

基于非共价键作用力的纳米粒子层层组装薄膜

李 敏

(中北大学分校应用化学系, 太原 030008)

摘要: 非共价键作用力常被用来构筑各种超分子结构, 最有效的非共价键驱动力是静电相互作用力, 被广泛应用于聚离子间的层层组装。本文简要介绍了基于非共价键驱动力的纳米粒子层层组装薄膜的制备及其组成、表面形貌、厚度和结构等的表征方法; 分析了多层组装薄膜形成的普遍原理, 认为静电相互作用力可能是主要成膜驱动力; 归纳了现今比较常见的几种纳米粒子层层组装的类型, 并总结了纳米粒子层层组装潜在的应用前景。

关键词: 纳米粒子; 层层组装; 静电相互作用

纳米化学是当今化学中最热门、最有前途的领域之一。无机纳米粒子很可能具有广泛的应用前景并带来巨大的商业利益。从纳米粒子的合成到制备功能性器件, 这中间关键性的一步是如何通过某种方法将纳米粒子分散系做成薄膜固定在固体基底上。目前, 常用的将纳米分散系制成薄膜的技术有旋转涂布^[1]、喷射^[2]、以及将纳米粒子和聚合物混合后直接涂布^[3]等方法。这些方法得到的薄膜厚度通常由几十纳米到几微米, 其中旋转涂布技术对薄膜厚度的控制最精确。但这几种方法的共同缺陷在于聚合物水溶液与纳米粒子分散系之间的差异会导致成膜的微观不均匀性。

在过去的20年里, 非共价键作用力作为一种重要的手段被用来构筑各种超分子结构。在聚合物薄膜的构筑中, 最有效的非共价键成膜力是静电相互作用力, 被广泛应用于聚离子间的层层组装。这种技术被 Decher 在 1991 年首次提出^[4]。此技术只需将离子化的基片交替浸入带有相反电荷的聚电解质溶液中, 静置一段时间, 取出冲洗干净, 循环以上过程就可得到多层薄膜体系。层层组装技术由于过程简单, 不需要复杂的仪器设备, 成膜物质丰富, 成膜不受基底大小和形状的限制, 制备的薄膜具有良好的机械和化学稳定性, 薄膜的组成和厚度可控, 近年来在实验中得到了极其广泛的应用, 并被认为是一种构筑复合有机超薄膜结构的有效方法。由于静电相互作用的非特异性, 多种物质已经被成功地组装到多层薄膜体系中, 如: 聚电解质、蛋白质、DNA、导电聚合物、有机染料小分子、胶体微粒等。近年来, 这种技术还被应用到无机纳米粒子多层薄膜的制备^[5]。除了主要依靠静电相互作用来构筑这种多层的超薄膜体系外, 其它的弱相互作用力, 如氢键力、疏水作用力等也作为重要的成膜推动力受到人们越来越多的关注。组装在薄膜中的纳米粒子排列有序, 分布均匀, 并且还很稳定, 因而在研究中受到普遍的关注。到目前为止, 纳米粒子层层组装技术在电子及光学器件、分离膜、催化和生物传感器等方面都表现出广泛的应用前景。

1 纳米粒子层层组装薄膜的制备和表征

1.1 纳米粒子层层组装薄膜的制备方法

纳米粒子层层组装薄膜的制备方法类似于一般的聚电解质层层组装薄膜的制备。

步骤 1: 经过预处理的基底表面带上正电荷, 把它浸入含有负电荷的纳米粒子的分散系中一段时间, 这时基底表面会吸附上一层纳米粒子, 使其表面带上负电荷;

步骤 2: 取出后用二次水洗掉表面松散吸附的多余组分, 这样可提高膜的稳定性, 也可防止溶液互相污染;

步骤 3: 吹干后再将其浸入带正电荷的聚电解质溶液中一段时间, 吸附一层带相反电荷的聚电解质, 使表面带上正电荷。

依次重复以上步骤,即可得到纳米粒子的层层组装多双层薄膜(如图 1 所示)。这种交替吸附的关键在于吸附下一层聚电解质时,会有稍过量的带相反电荷的聚电解质吸附在前一层上,使基片表面带上相反的电荷,从而保证了薄膜的连续生长。

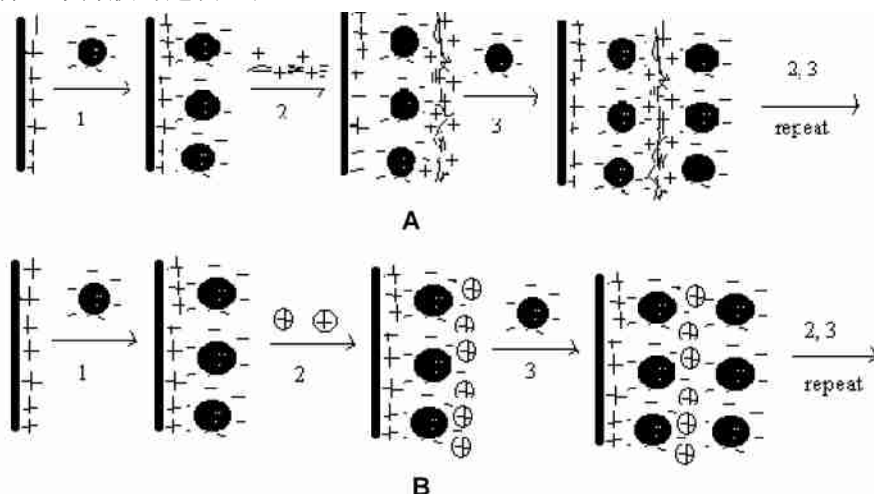


图 1 纳米粒子分别与聚电解质 (A) 和蛋白质 (B) 层层组装示意图

Figure 1 Layer-by-layer assembly of nanoparticles with polyelectrolytes (A) and proteins (B)

1.2 纳米粒子层层组装薄膜的表征

随着纳米粒子层层组装技术的发展,相应的表征方法也日臻完善。运用各种分析方法可研究体系的组成、表面形貌、厚度和结构等一系列性质以及组装吸附过程。如用椭圆光度分析可测定薄膜厚度;用红外及拉曼光谱可给出组装薄膜表面化学组成及分子取向等结构信息;小角度 X 射线衍射可测定薄膜厚度和表面粗糙度;X 射线光电子能谱(XPS)是测定薄膜厚度及表面结构和化学组成的有效方法;用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)可得到直观的聚集体形态、表面形貌、表面粗糙度以及表面力学性质等信息;采用石英晶体微天平(QCM),紫外-可见光吸收光谱(UV vis)、电化学循环伏安法(CV)等方法可以监测纳米粒子层层组装多层薄膜的形成过程。

2 类型

2.1 聚离子/无机纳米粒子多层组装薄膜

金属、半导体、以及磁性纳米粒子等可以通过水解等方法制备,用适当的聚合物或表面活性剂可获得其稳定的水分散体系。将基底交替浸入聚电解质溶液与无机纳米粒子分散体系中可静电自组装具有“三明治”结构的纳米多层薄膜^[6]。为了成功地组装纳米粒子的多双层薄膜,柔性的线性或分枝聚离子层是非常重要的。因为灵活的聚离子渗透在微粒之间,起到了静电胶的作用,使纳米粒子之间排列紧凑且稳定,这种类型的组装是目前研究最多的。带电荷的纳米粒子与聚离子通过交替吸附形成的多双层为在与基底垂直的方向形成三维分子构型提供了一种很好的模型。以(PDDA/CdS)₂₀复合膜为例^[7],其 X 射线衍射图上 $2\theta = 1.70$ 的峰对应于重复单元 PDDA/CdS 的厚度为 6.5 ± 0.5 nm, CdS 粒子直径为 4.0 ± 0.5 nm,两者之差(2.5 ± 1.5 nm)与用表面等离子光谱测得的聚合物层厚度 2.0 ± 0.5 nm 可以吻合。但不是所有的聚电解质/纳米粒子多双层薄膜都能形成这种有序的“三明治”结构^[8]。当纳米粒子的直径很大而吸附的聚电解质层很薄时,相邻两层纳米粒子相互嵌入层内粒子间的空隙而发生交叠,所测得的吸附单元厚度小于纳米粒子的直径,膜的层次不分明,X 射线图上不出现 Bragg 峰。若在纳米粒子层间多吸附几层聚电解质,使聚电解质层厚度增大或选用直径较小的纳米粒子,则可以得到层次分明、结构有序的纳米复合膜。Lvov 等^[9]分别用 QCM、SEM、AFM 等手段深入研究了 SiO₂ 胶粒与线性聚离子 PDDA 的交替层层组装过程。QCM 频率的变化证明了组装进程的高度规律性和可重复性,且每层的吸附量与胶粒分散系的浓度、颗粒大小以及离子强度有关。每个单层的吸附过程能在 15 s 内完成,在三种不同颗粒大小的 SiO₂ 纳

米粒子(45 nm, 25 nm, 78 nm,)条件下, 吸附层厚度均与 SiO_2 浓度和离子强度成正比关系, 这与带相反电荷的聚离子间的组装不同。SEM 表明在最佳离子强度时可得到非常平整的薄膜表面。AFM 图象可观察到薄膜中的 SiO_2 纳米粒子并不是紧密排列。浊度和 QCM 数据比较表明在每层吸附过程中, SiO_2 纳米粒子所带的负电荷并不能完全中和上一层 PDDA 上的正电荷, 这主要是由于 SiO_2 纳米粒子与 PDDA 聚离子的硬度和电荷密度不同而造成的。因为 PDDA 的电荷密度比 SiO_2 纳米粒子的要大得多, 前者的电荷不能与刚性的 SiO_2 纳米粒子的表面电荷形成短程的离子对, 这就解释了为什么薄膜厚度和表面形貌与离子强度、分散系浓度有很大关系。Kotov 等^[10] 还将磁性 Fe_3O_4 纳米粒子与层状粘土 Clay 组装, 形成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDDA}/\text{Clay}$ 的多层有序结构。最近, 毛兰群小组^[11] 和 Giersig 小组^[12] 利用静电相互作用将带负电的碳纳米管和带正电的聚电解质在固体表面层层组装成碳纳米管的多层膜。

2.2 聚电解质/层状纳米无机化合物层层组装薄膜

锂蒙脱土(hect)、钠蒙脱土(mont)、氧化石墨(GO)等层状无机化合物可在一定的化学或物理作用力下在水中发生剥离, 形成表面带电荷的准二维片晶(platelet), 可与聚电解质交替组装成多层有机/无机杂化薄膜^[13], 无机片晶在薄膜中与基底平行取向。例如聚电解质与 GO 的多双层薄膜具有超晶格结构^[14], X 射线衍射图上, 1.95° 处的峰对应于 PDDA/GO 重复单元厚度为 4.52 nm, 9.78° 处对应于 GO 的层间距为 0.93 nm, 而 AFM 照片测得 GO 厚度为 2.5 ± 0.5 nm, 因此每层 GO 包含二至三层 GO 片晶。Kotov 所报道的聚电解质与 Mont 多双层薄膜 $(\text{PDDA}/\text{M})_n$ 具有类似结构, PDDA/M 重复单元厚度为 4.0 ± 0.5 nm, 每层聚电解质厚度 D_P 为 1.6 nm, 而 mont 层厚度 D_M 为 2.4 nm, 而 X 射线衍射图上对应的 mont 本身单层层间距为 1.2 nm, 相当于平均每层 mont 包含两层 mont 片晶, 说明 mont 层中存在部分片晶交叠。而 Lvov 所报道 $(\text{PDDA}/\text{M})_n$ 膜 D_P 与 D_M 分别为 2.2 nm 和 1.4 nm, 相当于每一 mont 层以单层片晶组装。两文所报道的 D_M 的差异可能是由于所用的蒙脱土尺寸不同造成的。例如, mont 二维尺寸越大, 单层 mont 片层所能覆盖的 PDDA 聚离子层的面积也越大, 从而暴露出来的聚离子就越少。Lvov 所用 mont 片晶尺寸为 500 nm 左右, 而 Kotov 所用的 mont 片晶平均尺寸为 150 nm 左右, 小尺寸的片层不能完全中和 PDDA 的表面电荷, 即单层 mont 不能完全覆盖下面的聚合物链, 因此出现 mont 片晶的部分叠加用于完全中和暴露在 PDDA 表面的电荷, 实现多双层薄膜的均匀生长。

2.3 无机纳米粒子/蛋白质分子层层组装多双层薄膜

静电层层组装法制备纳米粒子多双层薄膜近年来发展迅速, 涉及面越来越广, 现已能不用聚合物直接组装纳米粒子/生物大分子、层状无机纳米粒子/生物大分子的多层薄膜, 从而实现在纳米尺度上控制蛋白质和酶的层层组装。例如, Lvov 第一次实现了纳米无机材料与氧化还原蛋白质在石墨电极(PG)上的层层组装^[15]。 MnO_2 和 SiO_2 纳米粒子分别与肌红蛋白(Mb)通过静电交替吸附组装在 PG/PSS/PDDA 表面, 均实现了蛋白质的直接电化学, 且电活性层可达到 10 层, 这比用聚合物组装的肌红蛋白的电活性层多。QCM 和 UV-vis 表明不论是纳米粒子还是蛋白质, 其每一吸收步骤都是均匀、线性增长的。Kunitake^[16] 在金电极上组装了 TiO_2 纳米粒子与细胞色素 C 的多层薄膜。QCM 表明每层的吸附量几乎完全相同, 且为单层吸附。通过 SEM 图象观察到多层膜表面很平坦光滑。此外, 细胞色素 C 在层层组装薄膜中比与 TiO_2 混合在一起时更能保持其原始构象。胡乃非小组也在这方面作了许多工作^[17~23], 如李臻、周颖林等近来也在石墨基底上成功地实现了片状的粘土(clay)分别与血红蛋白、肌红蛋白、以及辣根过氧化酶的层层组装, CV 和 UV-vis 光谱表明这三种蛋白质和酶在这种多双层薄膜中表现出了很好的电化学和生物活性。

3 成膜推动力的探讨

3.1 静电作用力

通常认为纳米粒子层层组装薄膜形成的主要驱动力是相反电荷组分之间的静电吸引力, 而同种电荷的排斥力又使每一层同一物种的吸附量不至于无止境地增加, 而是在一定的时间内达到饱和(吸附饱和

时间可从聚电解质的几分钟到金胶粒的几小时),正是这两种力确保薄膜稳定地成线性增长。Lvov 用石英晶体微天平(QCM)监控了 SiO_2 纳米粒子与 PDDA 的层层组装过程^[24],分析了在不同的离子强度下,每个吸附过程的吸附量。结果表明起初随着离子强度的增大,每层纳米粒子的吸附量也不断增加,但当达到一定高的离子强度时,每层的吸附量不再增加。在同一离子强度下,每层的吸附量几乎相同。Lvov 认为在纳米粒子分散系中加入小分子的无机盐,降低了纳米粒子自身间的静电排斥作用,从而使纳米粒子在每一吸附过程中能排列得更加紧密,这样就能吸附上更多的纳米粒子,也就能吸附更多的下一层的带相反电荷的聚离子。实验还证明了 SiO_2 纳米粒子不会吸附在带负电荷的聚苯乙烯磺酸根(PSS)表面,因为它们之间是静电排斥的。Larsen 和 Sjöström^[25]从热力学的角度分析了三种蛋白质吸附在 SiO_2 纳米粒子上的过程中静电作用力的影响。从吸附等温线可观察到溶菌酶、核糖核酸酶对 SiO_2 纳米粒子的吸引力随纳米粒子分散系中离子强度的增大而降低,说明静电相互作用力是层层组装的一种驱动力,因为较高的离子强度降低了带负电荷的纳米粒子和带正电荷的蛋白质之间的静电吸引力。通常在带正电荷的蛋白质与 SiO_2 纳米粒子吸附的过程中都可发现这种类似的趋势^[26]。此外,Clauß^[27]在单晶硅、石英、和玻片基底上组装了 TiO_2 纳米粒子与聚苯乙烯(PSS)的多双层薄膜。XPS 表明带正电荷的 TiO_2 纳米粒子只能吸附在带负电荷的 PSS 聚离子表面,而不能吸附在带正电荷的微粒表面,这同样说明在纳米粒子的层层组装过程中静电作用力起到了很重要的作用。

3.2 疏水作用力

近年来许多研究者正试图用非特异性的疏水作用力或其他相互作用力来解释在不同类型的带电基底上组装的差异。Kotov 已经提出了用自由能来定量分析对于在层层组装过程中疏水作用力的影响^[28]。带正电荷的聚电解质吸附到带负电荷的基底表面上的吸附自由能由几个独立的方面组成,具体包括与聚电解质带相反电荷的小离子的释放,正和负电解质表面的水合层的部分消失、聚电解质复合物的形成,以及在聚电解质疏水部分周围结合的水分子的离去和这些疏水部分相互之间获得的短程范德华相互作用力。结果分析表明,如果没有在基底表面的疏水作用力,通常的聚离子体系根本不会吸附上去。这种研究同时也验证了在文献中提到的疏水作用力的实验结果。一个特别显著的例子是蛋白质混合物在亲水性的铝硅片表面没有形成稳定的层状结构,但却能稳定吸附在疏水性的带负电荷的电解质的表面。Schlenoff^[29]详细分析了聚合物相反离子的疏水性和部分表面相互作用的在多层薄膜中影响,发现它们极大地影响了薄膜厚度以及其他参数。Cochin^[30]研究了疏水性修饰的聚电解质的吸附,发现这些聚合物虽然在溶液中有一定的聚集,但吸附在较高的电荷表面却没有卷曲,并且能形成非常稳定的多层薄膜。当薄膜在空气中吹干或储存在别的溶剂中时,在其表面很快就发生了重排,因而继续浸泡将产生稳定均匀的薄膜。这种疏水作用力在纳米粒子的组装过程中同样也存在。Kotov^[31]认为电解质的加入,虽然减小了纳米粒子间的排斥力,但同时也降低了纳米粒子和聚离子间的吸引力。因此,离子强度的增加对于纳米粒子表面密度的增大既有促进作用又有不利的影响,两者相抵消,可认为离子强度对纳米粒子的表面密度几乎没有影响。因此他认为影响薄膜结构的应是存在于纳米粒子和聚离子间的另一种不同类型的作用力-范德华相互作用力,特别是范德华作用力中的疏水作用力。而且疏水作用力的增强既能增加纳米粒子对聚电解质的吸引力,还能增强纳米粒子彼此间的吸引力。

因此,纳米粒子层层组装薄膜的形成和稳定性应归功于静电相互作用和范德华吸引力两者的结合。其中库仑相互作用力在组装过程中很明显,而范德华分子间作用力相对而言较弱,通常被忽略。然而近年来已经有报道,由不带电荷的物质形成的层层组装薄膜,其驱动力仅仅只是范德华相互作用力^[32]。

3.3 氢键力

基于静电相互作用的层层组装技术要求成膜物质必须带有电荷,因此这些物质只能用于极性溶剂(通常是水)中,这势必限制了成膜物质的种类。因此,人们试图用氢键来构筑纳米粒子层层组装薄膜体系,从而把这种方法推广到非水溶剂中。实践证明氢键在层层组装的一系列吸附过程中也起到了很重要的作用。1997年,Stockton 和 Rubner^[33]首次提出氢键是聚离子/胶体吸附的基础。随后其他人也开始探索氢键作为层层组装薄膜的主要驱动力的可能性。基于氢键的组装体系由于不存在同种粒子间的静电排

斥作用,得到的多层薄膜其每层膜的厚度明显增大。Pontes等^[34]已经提出了用氢键在一个吸附步骤中构筑较厚的多层薄膜的方法。而且他们更感兴趣的是利用同种聚合物间不存在相互排斥而易在链间形成氢键这一特性,进行聚合物间的非平衡吸附。在这种情况下,在2min的吸附时间内,形成了非常厚的聚苯胺和聚乙烯膜。Lian^[35]报道了用氢键来构筑聚离子/纳米金层层组装多双层薄膜的两种新方法。首先,在非水溶剂中给金纳米粒子表面修饰上羧基或嘧啶基团,第一种组装路线是聚乙烯基嘧啶(PVP)与表面修饰了羧基的金纳米粒子进行交替层层吸附;第二种路线是聚丙烯酸(PAA)与表面修饰了嘧啶基的金实现层层组装。UV-vis光谱用来监测膜的组装过程,结果表明吸光度值随纳米金粒子组装层数的增加而线性增长。傅立叶变换红外光谱(FITR)证实了嘧啶和羧基间形成的氢键,这说明氢键是聚离子/纳米金层层组装多双层薄膜形成的驱动力。他们还研究了PVP/CdSe基于氢键作用力的层层组装^[36]。CdSe纳米粒子存在于非水性分散系中,紫外-可见光谱监测到了薄膜的均匀生长过程,SEM表明多双层膜的表面非常光滑且平整。FITR证明了PVP中的嘧啶基团与CdSe表面的羧基间的氢键相互作用,它同样也是形成PVP/CdSe多双层薄膜的驱动力。

4 应用

4.1 薄膜修饰电极

基于静电相互作用,通过交替吸附来制备纳米多层薄膜的方法,简单、迅速,并且对膜的组成和厚度可以进行精确的控制,因而在制备化学修饰电极方面具有广泛的应用前景。如基于纳米金与 π 电子受体物质通过静电交联已制成了一系列的电化学传感器^[37,38]。Willner等^[39]在ITO玻片上修饰了纳米金与“Pd正方块”即 $[(en)Pd(4,4'-bipy)]_4^{8+}$ 的非共价的层层组装薄膜。循环伏安表明阴极峰和阳极峰电流随组装层数的增加而增大,该修饰电极对苯二酚有很明显的电化学响应,催化电流与组装层数或对苯二酚的浓度呈线性关系。此外,其它的 π 电子给体物质,例如二羟苯基乙酸、多巴胺等^[40]在这种修饰电极上也表现出了较明显的电化学响应。

4.2 生物传感器

纳米粒子/蛋白质或酶层层组装薄膜的传感器近来引起了人们越来越浓厚的兴趣。纳米粒子提供了一个非常简单的路线,它能固定在酶的活性中心附近,从而实现酶与电极的直接的、非媒介体的电子转移。Willner等^[41]报道了将微过氧化氢酶(Mp11)与纳米金(约13nm)层层组装在透明的ITO玻片电极上,在pH=7.3的磷酸缓冲溶液中,在-0.35V左右出现一对可逆性较好的循环伏安氧化还原峰,且峰电流随层数的增加而增大。这种金溶胶与酶在电极上组装层数的可控性,可以用来调节和控制对过氧化氢电催化还原的效率和传感器的灵敏度。粘土Clay组装的血红蛋白、肌红蛋白、以及辣根过氧化物酶的多双层薄膜在热解石墨电极上都有很好的直接电化学响应。它们均可用来催化氧气、过氧化氢、三氯乙酸、和亚硝酸钠,且在一定的浓度范围内催化电流与催化底物浓度呈线性关系,这可望研制成第三代生物传感器。Lvov等在石墨电极上组装的MnO₂或SiO₂纳米粒子与肌红蛋白的薄膜能催化还原O₂。

4.3 光电器件

由于层层组装过程简单而具有普遍性,因此纳米粒子的层层组装薄膜在光、电领域得到很活跃的研究应用^[42,43]。利用层层组装法可合成稳定性极好的半导体纳米粒子/聚电解质多层薄膜,如{PDDA/CdS}_n、{PDDA/PbS}_n、{PDDA/TiO₂}_n、{PSS/TiO₂}_n、{PPV/CdSe}_n等。因吸附的饱和性,这些薄膜均具有均一的三明治结构,CdS、PbS、TiO₂、CdSe层的厚度即为这些粒子的直径值。受量子尺寸的影响,这些半导体纳米粒子薄膜具有独特的发光特性,同时半导体粒子层间夹杂非活性的聚电解质层可以有效地防止荧光自熄灭,这样发光寿命和强度也被极大的提高。Cassagneau和Fendler^[44]用静电相互吸附的组装方法在ITO板上逐层组装聚电解质和氧化石墨,制备了ITO/PDDA/(GO/PEO)、ITO-{PDDA/(GO/PEO)}₁₀等纳米多层薄膜。由于PEO有利于将锂离子运输到临近的片状GO纳米层中,又层状超薄的GO层为锂离子的嵌入提供每单位体积非常大的表面积,因此用这两种薄膜作为二次锂离子电极材料具有非常高的可逆比容量,比所报道的碳素材料的最高比容量还要高得多,有望制成商业化的固态高容量二次锂电池。

4.4 其它应用

静电自组装法制备的 ZnO_2 /聚合物纳米多层复合薄膜比其他方法制得的 ZnO_2 涂层具有更高的 Vickers 微硬值, 可用作优良的保护涂层^[45]; 在 PDDA 表面通过静电作用力组装的纳米 Au /阴离子聚电解质超薄膜具有稳定有序的三维排列, 粒子堆积紧密, 仅 15 层就达到 Au 的金属电导^[46]。静电自组装法在制备高性能磁性膜方面也已展现出其应用潜能^[47]。

5 小结

基于非共价键作用力制备纳米层层组装薄膜, 近年来发展迅速, 涉及面越来越广。纳米粒子多层薄膜能广泛固定在导体、半导体、以及绝缘体基底(如玻片、石墨、金、以及硅片等)表面。现最具有挑战性的工作是进一步研究在固体基底上组装各种纳米粒子的有序多层薄膜, 特别是使用生物大分子或利用特殊的结合键来进行层层组装, 深入研究膜的结构并发现其特殊的性能。纳米粒子的超薄膜结构已经引起了化学家、物理学家、生物学家、和材料学家浓厚的兴趣, 在理论和实际应用上开辟了极具有吸引力的广阔前景。

参考文献:

- [1] Mattoussi H, Radzilowski L H, Dabbousi B O, et al. J Appl Phys, 1998, 83: 7965~7974.
- [2] Lau M L, Strook E, Fabel A, Lavernia C J, Lavernia E J. Nanostruct Mater, 1998, 10: 723~730.
- [3] Ogawa M, Ishikawa H, Kikuchi T. J Mater Chem, 1998, 8: 1783~1786.
- [4] Decher G, Hong J D. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Phys Chem Chem Phys, 1991, 95: 1430~1434.
- [5] Bekele H, Fendler J H, Kelly J W. J Am Chem Soc, 1999, 120: 7266.
- [6] Pastoriza-Santos I, Koktysh D S, Mamedov A A, et al. Langmuir, 2000, 16: 2731~2735.
- [7] Kotov N A, Dekany I, Fendler J H. J Phys Chem, 1995, 99: 13065~13069.
- [8] Schmitt J, Decher G, Dressik W, et al. Adv Mater, 1997, 9: 61~65.
- [9] Lvov Y, Ariga K, Onda M, et al. Langmuir, 1997, 13: 6195~6203.
- [10] Mamedov A, Ostrander J, Aïev F, Kotov N A. Langmuir, 2000, 16: 3941~3949.
- [11] Zhang M, Yan Y, Gong K, et al. Langmuir, 2004, 20: 8781~8785.
- [12] Olek M, Ostrander J, Jurga S, et al. Nano Lett, 2004, 4: 1889~1895.
- [13] Lvov Y, Ariga K, Ichinose I, Kunitake T. Langmuir, 1996, 12: 3038.
- [14] Kotov N A, Taraszi T, Turi L. J Am Chem Soc, 1997, 119: 6821~6832.
- [15] Lvov Y, Munge B, Giraklo O, et al. Langmuir, 2000, 16: 8850~8857.
- [16] Kimizuka N, Tanaka M, Kunitake T. Chem Lett, 1999, 12: 1333~1334.
- [17] Zhou Y L, Li Z, Hu N F, et al. Langmuir, 2002, 18: 8573~8579.
- [18] Li Z, Hu N F. J Electroanal Chem, 2003, 558: 155~165.
- [19] Cao D F, He P L, Hu N F. Analyst, 2003, 128: 1268~1274.
- [20] Liu Y, Liu H Y, Hu N F. Biophys Chem, 2005, 117: 27~37.
- [21] Liu H Y, Hu N F. J Phys Chem B, 2005, 109: 10464~10473.
- [22] Liu H Y, Rusling J F, Hu N F. Langmuir, 2004, 20: 10700~10705.
- [23] Cao D F, Hu N F. Biophys Chem, 2006, 121: 209~217.
- [24] Lvov Y, Rusling J F, Thomsen D, et al. Chem Commun, 1998, 229~1230.
- [25] Larsericlotter H, Oscarsson S, Buijs J. J Colloid Interface Sci, 2001, 237: 98~103.
- [26] Zoungana T, Findenegg G H, Norde W. J Colloid Interface Sci, 1997, 190: 437.
- [27] Liu Y J, Wang A, Claus R. J Phys Chem B, 1997, 101: 1385~1388.
- [28] Kotov N A. Nanostruct Mater, 1999, 12: 789~796.
- [29] Dubas S T, Schlenoff J B. Macromolecules, 1999, 32: 8153~8160.
- [30] Cochlin D, Laschewsky A. Macromol Chem Phys, 1999, 200: 609~615.
- [31] Ostrander J W, Mamedov A A, Kotov N A. J Am Chem Soc, 2001, 123: 1101~1110.
- [32] Serizawa T, Hamada K I, Kitayama T, et al. J Am Chem Soc, 200, 122: 1891~1899.
- [33] Stockton W, Rubner M. Macromolecules, 1997, 30: 2717~2725.

[34] Pontes R, Raposo M, Dhanabalan A, et al. Phys Status Solidi A, 1999, 173: 41 ~ 50.
[35] Hao E, Liao T. Chem Mater, 2000, 12: 3392 ~ 3396.
[36] Hao E, Liao T. Langumir, 2000, 16: 7879 ~ 7881.
[37] Lu M, Li X, Yu B, Li H. J Colloid Interface Sci, 2002, 248: 376 ~ 382.
[38] Lahav M, Shipway A N, Willner I, et al. J Electroanal Chem, 2000, 482: 217 ~ 221.
[39] Lahav M, Gabai R, Shipway AN, Willner I. Chem Commun, 1999, 1937 ~ 1938.
[40] Lahav M, Shipway A N, Willner I. J Chem Soc Perkin Trans, 1999, 2: 1925 ~ 1931.
[41] Patolsky F, Gabriel T, Willner I. J Electroanal Chem, 1999, 479: 69 ~ 73.
[42] Gao M, Lasser C, Kirstein S, et al. J Appl Phys, 2000, 87: 2297 ~ 2302.
[43] Rogach A L, Koktysh D S, Harrison M, Kotov N A. Chem Mater, 2000, 12: 1526 ~ 1528.
[44] Cassagneau T, Fendler J H. Adv Mater, 1998, 10: 877 ~ 881.
[45] Rosdian A, Liu Y J, Claus R O. Adv Mater, 1998, 10: 1087 ~ 1091.
[46] Liu Y J, Wang Y X, Claus R O. Chem Phys Lett, 1998, 298: 315 ~ 319.
[47] Hasegawa Y, Kiyama H, Xue Q K, Sakurai T. Appl Phys Lett, 1998, 72: 2265 ~ 2267.

Layer by layer Assembly Nanoparticle Film Based on Non-covalent Force

LI Min

(Department of applied chemistry, North University of China; Taiyuan 030008, China)

Abstract: Non-covalent interaction is often used to construct various supramolecules, in which the electrostatic interaction becomes the most effective driving force and has been widely applied to the layer by layer assembly between polyions. In this paper, the preparation of layer by layer assembly films of nanoparticles based on non-covalent force was briefly introduced. The methods for characterizing the composition, morphology, thickness and structure of the multilayer films was summarized. The fundamental mechanism on the forming of multilayer assembly films was analyzed and the electrostatic interaction was considered to be the leading driving force. Several common types of nanoparticle layer by layer assembly were described. The potential application of nanoparticle layer by layer assembly was also discussed.

Key words: Nanoparticle; Layer by layer assembly; Electrostatic interaction