

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 非奈晶三合一材料之製程與應用-子計畫二：非奈晶材料之機電性質探討

### Mechanical and Electrical Properties of ANC Materials

計畫編號：NSC 90-2216-E-034-010

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：曾文甲 中國文化大學材料科學與製造研究所

計畫參與人員：陳俊男、曾大璋、林冠志（研究生）

#### 一、中文摘要

本研究旨在探討奈米級導電鎳粉分散於帖萃醇 (terpineol) 溶液中，形成懸浮體時，不同種類的有機分散劑添加及分散劑的濃度（相對於粉末重之 0.5-10 %），對奈米鎳粉懸浮體之機械流變行為與懸浮體微結構間之關連影響。研究的剪切速率( $\gamma$ )範圍在 1-1000  $s^{-1}$  之間。本研究共計調查七種不同種類的市販聚合物分散劑，其中陰離子型的聚合物界面活性劑提供了最有效的分散效果。當分散劑濃度維持在粉體的 2wt % 時，懸浮體黏度為未添加任何分散劑場合的 40 % ( $\gamma = 10 s^{-1}$ )，當分散劑濃度超過 4wt % 時，懸浮體黏度反而增加。在整個剪切速率範圍懸浮體都呈現擬塑性流變行為，表示混合物在結構上是屬於凝聚的狀態。理論預測之最大固含量 ( $\phi_m$ ) 是  $\phi_m=0.32\pm 0.05$ 。

**關鍵詞**：奈米顆粒、鎳、流變性、碎形學

#### Abstract

This research investigated the effect of surfactant chemistry and organic concentration to the rheological behavior and suspension structure of nickel nanoparticle suspensions in terpineol solvents. Seven commercially available organic surfactants were used in the study, and their concentration varied from 0.5 to 10 wt% of the solids weight. A polymeric surfactant with cationic side groups provided the best dispersion as the organic concentration was at 2 wt%. The viscosity was about 40% of the suspension without any dispersant addition, over given shear-rate range (1-1000  $s^{-1}$ ) examined. The suspension then exhibited adverse effect in viscosity (i.e., the viscosity

increased) as the surfactant concentration exceeded 4 wt%. All the suspensions exhibited pseudo-plastic flow behavior, indicating the suspensions were flocculated in nature. Theoretical maximum solids concentration of the suspensions was determined as  $\phi_m=0.32\pm 0.05$ .

**Keywords**: Ni, Nanoparticle, Rheology, Fractal Structure

#### 二、緣由與目的

鎳 (Ni) 應用上多以薄膜的形式上使用。在積層電容器中可作為電極[1-3]，應用在積層被動元件中以取代傳統的貴金屬 (Ag, Pd 等)；將鎳膠塗佈在基板並將其積體化，由傳統的 2-D 設計發展到 3-D 的立體結構，在功能上整合了更多元件的效能，相對地降低了成本。Lu 等人[4]將奈米鎳粉以熱壓的方式塗佈在  $Al_2O_3$  層上，在 1350°C 下鍛燒處理使其緻密化，該  $Al_2O_3/Ni$  複合物的破裂韌性與破裂強度分別都有隨鎳的添加而有所提升，而介電常數亦隨鎳含量而增加。鎳也是優良的觸媒物，可使用在感測器與致動器[5]上，Hotovy 等人[6]在 Ar 與  $O_2$  的氣氛下，以金屬鎳為靶材濺鍍一層 NiO 薄膜於氣體感測器上使用。

本研究的目的是為獲得低黏度及高固含量的懸浮體，實驗中藉由分散劑的添加，以分散劑分子鏈一端吸附在粒子表面，另一端深入溶劑中，避免粉體粒子間的直接接觸，增加粒子間的相對距離有助於流動性。本研究藉由流變行為的測試結果，與理論公式互相驗證，並結合碎形結構的理論，探討懸浮體之微結構，吾人預期懸浮體之結構對鎳粉薄層之電性具關鍵影響。

### 三、實驗步驟

本研究使用之鎳粉(Argonide Inc, U.S.A.)的平均粒徑在 80-100nm 之間,純度 >99%,比表面積在 4.5-7.5m<sup>2</sup>/g。粉末約呈球狀而明顯有凝塊現象,如圖 1 示之電子顯微鏡(SEM, JSM-6335F, JEOL, Japan)照片。先將市販分散劑(KD-4, ICI Surfactant, U.S.A.)在 PE 瓶中混入帖萃醇溶劑後均勻球磨,添加奈米鎳粉形成固含量 1-28 vol% 的懸浮體。此分散劑屬於陰離子型聚合物。界面活性劑的添加濃度固定在 2wt% 的粉體重量。懸浮體黏度( $\eta_s$ )的量測方式是以應變速率控制同軸黏度計(VT550, Gebruder HAAKE GmbH, Germany)在常溫(25°C)下量測。

### 四、結果與討論

#### 4.1. 分散劑選別實驗

在固含量維持在定值( $\phi=0.1$ ),加入不同分散劑,調查其對奈米 Ni 粉-帖萃醇懸浮體之影響。分散劑的添加幾乎都明顯的降低了懸浮體的黏度(分散劑濃度固定為粉體的 2wt%)。在七種分散劑的使用中,在弱陽離子型的 KD-1 和 KD-2 系統中( $\dot{\gamma}=10\text{ s}^{-1}$ ),黏度會降低 40%;但在同為弱陽離子型的 PS-2 系統中( $\dot{\gamma}=10\text{ s}^{-1}$ ),黏度則幾乎沒有任何改變。添加非離子型界面活性劑的混合系統(KD-6 和 KD-7),其黏度大約降低了約 40-50%。當懸浮體中有陰離子型的界面活性劑(KD-4 和 KD-5)存在時,該懸浮體系統之黏度最低,黏度比未添加分散劑的懸浮體降低 55-70%。

KD4 分散劑的濃度(相對粉體之重量百分比)添加量並非愈多愈好,當 KD4 添加濃度在 2-4 wt% 之間時,無論在任一剪切速率下,都能保持在相對最低黏度。吾人推斷當 KD4 添加超過 4wt% 時之黏度上升,可能是因為過多的分散劑分子鏈吸附在粉體粒子之表面,使得粒子流動時,吸附在其上面的分子鏈和相鄰粒子上的分子鏈容易相互糾結或產生凡得瓦吸引力,導致粒子間流動剪切不易而黏度增加;隨著剪切速率的增加,這種影響也因剪切力的增加而變小。

#### 4.2. 固含量對油墨流變性質的影響

圖 2 為不同固含量( $\phi=0.01-0.28$ )的油墨黏度與剪切速率的關係。KD-4 的濃度保持在固體的 2wt%。如圖 3 示,懸浮體的相對黏度  $\eta_r$ ,在  $\phi$  超過 0.2 時,  $\eta_r$  有顯著的增加( $\dot{\gamma}=50\text{ s}^{-1}$ )。理論上當  $\eta_r$  接近無限大時,定義為系統可獲得之最大固含量( $\phi_m$ ),此時懸浮體不再流動。Liu[7]最近提出了一個可以預測懸浮體  $\phi_m$  的模型,應用此模型曾成功的應用於不同懸浮系統中之最大固含量預測[8,9]。此模式可表示成

$$1 - \eta_r^{-1/n} = a\phi + b \quad (1)$$

其中  $n$  需視懸浮體而定的參數,可由實驗數據決定[8];  $a$  和  $b$  取決於  $(1 - \eta_r^{-1/n}) - \phi$  的關係。

圖 4 示當  $n$  以 3 代入時所得之線性關係。即  $1 - \eta_r^{-1/3}$  和  $\phi$  呈現一線性關係( $R^2 = 0.9715$ )。最大固含量的預測可藉由  $1 - \eta_r^{-1/3} = 1$  時計算得。在  $n=3$  的場合,  $\phi_m = 0.3198$ ,此計算獲得的  $\phi_m$  值與圖 3 之  $\eta_r - \phi$  關係比較相當吻合。

$n$  值的選擇其實並非如此簡單,如圖 5 所示,計算的  $\phi_m$  值依 Eq. 1 中之  $n$  值的增加而漸增,且  $\phi_m$  隨  $n$  值線性增加,關連因子的結果註明在括號內。在指數  $n$  小於 2 時計算出的  $\phi_m$  都在 0.28 以下,與實驗結果相較並不合理的,因此在我們的懸浮體系統中指數  $n=2$  不適用;另外,較高  $R^2$  值亦不保證獲得較正確的  $\phi_m$ 。當  $n=4$  時,計算出的  $\phi_m$  值會超過 0.35。在圖 3 中,比較  $\eta_r - \phi$  關係,此種  $\phi_m$  值發生可能性不大。因此,吾人認為在本研究的懸浮體系統中,在剪切速率  $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$  時,理論  $\phi_m$  的  $n$  值應落在於  $2 < n < 4$  的範圍內,選取  $n$  的平均值,即  $n=3$  來估計懸浮體  $\phi_m$ ,此值為  $\phi_m=0.32$ (圖 4),預測“誤差”估計在  $\pm 0.05$  範圍內。

#### 4.3. 油墨的降伏應力決定與碎形結構

在懸浮體系統中,當吸引的凡得瓦力相互作用支配粒子間位能,則奈米 Ni 粒子將相互依附形成多孔質凝塊狀的不規則結構。自身相似結構和凝塊的幾何成型可用碎形學(即碎形次元,  $D_f$ )來敘述。Shih 等人[10]近來研究凝聚懸浮體中碎形結構以相關固含量( $\phi$ )之懸浮降伏強度( $\tau_y$ )表示:

$$\gamma = \frac{(1 - 1.5 \phi)^2 (A/24s_0^{3/2})}{(1/R^{d-3/2}) \phi^m} \quad (2)$$

其中  $\gamma$  是相關於 Debye 厚度 ( $\lambda^{-1}$ ) 和粒子間距 ( $s_0$ ) 之常數； $\phi$  是 zeta 電位；A 是 Hamaker 常數；R 是粒子半徑；d 是歐幾里德 (Euclidean) 次元；且  $m = (d + X) / (d - D_f)$ ，而  $D_f$  和 X 分別為凝塊和凝塊主幹的碎形次元。假設凝塊的主幹 (X)， $X = 1$  [10]。考慮到碎形幾何學在三度空間中，歐幾里德次元 (d) 值為  $d = 3$ 。Eq. 2 可簡化為

$$\gamma = K\phi^m \quad (3)$$

其中 K 包含 Eq. 2 之諸多係數。由  $\gamma - \phi$  關係線性，可由實驗結果決定懸浮體之碎形次元  $D_f$ 。圖 6 示  $\gamma - \phi$  之關係計算 m 值為  $m = 4.73$  (關連因子  $R^2 = 0.998$ )，因此  $D_f = 2.15$ 。此  $D_f$  值高於典型 RCLA 模式 ( $D_f = 2.0$ ) [11]，可能是因為懸浮體系統中有粒子重新排列的現象，導致粉粒所組成的結構較為緻密所致。有關此  $D_f$  值之物理意義的詳細討論，請參見作者最近發表之期刊論文[12]。吾人推測當奈米導體顆粒能以較為緊密的方式充填堆積於基材表面，對其導電電阻值應能有效低減，尤其是在導電層的厚度愈薄的場合，其對導電均勻性之影響應愈關鍵。

## 五、結論

分散奈米 Ni 粉於帖萃醇溶劑所組成的懸浮體，藉由添加七種不同的有機分散劑進行流變行為與懸浮體結構分析，選定其中分散效果最佳的 KD-4 系統後，進行不同分散劑濃度 (0.5 - 10wt % 相對於粉體重量) 和不同固含量 (1 - 28vol %) 的實驗。實驗結果發現只要少許添加陰離子型界面活性劑 (粉末固體的 2wt %) 的油墨懸浮體其黏度大約是未添加分散劑的油墨懸浮體之 40 %。實驗中觀察到懸浮體在剪切速率範圍內呈現出擬塑性流體，表示在懸浮體內有粒子凝聚的現象。理論最大固含量計算為  $\phi_m = 0.3198 \pm 0.0456$ ，懸浮液中之粉體結構可以碎形學表示，其碎形次元  $D_f = 2.15$ ，顯示懸浮體結構受粉粒重排影響，較為緻密，估計此應係受添加有機分散劑於奈米鎳懸浮體中，導致粉粒表面間之排斥位能增加(或是粒間吸引位能減小)

所致。

## 六、誌謝

本研究獲得國科會的補助，計劃編號 NSC 90-2216-E-034-010，謹此致謝。

## 七、參考文獻

- [1] S. Sumita, M. Ikeda, Y. Nakano, K. Nishiyama and T. Nomura, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (11) (1991) 2739-2746.
- [2] J. Weiss, *J. Mater. Sci.* 23 (6) (1988) 2195-2204.
- [3] H. Shoji, Y. Nakano, H. Matsushita, A. Onoe, H. Kanai and Y. Yamashita, *J. Mater. Synth. Process* 6 (6) (1998) 415-418.
- [4] J. Lu, L. Gao, J. Sun, L. Gui, J. Guo, *Mater. Sci. Eng. A* 293 (2000) 223-228.
- [5] P. Dutronc, B. Carbonne, F. Menil and C. Lucat, *Sensors and Actuators B* 6 (1992) 279-284.
- [6] I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, S. Haseik, V. Rehaeck, *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 147-152.
- [7] D.-M. Liu, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5503-5507.
- [8] W. J. Tseng and S.-Y. Li, *Mater. Sci. Eng. A* 333 (2002) 312-318.
- [9] W. J. Tseng and C.-N. Chen, "Rheology and Suspension Structure of Nickel-Terpineol Mixtures," *Mater. Sci. Eng. A*, to be published in year 2003.
- [10] W. Y. Shih, W.-H. Shih and I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (3) (1999) 616-624.
- [11] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, N.Y., 1982.
- [12] W. J. Tseng and C. H. Wu, *Acta Materialia*, 50 [15] (2002) 3757-3766.

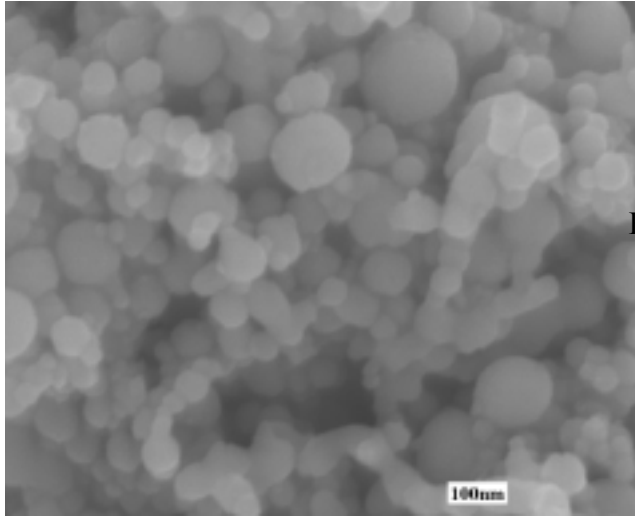


Fig 1 奈米鎳粉之顯微照片

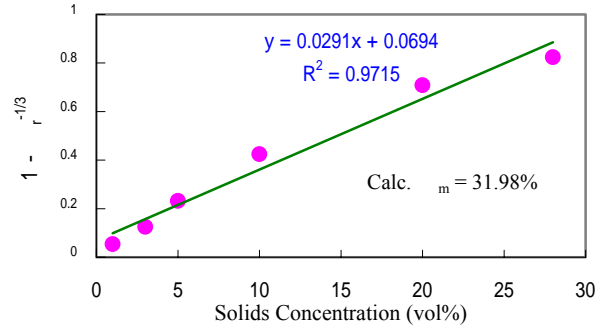


Fig 4 判定 Ni-terpineol-KD4 (2wt%) 系統懸浮體之  $(1 - r)^{-1/3}$  - 關係圖

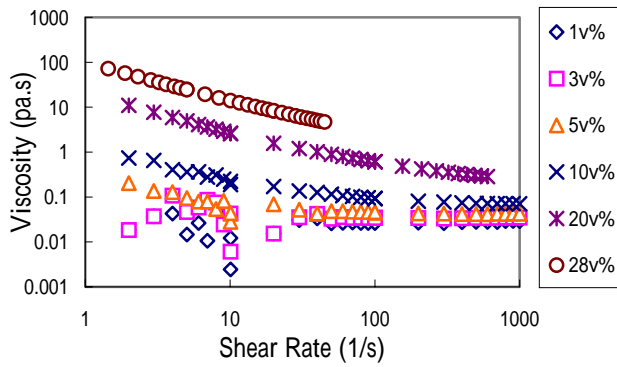


Fig 2 Ni-terpineol-KD4 (2wt%) 懸浮體之不同固含量下  $\eta$  - 關係圖

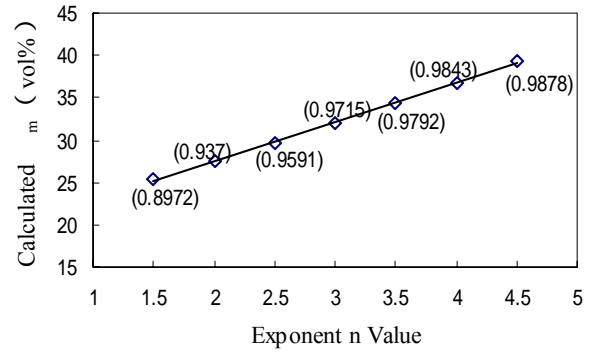


Fig 5 計算  $m$  值 -  $n$  值之關係圖。

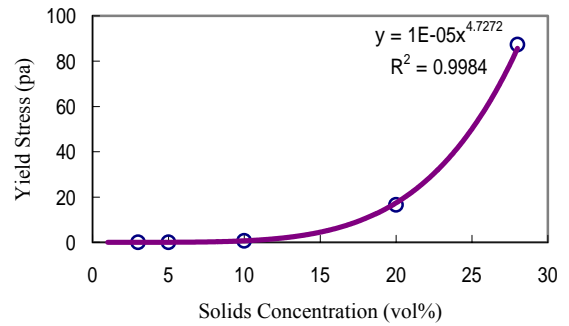


Fig 6  $\tau_y$  - 之關係圖對指數  $m$  值的判定

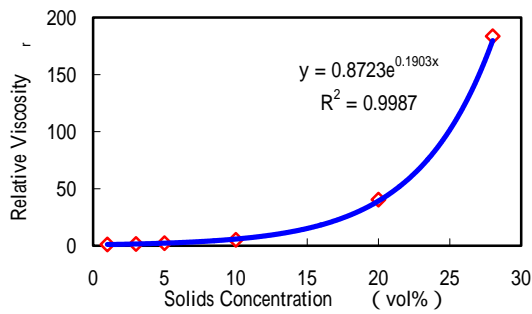


Fig 3 Ni-terpineol-KD4 (2wt%) 懸浮體之  $\eta_r$  關係圖 ( $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ )

附件：封面格式

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 非奈晶三合一材料之製程與應用-子計畫二：非奈晶材料之 機電性質探討

計畫類別： 個別型計畫          整合型計畫

計畫編號：NSC - 90 - 2216 - E - 034 - 010

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

計畫主持人：曾文甲 中國文化大學材料科學與製造研究所  
(註：現任國立中興大學材料工程系)

計畫參與人員：陳俊男、曾大璋、林冠志 (碩士班研究生)

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：中國文化大學材料科學與製造研究所

中 華 民 國 91 年 10 月 10 日