

## 过渡金属表面有机官能团硅烷膜的研究 —— 镍电极表面 $\gamma$ -氨基三甲氧基硅烷膜的结构

顾仁敖<sup>\*,a</sup> 陈 惠<sup>a</sup> 刘国坤<sup>b</sup> 任 斌<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> 苏州大学化学系 苏州 215006)

(<sup>b</sup> 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 在镍电极表面制备了  $\gamma$ -氨基三甲氧基硅烷膜( $\gamma$ -APS)并对其形成和结构进行了研究. 镍电极表面有机官能团硅烷膜的 X 射线光电子能谱(XPS)结果表明氮、硅等元素在电极表面的存在,并且氨基在膜中有若干种存在方式,包括自由氨基和质子化的氨基. 通过对表面增强拉曼散射光谱(SERS)谱图的分析,发现与电极表面作用的吸附基团硅醇羟基和氨基发生了竞争吸附,它们及其邻近基团的拉曼谱峰随着电位的负移除了相对强度发生变化以外,还发生了一定的位移,这缘于吸附基团吸附的量和吸附取向随电极电位发生了变化并形成了更为复杂的界面结构;氨基不同存在方式之间也会随之发生转变,这一结果与 X 射线光电子能谱分析的结果相符合. 原子力显微镜(AFM)结果表明镍电极表面的有机官能团硅烷膜呈现为一种较规则的多孔结构.

**关键词**  $\gamma$ -氨基三甲氧基硅烷, X 射线光电子能谱, 表面增强拉曼散射光谱, 原子力显微镜

## Study on Films of Organofunctional Silanes on Transition Metal Surfaces —— The Structure of $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilane Films on Nickel Electrodes

GU, Ren-Ao<sup>\*,a</sup> CHEN, Hui<sup>a</sup> LIU, Guo-Kun<sup>b</sup> REN, Bin<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)

(<sup>b</sup> State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** In the present paper, we prepared the  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -APS) films on nickel electrode surfaces and studied their formation and structure. XPS results of the films of the organofunctional silanes modified nickel electrodes show the presence of nitrogen and silicon binding energy peaks indicating the presence of  $\gamma$ -APS on the metal surface. The results also indicate that the amine is presented in several different states, including the free amine and the protonated one. The potential-dependent Raman spectra gave plenty of information of  $\gamma$ -APS/metal interface, the silanol and amino groups adsorbed competitively on the nickel surfaces. While the applied potential was changed negatively from open circuit potential, the peak intensity of the SERS spectra of these adsorptive groups and the adjacent groups changed and the frequencies of the bands red-shifted. It is assumed that the quantity and adsorptive orientation of the adsorptive groups changed with the change in the potential and formed more complicated structure of interface. It was also found that the different states of amine transformed with the change in the potential, this can be confirmed by the results of XPS. Atom force microscopy (AFM) was applied to characterize the silane films. It could be concluded that the films of the organofunctional silanes are porous on the microscopic scale.

**Key words**  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane, X-ray photoelectron spectroscopy, surface-enhanced Raman spectroscopy, atom force microscopy

\* E-mail: ragu@suda.edu.cn

Received March 6, 2003; revised April 21, 2003; accepted June 9, 2003.

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题资助.

由于有机官能团硅烷具有特征性的结构和性质,因而在许多领域得到应用.在七十年代末,有机官能团硅烷作为偶联剂得到广泛使用,与此相关的研究主要集中于有机官能团硅烷在各种环境中固化、聚合过程以及在基底表面上的结构,以期提高高聚物(树脂)与无机基底(玻璃、金属氧化物表面)之间的粘着力<sup>[1~3]</sup>.近二十年来,有机官能团硅烷又在缓蚀<sup>[4~7]</sup>、润滑<sup>[8]</sup>、生物配伍<sup>[9]</sup>以及纳米化学<sup>[10]</sup>中开辟了新的应用领域.比如,人们可以在二氧化硅和金属基底上进行各种形状和尺寸的纳米颗粒的组装来获得具有特定的性质和用途的材料.以往,人们主要利用次级离子质谱(SIMS)<sup>[11]</sup>、反射吸收红外光谱(RA-IR)<sup>[12]</sup>、二维红外相关光谱<sup>[13]</sup>、常规拉曼光谱<sup>[14,15]</sup>、石墨炉原子吸收光谱<sup>[16]</sup>以及各种电化学方法<sup>[17]</sup>来研究有机官能团硅烷的性质,发现其分子与基底表面之间的作用是以化学吸附为主并且随基底的不同而有差异<sup>[18,19]</sup>;有机官能团硅烷所形成膜的一些其他性质如厚度等与聚合程度、陈化时间等条件有关<sup>[20,21]</sup>;为了解释成膜过程和机理,也曾经提出了若干种有机官能团硅烷分子在表面上的结构模型<sup>[22]</sup>.但是,有机官能团硅烷除了与基底作用外其分子之间也可以发生相互作用,使其结构很难用常规方法来确定,比如在没有表面增强和共振增强的情况下,单分子层的吸附物种的非增强拉曼信号都低于常规拉曼谱仪的检测灵敏度,因此对有机官能团硅烷在表面上成膜的过程和机理研究的展开就遇到了困难.现场表面增强拉曼光谱由于具有单分子层的灵敏度,分子结构和取向的选择性,不但可以鉴定吸附分子,并且可以通过分析研究对象的 SERS 光谱和电化学参数的关系来较详细地描述电极表面上吸附物种的不同取向结构,因此很适合用于有机官能团硅烷膜的研究<sup>[23]</sup>.但是拉曼光谱技术其空间分辨率受衍射极限的限制而只能处在微米级.原子力显微镜(AFM)具有高达原子级的超高空间分辨率和单个分子的灵敏度,可直接观察到表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置,因而能够很方便的对大多数材料进行表面检测,但其能量和时间分辨率却低于拉曼光谱,因此这两种技术可以互补,原子力显微镜可提供电化学界面中固体一侧的基底原子和吸附分子的排列信息,拉曼光谱则重点表征溶液一侧的分子结构及表面键合性质,这样就可能从原子和分子水平上获取研究界面的综合信息<sup>[24]</sup>.Ni、Fe 等过渡金属是电化学过程及表面化学其它分支研究中最具实际应用意义的金属,研究有机官能团硅烷在其表面上的结构和性能对于了解过渡金属表面的腐蚀、催化、粘结、缓蚀机理有很重要的科学价值.本文利用 X 射线光电子能谱、现场 SERS 技术和 AFM 技术对-氨基丙基三甲氧基硅烷膜(-APS)(见图 1)与镍电极表面之间的结合状态、成膜的反应动力学过程以及实际形貌进行了研究,以了解-氨基丙基三甲氧基硅烷膜在镍电极表面的真实结构及其成膜情况.

## 1 实验

### 1.1 试剂及仪器

-氨基丙基三甲氧基硅烷(-APS),分析纯,纯度大于

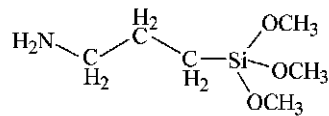


图 1 研究中所用-氨基丙基三甲氧基硅烷(-APS)的化学结构示意图

Figure 1 Chemical structure of -aminopropyltrimethoxysilane (-APS) used in this study

97%, Sigma Co. Ltd; 镍电极,光谱纯, Sigma Co. Ltd, 电极面积为  $0.1 \text{ cm}^2$ , 用聚四氟乙烯包封制成电极. 无水乙醇, 分析纯; 高氯酸钾, 分析纯; 水溶液以超纯水配制.

X 射线光电子能谱测量采用 X 射线光电子能谱仪 (QUANTUM 2000 型) 进行测定, 激发源采用 Al K radiation (1486.6 eV), 所有电子结合能的测量均以 C1s 峰 (284.6 eV) 为参比, 日本 QUANTUM 公司; 拉曼光谱测量采用共聚焦显微拉曼系统 (LabRam I 型), He-Ne 激光器, 激发线 632.8 nm, 50 倍镜头, 法国 Dilor 公司; 电化学实验在 CHI 631a 型电化学实验测试系统上进行, 上海辰华仪器公司; 电位控制使用恒电位仪 (PAR-173 型), 美国 EG&G 公司; 采用三电极体系, 以铂环电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 并以盐桥与电解池相连; 原子力显微镜 (AFM) 测量采用 ND-MDT Scanning Probe Microscopy System (P 47 型), 俄罗斯 Solver 公司.

### 1.2 实验方法

镍电极分别经 6# 金相砂纸, 1, 0.3, 0.05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  机械抛光至镜面, 置于超纯水中超声清洗, 镍电极表面的粗糙采用硝酸刻蚀<sup>[25]</sup>的方法进行, 将抛光处理后的镍电极置于 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中刻蚀 5~7 min, 再用超纯水清洗. 将预处理后的镍电极置于  $\text{N}_2$  中吹干后转移入 1 mmol/L -APS 的无水乙醇溶液, 密封后在干燥器中保存 24 h, 把电极取出后置于  $\text{N}_2$  中吹干, 然后转移入实验体系.

## 2 结果和讨论

### 2.1 X 射线光电子能谱 (XPS)

对 1.2 实验制备的样品进行 X 射线光电子能谱分析, 在谱图上可观察到 Si2p, N1s, C1s, O1s, Ni2p 几个谱峰, 如图 2 (a) 所示, 可以判断除可能存在的 C 污染和部分外来 O 吸附外, 其余均来自 -APS 和基底. 图 2 (b) 为 N1s 附近区域的高分辨谱, 通过 Lorentzian 拟合后得到的两个 N1s 峰, 结合-氨基丙基三甲氧基硅烷中 N 原子周围的化学环境可以指认, 401.5 eV 为质子化氨基 ( $-\text{NH}_3^+$ ) 的结合能, 400.3 eV 为自由氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 的结合能. 根据表面百分比含量的计算,  $\text{NH}_2$  与  $\text{NH}_3^+$  的相对比例为 0.18. 实验结果表明, N 原子在-氨基丙基三甲氧基硅烷膜中主要有两种存在方式,  $\text{NH}_2$  与  $\text{NH}_3^+$ , 这两种存在方式在一定条件下应能互相转变. 实验还发现, 制备好的样品在经过一段时间后其 XPS 谱图上氧含量增加, 可

能是由于膜并不是非常致密,存在一些可以让 O 原子通过的小孔缺陷,使氧得以进入膜内部。

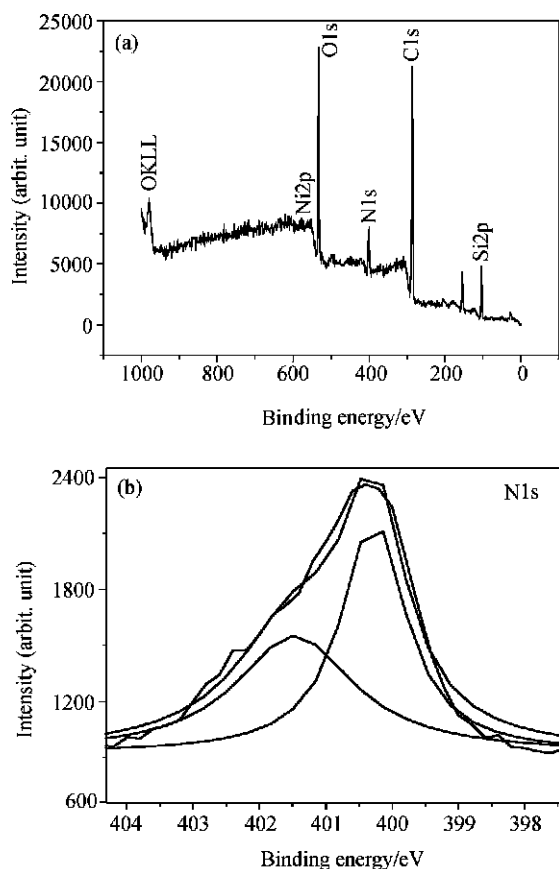


图2 经-氨基三甲氧基硅烷(-APS)修饰过的聚晶镍电极的X射线光电子能谱(a)和-APS/镍电极体系中Ni1s中心结合能区域的高分辨X射线光电子能谱(b)

**Figure 2** XPS spectrum of a polycrystalline nickel electrode modified with -APS (a) and high-resolution XPS spectra for the Ni1s core binding energy region for a -APS/Ni electrode (b)

## 2.2 拉曼光谱

由于-氨基三甲氧基硅烷(-APS)的振动较复杂,此前尚未有十分详细的有关其振动谱峰的指认,对某些谱峰的指认仍存在分歧,并且许多谱峰是由多个振动模式叠加而成,这更增加了区分振动模式的难度,我们通过理论模拟和实验相结合对所有可能的振动模式进行了一一指认。-APS在200~4000  $\text{cm}^{-1}$ 区间的拉曼光谱如图3所示。拉曼光谱中的主要吸收谱带及其归属均列入表1中,其中主要关注2700~3500  $\text{cm}^{-1}$ 和600~1800  $\text{cm}^{-1}$ 两个主要波数范围。3377  $\text{cm}^{-1}$ 和3320  $\text{cm}^{-1}$ 处为单体中氨基的反对称和对称N—H伸缩振动峰。1597  $\text{cm}^{-1}$ 附近为N—H的变形振动峰。1098  $\text{cm}^{-1}$ 为Si—O—CH<sub>3</sub>基团的最强拉曼振动峰,归属为反对称Si—O—C伸缩振动峰。C—N振动峰由于反对称Si—O—C伸缩振动峰的掩盖而不明显。1187  $\text{cm}^{-1}$ 为甲氧基中—CH<sub>3</sub>的非平面摇摆振动。2941  $\text{cm}^{-1}$ 和2839  $\text{cm}^{-1}$ 处是甲基的反对称和

对称C—H伸缩振动峰,在-APS发生水解反应后这两个谱峰消失,在这一谱峰区间还存在着亚甲基的C—H伸缩振动峰,2884  $\text{cm}^{-1}$ 和2810  $\text{cm}^{-1}$ 。641  $\text{cm}^{-1}$ 和611  $\text{cm}^{-1}$ 为SiO<sub>3</sub>的对称和反对称伸缩振动峰,其强度可以用来表征—Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>的含量,当水解反应发生较彻底时该谱峰消失。880~1010  $\text{cm}^{-1}$ 区间为丙烷基的若干种不同立体构象的振动模式<sup>[15]</sup>,这些立体构象随着邻近氨基基团的改变将发生相应的构象转换,导致拉曼光谱谱峰的变化。1180~1350  $\text{cm}^{-1}$ 区间为亚甲基(CH<sub>2</sub>)基团的一些较弱的摇摆和扭曲振动。

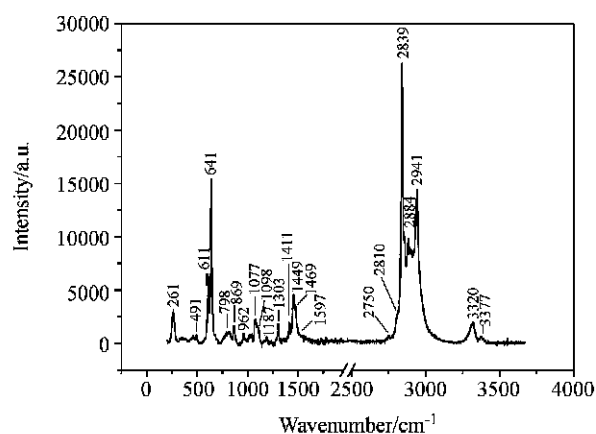


图3 纯液态-氨基三甲氧基硅烷(-APS)的拉曼光谱  
**Figure 3** Raman spectroscopy of pure liquid -APS

为了确定-氨基三甲氧基硅烷(-APS)分子在金属基底上的取向,我们利用共聚焦拉曼光谱对具有表面增强拉曼活性的粗糙镍电极表面上的-APS膜进行了表征。图4给出了镍电极表面-APS膜在0.1 mol/L KClO<sub>4</sub>溶液中随电位变化的表面拉曼光谱。激发线为632.8 nm。在1035  $\text{cm}^{-1}$ 附近为硅烷水解产物痕量甲醇的谱峰。位于932  $\text{cm}^{-1}$ 的谱峰来自于支持电解质ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>的全对称伸缩振动。623  $\text{cm}^{-1}$ 为由溶液中的CO<sub>2</sub>形成的氨基甲酸盐或重碳酸盐的特征峰。在此-APS表面谱上可以发现与电极表面作用的吸附基团Si—O—和—NH<sub>2</sub>及其邻近基团的拉曼谱峰随着电位的负移除了相对强度发生变化以外还发生了一定的位移。图4(a)中1024  $\text{cm}^{-1}$ 归属于硅醇基团和镍基底作用时Si—O—Ni中Si—O的伸缩振动,随着电位的负移而发生红移。在-0.3 V时获得的1024  $\text{cm}^{-1}$ 谱峰随着电位的负移,其波数逐渐减小;强度不断增强,到-0.8 V时达到最大,位移到1010  $\text{cm}^{-1}$ 。965  $\text{cm}^{-1}$ 和918  $\text{cm}^{-1}$ 归属于硅醇之间相互缩合形成的Si—O—Si桥式伸缩振动,981  $\text{cm}^{-1}$ 为O—Si—O伸缩振动,在电位负移过程中它们的相对强度都有所增强。另一吸附基团NH<sub>2</sub>在-APS/Ni体系中存在状态比较复杂,有五种可能的情况<sup>[26]</sup>:自由氨基(—NH<sub>2</sub>);与硅醇羟基形成氢键的氨基(见图5(B));质子化的氨基(—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>);与金属作用的氨基(M—NH<sub>2</sub>),结合较弱;氨基甲酸盐或重碳酸盐。图4(b)中在-APS纯溶液谱中出现在1597  $\text{cm}^{-1}$ 的自由氨基的(NH<sub>2</sub>)变形振

动在电极表面上随着电位的负移而红移到  $-0.8\text{ V}$  时的  $1530\text{ cm}^{-1}$  附近,强度也逐渐增大.  $1655\text{ cm}^{-1}$  和  $1450\text{ cm}^{-1}$  分别归属于质子化氨基  $\text{NH}_3^+$  的反对称和对称变形振动. 氨基的伸缩振动由于  $\text{H}_2\text{O}$  谱峰的掩盖而难以观察到.

表 1 -氨基三甲氧基硅烷的谱峰归属

Table 1 Frequencies and band assignments for  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane

Raman frequency/ $\text{cm}^{-1}$	IR frequency/ $\text{cm}^{-1}$	Assignment
3377 (M)	3364 (W)	asy [N—H ( $\text{NH}_2$ )]
3320 (W)	3297 (W)	sym [N—H ( $\text{NH}_2$ )]
2941 (VS)	2943 (S)	asy [C—H ( $\text{OCH}_3$ )]
2884 (M)	2920 (S)	asy [C—H ( $\text{CH}_2$ )]
2839 (VS)	2841 (S)	sym [C—H ( $\text{OCH}_3$ )]
2810 (Sh, M)	2820 (S)	sym [C—H ( $\text{CH}_2$ )]
2750 (Br, W)	—	Combination bands & overtones
1597 (Br, W)	1599 (W)	( $\text{NH}_2$ )
1469 (Br, M)	1470 (M)	( $\text{CH}_2$ )
1449 (VS)	1450 (M)	asy [ $\text{CH}_3$ ( $\text{OCH}_3$ )]
1411 (M)	1412 (M)	(Si— $\text{CH}_2$ )
1387 (W)	1390 (M)	sym [ $\text{CH}_3$ ( $\text{OCH}_3$ )]
1347 (W)	1365 (W)	( $\text{CH}_2$ )
1303 (M)	1310 (W)	[ $\text{CH}_2$ (Si— $\text{CH}_2$ )]
1232 (W)	1285 (W)	[ $\text{CH}_2$ (Si— $\text{CH}_2$ )]
1187 (W)	1192 (S)	[ $\text{CH}_3$ ( $\text{OCH}_3$ )]
1098 (S)	1100 (VS)	asy (Si—O—C)
1077 (S)	1090 (VS)	sym (C—O)
1023 (Sh, W)	1038 (Sh, W)	isomer (GT)
1004 (Sh, W)	—	isomer (TT, GT)
962 (M)	—	isomer (TT)
939 (W)	927 (M)	skeletal stretch
888 (VW)	—	isomer (TT, GT)
869 (M)	863 (M)	(C—C)
798 (M)	815 (S)	(Si—O) + (Si—C)
641 (VS)	696 (M)	sym ( $\text{SiO}_3$ )
611 (VS)	643 (W)	asy ( $\text{SiO}_3$ )
491 (W)	—	(Si—O—C)
261 (S)	—	( $\text{SiO}_3$ )

IR band assignments are based on assignments in ref [2]; S: strong, VS: very strong, W: weak, VW: very weak, M: medium, Sh: shoulder bank, Br: broad bank.

-APS/Ni 体系在无水体系中时,吸附基团 Si—O—和— $\text{NH}_2$  共吸附于镍电极表面(见图 5(A)), $\text{NH}_2$  与金属基底的作用以  $\text{M—OH—NH}_2$  或  $\text{M—NH}_2$  的形式为主,并且作用较弱,属于物理吸附. 当 -APS/Ni 体系进入溶液中时,硅烷水解形成的 Si—OH 大量存在于界面和溶液中,由于  $\text{NH}_2$  和 Si—OH 的  $pK$  值都为 10,因此 Si—OH 和  $\text{NH}_2$  在镍电极表面发生了竞争吸附, Si—OH 在数量上占一定的优势. 当外加偏压负于开路电位并逐步负移时,电极表面带负电性的羟基数

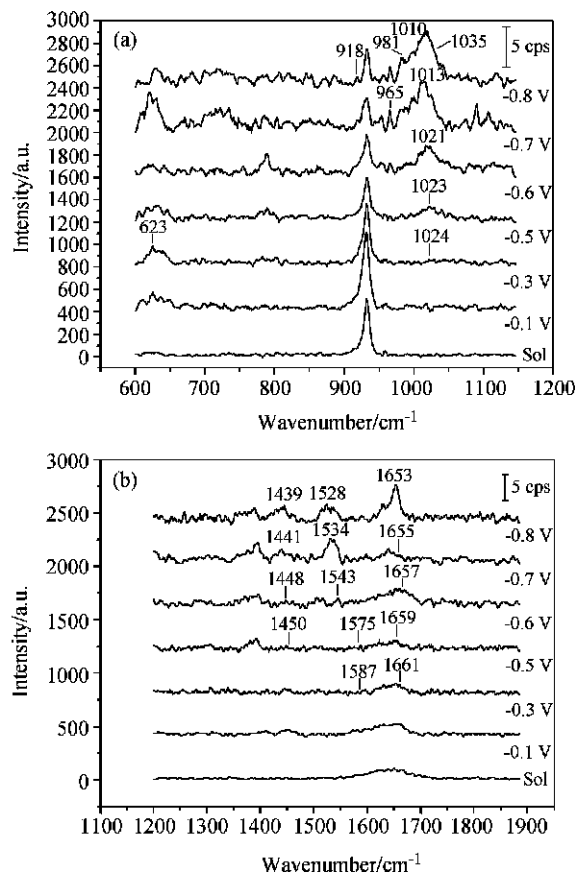


图 4  $0.1\text{ mol/L}$  高氯酸钾溶液中  $\gamma$ -氨基三甲氧基硅烷(-APS)吸附在镍电极表面的随电位变化的表面增强拉曼光谱

Figure 4 Potential dependent surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) of  $\gamma$ -APS adsorbed on Ni in  $0.1\text{ mol/L}$   $\text{KClO}_4$  solution

目增加,属于物理吸附的  $\text{NH}_2$  从镍电极表面大量脱附,促使更多的 Si—O—与金属作用,金属表面的原先属于— $\text{NH}_2$  的吸附位被 Si—O—占据,并导致 Si—O 的伸缩振动从  $1024\text{ cm}^{-1}$  负移到  $1010\text{ cm}^{-1}$  附近. 被取代的— $\text{NH}_2$  与 Si—OH 发生作用生成更多的氢键,形成六元环结构(见图 5(B)), ( $\text{NH}_2$ ) 也由此发生红移,强烈的氢键形成  $\text{NH}_3^+$ ,这一结果与 X 射线光电子能谱分析的结果也是符合的,这种  $\text{NH}_2$  质子化后会吸引腐蚀性阴离子渗透入膜的内部,从而降低缓蚀的效果<sup>[27]</sup>. 丙胺基中亚甲基在这一形成 Plueddemann 环结构<sup>[28]</sup>过程中,空间构向需通过 C—C 键骨架发生变化,在亚甲基的摇摆和扭曲振动上会有所反映. 在电位逐步负移的过程中, Plueddemann 环结构在电极表面以一种平躺的吸附构型存在(见图 5(B)),同时相邻两个环的硅醇羟基之间形成了 Si—O—Si 键,使得交联程度也逐渐加深.

### 2.3 原子力显微镜(AFM)

原子力显微镜是利用探测针尖原子和所测样品表面原子之间的微弱作用力的变化来观察表面结构的,它具有原子级的高分辨率. 通过 AFM 能给出在实空间下的、与 -APS 在电极表面所成膜真实结构直接相关的几何图象,因此它比 X

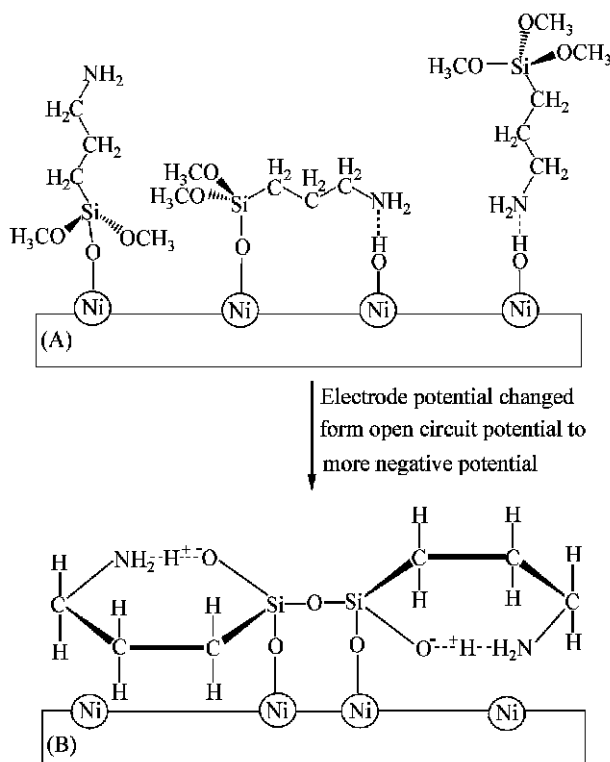


图5 (A) -氨基三甲氧基硅烷(-APS)在镍电极表面三种可能的吸附构型模型(从右到左): (a) 通过氨基在表面吸附; (b) 通过氨基和硅醇羟基在表面吸附; (c) 通过硅醇羟基在表面吸附. (B) 中性溶液中在电位作用下 -氨基三甲氧基硅烷(-APS)在镍电极表面可能的吸附构型模型. O和H之间的氢键非常强, 质子处于氨基和硅醇羟基之间. 当质子从硅醇羟基向氨基转移时, 质子化氨基形成

**Figure 5** (A) The three model proposed for the adsorption configuration of -APS on a nickel electrode: (a) surface bonding via amine group; (b) surface bonding via amine group and condensed silanol adsorption; (c) surface bonding via condensed silanol-surface interaction. (B) The model proposed for the adsorption configuration of -APS on a nickel electrode with positive charge in the neutral solution. The hydrogen bond between O and H is very strong and the protons stay between amino and silanol. When the proton is transferred from silanol to amino, the protonated amino forms

射线衍射、低能电子衍射等衍射技术在结果解释方面更直接. 在实验中采用轻敲模式, 轻敲模式的优点是当微悬臂扫描时, 探针对样品表面没有横向扭力的作用, 因而实验中对样品无损伤. 图6(a)给出的是用 -APS 修饰过的镍电极表面 AFM 图象, 扫描范围为  $5\ \mu\text{m}$ , 图6(b)为图6(a)的截面分析图. 从图上可以看到 -APS 在电极表面形成了一层连续的膜, 并且较均匀的分布了一些微孔结构. 图中颜色较深处微孔的孔径和深度分布均比较均匀, 直径分布在  $100\ \text{nm}$  左右, 深度在  $12\ \text{nm}$  左右(见图6(b)中粗黑点标记). 实验中的腐蚀性的阴离子、游离氧和金属离子可以通过这些微孔渗透入膜

的内部<sup>[29]</sup>, 从而对缓蚀效果产生不利影响. 但是, 在制备半导体量子点时却可以利用这种结构改变粒子的分散性, 从而控制粒径分布<sup>[30]</sup>.

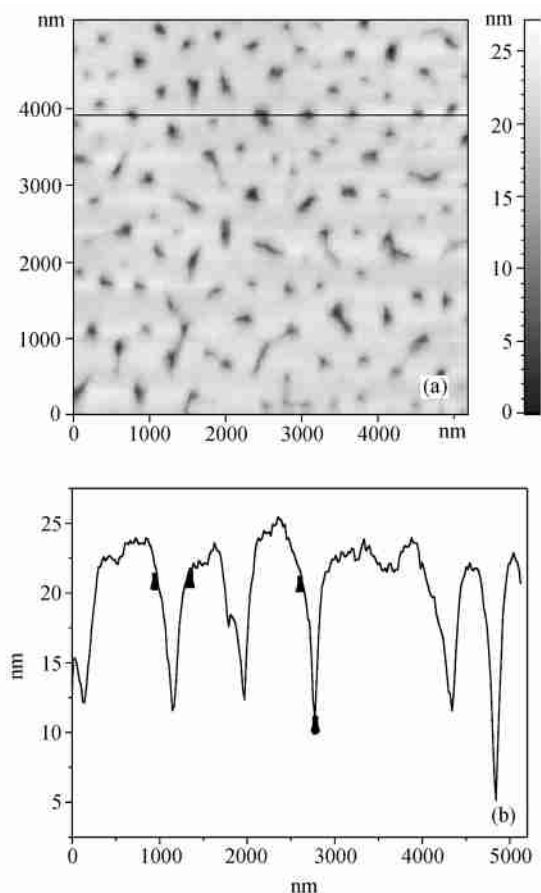


图6 用 -氨基三甲氧基硅烷(-APS)修饰过的镍基底的原子力显微镜(AFM)表征形貌图

图象均使用轻敲模式获得. (a) 图扫描范围为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ . (b) 图为对应于(a)图中直线部分立体截面分析图

**Figure 6** Topographic AFM image of -APS modified nickel substrate

The image was obtained in tapping mode. The scan size of (a) is  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ . The cross-section corresponding to the line in (a) is shown in (b)

### 3 结论

在金属镍电极表面制备了 -APS 膜, 经 X 射线光电子能谱确定硅烷组成元素的存在和一些基团的结构. 通过现场表面增强拉曼光谱的测定, 发现随着电位的变化, 硅醇和氨基的竞争吸附转变为由硅醇与金属基底作用占优势, 硅醇之间的交联度也增加. 同时氨基之间的氢键加强了. AFM 结果显示在金属电极上 -APS 膜是一种多孔结构, 对缓蚀效果不利, 但是具备作为高分子基质制备功能材料的优势. 对 -APS 膜的结构、性质和形成机理的深入研究在继续进行.

致谢 感谢厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室和

厦门大学化学系在实验设备方面的支持以及田中群教授给予的帮助和指导.

## References

- 1 Bascom, W. D. *Macromolecules* **1972**, 5, 792.
- 2 Chiang, C. H.; Ishida, H.; Koenig, J. L. *J. Colloid Intef. Sci.* **1980**, 74, 396.
- 3 Krysztafkiewicz, A.; Jesionowski, T.; Binkowski, S. *Colloids Surf. A* **2000**, 173, 73.
- 4 Itoh, M.; Nishihara, H.; Aramaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2018.
- 5 Itoh, M.; Nishihara, H.; Aramaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1839.
- 6 Surca, A.; Orel, B.; Cerc-Korošec, R.; Bukovec, P.; Pihlar, B. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 433, 57.
- 7 Jang, J.; Kim, E. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 585.
- 8 Snyder, R. G. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 1316.
- 9 Swalen, J. D.; Allara, D. L.; Andrade, J. D.; Chandross, E. A.; Caroff, S.; Israelachvili, J.; McCarthy, T. J.; Murria, R.; Pease, R. F.; Rabolt, J. F.; Wyanne, K. J.; Yu, H. *Langmuir* **1987**, 3, 932.
- 10 Mekhalif, Z.; Riga, J.; Pireaux, J.-J.; Delhalle, J. *Langmuir* **1997**, 13, 2285.
- 11 Quinton, J. S.; Dastoor, P. C. *Surf. Interface Anal.* **2000**, 30, 21.
- 12 Xu, Y.; Tang, S. Y.; Chen, L. J. *Chin. J. Anal. Chem.* **2002**, 30, 464 (in Chinese).  
(徐溢, 唐守渊, 陈立军, 分析化学, **2002**, 30, 464.)
- 13 Ogasawara, T.; Nara, A.; Okabayashi, H.; Nishio, E.; O'Connor, C. J. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 278, 1070.
- 14 Posset, U.; Lankers, M.; Kiefer, W.; Steins, H.; Schottner, G. *Appl. Spectrosc.* **1993**, 47, 1600.
- 15 Shimizu, I.; Okabayashi, H.; Taga, K.; O'Connor, C. J. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 555.
- 16 Ekinici, C.; Koklu, U. *Spectrochim. Acta, Part B* **2000**, 55, 1491.
- 17 Brito, R.; Rodriguez, V. A.; Figueroa, J.; Cabrera, C. R. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 520, 47.
- 18 Kowal, A.; Niewiara, R.; Peronczyk, B.; Haber, J. *Langmuir* **1996**, 12, 2332.
- 19 Shimizu, I.; Okabayashi, H.; Taga, K.; Yoshino, A.; Nishio, E.; O'Connor, C. J. *Vib. Spectrosc.* **1997**, 14, 125.
- 20 Riegel, B.; Kiefer, W. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 13, 385.
- 21 Ogasawara, T.; Yonehara, H.; Okabayashi, H.; O'Connor, C. J. *Colloids Surf. A* **2000**, 168, 147.
- 22 Boerio, F. J.; Schoenlein, L. H.; Greivenkamp, J. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 203.
- 23 Xue, G.; Lu, Y.; Zhang, J. F. *Macromolecules* **1994**, 27, 809.
- 24 Wei, Z. Q.; Wang, C.; Zhu, C. F.; Zhou, C. Q.; Xu, B.; Bai, C. L. *Surf. Sci.* **2000**, 459, 401.
- 25 Huang, Q. J.; Li, X. Q.; Yao, J. L.; Ren, B.; Cai, W. B.; Gao, J. S.; Mao, B. W.; Tian, Z. Q. *Surf. Sci.* **1999**, 428, 162.
- 26 Hooper, A. E.; Werho, D.; Hopson, T.; Palmer, O. *Surf. Interface Anal.* **2001**, 31, 809.
- 27 Subramanian, V.; van Ooij, W. J. *Corrosion* **1998**, 54, 204.
- 28 Boerio, F. J.; Armogan, L.; Chen, S. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 73, 416.
- 29 Gu, X. H.; Xue, G.; Jiang, B. C. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 115, 66.
- 30 Ptatschek, V.; Schreder, B.; Herz, K.; Hilbert, U.; Ossau, W.; Schottner, G.; Rahauser, O.; Bischof, T.; Lermann, G.; Materny, A.; Kiefer, W.; Bacher, G.; Forchel, A.; Su, D.; Gersig, M.; Muller, G.; Spanhel, L. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8898.

(A0303062 PAN, B. F.; LING, J.)