

[研究简报]

# 钨硅酸 有机胺改性的二氧化硅纳米复合 薄膜的制备和光致变色性质

张铁锐, 金明, 冯威, 卢然, 包春燕, 赵英英, 李铁津

(吉林大学化学学院, 长春 130023)

姚建年

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

关键词 钨硅酸; 溶胶-凝胶法; 光致变色; 电荷转移

中图分类号 O635 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2002)10-1979-03

光致变色材料由于在信息显示、传感器、调光器件和高密度存储等领域中具有显著的应用前景而备受关注<sup>[1]</sup>。杂多酸是一类含有氧桥的无机多核配合物,可作为电子受体与有机给体形成电子给-受配合物,该类配合物在光激发下可发生电子转移,并表现出光致变色性<sup>[2,3]</sup>。文献[4,5]已报道了以杂多酸为电子受体设计制备光致变色化合物,并研究了其在固态和溶液中的光致变色性,但由于粉末和溶液本身的局限性而限制了其应用。本文首次报道了由溶胶-凝胶法将钨硅酸(SiWA)引入到有机胺改性的二氧化硅(APS)网络,得到SiWA/APS纳米复合薄膜,并对其光致变色性能进行了研究。

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 H<sub>2</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O参照文献[6]方法合成;正硅酸乙酯由天津天泰精细化学药品有限公司生产,经蒸馏后使用;3-氨丙基三乙氧基硅烷购于Aldrich公司;其它试剂均为分析纯。

FCT-1030膜厚测量仪(长春光学精密机械与物理研究所);Bruker IFS-66 FTIR光谱仪;Rigaku D/max- $\tau$ A旋转X射线衍射仪;Perkin-Elmer TG-7热失重分析系统;岛津 UV-1601 PC紫外-可见分光光度计;紫外光源为500 W高压汞灯(北京华钟公司)。

1.2 SiWA/APS纳米复合薄膜的制备 将前体正硅酸乙酯和3-氨丙基三乙氧基硅烷在酸催化下于乙醇溶液中回流水解3 h,加入SiWA [ $m(\text{SiWA})/m(\text{APS})=1/7.7$ ]后再搅拌1 h。将溶胶旋涂到洁净的石英片上得到厚度为1.0  $\mu\text{m}$ 的透明SiWA/APS纳米复合薄膜(转速1 000 r/min)。

## 2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的结构分析 在复合薄膜的红外光谱中,1 608  $\nu(\text{NH})$ , 1 412  $[\text{W}(\text{Si}-\text{CH}_3)]$ , 1 126  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 和939  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ 等特征振动峰表明,正硅酸乙酯和3-氨丙基三乙氧基硅烷经水解缩合形成无机-有机杂化高分子网络。另外,在760~1 100  $\text{cm}^{-1}$ 范围内,复合薄膜具有与母体钨硅酸相似的Keggin结构特征振动峰,说明杂多阴离子的基本骨架结构未遭破坏。但所有Keggin结构的特征振动频率均略有位移,其中 $\nu(\text{W}-\text{O}_a)$ 和 $\nu(\text{Si}-\text{O}_a)$ 发生红移, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ 发生蓝移,表明阴离子SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>受到有机阳离子R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(R为高分子链段)的强静电作用,使其特征键有不同程度的减弱和增强。光照变蓝后,杂多阴离子的所有特征振动频率均发生红移,表明阴离子得到的电子占据了阴离子的反键轨道,导致各特征振动减弱。复合薄膜紫外光谱图的最大吸收峰位于196 nm左右,为端氧向钨原子的荷移跃迁O<sub>2p</sub>→W;264 nm处的吸收峰归属于桥氧向钨原子的荷移跃迁O<sub>2p</sub>→W,是钨系Keggin结构杂多化合物的特征吸收峰,说明在复合膜中钨硅酸阴离子仍保持

收稿日期: 2001-09-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 59932040)资助.

联系人简介: 卢然(1969年出生),女,博士,教授,从事有机纳米功能材料研究. E-mail: luran@mail.jlu.edu.cn

Keggin结构.

图 1 为 SiWA 固体粉末和 SiWA/APS 复合物的广角 X 射线衍射图. 从图 1 可见, 杂化样品在  $2\theta = 25.15^\circ$  附近出现 1 个宽的弥散峰, SiWA 的晶体衍射峰并未出现, 说明此复合物为典型的非晶态, 这是由于把 SiWA 引入到 APS 基质中时, 无机网络对 SiWA 起到分散和隔离作用, 使 SiWA 不能形成规则的晶体结构, 降低了 SiWA 的聚集尺寸.

2.2 热稳定性 DTA 和 TG 曲线表明, 在空气中复合薄膜中有机组分的热分解温度是 553 K, 这就决定了复合薄膜在空气中的最高使用温度.

2.3 光致变色性质 图 2 为新制备的复合薄膜随紫外光照时间变化的紫外-可见吸收光谱 (350-1100 nm). 复合薄膜经光照后由无色变为蓝色, 于 495 和 725 nm 处出现新的特征吸收峰, 前者可归

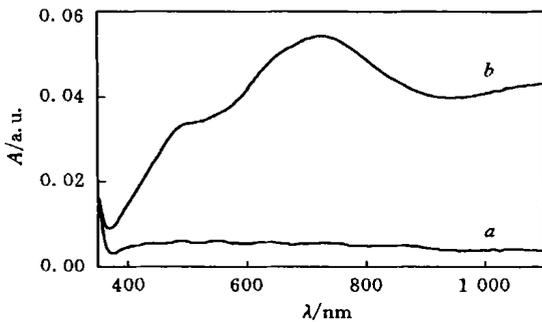
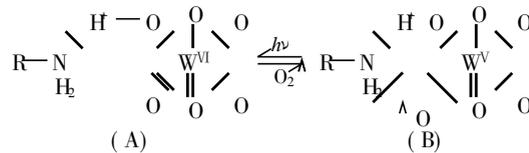


Fig. 2 Absorption spectra of the SiWA/APS composite film

a. Acting as-prepared films b. the spectra taken after the films were irradiated for 2 min with UV light in air.

属为  $W(V)$  的  $d-d$  跃迁, 后者可指认为  $W(V) \rightarrow W(VI)$  的价层荷移 (Intervalence Charge Transfer, IVCT) 跃迁峰, 为杂多蓝的特征谱带<sup>[7]</sup>. 这表明在光照过程中杂多阴离子得到电子, 即在  $R-NH_2$  和  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  之间发生了电子转移, 导致  $R-NH_2$  的氧化和  $W^V O_5(OH)$  的形成<sup>[8]</sup>.

将光照变色后的样品在空气中避光放置后, 其蓝色可以消失, 见光后又可变色; 但在  $N_2$  气保护下避光放置变色后的样品, 颜色并不褪去, 表明该褪色过程是空气中的氧将  $W(V)$  氧化为  $W(VI)$  的结果, 而非体系本身发生的氧化还原反应. 整个过程可能按如下方式进行:



由于该类复合薄膜的光致变色可逆性与氧的存在有关, 因此, 在绝氧状况下可应用复合薄膜作为永久存储材料, 而在有氧状态下可将其作为光致开关及实时存储材料使用. 进一步的研究工作正在进行中.

## 参 考 文 献

- [1] Yao J. N., Chen P., Fujishima A. Nature[J], 1992, 355: 624-625
- [2] FENG Wei(冯威), ZHANG Tie-Rui(张铁锐), LIU Yan(刘延) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, 21(10): 1563-1565
- [3] FENG Wei(冯威), ZHANG Tie-Rui(张铁锐), LIU Yan(刘延) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, 22(5): 830-832
- [4] BI Li-Hua(毕立华), XIN Ming-Hong(辛明红), WANG En-Bo(王恩波) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, 22(6): 883-886
- [5] YUE Bin(岳斌), TANG Li-Hao(唐立昊), ZHU Si-San(朱思三) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, 19(9): 1453-1456
- [6] Bellitto C., Bonamico M., Fates V. *et al.*. Chem. Mater. [J], 1995, 7(8): 1475-1484
- [7] Pope M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates[M], Berlin: Springer, 1983: 109-112
- [8] Yamase T. Chem. Rev. [J], 1998, 98: 307-324

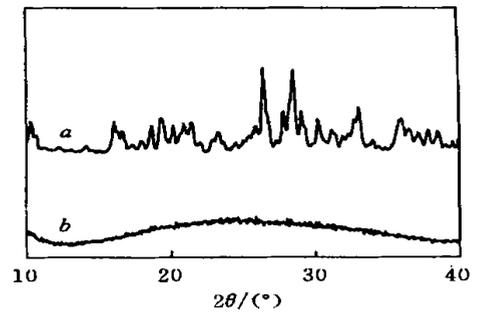


Fig. 1 XRD patterns of pure SiWA(a) and SiWA/APS composite(b)

# Preparation and Photochromic Properties of Tungstosilicate Acid/Organoamino-modified Silica Nanocomposite Films

ZHANG Tie-Rui, JIN Ming, FENG Wei, LU Ran\*, BAO Chun-Yan, ZHAO Ying-Ying, LI Tie-Jin  
(College of Chemistry, Jilin University, ChangChun 130023, China)

YAO Jian-Nian

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** A novel inorganic-organic nanocomposite film was prepared and characterized by IR, UV-Vis, XRD and DTA-TG. IR and UV-Vis spectra show that the Keggin structure of  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  polyanion is preserved in the composite film and there is an interaction between  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  and the organic substrate. The composite film showed a reversible photochromism. Under UV irradiation, the composite film turns blue and charge transfer occurs by oxidation of  $\text{R}^-\text{NH}_2$  and reduction of  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ . When the irradiated samples are placed in air and sheltered from the light, they change back to their original color, and recover again when being exposed to UV light.

**Keywords** Tungstosilicate acid; Sol-gel technique; Photochromism; Charge-transfer

(Ed.: V, X)

## 《高等学校化学学报》在 2001 年度我国入选“CA 千种表”的科技期刊中位居第一\*

根据美国化学会出版的《Chemical Abstracts Service Source Index Quarterly No. 4》统计结果, 2001 年度我国(包括台湾地区)有 78 种科技期刊进入“CA 千种表”, 《高等学校化学学报》在我国入选的科技期刊中位居第一, 入选期刊见下表:

序号	名次	刊名	序号	名次	刊名	序号	名次	刊名
1	141	高等学校化学学报	27	563	中国化学(英文版)	53	797	炼油设计
2	215	分析化学	28	593	无机材料学报	54	805	植物学报
3	275	化学学报	29	594	半导体学报	55	806	中国生物化学与分子生物学报
4	283	中国化学快报(英文版)	30	600	光学学报	56	809	腐蚀与防护
5	290	科学通报(英文版)	31	611	石油化工	57	810	广东微量元素科学
6	364	物理学报	32	616	分析试验室	58	811	硅酸盐学报
7	367	功能材料	33	621	高分子学报	59	812	化学试剂
8	370	高分子材料科学与工程	34	625	中草药	60	814	色谱
9	371	中国塑料	35	627	高能物理与核物理	61	822	药物分析杂志
10	374	材料保护	36	637	广西医科大学学报	62	855	食品工业科技
11	377	中国有色金属学报	37	664	中国药学杂志	63	857	中国药学(英文版)
12	385	应用化学	38	674	中国医院药学杂志	64	871	材料科学与工艺
13	394	金属学报	39	693	中国化学会志(台北)	65	878	材料研究学报
14	419	精细化工	40	704	第三军医大学学报	66	881	环境科学学报
15	434	中国公共卫生	41	706	化工学报	67	882	湖南化工
16	436	食品科学	42	708	中国医药工业杂志	68	889	生物工程学报
17	440	理化检验(化学分册)	43	712	催化学报	69	911	分析测试学报
18	442	第四军医大学学报	44	714	化学通报	70	914	农药
19	458	光谱学与光谱分析	45	719	中国激光	71	919	农药学学报
20	478	物理化学学报	46	723	有机化学	72	924	冶金分析
21	520	中国病理生理杂志	47	729	中国药理学通报	73	928	合成树脂与塑料
22	522	材料科学与技术学报(英文版)	48	736	石油炼制与化工	74	934	工业水处理
23	544	工程塑料应用	49	772	无机化学学报	75	936	生物化学与生物物理学报
24	547	矿物岩石地球化学通报	50	781	化学研究与应用	76	951	中国免疫学杂志
25	551	金属热处理	51	790	药化学报	77	966	核技术
26	559	光谱实验室	52	793	化学世界	78	984	河南化工

\* 厦门大学化学化工学院资料室黄秀菁供稿.