis spectrum of silver film on PET

2.4 涂层形貌分析

从图 6a, 6b, 6c 可以看到, 经过还原、水冲洗处理、涂层的微观形貌发生了明显变化。经过 Vc 还原后, 薄膜中出现了立方体状物质, 边长为 $2 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ (图 6a), 经过水冲洗处理, 涂层的微观形貌发生了明显变化, 立方体状物质消失, 成为蓬松的网状银膜结构, 晶体银的直径在纳米尺度 (图 6c)。

由 XRD 图的曲线图 7(a) 可知, $2\theta = 26.32^\circ$, $d = 3.383$ 为空白 PET 膜的峰。曲线 7(b) 中的衍射峰不尖锐, 说明涂层中所形成 Ag 晶型不完整^[15]。这是因为 Vc 通过迈耶棒刮涂于柠檬酸银/PVP 涂层表面, 水分不足, 反应时间短且不完全, 生成的银原子无法形成完整的晶型。水浸泡使反应进

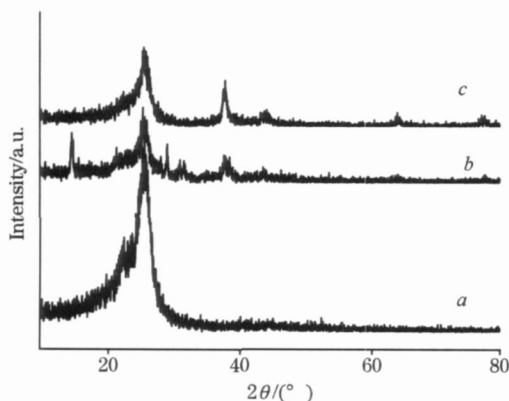


Fig. 6 SEM photo of the coatings on PET

a: silver citrate/PVP coating;
b: Ag-PVP thin film;
c: Ag-PVP thin film dipped by water

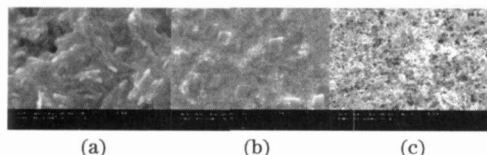


Fig. 7 XRD pattern of Ag/PVP thin film

(a): Blank PET film; (b): Not washed; (c): Washed by water

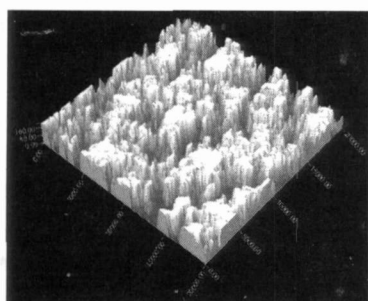


Fig. 8 AFM photography of Silver film
(scanning range 20 000 nm×20 000 nm)

一步完成, 曲线 7(c) 中 $2\theta = 15.00^\circ$, $d = 5.900$ 处柠檬酸银的衍射峰消失, 银原子形成了比较好的晶型。

2.5 纳米银膜的 AFM 分析

为了确认经过 Vc 还原并水冲洗后所形成银的纳米结构, 通过原子力显微镜(CSPM4000), 采用轻敲模式, 对涂层进行了表面形貌分析, 结果如图 8 所示。

从图 8 可见, 银的聚集状态, 大面积一维尺度处于 100 nm 以下。由于 PVP 等在涂膜过程占据了一定面积, 并在随后的水洗阶段溶解除去, 导致银膜少量区域空白。

2.6 导电性测试与分析

室温条件下, 用 DT29203 型数字万用表随机选取 10 个 2 cm 的距离测试电阻值, 取其平均值, 结果如表 2 所示。

Table 2 Resistance of different ways
treated silver film on PET

No.	后处理方式	电阻/ Ω
1	未水洗	> 200 M
2	水刮涂	29.71 M
3	水冲洗	99.74 K
4	水浸泡 10 min	4.83 K
5	乙醇刮涂	> 200 M
6	乙醇浸泡 10 min	5.11 M

从表 2 可知, 后处理方式对涂层电阻影响较大。采用水后处理的涂层电阻大小依次为: 未水洗 > 水刮涂 > 水冲洗 > 水浸泡。随着水与薄膜接触时间的延长, 涂层的电阻越来越低。这是因为水能够为残留在涂层表面的 Vc 以及涂层中未反应完全的柠檬酸银提供一个液体环境, 使电离形成的 Ag^+ 继续与 Vc 发生氧化还原反应, 并溶解掉多余的 PVP 等杂质, 使生成的银颗粒更致密, 从而形成与 AFM 一致的分析结果, 提高了涂层的导电性能^[16]。采用乙醇后处理时, 刮涂对涂层电阻影响不大, 浸泡可以降低涂层电阻, 但比水的效果差。

3 结 论

室温条件下, 以有机酸银乳液涂布、还原方法, 在 PET 薄膜上获得了纳米银导电薄膜, 该导电薄膜经水处理后, 导电性能大大改善。

参 考 文 献

- [1] WANG Ai-li, YIN Heng-bo, REN Min, et al(王爱丽, 殷恒波, 任敏, 等). Precious Metals(贵金属), 2006, 27(2): 27.
- [2] Suszynska M, Krajczyk L, Capelletti R. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 315: 114.
- [3] Nersisyan H H, Lee J H, Son H T. Materials Research Bulletin, 2003, 38: 949.
- [4] PAN Wei, ZHANG Xiao-kai, HUANG Ming-hu, et al(潘伟, 张晓凯, 黄明湖, 等). Electrochemistry(电化学), 2006, 12(4): 398.
- [5] XIONG Xiang-yu(熊祥玉). Screen Printing(丝网印刷), 2005, 5: 14.
- [6] Takeo Kawase, Tatsuya Shimoda, Christopher Newsome, et al. Thin Solid Films, 2003, 438-439: 279.
- [7] Dongjo Kim, Jooho Moon. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(11): 530.
- [8] LAI Xiao-zheng, LAI Sheng-li, ZHANG Rui-na(赖晓铮, 赖声礼, 张瑞娜). Science Technology and Engineering, 2006, 6(14): 1671.
- [9] Zongtao Zhang, Bin Zhao, Liming Hu. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 121: 105-110.

- [10] ZHOU Quan-fa, XU Zheng, BAO Jian-chun, et al(周全法, 徐正, 包建春, 等). Fine Chemicals(精细化工), 2001, 18(1): 39.
- [11] ZHANG Ai-ping, FANG Yan(张爱平, 方炎). Acta Phys.-Chim. (物理化学学报), 2006, 22(6): 756.
- [12] ZHANG Qing-yu, LI Shi-rong, SI Min-zhen, et al(李清玉, 李世荣, 司民真, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(2): 299.
- [13] ZHANG Ai-guo, WANG Du-jin, XU Yi-zhuang(郑爱国, 王笃金, 徐怡庄). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1132.
- [14] YUAN Wei-en, JIANG Zhi-liang, PAN Hong-cheng, et al(袁伟恩, 蒋治良, 潘宏程, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 920.
- [15] ZHANG Yun-zhu, DAI Kai, SHI Li-yi, et al(张云竹, 代凯, 施利毅, 等). New Chemical Materials(化工新型材料), 2006, 34(7): 31.
- [16] MO Li-xin, LI Lu-hai, LI Ya-ling, et al(莫黎昕, 李路海, 李亚玲, 等). Journal of Functional Materials(功能材料), 2000, 38: 901.

Preparation and Study on the Spectra of Conductive Nano-Silver Film

MO Li-xin¹, LI Lu-hai^{1*}, LI Ya-ling¹, HAO Ya-ling¹, MENG Tao¹, WANG Yan-hui²

1. Lab of Printing & Packaging Material and Technology, Beijing Area Major Lab, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China
2. Beijing University of Chemical Technology, The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing 100029, China

Abstract The preparation and study on the spectra of conductive nano-silver film were done under mild conditions. The silver citrate emulsion coating on the surface of PET was reduced by ascorbic acid (Vc) aqueous solution to prepare a silver film. The morphology, crystal structure, surface roughness and conductivity of the silver film were measured by FTIR, UV-Vis spectrum, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope, scanning probe microscope system and so on. It was found that the silver citrate emulsion has a homogenous particle distribution from 60 nm-150 nm. The UV-Vis spectrum of the silver film shows a peak at 430 nm, and the silver thin film was considered to have a typical nano-scale structure. By the comparison of the XRD patterns of the films treated and untreated with water, it was concluded that the further deoxidization of silver citrate could be accelerated by water. The crystal structure of the silver film was improved and the surface resistance of the silver film was decreased greatly. The effect of ethanol on the decrease in the resistance of the silver film is much less than that of water.

Keywords Conductive nano-silver film; Silver citrate; UV-Vis spectrum; X-ray diffraction spectrum

(Received Jul. 12, 2007; accepted Sep. 20, 2007)

* Corresponding author