研究论文

模板诱导法制备 CS/MnS 有机无机纳米复合膜

王 珊， 杨小玲， 张曼晨
（咸阳师范学院 化学与化工学院，陕西 咸阳 712000）

摘要：通过壳聚糖模板剂，利用模板诱导法合成了 CS/MnS 有机无机纳米复合膜。FTIR 结果显示，形成了 CS/MnS 有机无机复合材料；利用 SEM 观察了 CS/MnS 复合膜的表面；UV-Vis 的吸收峰表明，所制备的 MnS 纳米微粒尺寸约为 50 nm。TGA、DSC 的结果表明，在壳聚糖和纳米颗粒间存在着强力的相互作用。

关键词：壳聚糖；硫化锰；模板诱导法
中图分类号：O 636.1；Q 539　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673—1689(2013)12—1270—04

CS/MnS Composite Film Synthesized by a Template-Mediated Route

WANG Shan， *YANG Xiao-ling*， *ZHANG Man-chen*
(School of chemistry and engineer of Xianyang normal college，Xianyang 712000，China)

Abstract：Chitosan (CS)/MnS composite film was prepared by a template- mediated route. Its structure was characterized by infrared spectra analysis(IR).The surface morphology of the CS/MnS composite film was examined using a scanning electron microscope. UV-Vis spectra were used to characterize the size of MnS was about 50 nm. This TGA/DSC result indicated that a strong and uniform interaction between chitosan and nanoparticles.

Keywords：chitosan，MnS，a template-mediated route

模板法源于化学仿生学合成纳米材料的方法。可以作为模板剂的分子很多，如表面活性剂、有机生物大分子、介孔材料等等，主要是模板通过分子间作用，在液相中对前躯体进行诱导生长，从而得到具有特定结构的纳米粒子或薄膜。目前，通过模板法制备纳米材料的研究受到了科研工作者的广泛关注[1-2]。中国同济大学的吴庆生等[3-4]以鸡蛋壳的内膜调控，制备得到了纳米 PbS、PbSe 晶体和刺球状的羟基磷灰石。郭中满等[5]用成分中含有正硅酸乙酯的营养液栽培芦荟，以芦荟叶的外表皮细胞壁模板状植被，得到了纳米 SiO_2 晶体。一般情况下，是用聚合物的稳定作用来保护荧光量子点及其发光性能。基于纳米晶的复合物材料，可用于荧光标记、荧光涂料，还可广泛用于制备太阳能电池、光催化剂、LED 器件，以及传感器等。

壳聚糖(Chitosan，简称 CS)分子中存在着活泼羟基、酰胺基、氨基等功能性基团，常被用来作为模板，模拟天然贝壳中的生物矿化过程。如王红艳[6]等

收稿日期：2013-04-24
基金项目：国家自然科学基金项目 (21102121)；陕西省教育厅专项科研计划资助项目 (2013JK0643)；大学生科研训练项目 (201210722004)。
作者简介：王 珊(1977—)，女，陕西周至人，讲师，主要从事高分子合成研究。E-mail：shanwang2005@163.com

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

利用壳聚糖为模板,通过控制温度,得到了两种不同形状的纳米硒,温度低时纳米硒为球形,温度高时为棒状。以壳聚糖易于成膜的性质,利用分子上的活性氨基与过渡金属的配位性能,通过模板诱导法制备得到有机无机复合膜。并通过 FTIR、SEM 电镜等手段对其进行了表征。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

五水硫酸锰,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司产品;硫代乙酰胺,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司产品,甲醛,分析纯,洛阳市化学试剂厂产品;冰乙酸,分析纯,天津市红岩化学试剂厂产品。

红外光谱仪,上海璟瑞科学仪器有限公司制造;差示扫描热量仪,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司制造;循环伏安仪,日本 SHIMADZU 公司制造;KQ5200DE 数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司制造;TD2001 型电子天平,天津市秦斯特仪器有限公司制造。

1.2 实验原理

实验原理如图 1 所示。

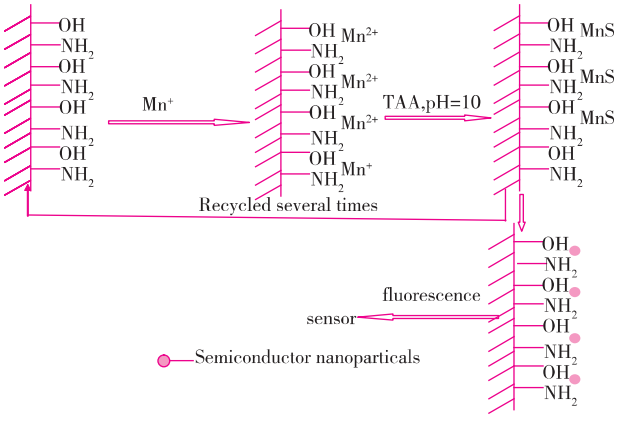


图 1 CS/MnS 复合膜的制备原理

Fig. 1 Preparation of CS/MnS nanocomposite

1.3 实验步骤

1.3.1 基片清洁 将基片置于新配制好的铬酸洗液中浸泡 24 h,然后取出,先用大量蒸馏水洗涤,再用超声处理,然后用蒸馏水充分洗涤后活化,在室温下放置备用。

1.3.2 壳聚糖/硫化锰复合膜的制备

1)先配制 0.25 mol/L 的醋酸溶液,称取 100 mL 该醋酸溶液,将壳聚糖制备为质量分数 1%的溶液。

2)在上述溶液中加入交联剂甲醛溶液,搅拌 15 min 后置于准备好的玻璃载片上流延成膜,置于 30~40 ℃的烘箱中烘干 3~5 h,然后取出基片。

3)将此膜浸泡入浓度为 1×10^{-4} mol/L 的硫酸锰溶液中,10~12 h 后烘干备用。

4)烘好的基片放入配制好的硫代乙酰胺(TAA)溶液中,浸泡 10~12 h,取出洗涤并干燥,重复上述操作 5 次,得到 CS/MnS 有机无机纳米复合膜。

1.3.3 产品的结构表征

1)红外光谱的测定:在常温下,用 KBr 压片,将所得到的 CS/MnS 有机无机纳米复合膜利用 IRPrestige-21 型红外光谱仪测定其红外光谱,并进行谱图分析。结果见图 2。

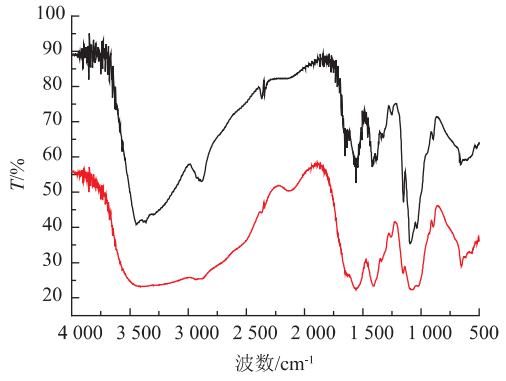


图 2 壳聚糖、CS/MnS 红外光谱图

Fig. 2 FTIR of chitosan and CS/MnS film

2)DSC(示差扫描量热仪)测定:用 Q100 型 DSC 仪器,升温速度为 20 ℃/min,测试温度为 10~350 ℃,在氮气保护下测定合成得到的 CS/MnS 有机无机纳米复合膜的玻璃化转变温度。

3)扫描电镜:对得到的 CS/MnS 有机无机纳米复合膜喷金处理后,利用 JSM-6380 扫描电镜仪进行扫描,并研究 CS/MnS 复合膜中 MnS 颗粒的均匀程度。

4)紫外测定:利用 SPECORD 50 型紫外可见分光光度计,以蒸馏水作为参比,在 200~400 nm 之间进行紫外测定,从而得到 CS/MnS 有机无机纳米复合膜的最大吸收波长。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

在常温下,用 KBr 压片,将所得到的 CS/MnS 有

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

机无机纳米复合膜利用 IRPrestige-21 型红外光谱仪测定其红外光谱,并进行谱图分析。

如图 2 所示，在 3 480 cm^{-1} 处 CS/MnS 复合膜出现峰值,说明-NH_2 或-OH 参与螯合。CS/MnS 复合膜中羟基、C—O 伸缩振动吸收峰分别为 1 100 cm^{-1} 和 1 050 cm^{-1} 处,说明 CS 中的羟基参与 MnS 的螯合。CS/MnS 复合膜中酰胺谱带为 1 550 cm^{-1} 向低频位移,说明-NH_2 参与螯合。另外,在 1 000~1 700 cm^{-1} 区间内峰强度变化很大,这有可能是由于-NH_2 参与了与 MnS 的螯合,N 原子上的孤对电子有进入锰的空轨道的可能,C—N 键的电子云向 N 原子转移，引起 C—N 键的偶极距增大,使得峰强度变大。在1 450 cm^{-1} 附近出现了新的硫键,这就说明该物质中存在 MnS,由此可以证明该物质就是所制备的CS/MnS 复合膜。

2.2 TGA 分析

对 CS/MnS 有机无机纳米复合膜进行 TGA 实验，其结果如图 3 所示,CS/MnS 有机无机纳米复合膜在800 ℃ 完全失重,说明复合膜具有比较高的热稳定性。其热分解起始温度是 275 ℃。证明在壳聚糖和MnS 间存在比较强的相互作用。而且经过 TGA 分析可以得知,其中 MnS 在复合材料中的质量分数约 5%。

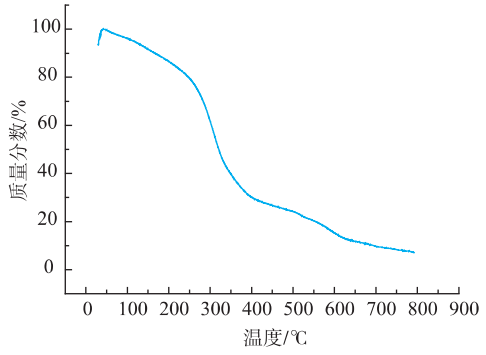


图 3 CS/MnS 膜的 TGA 分析图

Fig. 3 TGA figure of CS/MnS film

2.3 DSC 分析

将制备出来的 CS/MnS 有机无机纳米复合膜和 CS 膜分别用示差扫描量热仪测定。测试温度为 10~330 ℃,升温速率为 20 ℃/min,其 DSC 图见图 4。由图 4 可知，在壳聚糖膜和 CS/MnS 有机无机纳米复合膜的 DSC 升温曲线上,100 ℃左右均出现了非常宽的吸热峰。可以认定为溶剂挥发所引起。而且由于壳聚糖膜中溶剂较多,其 100 ℃处吸热峰宽度更大。壳聚糖膜的热分解发生在 250 ℃左右，而 CS/MnS 有机无机纳米复合膜的玻热分解发生温度为 265 ℃。由于无机物的存在,进一步提高了稳定性,印证了 TGA 中壳聚糖和 MnS 存在比较强的相互作用。

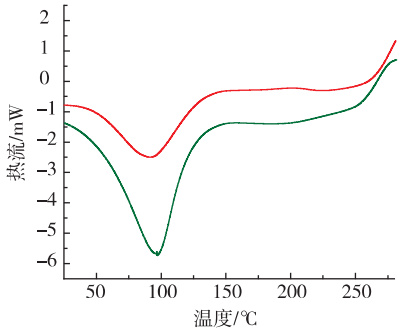


图 4 壳聚糖膜、CS/MnS 膜的 DSC 图

Fig. 4 DSC figure of chitosan film and CS/MnS film

2.4 紫外光谱分析

如图 5 所示为 CS/MnS 纳米复合膜以二次水为溶剂，在 200~400 nm 之间进行紫外测定分析的紫外光谱图。由于复合膜中 MnS 为纳米级的结构,由于纳米尺寸的量子效应,产物的吸收光谱表现为宽的吸收带。其最大吸收波长位于 305 nm 处,与体相材料(387 nm)[7]相比明显地出现了蓝移,这是由于产物中纳米结构的量子尺寸效应所致。通过其紫外光谱谱图线条平滑,而且吸收峰尖锐,证明复合膜中的颗粒大小均匀,而且处于纳米级。证明了产物中半导体由于材料的尺寸纳米化而发生了显著的量子效应和表面效应,从而引起光致发光性能的改变。

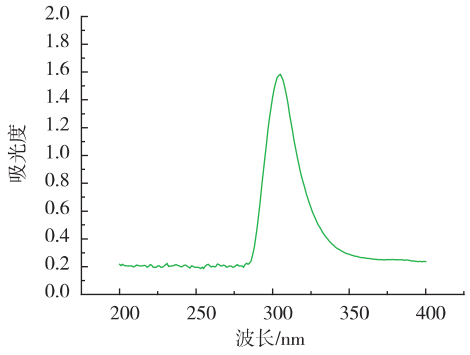


图 5 CS/MnS 的紫外光谱图

Fig. 5 UV figure of CS/MnS film

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.5 扫描电镜分析

图 6 显示的是所得产物的 SEM 照片。

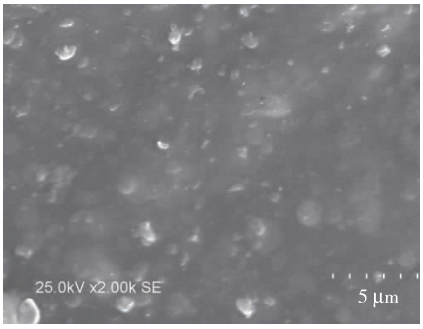


图 6 CS/MnS 的紫外光谱图

Fig. 6 SEM of CS/MnS film

从图 6 可以看出,以壳聚糖膜为模板所得到的 MnS 纳米晶为近球形,由标尺计算所得,小颗粒的粒径约为100 nm, 大颗粒的粒径约为 1 500 nm 左右。可能的原因是高分子链簇集引起表观上颗粒增大的现象,实际上颗粒与颗粒之间被高分子链所隔离,这点从紫外吸收的单峰可以予以证实。引起团聚的原因可能是壳聚糖的空间结构和官能团分布得不均匀所致。通过紫外光谱最大吸收峰的位置,纳米 MnS 实际颗粒大小应为 50 nm[8]。壳聚糖模板上的氨基首先与 Mn^{2+}形成络合物,Mn^{2+}聚集而形成核位点。S^{2-}通过扩散至 Mn^{2+}处而成核,由于 TAA 不断分解 S^{2-}而反应生成 MnS 粒子; 而壳聚糖大分子链的存在及活性基团的位置限制了硫离子的扩散,而生成的粒子包裹在壳聚糖的空间结构中,从而形成了复合膜的结构。

3 结 语

以壳聚糖为模板,在室温下通过模板诱导法制备出了 CS/MnS 纳米复合膜。通过 DSC 表征,发现 CS/MnS 纳米复合膜有较好的稳定性,尖锐的 UV - Vis 吸收峰说明其光学性质良好。壳聚糖的耐水性强,其胶粘性能远强于大豆胶体和酪蛋白质。此复合材料在胶黏剂、光电领域有可能具有广泛的应用前景。

参考文献:

[1] Song Y J, Robert M, Rachel M, ea al. Synthesis of platinum nanowire networks using a soft template [J]. **Nano Letters**, 2007, 7(12): 3650–3655.

[2] Cheng L F, Zhang X T, Liu B. Template synthesis and characterization of WO_3/TiO_2 composite nanotubes [J]. **Nanotechnology**, 2005, 16: 1341–1345.

[3] Liu J K, Wu Q S, Ding Y P. Self–assembly and fluorescent modification of hydroxyapatite nanoribbon spherulites[J]. **Eur J Inorg Chem**, 2005, 20: 4145–4149.

[4] Liu J K, Wu Q S, Ding Y P. Controlled synthesis of different morphologies of BaWO4 crystals through biomembrane/organic–addition supramolecule templates[J]. **Cryst Growth and Des**, 2005, 5(2): 445–449.

[5] **郭中满,王荔军,陈霞. 生物矿化合成纳米针状** SiO_2[J]. **高等化学学报**, 2000, 21(6): 847–848.
GUO Zhong–man, WANG Li–jun, CHEN Xia. Synthesis of the Needle–like silica nanoparticles by biomineral method[J]. **Chem J Chinese Univ**, 2000, 21(6): 847–848.(in Chinese)

[6] **王红艳,张胜义,刘明珠,等. 壳聚糖模板法制备纳米硒**[J] . **应用化学**, 2004, 21(8): 788–792.
WANG Hong–yan, ZHANG Sheng–yi, LIU Ming–zhu, et al. Synthesis of selenium nanoparticles in the presence of chitosan template[J]. **Chinese J Appl Chem**, 2004, 21(8): 788–792.(in Chinese)

[7] Jun Y W, Jung Y Y, Cheno J. Architectural control of magnetic semiconductor nanocrystals [J]. **J Am Chem Soc 2002**, 124(4): 615–619.

[8] Zhang Y C, Wang H, Wang B, et al. Low–temperature hydrothermal synthesis of pure metastable γ–manganese sulfide (MnS) crystallites[J]. **J Cryst Growth**, 2002, 243(1): 214–217.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net