

# 季胺化壳聚糖修饰黑磷纳米片的制备及其 稳定性与光热性质研究

朱成龙 邓鑫雨 王凌凌 刘 晓 张 毅\*

(江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 食品安全国际联合实验室,  
食品学院分析食品安全学研究所, 无锡 214122)

**摘 要** 黑磷(BP)作为一种新兴的二维材料,在太阳能电池、光伏电器和光热治疗等领域有着良好的应用前景。然而,BP微纳结构的化学性质不够稳定,极大地限制了它的应用。利用超声辅助液相剥离技术和静电吸附法的方法在BP纳米片(BPNs)表面吸附一层季胺化壳聚糖(QCS),制备得到BPNs-QCS。以透射电镜和纳米粒度仪等对其微观结构进行表征,利用吸收光谱研究材料的稳定性,并利用光热成像仪研究QCS修饰前后材料的光热转换性能。结果表明,QCS的修饰明显改善了BPNs在水溶液中的稳定性,并且在提高稳定性的同时不会影响原本的微观结构和光热性质。

**关键词** 黑磷,季胺化壳聚糖,稳定性,光热

中图分类号 TB383

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)07-0085-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.07.020

## Study on preparation and the stability and photothermal property of BPNs-QCS

Zhu Chenglong Deng Xinyu Wang Lingling Liu Xiao Zhang Yi

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, International Joint Laboratory on  
Food Safety, Institute of Analytical Food Safety, School of Food Science and Technology,  
Jiangnan University, Wuxi 214122)

**Abstract** As a new 2D material, black phosphorus (BP) has good application prospects in solar cells, photovoltaic appliances, and photothermal therapy. However, the chemical properties of its micro-nano structure are not stable enough, which limits its extensive applications. Quaternized chitosan (QCS) modified BP nanosheets (named as BPNs-QCS) were prepared using ultrasonic-assisted liquid-phase exfoliation technology and electrostatic adsorption method. The microstructure was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and nanometer particle size analyzer. The stability of the material was studied by absorption spectroscopy, and the light-to-heat conversion performance before and after QCS modification was studied by photothermal imager. The results showed that the modification of QCS significantly improved the stability of BPNs in aqueous solution without affecting the original microstructure and photothermal properties.

**Key words** black phosphorus, quaternized chitosan, stability, photothermal property

黑磷(BP)是一种新型的二维纳米材料,是磷的同素异形体中最稳定的一种形态,由于其特有的蜂窝状结构和独特的物理化学性质,受到了科研者们

的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。不同于石墨烯的0带隙效应,也不同于二维过渡金属(例如MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、MoTe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>和WSe<sub>2</sub>)在厚层中表现出的间接带隙,BP在

收稿日期:2020-03-28;修回日期:2021-04-13

基金项目:国家自然科学基金(21876066,21976070);国家食品科学与工程一流学科建设项目(JUFSTR20180301);2019年江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX19-0769)

作者简介:朱成龙(1995-),男,硕士研究生,主要研究领域为食品安全分析检测。

通讯作者:张毅(1982-),女,副教授,硕士生导师,主要研究方向为食品安全分析检测,E-mail:zhangyijnu@jiangnan.edu.cn。

单层和多层中展现出不同的直接带隙。作为一种显示出直接带隙的半导体,其带隙从块晶体的 0.3 eV 到单层纳米片的 2.0 eV 之间可调,且片层越少,带隙越大<sup>[3-5]</sup>。BP 具有正交晶体结构,在机械、热、电和光学特性方面表现出高度的各向异性<sup>[6]</sup>。此外,BP 具有高达约  $1000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  的载流子迁移率,通断比在  $10^4\sim 10^5$  之间<sup>[7-8]</sup>。如此独特的性能使得这种二维材料在光伏电器、催化、传感、太阳能电池、光热治疗等领域有着潜在的应用价值。

然而,由于 BP 的微纳结构,比如 BP 纳米片(BPNs)容易与表面吸附的水分子和氧分子发生化学反应,稳定性较差,这是限制其广泛应用的重要原因之一。本研究通过在 BPNs 表面吸附一层带正电荷的季胺化壳聚糖(QCS)水溶性大分子,以期改善 BPNs 的水溶性和化学稳定性。使用透射电镜和纳米粒度仪等对其微观结构进行表征,通过吸收光谱研究了材料的稳定性,并利用光热成像仪研究 QCS 修饰前后材料的光热转换性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

BP(纯度为 99.998%),南京先锋纳米材料科技有限公司;QCS(取代度为 56%),江南大学食品安全实验;纯净水,杭州娃哈哈集团有限公司。

超声波细胞破碎仪(Scientz-II D 型),宁波新芝生物科技股份有限公司;控温磁力搅拌器(84-1 型),山东鄞城华鲁电热仪器有限公司;透射电子显微镜(SEM, JEM-2100 型),日本日立公司;纳米粒度仪(ZEN3700 型),英国马尔文仪器有限公司;高分辨场发射透射电子显微镜(SEM, TALOS F200 型),美国 FEI 公司;紫外-可见近红外分光光度计(UV-3600-PLUS 型),日本岛津公司;808nm 激光器(NBET-III-808 型),北京纽比特科技有限公司;热成像仪(T1050sc),美国 FLIR Systems 公司。

### 1.2 BPNs 的制备

称取 25mg BP 晶体粉末,加少量水在研钵中湿磨,然后转移至离心管中并以水定容至 25mL,通过超声波细胞破碎仪进行冰浴超声 10h(300W,工作 4s 停顿 4s);将悬浊液在 4000r/min 的速率下离心 10min,弃去底部未剥离的 BP 沉淀,取上清在 12000r/min 下继续离心 20min,沉淀经真空干燥得到 BPNs。

### 1.3 BPNs-QCS 的制备

称取 2mg BPNs 以及和 20mg QCS 分散在

3mL 水中,超声 30min,避光搅拌 3h;然后将悬浊液在 12000r/min 下离心 20min,沉淀经真空干燥得到最终产物 BPNs-QCS。

### 1.4 性能表征

样品的 TEM 图由采用 JEM-2100 型透射电子显微镜完成,工作电压为 200kV;采用 ZEN3700 型粒度仪测定 BPNs 和 BPNs-QCS 的水合粒径和电势;使用 TALOS F200 型高分辨场发射透射电子显微镜对 BPNs-QCS 进行元素分布分析。

### 1.5 稳定性研究

利用紫外-可见近红外分光光度计测试 BPNs 和 BPNs-QCS 的吸收光谱:将  $100\mu\text{g}/\text{mL}$  的 BPNs 和 BPNs-QCS 悬浊液(以 BPNs 的浓度表示 BPNs-QCS 的浓度)室温下不避光放置 7d,每天测定其吸收光谱,通过 400、500、600、700、800nm 处吸光度值的变化分析 BPNs 和 BPNs-QCS 的稳定性。

### 1.6 光热性质研究

通过近红外光照射来评估 BPNs 和 BPNs-QCS 的光热性质:用 808nm 激光器分别对 1mL  $50\mu\text{g}/\text{mL}$  的 BPNs 和 BPNs-QCS 悬浊液照射 10min,功率为  $1\text{W}/\text{cm}^2$ ,以水做空白对照,在照射过程中通过红外热成像仪监测温度。将 BPNs 和 BPNs-QCS 悬浊液重复照射 5 次以研究其光热稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米片的结构分析

BP 当中的磷原子通过层内强 P—P 键以及层间弱范德华力相互连接,强烈的超声能够打破层间范德华力作用实现 BP 片层的液相剥离,从而将 BP 晶体剥离成尺寸较小的 BPNs<sup>[9-10]</sup>。尽管使用酰胺溶剂(例如 *N*-甲基-2-吡咯烷酮和 *N*-环己基-2-吡咯烷酮)可以更有效地剥离 BP 片层,但吸附在 BPNs 的酰胺溶剂分子难以完全去除,限制其进一步应用。因此,本研究采用纯水相剥离策略,既避免了有机溶剂的使用,同时又能获得表面洁净的 BPNs<sup>[11-13]</sup>。

图 1 为 BPNs 和 BPNs-QCS 的 TEM 图。由

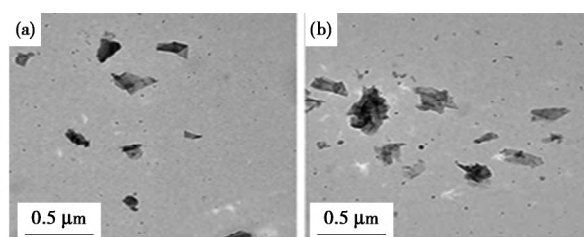


图 1 BPNs(a)和 BPNs-QCS(b)的 TEM 图

图 1(a)可知,通过超声辅助液相剥离的方式获得了尺寸较小、具有片状结构的 BPNs;由图 1(b)可知,静电吸附 QCS 后,BPNs 的尺寸和形貌没有明显改变。

图 2 为通过纳米粒度仪测得的 BPNs 和 BPNs-QCS 的水合粒径图,可以看出 BPNs 和 BPNs-QCS 的粒径集中分布在几十到几百纳米之间,平均粒径分别为 185nm 和 192nm。BPNs-QCS 的水合粒径比 BPNs 的略有增大,可能是由于 BPNs 表面吸附 QCS 分子层的缘故。

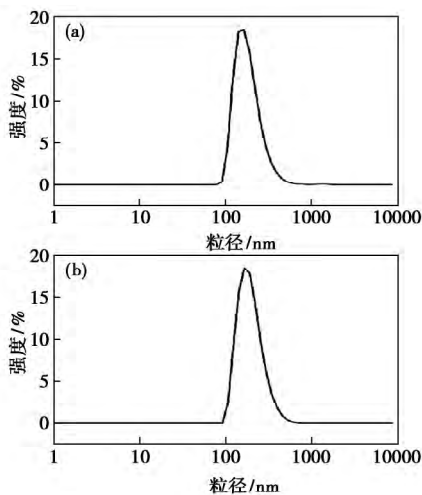


图 2 BPNs(a)和 BPNs-QCS(b)的水合粒径

为了解 QCS 在 BPNs 上的分布情况,以高分辨

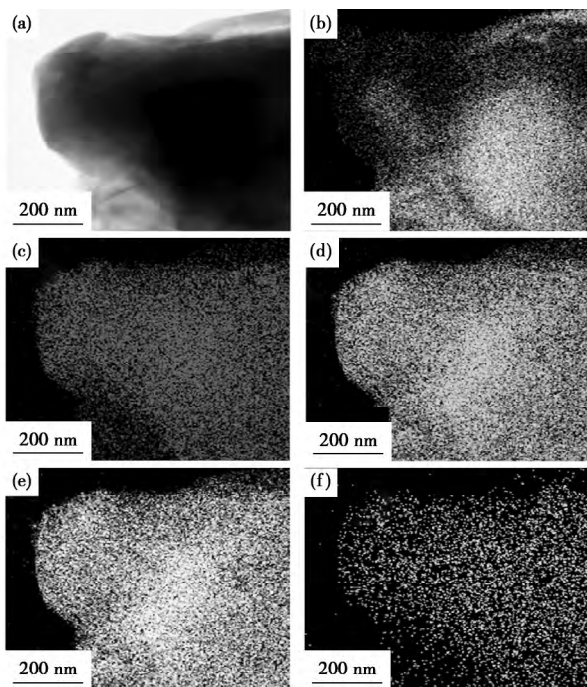


图 3 BPNs-QCS 的 SEM 图(a)和元素映射(b—f) [(b)P;(c)C;(d)N;(e)O;(f)Cl]

场发射透射电子显微镜对 BPNs-QCS 进行了元素分布分析,结果如图 3 所示。由图可知,QCS 中 C、N、O 和 Cl 元素的分布与 BPNs 中 P 元素的分布完全一致,且与 SEM 图中纳米片的位置重合,表明 QCS 均匀吸附在 BPNs 表面。

纳米材料表面电荷密度和电性对材料的稳定性与结合能力有显著影响。图 4 显示了 BPNs、QCS 和 BPNs-QCS 的 Zeta 电势,由图可见,未经修饰的 BPNs 电势为  $-18.3\text{mV}$ 。用带正电荷的 QCS ( $+37.9\text{mV}$ )对 BPNs 进行表面修饰后,BPNs-QCS 的电势变为  $+17.5\text{mV}$ 。可见,通过静电吸附 QCS 之后,BPNs 由带负电荷转为带正电荷,这也赋予了材料靶向负电表面(如细胞膜)的能力,拓宽了材料的应用前景。

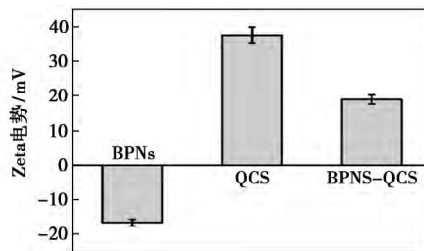


图 4 BPNs、QCS 和 BPNs-QCS 的 Zeta 电势

## 2.2 稳定性分析

连续 7d 测量并记录 BPNs 和 BPNs-QCS 悬浊液的吸收光谱以研究其稳定性,结果如表 1、图 5 和图 6 所示。由图 5 可知,随着储存时间的延长,在  $400\sim 900\text{nm}$  范围内 BPNs 和 BPNs-QCS 的吸收强度都有明显降低,其中 BPNs-QCS 的降低幅度较小。据报道,BPNs 与水以及氧气接触时,会发生不可逆反应,形成磷的氧化物( $\text{P}_x\text{O}_y$ ),最终转化为阴离子  $\text{PO}_4^{3-}$ ,而 BPNs 的降解会不可避免地会导致吸光度值的降低<sup>[14-15]</sup>。因此,未经修饰的 BPNs 和修饰之后的 BPNs-QCS 在悬浊液当中存放 7d 后都有不同程度地降解,其中 BPNs-QCS 降解的幅度较小。

表 1 BPNs 和 BPNs-QCS 7d 后在不同波长处吸光度值降低百分比 %

样品	波长/nm				
	400	500	600	700	800
BPNs	61	63	64	62	60
BPNs-QCS	24	30	33	33	31

图 6 显示,BP 在  $400、500、600、700$  和  $800\text{nm}$  处的吸光度值下降趋势较 BPNs-QCS 更为明显,表

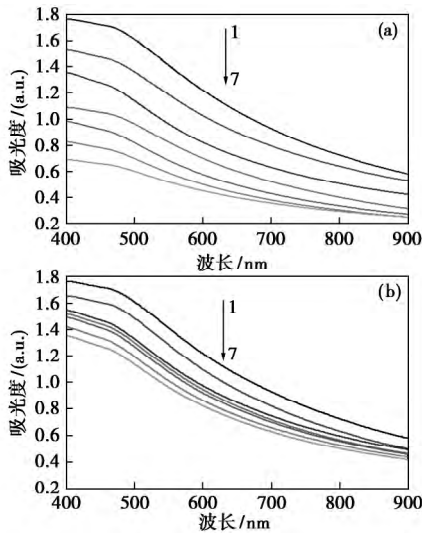


图 5 BPNs(a)和 BPNs-QCS(b)悬浊液在第 1~7d 的吸收光谱图

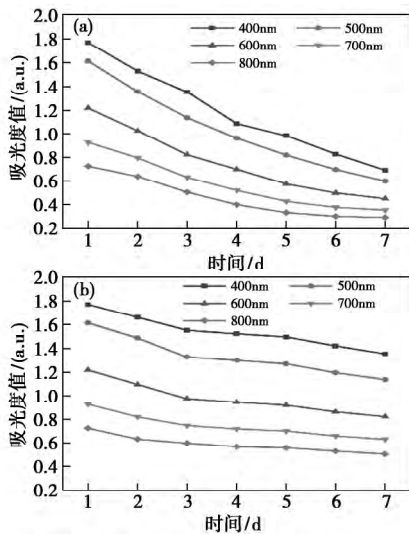


图 6 BPNs(a)和 BPNs-QCS(b)不同波长处吸光度值随时间变化曲线

明修饰过后, BPNs 的降解得到有效控制, 稳定性有所增强。从表 1 中可以看出, 7d 后, BPNs 在这些波长处的吸光度值分别下降了 61%、63%、64%、62% 和 60%, 而 BPNs-QCS 则为 24%、30%、33%、33% 和 31%。这表明与 BPNs 相比, 修饰之后的 BPNs 在水中更为稳定, 稳定性提高了 75% 左右。

以上结果都表明相比于 BPNs, 修饰之后的 BPNs-QCS 具有更好的化学稳定性, 其原因可能是 BPNs 表面覆盖的 QCS 分子层减少了 BPNs 与氧气和水的接触, 从而减少了 BPNs 的降解。

### 2.3 光热性质分析

通过近红外照射来研究修饰前后 BPNs 的光热性质, 结果如图 7 和图 8 所示。图 7 为 BPNs 溶液、

BPNs-QCS 溶液和纯水的光照时间-温度曲线。由图可知, 光照 10min 后, 水的温度上升不到 2℃, 而 BPNs 和 BPNs-QCS 悬浊液的温度均上升到接近 45℃, 温度升高值超过 18℃, 并且 BPNs 和 BPNs-QCS 的温升之间没有显著差异。说明 BPNs 具有较高的光热转换能力, 能够吸收光能转换为热能, 且 BPNs-QCS 和 BPNs 同样具有较高的光热转换效率, QCS 的吸附并没有影响 BP 的光热性能。

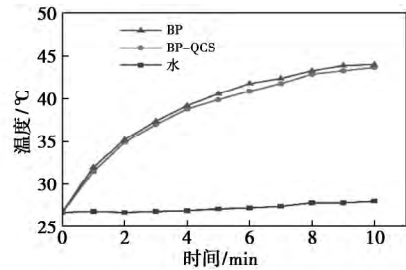


图 7 PBS、BPNs、BPNs-QCS 的光热曲线

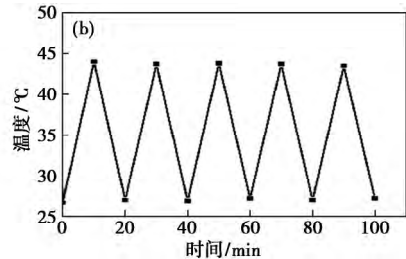


图 8 BPNs-QCS 的光热循环曲线

图 8 为 BPNs-QCS 的光热循环曲线, 由图可知, 将 BPNs-QCS 悬浊液照射 10min 后撤去光源 10min, 如此循环 5 次, 每次经过照射后体系的温度都能达到 44℃, 即使第 5 个循环时也没有明显降低, 表明所制备的 BPNs-QCS 具有良好的光热稳定性。

### 3 结论

通过液相剥离以及静电吸附方式成功制备了 BPNs-QCS, 研究表明, 该复合物尺寸较小, 具有很好的稳定性, 同时拥有 BPNs 原有的光热转换能力和光热稳定性。并且 QCS 修饰后, BPNs-QCS 带正电, 能够靶向带负电荷的物质如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等, 使得该材料在生物治疗领域展现出广阔的应用前景。

### 参考文献

[1] Jamieson J C. Crystal structures adopted by black phosphorus at high pressures[J]. Science, 1963, 139(3561): 1291-1292.

(下转第 93 页)

- urethane elastomer for biomedical applications[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2010, 3: 51-62.
- [7] Zdrahala R J, Zdrahala I J. Biomedical applications of polyurethanes: a review of past promises, present realities, and a vibrant future[J]. *J Biomater Appl*, 1999, 14: 67-90.
- [8] Küting M, Roggenkamp J, Urban U, et al. Polyurethane heart valves: past, present and future[J]. *Expert Rev Med Devices*, 2011, 8: 227-233.
- [9] 侯瑞, 李桂群, 张岩, 等. 基于超分子聚合物的自修复材料[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(5): 690-698.
- [10] Zheng Q F, Ma Z Q, Gong S Q. Multi-stimuli-responsive self-healing metallo-supramolecular polymer nanocomposites[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(9): 3324-3334.
- [11] Dibyendu S B, Bhasker R. Autonomic healing of polymer composites[J]. *J Polym Mater*, 2006, 23: 225-248.
- [12] Cho S H, Magnus A, White S R, et al. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials[J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 997-1000.
- [13] Pang J, Bond I. 'Bleeding composites'-damage detection and self-repair using a biomimetic approach[J]. *Composites Part A*, 2005, 36: 183-188.
- [14] Pang J, Bond I. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility[J]. *Compos Sci Technol*, 2005, 65: 1791-1799.
- [15] Murphy E B, Wudl F. The world of smart healable materials[J]. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(1-2): 223-251.
- [16] Xu W, Wong M C, Guo Q, et al. Healable and shape-memory dual functional polymers for reliable and multipurpose mechanical energy harvesting devices[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 16267-16276.
- [17] Zhang H, Wang D, Wu N, et al. Recyclable, self-healing, thermally adaptable triple-shape memory polymers based on dual dynamic bonds[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 9833-9841.
- [18] Tu Y, Chen N, Li C, et al. Advances in injectable self-healing biomedical hydrogels[J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 90: 1-20.
- [19] Cremllyn R J. An introduction to organosulfur chemistry[M]. Chichester: John Wiley and Sons, 1996: ISBN 0-471-95512-4.
- [20] Han X, Meng X, Wu Z, et al. Dynamic imine bond cross-linked self-healing thermosensitive hydrogels for sustained anticancer therapy via intratumoral injection[J]. *Mater Sci Eng C*, 2018, 93: 1064-1072.
- [21] 张云飞, 邓国华. 基于动态共价键的可自愈聚合物凝胶[J]. *化工进展*, 2012, 31(10): 2239-2244.
- [22] Ma R, Shi L. Phenylboronic acid-based glucose-responsive polymeric nanoparticles: synthesis and applications in drug delivery[J]. *Polym Chem-UK*, 2014, 5(5): 503-1518.
- [23] Syrett J A, Becer C R, Haddleton D M. Self-healing and self-mendable polymers[J]. *Polym Chem*, 2010, 1: 978-987.
- [24] Cash J J, Kubo T, Bapat A, Pet al. Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 2098-2106.
- [25] Hartmuth C K, Finn M G, Sharpless K B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2001, 40: 2004-2021.
- [26] Dai X, Zhang Y, Gao L, et al. A mechanically strong, highly stable, thermoplastic, and self-healable supramolecular polymer hydrogel[J]. *Adv Mater*, 2015, 27: 3566-3571.
- [27] Kang J, Son D, Wang G N, et al. Tough and water-insensitive self-healing elastomer for robust electronic skin[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(13): 1706846.

—————  
 (上接第 88 页)

- [2] Li Z, Wu L, Wang H, et al. Synergistic antibacterial activity of black phosphorus nanosheets modified with titanium aminobenzenesulfanato complexes[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2, 3: 1202-1209.
- [3] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81: 109-162.
- [4] 袁振洲, 刘丹敏, 田楠, 等. 二维黑磷的结构、制备和性能[J]. *化学学报*, 2016(6): 488-497.
- [5] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7: 699-712.
- [6] Sun Z Y, Zhang Y Q, Yu H, et al. New solvent-stabilized few-layer black phosphorus for antibacterial applications[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 12543-12553.
- [7] Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9: 372-377.
- [8] Qiao J, Kong X, Hu Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4475.
- [9] Mao C, Xiang Y, Liu X, et al. Repeatable photodynamic therapy with triggered signaling pathways of fibroblast cell proliferation and differentiation to promote bacteria-accompanied wound healing[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1747-1759.
- [10] Wang H, Yang X, Shao W, et al. Ultrathin black phosphorus nanosheets for efficient singlet oxygen generation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 11376-11382.
- [11] Chen W S, Ouyang J, Liu H, et al. Black phosphorus nanosheet-based drug delivery system for synergistic photodynamic/photothermal/chemotherapy of cancer[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1603864.
- [12] Tao W, Zhu X, Yu X, et al. Black phosphorus nanosheets as a robust delivery platform for cancer theranostics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1603276.
- [13] Yasaei P, Kumar B, Foroozan T, et al. High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1887-1892.
- [14] Shao J, Xie H, Huang H, et al. Biodegradable black phosphorus-based nanospheres for in vivo photothermal cancer therapy[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12967.
- [15] Huang Y, Qiao J, He K, et al. Interaction of black phosphorus with oxygen and water[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 8330-8339.