镍基 Ni-Ag 复合纳米粒子直流电弧等离子体法制备及其烧结电学性能

Preparation of nickel-based Ni-Ag composite nanoparticles synthesized by DC arc-discharge plasma method and its sintering electrical properties

, , , ,
(
, 116024)
WANG Zi-ming, WANG Dong-xing, LU Shan-shan, WANG Xin, DONG Xing-long
(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

摘要： , / Ni Ni-Ag , Ni ,Ni Ag , Ni 70.54%( ), 30～70 nm 。 , :25 MPa 5.36×10^{-5} Ω·cm。 , , , Ar 。 : 300 ℃ , , 。 , ,450 ℃ 1.83×10^{-3} Ω·cm, Ni 。

关键词： ; ; ; ; ;
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000893
中图分类号： TM2 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-4381(2020)03-0092-06

Abstract: Ni-Ag nanoparticles were prepared by DC arc-discharge plasma method, using the compacted micron-sized powders of Ni and Ag as the raw targets. The content of Ni in Ni-Ag nanoparticles samples was 70.54% (mass fraction). The particles' sizes were mainly in range of 30-70 nm. The results indicate that the resistivity of compressed Ni-Ag powders has low resistivity of 5.36×10^{-5} Ω·cm. The conductive ink is prepared by using of Ni-Ag nanoparticles (70.54% of Ni) as the additive. An ink line is drew on a polyimide sheet matrix, subsequently dried and sintered at elevated temperatures under protective atmosphere of Ar. The electrical property testing results of sintering samples show dense structure and good conductivity over 300 ℃. It is indicated that the resistivity of the sintered sample declines with the temperature rising, *i. e.* 1.83×10^{-3} Ω·cm at sintering temperature of 450 ℃ which is much lower than that of the ink line of pure Ni nanoparticles.

Key words: DC arc-discharge; plasma; Ni-Ag composite nanoparticle; electrical conductivity; compressed sheet; sintering

, ,

、 、 、
。 ，
。
， 、 、 ，
、
， [1-5]、 [6]、 [7]、
[8]、 [9]、 [10]
。 ， ，
，
，
。Cu，Ni，Sn ，
， ，
， [11]，
。
， ，
[12]，
。
、 、
。
Ni-Ag[13]，Cu-Ag[14-15] ，
， Ag ， 50%
（ ， ）。
、 。
，
、 、 ，
，
， [16]、 [17]、
[18]、 [19] 。
Ni，Ag ，
Ni-Ag ，
、 、 、
。 ，
， ，
。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料与设备

（ 92.5%）， （
99.9%）， （ 99.99%）， （ 99.99%），
， （ ）， （ ），
（ ）， K30（ ），
（ ）， （ ）， （ ），
（ ）， （PI ）。
（NP-450）；
（ 769YP-15A）；
（XSE105）； （KQ-250DB）；
（DF-101S）； （SK3-4-10-6）。

1.2 样品制备

1.2.1 Ni-Ag
Ni，Ag （200 ） ，
15∶1 ，
， ，
， 。
1 Pa ， 0.01 MPa 0.01 MPa
。 90 A，
， ，
。 3 h
， ， 3 h
。
0.5 g ，
。 10，15，20 MPa
25 MPa， 3 min ， 。

1.2.2
：（1） ， ，
4∶4∶2 。
（PVP）0.04 g 10 mL ，
20 min。（2） Ni 1 g
， 10 min，
（CMC）0.03 g， 20 min。（3）
40 min，
， ， “ Ni
”。（4） ，
Ni-Ag ， “Ni-Ag
”。
：（1） PI ，
， 。（2）
， PI 。（3）
， 0.02 MPa 。
200，250，300，350，400，450 ℃，
10 ℃/min， 1 min ，
。

1.3 粉体结构表征及性能测试

Empyrean X ，
，Cu Kα（λ=0.15416 nm）
10°～90°； JEM-2100F
， 、 ； Keithley
2400 Source Meter ，
； Thermo Escalab
250xi ，

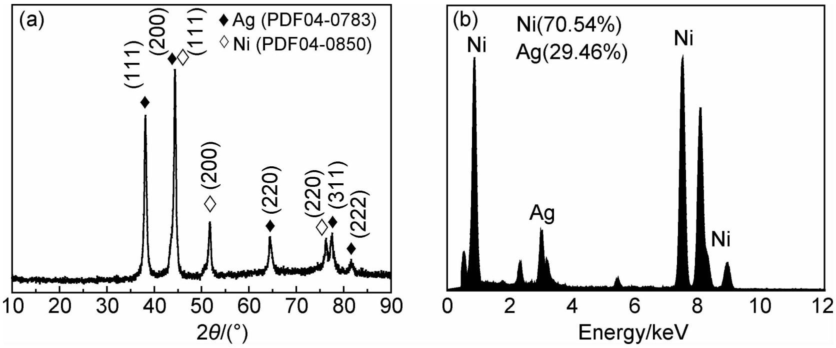
TGA-DTA ; SUPARR 55
， 。

2 结果与分析

2.1 Ni-Ag 复合纳米粒子结构与形貌

1 Ni-Ag X EDS 。 1(a) ，Ni (PDF04-0850) Ag ， Ni 。 44.36°，52.00° 75.52°， Ni (111)，(200) (220) 。 Ag ， 38.16°，44.36°，64.52°，77.52° 81.60°，Ag (111)，(200)，(220)，(311) (222) 。 1(b) ，Ni 70.54% Ag 29.46%， Ni 。

XRD ， Ag Ni ， Ag Ni 。Ag Ni ， 0.144 nm 0.125 nm， 。XRD ， Ag Ni 。



1 Ni-Ag X (a) EDS (b)

Fig. 1 XRD pattern(a) and EDS spectrum(b) of Ni-Ag composite nanoparticles

Ag Ni ， ， 1 。 Ni Ag ， Ni Ag ， 。 ， 。

表 1 块体材料与纳米粒子中 Ni，Ag 相晶格常数对比

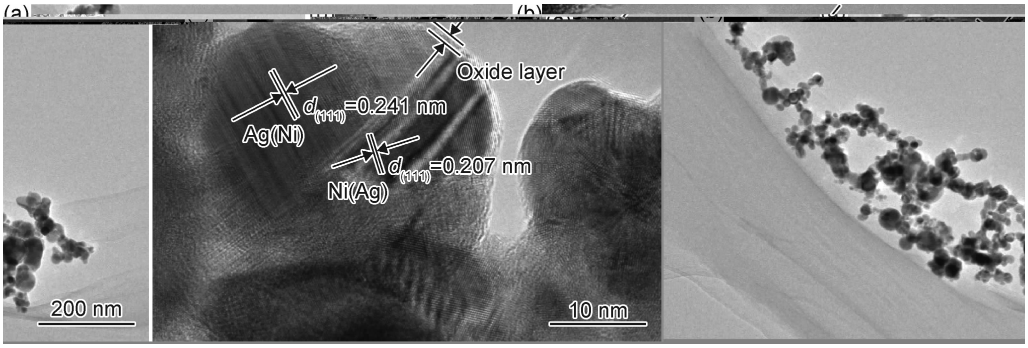
Table 1 Comparison of the lattice constants(a) of Ni and Ag phases in bulk and nanoparticles products

Phase	a in bulk/nm	a in nanoparticles/nm
Ni	0.410	0.592
Ag	0.306	0.589

2 Ni-Ag TEM 。 ， 30～70 nm 。 HRTEM ， (111) Ni Ag ， 。 XRD ，Ni Ag ， Ni(Ag) Ag(Ni) ， ， (111) 。 ， 1 nm。

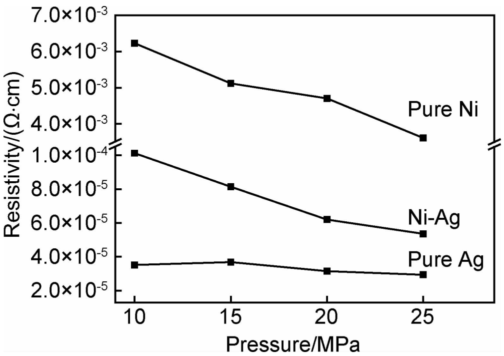
2.2 Ni-Ag 复合纳米粒子压片电阻率

Ni-Ag Ni，Ag ， ， ， 3 。 ， 10 MPa ， Ni(6.23×10^{-3} Ω·cm)、Ni-Ag (1.01×10^{-4} Ω·cm)、 Ag (3.52×10^{-5} Ω·cm)，Ni-Ag Ag 3 ， Ni ， Ag Ni-Ag 。 ， 60%(25 MPa ，Ni-Ag 5.36×10^{-5} Ω·cm)， ， 。 ， Ni Ni-Ag 。 ， ， ， ， ， 。



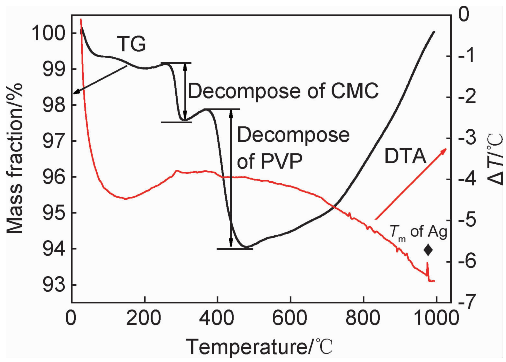
2 Ni-Ag TEM(a) HRTEM (b)

Fig. 2 TEM(a) and HRTEM images(b) of Ni-Ag composite nanoparticles



3

Fig. 3 Resistivity of the sheets at different pressures



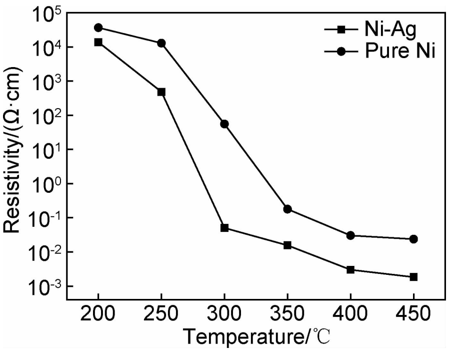
4 Ni-Ag DTA/TG

Fig. 4 DTA/TG curves of Ni-Ag NPs' ink after drying at room temperature

2.3 Ni-Ag 纳米粒子墨水及其烧结体电阻率

Ni-Ag ， 。 Ag Ni-Ag ， Ni 。 4 Ni-Ag DTA/TG 。 ， 500 ℃ ， 263～303 ℃ ， 288 ℃ ， (CMC) ； 387～496 ℃ ， DTA 413 ℃ ， (PVP) 。 500 ℃ ， ， ， 。 974 ℃ ， Ag 。 Ni-Ag Ni ， ， 5 。 ，

200 ℃ ， ， CMC PVP ， 1.0×10^{4} Ω·cm， ； 250 ℃ ， ； 300 ℃ ，Ni-Ag 5.06×10^{-2} Ω·cm， CMC ， ； 450 ℃， PVP ，Ni-Ag 1.84×10^{-3} Ω·cm。 Ni Ni-Ag ， ， 450 ℃ 2.37×10^{-2} Ω·cm， Ni-Ag 。 ， 、 、 。 ， ， ， ， 。 ， ， ， 。

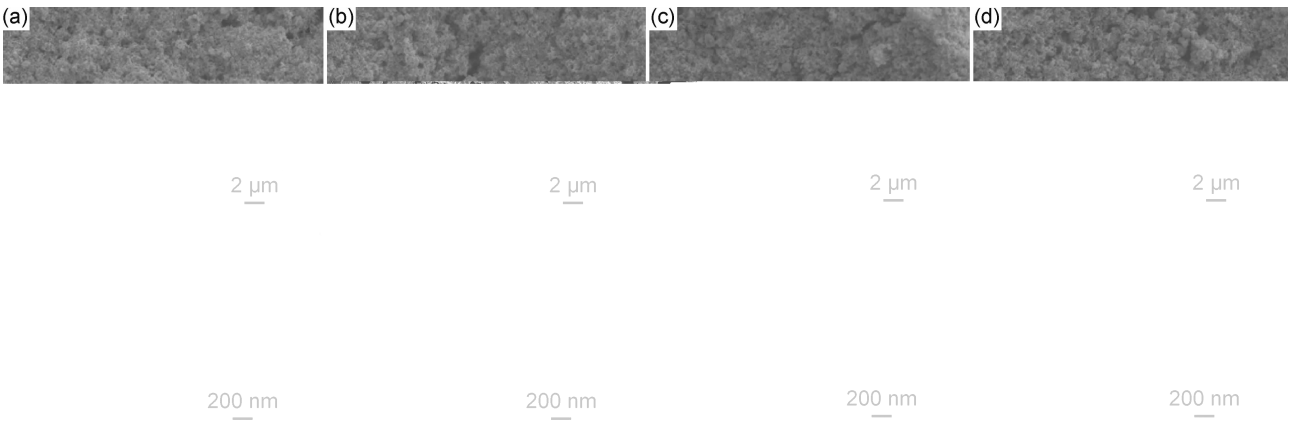


5　Ni-Ag　Ni

Fig. 5　Resistivity *via* sintering temperature for the dried inks of Ni-Ag and pure Ni nanoparticles

2.4　Ni-Ag 纳米粒子烧结体微观组织与形貌

，6 Ni-Ag SEM 。，，，，。200 ℃，，，；250 ℃，，，；300 ℃，，，，，



6　Ni-Ag

(a)200 ℃;(b)250 ℃;(c)300 ℃;(d)400 ℃

Fig. 6　Morphologies of Ni-Ag nanoparticles ink sintered at different temperatures

(a)200 ℃;(b)250 ℃;(c)300 ℃;(d)400 ℃

，；400 ℃，，，，，。

3　结论

(1)，Ni Ni-Ag，，30～70 nm。Ni-Ag Ni Ag。

(2)，。Ni (Ni 70.54%)，250 MPa 5.36×10^{-5} Ω·cm。

(3) Ni-Ag，，1.0×10^{4} Ω·cm(200 ℃) 1.84×10^{-3} Ω·cm (450 ℃)。Ni-Ag Ag，，。

参考文献

[1] JUNG I,YUN H J,KIM I,et al. A simple process for synthesis of Ag nanoparticles and sintering of conductive ink for use in printed electronics[J]. Journal of Electronic Materials,2012,41(1):115-121.

[2] PARK B J,PARK B O,RYU B H,et al. Rheological properties of Ag suspended fluid for inkjet printing[J]. Journal of Applied Physics,2010,108(10):102803.

[3] ZHANG Z,ZHANG X,XIN Z,et al. Controlled inkjetting of a conductive pattern of silver nanoparticles based on the coffee-ring effect[J]. Advanced Materials,2013,25(46):6714-6718.

[4] WANG Z,LIANG X,ZHAO T,et al. Facile synthesis of monodisperse silver nanoparticles for screen printing conductive inks[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2017,

28(22):16939-16947.

[5] WANG Z, WANG W, JIANG Z, et al. Low temperature sintering nano-silver conductive ink printed on cotton fabric as printed electronics[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101: 604-611.

[6] FU J L, LI Y L, MO L X, et al. Preparation of conductive nanosilver ink and its application on RFID tags[J]. Advanced Materials Research, 2014, 904: 121-125.

[7] KARDARIAN K, BUSANI T, OSÓRIO I, et al. Sintering of nanoscale silver coated textiles, a new approach to attain conductive fabrics for electromagnetic shielding[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 147(3): 815-822.

[8] PERELAER J, JANI R, GROUCHKO M, et al. Plasma and microwave flash sintering of a tailored silver nanoparticle ink, yielding 60% bulk conductivity on cost-effective polymer foils[J]. Advanced Materials, 2012, 24(29): 3993-3998.

[9] YU Z, ZHANG Q, LI L, et al. Highly flexible silver nanowire electrodes for shape-memory polymer light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2011, 23(5): 664-668.

[10] GHOSALE A, SHANKAR R, GANESAN V, et al. Direct-writing of paper based conductive track using silver nano-ink for electroanalytical application[J]. Electrochimica Acta, 2016, 209: 511-520.

[11] KAMYSHNY A, MAGDASSI S. Conductive nanomaterials for printed electronics[J]. Small, 2014, 10(17): 3515-3535.

[12] PAJOR-ŚWIERZY A, FARRAJ Y, KAMYSHNY A, et al. Air stable copper-silver core-shell submicron particles: synthesis and conductive ink formulation[J]. Colloids & Surfaces: A, 2017, 521: 272-280.

[13] KIM S Y, KIM J, CHOE J, et al. Fabrication of electrically conductive nickel-silver bimetallic particles *via* polydopamine coating[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(11): 7600-7609.

[14] PENG Y H, YANG C H, CHEN K T, et al. Study on synthesis of ultrafine Cu-Ag core-shell powders with high electrical conductivity[J]. Applied Surface Science, 2012, 263(24): 38-44.

[15] LI W, LI W, WANG M, et al. Direct writing of stable Cu-Ag-based conductive patterns for flexible electronics[J]. RSC Advances, 2016, 6(13): 10670-10676.

[16] , , , . [J]. ,2012,31(6):52-55.
LI L Y, ZHANG Z Z, ZHAO F X, et al. Effect of different dispersants on the dispersion properties of ultrafine nickel powder[J]. Electronic Components and Materials, 2012, 31(6): 52-55.

[17] SHINDE M D, PAWAR A U, KARMAKAR S, et al. Synthesis of uncapped silver nanoparticles using DC arc plasma technique: effect of change in plasma gas on morphological properties[J]. International Journal of Nanotechnology, 2010, 7(9/12): 1110-1119.

[18] , , , . / [J]. ,2016,30(12):31-36.
ZHANG L, ZHOU Y L, ZHANG B, et al. Electromagnetic wave absorption of carbon-coated nickel nanocapsules/paraffin composites[J]. Materials Reports, 2016, 30(12): 31-36.

[19] WANG D, LI D, MUHAMMAD J, et al. *In situ* synthesis and electronic transport of the carbon-coated Ag@C/MWCNT nanocomposite[J]. RSC Advances, 2018, 8(14): 7450-7456.

基金项目: (51331006,51271044)

收稿日期:2018-07-23;**修订日期:**2019-09-02

通讯作者: (1965—), , , , : , : 2 201 (116024),E-mail:dongxl@dlut.edu.cn

(本文责编:王 晶)