

# 硬脂酸单分子膜上电沉积 Ag 膜的研究\*

姚素薇\*\* , 班春梅 , 刘恒权 , 余碧涛 , 张卫国

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 通过电沉积方法, 以气/液界面上形成的硬脂酸单分子膜为模板诱导沉积金属银膜. 考察了镀液 pH 值、单分子膜表面压及沉积电位对银膜形貌及结构的影响. 实验发现, 酸性镀液的气/液界面上形成的单分子膜不能诱导沉积银, 而在中性和碱性镀液的气/液界面上可以诱导银膜的生长. 当单分子膜处于液态或固态时, 气/液界面有银膜形成, 液态单分子膜上的银膜生长速度较快, 且银膜的结构一致. 随着电极电位的升高, 银膜沉积的速度加快, 呈环状向外生长的圆形银膜逐渐变得不规则. 将不同实验条件下的银膜转移出来, 采用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 对银膜的结构与形貌进行了表征. 研究表明, 银首先在单分子膜上异相成核, 由八面体构型逐渐发展成星型, 最终在气/液界面形成具有松枝状微观结构的光亮银膜.

**关键词:** 单分子膜; 银膜; 电沉积; 生长机理

中图分类号: O484 文献标识码: A

## Research on the Thin Silver Film at Monolayer of Stearic Acid\*

Yao Suwei\*\* , Ban Chunmei , Liu Hengquan , Yu Bitao , Zhang Weiguo

(The School of Chemistry & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Electrochemical reduction of silver ions at the interface of monolayer prepared from stearic acid resulted in the two-dimensional formation of silver film. The morphology of the deposits and their growth rate were studied at the surface of silver nitrate solution as a function of several physical and chemical parameters, namely, the pH of subphase, the surface pressure of the monolayer and the electric voltage were studied. The working electrode (0.33 mm diameter silver wire) just touched the solution surface, coating the surfactant monolayer and producing a small concave depression. The anode (0.33 mm diameter silver wire) was placed at the circumference of the Langmuir trough. A standard calomel electrode served as the reference electrode, via a luggin capillary whose tip was set near the cathode. The experiment was carried out under potentiostatic condition controlled by the TD 3690 potentiostat and the electrochemical system software. The silver film formed at the monolayer/solution interphase under different conditions was transferred to solid substrates by horizontal lifting in order to be investigated by SEM or TEM images. High concentration of silver ions localized at the monolayer interface, as opposed to those present in relatively low concentrations in the subphase, assured preferentially two-dimensional growth. In neutral or alkalid solutions, the silver film could be obtained under the surfactant monolayers. In contrast, the silver film could not be observed at the surface of the acid solution. The importance of the existence and the state of the negatively charged monolayer on the formation and structure of silver deposits are presented. Furthermore, the growth rate rises along with the increase of the electric voltage, making for the change in the shape of silver films from roundness to irregularity. It was found that silver ions, which nucleated heterogeneously firstly induced by monolayer at the surface of subphase,

\* 国家自然科学基金资助项目(50071039). \*\* 通讯联系人, Tel: 022-27401794; E-mail: gongzl@public.tpt.tj.cn

收稿日期: 2002-07-09; 修回日期: 2002-10-30.

develop star-shaped particles from octahedral framework and become the pine-structured silver films gradually.

**Key words** Monolayer, Silver film, Electrodeposition, Growth mechanism

## 1 引言

现代科学技术的发展,特别是微电子技术的发展,给薄膜材料提供了广阔的发展空间.薄膜材料的制备引起了众多研究人员的兴趣<sup>[1]</sup>.LB膜技术是一种在分子水平上组装有序薄膜材料的技术,可以方便地得到所设计的分子聚集状态和排列方式<sup>[2]</sup>.利用LB技术制备纳米薄膜材料是近年发展起来的新兴学科.1990年,Fendler小组利用单分子膜技术成功地气/液界面下电沉积得到二维金属银微粒膜<sup>[3]</sup>,金属微粒的尺度在40~90 nm;同时证明了只有负离子型单分子膜才能诱导金属银的沉积.此外,利用单分子膜可以制备出取向生长的半导体CdS纳米体线<sup>[4]</sup>、CdS层状膜<sup>[5]</sup>.以单分子膜为模板制备银膜,不仅避免了一般晶体生长所需的高温条件,而且可以得到独特结构和形貌的薄膜材料.与其他金属相比,银容易被还原,在空气中比较稳定,适用于制备纳米复合材料和多层膜等.本工作以硬脂酸单分子膜为模板电沉积Ag纳米薄膜,考察了不同电位、不同的溶液pH值以及不同膜表面压等,对银膜结构与形貌的影响,初步分析了单分子膜上银的生长机制.

## 2 实验

### 2.1 实验仪器及试剂

使用三电极体系(如图1),在Langmuir槽中电沉积Ag膜,采用TD3690型恒电位仪(天津市电子仪器厂)控制研究电极相对于参比电极的电位.辅助电极为配置在底部的银丝圈,参比电极为饱和甘汞电极.研究电极为银丝(直径为0.33 mm),与镀

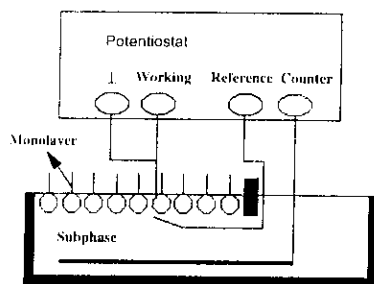


图1 气/液界面单分子膜上电沉积银膜装置示意图

Fig. 1 The experimental setup used for electrodeposition of silver

液界面恰好接触而在表面形成小的凹陷.实验在室温下进行.

以硬脂酸(分析纯,天津试剂厂)的石油醚(分析纯,天津试剂厂)溶液作为成膜物;所用镀液为1 mmol/L的AgNO<sub>3</sub>溶液,用氨水或稀硝酸调节溶液pH值.单分子膜的表面压利用Wilhelmy吊片法测得.实验中用水均为三次蒸馏水.

### 2.2 实验方法

将镀液倒入Langmuir槽中,放入辅助电极、鲁金毛细管后,用微量进样器吸取硬脂酸石油醚溶液缓慢滴入镀液表面,待铺展剂挥发完,移动滑障达到一定表面压,插入研究电极进行恒电位电镀.

### 2.3 银膜的表征

小心地将沉积在镀液表面的银膜通过水平提拉法转移到固体基片上(玻璃、石英、铜片),用PHILIPS XL 30 ESEM扫描电镜观察银膜的表面形貌.

施镀3~5 min时,用涂覆有聚醋酸甲基乙烯酯的铜网捞取镀液表面的微小沉积物,进行TEM观测,可以得到电镀初期银膜的形貌图;待完整的银膜形成后,转移到乙醇溶液中清洗,再用超声波将银膜分散在乙醇溶液中,然后用上述铜网从溶液中捞取样品,通过日本JEOL公司生产JEM-100CXII型透射电子显微镜观察银膜的微观形貌.

## 3 结果与讨论

### 3.1 溶液pH值对银膜的影响

将双亲性的硬脂酸石油醚溶液铺展在硝酸银镀液上形成单分子膜,当镀液pH<7时,在硬脂酸单分子膜的气/液界面上无银膜形成,仅从银丝尖端向溶液内部生成棕黑色粉末状物质;当溶液为中性时,气/液界面开始有银膜生成,而在碱性条件下,随着pH值的增大银膜生成速率变大.

负离子型的表面活性剂如硬脂酸,铺展在AgNO<sub>3</sub>溶液表面形成单分子膜时,其亲水羧基伸向溶液,电离为带负电的COO<sup>-</sup>,溶液中的Ag<sup>+</sup>在表面静电场作用下移至界面,形成Ag<sup>+</sup>高浓度区域.酸性条件下,硬脂酸单分子膜的亲水基电离度小,界面Ag<sup>+</sup>高浓度区域难以形成,抑制了银膜在单分子膜上的生长.当溶液处于碱性,亲水基的电离度增大,

易于形成  $\text{COO}^-/\text{Ag}^+$  界面双电层. 随着镀液 pH 值的升高, 硬脂酸分子排列得越紧密, 成膜性也越好<sup>[6]</sup>, 越有利于银的沉积.

### 3.2 单分子膜表面压对银膜的影响

具有二维结构的单分子膜存在着气态、液态和固态三种状态. 当表面压很小 ( $\pi < 5 \text{ mN/m}$ ) 时, 单分子膜为气态; 当表面压为  $5 \sim 25 \text{ mN/m}$  或更高表面压时, 单分子膜处于液态或固态<sup>[7]</sup>. 按照图 1 装置在单分子膜上进行电沉积实验, 在气态膜的气/液界面上未观察到银膜的生成, 只观察到有棕黑色物质向溶液内部生成, 经过电子衍射图验证为金属银. 而在液态膜或是固态膜的气/液界面上均有银膜形成, 只是在高表面压 ( $\pi > 25 \text{ mN/m}$ ) 下, 单分子膜的气/液界面上的银膜生长速度比较缓慢; 当表面压达到  $35 \text{ mN/m}$  或更高表面压时, 单分子膜已经崩溃, 无银膜形成, 只在镀液内部观察到银的沉积.

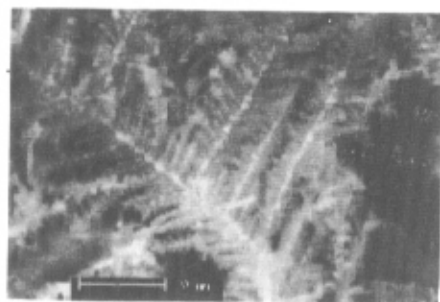
图 2 为不同表面压下所制备银膜的扫描电镜照片. 气态单分子膜<sup>[8]</sup>时, 单分子膜的分子在液面上排布不稳定, 银膜不易沉积在气/液界面上. 当单分

子膜达到一定表面压时, 成膜物分子在气/液界面上排列整齐、分布稳定, 此时无论是液态膜还是固态膜都可以在气/液界面上诱导银膜的生成, 而且控制不同的表面压, 可以诱导出不同形状, 不同密度和尺寸的银膜. 表面压较低时, 松枝状结构的银膜主干与侧枝夹角统一, 约成  $60^\circ$  见图 2a. 表面压较高时, 主干与侧枝夹角不一致, 银膜由稀疏变得密实(图 2b).

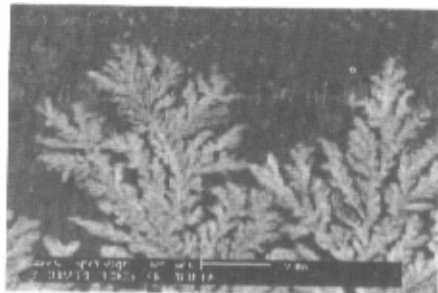
随着表面压的增大, 单分子膜排列得越致密. 实验发现膜的致密度对银的沉积速度产生影响, 当表面压适中时, 银膜的形成速度最快. Cooper 等人研究表明<sup>[9]</sup> 较低表面压下, 单分子膜的压缩系数较大, 具有较大的动力学自由性. 有利于银膜生长初期  $\text{Ag}^+$  成核, 并以阴极为中心沿单分子膜方向生长.

### 3.3 电极电位对沉积银膜的影响

控制溶液的 pH 值为 10, 表面压为  $17 \text{ mN/m}$ , 在  $-0.5$ 、 $-1$ 、 $-1.5 \text{ V}$  的电极电位下, 分别进行恒电位电沉积. 实验表明, 在较正的电极电位下 ( $-0.5 \text{ V}$ ), 以阴极为中心向外生长成近圆形银膜(图 3a 右上图), 表面平整光亮(图 3a); 较负的电极



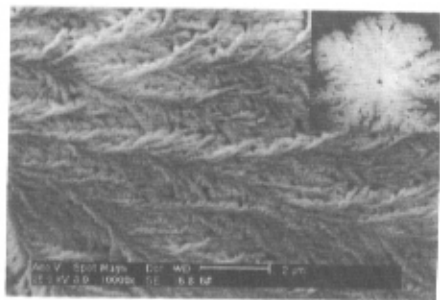
a.  $10 \text{ mN/m}$



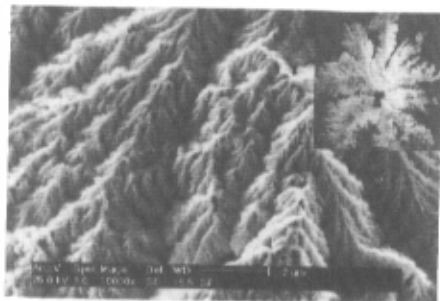
b.  $20 \text{ mN/m}$

图 2 不同表面压下银膜的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM images of silver film at different surface pressures



a.  $-0.5 \text{ V}$



b.  $-1.2 \text{ V}$

图 3 不同表面电位下银膜的表面形貌

Fig. 3 The SEM images of silver film under different voltages

电位下(  $-1.5\text{ V}$  ),以阴极为中心生长出不规则形状的银膜(图 3b 右上图),表面呈银白色(图 3b)。随着电极电位的升高,银离子的还原速度、迁移速度增大,银膜的沉积速度也相应变大,银膜变得不平整,呈凹凸不平状,见图 3b。

### 3.4 单分子膜上诱导沉积银膜的生长机理

单分子膜诱导电沉积金属银的晶体形状、结构、择优取向和性质,受单分子膜中的两亲分子的亲水集团与金属银晶相之间的电荷互补、结构对应和立体化学匹配的影响。单分子膜的存在,溶液表面成核物种  $\text{Ag}^+$  的浓度增大。当硝酸银溶液的浓度比较低,如  $1\text{ mmol/L}$ ,银沿界面水平方向的生长速度要大于向溶液内部生长的速度,银膜优先沿气/液界面生长,然后向溶液内部生长。由于阴极附近的电场强度较大, $\text{Ag}^+$  容易得到电子,所以,阴极丝附近膜较密实、边缘较疏松,但银膜的结构基本相同。从图 4a 看出银膜生长初期,阴极附近的溶液表面首先析出细小银粒,电子衍射图证明析出的为银(图 4a 右上图),然后长大形成树枝状银膜(图 4b)。

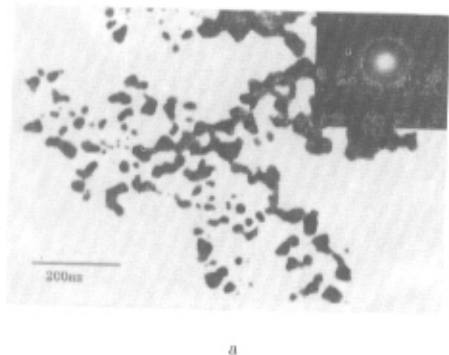
银膜的形成包括成核与长大两个过程。在溶液中,晶体成核有两种可能:一种是在溶液中发生均相成核,另一种则是在基物表面发生异相成核。单分子膜是由某种两亲表面活性剂分子所组成的,它可以提供溶质在溶液表面的浓度,增加了局域过饱和度。其次,膜的存在会降低一部分表面能垒,促使晶体以异相成核的方式优先在气/液界面上产生<sup>[10]</sup>。在电沉积实验中,由于阴极银丝的存在,它既可以作为异相成核的界面,又能够提供电场,从而改变了气/液界面处的浓度场和电场的分布,影响了电结晶过程中的物质输送、能量交换和电子转移等,有利于异相

成核的发生。

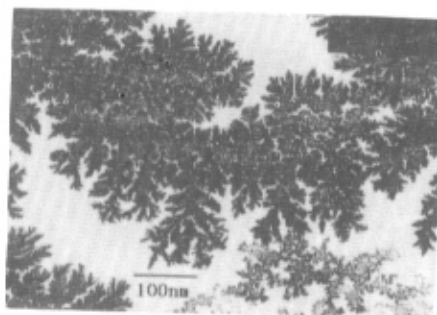
金属银为面心立方结构,其(111)晶面密度最大,比表面能最小。根据吉布斯—乌尔夫晶体生长定律<sup>[11]</sup>:晶面的法向生长速率与该晶面的比表面自由能成正比,比表面自由能小的晶面,相应的生长速率也小,将被最终保留下来。硬脂酸单分子膜的亲水集团带负电, $\text{Ag}^+$  被吸附在亲水集团的羧基位点上。当单分子膜的表面压较低时,硬脂酸分子间距较大,银的沉积不会受到妨碍,因此, $\text{Ag}^+$  获得电子后优先在比表面能的最低晶面处沉积。所以,当单分子膜表面压较低时,气/液界面上金属银的最初形成由(111)面包围的八面体构型。由于八面体棱角前沿电力线分布密集,浓度梯度较大,晶体生长速度快,八面体逐渐形成星形,进而发展成松枝状结构。

## 4 结 论

通过电沉积法在硬脂酸单分子膜上诱导生成光亮细致、具有松枝状微观结构的银膜。控制不同的溶液 pH 值、单分子膜表面压及沉积电位,可以获得不同松枝结构的银膜。溶液的 pH 值小于 7 时,在硬脂酸单分子膜的气/液界面上未获得银膜;随着 pH 值的升高,气/液界面处银的沉积速率变快,有利于银膜的生长。表面压偏低时,银膜生长较快,且主枝与侧枝夹角一致,约为  $60^\circ$ ;表面压较高时,银膜生长缓慢而且微观结构不规则。电极电位较低时,可以获得圆形的光亮银膜;当提高电极电位时,银的沉积速度增大,银膜的形状变的不规则。利用透射电镜对银膜生长机理进行分析,结果发现,银首先在单分子膜上异相成核,由八面体构型发展成星形,最终在气/液界面形成松枝状结构的表面形貌。



a



b

图 4 银膜的 TEM 照片

Fig. 4 The TEM images of silver film

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Tang Weizhong ( 唐伟忠 ). The fabrication mechanism , Technology and Application of Film Material ( 薄膜材料制备原理、技术及应用 ) , Beijing ( 北京 ) : The Metallurgy Industry Press ( 冶金工业出版社 ) , 1998. Chapt 7
- [ 2 ] Mu Jin ( 穆劲 ) , Kang Shizhao ( 康诗钊 ) , Yu Meixiang ( 于美香 ) , *et al. J. Synthetic Crystal* ( 人工晶体学报 ) , 1997 , **5** : 176
- [ 3 ] Nicholas A , Kotov M , Elisabete Darbello Zaniquelli , *et al. Langmuir* , 1993 , **9** : 3710
- [ 4 ] Gu Jianhua ( 顾建华 ) , Pan Zhiyu ( 潘志宇 ) , Zhang Lingang ( 张林刚 ) , *et al. Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 1996 , **9** : 325
- [ 5 ] Zhao X K , Xu S , Fendler J H. *Langmuir* , 1991 , **7** : 520
- [ 6 ] Xiao Yufang ( 肖玉方 ) , Yao Zhongqi ( 姚钟麒 ) , Jin Daoseng ( 金道森 ). *Acta Chem. Sin.* ( 化学学报 ) , 1995 , **53** : 214
- [ 7 ] He Pingsheng ( 何平笙 ) , Zou Gang ( 邹纲 ) , *et al. Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 2001 , **14** : 371
- [ 8 ] Ouyang Jianming ( 欧阳健明 ). The Principium and Application of LB film ( LB 膜原理与应用 ) , Guangzhou ( 广州 ) : Jinan University Press ( 暨南大学出版社 ) , 1999. Chapt 1
- [ 9 ] Cooper S J , Sessions R B , Lubetkin S D , *et al. J. Am. Chem. Soc.* , 1998 , **120** : 2090
- [ 10 ] Bunker B C , Ricke P C , Tarasevich B J , *Ceramic , Science* , 1994 , **264** : 48
- [ 11 ] Zhou Gongdu ( 周公度 ). The Structural Chemistry ( 结构化学 ) , Beijing ( 北京 ) : Peking University Press ( 北京大学出版社 ) , 1991. 370