

不同表面活性剂对电沉积半金属 Bi 膜的影响

徐 琴, 陈 达, 胡效亚*

(扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

摘 要: 采用电沉积方法在氧化铟锡玻璃(ITO)基板上制备出 Bi 薄膜, 研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)以及非离子表面活性剂(Brij56)对 Bi^{3+} 的循环伏安行为、Bi 膜的结构以及表面形态等的影响. 通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对 Bi 膜的表面结构形态进行了表征. 结果表明, Brij56 对 Bi 纳米颗粒的形态影响较小, 以 CTAB 和 SDS 为添加剂可分别获得片状和树枝状结构的 Bi 纳米颗粒.

关键词: Bi 薄膜; 电沉积; 表面活性剂

中图分类号: O 612.5; O 647.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-824X(2009)02-0040-05

半金属 Bi 纳米材料由于具有费米面高度各向异性、平均自由程很长等独特的性质, 因此被广泛应用于研究量子受限、磁阻和霍尔效应等. 此外, Bi 纳米材料在超导体、热电材料、有机化合物的测定、磁场和电流传感器以及装饰材料等领域也有重要的应用.^[1-2]很显然, 材料的物理、化学性质以及力学性能与其组织结构密切相关, 因此制备不同形态的 Bi 纳米材料具有非常重要的意义. 常用来制备 Bi 纳米材料的方法有溶液法、溅射法、电化学方法等.^[3-4]电化学方法因其具有设备简单、投资少等特点而备受科研工作者的关注. 通过改变沉积液的组成、浓度、电流密度等可以控制纳米颗粒的微观结构.^[5]对沉积液的改性通常是在溶液中加入无机盐、有机盐或表面活性剂等添加剂, 以提高沉积膜的致密性, 增强膜层的机械性能和防腐性能, 其中表面活性剂是很多电沉积工艺中最常使用的一类添加剂. 本试验主要研究阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)以及非离子表面活性剂(Brij56)对 Bi 膜的电沉积过程和形成的 Bi 膜形貌、结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 浓 HNO_3 , CTAB 等由上海化学试剂厂生产, SDS 购自上海源聚生物科技有限公司, Brij56($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{16}\text{H}_{33}$)购自 Sigma 公司. 试验用水为二次去离子水.

所有电化学实验均在 CHI660A(上海辰华仪器公司)上完成, 电沉积实验采用三电极体系, 以氧化铟锡导电玻璃(ITO)(表面电阻率 $2\ \Omega$, 工作面积 $1.5 \sim 2.0\ \text{cm}^2$)为工作电极, Pt 电极为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极. XL-30E 扫描电镜(SEM, 荷兰, 飞利浦公司), X 射线衍射仪(XRD, 荷兰, 飞利浦公司).

1.2 试验方法

1) Bi^{3+} 电解液的配制. 取 $0.48\ \text{g}\ \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 $1.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{HNO}_3$ 溶液, 分别添

收稿日期: 2008-12-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20675071, 20705030, 20875081)

* 联系人, E-mail: xyhu@yzu.edu.cn

加 CTAB(或 SDS, Brij56) 配制组成为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ - $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB(或 SDS, Brij56)- $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 的电解液.

2) 不同 Bi^{3+} 电解液的电化学行为. 试验前, ITO 工作电极依次在丙酮、乙醇和二次去离子水中超声清洗, 并保存在二次去离子水中待用, 使用前以氮气吹干. 向电解池中移入 5.0 mL 配制好的电解液, 循环伏安法选择电位范围为 $-1.0 \sim 1.0 \text{ V}$ (vs SCE), 扫描速率为 $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 恒电位阶跃选择恒电位为 -0.40 V , 沉积时间为 20 min.

3) Bi 膜的表征. 将沉积好的 Bi 膜轻轻用二次去离子水冲洗, 然后氮气吹干. 采用扫描电子显微镜观察不同条件下获得的 Bi 膜的表面形貌, 通过 X 射线衍射仪分析沉积获得的薄膜的晶体结构.

2 结果与讨论

2.1 不同 Bi^{3+} 电解液的电化学行为

图 1a 是 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ 溶液在 ITO 电极上的循环伏安图, 从图中可以看出一对明显的氧化还原峰, 其中阴极峰对应于 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}$ 的还原, 阳极峰对应于金属 Bi 从电极表面的溶出. 此外, 电极的循环伏安曲线在 $0 \sim -0.20 \text{ V}$ 之间出现感抗性的电流环, 表明电极表面发生了 Bi 的电结晶过程.^[6] 图 1 b, c, d 分别为溶液中添加不同表面活性剂后 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ 溶液在 ITO 电极上的循环伏安图. 从图中同样可以观察到 Bi 的氧化还原以及电结晶现象, 但是加入表面活性剂后 Bi^{3+} 的氧化还原峰位置以及峰电流的大小均发生变化, 表明表面活性剂对 Bi 的沉积和溶出过程均有影响. 3 种不同表面活性剂均能使 Bi 的溶出峰电流降低, 这可能是由于表面活性剂分子吸附在电极的活性部位, 阻碍了 Bi 膜的溶出所致.^[7] 非离子表面活性剂 Brij56 和阳离子表面活性剂 CTAB 对 Bi^{3+} 的还原峰电流的影响较小, 如图 1 b, c 所示; 而当溶液中含有阴离子表面活性剂 SDS 时, Bi^{3+} 的还原峰电流大大降低, 如图 1 d 所示. 这可能与不同表面活性剂的性质有关. Brij56 是一种不带电荷的表面活性剂, 对 Bi 的沉积电流影响不大, 但是在溶出过程中会影响 Bi^{3+} 从电极的表面扩散到溶液中去, 因此溶出峰电流较无表面活性剂存在时要小. 而 SDS 为带负电荷的阴离子表面活性剂, 它可与金属离子结合成复合体, 阻止金属离子向电极表面的扩散, 同时还可以与金属离子一起形成“hemi-micelle”聚集体^[8-10], 影响溶出过程中形成的 Bi^{3+} 向溶液中的扩散, 因此当溶液中有 SDS 存在时, 氧化峰和还原峰电流均最小.

图 2 是溶液添加不同表面活性剂后在恒电位阶跃下测得的 $J-t$ 曲线, 阶跃电位为 -0.40 V . 通过 $J-t$ 曲线可以了解不同表面活性剂对 Bi 膜形成速率的影响. 当沉积时间小于 50 s 时, 不同的电解液施加电位后电流均先迅速下降, 这个过程为电化学控制过程, 对应于膜在形成之前的 Bi 核的形成过程^{[11]3348}; 50 s 后电流渐渐达到稳定, 表明电极表面过程进入扩散控制阶段, 对应于 Bi 核生长形成膜的过程. 当电解液中没有表面活性剂时, 在工作电极上施加 -0.40 V 电压, 阴极电流在 20 s 内迅速下降, 然后缓慢上升达到稳定, 这是一个典型的三维结晶的过程^{[11]3348}, 加入表面活性剂后, 电流也迅速降低, 然后再缓慢升高, 达到稳定. 但是在 $J-t$ 曲线中未发现很明显的电流的最低点, 这可能是由于表面活性剂吸附在电极表面, 从而影响 Bi^{3+} 的电解电流的大小.

2.2 不同表面活性剂对膜形貌和结构的影响

图 3 给出了不同电解液中沉积膜的 SEM 形貌图, 可见不同表面活性剂对所形成的 Bi 膜的表面结构影响不同. 图 3a 是未添加表面活性剂条件下获得的 Bi 膜表面形貌图, 从图中可见膜是由相互交联的纳米薄片组成的多孔结构. 图 3b 是添加 Brij56 后电沉积所获得的 Bi 膜表面形貌图. 与图 3a 相比, 添加 Brij56 后生成的仍然为片状纳米薄膜, 但是该薄膜的有序性降低, 大小不均. 这可能是由于 Brij56 作为一种非离子表面活性剂吸附在电极表面, 使电极表面不同区域的能量不同, 从而改变了 Bi^{3+} 在电极表面各个部分的沉积速度, 因此使获得的纳米薄片的大小不均.

图 3c 是添加 CTAB 后沉积膜的形貌图. 从图中可以看出, 添加 CTAB 后, 形成的膜由不规则的

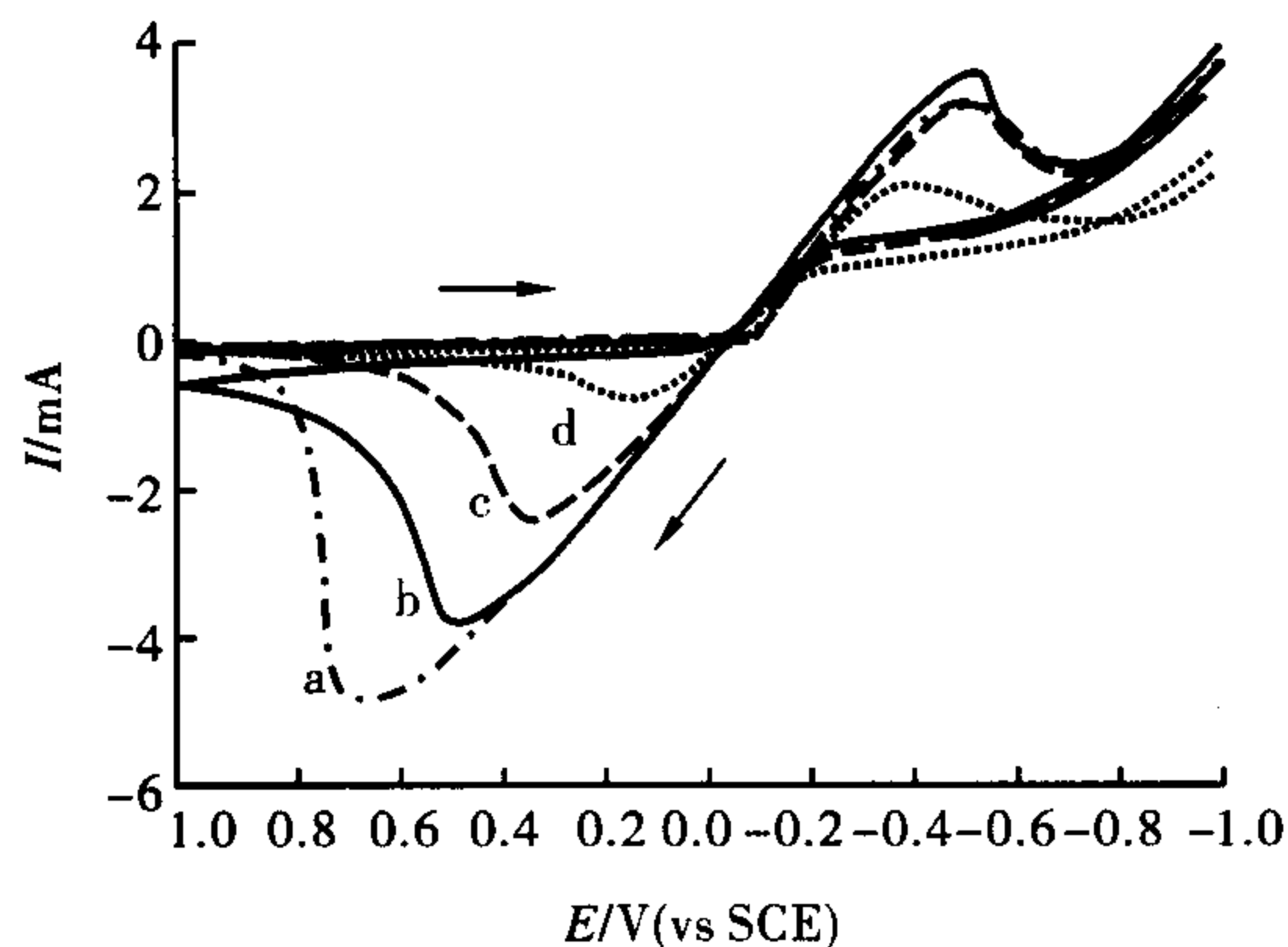


图 1 Bi^{3+} 溶液添加表面活性剂前后的循环伏安曲线
Fig. 1 Cyclic voltammograms of Bi^{3+} solutions in the absence or presence of surfactants

a. $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+} - 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$; b. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Brij56}$; c. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CTAB}$; d. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SDS}$, 扫描速率为 $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

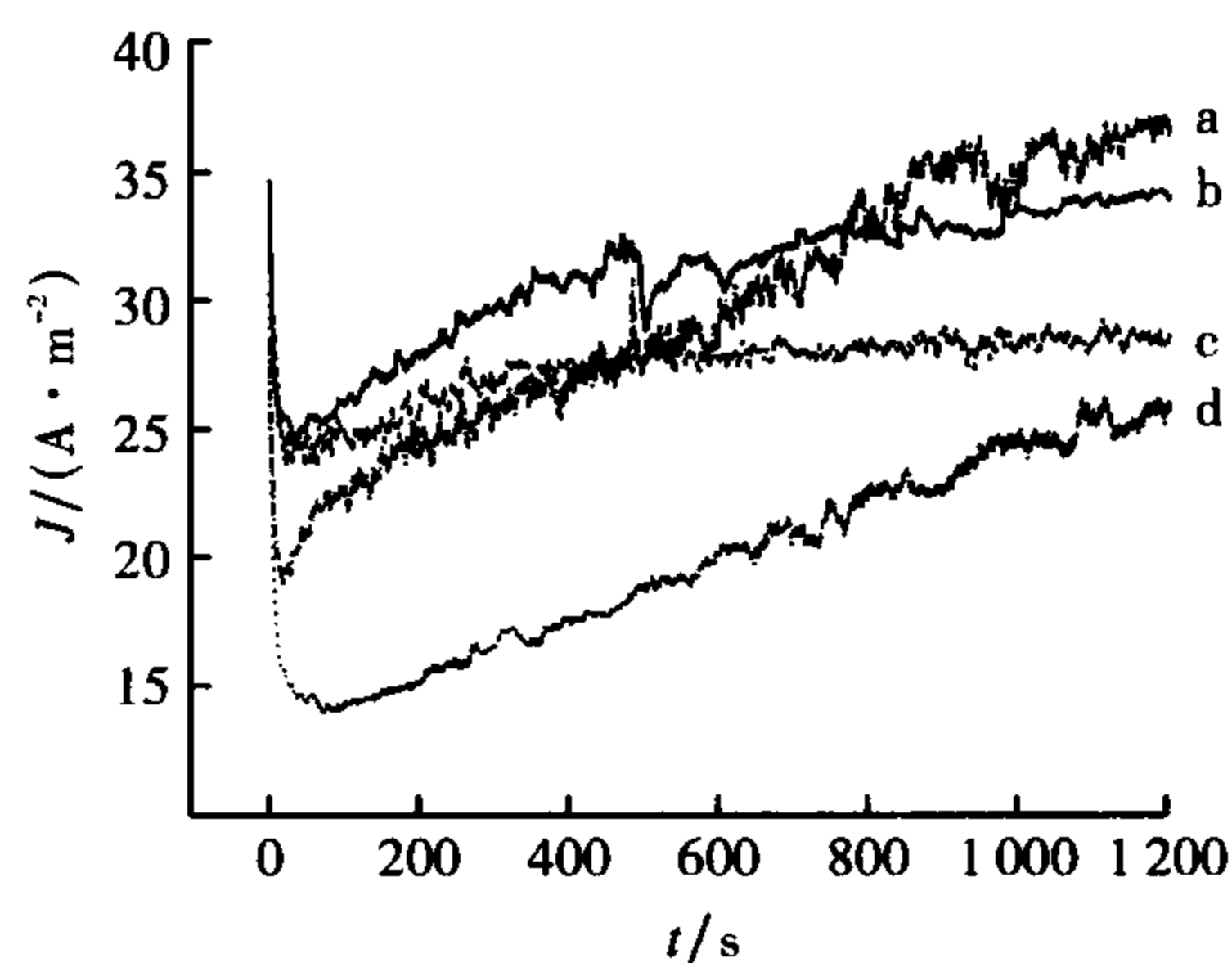


图 2 Bi^{3+} 溶液添加不同表面活性剂后的电流密度曲线
Fig. 2 Current time transient obtained for Bi^{3+} solutions in the presence of different surfactants

a. $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+} - 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$; b. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Brij56}$; c. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CTAB}$; d. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SDS}$, 沉积电位为 -0.40 V



图 3 不同电解液中沉积膜的 SEM 形貌图

Fig. 3 SEM micrographs of the Bi samples deposited in Bi^{3+} solutions in the presence of different surfactants

a. $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+} - 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$; b. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Brij56}$; c. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CTAB}$; d. $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SDS}$, 沉积电位为 -0.40 V , 沉积时间为 20 min

面积较宽大的片状组成,并且片的表面光滑均匀,大片的周围有一些条状结构,表明面积宽大的片状结构是因条状聚集结合而成的.这可能与 CTAB 在电极表面的吸附有关. Bi 纳米颗粒的电沉积过程在阴极发生,而 CTAB 是一种阳离子表面活性剂,当施加 -0.40 V 的电位后,溶液中所有阳离子均会向阴极移动,CTAB 的极性部位会吸附在电极和已经形成的 Bi 纳米颗粒的表面,改变形成的 Bi 纳米颗粒不同晶面的表面能,从而影响 Bi 的生长,导致 Bi 纳米颗粒不再垂直于电极表面生长,形成大块片状结构.

图 3d 是添加 SDS 后沉积膜的形貌图,形成的 Bi 纳米颗粒为树枝状结构.从图中可见,与非离子表面活性剂 Brij56 和阳离子表面活性剂 CTAB 相比较,在同等条件下阴离子表面活性剂有利于形成

较小的颗粒. SDS 是一种亲水性的阴离子表面活性剂, 它可以与 Bi^{3+} 结合形成半球状络合物, 且受静电吸引而趋向负极还原成树枝状结构.^[12] 由于络离子延缓了阴极放电, 因此有利于晶核的生成, 从而可以细化晶粒, 同时 SDS 能优先吸附在某些活性较高、生长速度较快的晶面上, 使金属进入这些位置的速度下降, 从而使各个晶面的生长速度趋于平衡, 形成树枝状的晶体.^[13]

图 4 为不同电解液中恒电位沉积形成的 Bi 膜的 XRD 图. 由图 4 可见, 在不同电解液条件下, 用电沉积法制得的 Bi 膜均为斜方六面体点阵结构薄膜 (JCPDS, file no. 01-0688), 在 (012) 面具有优先生长的趋势. 但是随着表面活性剂的添加, 薄膜的衍射峰逐渐减弱, 表明形成的 Bi 膜的结晶性能逐渐变差, 薄膜中的晶体颗粒逐渐变小, 这与 Bi 膜的扫描电镜得到的结果一致. 这可能是由于表面活性剂吸附在 Bi 膜表面, 抑制其定向生长, 从而引起衍射峰减弱.

参考文献:

- [1] XIAO Feng, HANGARTER C, YOO B, et al. Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(28): 8103-8117.
- [2] BO Zhou, LI Xing-hua, ZHU Jun-jie. Controllable synthesis of one-dimensional chinelike superstructures of homogeneous $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ alloys via a template-free electrodeposition [J]. *Crystal Growth Des*, 2007, 7(11): 2276-2278.
- [3] GAO Yuan-hao, NIU He-lin, ZENG Chuan, et al. Preparation and characterization of single-crystalline bismuth nanowires by a low-temperature solvothermal process [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 367(1/2): 141-144.
- [4] LANGE F F. Chemical solution routes to single-crystal thin films [J]. *Science*, 1996, 273(5277): 903-909.
- [5] INAMDAR A I, MUJAWAR S H, GANESAN V, et al. Surfactant-mediated growth of nanostructured zinc oxide thin films via electrodeposition and their photoelectrochemical performance [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(32): 325706-325712.
- [6] SADALE S B, PATIL P S. Nucleation and growth of bismuth thin films onto fluorine-doped tin oxide-coated conducting glass substrates from nitrate solutions [J]. *Solid State Ion*, 2004, 167(3/4): 273-283.
- [7] GAN Xiao-yan, GAO Xiang-dong, QIU Ji-jun, et al. Growth and characterization of ZnO-SDS hybrid thin films prepared by electrochemical self-assembly method [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 254(13): 3839-3844.
- [8] MANNE S, CLEVELAND J P, GAUB H E, et al. Direct visualization of surfactant hemimicelles by force microscopy of the electrical double layer [J]. *Langmuir*, 1994, 10(12): 4409-4413.
- [9] JASCHKE M, BUTT H J, GAUB H E, et al. Surfactant aggregates at a metal surface [J]. *Langmuir*, 1997, 13(6): 1381-1384.
- [10] BURGESS I, JEFFREY C A, CAI X, et al. Direct visualization of the potential-controlled transformation of hemimicellar aggregates of dodecyl sulfate into a condensed monolayer at the Au(111) electrode surface [J]. *Langmuir*, 1999, 15(8): 2607-2616.
- [11] PAUPORTÉ T, LINCOT D. Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(20): 3345-3353.
- [12] LI Jia, SHI Yu, CAI Qiang, et al. Patterning of nanostructured cuprous oxide by surfactant-assisted electrochemical deposition [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(8): 2652-2659.
- [13] 李日辉, 赵奇金, 赵德厚, 等. 电解法生产镍箔的工艺方法: 中国, ZL94104417 [P]. 1999-02-17.

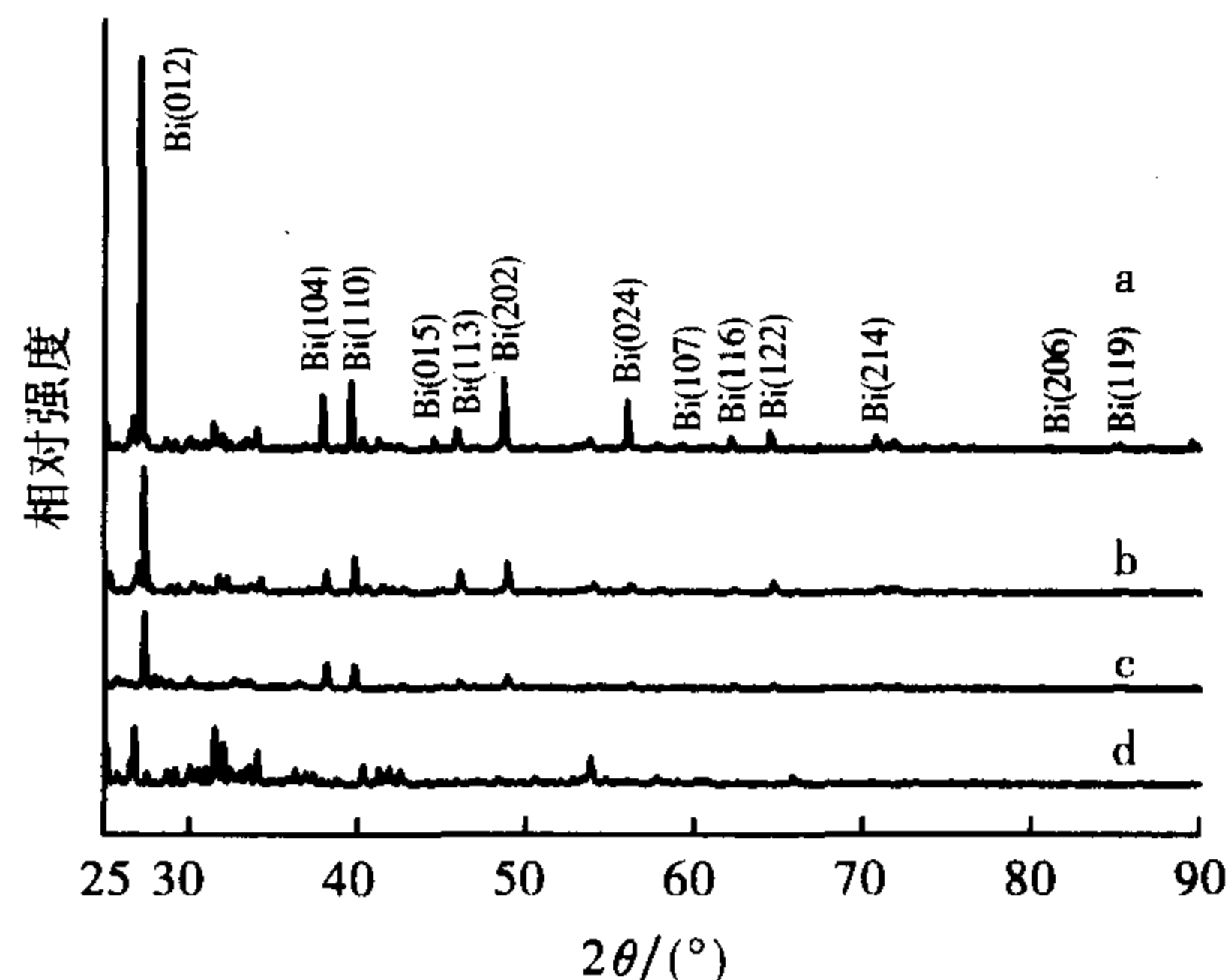


图 4 不同电解液中电沉积获得的沉积膜的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns for the Bi samples electrodeposited in Bi^{3+} solutions in the presence of different surfactants
a. $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Bi}^{3+} - 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$;
b. a- $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Brij56; c. a- $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB; d. a- $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDS