

文章编号:1674-2869(2011)05-0001-04

电化学诱导法制备二氧化硅薄膜材料

陈 勇,刘善堂*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:通过电化学诱导的溶胶-凝胶过程,以四甲氧基硅烷(TMOS)作为硅源,在氧化铟锡(ITO)电极表面制备了二氧化硅(SiO_2)薄膜.使用扫描电镜(SEM)、紫外可见光谱(UV)和循环伏安法(CV)分别对薄膜的表面形貌、光吸收特性和导电性能进行了表征.结果表明:所施加的电压显著地影响 SiO_2 薄膜的在固体表面上的生长. SEM 图显示出在薄膜表面上没有明显的介孔结构.薄膜的紫外可见光谱在波长为 430 nm 处出现了 SiO_2 分子的本征吸收峰,表明这固体表面上的材料主要是由 SiO_2 构成的.循环伏安曲线证明该薄膜材料具有很高的电阻.这种电沉积的 SiO_2 薄膜材料有望应用于分解有机污染物等领域.

关键词:电化学诱导;二氧化硅薄膜;溶胶-凝胶

中图分类号:TQ150.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.05.001

0 引 言

二氧化硅薄膜的制备在电化学、开发新能源的材料以及纳米科技等领域引起了广泛的研究兴趣^[1-3].这是因为 SiO_2 薄膜是一种多孔陶瓷膜,它比一般的金属膜或者生物膜具有更多的优异性能.作为半导体材料,它具有介电性能稳定^[4]、耐腐蚀性好^[5]、机械性能稳定^[6]等优点. SiO_2 薄膜已经在光电子学、分离技术、化学和生物传感器、防腐蚀层、绝缘体及光学材料等方面得到了应用^[2,5-7].近年来,电化学技术已经被广泛的用于制备新材料^[8-9],很多研究者通过电化学诱导溶胶-凝胶过程的发生来制备二氧化硅薄膜,在这个工作的基础上,一些研究者制备了二氧化硅薄膜并且讨论了实验过程中的一些条件对成膜的影响. Deepa^[10]等人报道了电化学诱导的溶胶-凝胶法能够制备 SiO_2 薄膜并且能够有效地控制薄膜的生长. Collinson^[11]等人证明了 SiO_2 薄膜形成过程中支持电解质的影响作用. Oksana^[12]等人通过电化学诱导的溶胶-凝胶技术在玻碳电极表面制备了 SiO_2 薄膜并利用所制备的薄膜来固定生物分子,固定了的生物分子具有生物催化活性并且可以用来检测溶液中的葡萄糖.尽管如此,研究 SiO_2 薄膜的各种性能

依然是一项很有吸引力的工作.

笔者我们使用电化学诱导的溶胶-凝胶法制备了 SiO_2 薄膜并且使用扫描电镜、紫外/可见光谱及循环伏安法分别对薄膜的表面形貌、光吸收特性和导电性进行了表征.实验发现:随着沉积时间的延长,所得薄膜的电阻越来越大,而且,不同沉积时间和不同的沉积温度下所制的薄膜对可见光的吸收具有一定的变化趋势;此外,笔者观察到了有一定变化规律的扫描电镜图,在此基础上,提出了一种模型探讨了 SiO_2 薄膜可能的生长机理.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660 型电化学工作站购自上海辰华仪器有限公司,UV1800PC 型紫外/可见分光光度计产自上海美普达仪器有限公司,氧化铟锡导电玻璃(ITO)购自深圳南玻集团有限公司,四甲氧基硅烷(TMOS)产自武大有机硅新材料有限公司,实验用水为 UPH-II-10 型优普超纯水机净化制备,其电阻率不低于 $18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. 其余试剂均为分析纯.

1.2 SiO_2 薄膜的制备

将预先切割好的 ITO ($3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.11 \text{ cm}$) 依次用超纯水、乙醇及甲苯超声清洗 5 min,

收稿日期:2010-12-31

基金项目:国家自然科学基金(20873097, 21071113);湖北省教育厅科研计划(重大项目,Z2009150);武汉市学科带头人计划(200951830551)

作者简介:陈 勇(1986-),男,湖北黄冈人,硕士研究生.研究方向:化学工艺.

指导老师:刘善堂,教授,博士,博士研究生导师,楚天学者.研究方向:纳米材料、环境催化.*通信联系人

接着将其用 N₂ 吹干后备用. 在本实验中, 三电极电池体系被组装用于电沉积实验, 工作电极是 ITO 导电玻璃, 参比电极和辅助电极分别是干汞电极和铂丝电极. 实验所配的电解质溶液包含 TMOS、KCl、乙醇和水, TMOS 和 KCl 的浓度均为 0.1 mol/L. SiO₂ 薄膜采用恒压电沉积来制备, 施加电压为 -1.1 V, 沉积过程结束后, 迅速将 ITO 从电池体系中取出并用超纯水对其清洗, 随后将其放入干燥器中干燥一昼夜.

为了研究沉积时间和沉积电压对薄膜性能的影响, 在其他条件不变的情况下, 笔者在一系列不同的沉积温度和沉积时间下制备了 SiO₂ 薄膜.

2 结果与讨论

2.1 紫外/可见光谱分析

图 1 为 SiO₂ 薄膜的紫外/可见光谱, 此处所用的薄膜样品是沉积时间为 30 min 时所制的薄膜. 实验中对空白 ITO 进行相关测试以作为参照, 如图 1a 所示, 空白 ITO 对紫外/可见光没有明显的吸收. 当在 ITO 上沉积了 SiO₂ 薄膜后, 在样品的紫外/可见吸收光谱中就可以明显地观察到一个吸收峰 (如图 1b 所示), 这个吸收峰出现在波长为 430 nm 处. 这说明 SiO₂ 薄膜已经沉积在 ITO 上并且薄膜对可见光有一定程度的吸收. 吴雪梅^[13]报道了 SiO₂ 块体材料的紫外/可见光吸收特性, 其研究指出, SiO₂ 块体材料在波长为 200 ~ 2 500 nm 的范围内对紫外/可见光没有明显的吸收, 因此, 样品在这个范围内的光吸收是由薄膜引起的.

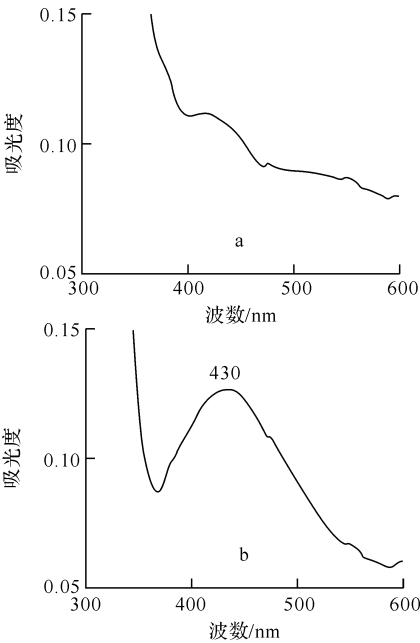


图 1 空白 ITO 和 SiO₂ 薄膜的紫外/可见光谱图

Fig. 1 UV spectrum of ITO substrate without films (a) and SiO₂/ITO (b)

上图中的吸收峰是由 SiO₂ 分子的本征吸收所引起的. 电沉积所制备的 SiO₂ 薄膜呈无定型玻璃态结构, 这是一种近程有序的网络状结构^[14]. 拥有这种结构的 SiO₂ 薄膜属于非晶半导体材料, 半导体材料通常能够吸收光能.

为了进一步研究实验条件对薄膜光吸收特性的影响, 笔者在不同的沉积时间 (10 min/ 20 min/ 30 min/ 60 min) 和不同的沉积温度 (30 ℃/ 40 ℃/ 50 ℃) 下制备了一系列 SiO₂ 薄膜, 接着对这些样品进行了紫外/可见光谱分析, 相关的结果见图 2.

图 2 (a) 是不同沉积时间下 (相关实验均在常温下进行) 所制得 SiO₂ 薄膜的紫外/可见光谱图, 它们的最大吸收峰所对应的波长均为 430 nm. 从图 2 (a) 中可知, 随着沉积时间的延长, 薄膜的吸光度呈现上升趋势. 这是因为, 随着沉积时间的延长, 薄膜增长得越来越厚, 从而增加其对光的吸收. 图 2 (b) 是不同沉积温度下 (沉积温度均为 30 ℃) 所制得 SiO₂ 薄膜的紫外/可见光谱图, b 图显示出随着沉积温度的上升, 所制得 SiO₂ 薄膜对可见光的吸收程度越来越大. 这是因为, 在薄膜沉积过程中, 温度越高, 溶胶粒子运动得越剧烈, 从而形成更加致密的薄膜, 使薄膜的孔隙率下降, 最终使薄膜的吸光度增加.

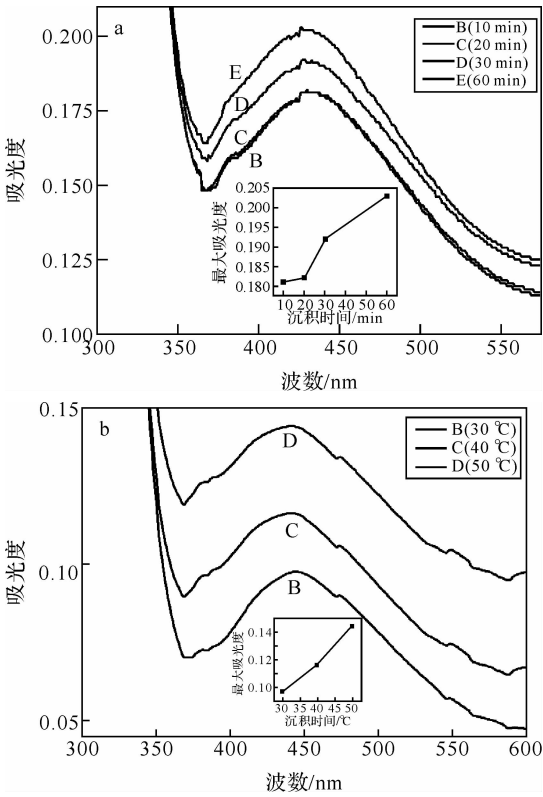


图 2 不同实验条件下所制得的 SiO₂ 薄膜的紫外/可见光谱图

Fig. 2 UV spectrum of silica films prepared by different conditions

2.2 循环伏安法分析

图 3 是空白 ITO 和一系列不同沉积时间下所制得的 SiO₂ 薄膜的 CV 曲线,实验所用的电解质溶液包含铁氰化钾 (K₃Fe(CN)₆) 的溶液,在这个过程中,K₃Fe(CN)₆ 充当了氧化还原探针,通过它在样品表面的氧化还原反应来测试样品的导电性能。

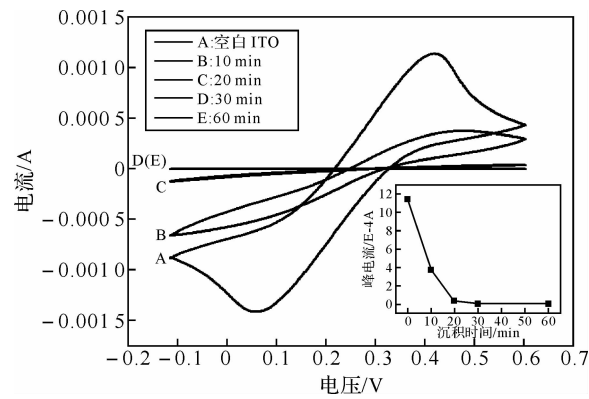


图 3 空白 ITO 和一系列 SiO₂ 薄膜的 CV 曲线
Fig. 3 cyclic voltammograms of reference substrate and a series of thin silica films

从图 3 可知,随着沉积时间的延长,所制得的薄膜的电阻越来越大,当沉积时间达到 30 min 时,所得薄膜拥有很高的电阻(根据数据显示,此时的电流非常小,其数量级达到 10~6 A,因为此时依然有电流通过样品,所以后续的电沉积可以进行),由于本实验所制备的 SiO₂ 薄膜对电流有很高的敏感度,所以它有望在电化学传感器领域得到应用。

2.3 SEM 表征

不同沉积时间下所制的 SiO₂ 薄膜的 SEM 图如图 4 所示,从图中可知,SiO₂ 薄膜的表面分布着一些岛状物,并且,随着沉积时间的延长(10 min/20 min/30 min/60 min),这些岛状物有增大的趋势,这说明薄膜得到了增长,它的厚度可能已经增加。

薄膜的生长是一个复杂的过程. Shacham^[15] 等人认为在电沉积过程中,施加负压能够导致一些产生氢氧根离子 (OH⁻) 的水解反应发生,OH⁻ 能够充当前驱体 (TMOS) 水解和缩聚的催化剂,从而导致基底表面发生一个溶胶-凝胶过程,最终形成薄膜. 根据以上 SiO₂ 薄膜的 SEM 图,我们提出薄膜可能的生长机理图,如上图所示. 在沉积过程中,先是在基底表面反应形成溶胶粒子,溶胶粒子增长并聚集,最终能够形成薄膜. 在薄膜的形成过程中,有两种生长模式:层状生长和岛状生长,通过这两种生长,最终能够形成如上图 4 所示的薄膜。

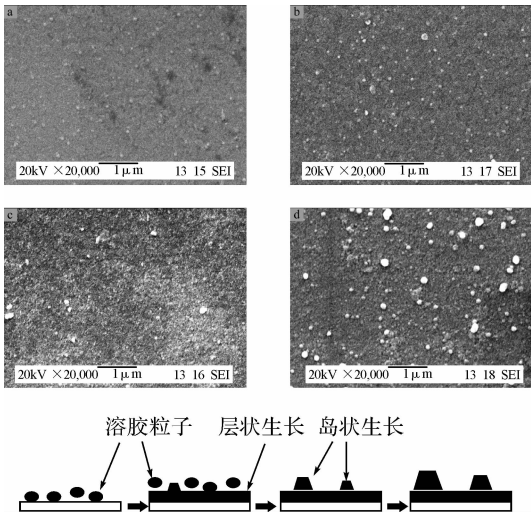


图 4 不同沉积时间下所制得薄膜的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of silica thin films prepared by different deposition times

注:图 (a)/(b)/(c)/(d) 分别对应的沉积时间是 10min/20 min/30 min/ 60 min.

3 结 语

通过施加负压,能够诱导 TMOS 在 ITO 表面发生一个溶胶-凝胶过程,最终制备出 SiO₂ 薄膜. 这个方法制备的 SiO₂ 薄膜对可见光有一定程度的吸收,其吸光度随着沉积时间和沉积温度的改变呈现出一定的变化趋势. 此外,沉积时间比较长时,制备出的 SiO₂ 薄膜拥有很高的电阻. 根据检测到的 SEM 图,笔者提出了一种可能的薄膜生长模型。

参考文献:

[1] Maryanne M C, Nathan M, Deepa P N, et al. Electrodeposition of porous silicate films from ludox colloidal silica [J]. Langmuir, 2003, 19 (18): 7669 - 7672.

[2] Bautista M C, Morules A. Silica antireflective films on glass produced by the sol - gel method [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 80: 217 - 225.

[3] Walcarius A, Sibottier E, Etienne M, et al. Electrochemically assisted self - assembly of mesoporous silica thin films [J]. Nature Materials, 2007(6): 602 - 608.

[4] Wu W L, William E W, Eric K L, et al. Properties of nanoporous silica thin films determined by high - resolution X - ray reflectivity and small angle neutron scattering [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87 (3): 1193 - 1200.

[5] Gilmar P T, Maria A S O, Evandro D A O, et al. Sol - gel silica film preparation from aqueous

- solutions for corrosion protection [J]. Journal of Non - Crystalline Solids, 2000, 273: 124 - 128.
- [6] Williford R E, Li X S, Addleman R S, et al. Mechanical Stability of templated mesoporous silica thin films [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 85: 260 - 266.
- [7] Wang C T, Wu C L. Electrical sensing properties of silica aerogel thin films to humidity [J]. Thin Solid Films, 2006, 496: 658 - 664.
- [8] Ilaria C, Mary P R, Aldo R B. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 1353 - 1367.
- [9] Guillaume H, Olivier S, Alexandros A, et al. Electrodeposition and characterization of silane thin films from 3 - (aminopropyl) triethoxysilane [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 1437 - 1442.
- [10] Deepa P N, Mandakini K, Greg C, et al. Electrochemically Deposited Sol - Gel - Derived Silicate Films as a Visible Alternative in Thin - Film Design [J]. Anal Chem, 2003, 12: 5399 - 5405.
- [11] Maryanne M C, Daniel A H, Roshna K, et al. Electrodeposited Silicate Films: Importance of Supporting Electrolyte [J]. Anal Chem, 2008, 80: 651 - 656.
- [12] Oksana N, Matieu E, Walcarius A. Direct of electrochemistry of hemoglobin and glucose oxide in electrodeposited sol-gel silica thin films on glassy carbon [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 1189 - 1195.
- [13] 吴雪梅,董业民,诸葛兰剑,等. 硅基氧化物薄膜的结构及光吸收特性的研究 [J]. 功能材料, 2002, 33 (2): 209 - 211.
- [14] 杨树人,王宗昌,王 兢. 半导体材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 260 - 261.
- [15] Shacham R, Aunir D, Mandler D. Electrodeposition of methylated sol - gel films on conducting surfaces [J]. Advanced Materials, 1999, 11 (5): 384 - 388.

Preparation of materials of silica films by electrochemical inducement

CHEN Yong, LIU Shan - tang

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Silica thin films were electrodeposited on indium tin oxide electrode (ITO) by the way of electrochemical inducement with silica source of Tetramethoxysilane (TMOS). The surface morphology of films was characterized by Scanning Electron Microscope (SEM). The light absorption property and conductivity of films were characterized by Ultraviolet/Visible spectrum (UV) and Cyclic Voltammetry (CV). We showed that the applied potential significantly affected the formation of silica films. The images of SEM showed that there are no porous surfaces on the surface of thin films. A UV absorption peak at 430 nm was observed. It was mainly due to the intrinsic absorption of silica films, all of which indicated the component of this thin films is silicon dioxide. Cyclic voltammograms (CV) showed high electric resistance of the films. This electrochemically induced approach of preparation of films has been expected to use for decomposing organic pollutants.

Key words: electrochemical inducement; silica films; sol - gel

本文编辑:张瑞