

## PS 模板法制备铜纳米颗粒

李绍元<sup>1</sup>, 马文会<sup>1</sup>, 周 阳<sup>1</sup>, 陈秀华<sup>2</sup>, 王燕凤<sup>1</sup>, 吴兴惠<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 云南大学 材料科学与工程学院, 昆明 650091)

**摘 要:** 采用双槽电化学腐蚀法制备多孔硅(porous silicon, PS), 对其进行超声后处理. 以 PS 为模板采用一步浸渍沉积法制备大小均匀、形状规则的铜纳米颗粒, 并研究沉积时间对纳米颗粒形状、尺寸的影响. 结果表明: PS 超声后处理并未造成其物理和化学结构的破坏, 大量的硅氢键( $\text{SiH}_x$ )和蜂窝状多孔结构(直径 150 nm 左右)分别为纳米铜的形成和生长提供了还原剂和场所; 沉积时间对铜纳米颗粒形貌具有重要影响, 当沉积时间为 40 s 时得到形状和尺寸较为均匀的铜纳米颗粒.

**关键词:** 多孔硅(PS)模板; 浸渍沉积; 铜纳米颗粒

中图分类号: U 461; TP 308

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2013)10-1581-05

## Preparation of Cu Nano-particles With PS Template

LI Shao-yuan<sup>1</sup>, MA Wen-hui<sup>1</sup>, ZHOU Yang<sup>1</sup>, CHEN Xiu-hua<sup>2</sup>, WANG Yan-feng<sup>1</sup>, WU Xing-hui<sup>2</sup>

(1. Faculty of Metallurgical and energy engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;  
2. Faculty of Physical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** Porous silicon (PS) was prepared by the double-cell electrochemistry corrosion, and undergone an ultrasonic post-treatment after etching. The Cu nanoparticles with the uniform size and regular shape were prepared by one step impregnation on the treated PS template. The effect of deposition time on shapes and sizes of nanoparticles was investigated. Results show that ultrasonic post-treatment does not destroy the physical and chemical structure of PS, plenty of  $\text{SiH}_x$  species and honeycomb-like porous structure (about 150 nm) provide reduction and site of formation and growth of Cu nanoparticles, respectively. The deposition time plays a key role on the shape and size of Cu nano-particles, and Cu nano-particles with the uniform size and regular shape are obtained when the time was 40 s.

**Key words:** porous silicon (PS) template; impregnation deposition; Cu nano-particles

纳米颗粒由于具有比表面积大、表面能高、表面存在大量的未饱和键等特点而具有极强的化学活性和高的不饱和性, 从而表现出量子尺寸效应、表面效应以及库仑阻塞效应等奇特的物理化学性质<sup>[1]</sup>. 铜纳米颗粒作为一种新型功能材料, 在现代工业中具有广范的运用领域. 铜纳米颗粒有很高的表面活

性和选择性, 可作为优良的催化剂广泛用于冶金和石油化工领域以及在高分子聚合物的氢化和脱氢反应中<sup>[2]</sup>, 铜纳米颗粒还可作为添加剂添加到润滑油中制备高级润滑剂<sup>[3-4]</sup>.

目前为止, 铜纳米粒子的制备方法已很成熟, 主要有模板法<sup>[5]</sup>、化学气相沉积法<sup>[6]</sup>、液相还原

收稿日期: 2012-05-23.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0387); 云南省教育厅科学研究基金资助项目(2011J074).

作者简介: 李绍元(1987—)男, 博士研究生, 主要从事硅基纳米多孔材料制备、材料表面修饰及运用方面的研究, E-mail: lsy415808550@163.com.

通信作者: 马文会(1973—)男, 教授, 主要从事冶金物理化学、有色金属冶金、硅材料及硅基纳米材料的表面修饰及其运用方面的研究, E-mail: mwhsilicon@163.com.

法<sup>[7-8]</sup>、机械化学法等<sup>[9]</sup>。模板法是以模板为主体构型去控制纳米颗粒的尺寸、形貌的一种方法,它具有工艺流程简单、容易控制等优点。多孔硅(porous silicon, PS)作为一种新型功能材料正在得到越来越多的关注。PS在光电器件<sup>[10]</sup>、化学传感器<sup>[11-12]</sup>、太阳能电池<sup>[13-14]</sup>、燃料电池<sup>[15]</sup>、医学<sup>[16-17]</sup>、场致电子发射等领域的运用都有报道。PS具有比表面积大、表面活性高、孔径大小与分布可控和表面还原性强等特点,它易于从含金属离子的溶液中直接还原出金属实现原位沉积或纳米自组装。本文基于PS的结构特点和表面化学特性,将其作为模板采用浸渍沉积法来制备铜纳米颗粒,研究了沉积时间对纳米颗粒尺寸和形貌的影响,并对沉积机理进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

双抛单晶硅片(P(100),电阻率为 $0.01 \sim 0.09 \Omega \cdot \text{cm}$ ,厚度为 $450 \sim 520 \mu\text{m}$ ),中国电子科技集团第四十六研究所;氢氟酸、无水乙醇、硝酸铜,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丙酮,分析纯,汕头市达濠区精细化学品有限公司。

78HW-1型恒温磁力搅拌器,杭州仪表电机有限公司;恒流源,北京东方晨晨科技有限公司;EQUINOX 55型傅里叶变换红外光谱仪,德国BRUKER公司;QUANTA200型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),荷兰FEI公司;TTR III型转靶多功能X射线衍射仪,日本理学公司;5500型原子力显微镜,美国安捷伦科技有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 PS模板的制备

在对单晶硅片进行阳极氧化以前,先将其依次放入丙酮、乙醇溶液中超声清洗15 min,随后将硅片放入5%的氢氟酸溶液中浸泡10 min以除去表面氧化层。将清洗好的硅片安装在自制的聚四氟乙烯电解槽中(如图1所示),以铂片作为对电极且与直流电源相连来提供腐蚀所需的电流。电解液为体积比为1:3的 $w = 40\%$ 的氢氟酸与无水乙醇的混合液,在电流密度为 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的条件下阳极氧化20 min得到PS。

#### 1.2.2 PS的后处理

将上述得到的PS放入乙醇中浸泡5 min后取出 $\text{N}_2$ 吹干,使其表面严重龟裂,之后在乙醇溶液中进行超声处理以便把PS表面龟裂层除去,露出蜂窝状多孔层。

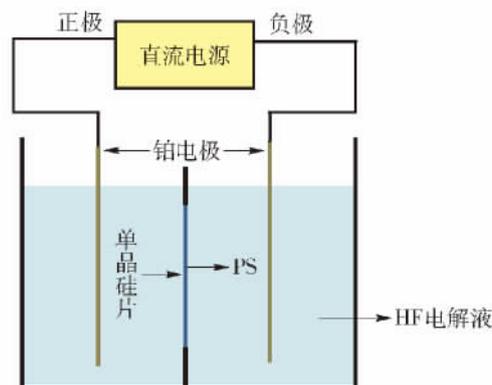


图1 双槽电化学腐蚀制备PS示意

Fig. 1 Schematic of the electrochemical cell with two tanks

### 1.2.3 金属纳米颗粒的制备

将超声处理过的PS放入100 mL浓度为 $10 \text{ mmol}/\text{L}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,在室温条件下,选择不同的沉积时间进行沉积。沉积时间分别为10、20、40、60 s。沉积完成后立刻用大量的去离子水冲洗PS表面,并用氮气将样品吹干备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS后处理表征

PS是一种海绵状的中空结构,刚制备的PS在其海绵状的多孔腔体内充满了液体。在干燥过程中,液体挥发带来的表面张力使得PS表面产生龟裂<sup>[18]</sup>。很多研究主要通过减小表面张力以防止PS表面龟裂的产生,其中包括戊烷干燥法、超临界干燥法、冷冻干燥法和缓慢干燥法等。本文采用与以上方法截然相反的思路,使PS在干燥过程中产生较大表面张力使其表面严重龟裂,之后采用超声处理除去龟裂层,使其蜂窝状多孔层暴露出来。超声处理前后的PS表面形貌如图2所示。

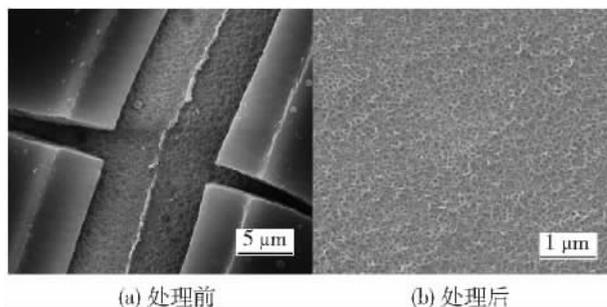


图2 PS表面超声处理前后表面SEM照片

Fig. 2 SEM images of PS before and after ultrasonic treatment

通过图2(a)可发现, $\text{N}_2$ 气吹干的PS表面龟裂

现象十分严重,经过超声处理之后,表面龟裂层完全除去(图 2(b)),露出孔径分布较为均匀的蜂窝状多孔层,孔径分布在 150 nm 左右.由此表明,超声后处理的思路和方法具有快速、简单易行的特点且处理后不会导致多孔层的坍塌.

## 2.2 铜纳米颗粒 AFM 表征

将上述经过超声处理的 PS 作为模板,采用一步浸渍沉积法在其表面生长铜纳米颗粒,研究不同沉积时间对铜纳米颗粒形貌的影响.对不同沉积时间下得到的样品进行原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)表征如图 3 所示.图 3(a)为沉积 10 s 样品的 AFM 表征,PS 表面已产生大量细小的纳米颗粒,大量尺寸较小的孔被铜纳米颗粒所覆盖,但仍有较大的孔清晰可见.此现象表明,溶液中的铜离子被快速还原成为金属铜纳米颗粒,这种快速的还原能力得益于 PS 表面强还原性物种( $\text{SiH}_3$ )的存在.随着沉积时间的增加,纳米颗粒数量和尺寸都逐渐增加,将多孔层完全覆盖,当沉积时间为 40 s 时,铜纳米颗粒形状最为规则、尺寸也较为均匀.但当沉积时间为 60 s 时,纳米颗粒开始出现团聚、长大导致样品表面变得粗糙不均匀.实验中还对不同沉积时间下样品表面粗糙度进行了统计如图 4 所示.

从图 4 可看出,沉积时间在 40 s 以前,PS 表面的粗糙度有逐渐下降的趋势,从开始的 26.1 nm 下降到 12 nm.粗糙度的下降表明,沉积开始时,纳米颗粒的沉积优先从 PS 的孔道开始,纳米颗粒的填充导致 PS 表面变得平整,但随着沉积时间的继续增加,PS 表面的粗糙度明显增大为 47.1 nm.此现象也说明 PS 表面沉积的纳米铜颗粒开始出现团聚和长大.

## 2.3 成分表征

为了对 PS 表面纳米颗粒的物相进行分析,将在硝酸铜溶液中沉积 40 s 后的样品进行 XRD 表征,由图 5(a)可知,PS 表面除了单晶硅的峰之外,主要有二氧化硅和铜 2 种物相的特征峰,二氧化硅的产生主要由于溶液中铜离子被还原的时候伴随着硅氢物种的氧化所致.铜纳米颗粒在  $43.1^\circ$  处出现了其(111)晶面的特征峰且强度很低,这是由于沉积时间较短,铜纳米膜太薄且没有形成很好的晶体结构所致.为了进一步证实纳米颗粒的物相,对样品进行了 EDS 分析,将样品放大到 3 万倍后对其进行面扫描,结果如图 5(b)所示,从结果可看出样品中只有硅和铜 2 种成分,由于铜纳

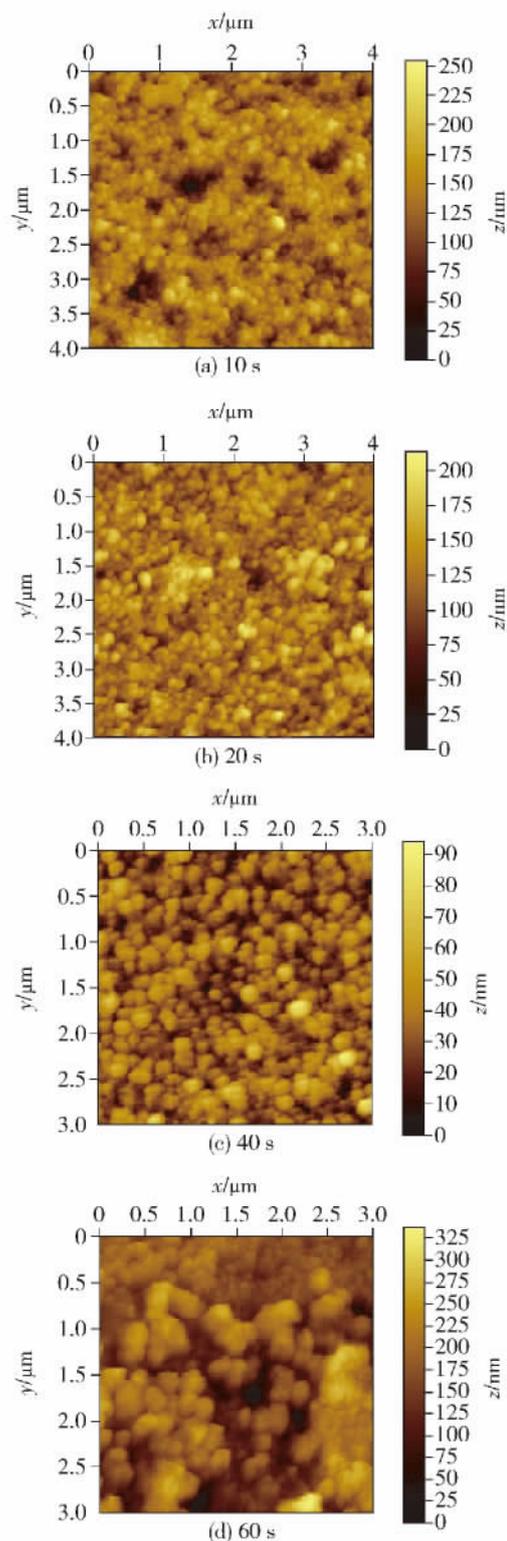


图 3 不同沉积时间铜纳米颗粒的 AFM 照片

Fig. 3 AFM images of different deposition time of copper nanoparticles

米颗粒薄膜比较薄,所以测得的量比较少(约占 7.68%).由此可见,通过浸渍沉积方法在 PS 表面得到了铜纳米颗粒.

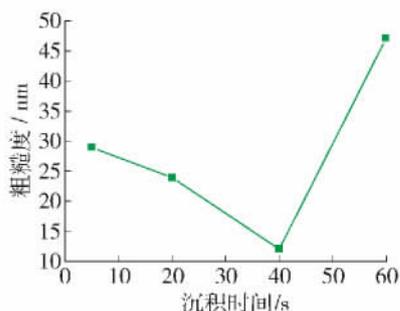


图4 PS表面粗糙度随沉积时间的变化

Fig. 4 Effect of deposition time on PS surface roughness

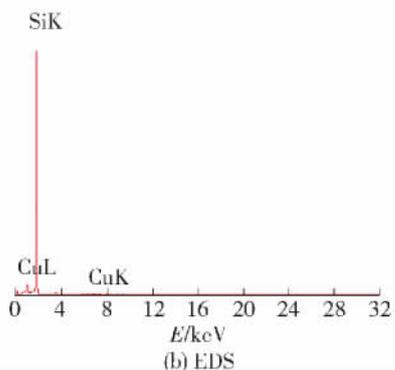
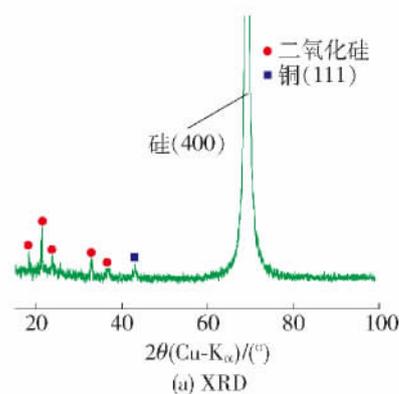


图5 沉积铜40s后样品的XRD和EDS谱

Fig. 5 XRD and EDS pattern of the sample after 40 s deposition

## 2.4 沉积机理讨论

为研究PS表面的化学结构,对超声处理之后的PS模板进行傅里叶变换红外(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)光谱分析,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 波数范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

图6中 $2087\sim 2137\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收带分别对应 $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$ 和 $\text{SiH}_3$ 的伸缩振动模型<sup>[19]</sup>, $912\text{ cm}^{-1}$ 对应 $\text{SiH}_2$ 的剪切振动模型, $667\text{ cm}^{-1}$ 对应 $\text{SiH}$ 的形变模振动峰<sup>[20]</sup>。谱中锯齿状波是由于光谱在PS表面干涉引起。通过以上分析可看出乙醇中超声处理

PS并不会导致PS表面还原基团( $\text{SiH}_x$ ,  $x=1, 2, 3$ )的消失,这为溶液中铜离子的快速还原成金属纳米铜颗粒提供了条件,金属离子在PS表面的沉积反应方程式可表述如下<sup>[21]</sup>。

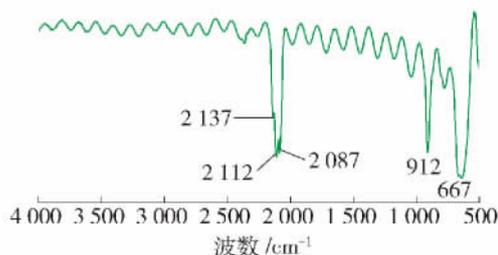
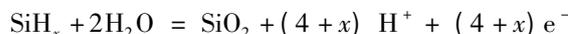


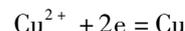
图6 PS模板的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectrum of PS template

硅的氧化过程:



金属离子的还原过程:



## 3 结论

1) 本文中提出的超声后处理PS的方法具有快速、简单易行的特点,处理后的PS表面呈现出孔径分布均匀( $150\text{ nm}$ )且被大量的还原物种( $\text{SiH}_x$ )覆盖的多孔层,它为纳米铜的沉积和生长提供了条件。

2) 随着沉积时间从 $10\text{ s}$ 增加到 $60\text{ s}$ ,铜纳米颗粒逐渐长大,当沉积时间为 $40\text{ s}$ 时,PS表面形成形状规则、尺寸均匀的铜纳米颗粒,这表明以PS作为模板制备铜纳米颗粒具有简单、高效的优点。

## 参考文献:

- [1] LEWIS L N. Chemical catalysis by colloids and clusters [J]. Chemical Reviews, 1993, 93: 2693-2730.
- [2] 杨晓红,魏智强,汪宝珍,等. Cu纳米颗粒的晶格畸变研究[J]. 粉末冶金技术, 2011, 29: 83-87.  
YANG Xiao-hong, WEI Zhi-qiang, WANG Bao-zhen, et al. Investigation of lattice distortion for copper nanoparticles [J]. Powder Metallurgy Technology, 2011, 29: 83-87. (in Chinese)
- [3] WANG X B, LIU W M, YAN F Y. Synthesis of diakyl dithiophosphate surface-capped copper nanoclusters [J]. Chemistry Letters, 2004, 33: 196-197.
- [4] 张虹,白书欣,赵恂,等. 化学还原法制备铜纳米粉[J]. 机械工程材料, 1998, 22: 33-37.  
ZHANG Hong, BAI Shu-xin, ZHAO Xun, et al. Nanometer-scale copper powders prepared by chemical reduction method [J]. Materials for Mechanical

- Engineering, 1998, 22: 33-37. (in Chinese)
- [5] 刘浪,王剑华,陈添才,等. 径迹刻蚀模板法制备铜纳米线[J]. 南方金属, 2009, 169: 5-8.  
LIU Lang, WANG Jian-hua, CHEN Tian-cai, et al. Copper nanowire fabricated by track-etched templates [J]. Southern Metals, 2009, 169: 5-8. (in Chinese)
- [6] 张颖,林梁旭,阎子峰,等. 低温 MOCVD 法制备铜纳米棒 [J]. 科学通报, 2006, 51: 2309-2314.  
ZHANG Ying, LIN Liang-Xu, YAN Zi-Feng, et al. Copper nanorod fabricated by low-temperatures MOCVD [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51: 2309-2314. (in Chinese)
- [7] 黄钧声,聂玉营,陈颖. 液相还原-步法制备超细铜纳米流体的研究 [J]. 功能材料, 2010, 41: 1458-1460.  
HUANG Jun-sheng, NIE Yu-ying, CHEN Ying. Ultrafine copper nanofluids made by a one-step aqueous reduction [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41: 1458-1460. (in Chinese)
- [8] 李延军,唐建国,刘继宪,等. 粒径可控的铜纳米粒子的液相还原法制备 [J]. 化学工程师, 2008(5): 17-24.  
LI Yan-jun, TANG Jian-guo, LIU Ji-xian, et al. Synthesis of size-controllable for copper nanoparticles by liquid-phase method [J]. Chemical Engineer, 2008(5): 17-24. (in Chinese)
- [9] 黄钧声,任山. 铜纳米粉研制进展 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19(2): 76-79.  
HUANG Jun-sheng, REN Shan. Development on nanocrystalline powder copper preparation [J]. Materials Science & Engineering, 2001, 19(2): 76-79. (in Chinese)
- [10] ERSIN K. White light luminescence from annealed thin ZnO deposited porous silicon [J]. Journal of Luminescence, 2010, 130: 1295-1299.
- [11] SERDAR O, JAMES L G A. Phosphine detection matrix using nanostructure modified porous silicon gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 151: 274-280.
- [12] ISLAM T, SAHA H. Study of long-term drift of a porous silicon humidity sensor and its compensation using ANN technique [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2007, 133: 472-479.
- [13] OSORIO E, URTEAGA R, ACQUAROLI L N, et al. Optimization of porous silicon multilayer as antireflection coatings for solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(11): 3069-3073.
- [14] 黄金昭,徐征,朱琳,等. 多孔硅的不稳定性对太阳能电池的影响 [J]. 光电子激光, 2005, 16: 1421-1428.  
HUANG Jin-zhao, XU Zheng, ZHU Lin, et al. Effect of porous silicon's instability on solar cells [J]. Journal of Optoelectronics Laser, 2005, 16: 1421-1428. (in Chinese)
- [15] PICHONAT T, GAUTHIER-MANUEL B. Realization of porous silicon based miniature fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2006, 154: 198-201.
- [16] ANGLIN E J, CHENG L, FREEMAN W R, et al. Porous silicon in drug delivery devices and materials [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60: 1266-1277.
- [17] VACCARI L, CANTON D, ZAFFARONI N, et al. Porous silicon as drug carrier for controlled delivery of doxorubicin anticancer agent [J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83: 1598-1601.
- [18] GRINING U, YELON A. Capillary van der waals forces and mechanical stability of porous silicon [J]. Thin Solid Films, 1995, 255: 135-138.
- [19] SAM S, CHAZALVIEL J N, GOUGET-LAEMMEL A C, et al. Covalent immobilization of amino acids on the porous silicon surface [J]. Surface and Interface Analysis, 2010, 42: 515-518.
- [20] 郭享群. 铜-多孔硅光致发光和红外光谱研究 [J]. 光子学报, 1996, 25: 605-608.  
GUO Xiang-qun. Study of photoluminescence and infrared spectra on Cu-porous silicon [J]. Acta Photonica Sinica, 1996, 25: 605-608. (in Chinese)
- [21] 常彦龙,苏旭,时雪钊,等. 多孔硅上贵金属的浸入沉积 [J]. 化学学报, 2007, 65: 2527-2532.  
CHANG Yan-long, SU Xu, SHI Xue-zhao, et al. Immersion deposition of noble metal on porous silicon [J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65: 2527-2532. (in Chinese)

(责任编辑 吕小红)