

综述与专论

二氧化硅表面修饰硅烷偶联剂 APTS 的过程和机制

乔冰, 高晗, 王亭杰, 金涌
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 二氧化硅表面经过硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTS) 修饰后, 在橡胶、塑料、催化剂、色谱柱、吸附剂、生物和医药等领域中具有独特的应用性能, 大量文献结合特定应用体系研究二氧化硅表面修饰 APTS 的基本规律, 以实现理想可控的修饰效果。总结这些分散性研究结果, 有利于在新的基础上有效地促进研究的深入。在分析文献的基础上, 系统地阐述了二氧化硅表面修饰 APTS 的反应机理、修饰工艺、反应动力学、修饰层稳定性和结构形貌等方面的研究进展, 提出了目前研究还存在的问题和进一步的研究方向。

关键词: 二氧化硅; 表面; 多相反应; 硅烷偶联剂; 接枝; 修饰

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.07.022

中图分类号: TQ 031

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 07—2629—09

Process and mechanism of surface modification of silica with silane coupling agent APTS

QIAO Bing, GAO Han, WANG Tingjie, JIN Yong

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: After modification using gamma aminopropyltriethoxysilane (APTS), the silica surface demonstrates unique performance in the applications to rubber, plastics, catalyst, chromatography column, adsorbent, biologicals and pharmaceuticals. A large number of literatures focus on APTS modification of silica in the specific application background for achieving ideal and controllable modification. Summarizing these scattered results and discoveries can effectively promote research further on a new stage. Based on an analysis of literatures, the mechanism of reaction, process of modification, kinetics of reaction, stability and structure of the modified layer are reviewed. The existing problems in the current state of the research and the directions for further research are proposed.

Key words: silica; surface; multiphase reaction; silane coupling agent; graft; modification

引 言

二氧化硅在橡胶、塑料、催化剂载体、吸附剂、生物医药等领域有广泛应用, 通常需要与有机基体复合, 但是, 与其他无机金属氧化物如氧化铝、二

氧化钛、氧化锌等一样, 二氧化硅表面有大量羟基, 亲水性强, 与有机基体复合的相容性和分散性差, 难以发挥其优良的性能, 必须对其表面进行有机修饰。 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTS) 是一种典型的硅烷偶联剂, 常用于氧化物表面的修饰, 经过 APTS

2014-03-25 收到初稿, 2014-04-05 收到修改稿。

联系人: 王亭杰。第一作者: 乔冰 (1989—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21176134)。

Received date: 2014-03-25.

Corresponding author: Prof. WANG Tingjie, wangtj@tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21176134).

修饰的表面含有氨基, 活性氨基可以与很多分子发生反应, 从而大幅度拓展和提高二氧化硅的应用性能。如在化工材料领域, 修饰后的二氧化硅颗粒作为补强填料添加到橡胶、塑料等材料中, 能有效地提高复合基体的拉伸强度、耐磨性、流变性、抗老化等性能^[1]; 在催化领域, 氨基化修饰的二氧化硅介孔分子筛能够实现胺类催化剂的固载化^[2], 与传统的有机胺类均相催化反应相比, 易于分离和重复使用; 在吸附检测方面, 经过 APTS 修饰后的硅胶, 由于对金属离子有良好的选择性和吸附性, 可用于色谱的固定相^[3-4], 或作为去除水中重金属离子如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附剂^[5-9]; 在生物医药领域, 由于活性氨基可以与蛋白质、DNA 等生物分子偶联, 在生物材料分离、酶固定化、靶向药物等方面有重要的应用^[10-14]。

本文从 APTS 在二氧化硅表面的反应机理、修饰工艺、反应动力学、修饰层稳定性和结构形貌等方面, 总结了二氧化硅表面修饰 APTS 的研究进展, 分析了研究还存在的问题和进一步的研究方向。

1 表面反应机理

1.1 二氧化硅表面与硅烷偶联剂 APTS 的反应

在含水环境下, 由于无机金属氧化物颗粒表面离子配位不饱和, 倾向于配位水分子, 对大多数氧化物, 吸附的水分子很容易发生解离, 导致氧化物表面的羟基化。二氧化硅表面羟基主要有孤立羟基、双羟基和氢键键合羟基^[15], 见图 1。不同类型的羟基与表面的结合力强弱不同, 在真空中加热至 200 °C 时能够脱除吸附水, 600 °C 时能够脱除氢键连接的羟基, 高于 600 °C 时, 氧化硅表面上主要是孤立羟基和双羟基[图 1(a)、(b)], 并以双羟基为主^[16]。

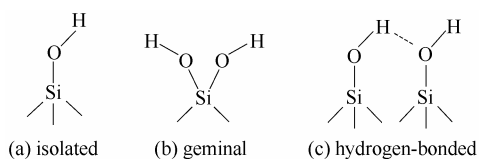
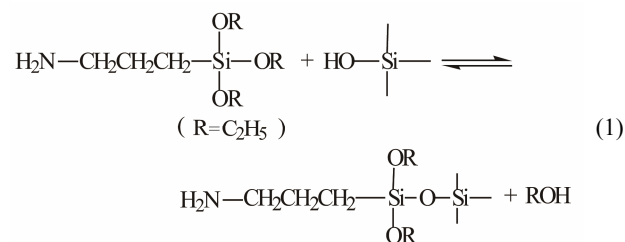


图 1 二氧化硅表面羟基结构

Fig. 1 Structures of hydroxyl groups on silica surface

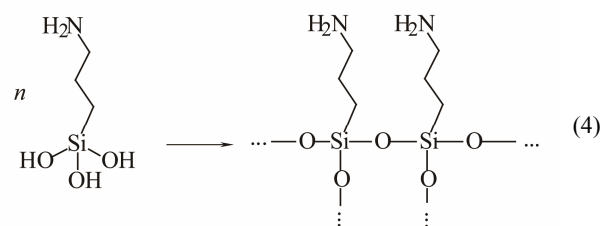
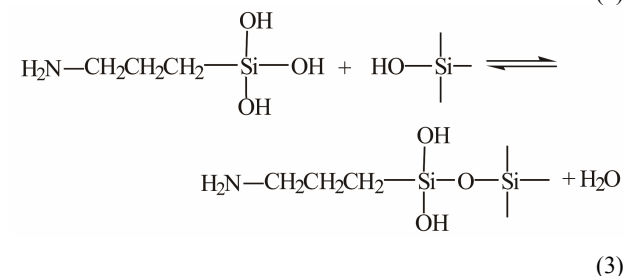
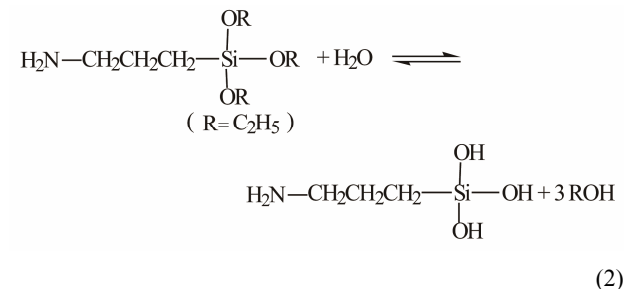
APTS 修饰的二氧化硅主要包括二氧化硅颗粒、硅胶颗粒、二氧化硅晶片或表面氧化后显示二氧化硅特性的硅片(文中 APTS 修饰的硅片均指氧化后的硅片)。修饰过程的实质是 APTS 在二氧化硅表面的吸附和反应。APTS 与二氧化硅的反应可分为无水 and 有水两种情况。在无水条件下, 硅氧烷键

直接与二氧化硅表面羟基反应实现修饰, 如式(1)



在无水条件下, 硅氧烷键相互之间不会发生反应, APTS 分子之间不会缩合, 易于实现单分子层的修饰。

在有水条件下, APTS 会水解, 乙氧基先水解变为羟基, 如式(2), 再与二氧化硅表面羟基反应, 脱水形成 Si—O—Si 键, 如式(3)。APTS 分子水解后, APTS 分子的 3 个乙氧基基团被羟基取代, 导致水解产物容易相互缩合, 形成聚硅氧烷类物质, 如式(4), 或在二氧化硅表面缩合形成不规则的 APTS 多分子修饰层。



由于每个 APTS 分子含有 3 个乙氧基基团, APTS 分子与二氧化硅表面羟基的键合有单齿、双齿、三齿 3 种情况^[17]。同时, 接枝在颗粒表面的 APTS 分子之间也可能发生横向交联。在不同的反应条件下, 二氧化硅表面修饰的 APTS 有多种存在形式, 图 2 是单层键合时可能存在的几种情况^[18], 当有水存在时, 会生成不规则的多分子层^[19]。

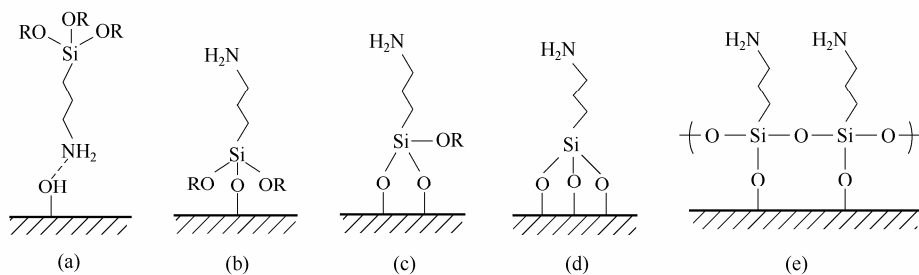


图 2 APTS 在二氧化硅表面的几种单层键合结构

Fig. 2 Structures of APTS bonded on surface of silica in monolayer

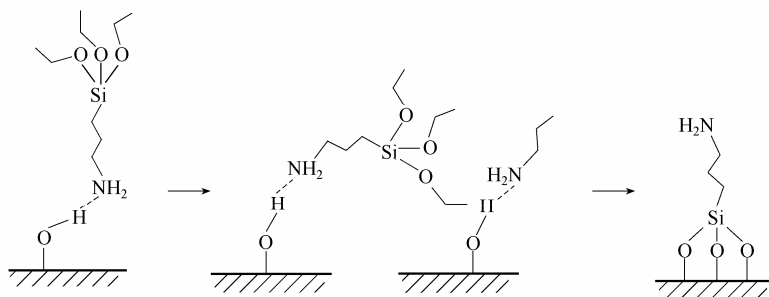


图 3 氨基催化过程

Fig. 3 Self-catalyzed process of amino group

1.2 氨基的催化作用

Vrancken 等^[20]研究表明, 在无水甲苯溶剂中, APTS 与二氧化硅表面的反应首先是一个快速的吸附平衡过程。Morrall 等^[21]的实验结果显示, 整个吸附时间小于 18 s, 快速吸附过程是由于氨基与硅羟基形成了氢键。在反应相中, APTS 与二氧化硅之间存在 3 种作用方式: 氢键、部分氨基发生质子转移形成离子相互作用以及反应形成 Si—O—Si 共价键^[22]。

在无水条件下, APTS 首先通过氨基与二氧化硅表面的硅羟基形成氢键吸附到二氧化硅表面, 其中部分氢键发生质子转移, 形成更强的离子相互作用, 此时 APTS 的氨基与表面结合, 而乙氧基暴露在外表面, 再经过后续热处理, 在氨基的自催化作用下, APTS 与二氧化硅表面的硅羟基缩合, 形成 Si—O—Si 共价键, 释放氨基, APTS 发生翻转后, 氨基暴露在外表面^[23], 如图 3 所示。Kanan 等^[24]在二氧化硅表面预先吸附含有氨基基团的乙二胺作为催化剂, 催化(3-氨基丙基)二甲基乙氧基硅烷 (APDMES) 的反应, 在相同的反应条件下, 乙二胺催化剂的存在使反应时间从 2 h 缩短为 5 min, 接枝量提高了近两倍; Smith 等^[25]比较了不含氨基的 *n*-丙基二甲基甲氧基硅烷 (PDMMS) 和含氨基的 APTS 与二氧化硅的反应, PDMMS 的硅烷化速率

明显低于 APTS, 证实了氨基的催化作用。

2 修饰工艺和反应器

APTS 修饰二氧化硅工艺可分为液相法和气相法。液相法可分为无水有机相和含水相, 气相法主要有流化床法和原子层气相沉积法 (ALD)。

2.1 液相法

对于无水有机相中的反应, 多采用无水甲苯^[11,20,26-29]和己烷^[30]等作为溶剂。在修饰前, 通常对二氧化硅进行加热预处理, 脱除二氧化硅表面的吸附水和部分羟基, 然后, 在一定温度下进行 APTS 与二氧化硅表面的反应, 随后洗涤脱除二氧化硅表面物理吸附或弱键合的 APTS。常用的洗涤溶剂有, 甲苯^[26,28-29,31]、甲醇^[32]、乙醇^[22-33]、己烷^[34]、水^[31,33,35]或几种溶剂 (甲苯、甲醇/乙醇、水) 先后洗涤^[19,25,36]等。在无水有机相中的修饰研究较多, 但是, 在实际生产过程中, 存在有机溶剂循环利用和污染控制等问题。

对于水相中的 APTS 修饰, 由于 APTS 的水解和自身缩合, 在二氧化硅表面容易形成不规则多分子层, 研究中使用较少。大部分研究采用乙醇/水^[37-38]、丙酮/水^[10,30]混合溶剂或纯水^[35,39]等作为溶剂。Perruchot 等^[37]以水/乙醇 1:9 作为溶剂, 研究硅胶颗粒的 APTS 修饰。

2.2 气相法

流化床法是将气相修饰剂通入流化床内与颗粒接触反应，图 4 为一种流化床装置示意图。通入纯 APTS 气体容易消除水的影响，实现单分子层的修饰。不过，流化床法一般要求颗粒粒径在数十微米以上，对于纳米级粒径的二氧化硅颗粒，在流化床中只能以聚团状态流化，修饰剂分子与聚团颗粒内的二氧化硅粒子表面反应存在扩散控制。Lazghab 等^[34]在流化床中装填两种颗粒，一种是平均粒径为 162 μm 的二氧化硅颗粒，另一种是预先负载修饰剂的多孔氧化铝载体颗粒，粒径为 200~500 μm，在流化过程中，载体颗粒中的修饰剂气化，扩散到流化床气相中，与二氧化硅颗粒表面羟基反应。与液相法修饰相比，气相法修饰时间短，由于气相副产物不断被气流带出，有利于接枝反应的进行。

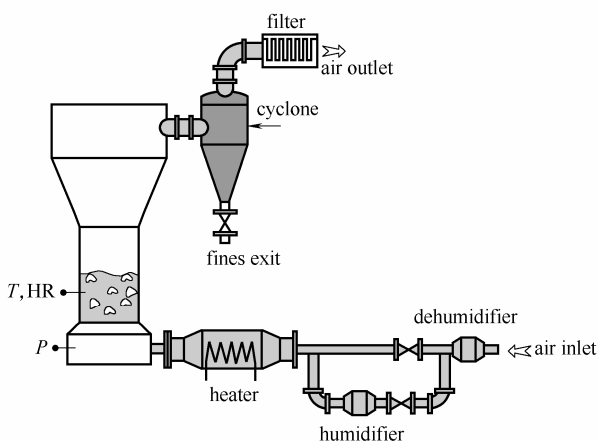


图 4 APTS 修饰二氧化硅颗粒的一种流化床装置
Fig. 4 A fluidized-bed reactor for APTS modification on silica particles

ALD 法也是常用的一种方法，APTS 气相沉积法在多孔硅胶及二氧化硅晶片的修饰中有广泛应用^[17,40-44]。和流化床法一样，ALD 法能够避免 APTS 水解所带来的缩聚问题，气相 APTS 可直接沉积在二氧化硅表面，通过高温惰性气体可以吹脱二氧化硅表面物理吸附的 APTS，容易实现单分子层的修饰。图 5 是 ALD 法修饰多孔二氧化硅颗粒的一种装置示意图^[43,45]，载气携带修饰剂气体自上而下穿过颗粒床层，通过检测床层顶端和底端颗粒的接枝密度来表征反应的进行程度。

Cai 等^[38]采用如图 6 的装置在硅片表面修饰 APTS。二氧化硅晶片被固定在一个通恒温水的矩形管表面，APTS 的乙醇/水混合溶液经由喷嘴喷入反

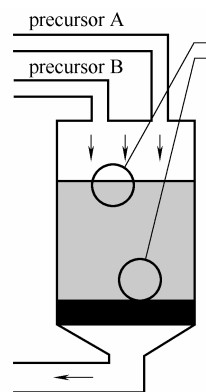


图 5 一种 ALD 法 APTS 修饰二氧化硅反应装置
Fig. 5 An apparatus of ALD for APTS modification on silica particles

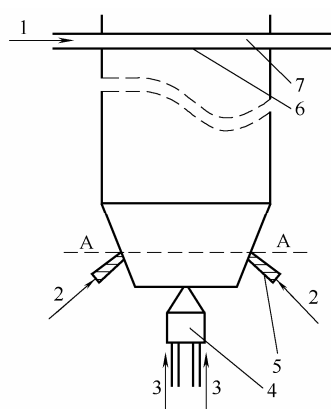


图 6 一种气相沉积反应装置
Fig. 6 An apparatus for vapour phase deposition

1—water; 2—high temperature air; 3—modifying agent; 4—air atomizing nozzle; 5—air nozzle; 6—substrate; 7—rectangular-section pipe

应腔室，经由 110℃载气将溶液中的溶剂分子蒸发，实现 APTS 在二氧化硅表面的均匀沉积。

液相法条件较温和，操作简便，但是由于溶剂沸点的限制，反应温度较低，反应时间较长。有机溶剂即使经过严格的脱水处理，也可能因为残留痕量水而产生多分子层的修饰。此外，有机溶剂还存在过程中循环利用和环境污染控制问题。在气相法反应过程中，修饰剂分子的硅氧烷键与二氧化硅表面的硅羟基直接缩合，容易实现单分子层的修饰，不过，气相法对纳米颗粒修饰存在扩散控制和提高修饰剂单程转化率的问题。

3 反应动力学和接枝量

3.1 反应动力学

反应动力学是修饰过程、工艺和反应器设计的重要依据。文献^[32,46-48]研究了甲苯溶剂中 APTS 修饰硅胶颗粒的过程，在不同时间取样，通过甲醇

洗涤终止反应, 再把样品放入甲醇:水=1:1 的溶剂中, 使未反应的乙氧基水解, 然后再用甲醇洗涤、干燥, 检测 APTS 的接枝量。在 115°C 反应温度下, APTS 与硅胶颗粒的反应分为 3 个阶段: 快速反应的初始阶段, 反应速率常数为 $1.00 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; 速度较慢的第 2 阶段, 速率常数为 $6.91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; 更慢的第 3 阶段, 速率常数为 $4.20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。在初始阶段, APTS 分子上的羟基和硅胶颗粒表面羟基的单齿键合反应速度很快, 另外两个未缩合的羟基与其他羟基的反应是决速步; 在第 2 阶段, APTS 分子修饰层里未反应的 APTS 分子可能与硅胶颗粒表面的活性羟基反应, 之后 APTS 分子间横向缩合形成 Si—O—Si 键网络可能是本阶段的决速步; 在第 3 阶段, 未反应的羟基可能使修饰的 APTS 从低聚体逐渐缩聚为高聚体。

反应时间超过 60 s 后, 初始阶段反应基本结束, APTS 在颗粒表面的反应接枝量约为总接枝量的 60%, 此后第 2 和第 3 阶段的反应是主反应, 反应速率常数均在 10^{-3} 数量级。对于 115°C、60°C 的反应温度, 第 3 阶段的反应速率常数分别为 $8.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $3.47 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 说明高温可以促进第 3 阶段的反应。

3.2 表面接枝量

接枝量是颗粒表面有机修饰状态的重要指标, 直接影响颗粒的应用性能。Vrancken 等^[20]考察了不同比表面积的二氧化硅的 APTS 修饰, 检测二氧化硅单位面积的 APTS 单层接枝量, 计算出每个 APTS 分子在二氧化硅表面占据 0.64 nm^2 的面积。Vandenberg 等^[33]比较了无水甲苯相和水相中 APTS 与二氧化硅的反应, 在无水甲苯中获得了更高的 APTS 接枝率, 经过后续 200°C 的热处理, 促进了修饰剂分子的共价键合。Cuoq 等^[35]以水为溶剂在硅胶颗粒表面修饰 APTS, 室温下反应 24 h, 表面接枝率为 1.26 nm^{-2} , 且水洗后接枝率基本不变。该

接枝率与气相接枝率数值相当^[17,40], 略低于甲苯中的接枝率 $1.69 \sim 2.05 \text{ nm}^{-2}$ ^[5,22,49]。Cuoq 等^[35]也在甲苯溶剂中对硅胶颗粒进行 APTS 修饰, 获得接枝率为 $(4.16 \pm 0.36) \text{ nm}^{-2}$, 后将样品颗粒进行水洗后, 接枝率与水相接枝率相当。分析原因主要有两点: 一是该样品没有经过溶剂洗涤, 颗粒表面存在物理吸附的修饰剂分子; 二是实验用的二氧化硅颗粒未经过预先加热处理, 即使在无水有机相中反应, 颗粒表面所含的少量水仍然导致多分子层修饰。

Lazghab 等^[34]采用流化床法对二氧化硅进行 APTS 修饰, 在反应时间为 45 min 时, 获得最大接枝量为 1.75 nm^{-2} 。Ek 等^[17,40-42]采用 ALD 法研究发现, 当温度从 150°C 升高到 300°C 时, 二氧化硅表面接枝的 APTS 分子数从 1.6 nm^{-2} 降为 $0.8 \sim 1.2 \text{ nm}^{-2}$ 。二氧化硅表面的羟基主要有孤立羟基、双羟基和氢键键合羟基, 对多孔二氧化硅进行 200~800°C 的预处理发现, 氨基的接枝密度与表面孤立羟基的密度呈线性关系, 而不是总的羟基密度。当预处理温度为 200°C 时, 获得最致密的 APTS 接枝密度 $2.0 \sim 2.1 \text{ nm}^{-2}$, 接枝类型主要为双齿和三齿态; 当预处理温度为 450~800°C 时, 主要为单齿和双齿态。在 ALD 反应器中, 先在二氧化硅表面接枝单层 APTS 分子, 然后通入水蒸气使硅氧烷键水解, 再通入气相 APTS 使其与水解生成的羟基反应, 4~5 个循环之后, 可以将表面氨基密度从 $1.7 \sim 1.9 \text{ nm}^{-2}$ 提高到 3.0 nm^{-2} 。表 1 中列出了几种不同修饰工艺下氨基的接枝密度。

对于化工材料、吸附检测、催化等领域中应用的二氧化硅, 在颗粒表面接枝高密度的活性氨基, 能够显著提升二氧化硅的应用性能, 因此, 需要根据反应动力学数据, 设计优化修饰过程及操作参数, 提高接枝率, 从而充分发挥二氧化硅在应用体系中的性能。

表 1 不同修饰工艺下氨基的接枝密度

Table 1 Grafting density of amino group under different reaction process

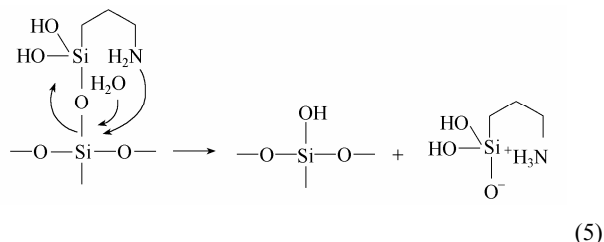
Ref.	Sample	Process of modification	Temperature/°C	Time/min	Washing solvent	Grafting density/nm ⁻²
[22]	silica gel	water-free solvent(toluene)	25	120	ethanol	1.9—2.5
[35]	silica gel	aqueous solution	25	1080	water	1.26
[34]	silica gel	fluidized bed	110	45	hexane	1.75
[40]	silica gel	ALD	150	—	N ₂	1.6
[29]	silicon wafer	water-free solvent(toluene)	60	10	toluene	1.8
[29]	silicon wafer	ALD(vapour phase deposition)	80	10		1.6

4 修饰层在水中的稳定性

4.1 表面接枝 APTS 在水中的稳定性

颗粒表面接枝的 APTS 在水中的稳定性对二氧化硅的应用性能有重要影响。二氧化硅表面修饰 APTS 后, APTS 分子与二氧化硅表面形成 Si—O—Si 键, 由于氨基的作用, 已经接枝上的 APTS 分子可能会解离下来^[5,9,25]。

Etienne 等^[5]以甲苯为溶剂对二氧化硅颗粒表面进行 APTS 修饰, 经甲苯洗涤后干燥, 检测样品在纯水、醋酸盐缓冲溶液、硝酸溶液 3 种不同 pH 条件下的解离程度, 通过酸碱滴定测量氨基密度。实验表明, 在低 pH 的硝酸溶液中, APTS 修饰颗粒的稳定性很好, 而在中性 pH 的纯水中, 则有 67% 的 APTS 解离下来。通过酸碱滴定和红外分析显示, 在修饰颗粒的水溶液中, 有约 40% 的氨基以质子化的形式存在 60% 以自由氨基的形式存在。而在乙醇中, APTS 的解离量显著降低。分析 APTS 在水溶液中稳定性差的原因是, 未质子化的氨基形成如式 (5) 的五元环结构攻击 Si—O—Si 键, 导致其强度减弱, 在水分子的协同催化作用下, Si—O—Si 键发生断裂, 使 APTS 从二氧化硅表面解离下来。



Smith 等^[25]选用同样含有氨基但分子链更长的 *N*-(6-氨基己基)氨基甲基三乙氧基硅烷 (AHAMTES) 作为对比修饰剂, 通过控制不同的反应时间, 在硅片表面分别接枝了厚度在 4~57 Å (1 Å=0.1 nm) 的 APTS 和 11~39 Å 的 AHAMTES 两组修饰剂层, 对于单层的 APTS 修饰, 其膜层厚度为 (9±1) Å^[50]。将修饰后硅片在 40℃ 水中浸泡 48 h 后, 不同厚度的 APTS 修饰层全部脱除, 而 AHAMTES 修饰层在水洗后则仍然保持 10~14 Å 厚度的单层修饰。分析认为, 单层修饰的 AHAMTES 由于没有形成含氨基的五元环, 不存在分子间或分子内的催化解离作用, 水洗后仍能保持单分子层修饰; 而多层修饰的 AHAMTES 可能存在分子间的氨基相互催化, 能够打开 Si—O—Si 键, 使水洗后的多层修饰变为单层修饰。

4.2 提高修饰层在水中的稳定性

要实现颗粒有机修饰后的优良性能, 需要保持和提高修饰层在水中的稳定性。通过热处理可以提高硅烷层的缩合度^[25,33,36,51-52], 从而提高 APTS 修饰层在水中的稳定性。Smith 等^[25]考察氨丙基二甲氧基硅烷 (APDMES) 修饰二氧化硅晶片在 40℃ 水中浸泡的稳定性, 对在 20℃ 条件下反应的晶片, 水中浸泡 24 h 后, 修饰剂分子全部解离, 而在 70℃ 条件下反应的晶片, 浸泡 48 h 后, 仍保留 50% 的膜层厚度。有研究表明, 热处理会改变 APTS 与二氧化硅的键合状态, 从单齿态变为双齿态, 甚至三齿态^[20], 这可能是热处理能提高稳定性的原因。此外, 热处理除了提高膜层的缩合程度, 还会影响表面氨基的状态。Zhang 等^[36]将修饰后硅片进行 100℃ 和 150℃ 热处理后, 表面自由氨基的含量提高了 12%, 这可能是热处理促进了氨基形成的氢键打开, 提高了自由氨基的量, 当热处理温度提高到 250℃ 时, 自由氨基会与环境中的二氧化碳反应, 使氨基含量显著下降, 大部分 N 以 —NHCOOH 形式存在。Kim 等^[52]通过和频振动光谱 (SFG)、红外光谱和荧光光谱分析了热处理前后 APTS 修饰层结构的变化, 室温下在无水甲苯中对硅片进行 APTS 修饰, 之后在甲苯中超声 2 次去除物理吸附的 APTS, 然后在 100℃ 下热处理 24 h, 再用去离子水超声 2 次, 氮气干燥。研究表明, 在热处理前, APTS 分子中未水解的乙氧基有序地聚集在表面, 质子化的氨基基团或埋在内部或随机取向; 热处理后, 大部分乙氧基因硅烷分子相互缩合而脱除, 膜层表面被有序的自由氨基所覆盖, 这些氨基比埋在膜层内部或随机取向的质子化氨基有更高的反应活性。

不过, 也有文献报道, 热处理对膜层的键合程度并没有促进作用。对无水甲苯中的修饰反应, Pasternack 等^[26]比较了 APTS 与二氧化硅原位 70℃ 和 25℃ 下反应后、再进行 70℃ 和 120℃ 热处理的修饰效果, 结果显示, 后续的热处理并没有改变修饰层的红外光谱特征。

对于含有氨基的硅烷修饰剂, 都有类似于 APTS 修饰层在水中稳定性的问题, 因此, 在选择洗涤溶剂时需要针对材料的应用体系, 并可采用一定的后处理方法, 以提高修饰层的稳定性。

5 修饰层结构和形貌

修饰层的结构和形貌影响其后续的应用性能。

Howarter 等^[27]将硅片浸在含有 APTS 的无水甲苯中,研究了 APTS 浓度、反应温度和反应时间对膜层粗糙度、厚度和接触角的影响,获得了光滑薄膜层、光滑厚膜层和粗糙厚膜层。实验表明,反应时间对膜层厚度有显著影响,不论初始温度和浓度如何,随反应时间延长,膜层都会变厚,APTS 浓度和反应温度则主要影响膜层的粗糙度和接触角。Aissaoui 等^[28]研究了室温和 90℃ 反应温度对硅片修饰层粗糙度和稳定性的影响,常温下硅烷层的缩合生长很慢,只有部分活性位点速率较快,反应开始后,在这些活性位点附近产生 APTS 分子的聚集生长,同时其他位点缓慢地发生反应,这样导致最终形成的膜层粗糙度高,且低温下获得的膜层容易在后续的检测溶液中(磷酸盐)脱除。而在 90℃ 反应条件下,高温使硅片表面各处的反应速率都比较快,分子聚集减少,容易获得均匀性和稳定性更好的膜层。

Cai 等^[38]对 APTS 修饰后的硅片采用两种处理方式:① 在 105℃ 炉内加热 30 min;② 在甲苯溶剂中超声 10 min,再用乙醇冲洗 3 次,空气干燥后再放入 105℃ 炉内加热 30 min。结果表明,未经洗涤的样品表面形成了 3~4 nm 的连续膜层,而经过洗涤的样品表面含有很多大的岛状结构,垂直尺寸 6~10 nm,水平尺寸 100~500 nm,洗涤前后粗糙度分别是 0.442 nm 和 1.85 nm。

Wang 等^[31]采用浓蒸汽相、稀蒸汽相、无水甲苯溶液、水溶液沉积 4 种方法对二氧化硅晶片进行 APTS 修饰,之后进行 150℃ 热处理 20 h,采用荧光光谱、AFM 和化学反应法检测膜层形貌和氨基密度。实验结果表明,稀蒸汽相和水相所形成的修饰层更光滑、规则,浓蒸汽相沉积产生了高氨基密度的膜层,但是有大量岛状结构,粗糙度较高,而甲苯溶液沉积的膜层最不规则,且氨基密度也很低。

由于硅烷偶联剂富含硅醇基团,在修饰过程中都有类似于 APTS 自身缩合的问题,导致修饰膜层可能出现复杂结构,修饰反应环境和后处理方法会对膜层的厚度、粗糙度、均匀性等产生重要影响。

6 总结和展望

由于 APTS 修饰二氧化硅的独特性能和在众多领域的广泛应用,不同研究者结合特定应用体系和修饰目标进行了大量研究,对 APTS 修饰二氧化硅的基本过程和机制研究得比较清楚。但是,仍然存在一些问题需要系统深入的研究,主要有以下几个

方面。

(1) 对 APTS 与二氧化硅表面的反应动力学缺乏较系统深入的研究,包括确定关键影响参数和反应动力学方程式。

(2) 对修饰工艺和反应器设计缺乏基于反应动力学的支持,没有形成公认有效和满足高性能应用需求的修饰方法。

(3) 因为二氧化硅表面修饰的 APTS 同时存在物理吸附和化学吸附,在物理吸附中,还存在弱吸附和强吸附,在分析化学接枝量时,对物理吸附的洗涤脱除方法,文献中不尽相同,不能保证所检测数据就是真实的化学接枝量,导致接枝数据和相关规律的可比性较差。需要明确化学吸附和化学反应量准确检测的措施。

(4) 对 APTS 在二氧化硅表面的最大接枝量并没有揭示清楚,理论接枝量和现实接枝量的差距还不清楚,对具体应用体系所要求的接枝密度和接枝结构还不清楚。这些问题也普遍存在于其他修饰体系和过程中。

通过开展上述 4 个方面的进一步研究,可望系统揭示二氧化硅表面修饰 APTS 的基本规律和控制方法,实现理想可控的修饰效果,对发挥 APTS 修饰二氧化硅的作用,以及对其他氧化物表面修饰都有重要的指导意义。

References

- [1] Plueddemann E P. Silane Coupling Agents[M]. 2nd ed. New York: Plenum, 1991: 153-249
- [2] Wang Huanling(王奂玲), Yan Liang(闫亮), Zhao Rui(赵睿), Suo Jishuan(索继栓). Study on the synthesis and catalytic performance of aminopropyl functionalized SBA-15 mesoporous molecular sieves[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2005, **19**(1): 1-6
- [3] O'Gara J E, Walsh D P, Phoebe C H, Alden B A, Bouvier I, Iraneta P C, Capparella M, Walter T H. Embedded-polar-group bonded phases for high performance liquid chromatography[J]. *LC GC North America*, 2001, **19**(6): 632
- [4] Vansant E F, van der Voort P, Vrancken K C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface[M]. Amsterdam: Elsevier, 1995
- [5] Etienne M, Walcarius A. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium[J]. *Talanta*, 2003, **59**(6): 1173-1188
- [6] Jal P K, Patel S, Mishra B K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions[J]. *Talanta*, 2004, **62**(5): 1005-1028
- [7] Walcarius A, Etienne M, Delacote C. Uptake of inorganic Hg^{II} by organically modified silicates: influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **508**(1):

- 87-98
- [8] Klonkowski A M, Grobelna B, Widernik T, Jankowska-Frydel A, Mozgawa W. The coordination state of copper(II) complexes anchored and grafted onto the surface of organically modified silicates [J]. *Langmuir*, 1999, **15**(18): 5814-5819
- [9] Oh S, Kang T, Kim H, Moon J, Hong S, Yi J. Preparation of novel ceramic membranes modified by mesoporous silica with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and its application to Cu²⁺ separation in the aqueous phase[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **301**(1/2): 118-125
- [10] Briand E, Humblot V, Landoulsi J, Petronis S, Pradier C M, Kasemo B, Svedhem S. Chemical modifications of Au/SiO₂ template substrates for patterned biofunctional surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(2): 678-685
- [11] Kim J, Cho J, Seidler P M, Kurland N E, Yadavalli V K. Investigations of chemical modifications of amino-terminated organic films on silicon substrates and controlled protein immobilization[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(4): 2599-2608
- [12] Levy L, Sahoo Y, Kim K S, Bergey E J, Prasad P N. Nanochemistry: synthesis and characterization of multifunctional nanoclusters for biological applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(9): 3715-3721
- [13] Liu Z G, Li Z, Zhou H L, Wei G, Song Y H, Wang L. Imaging DNA molecules on mica surface by atomic force microscopy in air and in liquid[J]. *Microscopy Research and Technique*, 2005, **66**(4): 179-185
- [14] Nehilla B J, Popat K C, Vu T Q, Chowdhury S, Standaert R F, Pepperberg D R, Desai T A. Neurotransmitter analog tethered to a silicon platform for neuro-BioMEMS applications[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, **87**(5): 669-674
- [15] Takei T, Kato K, Meguro A, Chikazawa M. Infrared spectra of geminal and novel triple hydroxyl groups on silica surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **150**(1/2/3): 77-84
- [16] Yermakov Y L, Kuznetsov B N, Zakharov V A. Catalysis by Supported Complexes[M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Com., 1981: 59-61
- [17] Ek S, Iiskola E I, Niinistö L, Vaitinen J, Pakkanen T T, Root A. A ²⁹Si and ¹³C CP/MAS NMR study on the surface species of gas-phase-deposited γ -aminopropylalkoxysilanes on heat-treated silica[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(31): 11454-11463
- [18] Acres R G, Ellis A V, Alvino J, Lenahan C E, Khodakov D A, Metha G F, Andersson G G. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(10): 6289-6297
- [19] Zhu M J, Lerum M Z, Chen W. How to prepare reproducible, homogeneous, and hydrolytically stable aminosilane-derived layers on silica[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(1): 416-423
- [20] Vrancken K C, Casteleyn E, Possemiers K, van der Voort P, Vansant E F. Modelling of the reaction-phase interaction of γ -aminopropyltriethoxysilane with silica[J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**: 2037-2040
- [21] Morrall S W, Leyden D E. Silanes, Surfaces, and Interfaces[M]. New York: Gordon and Breach, 1985: 501
- [22] Vrancken K C, Possemiers K, van der Voort P, Vansant E F. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **98**(3): 235-241
- [23] Wang Gang(王刚), Yan Feng(颜峰), Teng Zhaogang(滕兆刚), Yang Wensheng(杨文胜), Li Tiejun(李铁津). The surface modification of silica with APTS[J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2006, **18**(2/3): 238-245
- [24] Kanan S A, Tze W, Tripp C P. Method to double the surface concentration and control the orientation of adsorbed (3-aminopropyl)dimethylethoxysilane on silica powders and glass slides[J]. *Langmuir*, 2002, **18**(17): 6623-6627
- [25] Smith E A, Chen W. How to prevent the loss of surface functionality derived from aminosilanes[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(21): 12405-12409
- [26] Pasternack R M, Amy S R, Chabal Y J. Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(22): 12963-12971
- [27] Howarter J A, Youngblood J P. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(26): 11142-11147
- [28] Aissaoui N, Bergaoui L, Landoulsi J, Lambert J F, Boujday S. Silane layers on silicon surfaces: mechanism of interaction, stability, and influence on protein adsorption[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(1): 656-665
- [29] Fiorilli S, Rivolo P, Descrovi E, Ricciardi C, Pasquardini L, Lunelli L, Vanzetti L, Pederzoli C, Onida B, Garrone E. Vapor-phase self-assembled monolayers of aminosilane on plasma-activated silicon substrates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **321**(1): 235-241
- [30] Simon A, Cohen-Bouhacina T, Porte M C, Aime J P, Baquey C. Study of two grafting methods for obtaining a 3-aminopropyltriethoxysilane monolayer on silica surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **251**(2): 278-283
- [31] Wang W, Vaughn M W. Morphology and amine accessibility of (3-aminopropyl) triethoxysilane films on glass surfaces[J]. *Scanning*, 2008, **30**(2): 65-77
- [32] Shimizu I, Okabayashi H, Taga K, Yoshino A, Nishio E, Oconnor C J. Raman scattering study of the interaction of 3-aminopropyltriethoxy silane on silica gel. Time-dependent conformational change of aminopropylsilyl segments[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1997, **14**(1): 125-132
- [33] Vandenberg E T, Bertilsson L, Liedberg B, Uvdal K, Erlandsson R, Elwing H, Lundström I. Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, **147**: 103-118
- [34] Lazghab M, Saleh K, Guigon P. Functionalisation of porous silica powders in a fluidised-bed reactor with glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES)[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2010, **88**(5/6): 686-692
- [35] Cuoq F, Masion A, Labille J, Rose J, Ziarelli F, Prelot B, Bottero J Y. Preparation of amino-functionalized silica in aqueous conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **266**: 155-160
- [36] Zhang F X, Srinivasan M P. Self-assembled molecular films of aminosilanes and their immobilization capacities[J]. *Langmuir*, 2004, **20**(6): 2309-2314
- [37] Perruchot C, Chehimi M M, Delamar M, Fievet F. Use of aminosilane coupling agent in the synthesis of conducting, hybrid polypyrrole-silica gel particles[J]. *Surface and Interface Analysis*,

- 1998, **26**(9): 689-698
- [38] Cai C J, Shen Z G, Xing Y S, Ma S L. Surface topography and character of gamma-aminopropyltriethoxysilane and dodecyltrimethoxysilane films adsorbed on the silicon dioxide substrate via vapour phase deposition[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2006, **39**(22): 4829-4837
- [39] Choi H, Chen I. Surface-modified silica colloid for diagnostic imaging[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **258**(2): 435-437
- [40] Ek S, Iiskola E I, Niinisto L. Gas-phase deposition of aminopropylalkoxysilanes on porous silica[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(8): 3461-3471
- [41] Ek S, Iiskola E I, Niinisto L, Pakkanen T T, Root A. New bonding modes of gas-phase deposited gamma-aminopropyltriethoxysilane on silica studied by Si-29 CP/MAS NMR[J]. *Chemical Communications*, 2003, **16**: 2032-2033
- [42] Ek S, Iiskola E I, Niinisto L, Vaitinen J, Pakkanen T T, Keranen J, Auroux A. Atomic layer deposition of a high-density aminopropylsiloxane network on silica through sequential reactions of gamma-aminopropyltriethoxysilanes and water[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(25): 10601-10609
- [43] Juvaste H, Iiskola E I, Pakkanen T T. Preparation of new modified catalyst carriers[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 1999, **150**(1/2): 1-9
- [44] Rai V R, Agarwal S. Mechanism of self-catalytic atomic layer deposition of silicon dioxide using 3-aminopropyl triethoxysilane, water, and ozone[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(9): 2312-2316
- [45] Suntola T. Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level[J]. *Applied Surface Science*, 1996, **100**: 391-398
- [46] Shimizu I, Okabayashi H, Taga K, Nishio E, O'Connor C J. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectral study of the thermal and adsorbed-water effects of a 3-aminopropyltriethoxysilane layer modified onto the surface of silica gel[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1997, **14**(1): 113-123
- [47] Yoshino A, Okabayashi H, Shimizu I, Oconnor C J. Kinetics of interaction of 3-aminopropyltriethoxysilane with silica gel using elemental analysis and Si-29 NMR spectra[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1997, **275**(7): 672-680
- [48] Shimizu I, Yoshino A, Okabayashi H, Nishio E J O C. Kinetics of interaction of 3-aminopropyltriethoxysilane on a silica gel surface using elemental analysis and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectra[J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**: 1971-1979
- [49] Albert K, Brindle R, Schmid J, Buszewski B, Bayer E. CP/MAS NMR investigations of silica gel surfaces modified with aminopropylsilane[J]. *Chromatographia*, 1994, **38**(5/6): 283-290
- [50] Siqueira Petri D F, Wenz G, Schunk P, Schimmel T. An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers[J]. *Langmuir*, 1999, **15**(13): 4520-4523
- [51] Moon J H, Shin J W, Kim S Y, Park J W. Formation of uniform aminosilane thin layers: an imine formation to measure relative surface density of the amine group[J]. *Langmuir*, 1996, **12**(20): 4621-4624
- [52] Kim J, Holinga G J, Somorjai G A. Curing induced structural reorganization and enhanced reactivity of amino-terminated organic thin films on solid substrates: observations of two types of chemically and structurally unique amino groups on the surface[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(9): 5171-5175