

富勒醇与阳离子聚电解质复合薄膜的制备与表征*

余海湖** 姜德生

(武汉理工大学光纤中心 武汉 430070)

摘 要 采用静电自组装技术制备了富勒醇与聚对亚苯亚乙烯基(PPV)的前驱体、聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)的复合薄膜,利用紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)、原子力显微镜(AFM)、透射电镜(TEM)和X射线光电子能谱(XPS)对薄膜进行了表征。UV-Vis吸收光谱显示,在特定波长下自组装薄膜的吸光度与薄膜的双层数成线性关系,组装过程具有一致性与重复性。AFM图象显示富勒醇组装到基片表面后形成直径为几十到100多nm的团簇。富勒醇溶液过滤后组装薄膜,薄膜具有较好的均匀性;富勒醇溶液不过滤,直接组装薄膜,将在薄膜中引入C₆₀晶粒。XPS分析结果提示C₆₀被羟基修饰并通过静电吸引机制与阳离子聚电解质组装成膜。富勒醇与PPV的前驱体、PDDA具有很好的自组装性能,膜层间的结合力较强,所组装的薄膜具有较高的牢固度。

关键词 富勒醇, 阳离子聚电解质, 自组装, 复合薄膜

碳元素的第三种同素异形体C₆₀^[1]具有奇异的结构和独特的光、电、磁等性能,自1985年被发现以来受到各国学者的重视。1990年能够制取常量C₆₀的电弧加热法被报道后,相关研究趋于活跃,研究领域涉及到化学、材料学、光电子学等多个学科。一般认为C₆₀具有重要研究价值,在光电子、新材料、生物化学等许多领域具有广阔的应用前景。C₆₀及其衍生物的重要应用形式为固体薄膜^[2]。C₆₀及其衍生物的薄膜可采用分子组装、液相或气相沉积等技术获得。静电吸附自组装技术为分子组装技术之一,该法由Decher等^[3]提出,具有操作简单、薄膜的稳定性较好、对环境友好等优点而受到学者们的关注,已被用于组装聚电解质、生物大分子、无机纳米粒子、金属纳米粒子等的复合薄膜^[4]。C₆₀的羟基化合物C₆₀(OH)_n被称为富勒醇(fullerols),由于含有多个羟基而易溶于水,将非极性分子C₆₀转化为水溶性的化合物对于扩展C₆₀的应用范围有很大意义,国内外学者对合成富勒醇的一些途径作了报道^[5]。本文将报道富勒醇与聚对苯撑乙烯的前驱体、聚二烯丙基二甲基氯化铵的复合薄膜的静电吸附自组装,以及应用紫外-可见光吸收光谱、原子力显微镜等对薄膜表征的结果。

1 实验部分

富勒烯购自Aldrich,为C₆₀与C₇₀的混合物,二者的比例为9:1,实验前未作分离处理,文中所指C₆₀均系该混合物。富勒醇采用Chiang等报道的方法合成^[5],用于组装薄膜的富勒醇水溶液的浓度为 2.5×10^{-2} mol/L,在组装薄膜之前将溶液过滤。聚对亚苯亚乙烯基[Poly(*p*-phenylene vinylene), PPV]的前驱体采用文献[6]所报道的方法合成,水溶液的浓度为 1×10^{-3} mol/L。聚二烯丙基二甲基氯化铵[Poly(diallyldimethylammonium chloride), PDDA]购自Aldrich,实验时将20 wt %的原液用超纯水稀释到 1×10^{-2} mol/L。实验中所使用的超纯水采用Barnstead Nanopure系统制备,电阻率约为18.0 MΩ·cm。基片为单晶硅片、石英玻璃和铟-锡氧化物(ITO)膜玻璃。单晶硅、石英玻璃基片先用piranha溶液(98%的浓硫酸与30%的H₂O₂,二者的体积比为7:3)处理及超纯水清洗,再用体积比为1:1:5的浓氨水/H₂O₂/H₂O溶液处理及超纯水清洗,氮气吹干备用。ITO膜玻璃在丙酮、乙醇和超纯水中超声波清洗,氮气吹干备用。

薄膜的组装过程是,将基片浸入阳离子聚电解质的水溶液中5 min,取出用超纯水清洗数次,在基片上形成阳离子聚电解质层;再浸入富勒醇的水溶液中5 min,取出用超纯水清洗数次,在阳

* 2001-07-26 收稿, 2001-09-08 修稿; 湖北省自然科学基金资助项目(基金号 2000J002); ** 通讯联系人

离子聚电解质层上形成富勒醇层.一层阳离子聚电解质和一层富勒醇合在一起称为一个双层.重复以上步骤,直到在基片上组装上一定厚度的薄膜.

薄膜的组装过程采用紫外-可见光吸收光谱(UV-vis absorption spectroscopy, UV-Vis)监测,仪器为 Hitachi U-2010 型紫外-可见光光谱仪.薄膜采用 X 射线光电子能谱仪、透射电镜和原子力显微镜表征. X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)在 Perkin-Elmer PHI 5400 型 X 射线光电子能谱仪上测定,以 $Mg K_{\alpha}$ 射线作为光源,以真空油污碳作为内标($C_{1s} = 285.0 \text{ eV}$).透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)分析采用 JEOL JEM-200 CX 型透射电镜,原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)分析采用 Digital Instruments Nanoscope III 型 SPM 系统,AFM 图像采用轻敲模式(Tapping-mode)获得.

2 结果与讨论

在弱酸性及碱性水溶液中,按上述步骤处理过的单晶硅片、石英玻璃和 ITO 膜表面带负电荷. PPV 前驱体和 PDDA 的化学结构如图 1 所示,电离后带正电荷.表面带负电荷的基片浸入 PPV 前驱体或 PDDA 的水溶液中,在静电引力的作用下,PPV 前驱体或 PDDA 上的正电荷基团吸附到基片表面并使聚离子固定.聚离子吸附到基片表面后将基片表面上的负电荷屏蔽,剩余电荷在基片的外表面形成净正电荷分布. PPV 前驱体和 PDDA 在石英玻璃表面的吸附见图 1. 富勒醇分子 $C_{60}(OH)_n$ 显弱酸性,在碱性条件下发生解离反应而带负电荷.当表面被阳离子聚电解质覆盖而带正电荷的基片浸入富勒醇的水溶液中,由于静电力作用,富勒醇吸附并固定到阳离子聚电解质层上.富勒醇吸附层掩蔽掉阳离子聚电解质层的正电荷并使薄膜外表面形成净负电荷分布.重复以上浸镀过程,阳离子聚电解质和富勒醇被交替地组装到基片表面.

阳离子聚电解质和富勒醇在 ITO 膜玻璃、石英玻璃表面上的组装过程采用 UV-Vis 光谱监测.图 2 为 PPV 的前驱体与富勒醇组装到 ITO 膜玻璃上的吸收光谱,因为 ITO 膜玻璃在大约 360 nm 以下有强烈光吸收,故只给出了 360 nm 以上的吸收谱.图 3 为 PDDA 与富勒醇组装到石英玻璃表面上的 UV-Vis 吸收谱,PDDA 在紫外-可见光光谱区

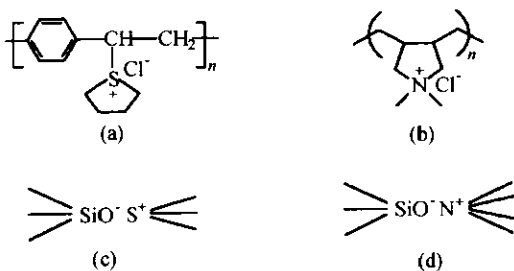


Fig. 1 Chemical structures of PPV precursor (a) and PDDA (b), and schematic illustration of the adsorption of the charged groups on fused silica glass (c, d)

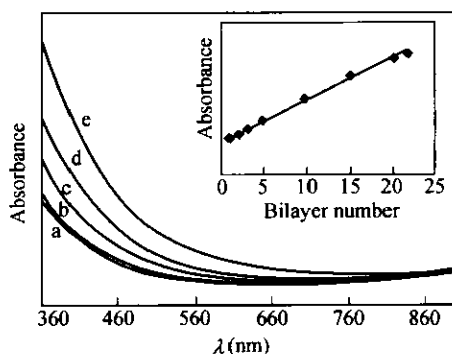


Fig. 2 Optical absorption spectra of PPV precursor/fullerol thin films self-assembled on ITO glass (a: uncoated ITO glass; b: 1, c: 5, d: 10, and e: 20 bilayers).

The inset shows the linear relationship of the absorbance at 360 nm with the bilayer number of the films.

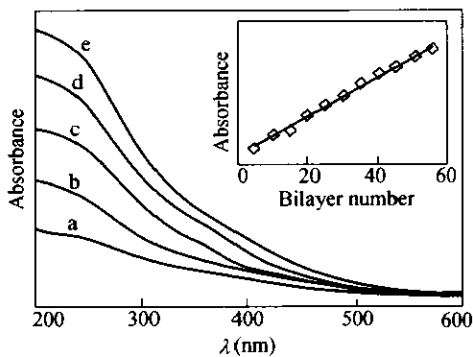


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PDDA/fullerol thin films self-assembled on fused silica glass (a: 10, b: 20, c: 30, d: 40 and e: 50 bilayers).

The inset shows the linear relationship between the absorbance at 200 nm and the bilayer number of the films.

基本上是透明的, PDDA/富勒醇自组装复合膜的光吸收主要缘于富勒醇对光的吸收.富勒醇的水溶液为浅棕色, PPV 前驱体/富勒醇、PDDA/富勒醇自组装薄膜亦为浅棕色,随薄膜双层数增加,棕色

加深.图 2 和图 3 显示,如果扣除基片的吸收,在相同波长范围内,PPV 前驱体/富勒醇、PDDA/富勒醇自组装薄膜有相似的光吸收特性.图 2 和图 3 中的插图显示出两种体系的自组装薄膜在特定波长处的吸光度与薄膜的双层数成线性关系.根据 Lambert-Beer 定律可知,吸光度与光程上物质的量成正比,因此可以判断,两种自组装体系每组装一双层能将等量的物质沉积到基片表面,组装过程具有一致性与重复性.另外,在同一样品不同位置上测试,吸光度的差别很小,表明自组装薄膜具有很好的均匀性.

图 4 为石英玻璃衬底上的 10 双层 PDDA/富

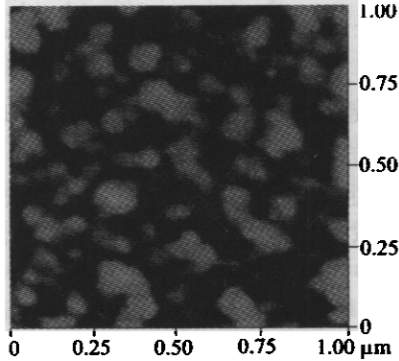
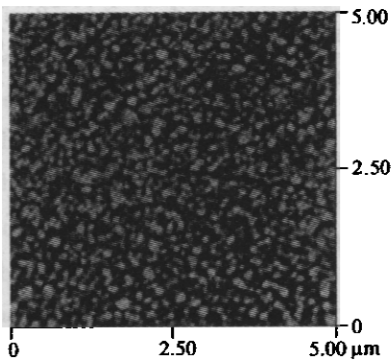


Fig. 4 Tapping-mode AFM images of a 10-bilayer PDDA/fullerol thin film self-assembled on fused silica glass

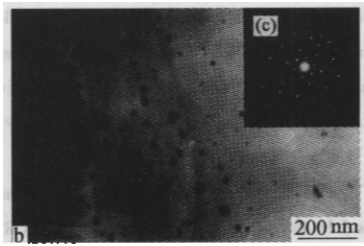
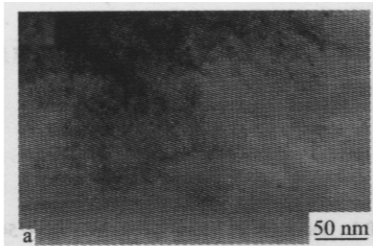


Fig. 5 TEM pictures of PDDA/fullerol thin films

a) self-assembled from filtered fullerol solution; b) Self-assembled from unfiltered fullerol solution; The inset (c) shows the electron diffraction pattern of crystalline C₆₀ embedded in film(b).

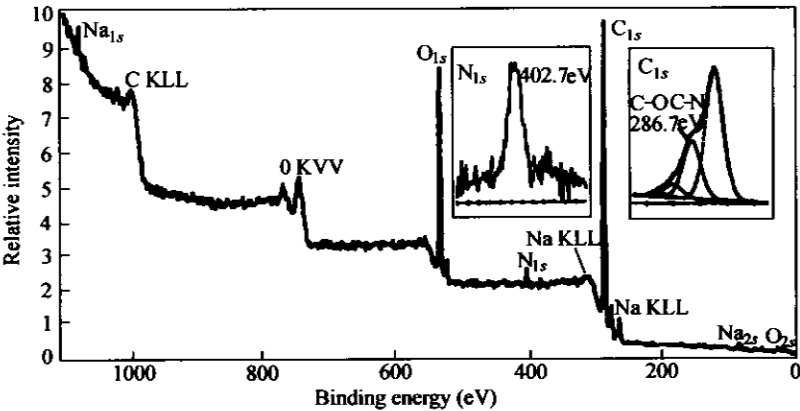


Fig. 6 Survey, C_{1s} region and N_{1s} region XPS spectra of a PDDA/fullerol thin film of 100 bilayers

富勒醇水溶液过滤后组装薄膜,将薄膜从基片上刮下置于透射电镜下观察,视域内的图象的衬度基本一致(见图 5a);如果不过滤,直接组装薄膜,在透射电镜下可以观察到薄膜中存在黑色颗粒(见图 5b),对黑色颗粒作电子衍射实验可获得清晰的衍射斑点图(见图 5b 中的插图 c),经标定为 C_{60} 单晶的衍射谱^[7]。

图 6 为在石英玻璃表面上组装的 100 双层 PDDA/富勒醇复合薄膜的 XPS 全谱及 C_{1s} 、 N_{1s} 区域的高分辨谱。全谱显示,在石英玻璃表面组装 PDDA/富勒醇薄膜后,与玻璃中 Si 元素相关的信号已检测不到,说明玻璃表面已完全被自组装薄膜覆盖。在全谱上只能观察到 C、O、N、Na 几种元素的信号,其中 Na 是在调整富勒醇水溶液、PDDA 水溶液以及超纯水的 pH 值时加入 NaOH 引入并带到薄膜上的,C、O、N 与富勒醇和 PDDA 有关,这说明薄膜在组装过程中未受到污染。根据退卷积谱拟合, C_{1s} 区域高分辨谱上的 C_{1s} 峰可以拟合为

285.0、286.7、288.1 和 289.2 eV 4 个峰,其中 286.7 eV 归属于样品中 C—O、C—N 键的 C_{1s} 的结合能^[8,9]。 C_{1s} 的高分辨谱与 Chiang^[5] 报道的结果相似,但 286.7 eV 峰的相对强度较高,这应该与 PDDA 引入 C—N 有关。在 N_{1s} 区域的高分辨谱图上,402.7 eV 归属于 PDPA 中季铵阳离子基团的氮正离子的结合能。检测到 C—O 的信号提示 C_{60} 被羟基修饰,检测到氮正离子的信号提示富勒醇与 PDPA 的复合薄膜是基于静电吸引机制组装而成。

富勒醇与 PPV 的前驱体及 PDPA 具有很好的自组装性能,在一般实验条件下薄膜都能稳定生长。与许多体系的自组装薄膜相比较,富勒醇与 PPV 的前驱体及 PDPA 的自组装薄膜具有较高的牢固度,能耐受一定强度的外力的作用,说明富勒醇与聚电解质间的静电力作用较强。易于组装和具有较高的牢固度将成为富勒醇基自组装薄膜生产与应用的有利条件。

致谢 部分工作完成于 Department of Electrical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA。作者感谢 Richard O. Claus 教授所给予的指导,感谢 Yan-jing Liu 博士和 You-xiong Wang 博士所提供的帮助。

REFERENCES

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. *Nature*, 1985, 318: 162 ~ 163
- 2 Li Tianbao(李天宝), Li Xinhai(李新海), Huang Kexiong(黄克雄), Jiang Hanying(蒋汉瀛), Li Jing(李晶), Cai Zhiguang(蔡志光), Li Jun(黎军), Zhao Shankai(赵善楷). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 1999, 20: 680 ~ 683
- 3 Decher G, Hong J D. *Ber Bunsen Phys Chem*, 1991, 95: 1430 ~ 1434
- 4 Fendler J H. *Chem Mater*, 1996, 8: 1616 ~ 1624
- 5 Chiang L Y, Wang L Y, Swirczewski J W, Soled S, Camerton S. *J Org Chem*, 1994, 14: 3960 ~ 3968
- 6 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. *Nature*, 1990, 347: 539 ~ 541
- 7 Mendoza D, Gonzalez G, Escudero R. *Adv Mater*, 1999, 11: 31 ~ 33
- 8 Briggs D, Beamson G. *Anal Chem*, 1992, 64: 1729 ~ 1736
- 9 Bomben K D, Dev S B. *Anal Chem*, 1988, 60: 1393 ~ 1397

SELF-ASSEMBLY AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE THIN FILMS OF FULLEROLS AND POLYCATIONS

YU Haihu, JIANG Desheng

(*Fiber Optic Sensing Technology Center, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*)

Abstract Fullerols were electrostatically self-assembled into composite thin films with the precursor of poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) and with poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). The composite thin films were characterized by UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The UV-Vis data showed that there were linear increments in the optical absorption at given wavelengths of the composite thin films as the bilayer numbers of the thin films were increased and that the assembling processes were consistent and reproducible from bilayer to bilayer. AFM images showed that clusters of dozens to a hundred or so nanometers in diameter were formed after the fullerols were assembled onto the substrates. If the aqueous solutions of fullerols were filtered before thin film assembling, the composite thin films would be statistically uniform. Otherwise, crystalline C₆₀ would be embedded into the thin films. XPS data confirmed that C₆₀ was modified into fullerols and electrostatically assembled with the polycations. Fullerols can easily be assembled with PPV precursor and PPDA into composite thin films, the resulting thin films being tougher than many self-assembled polyelectrolyte thin films perhaps due to stronger electrostatic attractive interaction between the fullerols and the polycations.

Key words Fullerols, Polycation, Self-assembly, Composite thin film