

# 利用陽極氧化鋁模板輔助水熱法 生成一維硫化銅奈米線

<sup>1</sup>陳美利、<sup>2</sup>吳忠春、<sup>\*2</sup>王聖璋、<sup>3</sup>徐士凱

<sup>1</sup>南臺科技大學光電工程系、<sup>2</sup>南臺科技大學機械工程系、<sup>3</sup>南臺科技大學奈米科技研究所

<sup>\*2</sup>scwang@mail.stust.edu.tw

## 摘要

本研究利用水熱法結合多孔性陽極氧化鋁模板(PAM)輔助合成硫化銅奈米線。藉由電壓控制、二階段陽極處理等製備條件，探討對 PAM 模板孔洞大小與規則度的影響。再將模板置於高壓釜中，水熱生成一維 CuS 奈米線。結果顯示，孔洞的直徑會隨著施加電壓升高而變大，孔洞間距也會增大。而阻障層移除的時間越長則會使第二次陽極處理的孔洞增大，並縮小孔洞間距。在沒有陽極氧化鋁模板孔洞的侷限之下，水熱生成 CuS 實驗結果顯示，在反應溫度 $<130^{\circ}\text{C}$ ，其結構為圓球狀，且成份為富銅相之  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ 。而反應溫度 $\geq 130^{\circ}\text{C}$ ，會於圓球狀結構表面生成為片狀結構的 CuS 晶體，形成花狀結構。而 CuS 奈米線的合成，在反應溫度  $70^{\circ}\text{C}$  時，是為非晶的奈米線。而當反應溫度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$  時，其奈米線結晶情形分為兩種，顆粒狀與線狀。反應溫度達到  $190^{\circ}\text{C}$  時，則全部結晶相只剩單一的線狀。而經由 TEM 的繞射分析，能做初步判斷其為 CuS 的成份。而會造成這種原因，我們推測是水熱反應在有限的模板孔洞中所產生的結果。所以本實驗成功使用陽極氧化鋁模板輔助水熱法合成硫化銅奈米線陣列。

**關鍵詞：**硫化銅奈米線、多孔陽極氧化鋁模板、水熱法，陽極處理

## One-dimensional Copper Sulfide Nanowires Growth by Hydrothermal Synthesis Assisted with Porous Anodized Alumina Membrane Template

<sup>1</sup>Mei-Li Chen, <sup>2</sup>Chung-Chun Wu, <sup>\*2</sup>Sheng-Chang Wang, <sup>3</sup>Shih-Kai Hsu

<sup>1</sup> Department of Electro-Optical Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology

<sup>2</sup> Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology

<sup>3</sup> Institute of Nanotechnology, Southern Taiwan University of Science and Technology

## Abstract

In this study, copper sulfide nanowires arrays were synthesized by using hydrothermal method assisted with porous anodized alumina membrane (PAM) template. Various pore sizes were prepared by controlling the voltage and anodizing stages. The results showed that the diameter and spacing of the pore increased as the voltage increases. If the time for removing barrier layer is longer, it will prepare PAM template with larger pore sizes and smaller pore distances. Without the confinement of the PAM template, the copper sulfide is spherical  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  phase as the hydrothermal temperature becomes smaller than  $130^{\circ}\text{C}$ . When the temperature becomes higher than  $130^{\circ}\text{C}$ , the flower-like CuS powder will be formed. By the assistance of PAM, the CuS nanowire is amorphous as the reaction temperature is  $70^{\circ}\text{C}$  and the CuS crystallizes when the temperature becomes higher than  $100^{\circ}\text{C}$ . The crystalline CuS nanowires confirmed by TEM diffraction are divided into granular and wire structures. When the temperature becomes higher than  $190^{\circ}\text{C}$ , the morphology of CuS is wire-like crystal. It could be attributed to the fact that the crystal has grown in a limited holes of the template. Therefore, in this study, we successfully prepared CuS nanowires arrays by hydrothermal synthesis assisted by PAM template.

Received: Aug. 13, 2015; first revised: Dec. 12, 2015; accepted: March, 2016.

Corresponding author: S. -C. Wang, Department of Mechanical Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan.

**Keywords : Copper Sulfide Nanowires, Porous Anodized Alumina Membrane, Hydrothermal Synthesis, Anodization.**

## 壹、前言

一維奈米材料，如奈米線(nanowires)、奈米帶(nanobelts)、奈米棒(nanorods)，以及奈米管(nanotubes)，因其獨特的光電、機械以及壓電性質，在光電半導體產業相當受到矚目[1,2]。在奈米線之成長技術中，主要包括光蝕刻法，溶膠-凝膠法以及化學氣相沉積法[3-7]。然而模板輔助法，如多孔質碳聚酸酯薄膜(polycarbonate films)以及多孔陽極氧化鋁模板(porous anodized alumina membranes, PAM) 因能有效控制奈米線之形狀，大小以及均勻性，所以相當適合作為形態控制的輔助基板[8,9]。

陽極氧化鋁模板主要由六方型的巢室(cell)所組成，每個巢室之正中央均有一個孔洞，巢室間間距及孔洞大小可由陽極化之電壓及電解質種類控制於數個奈米至數百個奈米[10-12]，且陽極氧化鋁之膜厚亦可隨著陽極處理時間增長而增厚。自 Masuda 等人[13] 利用長時間兩階段式陽極處理得到高規則性陽極氧化鋁薄膜(孔洞大小 3~100 nm)，再加上陽極氧化鋁(PAM)亦具有高化學穩定性及熱穩定性，各科學團隊已成功利用高規則性以及高深寬比之陽極氧化鋁模板輔助 Ni·Cu·Au 和 ZnO [14-17]等奈米線之成長。

硫化銅(CuS, copper sulfide)是一種 Wurzite 結構的 p 型半導體，其能隙約為 2 eV，並在紅外光區具有獨特的光學吸收特性。且硫化銅在溫度 1.6 K 時會轉變為超導體材料[18]。硫化銅在許多的領域有潛在應用，例如在 p 型半導體太陽能電池裝置、室溫氨氣感測器[19]和鋰離子電池材料[20]等。

製備 CuS 的方法有很多種，如固態反應法[21]、水熱法、微乳化法[22]、微波輻射法[23]、聲化學製備法[24]及溶劑熱反應法[25]等。這些方法雖然皆能合成 CuS 奈米粒子，但都有不足的地方，如反應過程繁雜、反應時間長、反應物取得不易及形貌不易控制等。而以模板輔助水熱法生成奈米線陣列的文獻非常少，幾乎皆以模板輔助生成純銅奈米線之後，再加以硫化，使金屬銅轉變為硫化銅，或是直接以電化學沉積法在 PAM 上沉積硫化銅奈米線陣列。因此探討一種短時間且具有經濟效益的合成方法是現在重要的課題之一。所以我們選擇能控制合成材料尺寸的模板輔助合成搭配具有縮短反應時間的水熱合成方法能達到我們理想的合成方式。

本研究以不添加任何介面活性劑及多餘硫化步驟，使用陽極氧化鋁模板搭配水熱法製程，製備大面積且尺寸均一的硫化銅奈米線陣列。因為水熱法的前驅反應溶液配置簡單，且水熱法能縮短反應的時間，降低製備的成本，而 PAM 也能輔助本研究製備型態均一的硫化銅奈米線陣列。研究中並針對其成長機制及特性進行探討。

## 貳、實驗方法與步驟

實驗分為兩部份，第一部分為陽極氧化鋁模板製程參數的控制，第二部份為水熱法參數的控制。陽極氧化鋁模板製備流程圖如圖1所示。首先是鋁基材前處理，將市售純鋁基板(99.9995%)裁切為2 cm×2 cm 正方形，放入管狀高溫爐中進行高溫退火處理。接著進行酸洗，以去除鋁基板表面之油污雜質和不平的表面結構。接著，將封裝完之試片以不同製程參數進行一次與二次陽極化處理。本實驗選用草酸系統之電解液。第一次陽極化處理使用0.3M之草酸電解液，對電極為白金片，並對連接陽極的試片施加定電壓40V，在4°C下，持續5小時。第一次陽極化處理結束後，將試片取出，並浸泡在氧化鉻、磷酸和去離子水的混合溶液中(比例2 g : 3.5 ml : 100 ml)進行酸洗，目的在移除第一次陽極化處理在基板表面所生成之不規則的孔洞陣列，只留下半圓形結構的氧化鋁阻障層，做為第二次陽極化處理氧化鋁生長的晶種層。酸洗結束後，進行第二階段的陽極化處理，一樣使用0.3M之草酸電解液，第二次陽極化處理的定電壓參數調整為40-80 V，在4°C下持續12小時。

接著利用所製備的PAM作為版模，以水熱法製備硫化銅奈米線，水熱法製程圖如圖2 所示。以氯化銅和硫代硫酸鈉混和溶液，控制水熱法的溫度和時間參數，在陽極氧化鋁模板的孔道中生成一維硫化銅

奈米線陣列。水熱成長後，將版模進行清洗、並以3M NaOH溶液將氧化鋁版模移除，清洗後以離心法蒐集所得到的硫化銅奈米線。最後奈米線使用掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、能量散佈分析儀(EDS)及X光繞射分析儀(XRD)做其微結構及成份分析。

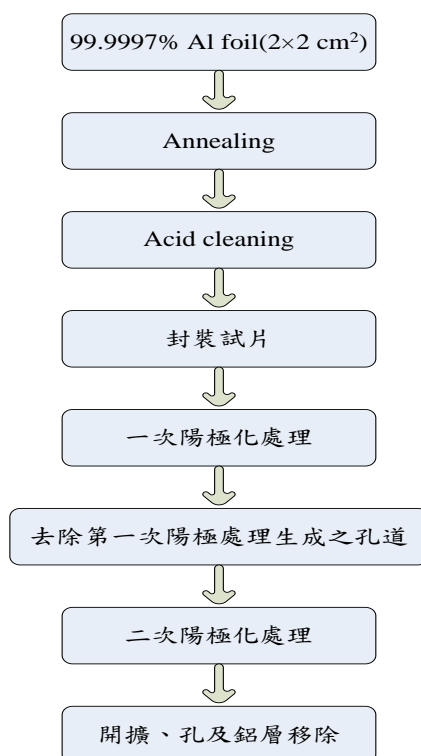


圖1 陽極氧化鋁模板製備流程圖



圖2 水熱法製程圖

## 參、結果與討論

本實驗分為兩大部份，第一部分主要探討製備多孔性陽極氧化鋁模板的參數控制，比較不同參數對於多孔性陽極氧化鋁模板的孔徑、孔洞間距與表面形態的差別。陽極化處理的電解液為草酸，經由調控不同的參數，來取得我們所需要之模板孔洞尺寸。第二部份是探討以水熱法所沉積的硫化銅粉末以及搭配模板合成的硫化銅奈米線陣列之結構與其形態分析。觀察不同的水熱法沉積溫度對於其粉末與奈米線的型態與成份的影響。

### 一、多孔性陽極氧化鋁模板製備

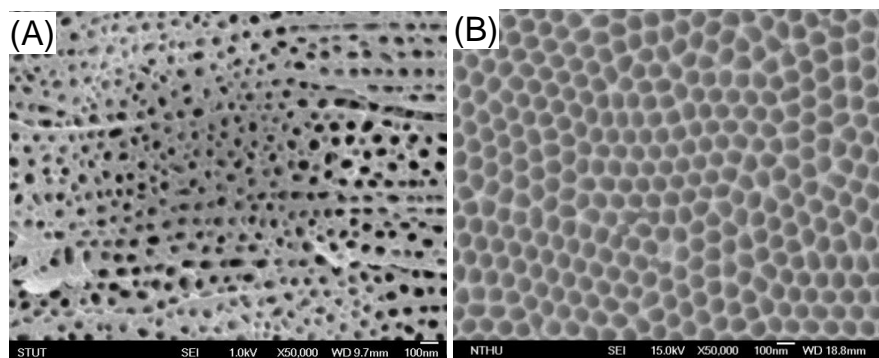
實驗所設定參數如表 1 所示，陽極處理的電壓皆為 40 V、第一次陽極化時間為 5 小時、磷酸開擴孔時間為 40 分鐘及陽極處理溫度為 4°C，唯一不同的就是一片有做酸洗的步驟，並進行第二次陽極處理，來比較兩片試片的差別。

如圖 3 的 SEM 影像可以看出，圖 3(A)為一次陽極處理的試片，可以看出孔洞的均一性不佳，且排列不整齊，孔洞大小約為 45~60 nm 之間。而圖 3(B)為進行二次陽極處理的試片，可以觀察到其表面的孔洞均一性佳，孔洞大小約為 90 nm 左右。從這結果可以得之，使用經過兩次陽極化處理的模板，所生成的奈米線直徑與形狀才會均一。

其餘實驗參數設定如表 2 所示，陽極處理的電壓皆為 40 V、第一次陽極化時間為 5 小時、第二次陽極處理時間 12 小時、磷酸開擴孔時間為 40 分鐘及陽極處理溫度為 4°C，來比較酸洗時間不同對於多孔性陽極氧化鋁模板的型態影響。

表1 一次陽極處理和二次陽極處理試片實驗參數

Sample	One-step anodization	Two-step anodization
Voltage (V)	40	40
1 <sup>st</sup> anodization (hr)	5	5
Etching (min)	0	30
2nd anodization (hr)	0	12
Open pore (min)	40	40
Temperature(°C)	4	4
Pores size (nm)	65	75
Pores size S.T.D (nm)	10	5



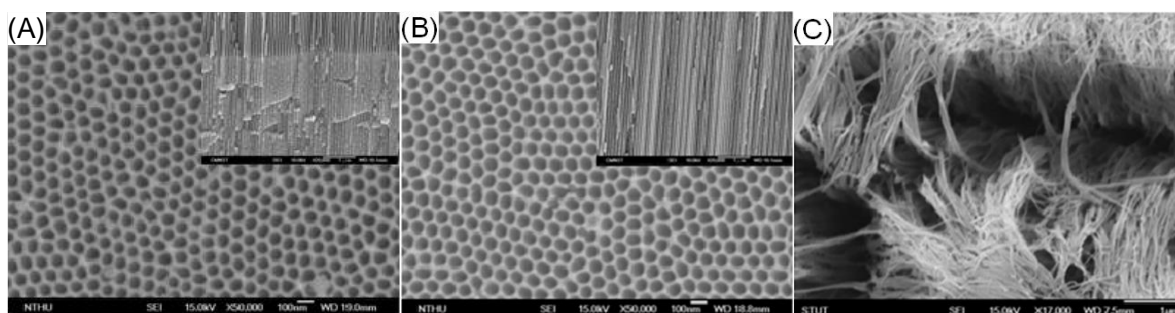
(A)一次陽極處理

(B)二次陽極處理

圖 3 試片之 SEM 表面孔洞微結構

表2 第一次酸洗時間對陽極氧化鋁模板孔洞影響實驗參數圖

Sample	A	B	C
Voltage (V)	40	40	40
1st anodization (hr)	5	5	5
Etching (min)	30	60	90
2nd anodization (hr)	12	12	12
Open pore (min)	40	40	40
Temperature (°C)	4	4	4
Pores size (nm)	70~80	90~100	塌陷
阻障層厚度 (nm)	30~50	33~37	塌陷



(A)酸洗 30 分鐘之 PAM

(B)酸洗 60 分鐘之 PAM

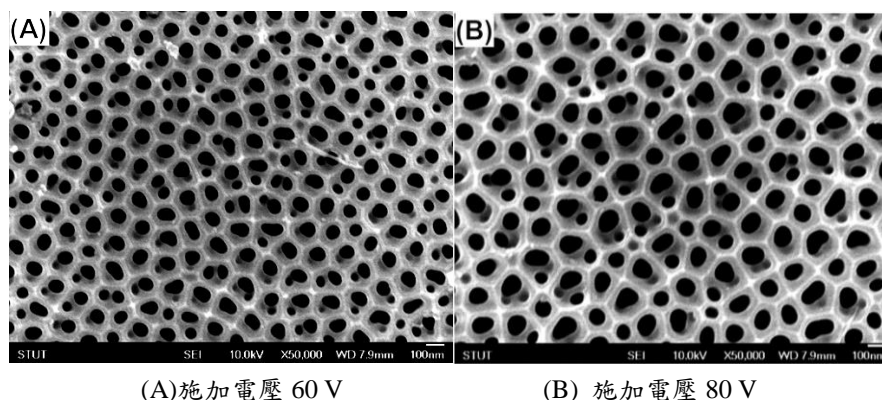
(C)酸洗 90 分鐘之 PAM

圖 4 酸洗時間不同試片之 SEM 圖

圖 4 (A)為酸洗 30 分鐘之試片，孔洞直徑約為 70~80 nm，孔道深度約為 70  $\mu\text{m}$ ，孔洞間距為 30~50 nm。圖(B)為酸洗 60 分鐘之試片，孔洞直徑約為 90~100 nm，孔道深度約為 50  $\mu\text{m}$ ，孔洞間距為 33~37 nm。而圖 4(C)為酸洗 90 分之試片，可以看出因酸洗時間過長，蝕刻液將模板侵蝕太深，造成模板塌陷。因此本研究所製備的模板酸洗時間訂為 60 分鐘，以得到較一致的孔洞直徑，孔洞間距差異度較小，模板深度也足夠我們需求的多孔性陽極氧化鋁模板。

由以上結果可以看出酸洗時間越長，第二次陽極處理所生成的孔徑越大，孔洞間距較小，且孔洞直徑大小較一致，但會使模板孔道的深度降低。這是因為酸洗的時間越長，底部阻障層凹槽狀結構之氧化鋁層的孔徑因為酸蝕的關係而變大，而第二次生成的氧化鋁層是依據底部阻障層做為生長的基礎，所以阻障層凹槽的孔徑越大，第二次陽極處理所生成的孔徑也會相對的變大。但也因為酸洗的時間拉長，將第一次陽極處理所生成的阻障層蝕刻的太深，所以在相同的施加電壓、沉積時間與相同的成長速率下，酸洗較久的試片厚度會較小。但如酸洗時間拉得過長，會使模板在二次陽極處理時，會因為阻障層基礎部分孔壁過薄，使得氧化鋁層在成長時，承受不住結構重量，而產生塌陷的情形。

為了瞭解施加電壓對 PAM 孔洞微結構的影響，實驗使用 40 V, 60 V, 80 V 等電壓來製備。其中以 40V 所製備的 PAM 微結構已表示於圖 3(B)。圖 5(A), (B)分別為以 60 與 80V 電壓下進行完二次陽極處理的 PAM 之 SEM 圖。可以看出 40V 所製備出的 PAM 其表面氧化鋁六角狀結構相當均勻，且每個六角狀結構中皆有一個孔洞的存在，其孔洞大小約為 90 nm 左右。施加 60 V 電壓所製備的 PAM，其六角狀結構較 40 V 之 PAM 更為清楚，但六角狀結構中間的孔洞開始出現不規格的形狀，且有些有兩個孔洞存在於一個六角狀的結構中。但孔洞尺寸略大於 40 V 之 PAM，其孔洞大小約為 100~110 nm 左右。若施加電壓 80 V 之 PAM，可以看出六角狀結構開始呈現不規則的排列，六角狀結構的尺寸有大有小，且部分有兩個或三個孔洞存在於單一六角狀結構中。而孔洞直徑也不均一，分佈範圍很大，其孔洞直徑約為 75~125 nm 之間。



(A) 施加電壓 60 V

(B) 施加電壓 80 V

圖 5 不同陽極處理電壓下的 PAM 之 SEM 圖

## 二、水熱法合成硫化銅

多孔性陽極氧化鋁模板的製作完成後，接著以水熱法合成硫化銅。實驗分兩部分討論，第一部分先利用水熱法合成硫化銅的粉末，進行晶相與性質分析。第二部份加入先前所製備的最佳參數 PAM 模板，使用與合成粉末相同的參數，在 PAM 的孔道中生成硫化銅奈米線，並對其進行微結構與性質分析。實驗使用濃度各為 0.01M 的含水氯化銅( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )與含水硫代硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )做為前驅物，控制不同的水熱法溫度 70、100、130、160 和 190°C 持溫 2 小時，來合成硫化銅粉末。

由圖 6 的 XRD 晶相分析可看出，70°C 和 100°C 之樣品在經過鑑定後，具有  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  (PDF 47-1748) 和  $\text{CuS}$  (PDF 06-464) 兩種晶相存在，但  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  峰值較強，從寬化的繞射峰顯示其為奈米晶體。所以可推論當合成溫度較低時，水熱法溶液內會有富銅相之硫化銅產生；而 130°C、160°C 和 190°C 合成溫度下的粉末，只呈現  $\text{CuS}$  (PDF 06-464) 的晶相；隨著溫度的提高，繞射峰強度有明顯的增加，顯示硫化銅結晶性增加。

圖 7 為水熱法粉末之 SEM 圖，圖(A)為水熱法溫度 70°C 之  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  粉末，可以看出其為圓球形，但尺寸有些差異，並沒有每顆的大小都一樣，其球狀結構直徑約為 500~800 nm 之間。圖(B)為水熱法 100°C 之  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  粉末，可以看出和 70°C 的樣品一樣呈現圓球形，且粉末粒徑呈現單一分佈，其球狀結構直徑約為 800 nm 左右。圖(C)為水熱法 130°C 之  $\text{CuS}$  粉末，可以看出大部分也是圓球狀結構，但有少許圓球的表面開始有片狀結構的產生，單一分佈的圓球結構開始變少，團聚的現象開始變多，且有些圓球結構開始互相連接在一起。圖(D)為水熱法 160°C 之  $\text{CuS}$  粉末，和圖(C)情況類似，圓球團聚現象增多，且表面片狀結構更為明顯，部分已成長形成花狀的結構，其花狀結構大小為 1  $\mu\text{m}$  左右，球狀結構直徑為 600~800 nm 左右。圖(E)為水熱法溫度 190°C 之  $\text{CuS}$  粉末，球狀結構表面全部轉成片狀結構。

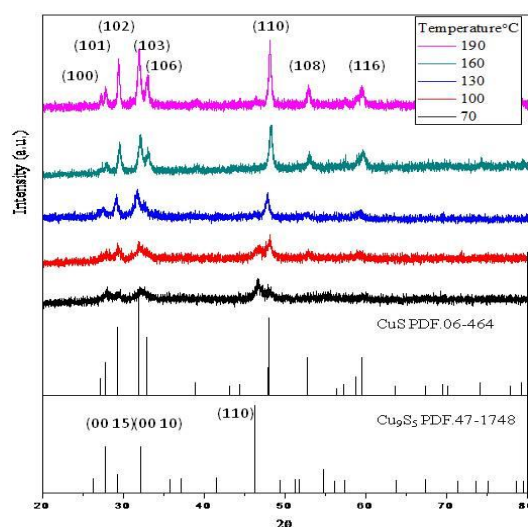
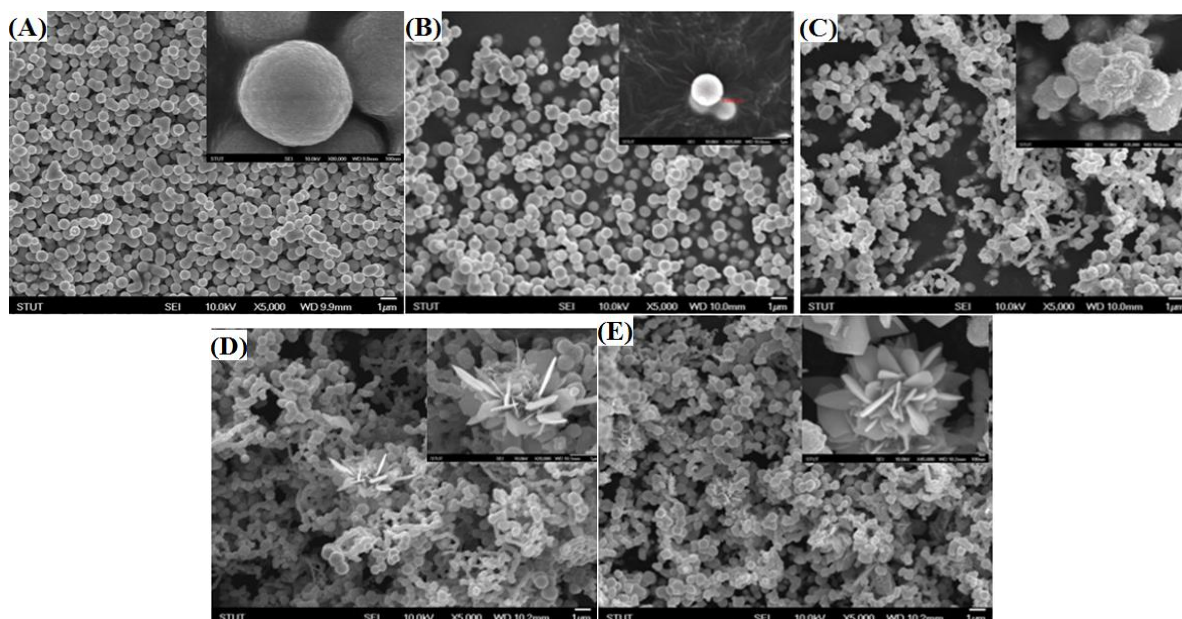


圖 6 在不同合成溫度下，以水熱法所製備之粉末 XRD 繞射圖





(A)溫度 70°C (B)100°C (C)130°C (D)160°C (E)190°C

圖 7 以水熱法在不同合成溫度下合成粉末 SEM 微結構

### 三、水熱法搭配 PAM 合成硫化銅奈米線陣列

完成水熱法合成硫化銅奈米粉末後，實驗中加入 PAM 輔助合成硫化銅奈米線。放入孔徑為 100 nm 的自製 PAM 做為奈米線成長的模版。圖 8 為具有硫化銅奈米線的 PAM 經過 10 分鐘鹼洗後試片 XRD 繞射圖。可以看出 70°C 與 100°C 的結果為非晶。相較於無模板輔助的水熱反應，由於模板限制，在孔道中的水熱反應物濃度不同與晶體成長的限制，造成在此溫度下 CuS 不易結晶。而隨著溫度提高到 130°C 以上，會看到在 CuS 相(110)晶面出現低強度的峰值，顯示 CuS 開始結晶，低強度的繞射有可能是因為 CuS 晶體結晶性不佳，且受到非晶氧化鋁的干擾，造成峰值強度較低。

圖 9 為水熱法搭配 PAM 所製備的硫化銅奈米線陣列之 SEM 圖，圖(A)~(E)之水熱法溫度分別為 70、100、130、160 和 190°C。水熱法實驗結束之後，取出 PAM 之後，使用濃度 1M 之氫氧化鈉溶液鹼洗 10 分鐘，將部分的 PAM 移除，使奈米線外露於模板。由 SEM 的結果，可以看出各個溫度下皆能成功成長硫化銅奈米線。而奈米線直徑與模板孔洞直徑相同，皆為 100nm 左右，且奈米線填滿每個孔洞。而由 SEM 圖右上角的 FIB 結果也可以看出，奈米線確實填滿 PAM 的每個孔道。

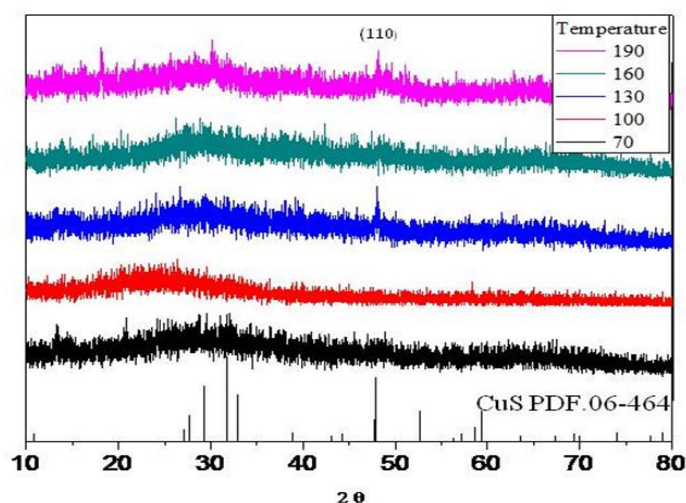
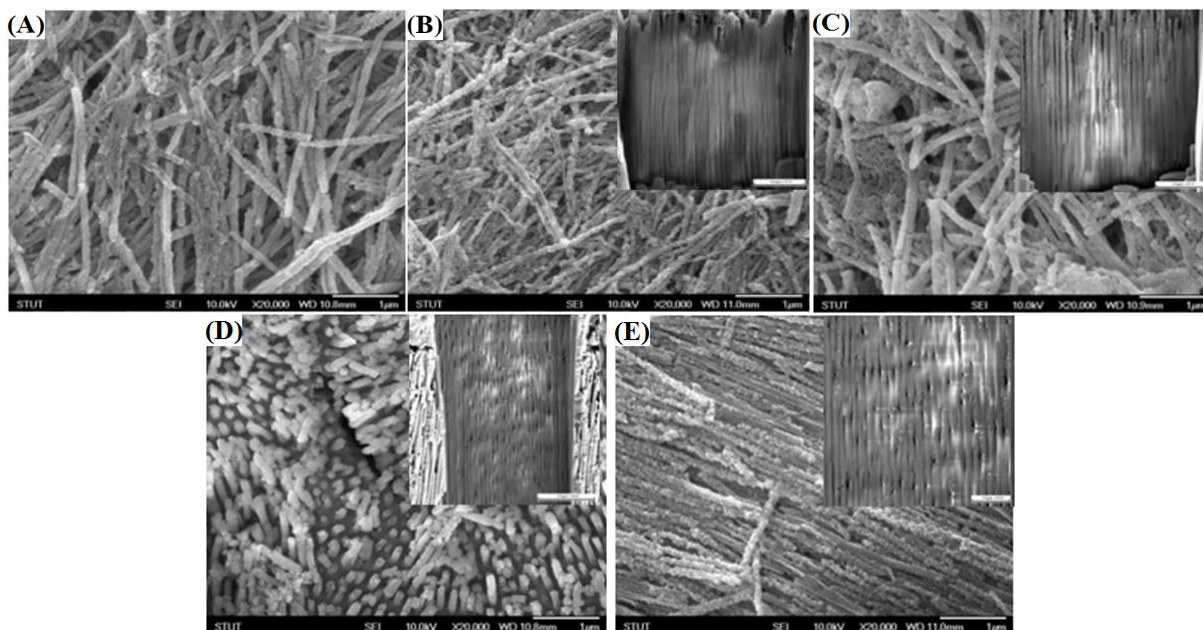


圖 8 不同合成溫度下所製備的硫化銅奈米線 XRD 繞射圖



(A)70°C (B) 100°C (C) 130°C (D)160°C (E)190°C  
 圖9 在不同溫度下所製備硫化銅奈米線之SEM圖

圖 10 為水熱法在 70°C 所合成的硫化銅奈米線之 TEM 分析。可以看出 70°C 下，所合成出的奈米線結晶性不佳，繞射圖呈現非晶，只能觀察出奈米線直徑確實為 100 nm 左右。圖 11 為水熱法在 100°C 所合成出的硫化銅奈米線之 TEM 分析，可以看出結晶的相有兩種型態，一種為顆粒狀，另一種為線狀，其在 TEM 試片上分佈的比例約為 8：2(顆粒：線狀)。由繞射圖來看，皆為環狀的繞射，顆粒狀的結構結晶性較佳，線狀結構的結晶性較差。但顆粒狀結構與硫化銅 JCPDF 標準卡(06-464)的主要峰值相比對，都與主要的峰值(110)、(103)、(102)、(108)和(116)相符合。而線狀結構只與最強的峰值(110)相符。

圖 12 為水熱法 130°C 所合成出的硫化銅奈米線之 TEM 分析，與 100°C 的試片相同，具有兩種結晶相，但比例已趨近於 1：1。由繞射圖觀察與 100°C 的結果相同，顯示其組成成份是相同的，只是顆粒狀結構的奈米線數量開始減少，而線狀結構的奈米線相對的增加。

圖 13 為水熱法 160°C 所合成出的硫化銅奈米線之 TEM 分析，一樣結晶相有兩種，但顆粒狀的奈米線數量持續的減少，線狀結構的奈米線越來越多，占據的比例約為 2：8。但由繞射圖來看，160°C 所合成的顆粒狀結構奈米線之繞射圖，結晶性更好。而線狀結構一樣只有兩個方向的繞射出現。

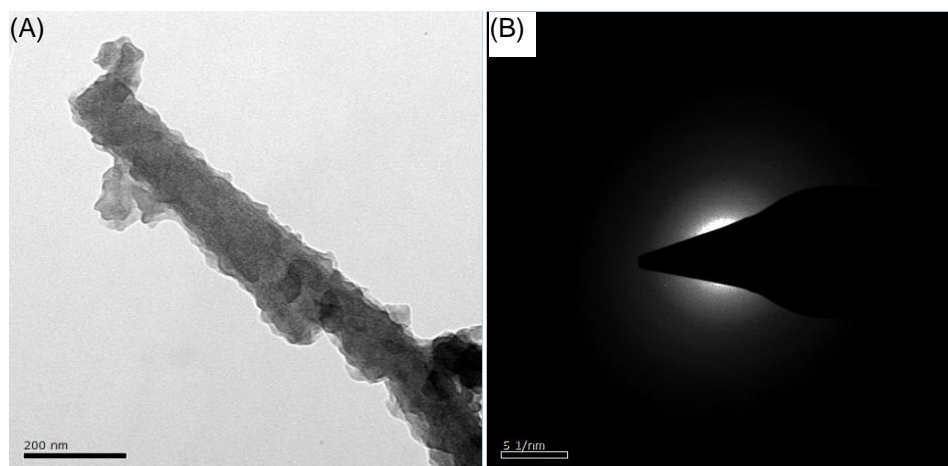
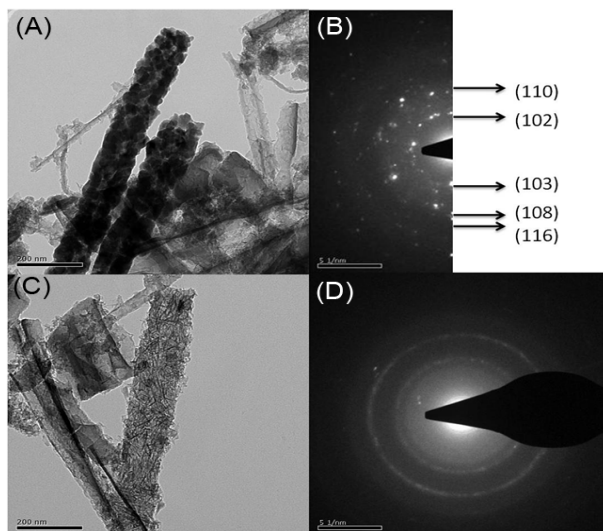
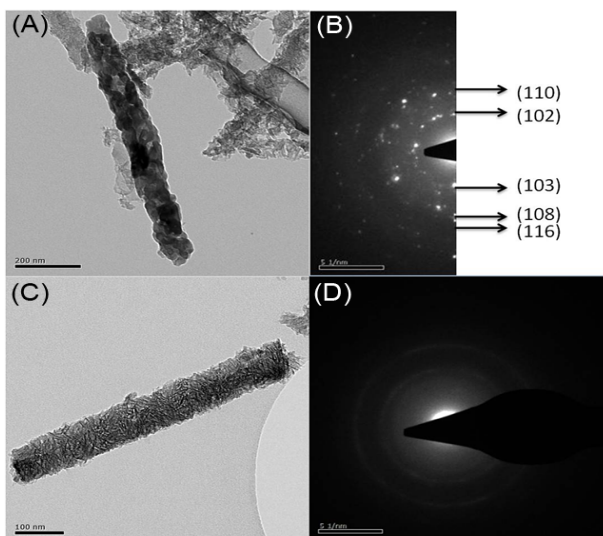


圖10 (A)以70°C水熱製生成硫化銅奈米線之TEM圖 (B)其電子繞射圖

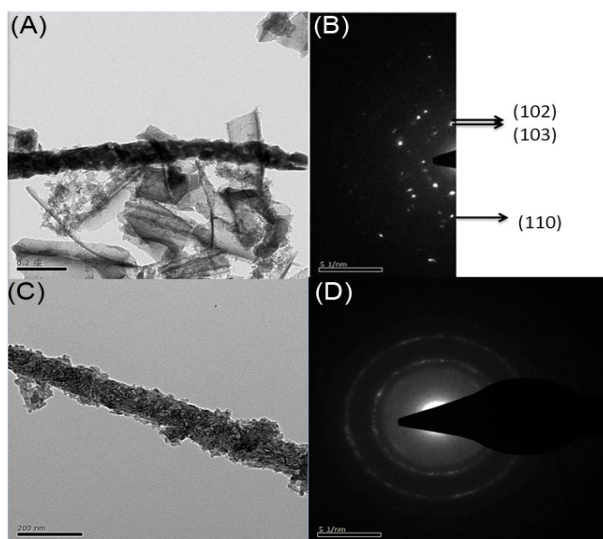




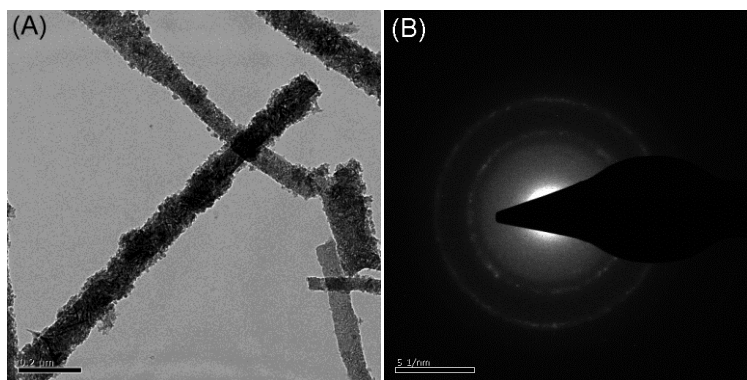
(A)為顆粒狀結構之硫化銅奈米線 (B)為顆粒狀奈米線之繞射圖 (C)為線狀結構之奈米線 (D)為線狀奈米線之繞射圖  
**圖11 為水熱法100°C 搭配PAM生成硫化銅奈米線之TEM圖**



(A)為顆粒狀結構之硫化銅奈米線 (B)為顆粒狀奈米線之繞射圖 (C)為線狀結構之奈米線 (D)為線狀奈米線之繞射圖  
**圖12 為水熱法130°C 搭配PAM生成硫化銅奈米線之TEM圖**



(A)為顆粒狀結構之硫化銅奈米線 (B)為顆粒狀奈米線之繞射圖 (C)為線狀結構之奈米線 (D)為線狀奈米線之繞射圖  
**圖13 為水熱法160°C 搭配PAM生成硫化銅奈米線之TEM圖**



(A)為線狀結構之奈米線 (B)為線狀奈米線之繞射圖

圖14 為水熱法190°C搭配PAM生成硫化銅奈米線之TEM圖

圖 14 為水熱法 190°C 所合成出的硫化銅奈米線之 TEM 分析，在 190°C 的 TEM 試片中找不到任何顆粒狀結構的奈米線，完全都是線狀結構的奈米線存在。線狀結構的奈米線繞射圖也跟上述試片一樣，皆只有兩個方向的繞射出現。

會造成上述的結果是因為水熱法與電化學沉積法的化合物生成模式是類似的，皆是先形成小粒子，再自組裝的合成。但在加入 PAM 作為奈米線生長的輔助時，先形成的小顆粒會因為水熱法所產生的壓力，先進入到 PAM 的奈米級孔道中做堆疊，所以就難以單晶的型態產生，多是為非晶或多晶的型態，而這種現象就可以稱為「模板侷限效應」[26]。因粒子快速的生成，水熱法的壓力使粒子被擠壓進入孔道中做快速的自組裝，在水熱法溫度越高的情況下，壓力就越大，粒子就越不容易結晶，這可以從本實驗 TEM 的結果中看出。

相較於文獻，以水熱法製備 CuS 奈米線，反應時必須要添加界面活性劑。例如 Roy[27] 等人將氯化銅與二硫化乙二銅(DTO)置於酒精，加入氫氧化銨後，形成 Cu-DTO 的錯化合物，水熱合成硫化銅奈米線。其結晶性良好，但因沒有模板輔助，所以型態較難控制。且錯化合物製備的程序複雜，而其所合成出的奈米線型態並不規則，且長短不一。故本研究將以含水氯化銅與含水硫代硫酸鈉，以水做為溶劑，在不加入界面活性劑的情形之下，以水熱法搭配 PAM 輔助成長筆直且型態均一的硫化銅奈米線陣列。這將會使合成出的硫化銅奈米線規則度高，且前驅溶液的配置簡單，大大降低製程的時間。

## 肆、結論

本研究利用水熱法與 PAM 搭配成功製備出一維的 CuS 奈米線。結果顯示，孔洞的直徑會隨著施加電壓升高而變大，孔洞間距也會增大。而阻障層移除的時間越長則會使第二次陽極處理的孔洞增大，並縮小孔洞間距。在沒有陽極氧化鋁模板孔洞的侷限之下，水熱合成硫化銅粉末，在反應溫度 < 130°C，其結構為圓球狀，且成份為富銅相之  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ 。而反應溫度  $\geq 130^\circ\text{C}$ ，會於圓球狀結構表面生成為片狀結構的 CuS 晶體，形成花狀結構。結果發現 CuS 粉末，在反應溫度 < 130°C，其結構為圓球狀，且成份為富銅相之  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ 。而反應溫度  $\geq 130^\circ\text{C}$ ，會於圓球狀結構表面生成為片狀結構的 CuS 晶體，形成花狀結構。而 CuS 奈米線的合成，在反應溫度 70°C 時，是為非晶的奈米線。而當反應溫度  $\geq 100^\circ\text{C}$  時，其奈米線結晶情形分為兩種，顆粒狀與線狀。反應溫度達到 190°C 時，則全部結晶相只剩單一的線狀。而經由 TEM 的繞射分析，能做初步判斷其為 CuS 的成份。而會造成這種原因，我們推測是水熱反應在有限的模板孔洞中所產生的結果。

## 參考文獻

- [1] J. Hu, T. W. Odom, and C. M. Lieber. (1999). Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, 32, 435-445.

- [2] Y. Wu, H. Yan, and P. Yang. (2002). Inorganic semiconductor nanowires: rational growth, assembly, and novel Properties, *Chem. Eur. J.*, 8, 1260-1268.
- [3] B. D. Terris, and T. Thomson. (2005). Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38(12), , R199 (doi: 10.1088/0022-3727/38/12/R01)
- [4] P.V. Braun, and P. Wiltzius. (1999). Microporous materials: Electrochemically grown photonic crystals, *Nature*, 402, 603-604. (doi:10.1038/45137)
- [5] G. Zhang, and J. Chen. (2005). Synthesis and application of  $\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.41}\text{CoO}_3$  nanotubes, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A2069-2073. (doi:10.1149/1.2034528)
- [6] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris. (2001). On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals, *Nature*, 414, 289-293. (doi:10.1038/35104529)
- [7] T. M. Chen, F. M. Pan, J. I. Hung, L. Chang, S. C. Wu, and C. F. Chen. (2007). Amorphous carbon coated silicon nanotips fabricated by MPCVD using anodic aluminum oxide as the template, *J. Electrochem. Soc.*, 154, D215-219. (doi:10.1149/1.2436629)
- [8] A. Huczko. (2000). Template-based synthesis of nanomaterials, *Appl. Phys. A*, 70(4), 365-376.
- [9] C. R. Martin. (1996). Membrane-based synthesis of nanomaterials, *Chem. Mater.*, 8(8), 1739-1746.
- [10] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, and J. S. Goode. (1978). Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium, *Nature*, 30, 433-435. (doi:10.1038/272433a0)
- [11] G. E. Thompson, and G. C. Wood. (1981). Porous anodic film formation on aluminium, *Nature*, 19, 230-232. (doi:10.1038/290230a0)
- [12] S. Wernick, R. Pinner, and P. G. Sheasby. (1987). *Anodizing of Aluminium: General Notes and Theory. In Surface Treatment Finishing of Aluminium and Its Alloys*, 2<sup>nd</sup> ed., Finishing Publications Ltd., Teddington, Middlesex, UK, Vol. 1, Chapter 6, 289.
- [13] H. Masuda, and K. Fukuda. (1995). Ordered metal Nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science*, 9, 1466-1468.
- [14] R. Inguanta, C. Sunseri, and S. Piazza. (2007). Photoelectrochemical characterization of  $\text{Cu}_2\text{O}$  -nanowire arrays electrodeposited into anodic alumina membranes, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10, K63-66. (doi: 10.1149/1.2789403)
- [15] R. Inguanta, S. Piazza, and C. Sunseri. (2007). Template electrosynthesis of  $\text{CeO}_2$  nanotubes, *Nanotechnology*, 18, 485605. (doi: 10.1088/0957-4484/18/48/485605)
- [16] T. Kondo, M. Tanji, K. Nishio, and H. Masuda. (2006). Cross-striped ordered arrays of Au nanoparticles in anodic porous alumina matrix, *Electrochem. Solid State Lett.* 9, C189-191. (doi: 10.1149/1.2351959)
- [17] H. Chik, J. Liang, S. G. Cloutier, N. Kouklin, and J. M. Xu. (2004). Periodic array of uniform ZnO nanorods by second-order self-assembly, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3376-3378. (doi: 10.1063/1.1728298)
- [18] W. Buckel, and R. Hilsch. (1950). Zur Supraleitung von Kupfersulfid, *Z. Phys.*, 128, 324-346.
- [19] 張育瑄 (2010)。溶液法成長硫化銅薄膜之氨氣感測性質(碩士論文)，國立成功大學材料科學與工程學系碩士班，台南市。
- [20] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacín. (2010). Beyond intercalation-based Li-Ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions, *Adv. Mater.*, 22(35), E170-192.
- [21] 王文忠、何清與庄燕 (2007)。表面活性劑輔助低溫固相合成CuS奈米棒，*化工新型材料*，35(11), 29-

31。

- [22] M. A. López-Quintela, and J. Rivas. (1993). Chemical Reactions in Microemulsions: A Powerful Method to Obtain Ultrafine Particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 158, 446-451.
- [23] 廖雪紅與鄭堅 (2002)。微波合成半導體CuS奈米粒子和Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>奈米棒, **黃岡師範學院學報**, 2002年(06), 26-27。
- [24] 呂維忠、劉波、韋少慧、游新奎與李均欽 (2004)。奈米硫化銅的超聲波化學合成及其表徵, **電子元件與材料**, 2004年(10), 4-5。
- [25] J. Tanori, N. Duxin, C. Petit, I. Lisiecki, P. Vellet, and M. P. Pileni. (1995). Synthesis of nanosize metallic and alloyed particles in ordered phases, *Colloid Polym Sci*, 273, 886-892.
- [26] Y. M. Shen, Y. T. Shih, S. C. Wang, P. K. Nayak, and J. L. Huang. (2010). Characterization of ordered Cu<sub>2</sub>O nanowire arrays prepared by heat treated Cu/PAM composite, *Thin Solid Films*, 519(5), 1687-1692. (doi: 10.1016/j.tsf.2010.08.087)
- [27] P. Roy and S. K. Srivastava. (2006). Hydrothermal growth of CuS wires from Cu-dithiooxamide, a novel single source precursor, *Crystal Growth & Design*, 6, 1921-1926.