

文章编号:1674-2869(2009)05-0007-04

# 硅基上金粒子诱导的聚氧硅烷纳米线的合成

严 华<sup>1</sup>, 邓 琪<sup>1</sup>, 刘宏芳<sup>2</sup>, 刘善堂<sup>1\*</sup>

(1. 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;

2. 华中科技大学化学与化工学院, 材料化学与服务失效湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**采用液相法以硅基上原位合成的金纳米粒子作为催化剂和模板, 在不同的反应条件下, 用十八烷基硅烷(Octadecylsilane)作为前驱体合成了纳米线状化合物。研究了不同反应条件对该线状化合物形貌的影响, 能量散射光谱实验结果表明该线状化合物为聚氧硅烷, 扫描电镜结果显示当反应温度控制在110℃和反应时间90 min的条件下, 可得到均匀的纳米线状化合物。最后提出了聚氧硅烷化合物可能的形成机理, 同时也为制备硅基上的硅氧纳米线状化合物提供了一种方便而简单的方法。

**关键词:**金纳米粒子; 十八烷基硅烷; 聚氧硅烷化合物

**中图分类号:** O647; TQ021

**文献标识码:** A

## 0 引 言

聚氧硅烷化合物由于具有超稳定性和高强度力学性能, 以及在医药、微电子等领域的应用前景, 因而引起了科研工作者的广泛关注。聚氧硅烷化合物是指通过 Si—O 键的交联共聚形成的一类在硅原子上结合有烷基基团的高分子化合物, 作为一种新材料, 其在超分子构造<sup>[1]</sup>、图形化刻蚀<sup>[2]</sup>、光印记<sup>[3]</sup>和杂合材料<sup>[4-6]</sup>等方面的应用已引起了人们的广泛关注。

近年来, 人们发现硅烷分子能够在金属纳米粒子的诱导下, 与水发生缩合反应, 形成聚氧硅烷纳米线。例如, Prasad<sup>[6]</sup>等首先报道了利用金纳米粒子的催化活性在十八烷基硅烷、少量水的回流消化实验中得到了聚氧硅烷纳米线、纳米丝、纳米管。Wei<sup>[7]</sup>等利用 PVP 包裹的球形银纳米颗粒和棒状银纳米颗粒来催化十八烷基硅烷水化反应, 制备了花瓣状硅氧烷微球材料。Wang<sup>[8]</sup>等利用 AgBiS<sub>2</sub> 微球催化十八烷基硅烷水化反应形成了具有新形态的硅烷醇。因此利用贵金属纳米粒子作为催化剂, 催化十八烷基硅烷的水合反应来缩合形成聚氧硅烷化合物是目前纳米材料合成研究的一个新方面。

本研究利用硅基上原位合成金纳米粒子作为反应活性点, 在戊酮溶液回流从而合成了聚氧硅烷纳米线状化合物。研究了反应物的比例和反应温度对聚氧硅烷纳米线状化合物的影响。通过能量散射光谱分析了聚氧硅烷纳米线的组成, 提出了形成聚氧硅烷纳米线的可能机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

S 4800 型场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy, 简称 FESEM, 日立公司), 工作电压 5 kV, 观察硅表面原位合成金纳米粒子的形貌和粒径。800SIMS 型 X 射线光子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectrometer, 简称 XPS, 英国 KROTOS 公司), 电子能谱仪激发源为镁(Mg K $\alpha$ ), 分析模式 FRR, 能量范围 X1, 分析硅片表面化学成份及元素价态。JSM 5510LV 型扫描电子显微镜(日本电子公司), 工作电压 20 kV, 观察聚氧硅烷纳米线性化合物的形貌。FALCON 型 X 射线能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, 简称 EDS, 美国 EDXA 公司), 分析聚氧硅烷纳米线性化合物的元素组成。硅片为掺杂单晶硅。十八烷基硅烷[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>SiH<sub>3</sub>], 分析

收稿日期: 2009-02-20

基金项目: 湖北省自然科学基金(2008CDB027), 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放基金(GCP200813)

作者简介: 严 华(1979-), 男, 湖北随州人, 硕士研究生。研究方向: 化学工程。

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: 分子组装, 纳米蚀刻, 功能界面, 能源材料。\* 通信联系人

纯],购自 Sigma-Aldrich. 氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  分析纯),购自国药集团上海化学试剂公司. 去离子水经装置(UPII-II-10 型优普超纯水机)净化后使用,电阻率为  $18.00 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ . 其余试剂均为分析纯.

### 1.2 硅表面金纳米粒子的原位合成

将圆形硅片切割成  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  的方片. 首先将方片依次浸泡在丙酮、超纯水中,置于超声清洗槽中各作 3 min 的超声波清洗. 再置于  $80^\circ\text{C}$  Piranha 溶液中反应 10 min 以清洗硅表面<sup>[9]</sup>. 接着用超纯水清洗除去残液,用质量分数为 5% IIF 处理硅表面 3 min. 最后用超纯水清洗,高纯氩气吹干. 将方片置于浓度为  $0.1 \text{ mmol/L}$  的  $\text{HAuCl}_4$  溶液中,避光反应 30 min,取出用超纯水清洗三次,置于充入氩气的干燥器中自然凉干.

### 1.3 聚氧硅烷化合物的制备

在充入氩气的手套箱中向圆底烧瓶中加入  $0.1 \text{ g}$  十八烷基硅烷( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiH}_3$ )和  $5 \text{ mL}$  的 2-戊酮. 再向氩气保护的圆底烧瓶中加入上述具有原位合成金纳米粒子的硅片和  $10 \mu\text{L}$  的水. 加热回流 90 min 后停止加热,待冷却后取出硅片或用移液器取少量液体滴加在固体表面,用扫描电镜观察结果.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅片上原位合成金纳米粒子的形貌、粒径和价态

图 1 为两种不同分辨率的硅片上金纳米粒子的场发射扫描电镜图. 无论是低分辨率(图 1A)的 FESEM 图,还是高分辨率(图 1B)的 FESEM 图,都可以看到硅表面上均匀地分散着金纳米粒子,粒径在  $10 \sim 20 \text{ nm}$  范围内.

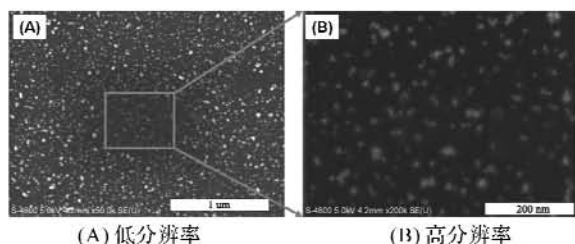


图 1 硅片上原位合成金纳米粒子的场发射扫描电镜图  
Fig. 1 FESEM images of the in-situ generated gold nanoparticles on silicon surface

图 2 为上述硅片上原位合成金纳米粒子的 XPS 谱图,位于电子结合能  $83.9 \text{ eV}$  处的  $\text{Au}4\text{f}_7$  峰和  $87.6 \text{ eV}$  处的  $\text{Au}4\text{f}_5$  峰是零价金的特征峰,证明该纳米粒子为零价金纳米粒子.

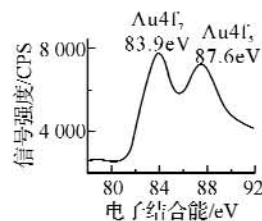
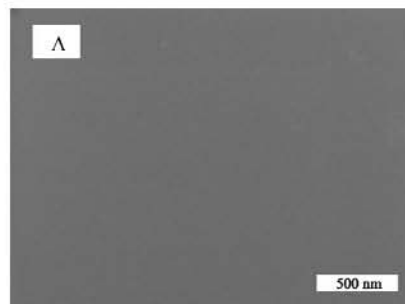


图 2 硅氢表面上金纳米粒子的  $\text{Au}4\text{f}$  XPS 谱图

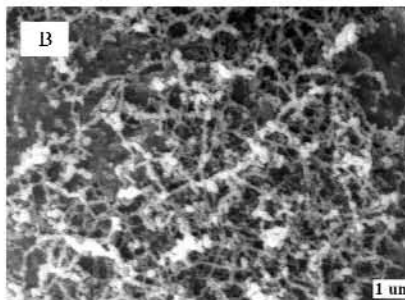
Fig. 2 Au 4f spectra of Au nanoparticles on II-terminated Si substrate

### 2.2 反应条件对聚氧硅烷纳米线状化合物的影响

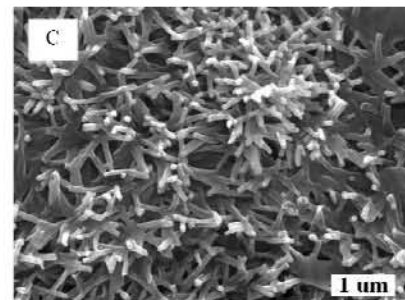
图 3 给出了不同反应条件下,合成样品的扫描电镜图. 作为对照实验,图 3A 显示,在没有负载金纳米粒子的硅基上未发现聚氧硅烷纳米线状化合物. 图 3B 显示在有原位合成金纳米粒子存在的硅基上存在聚氧硅烷纳米线状化合物,但由于反应温度高、反应时间短,纳米线直径不均匀. 图 3C 显示在有原位合成金纳米粒子存在和反应温度  $110^\circ\text{C}$ 、反应时间 90 min 的条件下,硅基上分布着直径均匀的聚氧硅烷纳米线状化合物.



(A) 对照实验



(B) 不均匀纳米线



(C) 均匀纳米线

图 3 聚氧硅烷纳米线状化合物的扫描电镜图  
Fig. 3 SEM images of polysiloxane nanowires compound

### 2.3 合成化合物的结构分析

图4是合成的聚氧硅烷(polysiloxane)和反应物十八烷基硅烷( $C_{18}H_{37}SiH_3$ )红外光谱图。图中显示,十八烷基硅烷中Si—H伸缩振动峰( $2150\text{ cm}^{-1}$ )和Si—O伸缩振动峰( $926\text{ cm}^{-1}$ )在聚合反应后消失。其中, Si—O伸缩振动峰( $926\text{ cm}^{-1}$ )是由十八烷基硅烷部分水解产生的,这已由Wang<sup>[7]</sup>等研究证实。烷链中亚甲基 $CH_2$ 的不对称伸缩振动峰( $2923\text{ cm}^{-1}$ )、对称伸缩振动峰( $2854\text{ cm}^{-1}$ )和弯曲振动峰( $1465\text{ cm}^{-1}$ )在聚合反应前后基本不变<sup>[7]</sup>。 $3435\text{ cm}^{-1}$ 和 $1630\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰分别对应于吸附的水合羟基官能团。这表明金纳米粒子催化的十八烷基硅烷聚合反应前后烷基官能团没有改变,硅氢键断裂并形成了聚氧硅烷。

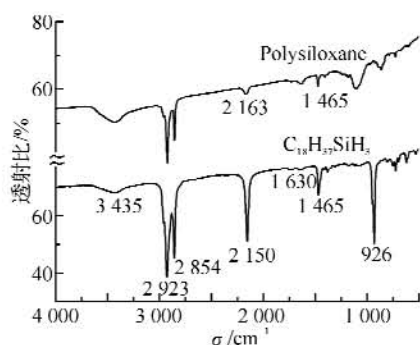


图4 合成的聚氧硅烷和十八烷基硅烷红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of polysiloxane and  $C_{18}H_{37}SiH_3$

### 2.4 合成化合物的元素分析

由聚氧硅烷纳米线的分子结构(图6D)知,每一个硅原子结合一个十八烷基( $-C_{18}H_{37}$ )和三个氧原子,而每一个氧原子同两个硅原子结合,所以聚氧硅烷纳米线的分子式理论上为 $SiO_{1.5}C_{18}H_{37}$ 。对聚氧硅烷纳米线的元素含量分析(图5)表明,实际测得的摩尔比 $Si:O:C=1:1.3:20.6$ ,与理论摩尔比 $Si:O:C=1:1.5:18$ 有微小的偏差。实际值与理论值的偏差可能是由于氢原子的体积小、质量轻,X射线能谱仪无法给出氢的质量百分比,以及载体上有少量的S、K、Ca杂质影响造成的。

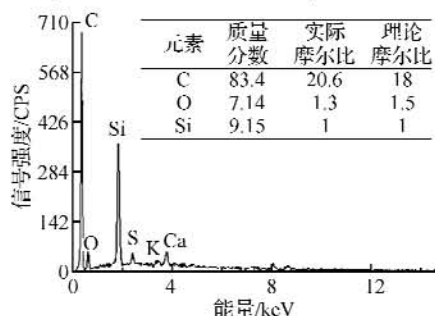


图5 聚氧硅烷纳米线化合物元素分析

Fig. 5 Elemental analysis of polysiloxane nanowires compound

综合以上对合成的聚氧硅烷纳米线的结构和元素分析,笔者提出了聚氧硅烷纳米线状化合物可能的形成机理,如图6所示。首先十八烷基硅烷分子中硅氢端吸附在金纳米粒子表面(GNPs surface),进而脱去氢(图6A→B),形成三个弱的金硅键(图6B),接着水分子进攻三个弱的金硅键,形成羟基硅烷 $[RSi(OH)_3]$ ,如图6C所示,最后羟基硅烷自发聚合反应(polymerization)形成聚氧硅烷纳米线状化合物。在该反应中,金纳米粒子起着催化剂和生长附着点的作用,这与文献报道<sup>[5]</sup>相一致。

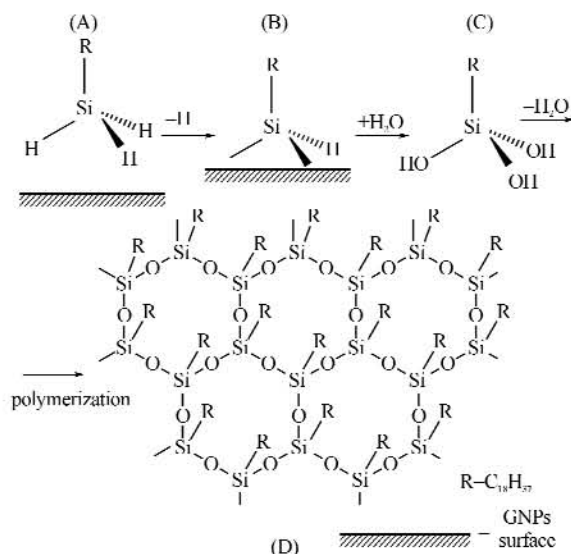


图6 聚氧硅烷纳米线分子形成机制示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the possible forming mechanism of the polysiloxane nanowire molecules

## 3 结 语

利用硅基表面金纳米粒子的化学活性在溶液中成功地合成了聚氧硅烷纳米线化合物。反应温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和反应时间 $90\text{ min}$ 是合成并且得到均匀纳米线状化合物的必要条件。此外,根据能量散射光谱分析聚氧硅烷纳米线组成的结果,提出了该化合物形成的可能机理。

### 参考文献:

- [1] Sarno D M, Jiang B W, Grosfeld D, et al. Self-Assembled Molecular Architectures on Surfaces: New Strategies Involving Metal-Organic Copolymers [J]. Langmuir, 2000, 16(15): 6191-6199.
- [2] Karkkainen A H O, Tamkin J M, Rogers J D, et al. Direct Photolithographic Deforming of Organomodified Siloxane Films for Micro-Optics Fabrication [J]. Applied Optics, 2002, 41(19): 3988-3998.

- [3] Karkkainen A H O, Rantala J T, Maaninen A, et al. Siloxane-Based Hybrid Glass Materials for Binary and Grayscale Mask Photoimaging [J]. *Adv Mater*, 2002, 14(7): 535-540.
- [4] Cerveau G, Corriu R J P, Framery E. Nanostructured Organic-Inorganic Hybrid Materials; Kinetic Control of the Texture [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3373-3388.
- [5] 杨振东, 郭玉莹, 孙中溪. 纳米氧化硅的制备及其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附行为 [J]. *武汉工程大学学报*, 2009, 31(3): 1-3.
- [6] Prasad B L V, Stocva S I, Sorensen C M, et al. Gold Nanoparticles as Catalysts for Polymerization of Alkylsilanes to Siloxane Nanowires, Filaments and Tubes [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(35): 10488-10489.
- [7] Wei Q Y, Li B, Li C, et al. PVP-Capped Silver Nanoparticles as Catalysts for Polymerization of Alkylsilane to Siloxane Composite Microspheres [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3606-3608.
- [8] Wang J Q, Yang X K, Hu W B, et al. Synthesis of  $\text{AgBiS}_2$  Microspheres by a Templating Method and Their Catalytic Polymerization of Alkylsilanes [J]. *Chem Commun*, 2007, 4931-4933.
- [9] 毛强强, 文路, 刘洪芳, 等. 硅其表面无形态改变的硫酸/过氧化氢氧化清洗 [J]. *武汉工程大学学报*, 2009, 33(5): 1-3.

## Gold nanoparticles induced synthesis of the polysiloxane nanowires and filaments on silicon wafer

YAN Hua<sup>1</sup>, DENG Qi<sup>1</sup>, LIU Hong-fang<sup>2</sup>, LIU Shan-tang<sup>1</sup>

(1. Hubei Key Laboratory of Novel Reator and Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The polysiloxane nanowires and filaments formed from alkylsilanes and water in the presence of the in-situ generated gold nanoparticles on silicon substrate surface have been synthesized in liquid phase. The composition and morphology are studied by EDS and SEM. SEM results demonstrate that a large quantity of uniform polysiloxane nanowires and filaments are prepared after the reflux reaction time of 90 minutes at a temperature of 110 °C. Finally, a possible mechanism of formation of the polysiloxane nanowires and filaments is proposed. This method provides a convenient and simple route for the synthesis of polysiloxane nanowires on the silicon substrate.

**Key words:** gold nanoparticles; octadecylsilane; polysiloxane

本文编辑:张 瑞