

超长五重对称铜微米线的水热合成

张桐瑜, 李娜, 陈敏东, 滕飞

(南京信息工程大学, 江苏 南京 210044)

摘要: 利用简单水热法制备了高质量的超长铜微米线, 并采用 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电镜 (SEM) 氮气吸附表征了产品的结构和形貌、织构性质。结果表明, 所得铜微米线具有五重对称的正五棱柱状孪晶结构。铜微米线的形成, 被归因于 CTAB 对铜{100}面的吸附和铜晶体结构内部张力的协同作用。并且研究了产品对过氧化氢辅助的罗丹明 B 的催化脱色性能。在微米铜上过氧化氢辅助的罗丹明 B 脱色反应的表现反应速率常数 ($k_a=0.00484 \text{ min}^{-1}$) 为体相铜的 ($k_a=0.0014 \text{ min}^{-1}$) 3.5 倍, 这归因于前者较高比表面积和微米尺寸。本制备方法具有产率高 (高达 85.9%)、操作简单等优点, 易于放大制备。

关键词: 水热; 五重对称; 铜微米线

中图分类号: O79

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0782-06

铜作为一种储量丰富且廉价的金属材料在许多领域具有实际应用价值, 尤其微纳米尺度的铜在太阳能电池^[1]、发光二极管^[2]、催化剂^[3]和透明电极^[4]等方面得到广泛应用。因此, 单晶微纳米铜的制备引起人们广泛关注。在常规低维结构的微纳米铜 (带、线、棒) 的制备方面, 人们已经获得多种较为成熟的方法, 包括电化学反应、气相沉积、软硬模板法以及溶胶凝胶法等^[5]。近几年, 一种具有特殊的五重对称孪晶结构由于它们的光学各向异性和高度局部化的等离子体激元模式的存在使其在生物传感器等多种潜在应用领域中得到人们特别关注^[6]。目前关于这种特殊结构铜的主要制备方法有: 在 TaN/Si 片上气相沉积法制备^[7]; 在水相或者油相中利用联氨^[8]或多元醇^[9]还原铜的方法制备; 在减压脱泡后利用氩气保护迅速升温使一价铜离子在高温下发生歧化反应制备^[10]等。但是上述方法存在实验条件苛刻且不易操作的缺点, 如减压脱泡和惰性气体保护; 或者制备过程复杂、成本高昂等缺点, 如使用气相沉积法。另一方面, 所其制备的产物具有尺寸有时不均匀、不具有完美的五重对称结构等缺点, 如: 顶端的孪晶面不均分、铜线/棒尾端顶部粗。本研究利用简单的水热法, 采用 CTAB 作为金属铜的五重对称结构导向剂, 并利用乌洛托品水解产生的甲醛和氨原位还原二价铜离子, 制备了较高质量的五重对称结构的超长铜微米线。本法克服了现有方法

操作复杂和产品质量较差等缺点, 尤其本方法具有产量高、重复性好、操作简单等优点, 容易实现放大制备。因此, 这对促进铜在微电子元器件应用研究具有重要意义。

1 实验

本实验所使用试剂均为分析纯, 并未进行纯化处理。硫酸铜 (CuSO_4 , 分子量: 159.60, 上海新宝精细化工厂), 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{EDTANa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分子量: 372.24, 国药集团化学试剂有限公司), 六亚甲基四胺 (HMT, 分子量: 140.19, 上海凌峰化学试剂有限公司), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 分子量: 364.45, 上海凌峰化学试剂有限公司)。

在室温和磁力搅拌下, 将 3.72 g (0.01 mol) 乙二胺四乙酸二钠盐、1.6 g (0.01 mol) CuSO_4 、1.4 g (0.01 mol) 乌洛托品、0.8 g 十六烷基三甲基溴化铵依次溶解于 35 mL 去离子水中, 搅拌, 直至溶液澄清; 然后, 将溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢水热反应釜中, 在 135~180 °C 下, 反应 0.5~5 d。当反应结束后自然冷却降至室温, 将产物离心分离, 并用乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 在鼓风干燥箱中 60 °C 干燥 12 h。

样品的晶相表征使用 X 射线多晶粉末衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-2550VB), 使用石墨单色化铜靶照射 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 操作电压和电流分别为 40 kV 和 50 mA。

收稿日期: 2015-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (21377060, 21103049); 江苏省自然科学基金 (BK2012862); 江苏省环保重点项目 (2012028); 国家教育部留学回国科学基金 (2013S002); 江苏省环境科学与工程优势学科平台 (PAPD, 2013S002)

作者简介: 张桐瑜, 男, 1993 年生, 硕士生, 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044, E-mail: 342182716@qq.com

扫描范围为 $10^{\circ}\sim 70^{\circ}(2\theta)$, 扫描速率为 $10^{\circ}/\text{min}$ 。样品的微观结构通过扫描电子显微(SEM, Hitachi SU-1510)表征, 加速电压为 15 keV 。样品的比表面在美国麦克ASAP2020全自动比表面及孔隙度分析仪测定。

将 0.1 g 铜微米线加入至 40 mL 浓度为 50 mg/L 的罗丹明 B(RhB)水溶液, 加入 150 mL 水, 然后加入 10 mL 质量分数为 30% 的过氧化氢, 在室温下进行脱色, 采用紫外-可见分光光度计测试 RhB 吸光度变化, 根据朗白-比尔定律计算 RhB 浓度变化。同样条件下做对照实验: 采用 0.1 g 体相铜替代铜微米线。实验前, 体相铜用 5% (质量分数) 稀硝酸洗去铜表面的氧化物或吸附物, 直到体相铜表面颜色变得光亮。

2 结果与讨论

2.1 铜微米线的表征

图 1 显示了在最佳条件下所制备的铜微米线的 SEM 照片和 XRD 图谱。图 1a 可见, 尽管不同铜线的表面光洁度、曲折度、均匀性、铜线长度和径向宽度存在一定差别, 但从 SEM 照片统计结果表明, 铜线直径为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$, 长度 $200\sim 300\text{ }\mu\text{m}$, 径向比接近于 200 。大多数铜线顶端都是残缺不全, 少量铜线具有清晰的正五棱柱状结构, 棱角和晶面清晰, 并且光滑平整无其他颗粒吸附, 如图 1b 所示形貌。由图 1c 可见, 样品的衍射峰分别对应于面心立方结构(fcc)铜的(111)、(200)晶面 (标准卡号 PDF No.04-0836), 没有其他杂

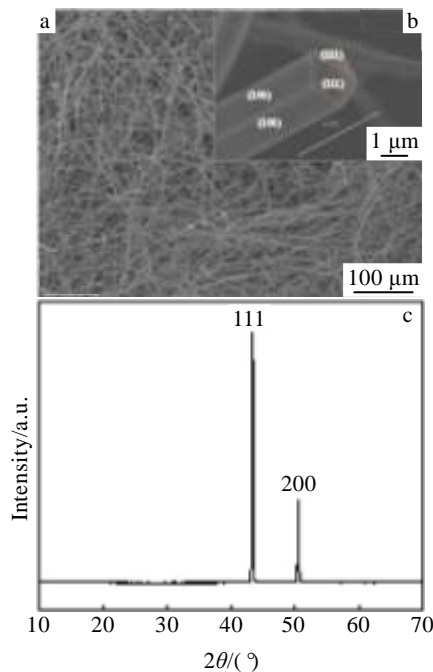


图 1 铜微米线的 SEM 照片和 XRD 图谱

Fig.1 SEM images (a, b) and XRD pattern (c) of copper microwires prepared at 150°C for 5 d

质峰出现, 表明获得了纯相的铜微米线。尽管尝试采用 HRTEM 表征铜微米线的表面结构, 但由于其较大尺寸, 无法得到相应结果。因此, 目前尚无法提供直接的实验证据, 如生长面和生长方向。文献报道了金、银、钯等五重对称的孪晶结构由 5 个{100}侧面和 5 个{111}顶面组成^[11-15]。对于面心立方金、银、钯等晶体而言, 不同晶面的表面能大小顺序为 $\{110\} > \{100\} > \{111\}$ ^[12]。

2.2 反应时间、温度和 CTAB 浓度的影响

图 2 给出了不同反应时间的样品的 SEM 照片。当反应时间小于 12 h 时, 没有得到产物。当反应时间为 12 h 时, 产物主要是径向比为 10 左右的铜微米棒和少量颗粒, 且五重对称结构铜棒数量较多 (图 2a); 反应时间在 1 d 时, 样品与 12 h 时相类似 (1 d 样品的 SEM 略); 反应在 $2\sim 3.5\text{ d}$ 时, 产物的结构演化最为明显, 由棒状向线状铜进行过渡, 并且产物中五重结构铜棒数量有较少趋势 (图 2b、2c); 当反应时间为 5 d 时, 铜线的平均长度达到 $300\text{ }\mu\text{m}$, 个别铜线的长度甚至达到毫米级, 并且五重结构铜棒数量明显减少。 4 与 5 d 时样品基本相类似 (4 d 样品的 SEM 略)。总之, 随着反应时间的延长, 产物由最初的微米棒和颗粒逐渐生长演化为径向比大于 10 的铜微米线, 而且五重对称的微米棒数量明显较少 (图 2c、2d)。图 3 给出了不同反应时间下样品的平均尺寸与径向比。铜微米线的长度随着反应时间的增加而明显变长 (20 、 90 、 160 、 $300\text{ }\mu\text{m}$), 但其直径变化不明显 (1.75 、 2 、 1.75 、 $1.56\text{ }\mu\text{m}$)。还发现, 在 $2\sim 5\text{ d}$ 范围内, 随着时间的进一步延长, 铜微米线的平均直径有逐渐减小的趋势 (2 、 1.75 和 $1.56\text{ }\mu\text{m}$)。在整个时间范围内, 铜微米线的径向比随着时间的延长快速增大, 反应时间为 5 d 时, 产品的径向比将接近于 200 。XRD 证明样品皆为纯相铜 (图略)。

图 4 给出了不同 CTAB 加入量时样品的 SEM 照片。在不使用 CTAB 时, 产物为无规则团聚的微米铜颗粒 (图 4a)。当加入 0.4 g CTAB 时, 有少量粗细不一的直径均匀的微米线形成产生, 而大部分的产物将会有很宽的直径分布范围 (图 4b)。这可能由于 CTAB 浓度较低, 对铜侧面吸附不完全, 不能有效限制其侧面生长; 而且, 此时内部张力将通过铜线侧面出现的凹槽而缓解 (图 4b 中箭头标出), 从而令侧面生长趋势变大, 这将直接导致所产生的铜线的直径在 $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 范围内变化, 分布较宽。从图 4b 可见, 铜微米线的最大直径可达到 $6\text{ }\mu\text{m}$, 为最佳条件所制备铜微米线直径的 3 倍。如果使 CTAB 的量降低为 0.2 g 时, 铜线直径在 $0.8\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 范围内, 分布范围变得更大; 这时铜微米线的最大直径为最佳条件下所得铜微米线的 15 倍 (SEM 照片略)。当 CTAB 为 0.8 g 时, 铜线表面光滑

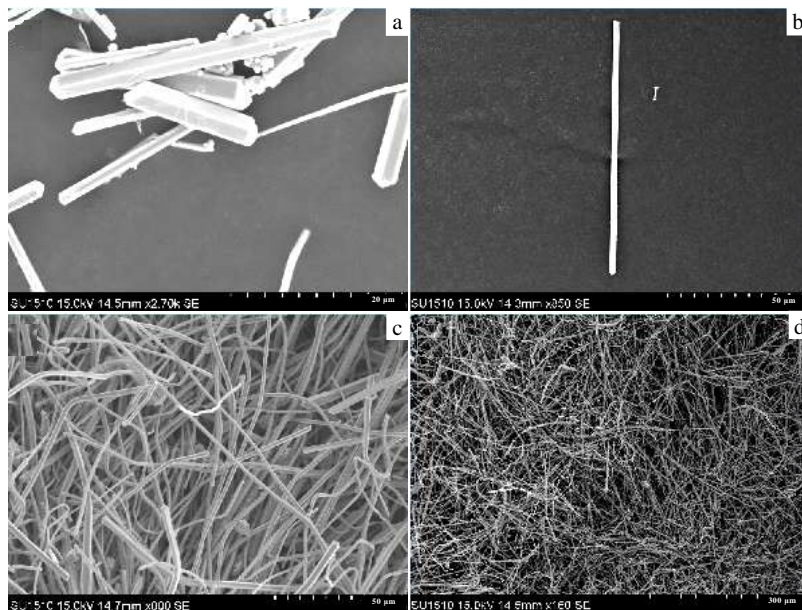


图 2 不同反应时间的样品 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the samples at 150 °C for different reaction time: (a) 12 h, (b) 2 d, (c) 3.5 d, and (d) 5 d

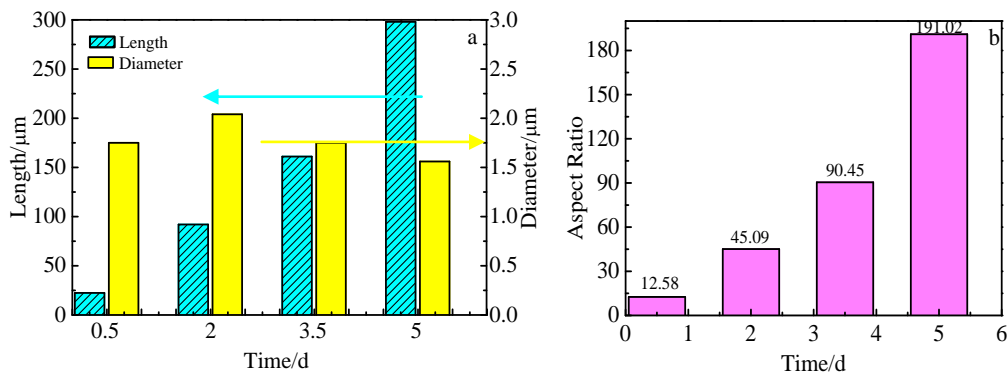


图 3 铜微米线尺寸随时间变化

Fig.3 Size changes of copper microwires at 150 °C for different reaction time: (a) diameter and length; (b) aspect ratio

且直径变得较均匀，直径大小分布在 1~2 μm 之间。而当 CTAB 量为 1.2 g 时，也产生了相当数量的不规则的颗粒。这可能是由于浓度过高的 CTAB 长链相互缠绕引起。

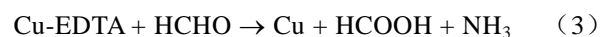
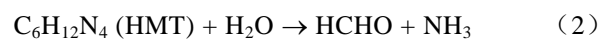
图 5 是不同温度下样品 SEM 照片。发现反应温度为 120 °C 时，没有出现线状结构，产物多为棒状和颗粒状（图 5a）；在温度低于 120 °C 以下时，即使将反应的时间延长至 10 d，也无法获得产物。这很有可能是由于温度的降低使甲醛对铜络合离子的还原能力显著减慢所导致的。而当温度升高时，发现铜微米线的直径也会变得大小不一，而且表面也同样会出现凹槽，并且这种趋势会随着温度进一步升高变得明显（图 5b、5c）。推测，在较高的温度下，由于分子间的热运动会变得更加剧烈，这有可能导致 CTAB 的聚集形态

发生较大变化；并且 CTAB 在铜表面的吸附数量降低（图 5d）。因此，这也将会使铜晶体内部的张力通过打开铜线外部的凹槽得到缓解，从而使铜线直径增大，均匀性变差。

2.3 铜微米线形成机理

本研究给出的这种五重对称铜微米线的生长机理如下：

首先，在水热条件下，乌洛托品（HMT）会逐渐分解为甲醛和氨，二价铜离子将被还原为铜^[15-19]。具体反应式如下：



一方面，HCHO 可能氧化成 HCOOH，另一方面

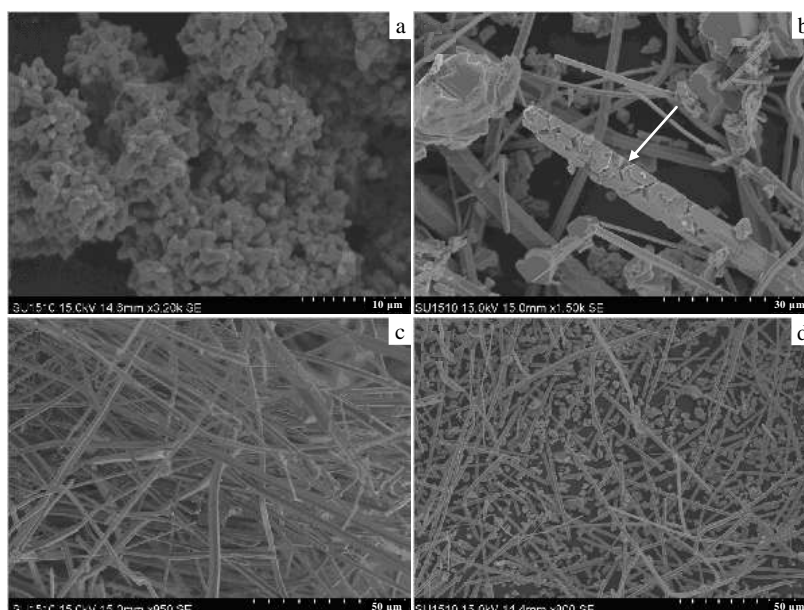


图 4 不同 CTAB 加入量的样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the sample with different CTAB amount: (a) 0 g, (b) 0.4 g, (c) 0.8 g, and (d) 1.2 g ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{ d}$)

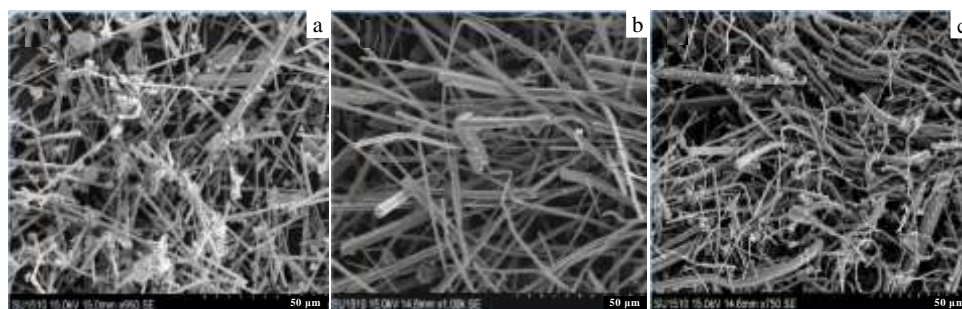


图 5 在不同温度下制备的样品 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the products prepared at different temperatures for 5 d: (a) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (c) $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{ d}$)

络合剂的存在大幅降低了 Cu^{2+} 的氧化能力; 同时, 在溶液中加入的 EDTANa_2 是一种对二价铜离子强有力的络合剂, 这会使溶液中游离的铜离子受限于铜配位化合物的缓慢解离, 从而控制了溶液中铜离子的浓度; 又由于溶液中铜离子不断地被还原而减少, 使铜配合物的解离不断的进行下去, 形成了铜络合物的解离、乌洛托品分解以及铜离子的还原过程相匹配的缓慢化学反应。在反应过程中, 由于 EDTANa_2 将铜离子以配合物的形式保护了起来, 这就避免了溶液中铜离子浓度过高而与溶液中其他物质发生反应生成氧化铜或者氧化亚铜, 或者溶液中铜离子浓度过高造成不可控生长。在这种铜离子缓慢释放和还原的过程中, 铜微米线将会逐渐生长变长。

其次, CTAB 在水介质中可形成多种液晶相, 总体上 CTAB 分散状态随浓度增大可以从球状胶束转变

成棒状胶束, 进而形成蠕虫洞(worm-hole)状溶致液晶相以及层状液晶相结构^[20,21]。这种棒状胶束结构类似形成了一个微反应器, 将会产生空间阻碍效应, 一定程度控制了铜线的生长。当然, 这种棒状胶束微反应器的形成很大程度上受 CTAB 浓度与反应温度影响。图 6 给出相应的 CTAB 自组装示意图, CTAB 分子将绝大部分有序排列吸附在所形成的棒状胶束结构的侧面。这种有序的吸附恰好可以对应于所形成的铜晶体的 $\{100\}$ 面; 相比之下, 只有数量较少 CTAB 分子聚集在顶端将所形成的棒状胶束封闭起来, 其吸附对应于铜微米线顶端的 $\{111\}$ 面。文献[22]已证明, CTAB 对于面心立方结构(fcc)金的 $\{100\}$ 面有较强的选择性吸附作用, 这种选择性吸附会大大降低金 $\{100\}$ 晶面的表面能。尽管无法证明 CTAB 对铜生长面的调控作用, 但考虑到铜和金具有相同的面心立方堆积结构。因此,

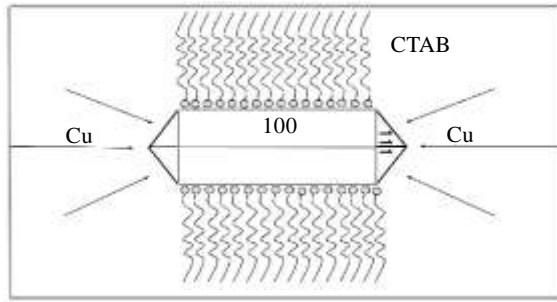


图 6 CTAB 聚集形态示意图

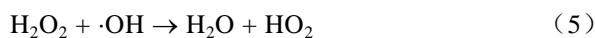
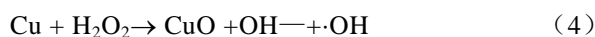
Fig.6 Schematic diagrams of the CTAB assemblies

可以合理的推断，由于这种在不同晶面选择性吸附概率的极大差别，使铜晶体{100}面的表面能大大降低，甚至低于{111}面的表面能，从而限制了{100}面的生长，最终 Cu 高比例暴露{100}面。因此，液晶微反应器的空间限制效应和 CTAB 对晶面的选择性吸附共同作用，导致这种铜微米线的形成。另外，这种五重对称的特殊结构铜微米线，可以看作是由 5 个正四面体单元组成的正十面体结构，也有利于铜晶体拉长，即有利于铜晶体轴向即[110]方向生长^[13,19,22,23]。铜晶体的两端的 10 个{111}面具有较高的表面能，尤其是{111}面之间的孪晶边界将会提供更多的活性生长位点，促使铜原子扩散并沉积在这种孪晶边界上，铜微米线不断的生长，形成类似正十面体被拉长所形成的线状结构^[24]。

综上分析，上述因素的协同作用，限制了{100}面的生长，最终改变了铜晶体的生长习性。值得注意的是，关于五重对称孪晶结构金属的生长机理，至今仍存在争议，需要进一步研究论证。关于这种新颖结构微米铜线的真实形成机理，目前尚无法得到直接证据。

2.4 铜微米线的催化性能

研究了铜微米线对过氧化氢催化罗丹明 B 的脱色活性，并与体相铜进行了对比（如图 7）。体相铜采用硝酸溶液进行了表面预处理，以去除表面氧化物或者杂质。在不同的脱色时间取样，采用分光光度计测定反应体系中罗丹明 B 的浓度。过氧化氢具有氧化性，会将铜氧化生成 CuO，CuO 催化 H₂O₂ 分解产生更多的超氧自由基 O₂⁻/HO₂[·]氧化罗丹明 B，反应式如下^[25]：



由图 7a 可见，铜微米线能够催化过氧化氢分解，因而有效使罗丹明 B 脱色；而体相铜对过氧化氢分解几乎

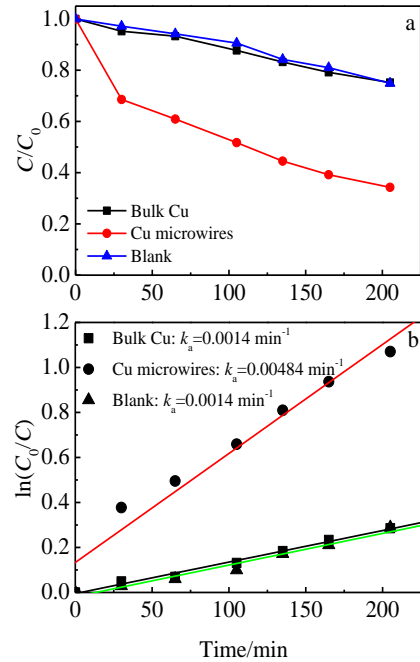


图 7 Cu 微米线上的过氧化氢辅助的罗丹明 B 脱色活性曲线与动力学曲线

Fig.7 Activity curves (a) and kinetic curves (b) of H₂O₂-assisted decoloring reaction of RhB over Cu samples

没有催化作用，罗丹明 B 脱色与空白实验一致。由反应动力学曲线可见（图 7b），铜微米线上罗丹明 B 的脱色表现反应速率常数(0.004 84 min⁻¹)为体相铜上(0.0014 min⁻¹)的 3.5 倍，铜微米线具有较高的催化性能。这主要归因为前者较高的比表面积(4.2 m²/g)和较小尺寸，体相铜线比表面积只有 0.1 m²/g。此外，由于面心立方晶体金属不同晶面的表面能大小顺序为{110}>{100}>{111}^[12]。因此，微米铜线表面可能高能面{100}的暴露，也可能有利于活性提高，这需要进一步研究证实。

3 结 论

1) 采用水热法制备了超长的五重对称结构的铜微米线。反应温度、时间、CTAB 浓度对于微米铜线的形成具有关键性影响。在一定范围内，提高反应温度、增加反应时间和 CTAB 的浓度，均有利于五重对称孪晶铜微米线的形成。

2) 对于过氧化氢辅助的罗丹明 B 脱色反应，由于铜微米线具有较大的比表面和五重对称孪晶结构，因此，铜微米线的催化活性远远高于体相铜。

参考文献 References

[1] Rathmell A R, Bergin S M, Wiley B J. *Adv Mater*[J], 2010, 22:

- 3558
- [2] O'Dwyer C, Szachowicz M, Sotomayor M *et al. Nat Nanotech* [J], 2009, 4: 239
- [3] Lisiecki I, Kongehl H S, Pileni M P. *Langmuir*[J], 2000, 16: 8802
- [4] Wu H, Hu L B, Cui Y *et al. Nano Lett*[J], 2010, 10: 4242
- [5] Chang Y, Lye M L, Zeng H C. *Langmuir*[J], 2005, 21: 3746
- [6] Xia Y N, Xiong Y J, Lim B *et al. Angew Chem Int Ed*[J], 2009, 48: 60
- [7] Wang J H, Yang T H, Wu W *et al. Nanotechnol*[J], 2006, 17: 719
- [8] Tanori J, Pileni M. *Langmuir*[J], 1997, 13: 639
- [9] Jin M S, He G N, Xia Y N. *Angew Chem Int Ed*[J], 2011, 50: 10 560
- [10] Ye N, Zhang S Y, Han M Y. *Chem Eur J* [J], 2011, 17: 3074
- [11] Gryaznov V G, Heydenreich J, Aprelov A M K. *Cryst Res Technol*[J], 1999, 34: 1091
- [12] Yang J H, Lu L H, Zhang H J. *Cryst Growth & Des*[J], 2006, 6: 2155
- [13] Zhang WJ, Liu Y, Tang Y. *J Am Chem Soc*[J], 2008, 130: 15 581
- [14] Liu K, Zhao N N, Kumacheva E. *Chem Soc Rev*[J], 2011, 40: 656
- [15] Xiong Y J, Siekkinen A R, Wang J G *et al. J Mater Chem*[J], 2007, 17: 2600
- [16] Zhang S H, Jiang Z Y, Xu X. *J Phys Chem B*[J], 2005, 109: 9416
- [17] Sun Y G, Mayers B, Xia Y N. *Nano Lett*[J], 2003, 3: 955
- [18] Johnson C J, Dujardin E, Mann S. *J Mater Chem*[J], 2002, 12: 1765
- [19] Deng B, Xu A W, Chen G Y. *J Phys Chem B*[J], 2006, 110: 11 711
- [20] Choudhury S R, Yadav R, Jain P C. *Colloids Surf A*[J], 1994, 82: 49
- [21] Zhang D Q, Wang R R, Li H X *et al. J Am Chem Soc*[J], 2012, 134: 14 283
- [22] Johnson C J, Murphy C J, Mann S. *J Mater Chem*[J], 2002, 12: 1765
- [23] Xiong Y J, Xia Y N. *Adv Mater*[J], 2007, 19: 3385
- [24] Sun Y G, Mayers B, Xia Y N. *Nano Lett*[J], 2003, 3: 955
- [25] Drijvers D, Van Langenhove H, Beckers M *et al. Water Res* [J], 1999, 33(5): 1187

Hydrothermal Synthesis of Ultra-long Five-Fold Symmetric Copper Microwires

Zhang Tongyu, Li Na, Chen Mindong, Teng Fei

(Nanjing University of Information Sciences and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Ultra-long copper microwires have been prepared by a facile hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), nitrogen sorption isotherms. The results show that the prepared ultra-long copper microwires have a five-fold symmetric twin crystal structure. The formation of the copper microwires is attributed to the selective adsorption of CTAB on {100} facets and the internal tension of copper crystals synergistically. Moreover, the apparent rate constant ($k_a=0.00484 \text{ min}^{-1}$) of copper microwires is 3.5 times as high as that ($k_a=0.0014 \text{ min}^{-1}$) over bulk Cu for the H_2O_2 -assisted RhB decoloring reaction, which is mainly ascribed to its larger surface area and microscale size. The adopted method can be potentially used for mass production of copper microwires because of the high yield and the simple operation.

Key words: hydrothermal; five-fold symmetry; copper microwires

Corresponding author: Teng Fei, Ph. D., Professor, School of Environmental Sciences and Engineering, Nanjing University of Information Sciences and Technology, Nanjing 210044, P. R. China, Tel: 0086-25-58731090, E-mail: tfwd@163.com