

# 利用賈凡尼置換法合成奈米銅線與銅帶

學生：黃亭凱

指導教授：裘性天

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

本論文的研究乃在於利用簡易的賈凡尼置換反應(galvanic displacement reaction)，於溶液中添加十六烷基三甲基氯化銨(cetyltrimethylammonium chloride; CTAC)與 HNO<sub>3</sub> 以合成樹狀、線狀與緞帶狀奈米銅。實驗結果發現，CTAC 的添加對於產物形態有著顯著的影響：如果溶液中沒有添加任何 CTAC 時，鋁金屬與 CuCl<sub>2</sub> 水溶液中的 Cu<sup>2+</sup> 離子會進行自發性的氧化還原反應得到樹狀結構的奈米銅；當添加適量 CTAC 做為晶面成長控制劑時，產物形態轉變為 [100] 方向成長的線狀結構，線寬約 30-50 nm，長度可達 1 μm；若是再添加適量 HNO<sub>3</sub> 於反應溶液中，便可得到新穎的奈米緞帶結構，其寬度大約分布在 30-100 nm 間，厚度小於 10 nm，長度可達數十 μm，微結構鑑定顯示此帶狀結構傾向延著 [100] 方向成長。由於銅為良導體且平整的奈米長薄片結構擁有高表面積的特性，預期此奈米銅帶將深具應用的潛力。

# Synthesis of Copper Nanowires and Nanobelts via Galvanic displacement process

Student: Ting-Kai Huang

Advisor: Dr. Hsin-Tien Chiu

Institute of Applied Chemistry National Chiao-Tung University

## Abstract

In this study, novel nanostructures of metal copper are discovered, including dendritic shape, wire shape and ribbon shape. Those were fabricated using galvanic displacement reaction on aluminum grid. We found that cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) played an important role to affect the morphology of the products. If CTAC is absent in the reaction solution, copper nanodendrites were produced in the spontaneous Al-Cu<sup>2+</sup> redox process. When CTAC was used as the growth control agent in the reaction, crystalline Cu nanowires with diameter of 30-50 nm and length up to 1 μm were grown on the substrate surfaces. Each nanowire exhibited crystallinity with [100] orientation. Further adding HNO<sub>3</sub> into the reaction solution, large amount of ribbon-like nanobelts were made. Each nanobelt has a uniform width along its entire length, and typical widths of the nanobelts are in the range of 30-100 nm. The TEM image and diffraction patterns indicate that nanosheet structure of Cu was formed by fast growth along [100], whereas growth along [001] is suppressed, resulting in the formation of a thin sheet type of structure. Because Cu is a conductance and nanobelt structures have the high surface area, we hope their potential use as interconnects in the future nanoelectronics and application for nanosensors.

## 致謝

兩年時光一眨眼即逝，猶記剛到交大的情景，炎炎夏日中悶熱的 11 舍、供應大量飯的二餐、生意好到不行的 7-11 以及每天會去的科學二館，以前毫不經意的地方都將成為我美好的回憶。

很高興能成為裘老師與李老師的學生，你們是我遇過最和藹可親的老師，meeting 時常看你們比手畫腳推演機制，無限的想像力與豐富的點子讓我佩服。感謝吉凱明教授與陳登銘教授百忙中抽空參與學生的口試並指導論文的完成。

實驗室的夥伴幫了我不少忙，宜萱、王隆昇、ck、baken、小黑，謝謝你們實驗上的指導與幫助，還有進興、高翔、煌凱、蕭蕭、宇婕、sif、pala、大頭倫帶來生活上的歡笑，讓乏味的實驗生活多了趣味。還有高中的損友與大學的酒友們超久沒看到你們，謝謝你們的鼓勵，我會繼續打拼下去。

另外，讓我衣食無缺的黃爸、黃媽、黃姐阿娟、阿瑜以及手藝超讚的寶寶兒，你們是我最強而有利的靠山，有了你們我會更加倍努力以朝另一個目標邁進。

# 目錄

頁次

中文摘要

英文摘要

致謝

目錄

表目錄

圖目錄

第一章 序論

1

第二章 實驗

5

2.1 試劑及其來源

5

2.2 分析儀器

5

2.3 產物之合成

7

2.3.1 樹狀奈米銅與奈米銅線之製備

7

2.3.2 奈米銅帶之製備

7

第三章 實驗結果

9

3.1 利用置換反應合成奈米樹狀銅

9

3.1.1 利用 SEM 及 EDS 分別觀察產物形態與分析組成元素

9

3.1.2 利用 TEM 與 ED 分別觀察產物形態與鑑定組成結構

10

3.1.3 利用 XRD 鑑定組成結構

11



3.2 利用 CTAC 做為晶面成長控制劑合成奈米線狀銅	11
3.2.1 利用 SEM 及 EDS 分別觀察產物形態與分析組成元素	11
3.2.2 利用 TEM 及 SAED 進行產物形態與微結構的鑑定	13
3.2.3 利用 XRD 鑑定組成結構	14
3.2.4 利用 X 光光電子能譜分析組成成分	14
3.3 於溶液中添加 HNO <sub>3</sub> 合成奈米帶狀銅	15
3.3.1 利用 SEM 及 EDS 分別觀察產物形態與分析組成元素	15
3.3.2 利用 TEM、SAED 及 HRTEM 進行產物形態與微結構的鑑定	17
3.3.3 利用 XRD 鑑定組成結構	17
3.3.4 利用 X 光光電子能譜分析組成成分	18
第四章 反應機制之研究	19
4.1 銅奈米樹狀結構形成機制之研究	20
4.2 銅奈米線狀結構形成機制之研究	21
4.3 銅奈米帶狀結構形成機制之研究	24
第五章 結論	27
參考文獻	28

## 表目錄

	頁次
表一 樣品 A1-A6 之製備條件	31
表二 樣品 B1-B7 之製備條件	32



## 圖目錄

	頁次
圖一 以去離子水為溶劑時所產生的樹狀銅(樣品 A1) (a)側視角 SEM 影像 (b)俯視角 SEM 影像圖 (c)圖(b)樹狀結構之能量分散光譜圖(EDS)。	33
圖二 (a)置換反應後產生的氧化鋁顆粒 SEM 影像圖 (b)圖(a)顆粒之能量分散光譜圖(EDS) (c)表面凹洞之 SEM 影像圖(d)圖(c)之高倍率 SEM 影像圖。	34
圖三 以去離子水為溶劑時所產生的樹狀銅(樣品 A1) (a)TEM 影像圖(b)對樹狀結構進行全光束電子繞射所得到的 ED 圖。	35
圖四 樣品 A1 之 XRD 圖譜。	36
圖五 CTAC 濃度為 0.45 mM 時(樣品 A2)所產生的銅顆粒層(a)低倍率 SEM 影像圖 (b)高倍率 SEM 影像圖。	37
圖六 CTAC 濃度為 1.78mM 時(樣品 A3)所產生的奈米銅線 (a)低倍率 SEM 影像圖 (b)高倍率 SEM 影像圖 (c)奈米銅線之能量分散光譜圖(EDS)。	38
圖七 CTAC 濃度為 3.56 mM 時(樣品 A4) 所產生的奈米銅線(a)低倍率 SEM 影像圖 (b)高倍率 SEM 影像圖。	39
圖八 反應時間縮短為 2.5 h(樣品 A5) (a)低倍率 SEM 影像圖 (b)高倍率 SEM 影像圖。	40
圖九 反應時間增長為 3.5 h (a)低倍 SEM 影像圖 (b)圖(a)A 區域之高倍率 SEM 影像圖 (c)圖(a)A 區域之能量分散光譜圖(EDS) (d)圖(a)B 區域之能量分散光譜圖(EDS)。	41

圖十	(a)奈米銅線低倍率 TEM 影像圖 (b)奈米銅線高倍率 TEM 影像圖(c)圖(b)奈米銅線之選區電子繞射圖(SAED)。	42
圖十一	樣品 A3 之 XRD 圖譜。	43
圖十二	樣品 A3 之 X 光光電子廣域能譜圖，實線為 Ar <sup>+</sup> 離子濺射前之樣品；虛線為 Ar <sup>+</sup> 離子濺射後之樣品。	44
圖十三	樣品 A3 之高解析度 X 光光電子能譜圖，實線為 Ar <sup>+</sup> 離子濺射前之樣品；虛線為 Ar <sup>+</sup> 離子濺射後之樣品。	45
圖十四	HNO <sub>3</sub> 濃度為 0.5 mM 時(樣品 B1)所產生的團簇 (a)低倍率 SEM 影像圖 (b)高倍率 SEM 影像圖。	46
圖十五	HNO <sub>3</sub> 濃度為 5 mM 時(樣品 B2)所產生的奈米銅帶 (a)低倍率 SEM 影像圖 (b)高倍率 SEM 影像圖 (c)帶狀產物之能量分散光譜圖(EDS)。	47
圖十六	(a) HNO <sub>3</sub> 濃度為 10 mM 時(樣品 B3)之 SEM 影像圖 (b) HNO <sub>3</sub> 濃度為 30 mM 時(樣品 B4)之 SEM 影像圖。	48
圖十七	縮短反應時間為 6 h(樣品 B5)初步形成團簇之 SEM 影像圖。	49
圖十八	(a)降低反應溫度為 10°C 時(樣品 B6)之 SEM 影像圖 (b) 升高反應溫度為 26°C 時(樣品 B7)之 SEM 影像圖。	50
圖十九	(a)奈米銅帶低倍率 TEM 影像圖 (b)奈米銅帶低倍率 TEM 影像，箭頭所指為帶狀結構扭曲 90° 角造成高明暗對比。	51
圖二十	(a)單根奈米銅帶高倍率 TEM 影像圖 (b)圖(a)奈米銅帶之選區電子繞射圖(SAED) (c)圖(a)奈米銅帶之高解析	52



TEM 圖。

圖二十一 樣品 B2 之 XRD 圖譜。	53
圖二十二 樣品 B2 之 X 光光電子廣域能譜圖。	54
圖二十三 樣品 B2 之高解析度 X 光光電子能譜圖。	55
圖二十四 化學置換反應機制示意圖。	56
圖二十五 推測樹狀產物形成過程之示意圖。	56
圖二十六 推測奈米銅線形成過程之示意圖。	57
圖二十七 推測奈米銅帶形成過程之示意圖。	58

