

·光电器件与材料·

光致变色介孔二氧化硅/磷钼酸复合薄膜的制备与性能

田 甜¹, 张学鳌², 王建方², 吴文健², 骆志刚¹

(1. 国防科技大学计算机学院, 湖南 长沙 410073; 2. 国防科技大学理学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:利用蒸发诱导自组装和后植入的方法, 制备出了在紫外光照下可变色的二氧化硅/磷钼酸复合薄膜. 结果表明, 磷钼酸粒子很好的分散并牢牢附着在有机胺改性的二氧化硅介孔薄膜的孔道中; 经紫外光照后发生电荷转移, 杂多阴离子被还原成杂多蓝, 由无色变成蓝色, 而薄膜的褪色过程则与氧气存在有关.

关键词:光致变色; 介孔复合薄膜; 磷钼酸; 二氧化硅

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2010)02-0042-03

Preparation and Properties of Photochromic Mesoporous Silica/ Molybdphosphoric Acid Composite Thin Films

TIAN Tian¹, ZHANG Xue-ao², WANG Jian-fang², WU Wen-jian², LUO Zhi-gang¹

(1. National University of Defense Technology, College of Computer, Changsha 410073, China;

2. National University of Defense Technology, College of Science, Changsha 410073, China)

Abstract: The photochromic mesoporous silica/ molybdphosphoric acid composite thin films were prepared by evaporation induced self-assembly process and wetness impregnation. The results indicate that the PMo molecules are homogeneously distributed and immobilised inside silica mesopores modified by organic amine. The composite thin films change from colorless to blue under ultraviolet irradiation. It is shown that the charge transfer occurs by reduction of heteropolyanions accompanying the formation of heteropolyblues, and the bleaching process of composite thin films is closely related to the presence of oxygen.

Key words: photochromism; mesoporous composite thin films; molybdphosphoric acid; silica

光致变色材料主要分为两类^[1]: 无机光致变色材料和有机光致变色材料. 无机光致变色材料结构比较稳定且耐高温, 但是光吸收强度小, 灵敏度低; 有机光致变色材料光吸收强度较大, 但不耐高温, 化学稳定性差, 易“疲劳”. 无机光致变色材料中有一类杂多酸化合物, 它具有多核配合结构, 可以作为电子受体与有机给体形成电子给-受配合物, 在光激发下可发生从配体到金属中心的电荷转移, 从而表现出光致变色性质^[2]. 此外, 杂多酸化合物具有独特的分子结构和较小的粒子尺寸, 这些优点使得它非常适合被用作纳米复合分子器件. 最近一些研究小

组^[3,4]相继报道了以功能化的介孔二氧化硅为主体, 通过后植入的方式将偶氮苯(AZ)和螺环吡喃引入到介孔孔道中, 制备出具有光致变色性能的复合薄膜, 但是这种方法只是把介孔二氧化硅作为一种单纯的载体, 介孔本身不参与光学活性分子的引入和光致变色. 文中第一次将杂多酸化合物——磷钼酸($H_3Mo_{12}O_{40}P \cdot nH_2O$, PMo), 填充到有机胺改性的有序纳米介孔薄膜的介孔中, 介孔孔壁上的一 NH_2 可以与 PMo 发生氢键作用, 有利于把 PMo 填入纳米介孔, 在紫外光照下, 一 NH_2 和 PMo 形成的氢键发生断裂, 薄膜变色, 在整个介孔本身也参与了光致

收稿日期: 2010-03-23

基金项目: 国防科技大学校预研基金(JC06-01-06); 教育部新世纪优秀人才支持计划基金(2007)

作者简介: 田甜(1982-), 女, 陕西西安人, 硕士, 助教, 主要研究方向为生物医学工程.

变色过程.

以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,正硅酸乙酯(TEOS)和3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)为硅源,在酸性条件下制备出六方结构的氨基功能化的有机/无机杂化介孔二氧化硅薄膜(APS-NH₂)^[5-6],然后利用杂多酸分子易于设计和组装的特点^[7],将Keggin结构的磷钼酸粒子组装进入介孔薄膜的孔道中,制备出介孔二氧化硅/磷钼酸复合薄膜(APS-PMo),并对其光致变色性能进行研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有的试剂均为分析纯,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)购于天津科密欧化学试剂开发中心,正硅酸乙酯(TEOS)购于汕头光华化学厂,3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)购于ACROS,磷钼酸购于国药集团化学试剂有限公司,其他试剂均购于湖南汇虹试剂有限公司生产.

XRD谱图由日本Rigaku D/MAX2200 X射线衍射仪(Cu靶、K α 射线)测定,TEM照片由美国FEI Tecnal G2 20 S-Twin透射电子显微镜观测得到(加速电压200 kV),UV-Vis由北京瑞利UV1201光谱仪测定.

1.2 实验过程

(1) 溶胶配置

经过大量的实验研究,可以配置出比较稳定的溶胶.首先配置各组分摩尔比为0.6 TEOS:3 C₂H₅OH:5 $\times 10^{-5}$ HCl:1 H₂O混合溶液,把混合溶液加热至60℃回流水解60 min;待溶液冷却后加入适量的H₂O和浓盐酸,室温下搅拌10 min,缓慢加入APTES,再加入乙醇将溶液稀释,最后加入CTAB乙醇溶液,混合均匀;为了研究-NH₂的含量对变色效果的影响,分别配置APTES含量为20%、30%及40%的溶胶,溶胶各组分的摩尔比为0.6 TEOS: *x* APTES: 22 C₂H₅OH: 0.4 HCl: 5 H₂O: 0.12 CTAB(*x*=0.2、0.3、0.4).

(2) APS-NH₂ 介孔薄膜的制备

配置好的溶液在室温下陈化3 h,然后在洁净的玻璃片上提拉成膜,提拉速度为16 cm \cdot min⁻¹.薄膜

经过干燥及热处理后,最后置于装有盐酸乙醇溶液(浓度:0.5 mol \cdot L⁻¹)的索氏提取器中萃取24 h,去除CTAB后得到APS-NH₂.

(3) APS-NH₂ 复合薄膜的制备

最后把薄膜真空干燥后,置于0.05 mol \cdot L⁻¹的磷钼酸乙醇溶液中浸渍3 d,取出后用去离子水反复清洗,干燥,得到无色的APS-PMo.

(4) APS-NH₂ 复合薄膜的光致变色性能测试

把制备好的APS-PMo用紫外光(紫外光源为500 W 高压汞灯)照射,各种-NH₂含量的APS-NH₂薄膜在紫外光照下累积时间分别为1、3、5、10、12、15 min.

2 结果与讨论

Keggin结构的PMo粒子具有非常小的尺寸,通过与APS-NH₂介孔薄膜孔壁上的R-NH³⁺发生强烈的氢键作用而自组装于介孔薄膜的孔道中.图1是文中所制备的APS-PMo介孔复合薄膜的透射电子显微镜(TEM)照片.从图1 TEM照片中可以看出,所制备的薄膜样品具有高度有序介孔结

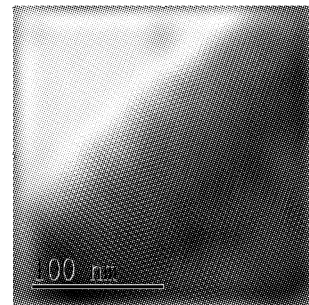


图1 APS-PMo介孔复合薄膜的TEM照片构,具有高度有序的六方结构.从直观的角度研究,把介孔放大了—百多万倍的TEM照片上难以直接观察到PMo纳米粒子的存在,说明PMo纳米粒子没有发生大规模粒子团聚现象,这是因为介孔孔道对PMo起到分散和隔离的作用,有效地降低了PMo的尺寸,使它们已经较好地分散在介孔薄膜的孔道中.复合薄膜的XRD图谱(图2)分析也证实了这一点,从图2的APS-PMo复合薄膜和PMo固体的XRD谱图对比结果看出,虽然PMo固体呈典型的晶体形态,但是加入了PMo的复合薄膜呈现出典型的非晶态特征,这是因为PMo进入到APS-NH₂薄膜的介孔孔道中后,降低了PMo尺寸的同时,也降低了PMo的XRD响应,形成了一个较宽的

弥散峰.

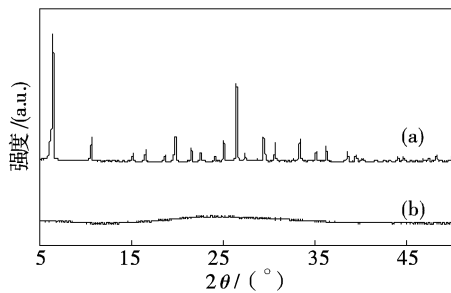


图 2 PMo 固体(a)和 APS-PMo 复合薄膜(b)的 XRD 谱文中分别配置了 APTES 含量($-\text{NH}_2$ 含量)为 20%、30%、40% 的混合溶液,图 3 为相应的 APS-PMo 复合薄膜在紫外光照下达到吸光饱和时的紫外-可见光谱.从图 3 中可以看出 $-\text{NH}_2$ 含量达到 40% 时,吸收峰的强度最大,随着 $-\text{NH}_2$ 含量的减少,吸收峰的强度也在减小.经过 UV-Vis 光谱仪测试,在紫外光照下, $-\text{NH}_2$ 含量为 20%、30%、40%,APS-PMo 复合薄膜达到吸光饱和的时间分别为 5、10 和 12 min.从图 3 可以明显的看出随着 $-\text{NH}_2$ 含量的增加,饱和吸光强度大幅度提高,这是因为当混合溶液中 $-\text{NH}_2$ 含量不同时,介孔薄膜孔壁上与 PMo 粒子发生氢键作用的 $\text{R}-\text{NH}_3^+$ 含量也会不同, $\text{R}-\text{NH}_3^+$ 含量增多,附着在孔壁上的 PMo 粒子也会增多,这就导致更多的 PMo 阴离子可以被还原成杂多蓝,在宏观上就表现为玻璃片上的蓝色加深.

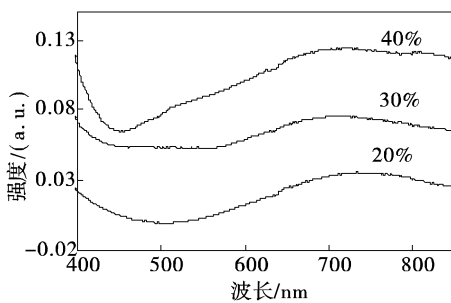


图 3 不同 $-\text{NH}_2$ 含量 APS-PMo 复合薄膜的 UV-Vis 吸收

图 4 是 $-\text{NH}_2$ 含量 40% 的 APS-PMo 介孔复合薄膜随紫外光照时间变化的 UV-Vis 吸收光谱.复合薄膜经紫外光照后变成蓝色直至青色,于 720 nm 处产生一个新的特征吸收峰,可以归属于 $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ 的价层电荷转移 (IVCT) 跃迁峰,为杂多蓝的特征谱带^[8].这说明在光照过程中 PMo 阴离子得到电子,即介孔孔壁上的 $\text{R}-\text{NH}_3^+$ 和 $\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}^{3-}$ 之间发生了电子转移,PMo 阴离子被还原成杂多

蓝.随着光照时间的增加,吸收峰的强度逐渐增大,光照 12 min 后达到吸光饱和.

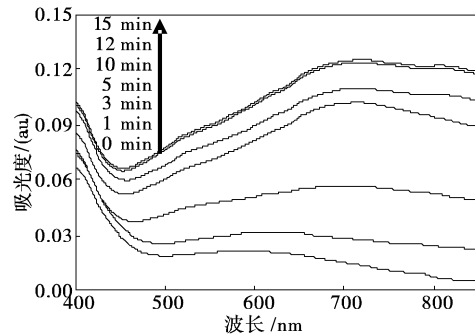


图 4 APS-PMo 复合薄膜光照前后的 UV-Vis 吸收光谱光照变色后的复合薄膜在空气中避光放置后,其蓝色慢慢消失,如果将其放置于纯氧中,其褪色速度加快,紫外光照后又可变色.如果变色后的薄膜在氮气保护下避光放置,颜色并不褪去,表明该褪色过程是空气中的氧将 Mo^{5+} 氧化为 Mo^{6+} 的结果,而非体系本身发生的氧化还原反应.复合薄膜光致变色的整个过程可能按照如下方式进行:

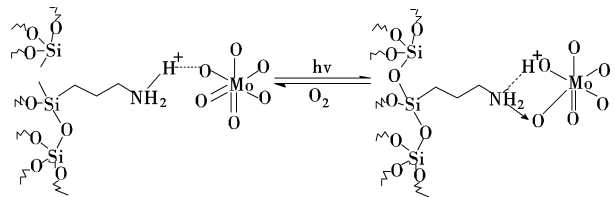


图 5 复合薄膜蓝色光致变色的过程

3 结 束 语

通过蒸发诱导自组装和后植入的方法仿生制备出介孔二氧化硅/磷钼酸复合薄膜,该复合薄膜在紫外光照下具有优良的光致变色性能,而且该薄膜在避光或纯氧的条件下放置,蓝色可以慢慢褪去.文中首次使介孔孔壁也参与到光学活性分子引入和光致变色的过程中,大大增加了介孔中光学活性分子的数量和均匀性.具有光致变色效果的纳米介孔薄膜将在自适应伪装领域具有很好的应用前景,在进一步的研究中,可以把更多的光致变色材料引进到纳米介孔薄膜中,实现多色自适应变化.

参考文献

- [1] 沈庆月,陆春华,许仲梓.光致变色材料的研究与应用[J].材料导报,2005,19:31-35.

(下转第 50 页)

定的,这样每次得到的 A/D 转换结果非常稳定,不再受工频干扰的影响而波动。

3 数据标定

实际的应用中,A/D 转换结果产生的误差是由许多因素造成的,除工频干扰之外还有 A/D 转换器、放大电路、传感器等等,所以最终用标定的方法得到真实数据.设 V_i 是输入模拟信号, X_i 是 V_i 经 A/D 转换器的输出信号,A/D 转换器的输入输出关系满足

$$V_i = AX_i + B \quad (1)$$

式中, A 和 B 为标定系数.

当 A/D 转换器、放大电路、传感器等器件都很好的满足线形关系时,可以取 2 个或 3 个特定值代入式(1)中

$$\begin{cases} V_1 = AX_1 + B \\ V_2 = AX_2 + B \end{cases} \quad (2)$$

得到其标定系数 A 和 B ,代入式(1)中得到 A/D 转换器的输入与输出对应的数学关系式.当元器件不能很好的满足线形关系时,设对 A/D 转换器的输入输出进行 N 次测量,可得到由输入信号 V_i 和输出信号 X_i 的对应关系式组成的方程组^[5]

$$\begin{cases} V_1 = AX_1 + B \\ V_2 = AX_2 + B \\ \dots \\ V_N = AX_N + B \end{cases} \quad (3)$$

式(3)方程组为一超定方程组,根据最小二乘原则得到 A 和 B 最佳解为

$$A = \frac{\sum_{i=1}^N X_i V_i - \frac{\sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N V_i}{N}}{\sum_{i=1}^N X_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N V_i}{N}} \quad (4)$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^N V_i}{N} - \frac{\sum_{i=1}^N V_i}{N} \times A \quad (5)$$

根据一组输入信号及其对应的输出信号按式(4)和式(5)计算得到标定系数 A 和 B ,此标定过程可由测试系统软件来实现.

4 结 束 语

通过电路控制采样点,使采样频率与工频同步,得到固定干扰值,经过数据标定得出了 A/D 转换器输出数值与输入模拟信号之间对应的理想数学关系式.此方法有效地去除了工频干扰,大大提高了测量系统的精度,可以广泛应用于测量压力、位移、温度、质量等电子设备中.

参考文献

(上接第 44 页)

- [2] 黄焱,潘庆谊,程知萱,等. 镶嵌钨硅酸的新型有机-无机纳米复合薄膜的制备及光致变色性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(2): 204-208.
- [3] Ogawaw M, Kuroda K, Mori J. Aluminium-containing mesoporous silica films as nono-vessels for rganic photochemical reactions [J]. Chem Comm, 2000, 2441-2442.
- [4] Bae J Y, Jung J I, Bac B S. Photochromism in spiropyran impregnated fluorinated mesoporous organosilicate films[J]. J Mater Res, 2004, 19: 2503-2509.
- [5] Zhang Xueao, Wu Wenjian, Wang Jianfang, et al. Direct synthesis and characterization of highly ordered func-

- [1] 李建勇. 机电一体化技术[M]. 北京:科学出版社, 2005:232-247.
- [2] 沙斐. 机电一体化系统的电磁兼容技术[M]. 北京:中国电力出版社,1999:157-198.
- [3] 钱照明. 电力电子系统电磁兼容设计基础及干扰抑制技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,2000:519-567.
- [4] 孙余凯,项绮明,吴鸣山. 轻松解读数字实用电路[M]. 北京:电子工业出版社, :206-230.
- [5] 程晓畅,王跃科. 数据采集通道标定方法 [J]. 计算机测量与控制,2005,13(9):997-999.

tional mesoporous silica thin films with high amino-groups content[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2893-2899.

- [6] 田甜,骆志刚,张学骞,等. 蒸发诱导自组装仿生制备高有序度三维六方介孔氧化硅薄膜[J]. 功能材料, 2006, 37(10): 1653-1656.
- [7] Zhang T R, Feng W, Bao C Y, et al. Fabrication of heteropolyoxometalate-based photochromic inorganic-organic nanocomposites[J]. J Mater Res, 2001, 16: 2256-2263.
- [8] Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates[M]. Belin: Springer, 1983: 109-112.