

无电化学沉积法合成铜纳米线

张晓艳, 王明华, 翟玉春

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用无电化学沉积法制备铜纳米线, 与电化学沉积法不同, 无电化学沉积法不需要在通孔模板的一面溅射一层导电金膜作为阴极, 以及持续供给电力才能完成纳米线的合成。考察沉积时间、敏化液等因素对铜纳米线制备的影响。使用扫描电子显微镜 (SEM), X 射线衍射 (XRD) 对样品进行检测, 结果表明, 无电化学沉积法首先形成纳米粒子, 随着沉积时间的延长, 纳米粒子逐渐融合形成纳米管、纳米线。制备的铜纳米线为多晶态结构。在没有模板限制的情况下, 铜原子自催化生长形成类似于花瓣的结构。用 95% 乙醇代替水配制的敏化液性质较稳定, 但是, 与以水配制的敏化液相比, 在大约相同的沉积时间条件下较不易形成纳米线。

关 键 词: 无电; 化学沉积法; 铜纳米线; 制备; 敏化液

中图分类号: O 614.121

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)09-1302-04

Synthesis of Copper Nanowires by Electroless-Chemical Deposition

ZHANG Xiao-yan, WANG Ming-hua, ZHAI Yu-chun

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Xiao-yan, E-mail: zxy3107@163.com)

Abstract: Electroless chemical deposition instead of electrochemical deposition was adopted to prepare copper nanowires in that electroless chemical deposition neither has to sputter a layer of gold as cathode on one side of the through-hole template nor supplies power to complete the synthesis of nanowires. The effect of sensitizing solution and deposition time on the preparation of copper nanowires was discussed. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were applied to observe the morphologies of the samples. The experimental results showed that nanoparticles were firstly formed in the process of deposition, and then they gradually merged to form nanotubes and nanowires with the increase of deposition time. The copper nanowires prepared by electroless chemical deposition were multi-crystal structures. In the templateless case, the copper atoms grew to form petal-like structures by autocatalysis. The sensitizing solution diluted with 95% ethanol was more stable than that with water, but it was less likely to form nanowires compared to the sensitizing solution with water in about the same deposition time.

Key words: electroless; chemical deposition; copper nanowire; preparation; sensitizing solution

金属纳米线具有形状各向异性、非常大的比表面积性能而备受关注, 可被用于开发一些新型功能的纳米材料, 如纳电子器件、传感器、电极、催化剂等。金属纳米线可以通过扫描式隧道显微镜探针手动操纵金属原子组装, 同样也可以在多孔

氧化铝模板、聚碳酸酯膜中沉积金属原子制备。多孔氧化铝模板的孔道规则、互相平行、有序排列并垂直于模板表面, 孔径大约在 5 ~ 250 nm 之间, 孔密度约为 $10^9 \sim 10^{11}/\text{cm}^2$ 。氧化铝模板法已经被用于制备各种纳米线, 是较为简单和便宜的方

收稿日期: 2014-07-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51074205)。

作者简介: 张晓艳 (1973-), 女, 辽宁锦州人, 东北大学博士研究生; 翟玉春 (1946-), 男, 辽宁鞍山人, 东北大学教授, 博士生导师。

法^[1-3].

使用氧化铝模板制备金属纳米线时,无电化学沉积法和电化学沉积法是常被使用的合成方法.无电化学沉积法制备金属纳米线是首先将模板的孔道用 SnCl_2 敏化, SnCl_2 水解后形成 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 膜粘附在模板的孔壁上,然后 PdCl_2 通过 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 被还原成 Pd 原子,这些 Pd 原子可以作为促进其他金属原子进一步沉积的催化剂来引发氧化还原反应,一旦氧化还原反应被引发,反应可以被自催化进行.作为催化剂的 Pd 原子浓度是非常低的^[2-5].无电化学沉积不像电化学沉积那样需要在通孔模板的一面溅射一层导电金膜作为阴极,以及持续供给电力才能完成纳米线的合成.因此,本文采用无电化学沉积法制备铜纳米线,并考察敏化液组成、沉积时间等因素对铜纳米线制备的影响.

1 实验材料和实验方法

将干燥的通孔商业氧化铝模板用 0.084 mol/L SnCl_2 和 0.4 mol/L HCl 的混合水溶液进行敏化约 2 min .水洗后用 0.006 mol/L PdCl_2 和

0.1 mol/L HCl 的混合溶液进行活化,活化时间约 40 s .活化后将模板用 0.114 mol/L NaH_2PO_2 溶液进行预还原约 20 min . 0.1 mol/L 盐酸解胶约 40 s ,水洗后浸入室温镀液中进行化学沉积.沉积铜的模板水洗后在 0.75 mol/L NaOH 溶液中浸泡约 40 min ,得到铜纳米线^[6-8].本文所用化学试剂均为分析纯.

2 结果与讨论

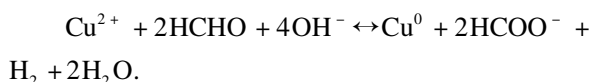
2.1 镀液组成

镀液成分为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (13.6 g/L), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (48 g/L), CH_2O (0.16 mol/L), 用 NaOH 调节 pH 值至 12.5 左右.在强碱性条件下,使用广泛 pH 试纸调节镀液酸碱度,由于试纸颜色变化很难被辨别,使得镀液的 pH 值很难被精确控制.碱性稍弱一点,则试样表面很难形成镀层;碱性稍强则很容易在容器壁上形成铜镜,使得镀液的利用率降低,因此镀液的 pH 值应使用酸度计精确控制.不同 pH 值下甲醛的氧化还原电位列于表 1 中^[9].无电化学沉积法制备一维铜纳米材料过程中发生的反应如下:

表 1 甲醛的标准氧化还原电位与 pH 值的关系

Table 1 Relationship between pH value and potential of standard-oxidation reduction of formaldehyde

pH 值	0	9	10	11	12	13	14
$\varphi^\ominus(\text{HCHO}/\text{HCOO}^-)$	0.06	-0.62	-0.71	-0.81	-0.87	-0.98	-1.00



其中: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0, E = 0.34 \text{ V}$;



由表 1 可见,在 pH 值大于 11 的条件下,甲醛才具有还原铜的能力,并且 pH 值越高,还原能力越强,若镀液的 pH 值过高,则镀液容易发生自发分解,因此,本文控制 pH 值在 12.5 左右.

为防止铜在强碱性镀液中沉淀,加入络合剂酒石酸钾钠以控制游离铜离子浓度.使用 NaH_2PO_2 预还原的目的是将活化过程中未被还原的钯离子还原.稀盐酸解胶的作用是破坏二价锡水解形成的凝胶,使具有催化活性的金属钯微粒裸露出来.

2.2 模板未经干燥处理的实验结果

氧化铝模板孔径约为 $200 \sim 300 \text{ nm}$,未经干燥处理,化学沉积铜 2 h 的样品形貌如图 1 所示.

如同花朵一样的铜下面是未完全溶解的氧化

铝模板形成的纳米带.由于未经干燥处理,通孔模板纳米孔道口被水膜封住,敏化液很难进入到孔道内部,使得模板仅有表面部分被活化,进而只在模板表面形成花状铜团簇.

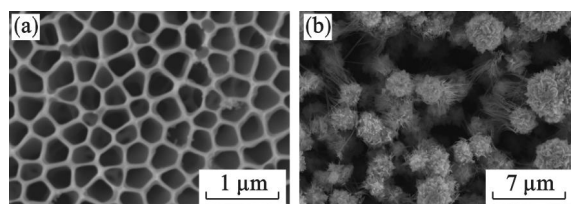


图 1 SEM 图像

Fig. 1 Images of SEM

(a)—氧化铝模板; (b)—未干燥处理模板上沉积铜.

2.3 不同沉积时间下制备的样品

经干燥处理的氧化铝模板化学沉积不同时间的样品形貌如图 2 所示,图 2 中 SEM 图像显示,沉积时间约为 50 min 时,形成的结构不够致密.沉积时间约为 70 min 时,部分被沉积的铜形成了

管状结构,有一些则为实心的棒状结构,另有一些颗粒铜存在.当沉积时间延长至约 90,110 min 时,被沉积的铜全部形成了纳米线.纳米线直径约为 200~300 nm,平均长度约为 5 μm .沉积时间为 110 min 的纳米线,表面更光滑平整,结构也更致密. SnCl_2 敏化的氧化铝模板,水洗时, SnCl_2 水解形成 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 膜粘附在模板的孔壁上.活化时,活化液中的 PdCl_2 通过 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 被还原,形成一层不连续分布的 Pd 原子层.经过预还原及解胶处理后,模板孔壁上的活性位点仍然是分散、不连续的.化学沉积时,铜离子不断在这些活性位点上被还原成小颗粒,当颗粒生长到与相邻活性位点的颗粒相接触时,开始形成管状结构.继续沉积时,管壁厚度增加,形成纳米线.沉积时间延长,间隔较远铜颗粒间的空隙减小,使得纳米线表面更光滑,结构更致密.

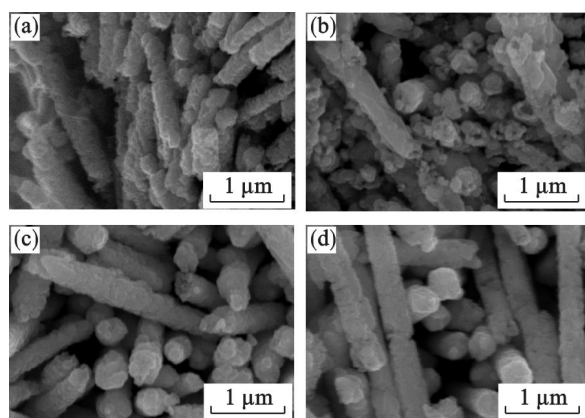


图 2 不同沉积时间样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of sample with different deposition time

(a)—50 min; (b)—70 min;
(c)—90 min; (d)—110 min.

氧化铝模板中铜纳米线的 XRD 谱图如图 3 所示.可能因为氧化铝为非晶态结构,因此图中并未出现氧化铝模板的峰.结合 XRD 谱图使用 jade 6 软件通过 Scherrer 公式计算得出:纳米线中铜晶粒尺寸约为 23.8 nm,纳米线直径为 200~300 nm,长度约为 5 μm .铜晶粒尺寸远远小于铜纳米线的尺寸.由此可推断铜纳米线可能为多晶结构.假设铜纳米线为沿着某一晶面生长的单晶结构,那么, Scherrer 公式计算得出的该晶面晶粒尺寸应大于 100 nm,这与实际计算得出的结果不符,因此,认为该铜纳米线为多晶结构.

2.4 不同敏化液对实验的影响

用水配制的 SnCl_2 敏化液,使用一段时间后, Sn^{2+} 很容易水解生成 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 白色沉淀^[10].用

95% 乙醇代替水配制的敏化液几乎完全透明,并且长时间使用后透明度仍无明显改变.分别使用乙醇和水配制敏化液,沉积铜后的 SEM 形貌如图 4 所示.使用水配制的敏化液,沉积时间为 30,50 min 时,大部分铜已沿着纵向被沉积.而使用 95% 乙醇配制的敏化液,沉积时间为 40,60 min 时,被沉积的铜呈颗粒状.这是因为模板放入水中时,在乙醇与水混溶的过程中,模板上各部位的扩散速率不完全相同,导致模板发生了自旋转,使得 SnCl_2 水解形成的膜被破坏,活性位更分散、不连续,因此,沉积的铜较难形成纳米线.

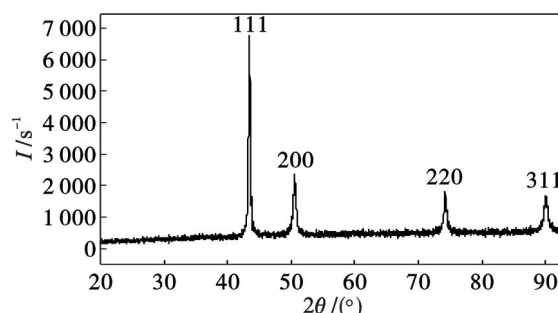


图 3 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of Cu nanowires

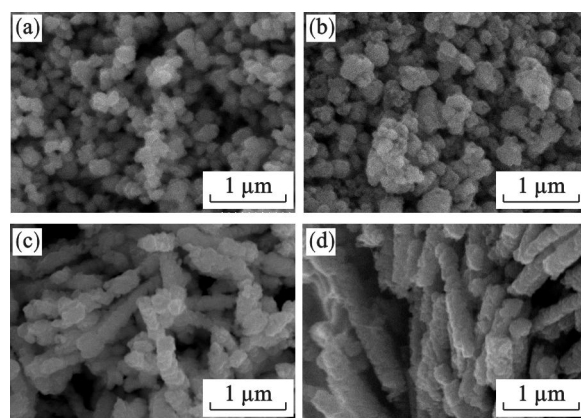


图 4 样品的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of samples

95% 乙醇配制的敏化液,沉积时间: (a)—40 min;
(b)—60 min. 水配制的敏化液,沉积时间:
(c)—30 min; (d)—50 min.

3 结 论

1) 在没有模板限制的情况下,无电化学沉积的铜原子自催化生长形成类似于花瓣的结构.

2) 无电化学沉积时,铜离子首先在活性位点上被还原形成微小晶粒,当小晶粒生长到与相邻活性位点的晶粒相互接触时,开始形成管状结构.再继续沉积时,管壁厚度增加进而形成纳米线.

(下转第 1315 页)