

سنتز ذرات مس نانوساختار مورد استفاده در جوهر های رسانا با استفاده از روش کاهش شیمیایی

رسول صراف ماموری
دانشگاه تربیت مدرس
بخش مهندسی مواد - گروه سرامیک
تهران، ایران
rsarrafm@modares.ac.ir

آزاده عبدی
دانشگاه تربیت مدرس
بخش مهندسی مواد - گروه سرامیک
تهران، ایران
p.mouchani@modares.ac.ir

نسترن ریاحی نوری

پژوهشگاه نیرو

مرکز شیمی و مواد - گروه پژوهشی مواد غیرفلزی

تهران، ایران

nriahi@nri.ac.ir

شناسی ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی (FESEM) انجام گرفت. نتایج پودرهای مس نانو ساختار نشان داد که ذرات با توزیع اندازه باریک و با خلوص بالا تهیه شده است. همچنین با تبدیل این ذرات به نوعی جوهر (خمیر) و اعمال آن بر روی یک صفحه شیشه ای و اندازه گیری میزان مقاومت الکتریکی، بهترین شرایط آزمایش بدست آمد.

واژه های کلیدی: الکتریکی، نانو ساختار، مس، کاهش شیمیایی، سولفات مس، اسکوربیک اسید، پلی وینیل پیرولیدون

۱. مقدمه

نانوذرات فلزات به علت خواص اپتیکی، الکترونیکی و کاتالیستی ویژه ای که دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۱-۳]

چکیده — از میان نانوذرات فلزی، نانوذرات مس به دلیل خواص الکتریکی و اپتیکی گوناگون مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. نانو ذرات مس، به علت مقرون به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی، در مقایسه با نانو ذرات طلا و نقره در ساخت جوهر های رسانا مورد توجه قرار گرفته اند. از جمله روش های متداول جهت سنتز نانو ذرات فلزی می توان به روش های شیمیایی اشاره کرد. در این تحقیق ذرات مس نانو ساختار با استفاده از روش کاهش شیمیایی سنتز شد. در این روش از مواد اولیه های گوناگون از جمله سولفات مس پنج آبه به عنوان ماده حامل مس، اسکوربیک اسید (ویتامین C) به عنوان عامل کاهنده و ممانعت کننده در برابر اکسیداسیون ذرات مس، و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل پایدار کننده و کنترل کننده اندازه ذرات استفاده شد. پارامترهای مختلفی از جمله دما، pH و مقدار پایدار کننده، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از هر آزمایش مورد بررسی های آنالیز فازی به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و ریخت

داشته باشد. در این پژوهش، سنتز نانو ذرات مس به روش کاهش شیمیایی در حلال آلی انتخاب شد. پلی وینیل پیرولیدون به عنوان پایدار کننده و اسکوربیک اسید به عنوان عامل کاهنده و ممانعت کننده در برابر اکسیداسیون ذرات مس مورد استفاده قرار گرفت. اتیلن گلیکول به منظور جلوگیری از اکسیداسیون و آگلومره شدن ذرات به عنوان حلال انتخاب شد.

۲. مواد و روش های آزمایشگاهی

مواد آزمایشگاهی با خلوص بالا شامل سولفات مس پنج آبه (۹۹.۸٪) ساخت شرکت مرک، سود (۹۸٪)، اتیلن گلیکول، اسکوربیک اسید (ویتامین C) (Merck)، اتانول (Merck)، آب دیونیزه و پلی وینیل پیرولیدون با جرم مولکولی ۴۰۰۰۰ (Merck) (K30) تهیه شدند. در این پژوهش سه پارامتر مقدار عامل پایدار کننده، دمای واکنش و pH، به عنوان پارامترهای اصلی تاثیرگذار در انجام واکنش تعیین شدند. پارامترهای مورد بررسی و سطوح آن‌ها در این پژوهش، در جدول ۱ آورده شده است. آزمایش‌های ۱ تا ۴ با اعداد مربوط به پارامترها در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱: پارامترهای انتخابی این پژوهش و سطوح آن‌ها.

pH	دمای واکنش (°C)	PVP (gr)	پارامترها
C	B	A	کد پارامترها
۳	۲۵	۰/۲	سطح ۱
۶/۵	۹۰	۲	سطح ۲

جدول ۲: شرایط سنتز نمونه‌های مس.

شماره آزمایش	Ascorbic acid/CuSO ₄ (mol/mol)	PVP(gr)	دمای واکنش (°C)	pH
۱	۸	۲	۹۰	۳
۲	۸	۲	۹۰	۶/۵
۳	۸	۰/۲	۲۵	۶/۵
۴	۸	۲	۲۵	۶/۵

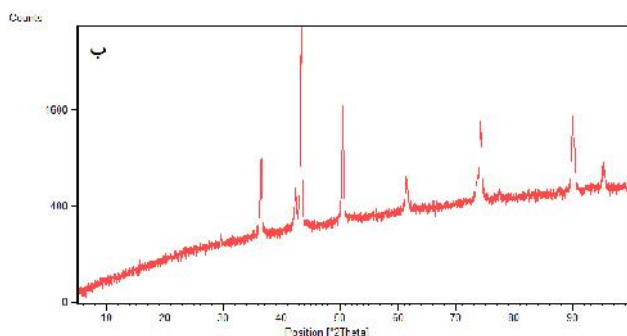
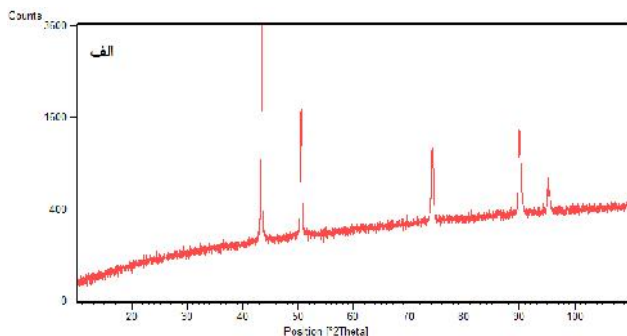
طی دو دهه اخیر، تحقیقات بسیاری در زمینه سنتز و کاربرد نانوذرات طلا و نقره انجام شده است و نتایج خوبی در زمینه کنترل اندازه و شکل نانوذرات بدست آمده است [۴]. مس بسیار ارزاتر، بسیار رسانا و ماده ای است که به طور گسترده در صنعت استفاده می شود و از نظر دارا بودن الکترون های لایه ظرفیت شبیه دو فلز دیگر است [۵]. گذشته از این، مس ماده منحصر به فردی از نظر واکنش شیمیایی و مناسب برای استفاده به عنوان پیش ماده در پرینت جوهر افشان است [۶]. نانو ذرات مس به طور ویژه ای جهت کاربرد در صفحات مداری پرینت شده^۱ مورد استفاده قرار می گیرد. علاوه بر این نانو ذرات مس نقش مهمی در سلول های سوخت اکسید جامد به عنوان ماده آندی فعال و افزایش هدایت گرمایی سیال بر عهده دارند [۷]. همچنین، نانوذرات فلزی از جمله نانوذرات مس می‌توانند بهبود قابل توجهی در بازده انواع خاصی از سلول های خورشیدی ایجاد کنند.

روش های متفاوتی جهت تولید نانوذرات مس، از جمله کاهش حرارتی، کاهش سونوشیمیایی، تکنیک های میکروامولسیون، کاهش شیمیایی و رسوب بخار در خلأ وجود دارد. در میان روش های نامبرده شده، کاهش شیمیایی در حلال های آبی و آلی به علت سهولت و ارزان بودن بیشتر مورد توجه است. همان طور که واضح است، خواص فیزیکی و شیمیایی، از جمله خواص کاتالستی و نقطه ذوب نانوذرات فلزی به طور قابل توجهی تحت تأثیر اندازه ذرات است. بنابراین، سنتز نانو ذرات مس با اندازه ذرات ریزتر بر پایه کاهش شیمیایی ساده، بسیار مطلوب و مورد تقاضا است [۷].

چاپ جوهر افشان یک روش جایگزین جذاب و مناسب و سریع برای فتولیتوگرافی است که در ساخت مدارهای الکترونیکی کاربرد دارد. در این روش جوهر فلزی به صورت مستقیم روی زیر لایه چاپ می‌شود و یک الگوی دقیق جهت ساخت ادوات الکترونیکی ایجاد می‌گردد [۸]. همچنین در تکنولوژی چاپ جوهرافشان پسماندهای شیمیایی تولید نشده و کاملاً سازگار با محیط زیست می‌باشد. یکی از چالش‌های بزرگ در فرایند چاپ جوهرافشان از میان مشکلات و موانع مختلف، یافتن ترکیب مناسب برای جوهر است. خواص شیمیایی جوهر و فرمولاسیون آن نه تنها تعیین کننده ویژگی‌های قطره خروجی از هد جوهر افشان است بلکه بر کیفیت مدار الکتریکی چاپ شده نیز بسیار موثر است [۹].

در ساخت جوهرهای فلزی رسانا، یکنواختی و توزیع باریک اندازه ذرات به پایداری جوهر کمک می‌کند. این ذرات کمک می‌کنند تا جوهر ساخته شده پایداری بالا و مقاومت الکتریکی کم در دماهای کم (metallization) را

¹ PCBs



شکل ۱- الف) نمونه خشک شده در شرایط محیطی. ب) نمونه خشک شده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون.

یکی از مهمترین چالش‌ها در تولید نانوذرات فلزی، توانایی نگه داشتن ذرات به صورت مجزا و جدا از هم به منظور جلوگیری از فرایند آگلومره شدن و اکسیداسیون است. به طور معمول، از عوامل پایدار کننده به عنوان مولکول‌های محافظ، که توسط برقراری پیوند با سطح نانوذرات، از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری به عمل می‌آورند، استفاده می‌شود. از میان این مولکول‌ها، پلی‌وینیل‌پیرولیدون به عنوان عامل پایدار کننده، به صورت گسترده‌ای استفاده می‌شود. پایداری کلوییدهای فلزی و اندازه و شکل نانو مواد به شدت به میزان پلی‌وینیل‌پیرولیدون در محلول بستگی دارد. در این پژوهش PVP هم به عنوان کنترل‌کننده اندازه ذره و هم به عنوان عامل پایدار کننده استفاده شد. PVP از طریق گروه‌های قطبی، که در سطح نانو ذرات مس جذب می‌شوند، از تجمع جوانه‌ها جلوگیری به عمل می‌آورد [۱۰].

شکل ۲ تصویر FESEM مربوط به نمونه‌های ۳ و ۴ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت PVP به یون Cu^{2+} ، به علت اینکه مولکول‌های بیشتری از PVP روی سطح نانوذرات مس جذب می‌شوند، اندازه ذرات کاهش یافته است.

مقدار مشخصی از $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ در ۱۰۰ ml اتیلن گلیکول حل شد و سپس محلول PVP در اتیلن گلیکول تحت هم زدن مکانیکی شدید به آن اضافه شد. محلول اسکوربیک اسید در اتیلن گلیکول به صورت مجزا تهیه و قطره قطره به محلول فوق اضافه شد. محلول NaOH در اتیلن گلیکول (۱ مولار) جهت تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت. رنگ آبی محلول به آجری تبدیل و در نهایت محلولی با رنگ متمایل به قرمز بدست آمد. در تمام مراحل محلول واکنش در حمام روغن و در هوا قرار داشت. ذرات با سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm از محلول جدا شد و سه بار با اتانول شستشو داده شد. رسوبات بدست آمده در محیط آزمایشگاه به مدت ۲۴ ساعت به منظور خشک شدن قرار گرفت.

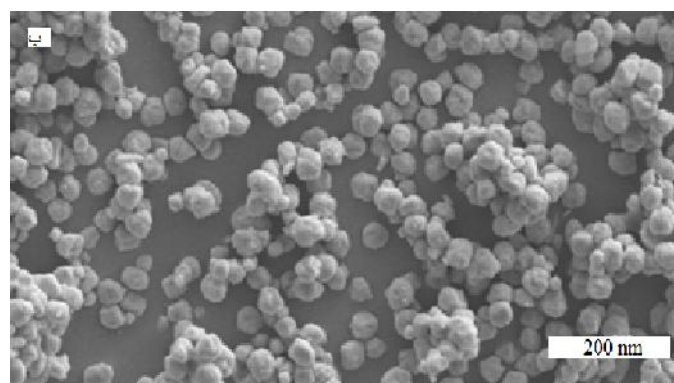
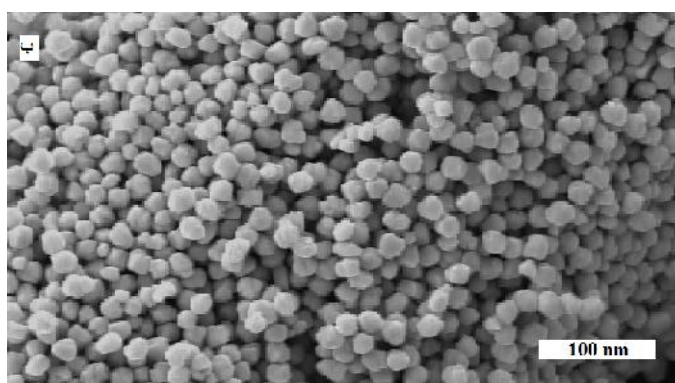
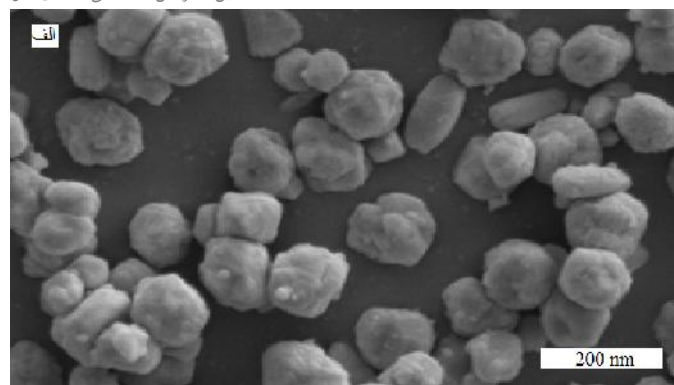
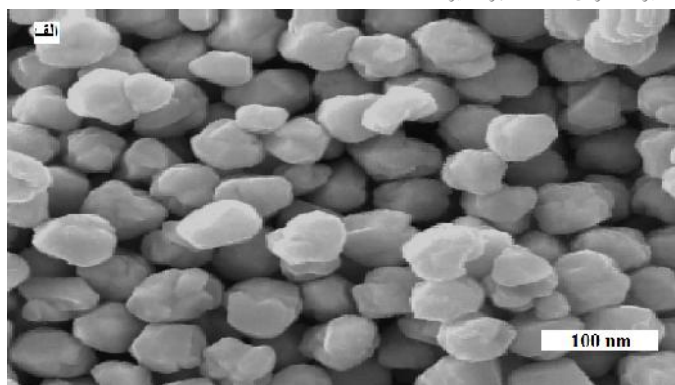
در مرحله دوم این پژوهش، با استفاده از نانو ذرات به دست آمده از آزمایش شماره ۲ که ریزترین اندازه ذرات را دارا بود، جوهر مس رسانا ساخته شد. از ترکیب اتیلن گلیکول، اتانول و آب با نسبت ۱:۲:۷، جوهر نانوذرات مس با درصد وزنی ۱۰-۱۵٪ حاصل شد.

جوهر رسانای مس آماده شده، درون یک قطره چکان تمیز ریخته شد و بر روی یک شیشه تمیز با ابعاد ۲x۲ cm که سطح آن قبلاً با اتانول و استون شستشو داده شده است، به طور کامل کشیده شد. سپس شیشه به مدت ۳۰ دقیقه در کوره‌ای با محفظه اتمسفر کنترل شده آرگون و در دمای ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد پس از انجام این مرحله میزان مقاومت الکتریکی حاصل از پوشش مسی حاصل بر سطح شیشه اندازه‌گیری شد.

مشخصه‌یابی ذرات به روش‌های مختلفی انجام شد. الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه پودری گرفته شد. به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات تشکیل شده در تمام نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی (FESEM) استفاده و میانگین اندازه ذرات با این روش تخمین زده شد.

۳. نتایج و بحث

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های سنتز شده به روش شیمیایی، از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانو ذرات مس خشک شده در دو شرایط متفاوت را نشان می‌دهد. هنگامی که ذرات بدست آمده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و در اتمسفر آرگون خشک شد پیک‌های مربوط به اکسید مس در الگوی پراش اشعه ایکس مشاهده می‌شود (شکل ۱.ب). با تغییر شرایط خشک کردن (در شرایط محیطی به مدت ۲۴ ساعت) پیک‌های مربوط به ناخالصی اکسید مس حذف شدند. (شکل ۱.الف)



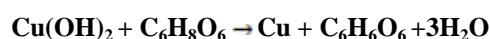
شکل ۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی (FESEM) (الف) نمونه ۱ (pH=3) ب) نمونه ۲ (pH=6.5)

شکل ۲ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی (FESEM) (الف) نمونه ۳ (PVP=0.2gr) ب) نمونه ۴ (PVP=2gr)

فرایند کاهش شیمیایی هنگامی که pH=3 است به صورت زیر می باشد:



در pH=6.5 واکنش در دو مرحله اتفاق می افتد:



pH واکنش تأثیر قابل توجهی بر اندازه ذرات مس دارد [۱۱]. شکل ۳ تصاویر نمونه هایی را نشان می دهد که در آن ها تمام شرایط یکسان بوده و فقط pH به ترتیب ۳ و ۶.۵ در نظر گرفته شده است. با افزایش pH اندازه ذرات مس به صورت چشمگیری کاهش پیدا کرد. این روند مربوط به افزایش کاهندگی اسکوربیک اسید در pH های بالاتر می باشد.

به علت اینکه اسکوربیک اسید عامل کاهنده ضعیفی است، کاهش Cu^{2+} به Cu^0 در محلول به آهستگی اتفاق می افتد [۱۲]. دما پارامتر مهمی در شکل گیری مس عنصری می باشد. قدرت کاهندگی اسکوربیک اسید با دما افزایش می یابد. بنابراین امکان تشکیل مس عنصری بیشتر است. وقتی دما پایین تر است، تبدیل یون های Cu^{2+} به Cu^0 مشکل تر می شود. دما تأثیر زیادی بر مورفولوژی و اندازه ذرات مس ندارد.

ضمناً در بحث هدایت الکتریکی الگوهای رسانا هرچه ذرات اندازه کوچکتری داشته باشند، نسبت سطح به حجم آن ها بیشتر بوده و در فواصل کمتری نسبت به یکدیگر قرار می گیرند و تماس ذرات با یکدیگر بیشتر است. بنابراین ذرات کوچکتر هدایت الکتریکی بیشتری را نتیجه می دهند. اما هنگامی که مقادیر PVP از حد مجاز تجاوز کند باعث کاهش هدایت الکتریکی الگو می شود. به این دلیل که زنجیره پلیمری اطراف ذرات را کاملاً فرا می گیرد و در دماهای نسبتاً پایین زینتر این پلیمر از بین نرفته و باعث عدم رسانایی جوهر می شود [۱۳]. با کاهش اندازه ذرات در حد مقیاس نانو، نقطه ذوب ذرات به شدت کاهش می یابد، بنابراین استفاده از ذرات ریزتر

- and growth of colloidal particles." *The Journal of Physical Chemistry B* 109, no. 33 (2005): 15985-15991.
- [6] Huo, Sheng-Juan, Xiao-Kang Xue, Qiao-Xia Li, Su-Fan Xu, and Wen-Bin Cai. "Seeded-growth approach to fabrication of silver nanoparticle films on silicon for electrochemical ATR surface-enhanced IR absorption spectroscopy." *The Journal of Physical Chemistry B* 110, no. 51 (2006): 25721-25728.
- [7] Jeong, Sunho, Kyoohee Woo, Dongjo Kim, Soonkwon Lim, Jang Sub Kim, Hyunjung Shin, Younan Xia, and Jooho Moon. "Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing." *Advanced Functional Materials* 18, no. 5 (2008): 679-686.
- [8] Zhang, Han-Xuan, Uwe Siegert, Ran Liu, and Wen-Bin Cai. "Facile fabrication of ultrafine copper nanoparticles in organic solvent." *Nanoscale research letters* 4, no. 7 (2009): 705-708.
- [9] Wu, Songping. "Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC." *Materials letters* 61, no. 4 (2007): 1125-1129.
- [10] Biçer, Mustafa, and İlkey Şişman. "Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution." *Powder Technology* 198, no. 2 (2010): 279-284.
- [11] Dang, Thi My Dung, Thi Thu Tuyet Le, Eric Fribourg-Blanc, and Mau Chien Dang. "The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method." *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2, no. 2 (2011): 025004.
- [12] Zhang, Han-Xuan, Uwe Siegert, Ran Liu, and Wen-Bin Cai. "Facile fabrication of ultrafine copper nanoparticles in organic solvent." *Nanoscale research letters* 4, no. 7 (2009): 705-708.
- [13] Yu, Wei, Huaqing Xie, Lifei Chen, Yang Li, and Chen Zhang. "Synthesis and characterization of monodispersed copper colloids in polar solvents." *Nanoscale research letters* 4, no. 5 (2009): 465-470.

به ما این امکان را می دهد که الگوهایی با رسانایی بالاتر و دمای زینتر کمتر داشته باشیم.

سلول های خورشیدی لایه نازک میزان جذب پایینی دارند. برای جبران این جذب پایین و افزایش راندمان سلول های خورشیدی، از نانوذرات فلزی استفاده می شود. با تفرق نور از نانوذرات فلزی یا دی‌الکتریک که به آسانی بر سطح سلول خورشیدی نشانده می‌شوند، فرایند تبدیل نور به انرژی الکتریکی کامل می‌شود. هر چه میزان نوری که یک سلول جمع می‌کند بیشتر باشد، راندمان و در نتیجه جریان برق تولیدی از آن افزایش خواهد یافت، و نانوذراتی که بر سطح پیل‌ها نشانده می‌شوند، کمک می‌کنند تا نور بیش‌تری جمع شود. نور، الکترون های لایه آخر را در نانو ذرات فلزی تحریک می کند که این امر سبب افزایش میدان الکتریکی موضعی شده و نورتابشی پراکنده می شود. این نور پراکنده شده توسط لایه های فعال جذب می شود و منجر به افزایش بهره وری سلول های خورشیدی می شود. برای این منظور پارامتر هایی از قبیل، اندازه و شکل نانوذرات بسیار مهم هستند. استفاده از نانوذرات نقره در سلول های خورشیدی متداول تر است، اما نانوذرات مس نیز به علت ارزان بودن بسیار مورد توجه محققان قرار دارد.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات مس خالص و آگلومره نشده توسط واکنش $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و اسکوربیک اسید سنتز شد و ذرات چند وجهی مس با توزیع اندازه ذرات یکنواخت و ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر که برای ساخت جوهر رسانا مناسب می باشد، بدست آمد. شرایط بهینه برای این آزمایش $\text{pH}=6.5$ و دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و مقدار $\text{PVP}=2\text{gr}$ بدست آمد. سپس جوهر رسانا با پودری که کوچکترین اندازه ذرات را داشت تهیه گردید مقاومت الکتریکی الگوی مسی چاپ شده حتی با توجه به دمای زینتر پایین، مقدار کمی ($\geq 3.6\mu\Omega \text{ cm}$) بود.

منابع

- [1] Oldenburg, S. J., R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas. "Nanoengineering of optical resonances." *Chemical Physics Letters* 288, no. 2 (1998): 243-247.
- [2] Henglein, Arnim. "Colloidal palladium nanoparticles: reduction of Pd (II) by H₂; PdcoreAushellAgshell particles." *The Journal of Physical Chemistry B* 104, no. 29 (2000): 6683-6685.
- [3] Michaels, Amy M., Jiang Jiang, and Louis Brus. "Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced Raman scattering of single rhodamine 6G molecules." *The Journal of Physical Chemistry B* 104, no. 50 (2000): 11965-11971.
- [4] Sun, Yugang, and Younan Xia. "Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles." *Science* 298, no. 5601 (2002): 2176-2179.
- [5] Huo, Sheng-Juan, Qiao-Xia Li, Yan-Gang Yan, Yi Chen, Wen-Bin Cai, Qun-Jie Xu, and Masatoshi Osawa. "Tunable surface-enhanced infrared absorption on Au nanofilms on Si fabricated by self-assembly