

用于水性导电油墨的纳米银分散液的制备

陈海生¹, 屈贞财², 官燕燕¹, 唐宝玲³

(1. 中山火炬职业技术学院, 中山 528436; 2. 郑州牧业工程高等专科学校, 郑州 450046; 3. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 运用液相化学还原法, 以次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为还原剂, PVP(聚乙烯吡咯烷酮)为高分子保护剂, 六偏磷酸钠为分散剂, 还原硝酸银溶液制得了用于水性导电油墨的纳米银分散液。设计 4 因素 3 水平的正交实验 $L_9(3^3)$, 研究了还原剂用量、保护剂用量、分散剂用量及反应温度对纳米银粉粒度及形貌的影响, 获得了制备纳米银分散液的最佳条件: 在 AgNO_3 浓度为 1.0 mol/L 时, $n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 2.5 : 1, $n(\text{PVP})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 1.5 : 1, $n(\text{六偏磷酸钠})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 0.007 : 1, 反应温度为 40 °C 的条件下, 制备的纳米银分散液放置 30 d 后, 经 SEM 表征和纳米粒度及电位分析仪测试, 可获得主要粒度分布在 15 ~ 60 nm 的纳米银分散液, 克服了水性导电油墨填料易絮凝的问题。

关键词: 液相还原法; 导电油墨; 正交实验; 纳米银分散液

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)13-0102-04

Preparation of Nano-silver Dispersion Liquid for Water-based Conductive Ink

CHEN Hai-sheng¹, QU Zhen-cai², GUAN Yan-yan¹, TANG Bao-ling³

(1. Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China; 2. Zhengzhou College of Animal Husbandry, Zhengzhou 450046, China; 3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Nano-silver dispersion liquid for water-based conductive ink was prepared by chemical reduction method in aqueous solutions, using $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as deoxidizer, PVP (polyvinylpyrrolidone) as polymeric protective agent, and sodium hexametaphosphate as dispersing agent. Dosage of deoxidizer, protective agent and dispersing agent as well as influence of temperature on particle size and shape of nano-silver were studied through $L_9(3^3)$ orthogonal test. The optimal conditions to prepare the nanosized silver dispersion liquid was as follow: under the conditions of AgNO_3 concentration was 1.0 mol/L, $n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})/n(\text{AgNO}_3)$ was 2.5 : 1, $n(\text{PVP})/n(\text{AgNO}_3)$ was 1.5 : 1, $n(\text{sodium hexametaphosphate})/n(\text{AgNO}_3)$ was 0.007 : 1, the temperature was 40 °C. The nano-silver dispersion liquid with its size distribution between 15 nm and 60 nm was obtained through SEM and Malvern Laser particle size analyzer after standing 30 days, which overcomes the problem of easy flocculation in water-based conductive ink.

Key words: liquid phase reduction method; conductive ink; orthogonal test; nano-silver dispersion liquid

传统的电路板印制技术采用腐蚀法, 具有工序繁多、工艺复杂、浪费巨大等缺点, 利用导电油墨直接印刷导电路径来代替传统的蚀刻工艺, 不仅能提高效率、节约成本, 而且还能降低能耗、保护环境, 必将成为印刷电子领域关注的焦点^[1-2]。水性油墨相比 UV 油墨价格低廉, 相比溶剂型油墨具有无污染、无毒害

的环保作用。水性导电油墨是在水性油墨配方中添加了具有导电性能的金属或者非金属材料作为导电填料, 从而使油墨不仅满足印刷要求, 还具有一定的导电能力^[3-4]。

导电填料是导电油墨的关键组成部分, 直接决定了油墨导电性能的优劣。导电填料的研究在发达国

收稿日期: 2013-04-05

基金项目: 2012 年中山市科技计划项目(20123A388)

作者简介: 陈海生(1980-), 男, 硕士, 中山火炬职业技术学院讲师, 主要研究方向为印刷材料与技術。

家非常迅速,而我国则相对缓慢^[5-7]。由于银质导电油墨性能优越,前景可观,目前普遍对银系导电油墨研究较多。然而作为一项新生的技术,必然存在一些尚未解决的问题。纳米级的单质银颗粒具有独特的理化性质,极易氧化和絮凝,影响油墨的导电性能,严重制约了导电油墨的应用。纳米银的制备及其改进技术很早就已成为研究者及开发商们广泛关注的热点,因而制备的方法很多,然而传统的直接法需要在专业设备中完成,成本较高。液相还原法具有试验条件简单、成本低和节能等优点,受到了各研究机构的青睐。笔者针对纳米银分散液稳定性差这一问题,采用液相还原法,以硝酸银和次磷酸钠为反应物,以PVP为高分子保护剂,研制了用于水性导电油墨的纳米银分散液,测试了纳米银微粒的粒径,并探讨了还原剂用量、保护剂用量、分散剂用量及反应温度对纳米银粉粒度及形貌的影响,确定生产纳米银分散液的最佳工艺条件,为后序的水性导电油墨的研制打下基础。

1 实验

1.1 器材

材料:硝酸银,AR,国药集团化学试剂有限公司;次磷酸钠,AR,天津市博迪化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮,K30,上海伯奥生物科技有限公司;六偏磷酸钠,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;硫酸,AR,广州市东红化工厂。

设备:精密增力电动搅拌器(JJ-1),常州澳华仪器有限公司;恒温水浴锅(HH-1),常州澳华仪器有限公司;电动离心机(800),常州澳华仪器有限公司;电子天平(AL204),梅特勒-托利多仪器有限公司;扫描电子显微镜(S-550),日立公司;超声波细胞粉碎机(JY98-III DN),宁波新芝生物科技股份有限公司;纳米粒度及电位分析仪(ZEN3600),英国 malvern instruments 公司。

1.2 方法及步骤

银离子溶液的配制^[8]:每次准确称取 3.40 g 的 AgNO_3 溶于 20 mL 去离子水中,配成 Ag^+ 溶液,即得 1.0 mol/L 的硝酸银溶液。

正交实验设计^[9]:按正交实验的设计方法,确定 $n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})/n(\text{AgNO}_3)$ (A), $n(\text{PVP})/n(\text{AgNO}_3)$ (B), $n(\text{六偏磷酸钠})/n(\text{AgNO}_3)$ (C) 和反应温

度(D)等 4 个主要因素对纳米银粉粒度及形貌的影响,每个因素给定 3 水平。

纳米银分散液的制备:在电动搅拌机以 300 r/min 的速度下,将 1.0 mol/L 的 AgNO_3 溶液以每分钟 20~30 滴的滴加速度滴加到 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, PVP 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的混合液中,通过滴加 1.0 mol/L 稀硫酸控制 pH 在 1~2 之间,持续反应 30 min。待滴加完毕后,继续保持搅拌 30 min。用超声波细胞粉碎机对反应液进行超声波分散,设置时长 10 min,工作 4 s,停止 5 s。

用扫描电子显微镜获取还原的银粉颗粒的形貌,用纳米粒度及电位分析仪对反应液进行粒径测试。

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计

依据 4 因素 3 水平正交实验的设计方法,设计正交实验,见表 1。

表 1 实验因素及水平

Tab.1 Experimental factors and levels

水平	因素			
	A	B	C	D / °C
1	1.5 : 1	1 : 1	0.0005 : 1	30
2	2.5 : 1	1.5 : 1	0.0007 : 1	40
3	3.5 : 1	2 : 1	0.001 : 1	50

2.2 SEM 测试

用扫描电子显微镜测试了经超声波分散后的纳米银分散液,获得被还原的纳米银粉形貌见图 1。

由图 1 可以看出,9 组试样液中均还原出来了纳米银粉,但不同的条件下得到的纳米银微粒不同,基本都成多面体状结构。其中图 1c, f 和 i 3 张图均不是很清楚,这是由于加入的 PVP 量过多,使其膜层较厚,影响了电镜的扫描效果。

2.3 银粉微粒的粒径测试

用纳米粒度及电位分析仪对电镜图中较为清晰的 a, b, d, e, g 和 h 6 个反应样进行测试,得数量分布图,见图 2。

由图 2 可知,硝酸银溶液中的银粒子经次磷酸钠还原后,完全达到纳米级,尤其 e 图显示,纳米银粉的粒径位于 15~60 nm 之间,其余图中比较大的粒径分布可能是由于银微粒的絮聚作用而使其颗粒尺寸变

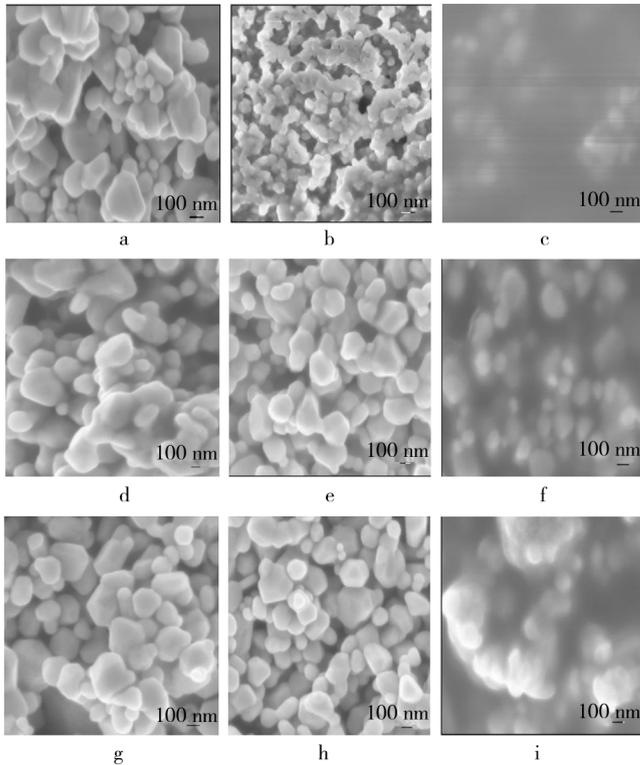


图1 9组反应样的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of nine groups of sample

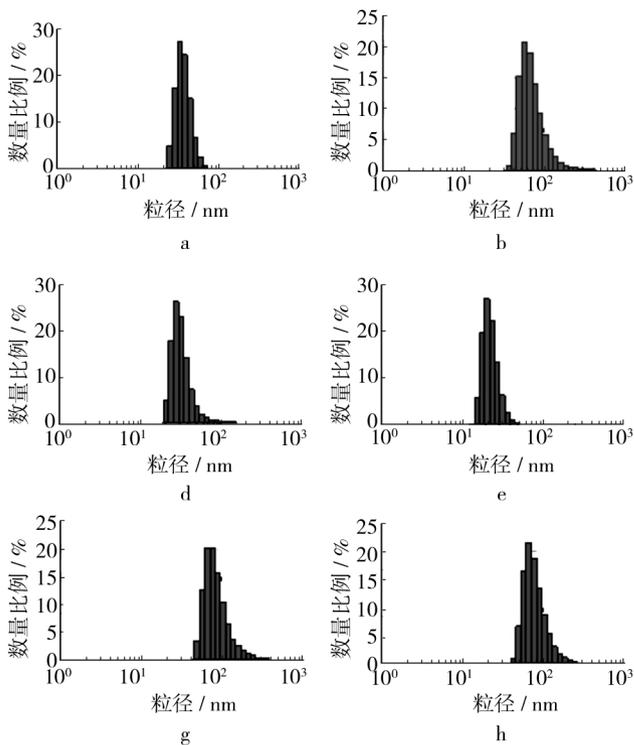


图2 纳米银粉粒径数量分布

Fig. 2 Particle size distribution of the nano silver

2.4 正交实验结果分析

按4因素3水平的 $L_9(3^3)$ 正交实验方案,对纳米银粉粒度及电位分析仪测试的粒径数据进行处理,用Matlab编程求取平均粒径尺寸,见表2。

表2 $L_9(3^3)$ 正交设计实验方案及结果

Tab. 2 Experimental schemes and results of $L_9(3^3)$ orthogonal experiment

No.	A	B	C	D	平均粒径/nm
1	1	1	1	1	74.37
2	1	2	2	2	37.50
3	1	3	3	3	76.67
4	2	1	2	3	33.88
5	2	2	3	1	23.87
6	2	3	1	2	30.59
7	3	1	3	2	91.97
8	3	2	1	3	85.67
9	3	3	2	1	98.85

以银粉的平均粒径为准,通过直观分析法来判断不同因素对实验结果的影响,其直观分析结果见表3。

表3 直观分析结果

Tab. 3 Intuitive analysis results

因素	平均粒径/nm			R^*
	水平1	水平2	水平3	
A	62.847	29.447	66.462	37.015
B	66.74	56.743	68.703	11.96
C	63.543	56.743	64.17	7.427
D	65.697	53.353	65.407	12.344

* : R =最大值-最小值

从表3可以看出,在所选定的4个因素中,对纳米银粉粒度影响最大的因素为 $n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})/n(\text{AgNO}_3)$,即A因素,其次是反应温度D,然后是保护剂的加入量B,分散剂C的影响较小。其中4个因素的极差 R 值相差很大,说明A、D和B这3个因素对纳米银粉粒径影响比较显著。综合考察纳米银粉粒度及分散性,同时考虑试剂用量,制备纳米银分散液的最佳条件为 $A_2B_2C_2D_2$,即 $n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})/n(\text{AgNO}_3)$ 为2.5:1, $n(\text{PVP})/n(\text{AgNO}_3)$ 为1.5:1, $n(\text{六偏磷酸钠})/n(\text{AgNO}_3)$ 为0.007:1,反应温度为40℃。由图1电镜图及表2可知,纳米银粉呈多面体结构,分散性比较好,并且粒度分布比较窄,可见粒度分布均匀,主要集中在15~60 nm之间。

3 结论

1) 采用次磷酸钠液相还原硝酸银溶液制备纳米银分散液时,还原剂次磷酸钠的用量,反应温度及分散剂的用量对反应过程影响较大,通过精确控制分散剂的添加量,可以提高导电填料的稳定性,避免絮凝现象的产生。

2) 通过对各组分的研究,得出了制备纳米银分散液的最佳工艺条件:在 $n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 2.5 : 1, $n(\text{PVP})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 1.5 : 1, $n(\text{六偏磷酸钠})/n(\text{AgNO}_3)$ 为 0.007 : 1, 反应温度为 40 °C 条件下,可制得粒度分布在 15 ~ 60 nm 的纳米银分散液。

参考文献:

- [1] 唐宝玲,陈广学,陈奇峰,等. 纳米银导电油墨的研制[J]. 中国印刷与包装研究,2010(2):358-361.
TANG Bao-lin, CHEN Guang-xue, CHEN Qi-feng. Research and Manufacture of Nano-silver Conductive Ink [J]. China Printing and Packaging Study, 2010(3):358-361.
- [2] 纪丽娜,唐晓峰,杨振国. 喷墨印制 PCB 用新型纳米银导电油墨的研发现状及趋势[J]. 印制电路信息,2009(6):26-30.
JI Li-na, TANG Xiao-feng, YANG Zhen-guo. Research and Development Trends of Nano Silver Conductive Ink for Ink-jet Printing of PCB [J]. Printed Circuit Information, 2009(6):26-30.
- [3] 辛秀兰,魏亚娜. 水性油墨的研究进展[J]. 中国印刷与包装研究,2011,3(3):1-8.
XING Xiu-lan, WEI Ya-na. Research Progress of Water-based Ink [J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(3):1-8.
- [4] 颜梅. 新型水性油墨的研究[D]. 西安:西安理工大学,2006.
YAN Mei. Study on Novel Water-Based Ink [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2006.
- [5] LEE Kwi-jong, JUN Byung-Ho, LEE Yong-I, et al. Metal-nanoparticles and Method for Producing the Same: US, 20070018140 [P]. 2007-05-20.
- [6] BAKER C, PRADHAN A, PAKSTIS L, et al. Synthesis and Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2005, 5(2):244.
- [7] MERILAMPI S, LAINE-MA T, RUUSKANEN P. The Characterization of Electrically Conductive Silver Ink Patterns on Flexible Substrates [J]. Microelectronics Reliability, 2009, 49(7):782-790.
- [8] 孙红刚. 次磷酸钠液相化学还原法制备纳米银粉的研究[D]. 成都:四川大学,2005.
SUN Hong-gang. Study on the Preparation of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Using Sodium Hypophosphite in Solution [D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [9] 李芝华,王炎伟,于倩倩. 正交设计优化纳米银粉制备的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(2):327-330.
LI Zhi-hua, WANG Yan-wei, YU Qian-qian. Synthesis of Nanosized Silver Powder by Orthogonal Design [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(2):327-330.
- [10] LI Xiao-long, ZHANG Feng-qin, HE Nong-yue, et al. Effects of Different Pretreatment Methods on Performance of Rice Straw Fiber [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(1):7-9.
- [11] 罗雨婷,刘源,黄子发,等. 铝合金超疏水表面的制备和包装应用探讨[J]. 包装工程,2012,33(7):36-39.
LUO Yu-ting, LIU Yuan, HUANG Zi-fa, et al. Preparation of Super Hydrophobic Aluminum Alloy Surface and Its Application in Packaging [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7):36-39.
- [12] LI Min-rui, ZHENG Zhen, LIU Shu-juan, et al. Polyurethane (Urea)/Polyacrylates Interpenetrating Polymer Network (IPN) Adhesives for Low Surface Energy Materials [J]. Polym Adv Technol, 2011.
- [13] 傅和青,黄洪,张心亚,等. 聚氨酯-环氧树脂-丙烯酸酯杂合分散体的合成[J]. 化工学报,2007,58(2):495-499.
FU He-qing, HUANG Hong, ZHANG Xin-ya, et al. Preparation of Epoxide-Acrylate-Polyurethane Hybrid Dispersions [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(2):495-499.
- [14] LI Min-rui, ZHENG Zhen, LIU Shu-juan, et al. Synthesis and Properties of Poly (Acrylates-Co-Urethane) Adhesives for Low Surface Energy Materials [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2011(31):565-570.
- [15] 傅和青,黄洪,张心亚,等. 聚氨酯-环氧树脂-丙烯酸酯杂合分散体的合成[J]. 化工学报,2007,58(2):495-499.
FU He-qing, HUANG Hong, ZHANG Xin-ya, et al. Preparation of Epoxide-Acrylate-Polyurethane Hybrid Dispersions [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(2):495-499.
- [16] LI Min-rui, ZHENG Zhen, LIU Shu-juan, et al. Polyurethane

(上接第 70 页)

(上接第 76 页)