



## 液氨介质中多孔硅粉对钙和铕的吸附性能

任文静, 高尚, 王耐艳, 金达莱

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

**摘要:** 通过吸附钙和铕来改变多孔硅的表面状态, 以提高其发光效率。采用金属辅助化学腐蚀法制备多孔硅粉, 以液氨为介质溶解金属钙和铕, 使钙和铕吸附在多孔硅表面。利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、能谱仪对多孔硅粉特性以及多孔硅粉在液氨介质中对金属钙和铕的吸附性能进行表征。结果表明: 金属辅助化学腐蚀硅粉表面的孔径受腐蚀液温度的影响, 当腐蚀液温度为 40 ℃ 时, 硅表面孔径最均匀且孔径最大; 在液氨介质的作用下, 多孔硅粉吸附氨分子基团, 形成  $\text{Si}-(\text{NH}_2)_2$ ; 多孔硅通过液氨介质能够吸附金属离子, 使金属胺钙均匀沉积在多孔硅粉表面, 金属胺铕非均匀沉积在多孔硅表面。

**关键词:** 液氨介质; 多孔硅; 金属氨溶液; 吸附性能; 发光效率

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 01-0046-05

## Study on adsorption properties of porous silicon powder to calcium and europium in liquid ammonia medium

REN Wenjing, GAO Shang, WANG Naiyan, JIN Dalai

(Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The surface state of porous silicon was changed by adsorbing calcium and strontium to improve its luminescence efficiency. Porous silicon powder was prepared by metal-assisted chemical etching method, and calcium and europium were dissolved in liquid ammonia medium so that calcium and europium were adsorbed on the surface of porous silicon. The characteristics of porous silicon powder and the adsorption properties of porous silicon powder to calcium and europium in liquid ammonia medium were characterized by Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Energy spectrometer (EDS). The results showed that the pore size of the surface of the metal-assisted chemically etched silicon powder was affected by the temperature of the etching solution. When the temperature of the etching solution was 40 ℃, the surface diameter of the silicon surface was most uniform and the pore diameter was the largest. Under the action of liquid ammonia medium, porous silicon powder adsorbed ammonia molecular groups to form  $\text{Si}-(\text{NH}_2)_2$ ; porous silicon could adsorb metal ions through liquid ammonia medium, so that the metal amine calcium was uniformly deposited on the surface of porous silicon powder, and the metal amine europium was unevenly deposited on the surface of porous silicon.

**Key words:** liquid ammonia medium; porous silicon powder; metal ammonia solution; adsorption performance; luminescence efficiency

收稿日期: 2019-06-02 网络出版日期: 2019-07-02

作者简介: 任文静(1993-), 女, 安徽萧县人, 硕士研究生, 主要从事稀土发光材料方面的研究。

通信作者: 金达莱, E-mail: Jindalai@zstu.edu.cn

## 0 引言

1956 年,多孔硅被 Uhler<sup>[1]</sup>发现,从此进入广大科学工作者的视线。1990 年,Canham<sup>[2]</sup>发现,在室温下,高孔隙的介孔硅层具有可见光致发光性能,由此科研工作者对多孔硅进行了更深入的研究。常见的多孔硅的制备方法有化学腐蚀法、火花放电腐蚀法、水热腐蚀法和常压化学气相沉积技术等,其中化学腐蚀法操作简单且制备成本低,制备所得多孔硅具有良好的机械性能、较大的比表面积、独特的表面结构和高生物活性,能够被光子和电子激发发光,可广泛应用于生物传感器和光学器件等领域<sup>[3-5]</sup>。然而,该方法制备过程难以精确控制<sup>[6]</sup>,在一定程度上限制了其应用。改进化学腐蚀法来解决反应难以控制的问题具有一定的现实意义。

多孔硅由于其独特的形貌结构和发光特性,引起了大量研究人员的兴趣。多孔硅电致发光和光致发光原理是近年来的研究热点,在探明其基本原理的基础上有望开发出高效率的发光材料<sup>[7-9]</sup>。王冠中等<sup>[10]</sup>发现,在制备多孔硅的过程中,多孔硅表面的空穴易被消耗,使多孔硅表面富集大量电子,最终导致多孔硅在水溶液中能够吸附金属离子形成金属晶粒。Bolotov 等<sup>[11]</sup>研究发现,多孔硅层的光学和电学性能会受到其表面吸附的  $\text{NO}_2$  的影响。胡小华等<sup>[12]</sup>研究了多孔硅的表面吸附性能,发现多孔硅表面对 H、O 原子和硝酸根的吸附作用会削弱多孔硅表面 Si—Si 键,并用理论计算进行了验证。李怀祥等<sup>[13]</sup>指出,在尿素水溶液中,多孔硅对尿素分子具有显著的吸附作用。这些研究给出了金属和其他原子、分子在多孔硅表面的淀积机制,揭示了多孔硅内在的发光机制,但是在这些研究中,多孔硅的吸附介质多为水溶液,其中的水分子会使多孔硅表面发生氧化<sup>[14]</sup>。因此,寻求一种操作相对简单、不使多孔硅粉发生氧化的介质,来研究多孔硅粉的吸附性能,这对制备新型发光材料具有意义。

液氮是一种与水类似的极性溶剂,具有特殊的物理化学性质,常压下熔点是一 77.8 °C,沸点是一 33.42 °C,可以用作强还原剂的溶剂<sup>[15]</sup>,用来制备金属以及氧化物纳米材料<sup>[16-17]</sup>。由于液氮介电常数小,是硅的不良溶剂,其作为碱性溶剂,能够溶解强还原性金属钙和铕形成金属氨溶液。基于此,选用液氮作为多孔硅吸附金属过程的介质,将有利于避免水分子对强还原性金属钙和铕及多孔硅表面的氧化问题。目前为止,多孔硅粉在液氮溶液中的吸

附性能尚未有文献报道。本文利用金属辅助化学腐蚀法制备多孔硅粉,分析多孔硅表面键的状态,研究在液氮介质中多孔硅粉对氨及金属离子的吸附性能,以期提高多孔硅的发光效率。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

氢氟(HF,AR)、硝酸银( $\text{AgNO}_3$ ,AR)、双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,AR)、硝酸( $\text{HNO}_3$ ,AR),购自杭州高精细化工有限公司;去离子水(实验室自制);稀土铕(Eu,AR)、金属钙(Ca,AR),购自上海晶纯生化科技股份有限公司;氮气(99.99%,杭州电化集团气体有限公司),液氮(杭州龙山化工有限公司),硅粉(5  $\mu\text{m}$ ,北京稀有金属研究院)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 多孔硅的制备

称取一定量硅粉,去离子水超声清洗 10 min,滤出干燥;将清洗过的硅粉于 HF(5%)水溶液中浸泡 10 min 去除表面杂质,滤出,清洗至中性烘干;将酸洗后的硅粉分散至  $\text{AgNO}_3$  (0.02 mol/L)/HF (4.60 mol/L)混合溶液,沉积 1 min,滤出,分散至 HF (4.60 mol/L)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.50 mol/L)混合溶液,在温度  $X$  ( $X=20,30,40,50,60$  °C)刻蚀 1 h,滤出;将沉积后硅粉分散至  $\text{HNO}_3$  (50%),酸蚀 0.5 h,滤出,清洗至中性,烘干待用。

#### 1.2.2 多孔硅吸附溶液制备

在充满氮气的真空手套箱内,先分别称取一定量的金属 Ca、Eu、和多孔硅粉;将液氮倒入装有硅粉的烧杯中,用药匙轻轻搅拌直到液氮完全挥发,得到液氮处理后的硅粉;将金属钙、铕分别倒入液氮中,用药匙搅拌使金属完全溶解,然后将溶解后的金属氨溶液慢慢倒入装有多孔硅粉的烧杯中,轻轻搅拌直到液氮完全挥发,得到液氮处理后的多孔硅-金属离子粉末。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 扫描电子显微镜测试

采用 ULTRA-55 型热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,德国)分析多孔硅的表面形貌和吸附金属后的多孔硅的表面形貌,设定工作电压是 3 kV。

### 1.3.2 红外光谱测试

采用 Nicolet iS50 型的傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)分析各样品的表面键状态,用溴化钾压片法进行测试,设定分辨率为 0.09  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3.3 X射线能谱仪测试

采用X射线能谱仪(EDS)分析各样品的表面元素组成和元素含量,设定工作电压为10 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔硅的表面形貌分析

图1(a)~(e)分别为20、30、40、50、60℃腐蚀条件下所得多孔硅粉的表面形貌图。由图1(a)可以看到,当腐蚀温度为20℃时,硅粉表面仅出现少量细小的孔,孔在硅粉表面分布不均匀,孔径分布范围为10~50 nm。图1(b)为腐蚀温度为40℃时多孔硅粉的表面形貌图,从中可以看出硅粉表面出现的孔明显增多且分布较均匀,孔径分布范围为30~50 nm。当腐蚀温度为40℃时,多孔硅粉的表面形貌如图1(c)所示,发现其表面有大量分布均匀的孔洞,呈蜂窝状,孔径为100 nm,且相较于20、30℃腐蚀温度下的孔径明显增加。图1(d)为腐蚀温度为50℃时多孔硅粉的表面形貌图,可以看出此时多孔硅表面孔分布不均匀,出现部分孔贯穿相连的现象。腐蚀温度为60℃时的表面形貌如图1(e),此时硅粉表面不再为多孔结构,出现明显的沟壑状形貌。综合不同腐蚀温度下的形貌图可以看出,当腐蚀温度为40℃时得到相对理想的多孔硅,此条件下硅粉表面孔分布均匀,因此选择腐蚀温度为40℃、刻蚀1 h的多孔硅为样品,进行吸附性能研究。

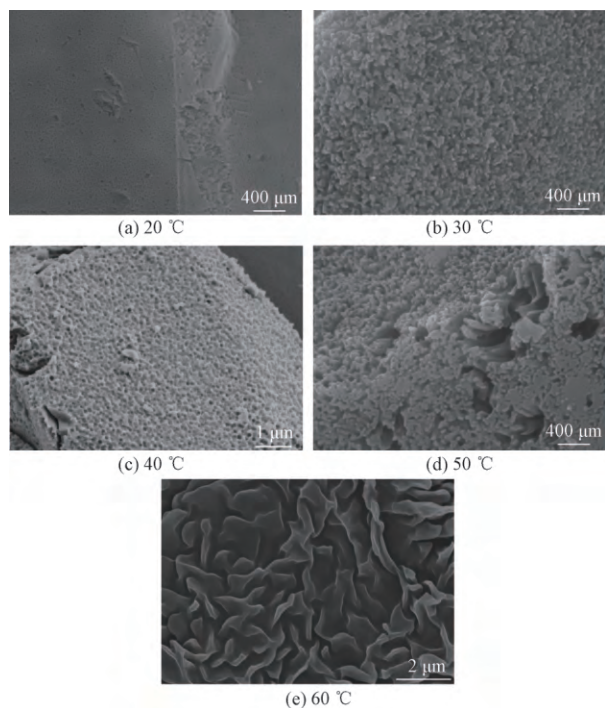


图1 不同腐蚀温度下多孔硅的SEM图

### 2.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

图2为各个样品的红外吸收光谱图,其中a为原始多孔硅的红外吸收光谱,吸收峰位于3440、2367、2087、1640、1260、1080、799、639  $\text{cm}^{-1}$ 处。查阅文献[18]可知,多孔硅在3440  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为吸附水O—H的伸缩振动,在1640  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为吸附水O—H的弯曲振动,这是由样品准备过程KBr潮解吸收的水分所引起的。2367  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为Si—H<sub>3</sub>键的伸缩振动,2087  $\text{cm}^{-1}$ 处为Si—H键的伸缩振动,799  $\text{cm}^{-1}$ 处为Si—O—Si键对称伸缩振动,639  $\text{cm}^{-1}$ 处为Si—H弯曲振动峰。之所以会有Si—H<sub>3</sub>、Si—H,这是由于硅在腐蚀过程中产生了悬键并吸附了腐蚀液中的H<sup>+</sup>而形成的。1000~1100  $\text{cm}^{-1}$ 范围内为Si—O—Si的伸缩振动,发现1260、1080  $\text{cm}^{-1}$ 处有较小吸收峰,这可能是由于多孔硅在水或空气中少量氧化造成的。

图2中b为液氨处理后的多孔硅的红外吸收光谱,吸收峰位于3630、3390、3350、2920、1640、1256、1070、900、799  $\text{cm}^{-1}$ 处。其中相较于原始多孔硅样品a明显多出来了3630  $\text{cm}^{-1}$ 处尖锐的吸收峰,此处为N—H的吸收峰,存在N—H的原因是因为液氨处理过程中多孔硅表面吸附了氨分子。位于3340  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰向低波段移动并变为3390  $\text{cm}^{-1}$ 和3350  $\text{cm}^{-1}$ 两个峰,为—NH<sub>2</sub>的吸收峰,这是因为多孔硅吸附氨分子氢键断裂反应生成Si(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>基团。900  $\text{cm}^{-1}$ 处多出的吸收峰是Si—N—Si键的非对称拉伸振动引起的。相较于样品a,1640  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰出现肩峰,这是O—H的弯曲振动受N—H弯曲振动的影响形成的。相比样品a,在1260、1080  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰向低波段移动变为1256  $\text{cm}^{-1}$ 和1070  $\text{cm}^{-1}$ ,这是因为N(3.04)的电负性比O(3.44)低,液氨处理后的多孔硅与N结合取代了原来的Si—O键将导致此结果。在799  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰明显增强是受N—H键面内弯曲振动和Si—N—Si键的非对称拉伸振动引起的。

图2中液氨处理后的多孔硅样品b、钙金属氨溶液处理后的多孔硅样品c、铈金属氨溶液处理后的多孔硅样品d在2000~2500  $\text{cm}^{-1}$ 范围内都没有Si—H的伸缩振动峰,且639  $\text{cm}^{-1}$ 处Si—H的吸收峰消失,说明Si—H键在氨溶液中很不稳定,易断裂,被其它键取代。c样品中Ca溶于液氨后形成金属氨溶液,生成氨合金属离子[Ca(NH<sub>3</sub>)]<sup>2+</sup>,d样品中Eu溶于液氨后形成[Eu(NH<sub>3</sub>)]<sup>2+</sup>,两样品在3630  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰远比样品b强,分别为

3640  $\text{cm}^{-1}$  和 3650  $\text{cm}^{-1}$ , 这是因为液氮处理后多孔硅表面大量的富集电子会与氨合金属离子结合使金属钙和铕吸附于多孔硅粉表面, 而 Eu(1. 2) 的电负性比 Ca(1. 0) 的电负性大而导致红外吸收光谱向高波段移动。

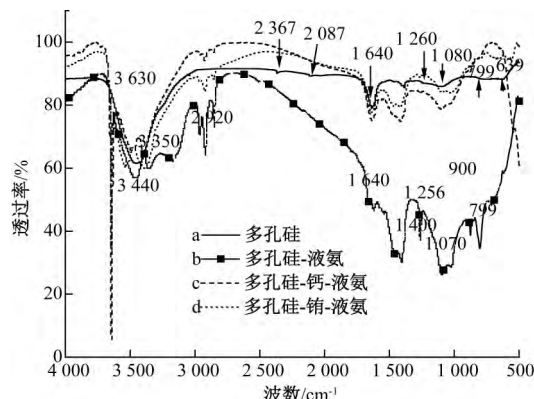


图 2 多孔硅的红外光谱图

### 2. 3 X 射线能谱仪(EDS)分析

图 3 为各样品在测试 EDS 时所选区域的表面形貌图。其中图 3(a)为经液氮溶液处理后的多孔硅粉的表面形貌图, 与图 1(c)中原始多孔硅相比, 其表面孔仍然呈蜂窝状且分布均匀, 孔径没有变化, 但是其表面比原始多孔硅粉光滑; 图 3(b)为钙金属氨溶液处理后的多孔硅粉的表面形貌图, 从图中可以看到多孔硅粉表面被颗粒覆盖, 且颗粒分布均匀; 图 3(c)为铕金属氨溶液处理后的多孔硅粉, 可以看出多孔硅粉表面有颗粒覆盖, 并且出现了小颗粒团聚现象, 分布不均匀。

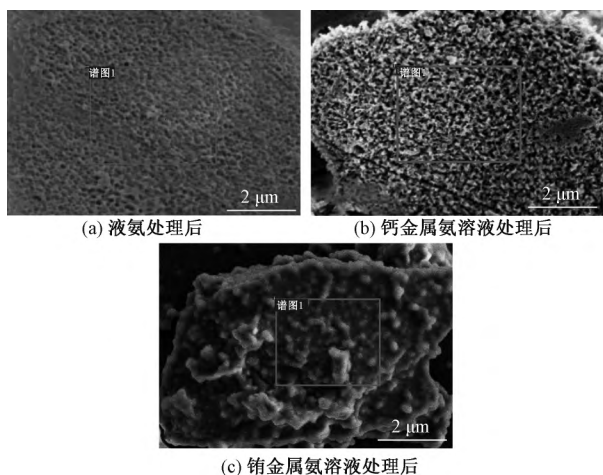
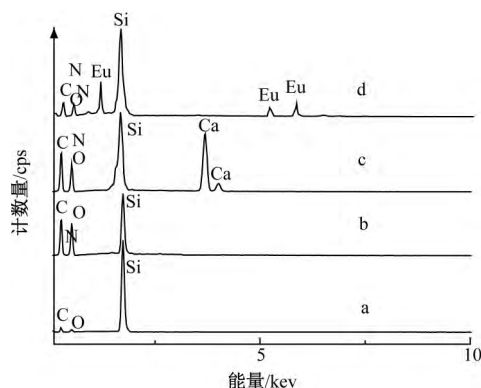


图 3 不同溶液处理后样品的表面 SEM 图

图 4 为各样品的表面能谱图, 表 1 展示了各样品表面元素组成。其中 a 为原始多孔硅粉样品, 由图 4 和表 1 可以看到, 原始多孔硅粉表面元素有 C、O、Si, 其中 C、O 元素含量较少, 氧元素可能来源于多孔硅表面的部分氧化以及样品台的污染, 碳元素

应该是受仪器影响。b 为液氮处理后的多孔硅粉样品, 由图 4 和表 1 可知, 液氮处理后的多孔硅粉表面元素有 C、O、Si、N, 相比原始多孔硅粉多了 N 元素, 综合上述红外光谱分析和表面形貌分析可知多孔硅粉吸附了氨分子形成了胺。c 为钙金属氨溶液处理后的多孔硅粉样品, 由图 4 和表 1 可以看出, 钙金属氨溶液处理后的多孔硅粉表面有 C、O、Si、N 和 Ca 元素, Ca 元素含量为 20. 01%, 与液氮处理后的多孔硅粉相比, N 的含量减少, 为 3. 37%。综合上述红外分析和表面形貌分析表明, 金属 Ca 与液氨混合会溶解形成金属酰胺溶液, 液氨挥发过程中多孔硅粉吸附金属钙离子, 其余金属胺 Ca 均匀的附着于多孔硅表面。d 为铕金属氨溶液处理后的多孔硅粉样品, 由图 4 和表 1 可知, 铕金属氨溶液处理后的多孔硅粉表面有 C、O、Si、N 和 Eu 元素, Eu 元素的含量为 27. 44%, 与钙金属氨溶液处理后的多孔硅粉样品相比, 其表面吸附的 N 相对减少了, 约占比 12. 16%, 但其表面吸附的氧明显增多, 达到 12. 16%, 这是由 Eu 在测试过程中会迅速氧化而引起的。综合红外分析和表面形貌分析, 表明多孔硅在液氮介质中吸附了金属铕离子, 其余的胺铕非均匀沉积于多孔硅表面。胺铕在多孔硅粉表面分布不均是因为铕电负性比钙高, 化学性质非常活泼, 易受其他键影响, 多孔硅表面悬键和富集电子并不是均匀分布的导致铕在多孔硅表面沉积不均匀。



a. 原始多孔硅粉样品; b. 液氮处理后的多孔硅粉样品;  
c. 为钙金属氨溶液处理后的多孔硅粉样品;  
d. 铕金属氨溶液处理后的多孔硅粉样品

图 4 不同样品的 EDS 能谱图

### 3 结 论

本文利用金属辅助化学腐蚀法制备多孔硅粉, 研究了多孔硅粉在液氮介质中的吸附性能, 主要研究结论如下:

表1 各样品表面的元素组成

名称	元素含量/%						总量/%
	C	O	N	Eu	Ca	Si	
样品 a	10.92	5.17	0	0	0	83.91	100
样品 b	19.64	13.31	3.51	0	0	63.54	100
样品 c	18.90	8.79	3.37	0	20.01	48.93	100
样品 d	17.22	12.16	3.20	27.44	0	39.98	100

a) 多孔硅粉的孔径受腐蚀液温度的影响, 腐蚀温度在 40 °C 时多孔硅粉的孔径最大, 为 100 nm, 分布最为均匀, 制得较为理想多孔硅粉。

b) 制备所得多孔硅粉在液氨介质作用后表面形貌没有变化, 但是会吸附氨分子基团形成 Si—(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。

c) 制备所得多孔硅粉在液氨介质的作用下能够吸附金属钙离子和金属铕离子, 使其余的金属胺钙均匀沉积在多孔硅表面, 金属胺铕非均匀沉积在多孔硅表面。

#### 参考文献:

- [1] Uhler Jr A. Electrolytic shaping of germanium and silicon[J]. Bell System Technical Journal, 1956, 35(2): 333-347.
- [2] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Applied Physics Letters, 1990, 57(10): 1046-1048.
- [3] Bisi O, Ossicini S, Pavese L. Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics [J]. Surface Science Reports, 2000, 38(1/2/3): 1-126.
- [4] 单燕, 徐伯庆, 陈麟. 电化学制备多孔硅的工艺对其形貌的影响[J]. 光学仪器, 2015, 37(1): 9-13.
- [5] Garzon-Roman A, Cuate-Gomez D H. Graphene nanoflakes and carbon nanotubes on porous silicon layers by spin coating, for possible applications in optoelectronics[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2019, 292: 121-128.
- [6] Vesta Research Ltd. Porous silicon particles; US, 7560085[P], 2006-09-11.
- [7] Pérez M, Dutt A, De La Mora B, et al. Effect of ammonia plasma treatment on the luminescence and stability of porous silicon[J]. Materials Letters, 2018, 216: 277-280.
- [8] Peter L M, Riley D J, Snow P A. Potential induced tuning of the luminescence of silicon: A simultaneous study of electroluminescence and photoluminescence emission [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(7): 461-465.
- [9] Amdouni S, Rahmani M, Zaïbi M A, et al. Enhancement of porous silicon photoluminescence by electroless deposition of nickel [J]. Journal of Luminescence, 2015, 157: 93-97.
- [10] 王冠中, 李凡庆. 金属离子在多孔硅表面的吸附与电镀过程中金属在多孔硅表面的沉积[J]. 化学学报, 1998, 56(2): 171-177.
- [11] Bolotov V V, Ponomareva I V, Sten'kin Y A, et al. The effect of NO<sub>2</sub> adsorption on optical and electrical properties of porous silicon layers[J]. Semiconductors, 2007, 41(8): 962-964.
- [12] 胡小华, 施琼玲, 魏锡文, 等. 多孔硅的表面吸附性能的研究[J]. 功能材料, 2012, 43(21): 3006-3009.
- [13] 李怀祥, 薛亮, 陈鲁生, 等. 吸附尿素的多孔硅结构电性质研究[J]. 山东师范大学学报(自然科学版), 2008, 23(3): 78-80.
- [14] 薛亮, 李怀祥, 于磊, 等. 硝酸银水溶液处理新生多孔硅的研究[J]. 材料工程, 2008, 36(10): 370-373.
- [15] Moors S L C, Brigou B, Hertsen D, et al. Influence of solvation and dynamics on the mechanism and kinetics of nucleophilic aromatic substitution reactions in liquid ammonia[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2016, 81(4): 1635-1644.
- [16] Sun L, Zhang Z, Dang H. A novel method for preparation of silver nanoparticles [J]. Materials Letters, 2003, 57(24/25): 3874-3879.
- [17] Yang M, Cheng X L, Zhang X F, et al. Preparation of highly crystalline NiO meshed nanowalls via ammonia volatilization liquid deposition for H<sub>2</sub>S detection[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 540: 39-50.
- [18] 王培铭, 许乾慰. 材料研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 269-271.

(责任编辑: 刘国金)