

层层静电自组装构筑壳聚糖/磷钨酸复合膜的研究

张 莉* 卓 馨 王红艳 王 聪

(自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室培育基地, 宿州学院化学与生命科学系, 宿州 234000)

摘要: 将正电荷的壳聚糖与负电荷的磷钨酸溶液通过静电作用交替沉积在基底上组装复合多层膜。使用紫外可见光谱(UV-Vis)、红外光谱(FTIR)、X-射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)和循环伏安法(CV)等手段对复合膜进行了表征。UV-Vis 结果显示多层膜在特征吸收峰处的吸光度数值随膜双层数增加逐渐增大, 呈良好的线性关系, 表明多层膜是均匀组装的; XPS 和 FTIR 结果证实了壳聚糖和磷钨酸被组装到膜上, AFM 图形显示膜表面有一定的粗糙度, CV 结果说明多层膜保留了磷钨酸的电化学性质。

关键词: 壳聚糖/磷钨酸复合膜; 层层自组装; 多层膜

中图分类号: O647.11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1988-06

Construction of Composite Thin Films via Layer-by-layer Electrostatic Self-assembly of Chitosan/Phosphotungstate Acid

ZHANG Li* ZHUO Xin WANG Hong-Yan WANG Cong

(Anhui Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials (Cultivating Base), Department of Chemistry & Biology, Suzhou College, Suzhou, Anhui 234000)

Abstract: Chitosan (CTS) and phosphotungstate acid (PTA) were fabricated on solid substrates by means of layer-by-layer electrostatic self-assembly technique (LBL). The resulting films were characterized by UV-Vis, FTIR, XPS, atomic force microscopy (AFM) and cyclic voltammetry (CV) measurements. UV-Vis spectra show that the absorbance values at characteristic wavelengths of the multilayer films increase almost linearly with the number of chitosan/PTA bilayers, suggesting that the deposition process is regular and highly reproducible from layer to layer. XPS and FTIR spectra confirm the incorporation of chitosan and PTA into the films. AFM images indicate that the surface of the multilayer films is rough. The result of CV shows that the multilayer films maintain good electrocatalytic activity of phosphotungstate acid.

Key words: chitosan/phosphotungstate acid composite thin film; layer-by-layer self-assembly; multilayer films

0 引 言

层层静电自组装技术作为制备多层复合膜的有效方法已引起人们极大的关注。利用这种方法可以将各种组分有序地组装到薄膜中, 在固体基底上构筑多功能性的超分子结构, 并且可以在分子水平上

调控多层膜的结构和厚度, 从而实现薄膜的光、电、磁、非线性光学等功能化^[1-3]。

Keggin 结构多金属氧酸盐具有独特、优异的物理化学性能, 在药物化学、电化学、催化化学及材料化学等方面具有十分广阔的应用前景^[4-6]。12-磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, phosphotungstate acid 简称为 PTA)

收稿日期: 2007-08-02。收修改稿日期: 2007-09-23。

安徽省教育厅自然科学研究重点项目(No. KJ2007A076)、一般项目(No. KJ2007B013)和宿州学院教授(博士)科研启动基金项目(No. 2006jb03)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhilisuzh@163.com; Tel: 0557-3685296

第一作者: 张 莉, 女, 40 岁, 博士, 教授; 研究方向: 光电化学和材料仿生合成。

是具有典型 Keggin 结构的多酸,其离子可以经过多步、多电子的还原过程而不改变结构^[7,8],而且为带有多个电荷的多聚阴离子,可作为层层静电自组装的成膜物质^[9,10]。

壳聚糖(CTS)的化学名称为聚 β -(1,4)-D-氨基葡萄糖,系由虾、蟹等节肢动物外壳提取的甲壳质[chitin 聚- β -(1,4)-N-乙酰基-D-氨基葡萄糖]经脱乙酰化制得的天然聚阳离子多糖,是自然界唯一带阳离子的天然活性多糖。具有生物相容性和抗菌功效,可以广泛运用在医药、保健、食品、日化、农业及环保等领域。壳聚糖不溶于碱性和中性溶液,溶于酸性溶液^[11],同时氨基被质子化形成聚阳离子,能够和阴离子通过静电引力层层自组装^[12,13]。

目前,利用壳聚糖与多金属氧酸盐的组装报道较少^[14]。本工作利用层层静电自组装构筑了壳聚糖/磷钨酸复合薄膜。通过紫外可见光谱(UV-Vis)、红外光谱(FIR)、X-射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜

(AFM)和循环伏安法(CV)等手段对复合膜的组装、成分、微结构、表面形貌和电化学行为进行了测试分析。

1 实验部分

1.1 试剂

磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, PTA)、醋酸(HAc)、浓硫酸(H_2SO_4)、浓氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、双氧水(H_2O_2 , 30%)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;壳聚糖(Chitosan, CTS, 脱乙酰度>90%, 山东奥康生物科技有限公司);氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)导电玻璃,厚 0.9 mm,方块电阻小于 $20 \cdot \text{cm}^{-2}$,购自蚌埠导电膜玻璃有限公司。实验用水为石英亚沸高纯水蒸馏器制得的三次水(pH 值=6.5, 电导率为 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。膜的组装在特制的防尘罩内、室温(25 ± 1) °C 下进行。壳聚糖和磷钨酸的结构见图 1。

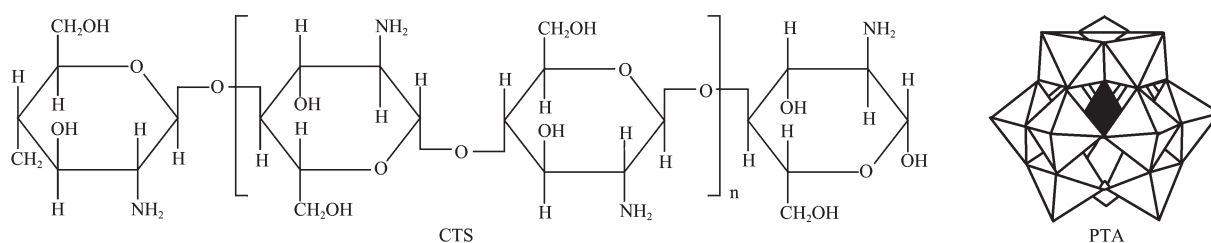


图 1 CTS 和 PTA 的分子结构

Fig.1 Molecular structures of CTS and PTA

1.2 基片的清洗和处理

基片的处理:先用蘸有乙醇和氯仿的棉球依次擦洗,以除去表面的有机物,然后在 piranha 溶液(98%的浓硫酸与 30%的 H_2O_2 的混合液,二者体积比为 7:3)中加热至 80 °C 恒温 1 h,三次水冲洗,超声 15 min,再用体积比为 1:1:5 的浓氨水/ H_2O_2 / H_2O 的混合溶液加热至 70 °C 恒温 1 h,再用三次水淋洗数次,氮气吹干备用。

ITO 导电玻璃处理:先把 ITO 导电玻璃 ($1 \times 2 \text{ cm}^2$)放在丙酮中超声约 5 min,然后用水冲洗,再在浓的 NaOH 溶液里(溶剂是水与乙醇 1:1 体积比)超声约 5 min,用水冲洗后吹干备用,这样处理的 ITO 基片带负电荷。

处理过的基片在 2 h 内用于膜的组装,使用前用氮气吹干。将多层膜分别沉积到不同的基片上。

1.3 成膜物质溶液的配制

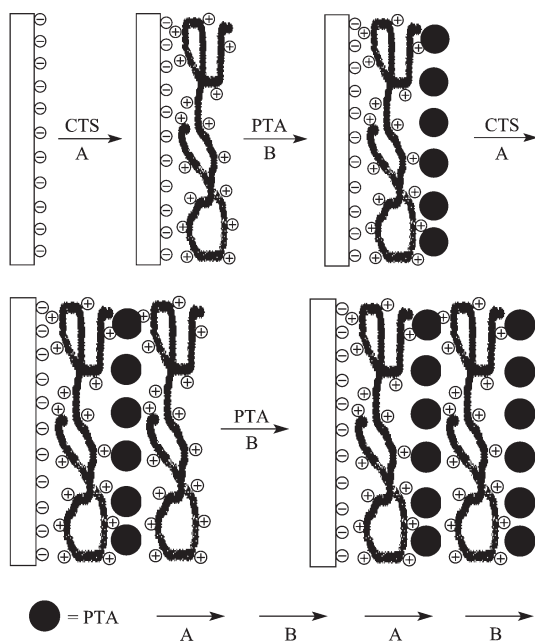
将一定量的 CTS 溶于 2.0%(W/V) 的醋酸溶液

中,磁力搅拌使之完全溶解,配成 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液。

PTA 的稳定性对 pH 值的改变很敏感,控制成膜物质溶液的 pH 值对制备稳定的 CTS/PTA 多层膜很重要。PTA 在较强的酸性条件下稳定^[15],配制 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PTA 溶液 100 mL,其本身的 pH 值为 2.5,不再另调 pH 值。

1.4 {CTS/PTA}_n 复合膜的组装

CTS/PTA 多层膜制备如下:将清洗后的基片(石英、硅片、载玻片、ITO 导电玻璃)浸入到 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ CTS 溶液中 10 min,取出后用 2.0%的醋酸溶液冲洗,用缓慢的氮气流吹干,在基片的表面形成带正电荷的 CTS 层,再将基片浸入到 PTA 溶液中 10 min,取出后用水冲洗,用缓慢的氮气流吹干,便形成了第一层复合膜,n 次循环后,制得 {CTS/PTA}_n 多层复合膜,n 表示薄膜的双层数(Bilayer number),多层膜形成示意图见图 2。

图 2 {CTS/PTA}_n 纳米复合膜的层层静电自组装Fig.2 Fabrication of {CTS/PTA}_n nanocomposite film via the layer-by-layer self-assembly

1.5 复合膜的特征与性质测试

用 UV3600 紫外可见分光光度计 (日本岛津公司), AVATAR370 智能傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹, 扫 500 次, 分辨率 4 cm⁻¹) 分别测定薄膜的紫外和红外光谱; 使用 ESCALAB 250 光电子能谱仪 (美国 Thermo 公司, 激发源为 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV), 功率 150 W (10 kV $\times$ 15 mA), 真空室压力为 1×10^{-6} Pa, 以电子结合能为 284.6 eV 的 C1s 进行校准) 测定薄膜表面的组分; 利用 NanoFirst-3100 型扫描探针显微镜 (Tapping mode 模式下使用 Si₃N₄ 探针, 上海海兹思光电科技有限公司) 观察多层 {CTS/PTA}_n 复合薄膜的表面形貌。

循环伏安曲线用 CHI 600B 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 测定。采用三电极系统, 以 {CTS/PTA}_n 纳米复合膜为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞为参比电极。支持电解质为 0.1 mol $\cdot$ L⁻¹ 硫酸溶液, 扫描速度为 50 mV $\cdot$ s⁻¹。

2 结果与讨论

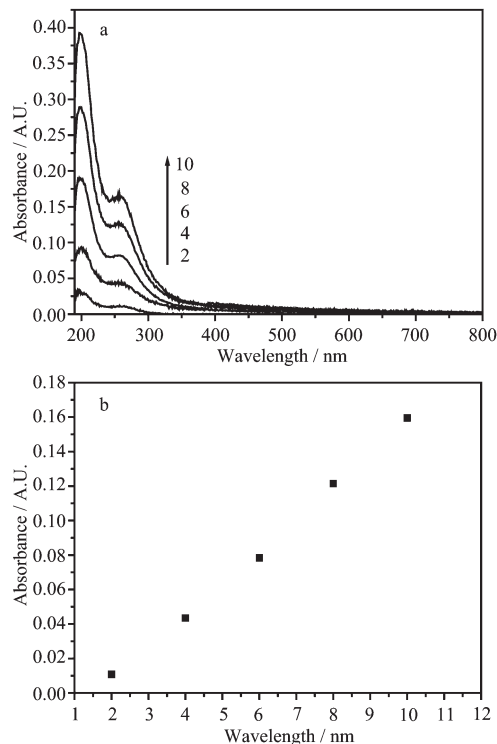
2.1 复合膜的制备原理

壳聚糖的氨基在酸性溶液中能够质子化产生阳离子, 其在基片上形成带有正电的底层, 多金属氧酸盐溶于水后产生带有负电荷的多阴离子 [PW₁₂O₄₀]³⁻, 可以用来与带正电的 CTS 静电自组装构筑多层复

合薄膜。

2.2 {CTS/PTA}_n 复合膜的 UV-Vis 光谱

对于多层膜组装, 紫外可见吸收光谱可以方便地监测膜的组装过程。图 3a 是在多层膜组装过程中以 PTA 作为最外层时的多层膜的紫外可见吸收光谱。从图中可见, 谱带强度随膜层数的增加而明显增加, 多层膜在可见光区无吸收, 在紫外区的 200 nm, 265 nm 有 2 个吸收峰, 分别为 PTA 多阴离子的端基氧 O_d $\rightarrow$ M 和桥氧 O_b(O_c) $\rightarrow$ M (O_d=terminal oxygen, O_b and O_c=bridge oxygen) 的荷移跃迁 (CT) 所致^[6]。壳聚糖的醋酸溶液在 200~800 nm 范围内无吸收, 这证明了 PTA 确实被组装到多层膜中了。图 3b 显示多层膜在 265 nm 处的吸光度随膜层数的变化, 可以看出谱带强度与层数呈良好的线性关系, 这种近乎线性的增长表明在每次沉积循环中, 都有几乎相同数量的 PTA 被组装进复合膜中, 膜的形成是层层均一和反复生长的过程。



PTA as the outmost layer, from bottom to top, corresponding to adsorption of 2, 4, 6, 8 and 10 bilayers, respectively

图 3 (a) {CTS/PTA}_n 多层膜的紫外可见吸收光谱, (b) 薄膜在 265 nm 处的吸收强度与薄膜双层数的关系

Fig.3 (a) UV-Vis spectra of {CTS/PTA}_n multilayer films on quartz substrates, (b) Plots of the absorbance at 265 nm as a function of the number of the bilayers

2.3 {CTS/PTA}_n 复合膜的 AFM 图

对膜表面的 AFM 的分析,可以直观地给出在纳米尺度范围内膜表面的形貌和均匀程度的信息。图 4 是沉积在载玻片上的 10 层 CTS/PTA 膜(以 PTA 作为最外层)的 AFM 图。从图 4a 可见,多层膜的表面粗糙,表面分布有密集的球形粒子,颗粒间具有一定空隙。TEM 实验表明 PTA 在溶液中不以纳米粒子形式存在,在固体基底上 PTA 阴离子可结晶为粒径 1.2 nm 左右的球形颗粒^[17],多层膜表面的颗粒应为 PTA 和 CTS 聚集成一个个纳米簇,并且这些纳米簇在膜层间是连续分布的,导致产生粗糙的表面。图 4b 是图 4a 的三维图,从图中可见,薄膜表面起伏不

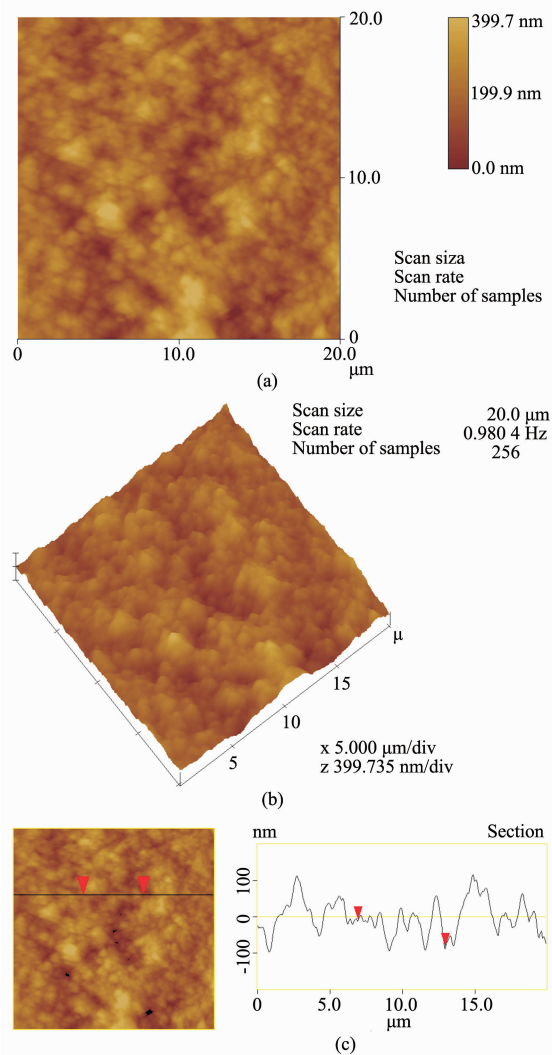


图 4 10 层 CTS/PTA 膜的原子力显微镜图
Fig.4 AFM images of {CTS/PTA}₁₀ multilayer films assembled on glass substrate

平,具有一定的粗糙度。图 4c 是从图 4a 中选取的一个截面,图像分析表明,薄膜表面的粗糙度为 36.889 nm(均方根值,RMS)。

2.4 {CTS/PTA}_n 复合膜的 FTIR 分析

图 5 是 PTA 粉末和 {CTS/PTA}₁₈ 膜在室温下的红外光谱图。PTA 的特征峰(曲线 a)出现在 1080,982,892 和 798 cm⁻¹,分别对应于 P-O, W-O_d, W-O_b-W 和 W-O_c-W 的伸缩振动^[17]。在 {CTS/PTA}₁₈ 多层膜的 FTIR 光谱(曲线 b)发现了 PTA 的特征吸收峰,同 PTA 粉末的 FTIR 光谱相比,多层膜中的 $\nu_{\text{P-O}}$, $\nu_{\text{W-O}_d}$, $\nu_{\text{W-O}_b\text{-W}}$ 和 $\nu_{\text{W-O}_c\text{-W}}$ 特征振动峰分别出现在 1089,947,890 和 805 cm⁻¹,说明多层膜中虽然保留着多阴离子 PTA 的基本骨架,但其各个特征吸收峰均有不同程度的红移或蓝移,峰宽也有所变化。表明形成多层膜后,各个键均有程度不同的增强或减弱。可能是由于多阴离子在多层膜中的不同排布,以及膜中的阳离子 CTS 和多阴离子 PTA 的库仑作用引起的。

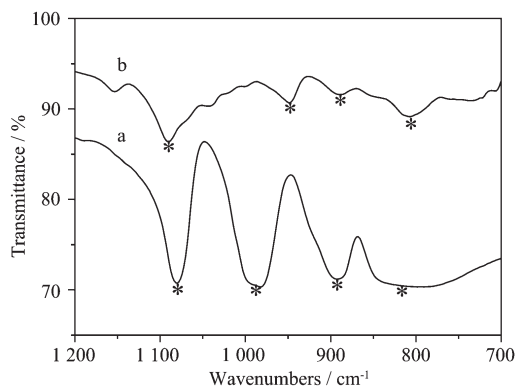
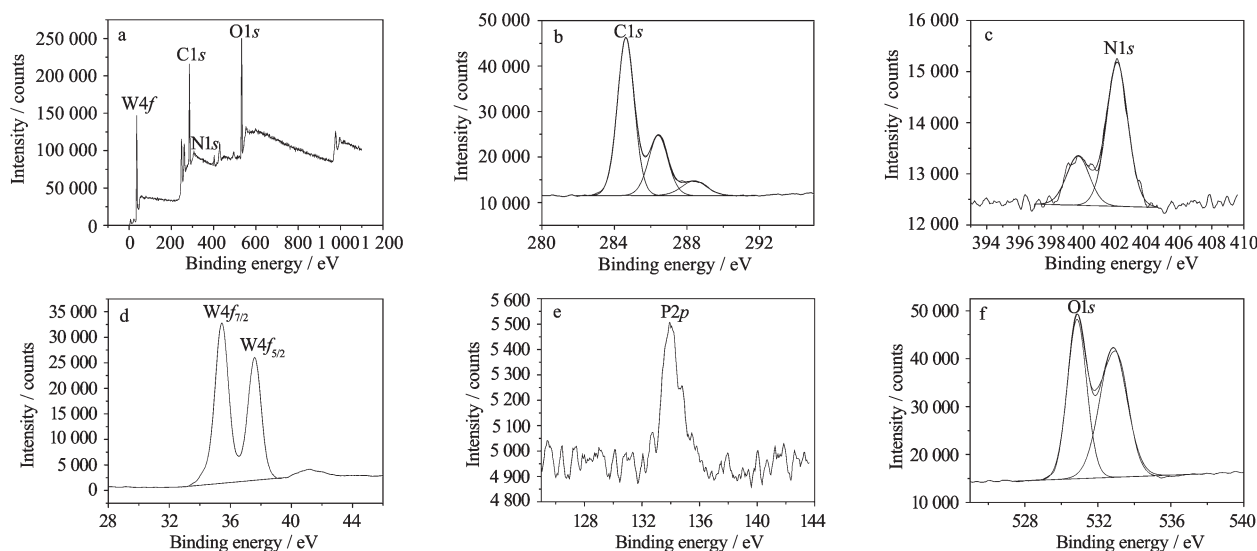


图 5 PTA 粉末(a)和{CTS/PTA}₁₈膜(b)的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of PTA powder (a) and the {CTS/PTA}₁₈ multilayer film (b)

2.5 {CTS/PTA}_n 复合膜的 XPS 能谱

对沉积在单晶硅片上的{CTS/PTA}₅ 多层膜进行了 XPS 能谱研究,以鉴定自组装多层膜的元素组成。图 6a 为沉积在硅基片上的 5 层的{CTS/PTA}膜成分的 XPS 全谱图,多层膜显示出分别对应于 C1s (BE=284.63 eV)、N1s (BE=399.69 eV)、W4f (BE=35.44 eV)和 O1s (BE=530.87 eV)的信号^[18],可见膜上存在 C、N、W 和 O 元素,由于薄膜较厚,未测得单晶 Si 基片上的 Si 元素。全谱没有显示出 P2p 的信号,而 W4f 的信号较强,这是因为 1 个 H₃PW₁₂O₄₀ 分子中有 12 个 W 原子,所以测的 P 元素含量较低,未在全谱中显示。图 6b 中 C1s 的结合能峰经 Gaussian 分峰



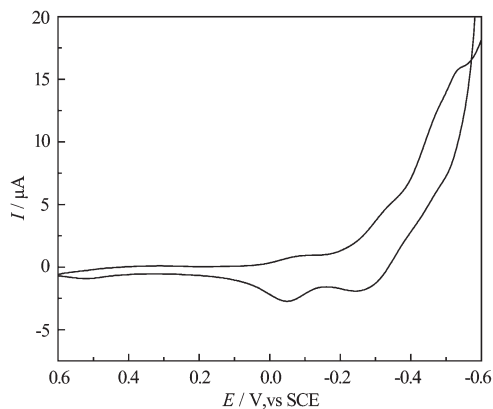
(a) survey, (b) C1s, (c) N1s, (d) W4f, (e) P2p, (f) O1s

图 6 {CTS/PTA}₅ 膜的 X-射线光电子能谱Fig.6 XPS core level spectra recorded from a {CTS/PTA}₅ multilayer film deposited on Si substrate

拟合,发现是由 3 个峰迭加而成,分别对应着 CTS 和醋酸中 3 种化学环境不同的 C 原子。284.63 eV 对应 C-C 键中的 C 原子,286.42 eV 对应 C-OH、C-N 键中的 C 原子^[18],288.4 eV 对应羧基 C-OOH 中的 C 原子,来源于组装过程中洗液中的醋酸。在 N1s 的 XPS 谱图上(图 6c),可以观察到 399.69 eV 和 402.12 eV 2 个峰,其中 399.69 eV 可归属于 CTS 结构中自由氨基上 N 的结合能,402.12 eV 可归属于 CTS 结构中质子化的氨基上 N 的结合能,后者的比例大于前者,即质子化氨基含量较多,是因为组装液为 CTS 的酸性溶液,大部分氨基已质子化。图 6d 中 W4f_{7/2} 和 W4f_{5/2} 的结合能分别为 35.44 eV 和 37.6 eV,35.44 eV 来源于 PTA 中的钨原子。图 6e 在 133.97 eV 的结合能峰来源于 PTA 中的 P2p。图 6f 中 O1s(BE=530.87 eV)信号归因于 PTA 中的 W-O 键中的氧原子,532.85 eV 对应羧基 C-OOH 或 H₂O 中 O 原子的结合能,来源于 H₂O 或组装过程中洗液中的醋酸。XPS 结果再次证明了 CTS 和 PTA 存在于多层膜中,与 UV-Vis 和 FTIR 的测试结果相一致。

2.6 电化学性质

多金属氧酸盐有良好的氧化还原行为,被广泛地应用于电催化反应,研究自组装膜的电化学行为对其实际应用于电催化剂非常重要。图 7 是{CTS/PTA}₁₀ 膜电极在 0.1 mol·L⁻¹ 硫酸溶液中的循环伏安曲线。从图可见膜电极在-600 到 200 mV 范围内出

Supporting electrolyte: 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄, Scan rate: 50 mV·s⁻¹图 7 {CTS/PTA}₁₀ 膜电极的循环伏安曲线Fig.7 Cyclic voltammogram of a {CTS/PTA}₁₀ multilayer film deposited on conducting glass

现了 3 对氧化-还原峰,其半波电位分别-480、-290 和 -60 mV,可归属于磷钨酸中钨的氧化还原^[16],说明磷钨酸的电化学特性依然被保持在膜中。

3 结 论

利用层层静电自组装法构筑了壳聚糖/磷钨酸复合膜,并通过 UV-Vis、FTIR、XPS、AFM 和 CV 等手段对复合膜的生长、组成、结构、表面形态和电化学行为进行了表征。研究表明,Keggin 型磷钨酸能够与壳聚糖通过层层静电自组装构建均一、有序的超薄膜,并且成膜组分的功能和性质能够保留在复合膜中。

参考文献:

- [1] Decher G. *Science*, **1997**, **277**(5330):1232~1237
- [2] Pastoriza-Santos I, Koktysh D S, Mamedov A A, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**(6):2731~2735
- [3] Cant N E, Zhang H L, Critchley K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(49):13557~13562
- [4] Sadakane M, Steckhan E. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):219~238
- [5] Muller A, Peters F, Pope M T. et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):239~272
- [6] Coronado E, Gomez-Garcia C J. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):273~296
- [7] Kogan V, Izenshtat Z, Neumann R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**(22):3331~3334
- [8] Pope M T, Müller A. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1991**,**30**(1):34~48
- [9] Caruso F, Kurth D G, Volkmer D, et al. *Langmuir*, **1998**,**14**(13):3462~3465
- [10] Liu S Q, Kurth D G, Bredenkötter B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(41):12279~12287
- [11] Sorlier P, Denuziere A, Viton C, et al. *Biomacromolecules*, **2001**,**2**(3):765~772
- [12] Constantine C A, Mello S V, Dupont A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(7):1805~1809
- [13] Camilo C S, Dos Santos D S, RoChitosanigues J J, et al. *Biomacromolecules*, **2003**,**4**(6):1583~1588
- [14] Yuhua F, Zhangang H, Jun P, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**(13-14):1588~1593
- [15] Weinstock I A. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):113~170
- [16] WANG Een-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许 林). *Introduction of polyoxometalic acid Chemistry*(多酸化学导论). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.
- [17] Brown G M, Noe-Spirlet M-R, Busing W R, et al. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1977**,**33**(4):1038~1046
- [18] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. (Chastain J Editor)*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (2nd edition)*Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, **1992**.