层状复合金属氢氧化物纳米复合薄膜的层层组装

张平, 陆军*, 段雪

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: lujun@mail.buct.edu.cn

2015-07-25 收稿, 2015-08-26 接受, 2015-10-21 网络版发表

国家自然科学基金(21171017, 21322104)和国家重点基础研究发展计划(2014CB932101)资助

摘要 层状复合金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一类客体分子或离子在主体层板间高度有序排列的层状无机化合物, 丰富的插层组装化学使其在吸附、催化、光化学、电化学、生物医药、能源等领域广泛应用. 近年来, 基于LDHs复合超薄膜材料的构筑和应用引起国内外研究者的极大兴趣, 本文从LDHs的主体层板与客体分子之间的相互作用出发, 重点介绍近年来发展的基于LDHs层状结构的剥层及层层组装新方法.

关键词

LDHs
薄膜
层层组装
静电作用
氢键
范德华力

纳米材料因其介观结构特征、新颖的物理化学性质成为当今新材料研究中的重要领域, 在电子学、化工能源、生物医药、环保等领域都有着广阔的开发潜力. 纳米材料在应用到各行各业的同时, 其制备方法和性质研究也是目前国际研究热点. 其中以石墨烯为代表的二维纳米材料近年受到人们的高度关注, 目前已成为纳米材料研究领域非常活跃的一个分支.

层状复合金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一种典型的阴离子型层状材料, 以天然矿物水滑石($\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)为代表, 其主体层板的化学组成、层间阴离子的种类和数量均有可调控性, 因而表现出许多独特的物理化学性质, 也是一类重要的二维纳米材料, 在众多领域显示了广阔的应用前景. 最初国内外对LDHs的应用局限于粉体材料, 但粉体材料在使用时易流失、回收困难, 因此限制了其在传感器、催化剂及催化剂载体、光电器件等领域的广泛应用. 随着对LDHs的深入研究, 基于LDHs的薄膜研究便成了目前新的研究热点^[1], 已发展了多种方法用于LDHs插层组装结构薄膜的构筑, 主要有^[2]: 层层自组装法、电泳沉积法、溶剂挥发法、原位生长法、胶体沉积法、Langmuir-Blodgett(LB)

法和旋转涂膜法. 其中层层组装法以其特有的优势, 发展最快.

层层组装(layer-by-layer, LBL assembly)这一概念由Decher等人在1991年提出, 最初Iler^[3]报道了将表面带有电荷的固体基底浸入在带有相反电荷的胶体溶液中交替沉积, 从而获得胶体微粒的超薄膜. 但当时这种基于带相反电荷的物质间以静电相互作用为推动力的超薄膜制备技术并没有引起人们的注意. 直到1997年Decher^[4]提出了静电交替层层组装技术, 并将其应用于聚电解质和有机小分子超薄膜的制备中, 这种超薄膜的技术才引起人们的关注. 这种层层组装制备超薄膜的技术十分简单, 以聚阴离子和聚阳离子组装在带正电的基底上交替沉积形成超薄膜为例(图1): 首先将带正电的基底浸入聚阴离子溶液中, 静置一段时间后取出, 用水冲洗基底, 去掉表面物理吸附的聚阴离子, 并干燥; 然后将该基底浸入聚阳离子溶液中, 静置一段时间后取出, 用水冲洗, 并干燥. 这样就完成了聚阴离子和聚阳离子组装的一次循环, 重复以上步骤便可得到多层(聚阴离子/聚阳离子)_n超薄膜. 此方法具有成膜物质丰富、操作简单、制作成本低等诸多优点, 且有利于充分发挥构筑基

引用格式: 张平, 陆军, 段雪. 层状复合金属氢氧化物纳米复合薄膜的层层组装进展. 科学通报, 2015, 60: 3454–3464

Zhang P, Lu J, Duan X. Progress in layer-by-layer assembly method of nanocomposite film based on layered double hydroxides (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3454–3464, doi: 10.1360/N972015-00838

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00838>

图1 基于聚阳离子/聚阴离子间静电相互作用的超薄膜层层组装过程

Figure 1 Layer-by-layer assembly process diagram of polycation/polyanion ultrathin films based on the electrostatic interaction

元间的协同效应,受到研究者的广泛关注^[5-7].近年来,基于LDHs的纳米复合薄膜也受到了广泛的关注^[8,9].除了聚电解质外,其他物质如有机小分子、有机/无机纳米粒子、微胶囊、生物大分子等均可以通过适宜的成膜推动力构筑到薄膜当中.本文从LDHs的主体层板与客体分子之间的相互作用出发,重点介绍近年来发展的层层组装技术制备基于LDHs的纳米复合薄膜.

1 LDHs纳米片的剥离制备

层板剥离是制备无机纳米片的一种有效方法,LDHs纳米片是层层自组装技术制备LDHs薄膜的理想构筑基元.LDHs层状化合物的层板内存在强的离子键作用,层板和层间客体之间则存在静电力及弱的相互作用力(如范德华力、氢键等).因此层与层之间容易插入其他阴离子而撑开或发生溶胀导致层板剥离,且层板内部结构不受影响.层状化合物剥离后可得到单层或若干层的片状纳米晶,称为纳米片.由于纳米片的厚度极薄(约为1 nm/单片层),因此显示出许多新颖的物理和化学特征,可用于制备结构各异的功能复合纳米材料.

LDHs层板电荷密度很高,其层板的剥离比较困难.Adachi-Pagaon等人^[10]最早报道了LDHs剥离,他们将十二烷基硫酸根(DS)插入ZnAl-LDHs层间,并考察了其在不同溶剂中的剥离行为.研究发现,DS-LDHs在水、甲醇、乙醇、丙醇、己烷中的剥离程度较低,形成的胶状溶液稳定性很差,而在丁醇或更高级醇(如戊醇和己醇)中则可实现完全剥离,所形成的胶体溶液可存放较长时间.Hibion课题组^[11]将氨基酸插层的MgAl-LDHs在甲酰胺中实现了剥离,主要是利用了氨基酸和甲酰胺之间、相邻甲酰胺分子之间均

会形成很强的氢键相互作用,使得大量甲酰胺分子进入了LDHs层间,从而导致层板溶胀并实现剥离.由于有机溶剂的环境污染问题,他们进一步发展了一种环境友好的LDHs剥离方法,直接将乳酸根插层的LDHs在水中搅拌数天后,得到层板剥离的LDHs胶体溶液^[12].该方法的剥离效率(每升水剥离10~20 g LDHs)也大幅提高,远高于有机溶剂的剥离效率(1.5~3.5 g/L).

以上介绍的几种剥离方法均需利用有机物对LDHs的层间微环境进行改性,且无直接证据表明获得的LDHs纳米片为单层,大部分由若干层LDHs单层纳米片堆垛形成.Sasaki课题组^[13]利用未经有机阴离子插层改性的MgAl-NO₃ LDHs作为前躯体,直接在甲酰胺中实现了剥离,得到的LDHs纳米片具有典型的二维形貌特征,横向尺寸为微米级.AFM照片显示得到的LDHs纳米片为单片层.剥离过程如图2所示,首先大量甲酰胺分子进入LDHs层间,形成一种亚稳的溶胀相,由于甲酰胺的强极性和显著增大的LDHs层间距,经机械振动或搅拌后,LDHs层板与层间物种发生分离,生成单层纳米片.此外,Sasaki课题组^[14,15]也成功实现了含过渡金属的LDHs(如CoNi, CoAl, NiAl等)的剥离,得到的纳米片为构筑光、电、磁、催化、吸附等功能薄膜提供了很好的结构/功能基元.

近些年来,研究者已在LDHs纳米片的制备上做了很多工作,可通过自上而下剥离的方式获得LDHs纳米片,如在丁醇^[10]、丙烯酸酯^[16]、CCl₄^[17]、甲苯^[18,19]、甲酰胺^[11,13]、N,N-二甲基甲酰胺/乙醇混合液^[20]、水^[12]和二甲亚砜^[21]等溶剂中剥离,O'Hare课题组^[22]通过十二烷基硫酸钠DDS形成反胶束调控LDH的成核和生长得到了直径在18~100 nm,厚度约为5 nm的CaAl

图2 LDHs在甲酰胺中剥层过程示意图

Figure 2 Schematic illustration of the possible LDHs delamination mechanism in formamide

LDHs纳米片. 通过自下而上的方法也可获得LDHs纳米片, 如Hu等人^[23,24]用一步法直接合成MgAl-LDHs纳米片, 并通过AFM表明可得到单层的LDHs纳米片(0.47 nm), 且此方法也可用于NiAl-LDHs^[25]和CoAl-LDHs^[26]纳米片的制备.

2 基于静电作用的层层组装方法

随着静电组装技术研究的日益发展, 科学家已经对静电组装技术的成膜机理、超薄膜的结构控制、组分间的相互作用等有了深入的了解. 利用该技术制备基于LDHs的纳米复合超薄过程简单方便, 可实现聚阴离子、无机纳米片、中性分子、小阴离子、金属配合物以及阳离子等与LDHs纳米片的组装.

2.1 聚阴离子与LDHs纳米片的组装

传统的静电层层组装方法多适用于带大量负电荷的聚阴离子与带大量正电荷的聚阳离子或LDHs纳米片组装, 形成稳定的多层复合超薄膜, 这主要是聚阴离子取代的熵效应和电荷极性反转的结果. 聚阴离子取代吸附在LDHs纳米片的小无机阴离子(如 CO_3^{2-} , NO_3^- 等)形成稳定的聚阴离子吸附层, 热力学上是一种聚阴离子取代的熵增自发过程. 同时过量的负电荷又使得聚阴离子吸附层带负电, 薄膜表面电荷极性反转, 方便后续带正电荷的LDHs纳米片的层层组装和多层膜形成. Sasaki课题组^[27]最早采用静电层层组装技术制备了(LDHs纳米片/聚阴离子)_n多层复合薄膜. 为提高薄膜与基底之间的结合力, 预先将处理过的基片(如Si晶片或石英玻璃)浸泡在聚乙烯亚胺(PEI)溶液中20 min, 取出用水漂洗干净, 再转移到聚苯乙烯磺酸根(PSS)溶液中, 20 min后取出并用水漂洗干净, 这样使得基片上预组装了一层高分子薄膜. 然后在LDHs纳米片胶体溶液和PSS溶液中交替组装, 通过紫外-可见吸收光谱对(MgAl-LDHs/PSS)_n多层膜的生长过程进行监测, 表明采用层层组

装技术制备的(MgAl-LDHs/PSS)_n多层超薄膜每一层的组装量几乎相同. 同时, 通过X射线衍射(XRD)表征说明这种纳米超薄膜堆积方向的有序性随着组装层数的增加不断增强.

LDHs纳米片不仅可以作为杂化薄膜的组成部分, 而且可以作为分离阴离子的隔板, 在某种程度上实现了聚阴离子的长程有序排列. Yan等人^[28]将发光聚合物-磺化聚对亚苯(APPP)与LDHs纳米片层层组装于石英玻璃基底表面(图3), 得到了(APPP/LDHs)_n发光薄膜, 该超薄膜具有无机-有机杂化量子阱结构, 结果表明刚性的LDHs能够有效分离APPP, 从而避免了聚合物链之间的 π - π 相互作用导致的发光红移或者蓝移. 同样, 基于LDHs与客体分子间的静电作用, 实现了诸多聚阴离子(如磺化聚苯撑乙烯APPV^[29]、磺化聚噻吩APT^[30]等)与LDHs纳米片的组装.

除了与聚阴离子和配阴离子组装之外, LDHs纳米片与无机纳米粒子同样也可以通过静电层层组装的方法实现复合超薄膜的构筑. Zhao等人^[31]采用LBL方法将LDHs纳米片和金纳米粒子(AuNPs)交替组装

图3 (a) 磺化聚对亚苯(APPP)结构式; (b) LDHs 纳米片; (c) APPP 与 LDHs 纳米片的层层组装过程示意图^[28]

Figure 3 (a) The chemical formula of APPP; (b) the representation of one sheet of Mg-Al-LDH; and (c) assembly process for (APPP/LDH)_n ultrathin film^[28]

制备了结构有序的(AuNPs/LDHs)_n复合薄膜. LDHs纳米片作为构筑单元为金纳米粒子提供合适的化学微环境来保持其活性,并且有效抑制了金纳米粒子的聚集,使金纳米粒子在LDHs层间高度分散.

2.2 小阴/阳离子与LDHs纳米片的组装

通常聚阴离子由于带大量负电荷容易通过静电作用与LDHs纳米片层层组装成稳定的多层超薄膜,而小阴离子、小阳离子由于易脱落等问题很难直接通过简单的静电作用与LDHs组装. 目前发现只有带有较多负电荷的小阴离子可以与LDHs纳米片组装,如酞菁锌四磺酸根阴离子(ZnTSPc)^[32]、反式-(1,10-邻菲罗啉-4,7-二苯基磺酸根)钌(II)配阴离子[Ru(dpps)₃]^[33]等. Shao等人^[34]通过磁场作用下的层层组装方法,在ITO基质上得到了由CoFe-LDHs纳米片和卟啉锰制成的有序超薄膜,作为无酶传感器应用于葡萄糖的测定. 在这种超薄传感器膜中,通过纳米尺度上的组装实现了活性物质的高度分散,这种活性组分均一取向的高度分散薄膜有利于电子的传递.

基于以上层层静电组装方法构筑LDHs复合功能材料的深入理解,可以利用有机聚阴离子作为载体

实现小阴离子、小阳离子,甚至是中性小分子与LDHs纳米片的共组装,组装过程示意图如图4所示. Li等人^[35]研究8-羟基喹啉铝磺酸根(AQS)与LDHs纳米片的组装时发现,由于阴离子配合物带3个磺酸根,导致形成薄膜的发光组分组装量相对较少,薄膜的荧光强度较弱. 进一步选取3类阴离子型聚合物(聚丙烯酸PAA, 聚苯乙烯磺酸钠PSS, 聚[5-甲氧基-2-(3-磺基丙氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]PPV)与AQS分子混合后与LDHs纳米片组装,相比于单纯的(AQS/LDHs)_n薄膜,共组装方法得到的薄膜荧光强度具有明显提高. 表明以聚阴离子为载体可以提高超薄膜中组装作用力较弱的小阴离子组装量.

由于LDHs材料的层板本身带正电荷,电荷平衡原理决定了其只能与阴离子客体进行组装. 这极大地限制了LDHs类功能层状材料的发展,实现LDHs与阳离子型功能分子的组装也是该类材料制备的一个挑战. 利用共组装的方法,将聚阴离子作为载体可实现小阳离子@聚阴离子/LDHs超薄膜的构筑. 该方案的步骤如下: 首先,基于分子尺度的静电相互作用,小阳离子功能客体可吸附于聚阴离子主链上,部分平衡聚阴离子的负电荷,形成兼具负电性以及阳

图4 小阴离子、小阳离子、中性小分子-聚阴离子与LDHs纳米片层层组装过程示意图

Figure 4 Assembly process diagram of LDHs nanosheets with small anionic/cationic/small neutral molecule-polyanion

离子的功能特性的(小阳离子@聚阴离子)对;然后再将LDHs纳米片与(小阳离子@聚阴离子)对进行层层组装,构建超薄膜材料.小阳离子与聚阴离子的关系可类比于生态体系中的寄生关系,即功能的小阳离子(寄主)可有效寄生于聚阴离子(宿主)表面,有利于二者稳定地共存于LDHs纳米片形成的层状环境中.Yan等人^[36]选取光泽精二价阳离子(BNMA)和聚乙烯磺酸根阴离子(PVS)作为模型体系,将BNMA与聚合物阴离子PVS以一定比例形成混合溶液,形成的(小阳离子@聚阴离子)可作为整体与LDHs纳米片进行交替组装,进而形成有的(BNMA@PVS/LDHs)_n复合超薄膜.Liu课题组^[37-39]将带负电荷的蒙脱土(MMT)与LDHs组装形成有序的复合薄膜,该薄膜在LDHs与MMT之间形成电子微环境,同时通过共组装的方法可将功能小分子如二价的阳离子BNMA和聚乙烯醇(PVA)插入到LDHs和MMT层间,发现插入的荧光分子寿命能够增强40倍左右.

2.3 中性小分子与LDHs纳米片的组装

对于许多性能优异的中性有机小分子,也可通过将其引入到嵌段共聚物中形成胶束,然后将带负电荷的胶束作为整体与带正电荷的LDHs纳米片进行交替组装,实现这些小分子与LDHs的复合,组装过程示意图如图5所示.例如,Li等人^[40]成功地将中性的二(8-羟基喹啉)合锌配合物(Znq₂)引入到嵌段共聚物聚(丙烯酸-co-乙基叔丁基丙烯酸-co-甲基丙烯酸) (PTBEM)形成的球状胶束中,然后将此带负电荷

的球状胶束与带正电荷的LDHs纳米片进行交替组装,实现了电中性的有机荧光客体分子与LDHs纳米片的复合.Li等人^[41]将螺吡喃(SP)引入到嵌段共聚物PTBEM形成的球状胶束中,并与LDHs纳米片进行交替组装,形成了具有光开关功能的(SP@PTBEM/LDHs)_n超薄膜.Qin等人^[42]将中性染料分子4-(二氰亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)引入到嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸形成的阴离子胶束中,然后与LDHs纳米片交替组装,形成了可用于检测有机性挥发气体VOCs的(PS-*b*-PAA@DCM/LDH)_n超薄膜.

3 基于氢键作用的层层组装方法

除了依靠静电相互作用来构筑多层超薄膜体系外,其他的弱相互作用,如氢键、范德华力、憎水相互作用等也可以用来作为成膜推动力.由于LDHs层板上含有丰富的羟基,因此除了静电组装之外,LDHs纳米片与客体分子还可以通过氢键作用进行层层组装制备复合薄膜.

3.1 中性聚合物与LDHs纳米片的组装

LDHs层板上含有丰富的-OH,可将富含-OH、-NH₂等基团的中性聚合物与LDHs纳米片组装形成复合超薄膜,其组装过程示意图如图6所示.Han等人^[43]利用LDHs纳米片的胶体溶液与中性聚乙烯醇(PVA)进行了层层组装,构筑了(PVA/LDH)_n超薄膜.不同于静电层层组装,PVA为电中性聚合物,不可能与

图5 嵌段共聚物胶束包裹中性小分子与LDHs纳米片组装过程示意图

Figure 5 Assembly process diagram of LDHs nanosheets with neutral small molecules packaged by block copolymer micelle

图6 含-OH的中性聚合物与LDHs纳米片组装过程示意图

Figure 6 Assembly process diagram of LDHs nanosheets and neutral polymer with -OH

LDHs通过静电作用力进行组装,而PVA与LDHs层板上都有很丰富的-OH,推测二者之间形成了氢键相互作用,采用红外光谱表征和分子动力学模拟相结合的方法证实了PVA和LDHs之间存在丰富的氢键网络结构,二者之间层层组装的驱动力是氢键相互作用。

3.2 中性小分子、中性金属配合物与LDHs纳米片的组装

基于对以上氢键作用的层层组装方法构筑LDHs复合功能材料的深入理解,可以利用中性聚合物作为载体以实现中性小分子、中性金属配合物与LDHs纳米片的共组装。Li等人^[44]将MgAl-LDHs纳米片与聚乙烯吡咯PVK/芘复合物基于氢键作用层层组装于石英基底表面,制备了(PVK@芘/LDHs)_n超薄膜。PVK中含有N原子,与LDHs层板上的-OH可形成氢键相互作用。此方法利用中性聚合物和中性小分子之间的相互作用组成自组装前驱体,再通过水滑石层板上大量的羟基与聚合物前驱体上面的氢原子形成数量可观的氢键,其组装示意如图7所示。同样Qin等人^[45]将中性配合物Ir(F₂ppy)₃与聚乙烯吡咯PVK共混之后,与LDHs纳米片进行交替组装,形成了可用于检测有机性挥发气体VOCs的(Ir(F₂ppy)₃@PVK/LDH)_n

超薄膜,说明此方法具有一定的普适性。尽管很多中性分子可基于氢键作用与LDHs纳米片组装成膜,但还有很多问题值得深入研究,比如:主体LDHs层板正电荷如何平衡,无机阴离子(NO³⁻)必定存于层间,此阴离子与中性客体分子之间的相互作用如何?……这些都是值得深入研究的问题。

4 基于范德华力的层层组装方法

最近,本课题组^[46]尝试并实现了一系列中性共轭聚合物与LDHs纳米片的组装。将中性聚合物聚3-烷基噻吩、聚(9,9-二己基芴)、聚苯撑乙炔、聚(9,9-*n*-二己基-2,7-芴-alt-9-苯基-3,6-吡唑)、聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-*co*-(9-乙基吡唑-2,7-二基)]、聚3-烷基噻吩-富勒烯等分别与LDHs组装,结果表明组装薄膜的紫外吸收与相应中性共轭聚合物的紫外吸收一致,且吸收值随着层数的增加而线性增加,且具有荧光性的聚(9,9-二己基芴)/LDHs复合薄膜、聚苯撑乙炔/LDHs复合薄膜、聚(9,9-*n*-二己基-2,7-芴-alt-9-苯基-3,6-吡唑)/LDHs复合薄膜、聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-*co*-(9-乙基吡唑-2,7-二基)]/LDHs复合薄膜的荧光强度分别随薄膜层数的增加而增强。由此证明了这一类中性共轭聚合物成功的与LDHs纳米片组装。我

图7 聚乙烯吡咯 PVK@花与 LDHs 纳米片的组装过程示意图^[44]

Figure 7 Schematic of the assembly process of the (PVK@perylene/LDH)_n UTFs, the molecular structure of perylene and PVK (top); (a) the pre-treated quartz substrate, (b) Mg-Al LDH nanosheets, and (c) perylene@PVK complex^[44]

们发现这一类中性共轭聚合物具有以下特点: (1) 中性分子; (2) 无极性基团, 如-OH、-NH₂等; (3) 无高电负性杂原子, 如O, F, N等. 因此推测这类分子与LDHs的组装驱动力应不同于静电作用和氢键作用, 有可能与弱作用力范德华力(即极化、变形、偶极作用等)有关, 具体原因有待于进一步研究.

5 复杂生物分子与LDHs纳米片的组装

生物科学与纳米技术是当今科技发展的两大主流, 这2个领域相结合的生物纳米技术近年来受到人们的广泛关注. 而生物/无机纳米复合材料作为生物纳米技术的物质基础, 也成为近年来的研究热点. 目前, 基于层状材料发展的新型生物/无机纳米复合材料的报道相对较少. 通过在无机层状材料层间引入具有不同功能的生物分子, 不仅可有效地保护生物分子, 而且无机层状材料的骨架结构也不会堵塞生物分子的信号传输, 是一种优良的载体材料. 这类生物/无机纳米复合材料在生物传感/识别、生化分析、生物标记/成像、药物释放等方面具有很大的潜在应用价值.

最近几年, 随着LDHs复合材料的发展, 基于生物分子与LDHs的复合材料研究也引起了人们的兴趣^[47~51]. 对于体积较大的生物分子, 采用常规的组装方法难以将其与LDHs纳米片复合. 可以通过层层组装技术将剥离后带正电荷的LDHs纳米片基元与带负电荷的生物分子基元一起构筑生物/LDHs复合超薄膜.

对于蛋白质、核酸等复杂的生物大分子, 我们可利用其特有的基团, 基于静电作用、氢键作用和范德华力等与LDHs纳米片进行组装, 此类组装体系中的驱动力可看作是静电、氢键和范德华力等作用的综合结果, 从而形成一类新型的生物/无机复合超薄膜功能材料.

5.1 核酸与LDHs纳米片的组装

核酸(nucleic acids)是主要位于细胞核内的生物大分子, 在蛋白质的复制和合成中起着储存和传递遗传信息的作用. 核酸不仅是基本的遗传物质, 而且在蛋白质的生物合成上也有重要作用, 在生长、遗传、变异等一系列重大生命现象中起决定性的作用. 单个核苷酸是由含氮有机碱(称碱基)、戊糖和磷酸三部分构成, 在核酸中含带负电的磷酸以及可形成氢键的-OH和-NH基团, 所以核酸也是一种典型的聚阴离子, 同时富含形成氢键的基团. 因此, 可基于核酸与LDHs间的静电作用和氢键作用, 利用层层组装技术将核酸固定于LDHs层板间形成核酸/无机复合超薄膜. 例如, Shi等人^[52]利用MgAl-LDHs纳米片与DNA层层组装, 得到了(DNA/LDH)_n薄膜. 然后将(DNA/LDH)_n薄膜浸入到一定浓度的具有手性发色团的吡啶(TMPyP)溶液中, 一定时间后得到了TMPyP-(DNA/LDH)_n薄膜, 在不同的外在条件下, TMPyP与LDHs层板间的DNA结合的排列方式不同, 从而产生不同的诱导圆二色性, 因此该薄膜可用作手性光学开关.

基因是遗传的物质基础,是具有遗传效应的DNA分子片段和控制性状的基本遗传单位。例如端粒(Telomere)是真核生物染色体末端的一种特殊结构,人类的端粒实质上是一重复的非转录序列(TTAGGG)及一些结合蛋白组成特殊结构。端粒与细胞凋亡、细胞转化和永生化密切相关,是细胞寿命的“有丝分裂钟”,细胞分裂时,DNA每复制1次,端粒就缩短一点,所以端粒长度反映细胞复制史及复制潜能。细胞分裂次数越多,其端粒磨损越多,寿命越短,严重缩短的端粒是细胞老化的信号。最近我们课题组开展了对不同长度的端粒片段的检测,基于静电作用和氢键作用的驱动力,将荧光染料和长链的端粒模拟核酸共混后与LDHs纳米片组装,形成了复合超薄膜,对其互补序列的端粒片段进行检测,我们得到长度不同的端粒荧光变化情况不同,该复合体系在监测端粒的缩短变化上有潜在的应用价值。

5.2 蛋白质与LDHs纳米片的组装

蛋白质是生命的物质基础,在生物体内有多种功能。从化学角度上分析,蛋白质是一类有机大分子,其基本组成单位是氨基酸。人体内蛋白质的种类很多,性质、功能各异,但都是由20多种氨基酸按不同比例组合而成的。这20多种氨基酸在结构上的差别取决于侧链基团R的不同,其中一些R基团中含有羧基、氨基、羟基、巯基等极性基团,理论上这类极性氨基酸组成的蛋白易与LDHs层板间产生静电作用和氢键作用,成为蛋白质与LDHs组装的驱动力。因此含极性氨基酸残基较多的蛋白可与LDHs纳米片形成组装薄膜。Kong等人^[53]将血红蛋白(HB)和辣根过氧化物酶(HRP)与NiAl-LDHs纳米片通过层层组装的方法得到了(LDH/HB/LDH/HRP)_n超薄膜。该(LDH/HB/LDH/HRP)_n超薄膜修饰电极对底物儿茶酚具有良好的电催化行为,具有良好的重现性和储存稳定性。层层组装为固定酶等一些较大的蛋白质分子提供了一种新的有效方法,对于实现直接电化学、构造新型传感器很有意义。

蛋白质的性能与其结构密切相关,很多蛋白质性质的变化主要源于其结构的改变。本课题组最近也开展了一些蛋白质与LDHs薄膜的组装工作,研究了蛋白质在LDHs层间的结构变化以及性能的应用。我们将 β 桶状结构的绿色荧光蛋白(GFP)与LDHs纳米片进行层层组装,得到了GFP/LDHs复合薄膜,实现

了GFP的固载化,此薄膜对pH具有可逆性响应,且可检测一些生物小分子。此薄膜有望成为一类新型的生物传感材料。另外我们利用层层组装法将具有层状结构的蚕丝蛋白与LDHs纳米片组装,得到了蚕丝蛋白/LDHs复合薄膜,并研究了组装前后蚕丝蛋白结构和性能的变化。

6 结论与展望

基于LDHs的复合薄膜的组装是发展新型复合功能材料、拓展LDHs应用领域的重要方法。LDHs作为一种典型的阴离子型无机层状材料,且其层板可剥离形成LDHs纳米片,这为其构筑复合型的多功能薄膜材料提供了基础。基于静电作用,我们实现了功能聚阴离子与LDHs纳米片的组装,发展了小阴/阳离子与聚阴离子共混后与LDHs纳米片的共组装,以及利用嵌段共聚物胶束包裹中性小分子后与LDHs纳米片组装的方法。基于氢键作用,实现了含-OH、-NH₂等基团的中性聚合物与LDHs纳米片的组装,并发展了中性小分子、中性金属配合物和中性聚合物共混后与LDHs纳米片的共组装方法。同时也实现了一些复杂生物分子(如蛋白质、核酸)与LDHs纳米片的组装。构筑了不同类型的客体分子——小阴离子、小阳离子、中性分子等与LDHs纳米片的层层组装体系,得到不同的无机/有机、无机/无机、无机/生物功能复合薄膜材料。另外,本课题组最近发展了一种新的组装体系,实现了一系列不含-OH、-NH₂、-F等基团的中性共轭聚合物与LDHs纳米片的组装,此体系中组装驱动力不同于静电作用和氢键作用,我们推测可能与弱的范德华力有关。这一发现为发展新的功能薄膜提供了更为广阔的空间。

总之,利用不同的层层组装技术可实现不同类型的客体分子与LDHs纳米片的组装,该方法也为其他层状化合物构筑复合薄膜提供了理论和实验基础,利用此方法有望构筑更多类型的无机/有机、无机/生物及无机/无机复合薄膜材料。同时,基于LDHs的层层组装化学中仍有很多问题:(1) 基于非静电作用的组装中主体LDHs层板正电荷如何平衡,层间无机阴离子与中性客体分子之间的相互作用如何?(2) 中性共轭聚合物与LDHs组装体系的组装驱动力是否仅仅是范德华作用,如何证实?(3) 能否实现更多种类的功能分子与LDHs的组装,丰富LDHs的组装体系,并实现更多的应用……这些都是今后值得我们深入研究的问题。

参考文献

- 1 Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 2 Duan X, Lu J. Two Dimensional Nano-composite Oxide: Structure, Assembly and Function (in Chinese). Beijing: Science Press, 2013 [段雪, 陆军. 二维纳米复合氧化物结构、组装与功能. 北京: 科学出版社, 2013]
- 3 Iler R K. Multilayers of colloidal particles. *J Colloid Interface Sci*, 1966, 21: 569–594
- 4 Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 1997, 277: 1232–1237
- 5 Joseph J R, Mattias B, Frank C. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science*, 2015, 348: 2491–2502
- 6 Yang Y B, Su L N, Wang A N. Research progress of layer-by-layer self-assembly technology (in Chinese). *Chem World*, 2014, 10: 636–640 [杨耀彬, 苏丽娜, 王婀娜. 层层自组装技术应用研究进展. 化学世界, 2014, 10: 636–640]
- 7 Yao H, Fang H, Wang X, et al. Hierarchical assembly of micro-/nano-building blocks: Bio-inspired rigid structural functional materials. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3764–3785
- 8 Ma R, Sasaki T. Organization of artificial superlattices utilizing nanosheets as a building block and exploration of their advanced functions. *Ann Rev Mater Res*, 2015, 45: 111–127
- 9 Wang T L, Liu M T, Ma H W. Recent advances in thin-film material based on layered double hydroxides via a layer-by-layer self-assembly method (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2013, 32: 1584–1590 [王天雷, 刘梅堂, 马鸿文. 层层自组装技术制备类水滑石基新型薄膜材料的研究进展. 化工进展, 2013, 32: 1584–1590]
- 10 Adachi-Pagano M, Forano C, Besse J P. Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chem Commun*, 2000, (1): 91–92
- 11 Hibino T, Jones W. New approach to the delamination of layered double hydroxides. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1321–1323
- 12 Hibino T, Kobayashi M. Delamination of layered double hydroxides in water. *J Mater Chem*, 2005, 15: 653–656
- 13 Ma R, Liu Z, Li L, et al. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: A method to obtain positively charged nanosheets. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3809–3813
- 14 Liang J, Ma R, Iyi N, et al. Topochemical synthesis, anion exchange, and exfoliation of Co-Ni layered double hydroxides: A route to positively charged Co-Ni layered double hydroxide nanosheets with tunable composition. *Chem Mater*, 2010, 22: 371–378
- 15 Liu Z, Ma R, Ebina Y, et al. General synthesis and delamination of highly crystalline transition-metal-bearing layered double hydroxides. *Langmuir*, 2007, 23: 861–867
- 16 O'Leary S, O'Hare D, Seeley G. Delamination of layered double hydroxides in polar monomers: New LDH-acrylate nanocomposites. *Chem Commun*, 2002, (14): 1506–1507
- 17 Jobbágy M, Regazzoni AE. Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by *in situ* XRD. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 275: 345–348
- 18 Naik V, Ramesh T, Vasudevan S. Neutral nanosheets that gel: Exfoliated layered double hydroxides in toluene. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 1193–1198
- 19 Naik V, Vasudevan S. Sol-gel transition in dispersions of layered double-hydroxide nanosheets. *Langmuir*, 2011, 27: 13276–13283
- 20 Gordijo C R, Leopoldo Constantino V R, Silva D O. Evidences for decarbonation and exfoliation of layered doublehydroxide in *N,N*-dimethylformamide-ethanol solvent mixture. *J Solid State Chem*, 2007, 180: 1967–1976
- 21 Zhao Y, Yang W, Xue Y, et al. Partial exfoliation of layered double hydroxides in DMSO: A route to transparent polymer nanocomposites. *J Mater Chem*, 2011, 21: 4869–4874
- 22 Wongariyakawee A, Schaeffel F, Warner J, et al. Surfactant directed synthesis of calcium aluminum layered double hydroxides nanoplatelets. *J Mater Chem*, 2012, 22: 7751–7756
- 23 Hu G, Wang N, O'Hare D, et al. One-step synthesis and AFM imaging of hydrophobic LDH monolayers. *Chem Commun*, 2006, (3): 287–289
- 24 Hu G, Wang N, O'Hare D, et al. Synthesis of magnesium aluminium layered double hydroxides in reverse microemulsions. *J Mater Chem*, 2007, 17: 2257–2266
- 25 Perez-Bernal M E, Ruano-Casero R J, Benito F, et al. Nickel-aluminum layered double hydroxides prepared via inverse micelles formation. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 1593–1601
- 26 Wang C, Wu Y, Jacobs R, et al. Reverse micelle synthesis of Co-Al LDHs: Control of particle size and magnetic properties. *Chem Mater*, 2011, 23: 171–180
- 27 Li L, Ma R, Ebina Y, Iyi N, et al. Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered double hydroxides. *Chem Mater*, 2005, 17: 4386–4391
- 28 Yan D, Lu J, Wei M, et al. Ordered poly(*p*-phenylene)/layered double hydroxide ultrathin films with blue luminescence by layer-by-layer assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3119–3122

- 29 Yan D, Lu J, Wei M, et al. Poly(*p*-phenylene) anionic derivative/layered double hydroxides ordered ultra thin films with blue luminescence by layer-by-layer assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3073–3076
- 30 Yan D, Lu J, Wei M, et al. Fabrication of an anionic polythiophene/layered double hydroxide ultrathin film showing red luminescence and reversible pH photoresponse. *AIChE J*, 2011, 57: 1926–1935
- 31 Zhao J, Kong X, Shi W, et al. Self-assembly of layered double hydroxide nanosheets/Au nanoparticles ultrathin films for enzyme-free electrocatalysis of glucose. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13926–13933
- 32 Yan D, Qin S, Chen L, et al. Thin film of sulfonated zinc phthalocyanine/layered double hydroxide for achieving multiple quantum well structure. *Chem Commun*, 2010, 46: 8654–8656
- 33 Yan D, Lu J, Wei M, et al. Layer-by-layer assembly of ruthenium (II) complex anion/layered double hydroxide ordered ultrathin films with polarized luminescence. *Chem Commun*, 2009, (42): 6358–6360
- 34 Shao M, Xu X, Han J, et al. Magnetic-field-assisted assembly of layered double hydroxide/metal porphyrin ultrathin films and their application for glucose sensors. *Langmuir*, 2011, 27: 8233–8240
- 35 Li S, Lu J, Ma H, et al. Ordered blue luminescent ultrathin films by the effective coassembly of tris(8-hydroxyquinolate-5-sulfonate) aluminum and polyanions with layered double hydroxides. *Langmuir*, 2011, 27: 11501–11507
- 36 Yan D, Lu J, Chen L, et al. A strategy to the ordered assembly of functional small cations with layered double hydroxides for luminescent ultra-thin films. *Chem Commun*, 2010, 46: 5912–5914
- 37 Liu M T, Wang T L, Ma H W, et al. Assembly of luminescent ordered multilayer thin-films based on oppositely-charged MMT and magnetic NiFe-LDHs nanosheets with ultra-long lifetimes. *Sci Rep*, 2014, 4: 7147
- 38 Wang T L, Liu M T, Ma H W, et al. Lifetime-ultra-prolonged luminescent multilayer thin films with electronic microenvironment. *RSC Adv*, 2014, 4: 40748–40752
- 39 Liu M T, Wang T L, Ma H W, et al. Layer-by-layer assembly of luminescent multilayer thin films by MMT, anionic chromophores and magnetic CoAl-LDHs nanosheets. *Mater Lett*, 2015, 153: 40–43
- 40 Li S, Lu J, Ma H, et al. Luminous ultrathin films by the ordered micellar assembly of neutral bis(8-hydroxyquinolate) zinc with layered double hydroxides. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 12836–12843
- 41 Li Z, Wan S, Shi W, et al. A light-triggered switch based on spiropyran/layered double hydroxide ultrathin films. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 7428–7439
- 42 Qin Y, Zhang P, Lai L, et al. Luminous composite ultrathin films of the DCM dye assembled with layered double hydroxides and its fluorescence solvatochromism properties for polarity sensors. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 5246–5252
- 43 Han J, Dou Y, Yan D, et al. Biomimetic design and assembly of organic composite films with simultaneously enhanced strength and toughness. *Chem Commun*, 2011, 47: 5274–5276
- 44 Li Z, Lu J, Li S, et al. Orderly ultrathin films based on perylene/poly(*N*-vinyl carbazole) assembled with layered double hydroxide nanosheets: 2D fluorescence resonance energy transfer and reversible fluorescence response for volatile organic compounds. *Adv Mater*, 2012, 24: 6053–6057
- 45 Qin Y, Lu J, Li S, et al. Phosphorescent sensor based on Iridium complex/poly(vinylcarbazole) orderly assembled with layered double hydroxide nanosheets: Two-dimensional foster resonance energy transfer and reversible luminescence response for VOCs. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 20538–20544
- 46 Lu J, Li H L. Preparation method of a neutral conjugated polymer and hydrotalcite composite film (in Chinese). China Patent, 201510733521, 2015-04-14 [陆军, 李海龙. 一种中性共轭聚合物与水滑石复合薄膜及其制备方法. 中国专利, 201510733521, 2015-04-14]
- 47 Léa D, Malha B, Peggy R, et al. Self-assembly and characterization of layered double hydroxide/DNA hybrids. *Nano Lett*, 2006, 6: 199–204
- 48 Chen L, Sun K, Li Pi, et al. DNA-enhanced peroxidase-like activity of layered double hydroxide nanosheets and applications in H₂O₂ and glucose sensing. *Nanoscale*, 2013, 5: 10982–10988
- 49 Mary-Ann T, Peter V C, Chris G H, et al. Computer simulation study of the structural stability and materials properties of DNA-intercalated layered double hydroxides. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4742–4756
- 50 Bellezza F, Cipiciani A, Latterini L, et al. Structure and catalytic behavior of myoglobin adsorbed onto nanosized hydrotalcites. *Langmuir*, 2009, 25: 10918–10924
- 51 Vial S, Prevot V, Leroux F, et al. Immobilization of urease in ZnAl layered double hydroxides by soft chemistry routes. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, 107: 190–201
- 52 Shi W, Jia Y, Xu S, et al. A chiroptical switch based on DNA/layered double hydroxide ultrathin films. *Langmuir*, 2014, 30: 12916–12922
- 53 Kong X, Rao X, Han J, et al. Layer-by-layer assembly of bi-protein/layered double hydroxide ultrathin film and its electrocatalytic behavior for catechol. *Biosens Bioelectron*, 2010, 26: 549–554

Progress in layer-by-layer assembly method of nanocomposite film based on layered double hydroxides

ZHANG Ping, LU Jun & DUAN Xue

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Layered double hydroxides (LDHs) are a class of layered inorganic compounds with highly ordered guest molecules or ions between the host layers. Abundant intercalation assembly chemistry makes LDHs widely applied in adsorption, catalysis, photochemistry, electrochemistry, biomedicine, energy and other fields. Recent years, the fabrication and application of composite ultra-thin films based on LDHs have attracted great interest from domestic and foreign researchers. This review focuses on the development of the delamination of LDHs layered structure and new layer by layer assembly process for LDHs-based composite ultrathin films, in which the driving force for assembly, in addition to electrostatic, was hydrogen bonding, van der Waals force, and their combination, moreover, the assembly guests was diverse with cation/polyanion pair, block polymer micelle and neutral small molecule/polymer complex. This development of assembly method back up the exploration and application of LDHs-based functional composite ultrathin films.

LDHs, ultrathin film, LBL assembly, electrostatic interaction, hydrogen bond, van der Waals

doi: 10.1360/N972015-00838