

# 镀锌层表面硫代酰胺化合物彩色\* 配合物的XPS和AES研究

李道华

(西昌学院, 四川 西昌 615022)

**【摘要】**  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 等硫代酰胺化合物在镀锌层表面发生配位化学反应,获得了多种不溶性彩色配合物膜,膜层有良好的装饰性能。XPS和AES分析结果表明,多数硫代酰胺化合物分子中的硫代酰胺基团在参与配位反应时发生了去质子化,N、S均发生了配位,另有部分硫代酰胺基团未去质子化,直接与 $\text{Zn}^{2+}$ 配位。从其AES深度剥蚀曲线的组成恒定区求得了膜层的厚度。

**【关键词】** 镀锌层; 硫代酰胺化合物; 表面配位化学反应; 彩色配合物膜; XPS; AES

**【中图分类号】** O614.81 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1008-6307(2004)02-0111-06

## XPS and AES Studies on the Colored Coordination Compound Films of Several Thiourea Derivatives on Zinc Plate Surface

LI Dao-hua

(Xichang College, Xichang, Sichuan 615022)

**Abstract:** By means of the interface reactions of  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$  on zinc plate surface, insoluble coordination compound films are formed with a metallic luster of various colours changing in accordance with the reaction time. The films are functional finishing layers, not only possessing decorative properties, but improving the brightness and cleanliness of the metal surface. Treatment of the zinc plate or zinc oxide substrate with the thioamide compounds results in colored surface films. Because of the interface reactions caused by thioamide compounds, they are comparable with each other in reactivity. During the interface reaction, the deprotonated and undeprotonated thioamide behave differently. The compositions and structure of the surface films have been determined or postulated based on XPS and AES measurement. The data show conclusively that thioamide compound layers on zinc plate are responsible for the color of the films.

**Key words:** Zinc plate surface; Thiourea derivatives; Coordination chemical reactions; Colour coordination compound films; XPS; AES

硫代酰胺基团是一个多功能的官能团,能产生多种互变异构结构,具有较强的化学活性,硫代酰胺化合物在金属精饰和电镀工业中有广泛的应用,其配位化学反应得到了深入的研究,但在金属表面的配位化学反应还未见报道。本文用 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 等硫代酰胺化合物作为

镀锌层的表面处理剂,镀锌层与硫代酰胺化合物发生配位化学反应,形成了不溶性的具有鲜艳色彩和良好装饰效果的配合物膜。用XPS和AES对这些配合物膜的组成、结构、性能和成膜机理进行了研究和分析。

### 1 实验部分

\*四川省教育厅自然科学基金重点项目(2002A114)和四川省教育厅青年基金资助项目(2000-B33)。

收稿日期:2004-02-08

作者简介:李道华(1966—),男,副教授,研究方向:金属表面配位化学、分子结构和纳米材料研究。

普通钢片经沾有MgO粉的砂纸打磨,用丙酮洗去油污,5% $\text{HNO}_3$ 溶液活化5s,并用去离子水反复洗涤,镀锌20min,镀锌层浸入5% $\text{HNO}_3$ 溶液出光,用去离子水洗涤干净,在90~100℃水浴中封闭3min,于50℃下烘干。在室温下将镀锌层分别浸入浓度为0.01mol/L、PH=6.0~6.5的 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 等硫代酰胺化合物溶液分别反应不同的时间后取出,依次用蒸馏水和丙酮洗涤,并用冷风干燥,得到了镀锌层表面彩色配合物膜样品。

XPS 和 AES 用美国 Perkin-Elmer PHI-550 ESCA/SAM 多功能电子能谱仪测试,以 Al  $K\alpha$  (1486.6eV) X射线为激发源,靶电压10kV,靶电流40mA。XPS全扫描和高分辨谱测定时通能分别为50eV和25eV,分析室压力为 $10^{-7}\text{Pa}$ ,AES分析中电子

束压为3kV,束流为 $8\mu\text{A}$ , $\text{Ar}^+$ 束压和束流分别为4kV和15mA,在此条件下用 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 作为标准其刻蚀速率约为5nm/min,结合能用 $\text{C}_{1s}$ (284.6eV)标定,测定误差为 $\pm 0.1\text{ eV}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀锌层表面硫代酰胺化合物膜的颜色变化

随着反应时间的变化,浓度为0.01mol/L、PH=6.0~6.5的 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 等硫代酰胺化合物溶液分别处理镀锌层表面后在镀锌层表面形成各种颜色的配合物膜,其颜色变化列于表1。

表1 硫代酰胺化合物在镀锌层表面形成的配合物膜的颜色变化

硫代酰胺化合物种类	硫代酰胺化合物在镀锌层表面反应不同时间形成的配合物膜颜色
$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$	紫褐色(5min)→浅紫色(10min)→蓝紫色(15min)→蓝色(20min) →浅黄色(25min)→棕黄色(30min)→红棕色(35min)→褐色(40min) →金黄色(50min)→玫瑰红(100min)→蓝白色(500min)
$\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$	橙红色(5min)→浅黄色(10min)→蓝紫色(15min)→浅蓝色(20min) →浅黄色(25min)→棕黄色(30min)→红棕色(35min)→紫褐色(40min) →金黄色(50min)→玫瑰红(100min)→玫瑰紫(500min)
$\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$	红褐色(5min)→紫红色(10min)→蓝紫色(15min)→蓝色(20min) →浅紫色(25min)→棕黄色(30min)→红棕色(35min)→浅绿色(40min) →金黄色(50min)→玫瑰红(100min)→蓝绿色(500min)

### 2.2 用XPS和AES分析镀锌层表面硫代酰胺化合物膜的元素组成

用 XPS 和 AES 研究  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 等三种硫代酰胺化合物在镀锌层表面反应不同时间所形成的配合物膜的元素组成。图1(a)-(d)分别为 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 处理10min后形成的膜在 $\text{Ar}^+$ 溅射前、 $\text{Ar}^+$ 溅射5min后、 $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 处理30min

后形成的膜在 $\text{Ar}^+$ 溅射5min后、 $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 处理50min后形成的膜在 $\text{Ar}^+$ 溅射5min后的XPS全扫描图,图形都相似,从图1可知, $\text{Ar}^+$ 溅射前膜层表面可检测到 $\text{Zn}_{2p}$ 、 $\text{N}_{1s}$ 、 $\text{S}_{1s}$ 、 $\text{S}_{2p}$ 、 $\text{O}_{1s}$ 、 $\text{OC(A)}$ 、 $\text{C}_{1s}$ 信号峰, $\text{Ar}^+$ 溅射5min后没有峰消失,但 $\text{C}_{1s}$ 峰减弱,说明膜层表面有部分污染C,膜由Zn、N、C、S和O元素组成。

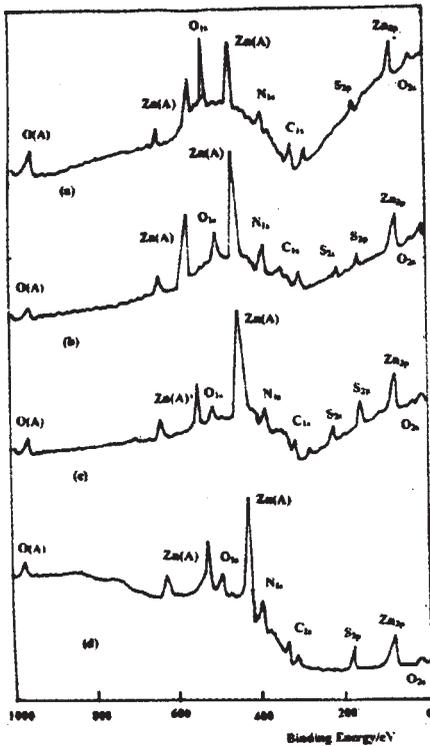


图1 镀锌层表面硫代酰胺化合物膜溅射前后的XPS全扫描图

- (a)  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 处理10min(  $\text{Ar}^+$ 溅射前)
- (b)  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 处理10min(  $\text{Ar}^+$ 溅射5min)
- (c)  $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 处理30min( 溅射5min)
- (d)  $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 处理50min(  $\text{Ar}^+$ 溅射5min)

在上述样品的AES( 图2所示 )中同样检测到Zn、N、C、S和O等元素信号,也说明膜层由Zn、N、C、S和O元素组成,是 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 等三种硫代酰胺化合物在镀锌层表面发生配位化学反应的结果。镀锌层在空气中易被氧化,膜层中O元素的存在表明,配位成膜反应是在镀锌层表面的氧

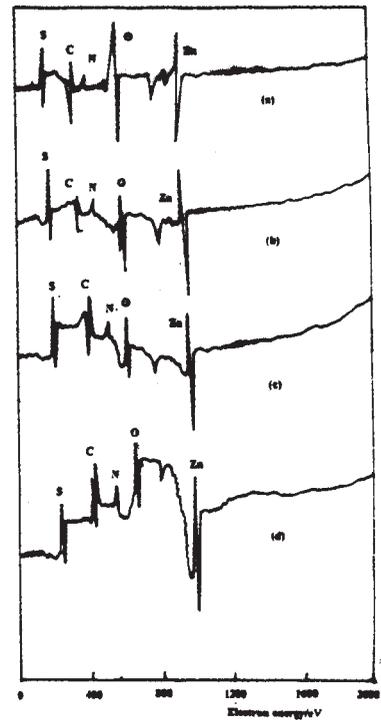


图2 镀锌层表面硫代酰胺化合物膜溅射前后的AES图

- (a)  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 处理10min(  $\text{Ar}^+$ 溅射前)
- (b)  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 处理10min(  $\text{Ar}^+$ 溅射5min)
- (c)  $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$ 处理30min( 溅射5min)
- (d)  $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ 处理50min(  $\text{Ar}^+$ 溅射5min)

化层上进行的。

在 $\text{Ar}^+$ 不断溅射膜层的同时,用AES结合深度剖析技术定量测定元素的相对原子百分含量,得到了膜层元素组成的AES深度分布曲线。从组成恒定区求得膜层的大致元素组成,利用 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 作为标准,在溅射速率约为 $5\text{nm}/\text{min}$ 时计算出膜层的厚度(表2)。

表2 硫代酰胺化合物在镀锌层表面形成的配合物膜的组成元素含量和厚度

配合物膜层	元素含量/A.C.%( 溅射前)					元素含量/A.C.%( 溅射后)					膜层厚度/ nm
	Zn	N	C	S	O	Zn	N	C	S	O	
Zn/ $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$											
紫褐色	28.6	2.6	29.1	2.2	37.3	56.2	8.3	9.2	5.7	20.4	60
蓝紫色	25.3	3.2	31.3	3.6	39.5	51.6	9.2	10.1	7.2	21.7	90
金黄色	22.1	3.6	32.1	3.8	38.2	50.5	10.6	11.7	6.8	20.2	170
Zn/ $\text{H}_2\text{NCSCSNH}_2$											
橙红色	26.2	4.6	30.1	3.2	35.7	51.0	12.6	12.1	7.6	16.5	80
棕黄色	23.7	5.2	27.9	5.2	37.8	49.6	11.8	13.6	8.1	16.7	110
金黄色	19.2	5.7	29.7	5.9	39.3	52.8	12.6	12.8	6.7	14.9	200
Zn/ $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$											
红褐色	20.6	5.8	29.2	3.9	40.3	48.2	10.9	15.1	6.9	18.7	100
蓝色	22.9	3.9	30.5	6.8	35.7	47.6	12.9	12.5	8.1	18.7	130
玫瑰红	19.3	6.1	28.9	2.6	42.9	51.9	10.2	12.3	7.8	17.6	220

2.3 纯锌、ZnO和镀锌层表面硫代酰胺化合物膜层中Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和Zn L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>N<sub>45</sub>的高分辨XPS谱

纯锌、ZnO和镀锌层表面硫代酰胺化合物膜层中Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和Zn L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>N<sub>45</sub>的高分辨XPS谱结果列于表3中，结果表明，硫代酰胺化合物是与镀锌层表面的

ZnO反应 Zn在表面配合物膜中为+2价。不同的表面配位化学反应条件，如硫代酰胺化合物的浓度、溶液的PH值、反应的温度和时间等，所得结果也与此相符。

表3 硫代酰胺化合物在镀锌层表面形成的配合物膜层中元素Zn的结合能

配合物膜层	溅射前		溅射后	
	XPS结合能/eV	Auger线结合能/eV	XPS结合能/eV	Auger线结合能/eV
	Zn <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>	ZnL <sub>3</sub> M <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	Zn <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>	ZnL <sub>3</sub> M <sub>45</sub> N <sub>45</sub>
纯Zn	1021.5	988.6, 986.9	1021.6	988.7, 986.8
ZnO	1022.5	989.0, 987.5	1022.7	989.2, 987.6
Zn/CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub>				
紫褐色	1022.6	989.2, 987.8	1022.3	989.0, 987.1
蓝紫色	1022.7	989.1, 987.6	1022.4	988.7, 987.2
金黄色	1022.5	989.0, 987.3	1022.7	988.9, 987.7
Zn/H <sub>2</sub> NCSCSNH <sub>2</sub>				
橙红色	1022.6	989.1, 987.7	1022.6	989.3, 987.3
棕黄色	1022.5	989.1, 987.9	1022.6	989.4, 987.2
金黄色	1022.6	989.2, 987.8	1022.3	989.0, 987.1
Zn/H <sub>2</sub> NCSNHNH <sub>2</sub>				
红褐色	1022.7	989.0, 987.7	1022.8	989.3, 987.6
蓝色	1022.8	989.2, 987.5	1022.6	989.5, 987.4
玫瑰红	1022.6	989.3, 987.9	1022.9	989.2, 988.0

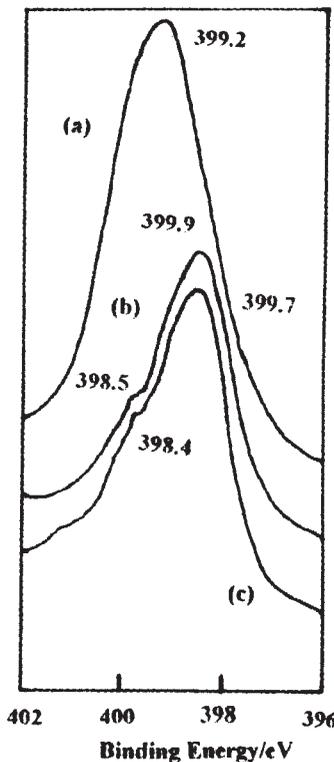


图3 Zn-H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub>橙红色膜中高分辨N<sub>1s</sub>谱

(a) H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub> (b)溅射前 (c)溅射后

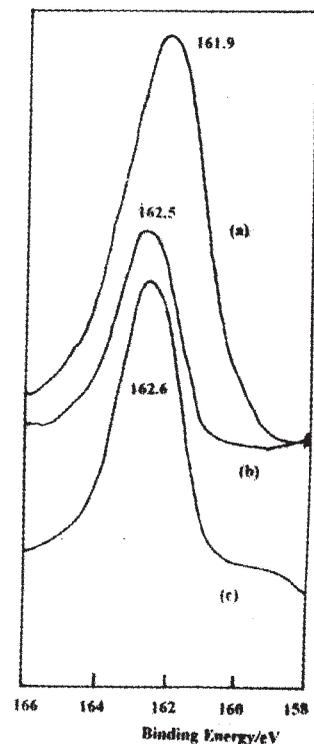


图4 Zn-H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub>橙红色膜中高分辨S<sub>2p</sub>谱

(a) H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub> (b)溅射前 (c)溅射后

### 2.3 镀锌层表面硫代酰胺化合物膜层中 $N_{1s}$ 、 $S_{2p}$ 、 $C_{1s}$ 和 $O_{1s}$ 的高分辨XPS谱

$H_2NCSCSNH_2$ 在镀锌层表面发生配位化学反应前后的高分辨 $N_{1s}$ 、 $S_{2p}$ 、 $C_{1s}$ 和 $O_{1s}$ 谱分别如图3、4、5、6所示,从图3的游离 $H_2NCSCSNH_2$ 和橙红色 $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 膜中 $N_{1s}$ 峰可知,游离的 $H_2NCSCSNH_2$ 中 $N_{1s}$ 的结合能为399.2eV,而 $H_2NCSCSNH_2$ 在镀锌层表面发生反应后形成的橙红色 $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 膜中出现了两个峰(398.5和399.9eV),其中399.9eV比游离 $H_2NCSCSNH_2$ 中 $N_{1s}$ 的结合能增加0.7eV,说明N参加了配位。配位状态的 $N_{1s}$ 结合能比未配位的约高出0.7eV,这是因为配位后N的孤对电子部分地转移到金属离子上,使自身的电正性增强,故 $1s$ 电子更难激发,其结合能也就增大。

图4为游离 $H_2NCSCSNH_2$ 和橙红色 $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 膜中高分辨 $S_{2p}$ 谱,游离的 $H_2NCSCSNH_2$ 中 $S_{2p}$ 的结合能为161.9eV,而 $H_2NCSCSNH_2$ 在镀锌层

表面发生反应后形成的 $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 橙红色膜中 $S_{2p}$ 的结合能为162.5eV和162.6eV,比游离 $H_2NCSCSNH_2$ 中 $S_{2p}$ 的结合能增加,说明S也参加了配位。

图5为游离 $H_2NCSCSNH_2$ 和橙红色 $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 膜中高分辨 $C_{1s}$ 谱,游离的 $H_2NCSCSNH_2$ 中 $C_{1s}$ 有两个峰(结合能分别为284.6和286.5eV),而 $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 橙红色膜中 $C_{1s}$ 一个峰(结合能为284.6eV),系污染C,另仅出现一微弱肩峰(结合能为286.6eV),可能由 $H_2NCSCSNH_2$ 引起,说明C未参加配位。

图6为游离 $H_2NCSCSNH_2$ 和橙红色 $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 膜中高分辨 $O_{1s}$ 谱, $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 橙红色膜中 $O_{1s}$ 一个峰(溅射前结合能为530.2eV,溅射后结合能为531.1eV),与 $ZnO$ 中 $O_{1s}$ 结合能530.1eV接近,说明配位化学反应是在镀锌层表面 $ZnO$ 层上进行的。

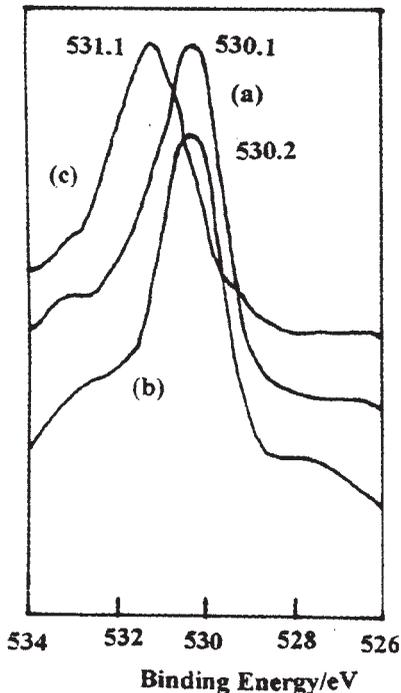


图5  $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 橙红色膜中高分辨 $C_{1s}$ 谱  
(a)  $H_2NCSCSNH_2$  (b) 溅射前 (c) 溅射后

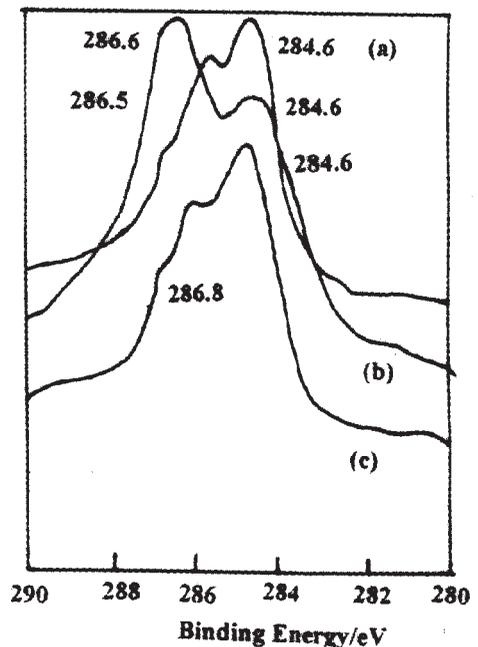


图6  $Zn-H_2NCSCSNH_2$ 橙红色膜中高分辨 $O_{1s}$ 谱  
(a)  $ZnO$  (b) 溅射前 (c) 溅射后

根据反应前后各元素的结合能和峰的形状、强度的变化,可以推测多数 $H_2NCSCSNH_2$ 分子中的硫代酰胺基团在参与配位反应时发生了去质子化,N、

S均发生了配位,另有部分硫代酰胺基团未去质子化,直接与 $Zn^{2+}$ 配位。

表4 硫代酰胺化合物在镀锌层表面形成的配合物膜层中元素N、S、C和O的结合能

配合物膜层	XPS结合能/eV		XPS结合能/eV		XPS结合能/eV		XPS结合能/eV	
	溅射前	溅射后	溅射前	溅射后	溅射前	溅射后	溅射前	溅射后
	N <sub>1s</sub>		S <sub>2p</sub>		C <sub>1s</sub>		O <sub>1s</sub>	
H <sub>2</sub> NCSCSNH <sub>2</sub>	399.2		161.9		284.6, 286.5		530.1( ZnO )	
Zn/CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub>								
紫褐色	398.5, 399.8	398.6, 399.9	162.4	162.6	284.7, 286.6	284.9, 286.9	530.3	531.2
蓝紫色	398.3, 340.1	398.5, 399.8	162.1	162.4	284.8, 286.7	284.6, 286.8	530.2	531.3
金黄色	398.2, 399.9	398.4, 340.2	162.3	162.5	284.6, 286.6	284.7, 286.9	530.1	531.1
Zn/H <sub>2</sub> NCSCSNH <sub>2</sub>								
橙红色	398.5, 399.9	398.4, 399.7	162.5	162.6	284.6, 286.6	284.6, 286.8	530.2	531.1
棕黄色	398.3, 399.8	398.2, 400.2	162.6	162.8	284.6, 286.7	284.3, 286.9	530.4	531.2
金黄色	398.1, 400.1	398.3, 399.8	162.5	162.6	284.7, 286.8	284.8, 286.8	530.2	531.3
Zn/H <sub>2</sub> NCSNHNH <sub>2</sub>								
红褐色	398.1, 399.9	398.2, 400.1	162.3	162.8	284.6, 286.9	284.8, 286.9	530.5	531.3
蓝色	398.3, 400.1	398.1, 399.9	162.5	162.6	284.8, 286.8	285.0, 286.8	530.2	531.5
玫瑰红	398.5, 399.9	398.2, 400.1	162.5	162.6	284.7, 286.9	284.8, 286.8	530.1	531.2

CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>在表面配合物膜中的高分辨N<sub>1s</sub>、S<sub>2p</sub>、C<sub>1s</sub>和O<sub>1s</sub>谱表明,其反应行为与H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub>类似,它既可作为单齿配体,以巯基硫的形式与Zn<sup>2+</sup>配位,也可以充当桥基配体,通过N和S与Zn<sup>2+</sup>配位。无论是单齿配位还是桥基配位,在表面反应中均发生了去质子化。

Zn-H<sub>2</sub>NCSNHNH<sub>2</sub>表面配合物膜的高分辨N<sub>1s</sub>、S<sub>2p</sub>、C<sub>1s</sub>和O<sub>1s</sub>谱表明,H<sub>2</sub>NCSNHNH<sub>2</sub>在镀锌层表面配位化学反应中的配位方式与H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>基本相似。

#### 注释及参考文献:

- [1] Ye X R, Hou H W, Xin X Q et al. Applied Surface Science [J].1995, 89 :151.
- [2] Ye X R, Xin X Q, Zhou H N. Plat ( Surf Finish[J].1996, 83(5) :142.
- [3] Muller A, Sarkar S. Angew Chem Int Ed Engl [J].1997, 16 :705.
- [4] 王建祺,吴文辉,冯大明. 电子能谱学引论[M]. 北京:国防工业出版社,1992:559-560.
- [5] Briggs D, Seah M P Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley ( Sons Ltd, New York :1983.

### 3 结论

从H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>NCSNHNH<sub>2</sub>在镀锌层表面的反应结果,可以得出,硫代酰胺类化合物的反应性类似。CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>NCSNHNH<sub>2</sub>等硫代酰胺化合物在镀锌层表面发生配位化学反应,获得了多种不溶性彩色配合物膜,膜层有良好的装饰性能,表面配合物膜的形成使得镀锌层表面具有各种鲜艳的颜色。