

硅基上端基为羧基自组装膜的制备及应用

毛强强,熊芳馨,赵 静,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 武汉 430074)

摘 要:通过液相硅烷化的方法,在硅基底上制备了端基为氰基的分子自组装膜,利用氰基水解的方法,通过改变水溶液中酸的浓度以及反应温度和反应时间,研究了氰基转化为羧基的过程.红外光谱表征结果显示:表面转化完成后,分子自组装膜在 $2\,250\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,711\text{ cm}^{-1}$ 处羧酸中羰基吸收峰的出现,证明自组装膜的端氰基已大部分转化为羧基;同时,表面转化后硅基自组装膜表面对纯水的接触角(31.5°)较端基为氰基的自组装膜的接触角(58.1°)有所减少,说明羧基的生成使表面亲水性增加.利用 Ag^+ 和 COO^- 之间的化学吸附和化学试剂的原位还原,在端基为羧基的自组装膜表面组装了银纳米粒子.研究表明,通过化学方法可以将硅基上端基为氰基的有序分子自组装膜转变为端基为羧基的有序分子自组装膜,并且该自组装膜可以用来作为制备金属纳米粒子的功能基底.

关键词:硅基;自组装膜;羧基;金属纳米粒子

中图分类号: TN304.1⁺2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.003

自组装膜是超分子化学的一个重要的分支,与凝聚态物理、材料科学、合成化学、结构化学、微电子学、生物膜等各个领域密切相关^[1-2].由于自组装技术不但成膜物质丰富,而且成膜不受基底大小和形状的限制,可在分子水平控制组装体系的结构及性质,并且制备的薄膜具有良好的化学和机械稳定性,薄膜的厚度和组成均可控等诸多优点,因而被认为是一种构筑复合薄膜的有效方法^[3-5].利用由不同物理和化学性质的分子自组装膜,在分子器件的制备、微电子学以及表面材料工程研究中具有广泛的应用^[6].通过控制末端基的类型和烷基链长,能够制备具有特殊功能和用途的表面,这一特性使其在有序纳米结构材料与器件方面得到了广泛地应用.纳米结构或器件制备的基础,就是要制备出具有不同功能端基(烷基、氨基、氰基、羧基)的分子自组装膜^[7],在此基础上,利用不同端基的不同性质,组装上不同的纳米粒子,结合原子力显微镜(AFM)加工技术,制备功能纳米结构.端基为羧基的分子自组装膜因其独特的表面性质,不仅可以为制备多层自组装膜和纳米粒子功能薄膜提供合适的功能基底,而且为研究金属离子生物分子等在自组装膜表面的吸附

规律提供了合适的表面和界面^[8-9].

现阶段制备端基为羧基的自组装膜有各种各样的方法^[10-12].例如,Hozumi^[10]等提出,在真空条件下,在 172 nm 长的紫外光的照射下,将醛基光氧化为羧基,从而制得了端基为羧基的自组装膜,得到的膜层表面的粗糙度仅为 0.13 nm . Masuda^[13]等研究表明,在室温条件下,丁醇钾/四氢呋喃溶液中,可以将 SiO_2 微球表面的氰基氧化为羧基.但制备过程中所需条件较为苛刻,同时,过多的使用到有机试剂,对环境造成一定的污染.

本文运用液相硅烷化的方法,在硅基底上组装了端基为氰基的自组装膜;在酸性水解液中,利用氰基的水解的方法,将氰基转化为羧基,制备了端基为羧基的自组装膜;利用 Ag^+ 和 COO^- 之间的化学吸附作用,首先在自组装膜表面吸附一层 Ag^+ ,然后在硼氢化钠溶液的还原作用下,在自组装膜表层制备了银纳米粒子.通过原子力显微镜、红外光谱、X 射线光电子能谱及表面接触角检测手段,对硅基上端基分别为氰基和羧基的自组装膜的表面特性,以及自组装膜及其表层银纳米粒子的表面形貌,进行了测定和表征.

收稿日期: 2011-06-01

基金项目:国家自然科学基金(20873097,21071113);武汉市学科带头人计划(200951830551);湖北省教育厅科学技术研究重大项目(Z20091502)

作者简介:毛强强(1984-),男,河南焦作人,硕士研究生.研究方向:绿色化工过程与工艺.

通信作者:刘善堂,教授,博导.研究方向:绿色化工过程与工艺.

1 实验部分

1.1 实验试剂

高掺杂 P 型单晶硅片,购自上海智研电子科技有限公司. 丁氰基三乙氧基硅烷,纯度为 98%,购自 Aldrich 公司. 去离子水经装置(UPH-II-10 型优普超纯水机)净化后使用,电阻率为 18.00 MΩ·cm. 其余试剂包括甲苯、盐酸、丙酮、浓硫酸和过氧化氢,均为分析纯.

1.2 硅基表面的亲水化清洗

将硅片切割成 1 cm×1 cm 的方片,然后按如下的步骤处理:**a.** 依次在丙酮、无水乙醇中超声清洗 5 min,用超纯水冲洗,高纯氮气吹干;**b.** 在 Piranha 溶液[质量分数 98% H₂SO₄:质量分数 30% H₂O₂ = 4:1 (v/v)]中 80 °C 处理 1 h,用超纯水冲洗,高纯氮气吹干.

1.3 端基为氰基和羧基的自组装膜的制备

在氩气保护下,将经上述亲水化处理后的硅片浸入新配制的 1 mmol/L 的丁氰基三乙氧基硅烷/甲苯溶液中,20 °C 下反应 30 min,取出后放入甲苯溶液中超声清洗 3 min,用超纯水冲洗,用高纯氮气吹干.

将组装过氰基自组装膜的硅片放入到不同浓度的盐酸溶液中,温度为 25~80 °C,反应时间为 0~48 h. 取出后用超纯水冲洗,高纯氮气吹干.

1.4 表征

接触角测量采用 SL2008 型接触角测定仪(上海梭伦信息科技有限公司). 在温度为(25±2) °C、相对湿度 40%~50%的条件下测定,超纯水作测定液,利用悬滴法测定样品对纯水的静态接触角.

红外光谱在傅立叶变换显微红外/拉曼光谱仪(VERTEX 70,德国 Bruker 公司)上测定. 采用透射模式,扫描次数为 256,分辨率为 4 cm⁻¹,以亲水化处理后的硅片为背景,在 4 000~4 00 cm⁻¹全范围扫描.

AFM 观测采用 Veeco-DI Multimode Nanoscope 3D SPM 型(美国维 Veeco 公司)扫描探针显微镜. 使用硅针尖,工作模式为轻敲式,工作环境为室温大气.

XPS 表征采用 XSAM800 型(英国 KRATOS 公司)X 射线光电子能谱仪. Mg 的 K_α 射线作光源,真空室压力 2×10⁻⁷ Pa,能谱以 Cls 结合能 284.8 eV 为参比.

2 结果与讨论

自组装分子膜是基底上化学吸附的一层有机

分子膜,其有序度和致密性都会影响表面的润湿性. 图 1 为反应温度 25 °C 和反应时间 24 h 条件下,经不同浓度盐酸水溶液浸泡后氰基自组装膜对纯水的接触角变化图. 当溶液中 H⁺ 的浓度低于 0.01 mol/L 时,膜层表面对纯水的接触角为 (58.1±1.5)°,表现出一定的疏水性,说明此时氰基并未发生水解;随着 H⁺ 浓度的增加,表层对纯水的接触角迅速下降,表明自组装膜的亲水性逐渐增强,说明端氰基开始水解为羧基;当 H⁺ 浓度大于 1.0 mol/L 时,对纯水接触角稳定于 (31.5±0.61)°,与文献中羧基自组装膜的接触角数据 31~36°相一致^[14]. 因此,当反应温度 25 °C 和反应时间 24 h,经 1.0 mol/L 的盐酸水溶液浸泡后,端基氰基已大部分转化为羧基.

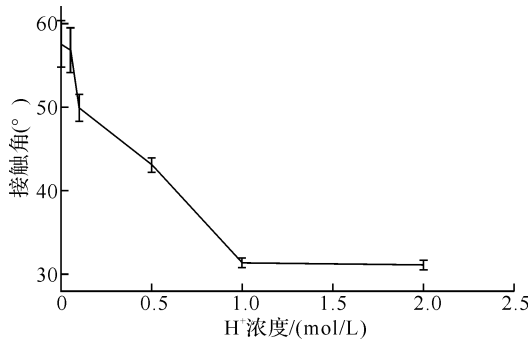


图 1 经不同浓度的盐酸水溶液浸泡后 氰基自组装膜对纯水的接触角变化图

Fig. 1 Contact Angles of cyano terminal monolayers hydrolyzed in different concentrations of Hydrochloric acid

图 2 为在盐酸水溶液浓度为 1.0 mol/L 和反应时间为 24 h 条件下,经不同反应温度后,氰基自组装膜对纯水的接触角变化图. 当反应温度从 25 °C 升高到 80 °C 时,表层对纯水的接触角基本稳定在 31.5°左右,变化幅度在 0.9°内,从而说明温度对氰基水解的影响效果比较小,或者说 25 °C 水解 24 h 的氰基已大部分转化为羧基官能团.

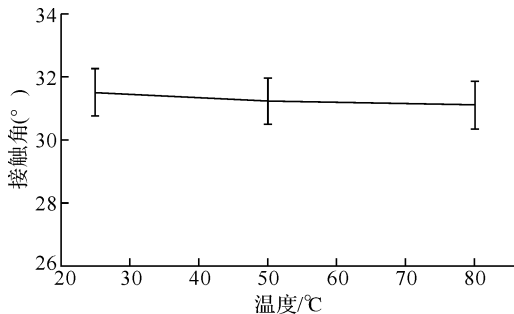


图 2 经不同反应温度后氰基自组装膜对纯水的 接触角变化图

Fig. 2 Contact Angles of cyano terminal monolayers hydrolyzed at different temperature

图 3 为氢离子浓度为 1.0 mol/L 和反应温度为 25 ℃条件下,经不同反应时间后,氰基自组装膜对纯水的接触角变化图。随着反应时间的增加,自组装膜表层对纯水的接触角迅速下降;当反应时间大于 24 h 时,自组装膜表层对纯水接触角稳定在 31.5°左右,变化幅度在 0.6°内。说明当反应时间为 24 h 时,绝大部分的氰基已水解为羧基。

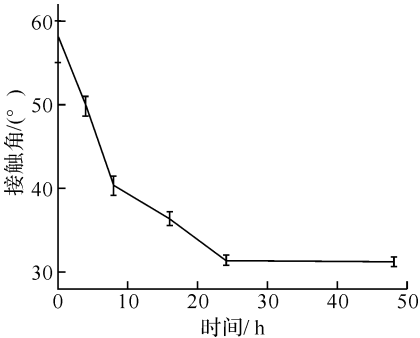


图 3 经不同水解时间后氰基自组装膜对纯水的接触角变化图

Fig. 3 Contact Angles of cyano terminal monolayers hydrolyzed through different time

图 4 为硅基底上端基分别为氰基和羧基的自组装膜红外光谱图。如图 4(a) 所示,2 250 cm⁻¹附近的峰对应于脂肪族 C≡N 的伸缩动吸收峰,说明氰基自组装膜已成功组装在硅基底上。图 4(b)中,1 715 cm⁻¹附近出现的为羧酸中 C=O 键的伸缩振动吸收峰,与文献[14]中一致。1 500~1 800 cm⁻¹附近的伸缩振动吸收带为背景环境中硅基表面残留的水分以及表层羧酸分子中羟基共同作用形成。同时,2 250 cm⁻¹附近氰基的特征峰强度明显减少,说明绝大部分的氰基已成功水解为羧基。

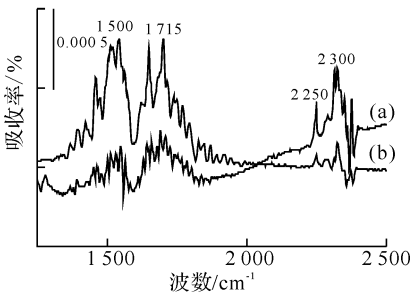


图 4 硅基上端基为氰基和羧基自组装膜的红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of cyano terminal and carboxylic terminal monolayers

为检验所得到端基为羧基的自组装膜的表面化学性质,将其浸泡在醋酸银水溶液中,利用化学吸附作用,在膜层表面吸附一层银离子;经硼氢化钠溶液还原,在膜层表面得到原位制备的银纳米粒子。图 5 为羧基自组装膜基底上银纳米粒子的

XPS 谱图。367.9 ev 和 373.9 ev 出现了对应 Ag_{3d} 的特征峰,与文献中银纳米粒子数据相一致^[15],表明羧基自组装膜表面有银纳米粒子的形成。结合原子力显微镜检测,如图 6 所示,羧基自组装膜上所形成的银纳米粒子均匀地分布在自组装膜表层,银纳米粒子粒径分布在 9 nm 左右。从而进一步说明自组装膜层表面端氰基的水解是均匀的。

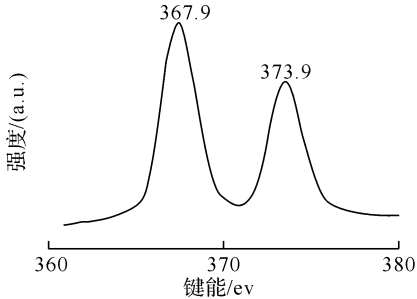


图 5 羧基自组装膜基底上银纳米粒子的 XPS 图谱
Fig. 5 XPS of Ag nanoparticles on carboxylic terminal monolayer

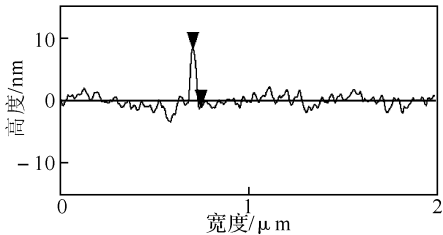
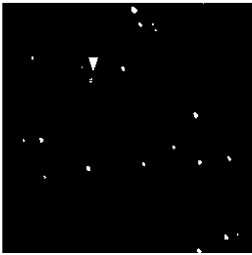


图 6 羧基自组装膜上银纳米粒子的原子力显微镜图
Fig. 6 AFM topographic images of Ag nanoparticles on carboxylic terminal monolayer

3 结 语

通过液相硅烷法在湿化学法处理后的硅基底上成功地制备了端基为氰基的自组装膜;在 1 mol/L 的盐酸溶液中,反应温度为 25 ℃时当反应时间达到 24 h 时,端基为氰基的自组装膜水解转化为羧基,制备了端基为羧基的自组装膜;利用银离子和羧基的吸附作用,以及硼氢化钠试剂的原位还原,在端基为羧基的自组装膜表面合成了银纳米粒子。因此端基为羧基的自组装膜修饰的硅基可以作为组装金属纳米粒子的模版。

参考文献:

- [1] Argun A A, Ashcraft J N, Herring M K, et al. Ion Conduction and Water Transport in Polyphosphazene-Based Multilayers [J]. Chem Mater, 2010,22: 226 - 232.
- [2] Bongaerts J H H, Cooper-White J J, Stokes J R. Low Biofouling Chitosan-Hyaluronic Acid Multilayers with Ultra-Low Friction Coefficients[J]. Biomacromolecules, 2009(10): 1287 - 1294.
- [3] Kharlampieva E, Kozlovskaya V, Sukhishvili S A. Layer-by-Layer Hydrogen-Bonded Polymer Films: From Fundamentals to Applications[J]. Adv Mater, 2009(21): 3053 - 3065.
- [4] Li Y C, Schulz J, Grunlan J C. Polyelectrolyte/Nanosilicate Thin-Film Assemblies: Influence of pH on Growth, Mechanical Behavior, and Flammability [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2009(1): 2338 - 2347.
- [5] Mirenda M, Strassert C A, Dicio L E, et al. Dye Polyelectrolyte Layer-by-Layer Self-Assembled Materials: Molecular Aggregation, Structural Stability, and Singlet Oxygen Photogeneration [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2010(2): 1556 - 1560.
- [6] 翟怡,张金利,李韡,等. 自组装单层膜的制备与应用 [J]. 化学进展, 2004(16): 437 - 483.
- [7] Liu Z Z, Wang Q, Liu X. Effects of amino-terminated self-assembled monolayers on nucleation and growth of chemical vapor-deposited copper films [J]. Thin Solid Films, 2008, 517: 635 - 640.
- [8] Zeira A, Chowdhury D, Maoz R, et al. Contact electrochemical replication of hydrophilic-hydrophobic monolayer patterns [J]. ACS Nano, 2008(2): 2554 - 2568.
- [9] Palyvoda O, Bordenyuk A N, Yatawara A K, et al. Molecular Organization in SAMs Used for Neuronal Cell Growth [J]. Langmuir, 2008 (24): 4097 - 4106.
- [10] Hozumi A, Taoda H, Saito T. Formation of aldehyde-and carboxy-terminated self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces [J]. Surf Interface Anal, 2008(40): 408 - 411.
- [11] Cha N G, Echegoyen Y, Kim T H, et al. Busnaina. Convective Assembly and Dry Transfer of Nanoparticles Using Hydrophobic/Hydrophilic Monolayer Templates [J]. Langmuir, 2009 (25): 11375 - 11382.
- [12] Li Y S, Su H M, Wong K S, et al. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Two-Dimensional Networks of Gold Nanoparticle-Nanocavity Dual Structures Supported on Dielectric Nanosieves [J]. J Phys Chem C, 2010(114): 10463 - 10477.
- [13] Masuda Y, Seo W S, Koumoto K. Two-dimensional arrangement of fine silica spheres on self-assembled monolayers [J]. Thin Solid Films, 2001, 382: 183 - 189.
- [14] Chowdhury D, Maoz R, Sagiv J. Wetting driven self-assembly as new approach to template-guided fabrication of metal nanopatterns [J]. Nano Lett, 2007(7): 1770 - 1778.
- [15] Pol V G, Srivastava D N, Palchik O, et al. Sonochemical deposition of silver nanoparticles on silica spheres [J]. Langmuir, 2002 (18): 3352 - 3357.

(下转第 24 页)