

通过硅烷偶联剂在硅和铟锡氧化物(ITO)表面嫁接寡聚芴分子

段 瑜¹ 温贵安¹ 许国勤³ 黄 维^{*2}

(¹ 复旦大学先进材料研究院, 上海 200433)

(² 江苏省有机电子与平板显示重点实验室南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210003)

(³ 新加坡国立大学化学系, 新加坡 119260, 新加坡)

摘要: 通过硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyl-triethoxysilane, APTES)的“分子桥梁”作用, 采用两种不同的方法, 把修饰后的寡聚芴分子键联到硅表面和铟锡氧化物(ITO)表面上。X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)和循环伏安(CV)方法等的表征证实了通过硅烷偶联剂在硅表面和 ITO 表面嫁接寡聚芴分子可行性。

关键词: 硅; 铟锡氧化物; 硅烷偶联剂; 寡聚芴分子; 嫁接

中图分类号: O613.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)10-1596-08

Covalent Attachment of Oligofluorenes onto Si and Indium Tin Oxide(ITO) Substrates by Grafting with Organosilanes

DUAN Yu¹ WEN Gui-An¹ XU Guo-Qin³ HUANG Wei^{*2}

(¹ Institute of Advanced Materials (IAM), Fudan University, Shanghai 200433)

(² Jiangsu Key Lab of Organic Electronics & Information Displays, Institute of Advanced Materials (IAM),

Nanjing University of Posts and Telecommunications (NUPT), Nanjing 210003)

(³ Department of Chemistry, National University of Singapore, Singapore 119260, Republic of Singapore)

Abstract: Two methods of introducing oligofluorenes onto Si and indium tin oxides(ITO) substrates by grafting with organosilane are presented. The organosilane, 3-aminopropyltriethoxysilane(APTES), was used as molecular bridge to link oligofluorenes onto silicon and ITO substrates. Such substrate-based oligofluorenes films were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), AFM, and electrochemical analysis. All results prove that oligofluorenes immobilization on silicon and ITO substrates through organosilane molecular bridge is feasible.

Key words: silicon; indium tin oxide; organosilanes; immobilization

固体表面诸如硅、玻璃和金属的表面改性有着极为广泛的应用领域, 可以广泛地应用于能量存储、化学和生物传感、薄膜技术、离子检测等方面^[1-3]。

芴及其衍生物由于具有较宽的能隙、较高的发光效率等特点, 成为最重要的蓝光材料之一。在硅表面和铟锡氧化物(ITO)表面上键联寡聚芴分子, 将寡聚芴分子特有的性能赋予到固体表面上, 不仅改变

了表面的结构和性能, 还给设计分子器件带来了极大的便利。而硅烷偶联剂反应简单、易操作, 同时由于其所带的亲有机官能团的多样性带来了嫁接材料的多样性, 并且它可以在各种基底上发挥“分子桥梁”的作用, 所以硅烷偶联剂在表面改性等方面发挥着极其重要的作用^[4-7], 在表面改性方面越来越受到人们的青睐。

收稿日期: 2008-03-10。收修改稿日期: 2008-05-21。

国家自然科学基金(No.60325412, 90406021, 30425020, 50428303)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wei-huang@njupt.edu.cn

第一作者: 段 瑜, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 信息材料与有机电子。

本工作采用两种不同的方法,通过硅烷偶联剂 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyl-triethoxysilane, APTES)的“分子桥梁”作用,把修饰后的寡聚苈分子键联到硅表面和导电 ITO 玻璃上。利用 X 射线光电子能谱(XPS)对结构进行了表征,用原子力显微镜(AFM)对表面形貌变化进行了观测,用循环伏安法(CV)检测了寡聚苈分子嫁接到固体表面后的电化学行为,以证实通过硅烷偶联剂在表面嫁接有机分子的方法是否可行。

1 实验部分

1.1 原料试剂与仪器测试

所有试剂均购自 Sigma-Aldrich 公司。除非特别说明,所有试剂在使用前均未经进一步纯化。此外,常用的有机溶剂均为国产, A.R. 级。其中甲苯、THF 和三乙胺均进行了无水处理。取向单晶硅 Si(100) 单面抛光, 轻微掺杂为 p 型, 其厚度为 0.7 mm, 直径 40 mm, 切成 1 cm×1 cm 的方块。所用的导电 ITO 玻璃是指镀满 ITO 导电层的玻璃, 厚度为 1.1 mm, 切成 1 cm×4 cm 的形状。

X 射线光电子能谱的型号为: XR5(VG Scientific, U. K.), 射线源 Mg K α , 能量为 1253.6 eV。试样由双面胶贴在试样台上, 核心信号由光电子以 90° 入射角打在试样上产生的反射得到。X 射线源由 150 W 的电源驱动, 腔体压力维持在 1.33×10^{-9} Pa 以下。所有的结合能都以 C-H 的 C1s 峰 285 eV 为参考数值。用原子力显微镜 (SPM-9500J3(Shimadzu)) 观测了硅表面和 ITO 表面上嫁接了寡聚苈分子后的形貌, 扫描范围: 2.5 μm ×2.5 μm , 扫描速度: 1.0 Hz。电化学特性采用 AUTOLAB.PGSTAT30 potentiostat/galvanostat system(Ecochemie, Netherlands)的电化学分析仪测定, 扫描速度为 200 mV·s⁻¹。

1.2 寡聚苈分子的合成

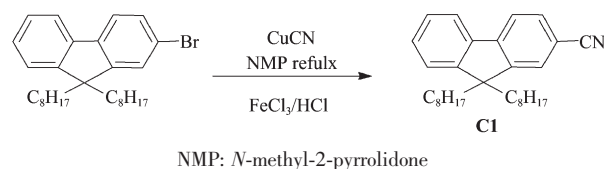
通过对寡聚苈分子修饰出两种不同的基团, 实现寡聚苈分子在硅表面和 ITO 表面的嫁接。

1.2.1 预嫁接寡聚苈分子 F1 的合成

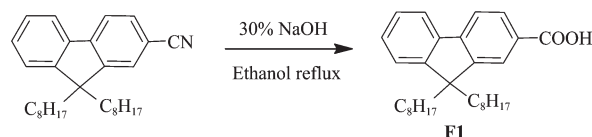
对预嫁接到硅表面和 ITO 表面的寡聚苈分子 F1 进行修饰, 使得寡聚苈分子 F1 带有能与硅烷偶联剂 APTES 末端的氨基反应的羧基。

将 9,9-二-辛烷-2-溴苈(2.2 g, 9.1 mmol)和 CuCN (1.5 g, 16.4 mmol) 放入 30 mL 的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中, 用氮气鼓泡除去溶液中的氧气, 在氮气氛围下加热到 170 °C, 回流 7 h。反应结束后, 反

应溶液冷却到 120 °C 后缓慢倒入另一个装有 20 g 的 FeCl₃, 5 mL 的浓盐酸和 30 mL 的去离子水的反应容器中, 混合后的溶液在 90 °C 下加热搅拌 1 h。混合溶液反应后, 用分液漏斗分出水相和有机相, 水相用 40 mL 的甲苯萃取两次。合并有机相后, 有机相用 30 mL 的 6 mol·L⁻¹ HCl 洗涤, 直到有机相的浓黑色消失。然后再用去离子水和 10% 的 NaOH 溶液反复洗涤, 之后用无水硫酸镁干燥。干燥后把溶液过滤、旋蒸得到粗产物, 然后用正己烷和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析提纯, 得到的中间产物为无色晶体 C1。



将所得到的中间产物 C1 投入到装有 30% NaOH 和 60 mL 的乙醇溶液的反应器中, 加热回流反应过夜。反应后用分液漏斗分出有机相和水相, 把水相用乙醚萃取。合并有机相后用无水硫酸镁干燥, 干燥后过滤旋蒸, 最后用石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析提纯, 得到白色粉末(预嫁接寡聚苈分子 F1)。¹H NMR, δ (CDCl₃): 8.13(dd, *J*) 8.0 Hz, 1.5 Hz, 1H), 8.08(d, *J*) 1.5 Hz, 1H), 7.77(m, 2H), 7.37(m, 3H), 2.00(m, 4H), 0.95~1.24(m, 20H), 0.80(t, *J*) 0.72 Hz, 6H), 0.58(m, 4H)。



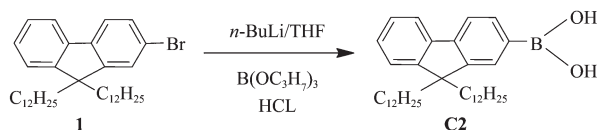
1.2.2 预嫁接寡聚苈分子 F2 和 F3 的合成

随着苈单元的增加, 修饰也越来越困难, 所以我们在实验中发现通过简单修饰, 使寡聚苈分子一端带溴, 省去由溴转化为羧基这一过程, 同样可以通过溴基团和 APTES 的氨基反应实现寡聚苈分子在硅表面和 ITO 表面的嫁接。

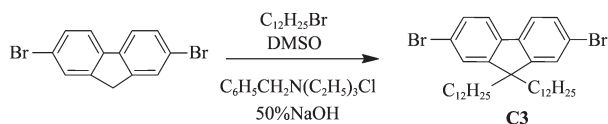
1.2.2.1 预嫁接寡聚苈分子 F2 的合成

将 1(5.8 g, 10 mmol)加入 250 mL 的二颈瓶中, 密封好后, 用真空泵抽真空-充氮气, 反复 3 次。用注射器注入无水无氧四氢呋喃(THF)50 mL, 搅拌使其溶解。冷却至 -78 °C, 加入 *n*-BuLi(6.9 mL, 11 mmol), 继续 -78 °C 下搅拌 1 h。之后注入 30 mmol B(OC₃H₇)₃, 在 -78 °C 下反应约 2 h, 之后自然升至室温, 继续进行反应约 10 h; 然后加入盐酸(2 mol·L⁻¹, 40 mL)在

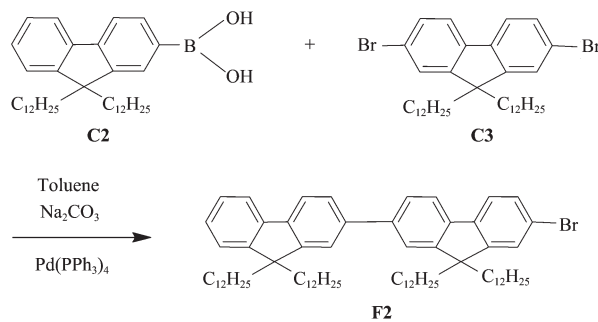
室温下继续搅拌 8 h。反应结束后,用无水乙醚萃取。合并有机相,用饱和 NaCl 溶液洗涤,无水硫酸镁干燥,旋蒸除去乙醚。最后用体积比为 3:1 的石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析提纯,得到中间产物 **C2**, 3.8 g, 产率 70%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.70~8.35(m, 4H), 7.34~7.44(m, 3H), 1.8~2.1(m, 4H), 1~1.3(m, 36H), 0.8(t, 6H), 0.6(m, 4H)。



将 2,7-二溴芴 (6.48 g, 20 mmol), C₆H₅CH₂N(C₂H₅)₃Cl (催化量) 加入 250 mL 的二颈瓶中, 加入 30 mL 二甲亚砜(DMSO)和 12 mL NaOH 水溶液(50wt%), 滴加 C₁₂H₂₅Br(50 mmol), 加热到 55 °C 下反应 8 h。反应结束加入 16 mL H₂O, 用 20 mL 乙醚萃取 2 次。合并有机相,用饱和 NaCl 溶液洗涤,用无水硫酸镁干燥 2 h。旋蒸除去乙醚,用石油醚进行柱层析提纯,得到中间产物 **C3**, 10.6 g, 产率 80%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.53(d, 2H), 7.46(d, 2H), 7.44(d, 2H), 1.91(m, 4H), 1.26~1.05(m, 36H), 0.83(t, 6H), 0.58(m, 4H)。



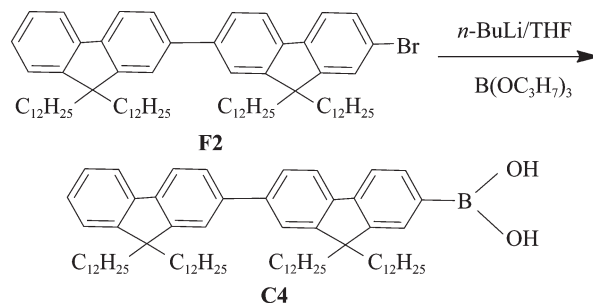
将 **C2**(2.57 g, 5 mmol)和 **C3**(3.3 g, 5 mmol)加入 100 mL 的二颈瓶中, 密封, 抽真空-充氮气, 注入 16.7 mL 的甲苯和 Na₂CO₃ 水溶液(2 mol·L⁻¹, 8.3 mL), 在避光条件下加入催化量的 Pd(PPh₃)₄, 回流 48 h。冷却至室温后用水洗涤,再用乙醚萃取。有机相用饱和 NaCl 溶液洗涤,用无水硫酸镁干燥过夜。旋蒸除溶剂,用体积比为 95:5 的石油醚和二氯甲烷的混合溶液进行柱层析提纯,得到白色固体(预嫁接寡聚芴分子 **F2**), 1.9 g, 产率 35%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.78~7.72(m, 3H), 7.65~7.58(m, 5H), 7.48(d, 2H), 7.35(m, 4H), 2.01(m, 12H), 1.25~1.05(m, 108H), 0.83(t, 12H), 0.58(m, 8H)。



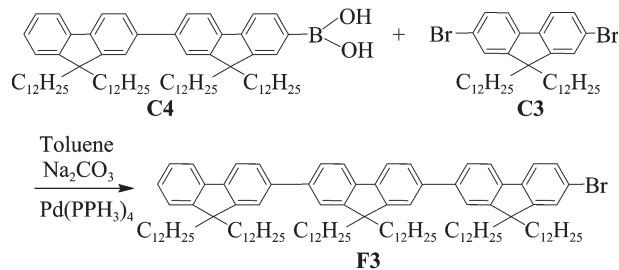
2H), 7.33(m, 3H), 2.01(m, 8H), 1.25~1.05(m, 72H), 0.83(t, 12H), 0.58(m, 8H)。

1.2.2.2 预嫁接寡聚芴分子 **F3** 的合成

将 **F2**(10.8 g, 10 mmol) 加入 250 mL 的二颈瓶中, 密封好之后抽真空-充氮气, 反复 3 次。用注射器注入无水无氧 THF 50 mL, 搅拌使其溶解。冷却至 -78 °C, 加入 *n*-BuLi(6.9 mL, 11 mmol), 继续在 -78 °C 下搅拌 1 h。加入 30 mmol B(OC₃H₇)₃, 在 -78 °C 下反应约 2 h, 之后自然升至室温, 继续进行反应约 10 h; 然后加入盐酸(2 mol·L⁻¹, 40 mL)在室温下继续搅拌 8 h。反应结束后,用无水乙醚萃取。合并有机相,用饱和 NaCl 溶液洗涤,无水硫酸镁干燥,旋蒸除去乙醚。最后用体积比为 3:1 的石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行柱层析提纯,得到中间产物 **C4**, 5.2 g, 产率 50%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.92~8.41(m, 3H), 7.63~7.85(m, 7H), 7.33~7.41(m, 3H), 2.00~2.30(m, 8H), 1.00~1.30(m, 72H), 0.60~0.87(m, 20H)。



将 **C4**(5.24 g, 5 mmol)和 **C3**(3.3 g, 5 mmol)加入 100 mL 的二颈瓶中, 密封, 抽真空-充氮气, 注入 16.7 mL 的甲苯和 Na₂CO₃ 水溶液(2 mol·L⁻¹, 8.3 mL), 在避光条件下加入催化量的 Pd(PPh₃)₄, 回流 48 h。冷却至室温后用水洗涤,再用乙醚萃取。有机相用饱和 NaCl 溶液洗涤,用无水硫酸镁干燥过夜。旋蒸除溶剂,用体积比为 95:5 的石油醚和二氯甲烷的混合溶液进行柱层析提纯,得到预嫁接寡聚芴分子 **F3**, 2.4 g, 产率 30%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.82~7.73(m, 5H), 7.66~7.58(m, 8H), 7.48(d, 2H), 7.35(m, 4H), 2.01(m, 12H), 1.25~1.05(m, 108H), 0.83(t, 12H), 0.58(m, 8H)。



0.83(t, 18H), 0.58(m, 12H)。

1.3 硅和 ITO 表面的预处理

硅片采用如下的方法进行预处理^[8]:(i)先用去离子水、丙酮和乙醇依次超声清洗,然后用高纯氮气吹干;(ii)90 °C下在 98wt%的浓硫酸和 30wt%的双氧水的混合溶液中(3:1, V/V)氧化 2 h;(iii)氧化反应结束后用去离子水超声清洗,氮气干燥后在 HF 和 NH₄F 的混合溶液中(40%HF/40%NH₄F)浸泡 5 min;(iv)从 HF 溶液中拿出后用去离子水清洗氮气干燥后在 80 °C下氨水、双氧水和去离子水的混合溶液中(1:1:4, V/V/V)反应 10 min;(v)从氨水溶液中拿出后用去离子水清洗氮气干燥后在 80 °C下盐酸、双氧水和去离子水的混合溶液中(1:1:4, V/V/V)反应 10 min;(vi)去离子水清洗氮气干燥后再在 80 °C下氨水、双氧水和去离子水的混合溶液中(1:1:4, V/V/V)反应 10 min;(vii)最后硅片用大量的去离子水清洗超声,用高纯氮气吹干,在 120 °C下干燥 5 min。通过上述步骤,最终在硅表面上生长出可以和硅烷偶联剂反应的羟基。

固体 ITO 表面的预处理:首先用去离子水、丙酮和乙醇超声清洗,之后用高纯氮气吹干,浸入 4%的 NaOH 溶液中 10 min,然后去离子水清洗,在 120 °C下干燥 2 h,使得 ITO 表面生成均匀的 Si-OH。

1.4 表面硅烷偶联剂处理

在干燥的两口烧瓶中,将预处理后的硅片和 ITO 玻璃分别浸入 25 mL 的无水甲苯溶液中,然后加入约为 1.1 g 的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(3-amino-propyl-triethoxysilane, APTES)和 1 g 的三乙胺。在氮气氛围中常温放置 16 h。反应之后将接有 APTES 的硅片和 ITO 玻璃从反应混合溶液中拿出,依次用甲苯、乙醇和去离子水超声清洗,以除去吸附在硅片和导电 ITO 玻璃表面上的 APTES,最后用高纯氮气吹干。通过这种方法,在硅片和导电 ITO 玻璃上形成了一层致密的 APTES 膜(Si/ITO-APTES),且其末端的氨基将会用来进行下一步的反应。

1.5 寡聚苄功能化基片表面

1.5.1 硅表面和 ITO 表面嫁接寡聚苄分子 F1

在硅和导电 ITO 玻璃表面上嫁接寡聚苄分子 F1 是通过修饰好的寡聚苄分子 F1 所带的羧基与硅和 ITO 玻璃上的 APTES 末端带有的氨基的反应来达到嫁接的目的。反应过程如下^[9]:把覆盖有 APTES 的硅片和导电 ITO 玻璃浸入含有的预嫁接寡聚苄分子 F1(65.25 mg, 0.15 mmol)和 4.5 mg 的 4-二甲氨

基吡啶(*p*-(dimethylamino) pyridine(DMAP))的无水甲苯(10 mL)溶液中。然后把反应溶液冷却至 0 °C,加入 39 mg 的 *N,N'*-二环己基碳二亚胺(dicyclohexyldicarbodiimide (DCC)),再把反应溶液升温至室温放置过夜。反应后取出硅片和导电 ITO 玻璃,依次用甲苯和乙醇超声清洗,并用高纯氮气吹干,得到键联了寡聚苄分子 F1 的硅表面和 ITO 表面(Si/ITO-F1)。

1.5.2 硅表面和 ITO 表面嫁接寡聚苄分子 F2 和 F3

在硅表面和导电 ITO 玻璃表面上嫁接寡聚苄分子 F2 和 F3 的过程与在表面上嫁接寡聚苄分子 F1 略有不同。通过硅表面和 ITO 表面的 APTES 膜所带的氨基与修饰好的寡聚苄分子 F2 和 F3 所带的溴基团之间的化学反应,在硅表面和 ITO 表面上嫁接寡聚苄分子。首先将覆盖有 APTES 膜的硅片和 ITO 玻璃分别浸入装有预嫁接分子 F2, F3 的甲苯溶液(5wt%)的两个反应容器中,回流 24 h。反应后将硅片和 ITO 玻璃从反应溶液中取出,依次用二氯甲烷,三氯甲烷和乙醇进行超声清洗,最后用高纯氮气吹干。通过上述反应,实现寡聚苄分子 F2 和 F3 在硅表面和 ITO 玻璃表面的键联 (Si/ITO-F2, Si/ITO-F3)。

2 结果与讨论

2.1 表面有机功能化

在硅表面和导电 ITO 玻璃表面上嫁接寡聚苄分子 F1, F2 和 F3 的过程如图 1 所示。把硅片和 ITO 玻璃经过预处理之后,使得在硅表面和 ITO 玻璃表面上生长能与硅烷偶联剂反应的羟基。再在常温下把预处理之后的硅片和 ITO 玻璃浸泡在 APTES 的无水甲苯溶液中反应 16 h,通过硅烷偶联剂与表面的羟基反应使硅表面和 ITO 玻璃表面上形成致密的 APTES 膜。不同的是,在后续的反应中,寡聚苄分子 F1 嫁接到硅表面和 ITO 表面是通过硅表面和 ITO 表面的 APTES 膜所带的氨基与修饰好的寡聚苄分子 F1 所带的羧基之间的化学反应,实现寡聚苄分子 F1 在硅表面和 ITO 玻璃表面的键联(Si/ITO-F1)。而对于寡聚苄分子 F2 和 F3,是通过硅表面和 ITO 表面的 APTES 膜所带的氨基与修饰好的寡聚苄分子 F2 和 F3 所带的溴基团之间的化学反应,实现寡聚苄分子 F2 和 F3 在硅表面和 ITO 玻璃表面的键联(Si/ITO-F2, Si/ITO-F3)。

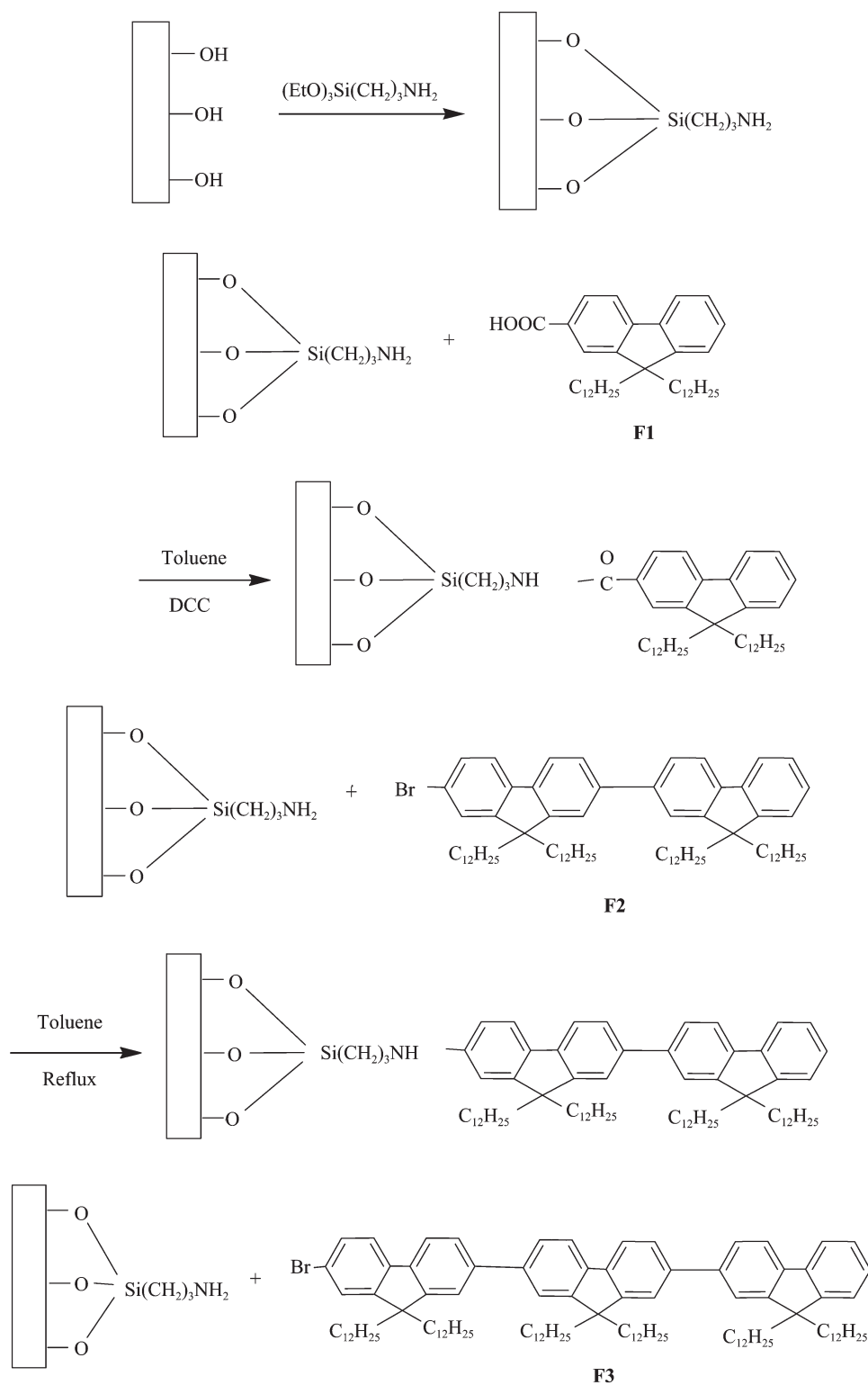


图 1 在硅表面和 ITO 表面嫁接寡聚芴分子 **F1**, **F2** 和 **F3** 的示意图

Fig.1 General scheme for the immobilization of oligofluorenes **F1**, **F2** and **F3** onto silicon and ITO substrates

2.2 表面结构研究

图 2、3 为在硅表面和 ITO 表面上嫁接寡聚芴分子 **F1**、**F2** 和 **F3** 的 X 射线光电子能谱图。

图 2 为在硅表面嫁接寡聚芴分子 **F1** 前后的 XPS 图。其中 a、b 分别表示 Si-APTES 表面的 $\text{C}1\text{s}$ 谱和 $\text{O}1\text{s}$ 谱, c 和 d 表示硅表面嫁接了寡聚芴分子 **F1**

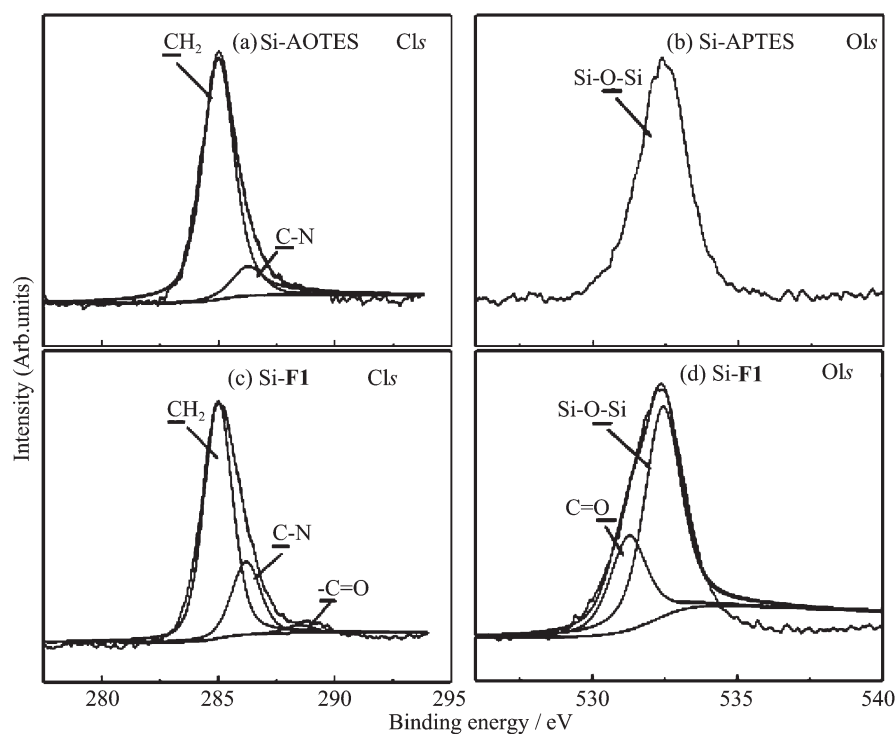


图 2 Si-APTES 表面和 Si-F1 表面的 C1s 谱和 O1s 谱

Fig.2 C1s, O1s core-level spectra of Si-APTES surface (a,b) and Si-F1 surface(c,d)

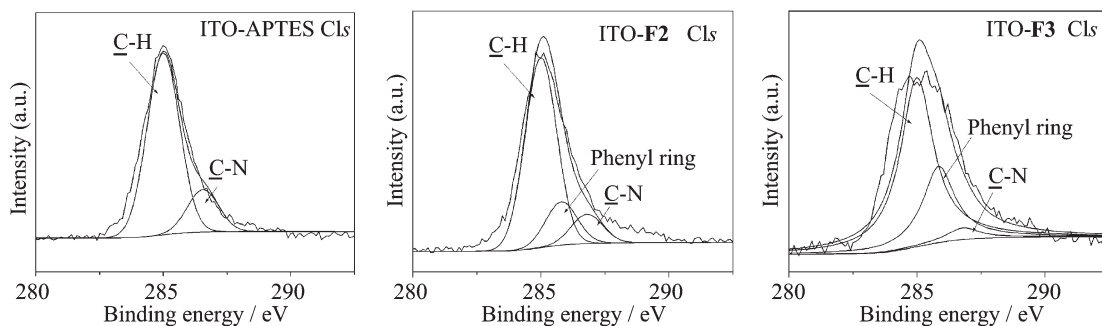


图 3 ITO-APTES, ITO-F2, ITO-F3 表面的 C1s 谱

Fig.3 C1s core-level spectra of ITO-APTES surface, ITO-F2 surface and ITO-F3 surface

后的 Si-F1 表面的 C1s 谱和 O1s 谱。

从 Si-APTES 表面的 C1s 谱可以看出,基片硅烷后存在着两种不同化学环境下的碳原子。其中一种碳的 C1s 电子结合能为 285 eV,它是-CH₂ 中碳原子的特征峰,另外一种碳原子的结合能为 286.3 eV,它对应于 C-N 键中的碳原子^[10,11]。嫁接了寡聚芴分子 F1 之后的 C1s 谱除了-CH₂ 和 C-N 中碳原子的特征峰之外,在结合能为 288.7 eV 处还出现了一个峰,对应于反应形成的-C=O^[11]中碳原子的特征峰。

Si-APTES 表面的 O1s 谱中在结合能为 532.3 eV 处只有 1 个单峰,对应的是 Si-O-Si 中氧原子的特征峰。而经过了和寡聚芴分子 F1 反应之后,

一个对应于-C=O 的氧原子的特征峰出现在结合能为 531.5 eV 处。从 XPS 的分析中可以知道嫁接寡聚芴分子 F1 后氮原子和氧原子的化学状态发生了明显的变化,这就说明通过硅烷偶联剂成功地实现了寡聚芴分子 F1 在固体表面的嫁接。

图 3 为 ITO 表面嫁接寡聚芴分子 F2 和 F3 的 XPS 谱图。从嫁接了 APTES 的 ITO 表面(ITO-APTES) 的 C1s 谱可知存在着两种不同化学环境的碳原子。其中一种碳的 C1s 的结合能为 285 eV,它是 APTES 所带的 C-H 的特征峰。另外一种碳原子的 C1s 的结合能为 286.8 eV,它对应于 APTES 末端的 C-N 键中的碳原子。而嫁接了寡聚芴分子 F2 和

F3 之后(ITO-F2, ITO-F3), 可以看到在 285.8 eV 出现一个峰, 它对应于寡聚芴分子所带的苯环中的 C=C 键的特征峰^[10,11]。并且从嫁接了寡聚芴分子 **F2** 和 **F3** 的 C1s 谱中可以看出, 随着苯环单元的增多, 苯环中 C=C 键的峰面积有一定程度的增大。同时由于空间取向的原因, 随着碳链中碳原子的增多, 而 C-N 键中的 C 位于较深的表层中, 因此来自 C-H 基团的能量不受损失的光电子逸出几率比 C-N 的大, 从而看到嫁接了寡聚芴分子 **F2** 和 **F3** 后的 C-N 键的峰面积减小, C-H 和 C-N 中的两者的碳原子比例增大。

从 XPS 中的 C1s 谱的变化可以说明通过硅烷偶联剂实现了寡聚芴分子 **F2** 和 **F3** 在固体表面的嫁接。

2.3 表面形貌研究

图 4 为硅表面嫁接寡聚芴分子 **F1**, **F2** 和 **F3** 前后的 AFM 图像, 分别为: (a) 干净的硅表面; (b) 经过预处理之后的硅表面; (c) 嫁接了寡聚芴分子 **F1** 之后的硅表面; (d) 嫁接了寡聚芴分子 **F2** 之后的硅表面; (e) 嫁接了寡聚芴分子 **F3** 之后的硅表面。

从图 4a 可以看到干净的硅表面是很平整的, 此时的平均粗糙度为 0.521 nm。当硅表面经过一系列

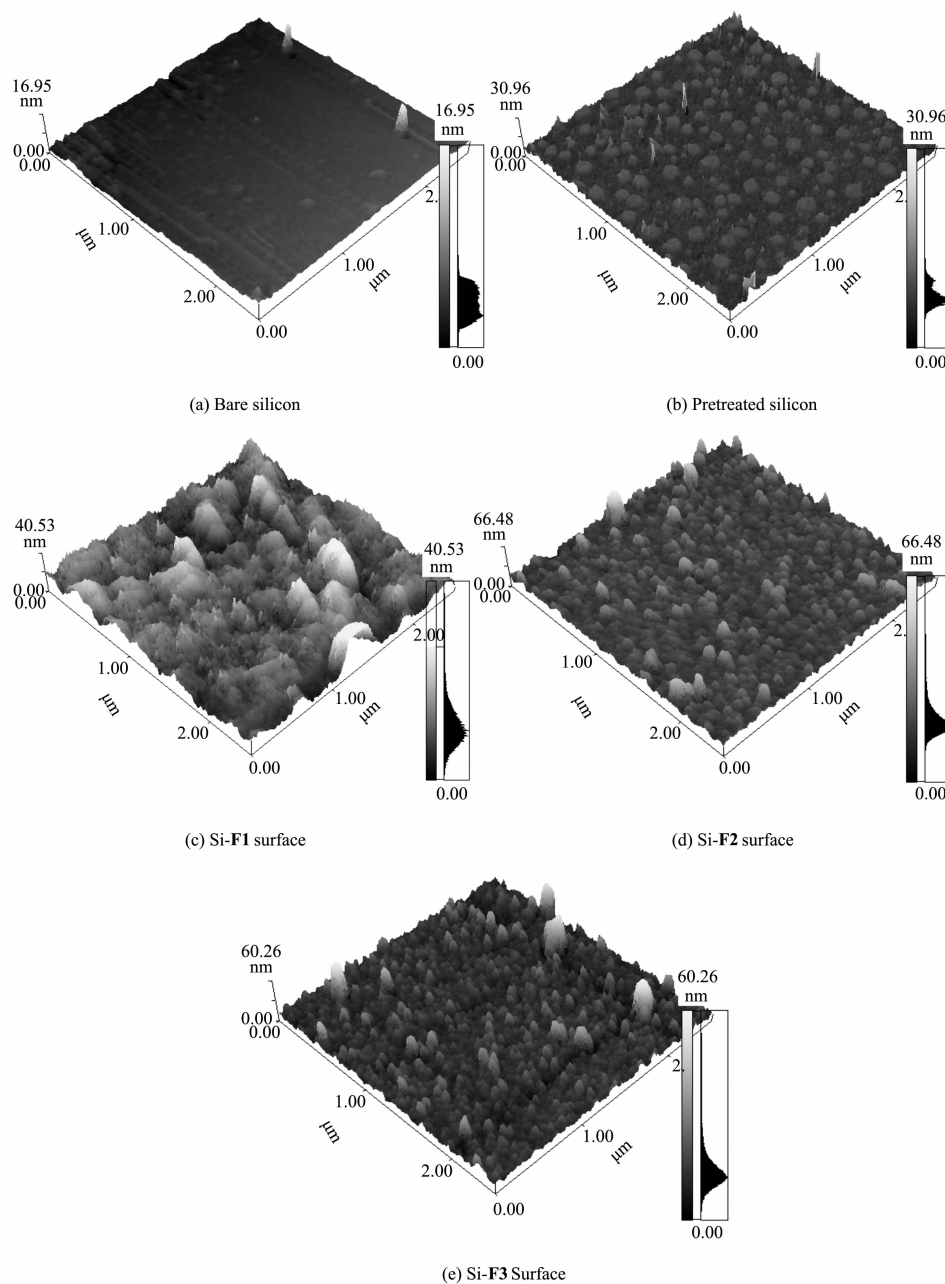


图 4 硅表面嫁接寡聚芴分子 **F1**, **F2** 和 **F3** 的 AFM 图像

Fig.4 AFM images of bare Si surface (a), pretreated Si surface (b), Si-F1 surface (c), and Si-F2 surface (d) and Si-F3 surface (e)

的预处理之后,粗糙度略为增大,为 1.628 nm (图 3b)。并且经过预处理的硅表面上呈现出一个个的球状颗粒,这种球状颗粒的尺寸从 100 nm 到 200 nm 不等,均匀地覆盖在硅表面上,但没有完全覆盖硅的表面。球状颗粒的出现和粗糙度的变化说明预处理的过程对硅表面有一定的影响。

将寡聚芴分子引入后,硅表面形貌就发生很大的变化。比较分子 **F1**、分子 **F2** 和分子 **F3** 嫁接到硅表面后的形貌发现,分子 **F1** 覆盖的硅表面(Si-**F1** surface)的平均粗糙度为 6.376 nm,表面的球状颗粒的尺寸在 500 nm 左右,要远远大于分子 **F2**(Si-**F2** surface)、分子 **F3**(Si-**F3** surface)嫁接到硅表面后形成的球状颗粒的尺寸。而在硅表面上嫁接分子 **F2**、分子 **F3** 所形成的 Si-**F2** 表面和 Si-**F3** 的表面粗糙度分别为 4.989 nm 和 5.570 nm,并且在表面上所形成的球状颗粒排列紧密,分布均匀。这一结果表明在硅表面嫁接寡聚芴分子之后,表面形貌发生明显的变化,而且,随着芴单元的增加,表面粗糙度有所减小,表面的球状颗粒排布也趋于紧密和均匀。

将寡聚芴分子引入到 ITO 玻璃表面的形貌变化与硅表面的形貌变化类似,就不再赘述。

2.4 电化学分析

图 5 即为寡聚芴分子 **F1**、**F2** 和 **F3** 嫁接到导电 ITO 玻璃表面的电化学图。铂丝、干净的 ITO 和寡聚芴分子覆盖的 ITO、硝酸银($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)分别作为对电极、工作电极和参比电极。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四丁基胺六氟磷酸盐(tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$))作为电解质。

当寡聚芴分子嫁接到 ITO 表面后,可以看到无

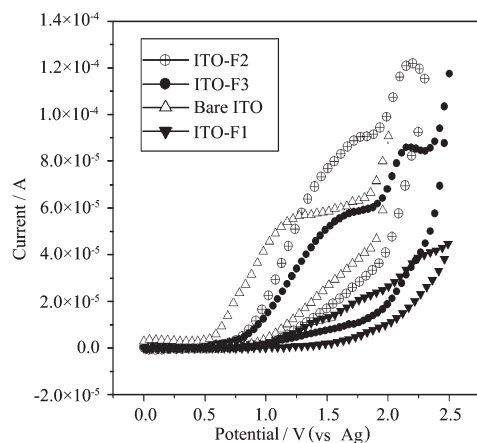


图 4 寡聚芴分子嫁接到 ITO 表面的电化学图

Fig.4 Cyclic voltammograms of oligofluorenes films coated on ITO

论是对于分子 **F1**、分子 **F2** 还是分子 **F3**, 都在 1.74 V 和 2.25 V 附近出现了 2 个氧化峰。1.74 V 附近的氧化峰可能是由于杂质所造成的, 这个氧化峰的起始氧化电位在 0.8 V 附近。本文关注的是 2.25 V 附近的氧化峰。比较 3 个表面在 2.25 V 的氧化峰, 可以看出, 嫁接了分子 **F1**、分子 **F2**、分子 **F3** 的 ITO 的起始氧化电位分别是 2.05, 1.92, 1.88 V, 说明随着芴单元的增加, 起始氧化电位降低, 这也符合寡聚芴的电化学规律。

电化学结果从另一个侧面证明通过硅烷偶联剂实现寡聚芴分子在 ITO 表面上的键联。

3 结 论

通过两种不同的简单方法, 利用硅烷偶联剂的“桥梁作用”, 在硅和 ITO 表面上嫁接了寡聚芴分子, 分别形成 Si-硅烷偶联剂-寡聚芴分子和 ITO-硅烷偶联剂-寡聚芴分子的复合结构。XPS 和红外光谱对化学结构的表征证实了寡聚芴分子在硅表面和 ITO 表面的嫁接。AFM 图像揭示了表面嫁接寡聚芴分子前后的形貌的变化规律; 电化学测试比较了寡聚芴分子覆盖固体表面之后的电化学行为。上述表征结果证明, 这种通过硅烷偶联剂在硅表面和 ITO 表面上嫁接寡聚芴分子的方法是简单可行的。

参考文献:

- [1] Waltenburg H N, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*(5):1589~1673
- [2] Sailor M J, Lee E J. *Adv. Mater.*, **1997**, *9*(10):783~793
- [3] Kim N Y, Laibinis P E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*(9):2297~2298
- [4] Hong L, Sugimura H, Furukawa T, et al. *Langmuir*, **2003**, *19*(6):1966~1969
- [5] Houssiau L, Bertrand P. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, *175*~176:351~356
- [6] Brandriss S, Margel S. *Langmuir*, **1993**, *9*(5):1232~1240
- [7] Frydman E, Cohen H, Sagiv J, et al. *Langmuir*, **1997**, *13*(19):5089~5106
- [8] Hou S F, Li Z C, Liu Z F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, *222*(1-4):338~345
- [9] Kong X, Kawai T, Iyoda T, et al. *Macromolecules*, **2001**, *34*(6):1837~1844
- [10] Lin Z, Strother T, Hamers R J, et al. *Langmuir*, **2002**, *18*(3):788~796
- [11] Yu W H, Kang E T, Neoh K G. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*(37):10198~10205