

文章编号:1673-9981(2014)02-0117-04

透明导电膜材料纳米铜线的制备及其性能研究

张念椿, 刘彬云, 肖定军, 王植材

广东东硕科技有限公司, 广东 广州 510288

摘 要:以硼氢化钠为还原剂、硫酸铜为氧化剂,并以乙二胺为络合剂,采用液相还原法制备了纳米铜线.采用SEM和XRD对所制备的纳米铜线进行了表征.结果表明:在强还原剂硼氢化钠和络合剂乙二胺的作用下,所制备的纳米铜是不含其他氧化物的纯铜;探讨了络合剂和还原剂用量对纳米铜线性能的影响,结果表明:当乙二胺用量为5 mL,硼氢化钠用量为20.0 mL时,所制备的纳米铜线具有均一的线型形貌和良好的分散性及防氧化性,电阻测试结果表明,此时铜线的表面电阻为 $10.5\ \Omega/\square$.

关键词:纳米铜线;还原法;络合剂;单晶;低电阻

中图分类号:TU512.1

文献标识码:A

目前,用于液晶显示器、等离子显示及触摸屏等平板显示器和太阳能电池的透明导电薄膜是由氧化铟锡(ITO)制成的.由于ITO薄膜通常是采用PVD进行沉积的,沉积效率较低,且薄膜容易开裂,此外,铟的价格昂贵,每千克800美元左右^[1-2].这些问题都促使科学家们寻找更经济的透明导电薄膜来代替ITO薄膜.替代ITO薄膜的途径之一是使用价格低廉的金属,制成导电纳米线油墨.纳米金属导电导线可转变成透明的导电薄膜,覆盖于玻璃或塑料之上^[3].研究结果表明,纳米铜线薄膜与目前用于电子设备和太阳能电池上的薄膜具有相同的特性,但制造成本却显著降低^[5].纳米铜线作为一种新型的纳米结构——纳米铜线薄膜,代替ITO薄膜,可大大降低手机、电子阅读器和iPad等显示器的制造成本.本文采用一种简单的化学还原法构建纳米铜线层,制备出了具有抗氧化性的纳米铜线.

1 实 验

1.1 试剂及仪器

试剂: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.0\%$,分析纯);氨水(25%,分析纯);乙二胺(EDA)(含量 $\geq 99.0\%$,分析纯);NaOH(纯度 $\geq 99.0\%$);硼氢化钠

(NaBH_4 ,纯度99.0%),以上试剂购于广州金华大试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(分子量40000),购于上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇(纯度 $\geq 99.7\%$,分析纯,广州化学试剂厂);实验用水为净化的二次去离子水,电阻率 $\geq 18.2\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$,25℃.

仪器:德国Zeiss公司的EVO18型扫描电子显微镜(SEM);TG16-WS型台式高速离心机(湖南湘仪离心机仪器有限公司);KQ3200E型超声波仪器(昆山超声仪器有限公司);旋转蒸发仪(星海王生化设备有限公司);磁力搅拌器(上海司乐仪器厂);BS124S型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司).

1.2 纳米铜线的制备

首先将10 g NaOH溶于200 mL的DI水中,搅拌,待其冷却至室温后加入到500 mL的三颈烧瓶中.然后加入3.2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和0.01 g聚乙烯吡咯烷酮,搅拌使其充分反应,并迅速升温至90℃.按表1所列添加量加入表面活性剂乙二胺(EDA),充分搅拌10 min,再按表1所列的添加量加入还原剂硼氢化钠,反应1 h.最后将所得到的悬浊液以10000 r/min离心分离10 min,并用无水乙醇和DI水洗涤3次,于65℃下真空干燥5 h,制得三种纳米铜线.

收稿日期:2013-11-12

作者简介:张念椿(1981-),男,江西南昌人,工程师.

表 1 不同添加剂用量制备的纳米铜线
Table 1 Nano copper wires prepared with different additives

样品编号	添加剂用量/mL	
	乙二胺	硼氢化钠
1	0	12.5
2	5	12.5
3	5	20.0

1.3 纳米铜线的表征

将所制备的纳米铜线均匀地涂在导电胶上,然后固定在测试平台上,用 EVO18 型扫描电镜观察纳米铜粒子的形貌;选区电子衍射(SAED)用 JEOL-2010 型透射电子显微镜(加速电压为 200 kV)来观察粒子的晶型.将干燥后的纳米铜线置于铅板的凹槽中,用 MSAL-XD2 型 X 射线衍射仪(XRD)对其组成和晶型进行分析,分析时仪器的设置条件为: Cu 靶 $K\alpha$ ($\lambda=0.154051\text{ \AA}$) 射线,管电压 40 kV,管电流 20 mA,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$.采用广州市昆德科技有限公司生产的 KDY-1 型四探针电阻测试仪测试纳米铜线的电阻率.

2 结果与讨论

2.1 形貌检测及粒径分析

图 1 为按表 1 的添加剂用量所制备的纳米铜的 SEM 照片,由图 1 可见,在不同添加剂用量的条件下,能制备出不同纯度和尺寸的纳米铜.从图 1(a)中可以看出,1 号样品的粒径为 $70\sim100\text{ nm}$.由于在制备 1 号样品的溶液中没有添加乙二胺,所得产物为铜的纳米颗粒,不能生长出纳米铜线.从图 1(b)可以看出,在 2 号样品中,由于 $\text{NaBH}_4/\text{CuSO}_4$ 的浓度比较小,Cu 在反应物中的相对含量较高,因此,Cu 原子的析出速度较快,Cu 单晶生成后,不同相位上 Cu 的生长速率均较快,使得 Cu 生长为粗短的棒状.由图 1(c)可见,在 3 号样品中, $\text{NaBH}_4/\text{CuSO}_4$ 的浓度比较大,反应物中 Cu 的相对含量较小,在乙二胺的作用下,不同相位上 Cu 原子的吸附能力有所不同,且粒子的大小均一,分散性好,可实现 Cu 的线性生长,得到了直径为 $30\sim50\text{ nm}$,长为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的纳米铜线.

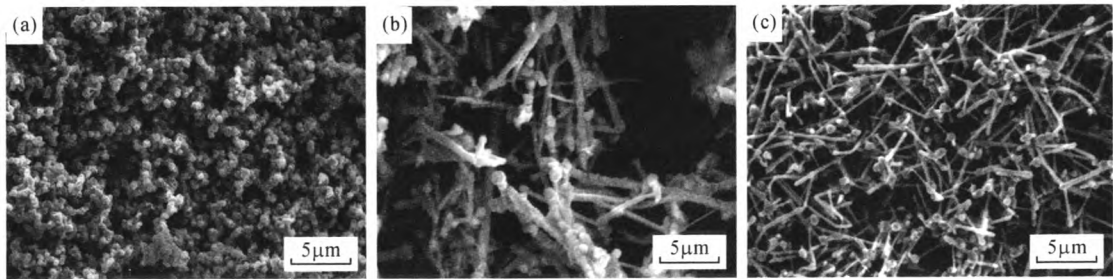


图 1 在不同添加剂用量下所制备的纳米铜的 SEM
(a) 1 号样品;(b) 2 号样品;(c) 3 号样品
Fig.1 SEM images of nano copper with different additives
(a) sample 1;(b) sample 2;(c) sample 3

2.2 X 射线衍射(XRD)检测

图 2 为 3 号样品的 X 射线衍射谱.从图 2 中可以看出,所制备的纳米铜线在衍射角(2θ)为 43° , 50° , 74° 和 89° 处显示出衍射强峰,这些衍射峰可分别归属于金属铜的(FCC): (111), (200), (220) 和 (113) 晶面衍射峰,与 Cu 的标准图卡(JCPDS, File No. 04-0836)衍射峰一致.在图 2 中无氧化铜或氧化亚铜等其他衍射杂峰,说明在表面活性剂乙二胺和还原剂硼氢化钠的作用下,可以制备出纯纳米铜线,且不易被氧化.

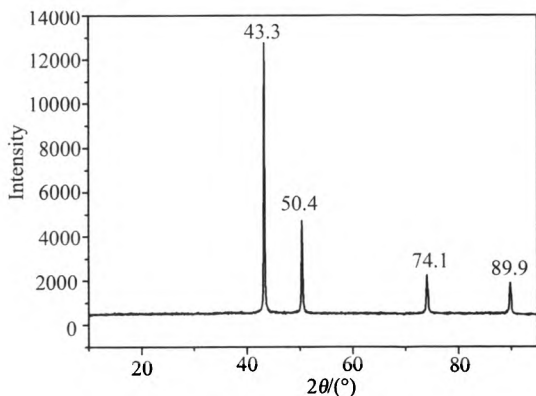


图 2 3 号样品的 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectrum of sample 3

2.3 X 射线能谱和选区电子衍射分析

3 号样品的元素 X 射线能谱(EDX)和选区电子衍射(SAED)的分析结果如图 3 所示. 由图 3(a)可见,样品中的化学元素大部分为纯铜,无明显的氧化

物存在. Zeng 等人的研究结果表明,纳米铜沿着 110 晶面生长,可以得到长而细的纳米铜线^[9]. 由图 3(b)可见,样品的纳米铜是单晶,再次证明了在 3 号样品中无其他氧化物或晶态物质存在.

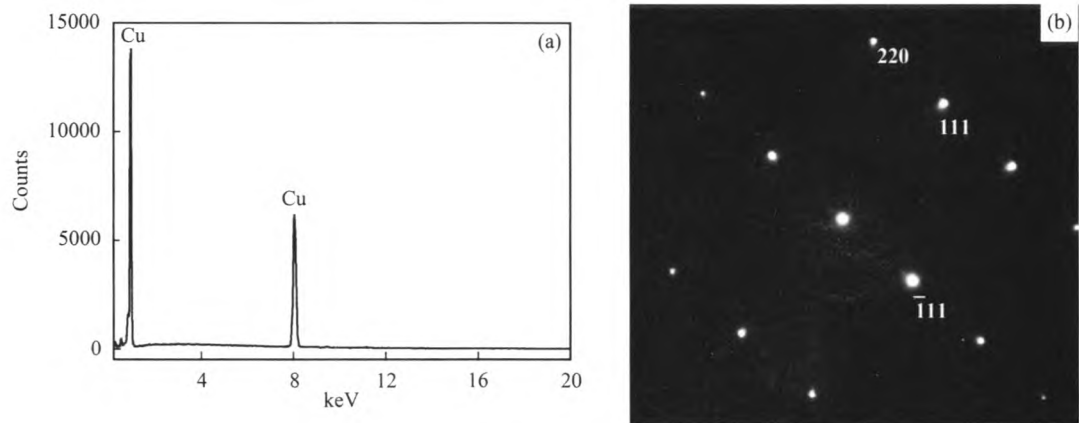


图 3 3 号样品的 X 射线能谱和选区电子衍射图
(a)X 射线能谱分析; (b)选区电子衍射分析
Fig.3 EDX and SAED of sample 3
(a) EDX analysis; (b) SAED analysis

通过添加适量的表面活性剂和分散剂得到的纳米铜线具有好的分散性和均一性,这是由于在亲水性高分子 PVP 中的疏水基团——烷基的长链伸向四周,将纳米铜表面包围,降低了纳米铜的表面活性,阻止了铜簇间的相互吸附. 利用添加剂的空间位阻效应限制纳米铜线间的聚集,通过空间阻碍效益和电荷排斥效益,阻止了纳米铜线的氧化. 硼氢化钠在与 Cu^{2+} 作用时被氧化为 NaBO_2 , Cu^{2+} 被还原成 Cu. 在此过程中,在反应体系中先生成多面体的 Cu 孪晶,晶面均为(110)面. 而含有酰基的 PVP 中的氧原子与 Cu 表面的原子形成了 O—Cu 配位键,Cu 的(110)面表面能最小,Cu 原子沿垂直于(110)面的方向堆积,形成十面体孪晶生长. 而 Cu 的其他晶面表面能大且被 PVP 覆盖严重,所以在(111),(200),(220),(113)和(222)面不易形成 O—Cu 键,Cu 在这些晶面的生长被抑制,从而得到一维线性的纳米铜线.

2.4 纳米铜线的导电性能

将所制备的纳米铜线粉体通过超声搅拌分散在无水乙醇中,在室温下将均匀分散后的铜乙醇溶液滴在 175 μm 厚的透明 PET 薄膜上,用厚 100 μm ,宽 10 cm 的刮膜棒在 PET 薄膜表面涂上一层厚度为 100 μm 的纳米铜乙醇溶液层. 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 20

min,待乙醇完全挥发后在覆有纳米铜的 PET 薄膜上覆盖一层油面纸,然后将薄膜用平板热压机进行热压处理. 最后用四探针电阻仪测试纳米铜线的表面电阻,结果列于表 2. 由表 2 可知,在不同条件下制备的纳米铜的表面电阻差异较大,纳米铜粒子的表面电阻明显比纳米铜线的大. 这可能是因为铜本身是良好的导体,随着纳米铜线含量的增加,形成了更多的导电通路和更好的导电网络,从而使得纳米铜线材料的导电性能得到明显的提高.

表 2 不同条件下制备的纳米铜的表面电阻
Table 2 The surface resistivity of preparation copper nanoparticles with different conditions

编号/纳米铜状态	表面电阻/($\Omega \cdot \square^{-1}$)
1 号/纳米铜粒子	985.5
2 号/纳米铜线	78.3
3 号/纳米铜线	10.5

3 结 论

(1)以 NaBH_4 为还原剂, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,乙二胺为络合剂,成功地制备了直径为 30~50 nm,长为 15 μm 的纳米铜线.

(2) 当乙二胺用量为 5 mL, 硼氢化钠用量为 20.0 mL 时, 所制备的纳米铜线具有均一的线形形貌和良好的分散性及防氧化性。

(3) XRD, EDX 和 SAED 分析结果表明: 添加适量的强还原剂 NaBH_4 和络合剂乙二胺, 得到的纳米铜为不含其他氧化物的纯铜; 电阻测试结果表明, 乙二胺用量为 5 mL, 硼氢化钠用量为 20.0 mL 的 3 号样品具有较低的表面电阻, 其表面电阻为 $10.5 \Omega/\square$ 。

参考文献:

- [1] LEE J, LEE P, LEE H, et al. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel [J]. *Nanoscale*, 2012, 4:6408-6414.
- [2] GORDON R G. Criteria for choosing transparent conductors[J]. *MRS Bull*, 2000, 25:52-57.
- [3] CHOPRA K, MAJOR S, PANDYA D, Transparent conductors-a status review[J]. *Thin Solid Films*, 1983, 102:1-46.
- [4] RATHMELL A R, BERGIN S M, HUA Y L, et al. The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films[J]. *Adv Mater*, 2010, 22:3558-3563.
- [5] GEOLOGICAL S, ORIENTEERING S. Mineral commodity summaries[M]. USA: Government Printing Office, 2009.
- [6] WANG Z L. Nanowires and nanobelts materials properties and devices [M]. Beijing: Tsing Hua University Press, 2004.
- [7] XIA Y N, YANG P D, SUN Y A, et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications[J]. *Adv Mater*, 2003, 15:353-389.
- [8] CHEN C, WANG L, JIANG G H, et al. Chemical preparation of special shaped metal nanomaterials through encapsulation or inducement in soft solution[J]. *Rev Adv Mater SCI*, 2006, 11:1-18.
- [9] CHANG Y, LYE M L, ZENG H C. Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 3746-3748.

Preparation and its properties of transparent conductive film-nano copper wires

ZHANG Nianchun, LIU Binyun, XIAO Dingjun, WANG Zhicai

Guangdong Toneset Science & Technology Co. Ltd., Guangzhou 510288, China

Abstract: Using sodium borohydride as reducing agent, copper sulfate as an oxidant and ethylenediamine as complexing agents, nano copper wires were prepared by liquid phase reduction method and characterized by SEM and XRD. The results showed that nano copper was pure copper without any other oxides under the strong reducing agent and complexing agent. The effects of different amounts of both complexing agents and reducing agents on the properties of nano-copper wire were also discussed. The results showed that the nano copper wires had line-type morphology, good dispersion and oxidation resistance when the ethylenediamine was 5 mL and sodium borohydride was 20.0 mL. The resistance test results showed that the surface resistance of the copper wire at this time was $10.5 \Omega/\square$.

Key words: nano copper wires; reduction method; complexing agents; single crystal; low resistance