

自组装合成表面包覆壳聚糖的碳微球

韩艳星^{1,2}, 刘伟峰^{1,2}, 杨永珍^{1,3}, 刘旭光^{1,2}, 许并社^{1,3}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)



刘旭光教授

摘要: 采用静电自组装实现了壳聚糖(CS)对碳微球(CMSs)的包覆。将化学气相沉积法制得的CMSs用HNO₃和H₂O₂混合溶液进行表面氧化修饰,引入含氧官能团,使其表面带负电,通过静电作用力与带正电的CS自组装,从而改变了CMSs的表面活性。利用场发射扫描电子显微镜、傅立叶红外光谱仪、X-射线衍射仪及热重分析仪等检测手段表征了产物的形貌和结构特征。结果表明:CS成功地组装到CMSs表面,当CMSs与CS的质量比为1:2时,CS均匀覆盖于CMSs表面,而且在水溶液和乙醇中的分散性较好。

关键词: 自组装; 碳微球; 壳聚糖; 分散性

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)02-0056-05

Self-Assembly Coating of Chitosan on Carbon Microspheres

HAN Yanxing^{1,2}, LIU Weifeng^{1,2}, YANG Yongzhen^{1,3},
LIU Xuguang^{1,2}, XU Bingshe^{1,3}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,
Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Carbon microspheres (CMSs) covered with chitosan (CS) was performed by electrostatic self-assembly. CMSs, which were synthesized by chemical vapor deposition, were firstly oxidized by a mixture of concentrated HNO₃ and H₂O₂, thus changing the surface activity of CMSs by electrostatic interaction between CMSs with negative charge and CS with positive charge. The morphologies and microstructures of the products were characterized by field emission scanning electron microscopy, Fourier transformation infrared spectrometry, X-ray diffraction, and thermogravimetry. The results indicate that CS was self-assembled on the surface of CMSs. When the mass ratio of CMSs to CS was 1:2, the surface of CMSs was uniformly covered with CS and dispersion in water and ethanol was improved.

Key words: self-assemble; carbon microspheres; chitosan; dispersion

1 前言

碳微球(CMSs)因其独特的结构和性质以及潜在的应用价值已经引起了科学家的广泛关注^[1-2],但由于其

化学性质稳定且在水和有机介质中很难均匀分散,极大地限制了其在光电材料、生物医学、化学工业等领域的应用,需要借助于对CMSs的表面修饰改善其物化性能,以拓展其应用领域^[3-4]。壳聚糖(CS)是一种常见的天然高分子,含有大量的氨基和羟基等活性基团,具有良好的生物可降解性和生物相容性以及抗菌、止血和促进伤口愈合等功能^[5],在生物材料的研究中得到了广泛的应用^[6]。通过CS对碳材料的修饰,改善了碳材料的表面活性,从而使制备的复合材料有望用于各种生物电化学装置(如电化学传感器和生物传感器等)^[7-8],以改善这些电化学装置的生物活性和光电性能,此外,也

收稿日期: 2010-02-01

基金项目: 国家自然科学基金(20676086);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0262);科技部国际科技合作计划(2007DFA50940);山西省留学人员科研项目(2008-31);山西省自然科学基金(2009011012-4);太原市科技项目(08121024)

通信作者: 刘旭光,男,1965年生,教授,博士生导师

可应用于抗菌纤维^[9]、分子识别^[10]、污水处理^[11]及药物释放^[12]等方面。

近年来,用CS修饰碳纳米管的研究较多^[13-15],而CS对CMSs的修饰的研究相对较少。通过CS对CMSs的包覆,不仅为制备碳基光子晶体提供了一种途径,而且利用CMSs的吸附性能和CS的絮凝性能,将会为工业废水以及生活污水处理提供一种有效的方法。本实验首先将CMSs进行氧化,使其表面带负电,然后与带正电的CS进行自组装来制备CS/CMSs复合材料,并讨论了CS加入量对包覆效果的影响以及其在水和乙醇中的分散性。

2 实验

2.1 CMSs的制备及氧化

在直径60 mm的石英管中,以乙炔为碳源,流量为80 mL/min;氩气为载气,流量为700 mL/min;在950 ℃下用化学气相沉积法制备CMSs。将合成的1 g CMSs置于250 mL三口烧瓶中,加入60 mL浓HNO₃和60 mL H₂O₂,加热到110 ℃,回流2 h,反应结束后冷却至室温。将产物进行抽滤,用去离子水冲洗至滤液接近中性,真空烘箱中40 ℃下干燥16 h,得到氧化CMSs。

2.2 CS/CMSs的合成

将适量的CS溶解于100 mL、质量分数为1%的乙酸水溶液中,超声处理30 min。称取0.2 g氧化CMSs

分散于50 mL去离子水中,并将其加入CS溶液,磁力搅拌4 h。最后,CS/CMSs经抽滤后,产物用1%的乙酸水溶液洗去未反应的CS,在40 ℃下真空干燥8 h。

2.3 结构表征

用JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对产物形貌进行观察,其加速电压为0.5~30 kV,分辨率为1.0 nm(15 kV)/2.2 nm(1 kV);用1730型傅立叶红外光谱仪(FTIR)表征官能团;用D/M ax-3C X射线衍射仪(Cu-K_α射线,λ=0.154 018)分析产物的晶体结构;用Netzsch TG-209 F3型热重分析仪对产物组成进行表征(氩气气氛,升温速率10 ℃/min)。

3 结果与讨论

3.1 FESEM分析

对原始CMSs、经过HNO₃/H₂O₂氧化的CMSs进行FESEM分析,并考察了在CMSs质量一定的条件下加入不同量的CS对CMSs表面形貌的影响。图1为CMSs和CS/CMSs的FESEM照片和粒径分布图。从图1a可以看出,直径约为370 nm的原始CMSs大多杂乱无章地堆积在一起,团聚现象比较严重;而氧化后的CMSs表面被侵蚀,粒径减小到360 nm,表面团聚现象减弱,分散性稍有提高(如图1b),表明CMSs被氧化后表面引入极性官能团提供了大量的活性质点;由图1c, d, e可以看出CMSs表面有一层覆盖物,从粒径分布图也得出,包覆着CS的CMSs粒径约为380 nm,比氧化CMSs的粒径增加

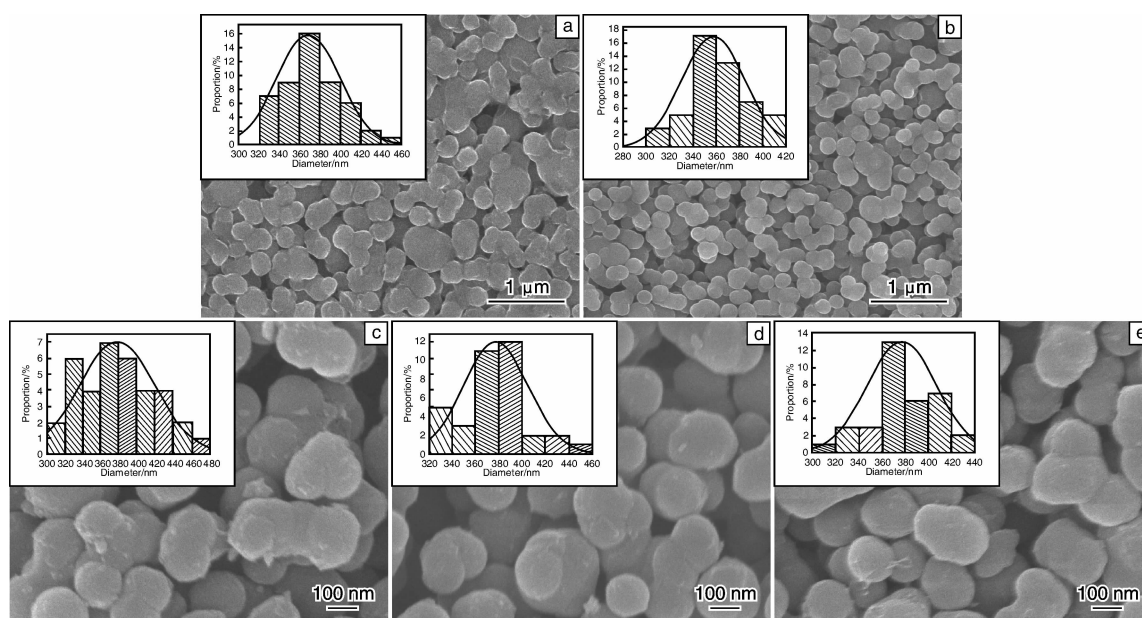


图1 CMSs和不同质量比的CS/CMSs复合物的FESEM照片和粒径分布图:(a)原始CMSs,(b)氧化CMSs,(c)~(e)CMSs与CS质量比分别为1:1,1:2,1:3

Fig.1 FESEM images and particle diameter distribution of as-synthesized CMSs (a), oxidized CMS (b), and CS/CMSs prepared with different CMSs to CS ratios at 1:1 (c), 1:2 (d), 1:3 (e)

了 20 nm, 说明 CS 成功组装到了氧化后的 CMSs 表面上。但是通过比较发现, 图 1d 中 CMSs 表面较为光滑, 粒径分布均匀, 而且分散性也较图 1c 和图 1e 更好。因此, CMSs 与 CS 质量比为 1:2 情况下, CS 对 CMSs 的包覆效果好, CS 均匀地组装到了 CMSs 表面上。

3.2 FTIR 分析

图 2 为原始 CMSs、氧化 CMSs 和不同质量比的 CS/CMSs 复合物的 FTIR 谱图。从图 2 曲线 a 可以看出, 原始 CMSs 基本没有特征基团吸收峰; 经过氧化后的 CMSs (图 2 曲线 b) 在 $1\ 103$, $1\ 599$, $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰, $1\ 103\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处的 2 个强峰分别对应着 $-\text{OH}$ 的弯曲和伸缩振动峰, 在 $1\ 599\ \text{cm}^{-1}$ 出现的是 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 说明氧化作用使 CMSs 表面引入了含氧官能团, 提高了其表面活性; 从图 2 曲线 c 可以看出, $1\ 045\ \text{cm}^{-1}$ 为 CS 的结晶敏感峰, $1\ 583\ \text{cm}^{-1}$ 是 $-\text{NH}$ 的弯曲振动吸收峰, $3\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 附近强吸收峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰与 $-\text{NH}$ 的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰; 从图 2 曲线 d, e, f 可以看出, 与 CS 相比, CS/CMSs 在 $1\ 583\ \text{cm}^{-1}$ 处 $-\text{NH}$ 的弯曲振动

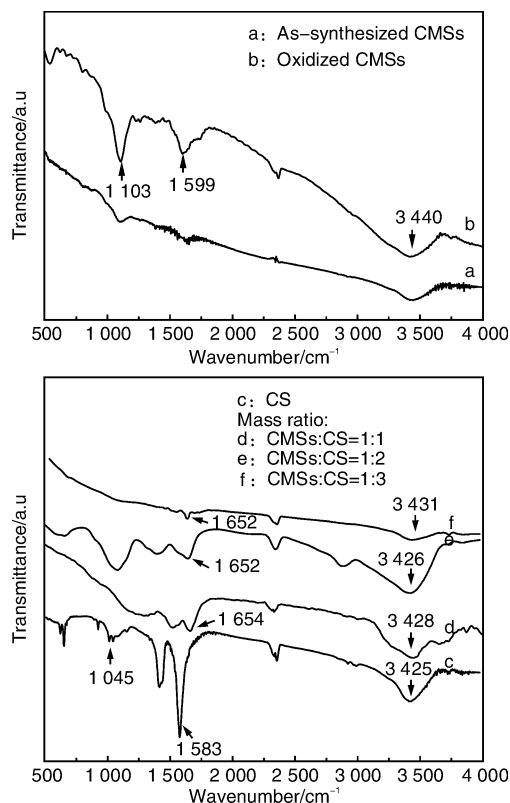


图2 原始CMSs、氧化CMSs及不同质量比的CS/CMSs复合物的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of as-synthesized CMSs, oxidized CMS and CS/CMSs complex prepared with different CMSs to CS ratios

吸收峰消失, 均在 $1\ 652\ \text{cm}^{-1}$ 左右处出现 $-\text{NHCO}-$ 特征峰, 这是 CS 中的 $-\text{NH}_2$ 与氧化 CMSs 的 $-\text{COOH}$ 反应生成的。另外, 当 CMSs 与 CS 的质量比为 1:2 时, CMSs 表面从附着的 CS 分子中引入了大量羟基, CS/CMSs 在 $3\ 426\ \text{cm}^{-1}$ 处 $-\text{OH}$ 吸收振动峰明显增强。

3.3 XRD 分析

为了确定 CS 对 CMSs 包覆效果, 对原始 CMSs, CS 以及 CS/CMSs 复合物进行了 XRD 分析, 见图 3。从图 3 曲线 a 可以看出, 原始 CMSs 在 2θ 为 24.4° 和 43.3° 处出现了较强的主衍射峰和较弱的次衍射峰, 分别对应于碳的 (002) 和 (100) 晶面; 图 3 曲线 b 在 2θ 为 20.3° 处有尖锐的峰, 为 CS 的特征衍射峰; 而图 3 曲线 c, d, e 表明: CS 的衍射峰消失, CMSs 的主次衍射峰位置并没有发生变化, 只是峰形变宽, 说明 CS 已包覆在 CMSs 表面上, 但是当 CMSs 与 CS 的质量比为 1:2 时, 衍射峰更为明显, 因此 CS 与 CMSs 产生了良好的相容性。

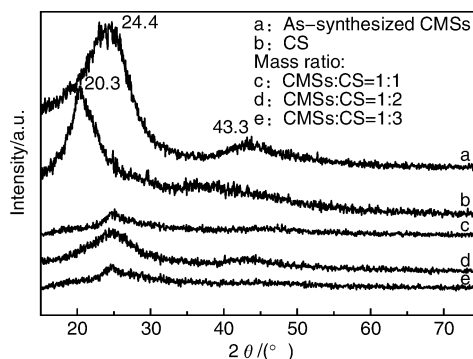


图3 CS、原始CMSs和不同质量比的CS/CMSs复合物的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of CS, as-synthesized CMSs and CS/CMSs prepared with different CMSs to CS ratios

3.4 热重分析

图 4 为 CS、氧化 CMSs 和不同质量比的 CS/CMSs 复合物在氩气气氛中, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $100\sim 700\ ^\circ\text{C}$ 的 TG 曲线。由图 4 曲线 a 可知, 氧化 CMSs 基本没有失重; 从图 4 曲线 b 可以看出, CS 的热解曲线分为 2 个阶段, 其 $130\sim 230\ ^\circ\text{C}$ 失重主要是由于 $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_4$ 键断裂、主链降解以及糖环脱水反应引起的, 而 $230\ ^\circ\text{C}$ 以后为多糖环热分解等复杂过程造成的; 与图 4 曲线 b 不同的是, CMSs:CS 为 1:2 的 CS/CMSs 复合物 (图 4 曲线 d) 的起始分解温度有所提高, 且失重率约为 45% (质量分数, 下同); 而当 CMSs:CS 为 1:1 (图 4 曲线 c) 和 1:3 (图 4 曲线 e) 时, 失重率分别为 20% 和 26%。因此, CMSs:CS 为 1:2 时, 表面包覆 CS 的量最多。实验表明, 随着 CS 量的增加, 包覆量逐渐增大,

但当 CS 用量超过一定值时, 包覆量反而下降, 原因可能是 CS 用量过大时, 在溶液中发生自聚, 形成胶体溶液, 很难与 CMSs 进行复合。

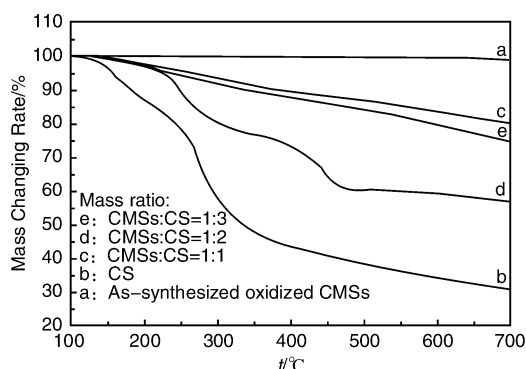


图4 氧化 CMSs, CS 和不同质量比的 CS/CMSs 复合物的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of as-synthesized oxidized CMSs, CS and CS/CMSs prepared with different mass ratios

3.5 分散性分析

图5为原始 CMSs、氧化 CMSs、质量比为 1:2 的 CS/CMSs 复合物在水和乙醇中的分散性实验结果。原始 CMSs 在水中的分散性和可溶性最差, 浮于水面上, 而能够溶于乙醇中。静置 2 d 后, 在水中仍浮于水面上, 而在乙醇中全部沉降于试管底部, 说明表面呈现惰性, 团聚现象严重。经过氧化之后, CMSs 在水中和乙醇中的分散性有了一定提高, 但在静置 2 d 后, 均出现了沉降。质量比为 1:2 的 CS/CMSs 在水和乙醇中的分散性很好, 静置 2 d 后仍为均匀的黑色溶液, 说明 CS/CMSs 表面具有大量的极性含氧官能团。

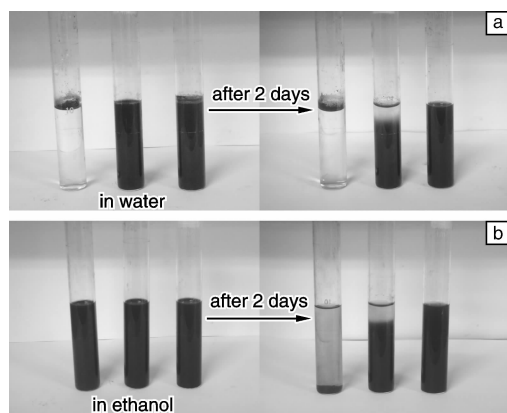


图5 原始 CMSs(左)、氧化 CMSs(中)和质量比为 1:2 的 CS/CMSs(右)在水(a)和乙醇(b)中的分散性实验结果

Fig. 5 The dispersion of CMSs (left), oxidized CMSs (middle) and CS/CMSs (right) (CMSs to CS ratio is 1:2) in water (a) and ethanol (b)

3.6 反应机理探讨

采用静电自组装将 CS 包覆于 CMSs 表面, 反应过程如图6所示。因 CS 分子链上的游离氨基呈现弱碱性, 溶于乙酸之后, CS 成为带正电荷的聚电解质, 破坏了壳聚糖分子间和分子内的氢键, 而被氧化后的 CMSs 由于带有羧基, 使 CMSs 成为电子受体, 并带负电, 两者之间由于静电力作用, 牢牢地吸附在一起之后反应形成 -CONH 键。由于 CMSs 表面被 CS 包裹住, 而 CS 富含羟基, 使复合材料的溶解性大大提高, 可以均匀地分散在水和乙醇中, 且溶液十分稳定。

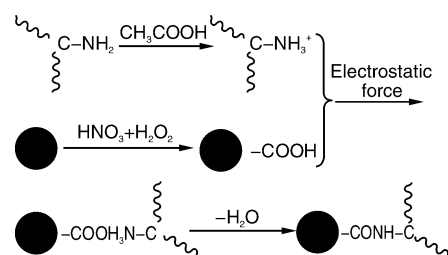


图6 CS 与 CMSs 反应过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of reaction process between CS and CMSs

4 结论

以乙炔为碳源, 氩气为载气, 采用 CVD 法于 950 °C 制备了 370 nm 的 CMSs, 然后用 HNO₃ 和 H₂O₂ 混合溶液对其进行氧化, 在 CMSs 表面引入含氧官能团, 通过静电力将 CS 成功组装到了 CMSs 表面上。组装过程中, CS 的用量对 CS/CMSs 复合物的形貌和分散性有明显的影响, 当 CMSs 与 CS 的质量比为 1:2 时, 包覆效果好, 且 CS/CMSs 复合物在水溶液和乙醇中的分散性也得到了显著提高, 为制备功能材料、扩大其应用领域奠定了基础。

参考文献 References

- [1] Mi Y Z, Liu Y L, Yuan D S, *et al.* Preparation of Carbon Micro-Beads via an Ethanol-Thermal Route [J]. *Chemistry Letters*, 2005, 34(6): 846-847.
- [2] Xu L Q, Zhang W Q, Yang Q, *et al.* A Novel Route to Hollow and Solid Carbon Spheres [J]. *Carbon*, 2005, 43(5): 1 090-1 092.
- [3] Liu X G, Liu H Y, Yang Y Z, *et al.* Modification of Carbon Microspheres in Different Acids [C]. Japan: 2008 *Carbon Conference*, 2008: 65.
- [4] Xu Bingshe(许并社), Luo Qiuping(罗秋苹), Yang Yongzhen(杨永珍), *et al.* 银-碳复合材料的制备和表征 [J]. *Materials China*(中国材料进展), 2009, 28(2): 35-38.
- [5] Peniche C, Argiuelles Monal W, Peniche H, *et al.* Chitosan:

- an Attractive Biocompatible Polymer for Microencapsulation[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2003, 3(10): 511–520.
- [6] Ruel Gariepy E, Chenite A, Chaput C, *et al.* Characterization of Thermosensitive Chitosan Gels for the Sustained Delivery of Drugs[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2000, 203(1–2): 89–98.
- [7] Wang J. Carbon Nanotube Based Electrochemical Biosensors: a Review[J]. *Electroanalysis*, 2005, 17(1): 7–14.
- [8] Li J, Liu Q, Liu Y J, *et al.* DNA Biosensor Based on Chitosan Film Doped with Carbon Nanotubes[J]. *Analytical Biochemistry*, 2005, 346(1): 107–114.
- [9] Ni Youdi(倪有娣), Zhang Zhiliang(章志量), Ru Jinquan(茹金泉), *et al.* 凝胶化改性壳聚糖抑菌及抗腹腔感染作用研究[J]. *Zhejiang Journal of Preventive Medicine* (浙江预防医学), 2005, 17(7): 6–7.
- [10] Mathias B, Christopher J K. Some Recent Advances in Nanostructure Preparation from Gold and Silver Particles: a Short Topical Review[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2002, 202(2–3): 175–186.
- [11] Jiang Ming(蒋明), Lou Jinsheng(娄金生), Xie Shuibao(谢水波), *et al.* 壳聚糖絮凝剂处理水源水中有机物的试验研究[J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2005, 31(5): 15–18.
- [12] Portney N G, Ozkan M. Nano-Oncology: Drug Delivery, Imaging, and Sensing[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 384(3): 620–630.
- [13] Zhang J P, Wang Q, Wang L, *et al.* Manipulated Dispersion of Carbon Nanotubes with Derivatives of Chitosan[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(2): 246–255.
- [14] Liu Y Y, Tang J, Chen X Q, *et al.* Decoration of Carbon Nanotubes with Chitosan[J]. *Carbon*, 2005, 43(15): 3 178–3 180.
- [15] Shieh Y T, Yang Y F. Significant Improvements in Mechanical Property and Water Stability of Chitosan by Carbon Nanotubes[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(12): 3 162–3 170.

Ⅱ族氧化物半导体光电子器件基础研究启动

近日,“973”计划项目“Ⅱ族氧化物半导体光电子器件的基础研究”启动会在长春召开。中科院长春光机所、物理所、上海光机所和南京大学、中山大学、东南大学、吉林大学等单位将瞄准目前半导体领域的前沿和热点,把Ⅱ族氧化物半导体作为主要研究对象,以期在短波长激光器件和紫外光电探测器等方面实现突破,建立相关理论和技术创新体系,发展具有我国自主知识产权的短波长光电子器件。

据介绍,以硅为代表的第一代半导体的发展引发了微型计算机、集成电路的出现和整个信息产业的飞跃。第二代半导体砷化镓等的出现促成了信息高速公路的崛起和社会的信息化。宽禁带半导体作为第三代半导体,在固态照明、短波长半导体激光和紫外光电探测等领域有明显优势,其继续发展必将极大改善人们的生活。

作为第三代半导体的典型代表,Ⅱ族氧化物半导体具有更大的激子结合能,有望实现室温激子型发光器件和低阈值激光器件。

近年来,我国在Ⅱ族氧化物半导体方面的研究工作取得了一系列重大进展:以多种方法实现了氧化锌的p型导电特性;在国际上率先在廉价的蓝宝石衬底上实现了氧化锌同质结的电致发光,以及异质结的电注入受激发射和高性能的紫外光电探测等,与国外同类材料和器件的技术指标相比达到国际先进甚至领先水平。

据悉,该项目包括Ⅱ族氧化物中的杂质调控、生长模式控制、微腔构建以及激光模式控制等关键科学问题。项目首席科学家为中科院长春光机所研究员申德振。

该项目有望推动我国在宽禁带半导体领域的研究水平和创新能力,满足国家在白光照明、太空星际通讯等事关国防安全和国民经济发展的一系列重大问题上对短波长发光二极管、半导体激光器、紫外光电探测器等关键元器件的战略需求。

(来源:科学时报)