

[研究快报]

双长链烷基 Dawson结构钼磷酸复合薄膜的制备、结构及光致变色性质

张铁锐 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

(中国科学院分子科学中心, 北京 100080)

关键词 18钼磷酸; 二甲基双十八烷基胺; 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)02-0297-03

近年来,无机-有机复合材料由于其独特的结构和特殊的光、电和磁功能特性而引起科研工作者的广泛关注^[1,2].杂多化合物为均一的无机多聚物,具有笼状结构,结构中均有 M_3O_{13} 三金属氧簇,能够接受电子生成杂多蓝或杂多棕,加之其在水和有机溶剂中的溶解性和稳定性,使其在光电变色材料领域中具有潜在的应用价值^[3-5].但这类化合物难于加工成实际应用的器件,因而限制了其进一步的应用.利用有机组分调控的超分子自组装技术可构建光致变色同多酸或杂多酸纳米薄膜材料,从而为开发变色响应快、稳定性好、变色可调控的新型光电变色高密度信息存储器件提供材料.本文利用超分子自组装的方法制备钼磷酸-二甲基双十八烷基胺($P_2Mo_{18}/DODA$)超晶格薄膜,并对其结构和变色性能进行了研究.

1 实验方法

1.1 试剂制备 Dawson结构 $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ (简称为 P_2Mo_{18})按文献[6]方法合成,用 IR、ICP和 TG确定其结构.二甲基双十八烷基氯化铵(DODA)购自日本东京化成工业株式会社.其它试剂均为分析纯,所用水为超纯水($\kappa > 18 M\Omega \cdot cm$). $(C_{38}H_{80}N)_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 的制备方法如下:分别将 0.3483 g新制备的 P_2Mo_{18} 和 0.5489 g DODA溶于 15 mL无水乙醇中,搅拌下将 DODA的乙醇溶液缓慢滴加至 P_2Mo_{18} 的乙醇溶液中,溶液逐渐浑浊,陈化 24 h后产生黄色沉淀.抽滤,分别用水和乙醇洗涤沉淀各 3次,常温下放置 24 h,经真空干燥得黄色固体粉末.对产物的元素分析确定化合物 $(C_{38}H_{80}N)_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 的组成,元素分析实测值(计算值, %): C 44.89(44.98), H 7.99(7.95), N 1.29(1.38), P 0.99(1.02), Mo 28.34(28.37).

1.2 $P_2Mo_{18}/DODA$ 复合薄膜的制备 将所得化合物溶于氯仿,配制成 1.0 mmol/L的氯仿溶液.将该溶液浇注在洁净的基片上(如玻璃片或石英等),得到浅黄色透明薄膜.对其进行物性、结构分析和变色特性的研究.

1.3 薄膜的表征 复合薄膜的红外光谱在 Bruker IFS-66型 FTIR光谱仪上测得;用日本理学 D/max-TB型 X射线多晶衍射仪测定复合薄膜的小角 X射线衍射谱;用紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-1601 PC)测定复合薄膜变色前后的吸收光谱;复合薄膜的电子顺磁共振谱在 Bruker EPR-300型电子顺磁共振谱仪上测定;紫外光变色光源为 500 W的高压汞灯.

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的红外光谱 复合薄膜和钼磷酸固体的红外光谱见图 1.在 2922和 2859 cm^{-1} 处可观

收稿日期: 2001-08-23.

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,副教授,从事有机纳米功能材料研究. E-mail: luran@mail.jlu.edu.cn

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

察到有 2 个中等强度的吸收峰, 鉴别为长链烷基 CH₂ 的反对称和对称伸缩振动峰. 在 760~1 100 cm⁻¹ 范围内, 复合薄膜具有与母体杂多酸相似的 Dawson 结构特征吸收峰, 说明在复合薄膜中杂多阴离子骨架基本保持不变, 但一些键的特征吸收峰发生了红移或蓝移, 表明阴离子受到有机阳离子的作用后, 这些峰都有不同程度的增强和减弱^[7].

2.2 复合薄膜的小角 X 射线衍射谱 由复合薄膜的小角 X 射线衍射谱(图 2)可见, 在 $2\theta = 4.46^\circ$ 及 4.94° 处有 2 个衍射峰, 分别对应层间距的一级和二级衍射. 谱峰的出现说明此复合薄膜具有较好的层状有序结构. 根据布拉格公式 $n\lambda = 2d \sin\theta$, 计算得到层状结构的周期间距为 3.59 nm, 因此可认为所制备的复合薄膜具有良好的超晶格结构.

2.3 光致变色性质 图 3 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(350~1 100 nm). 复合薄膜经光照后变为蓝色, 在可见区 585 和 718~780 nm 处出现新的特征吸收峰, 前者可归属为 Mo⁵⁺ 的 *d-d* 跃迁, 后者可指认为 Mo⁶⁺ → Mo⁵⁺ 的价层荷移 (intervalence charge transfer, 简称 IVCT) 跃迁峰^[8]. 随着光照时间的延长, IVCT 跃迁峰的最大吸收波长由 780 nm 处蓝移至 718 nm 处, 表明随着光照时间的延长, 阴离子的还原程度增加^[9]. IVCT 跃迁峰的出现表明, 在有机阳离子和杂多阴离子之间产生电荷转移, 杂多阴离子被还原为杂多蓝, 同时有机阳离子被氧化^[10]. 停止紫外光照后, 将蓝色复合薄膜在空气中和室温下暗处放置, 蓝色逐渐消退, 若将蓝色复合薄膜在 70℃ 下加热, 则可加快消色过程. 我们还发现, 如果将变色后的薄膜置于真空、氮气或氩气环境中, 未发生消色现象, 说明氧气在消色过程中起着重要作用.

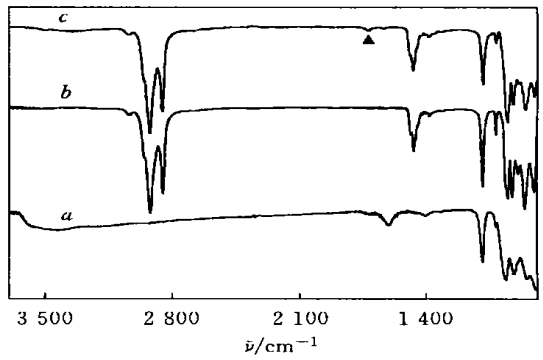


Fig. 1 FTIR spectra of P₂Mo_{0.8}/DODA composite film H₆P₂Mo₁₈O₆₂ in a KBr pellet(a), P₂Mo_{0.8}/DODA composite film without UV irradiation (b) and P₂Mo_{0.8}/DODA composite film with UV irradiation for 60 min(c)

▲ Assigned to the C=O bond. Settings were the same for each spectrum.

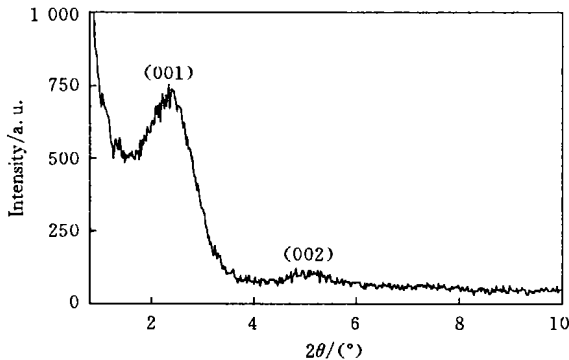


Fig. 2 Small-angle X-ray diffraction result of P₂Mo_{0.8}/DODA composite film

复合薄膜在紫外光照下变蓝是由于还原的杂多阴离子的价间荷移跃迁所致, 即在杂多蓝复合薄膜中存在 Mo⁵⁺. 这不仅为电子光谱也为电子自旋共振谱所证实. 低温 84 K 时, 光照前的复合薄膜未出现 ESR 信号, 但在复合薄膜光照变蓝后, 于 $g = 1.94$ 处出现了 Mo⁵⁺ 的特征 ESR 信号, 这再次表明, 有机基团中的电子在光激发下由有机分子转移到了阴离子上, Mo⁶⁺ 被还原为 Mo⁵⁺, 形成杂多蓝. 光照后, 复合薄膜的红外光谱与未变色的复合薄膜的红外光谱相比, 杂多阴离子的特征振动谱带中, 除 P-O 键基本不变外, 由于形成了杂多蓝, 其它键的特征振动峰均有不同程度的位移, 表明阴离子得到了电子^[11]. 另外, 在 1 710 cm⁻¹ 处出现一个新峰, 可归属为 C=O 键的振动峰, 表明 Mo⁶⁺ 还原为 Mo⁵⁺ 的同时, 有机阳离子被氧化成含有羰基的化合物.

由于该类复合薄膜光致变色的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

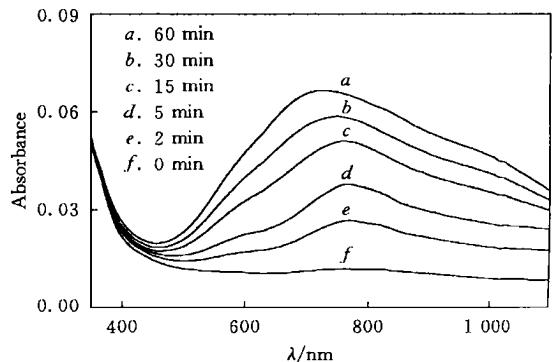


Fig. 3 UV-Vis spectra of composite film with different irradiation time

永久存储材料. 进一步的研究工作正在进行中.

参 考 文 献

- 1 Golden J. H., Disalvo F. J., Frechet J. M. *et al.*. *Science* [J], 1996, **273**: 782–784
- 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 Yamase T.. *Chem. Rev.* [J], 1998, **98**: 307–324
- 4 Gomez-Romero P., Casan-Pastor N.. *J. Phys. Chem.* [J], 1996, **100**: 12448–12454
- 5 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
- 6 WU Tong-Hao(吴通好), LI Jian-Qing(李建庆), YANG Hong-Mao(杨洪茂) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1991, **12**(10): 1373–1377
- 7 Clemente-Leon M., Agricole B., Mingotaud C.. *Langmuir* [J], 1997, **13**: 2340–2347
- 8 Pope M. T.. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* [M], Berlin: Springer, 1983: 109–112
- 9 Papaconstantinou E.. *Chem. Soc. Rev.* [J], 1989, **18**: 1–31
- 10 Niu J., You X., Duan C.. *Inorg. Chem.* [J], 1996, **35**: 4211–4217
- 11 WANG En-Bo(王恩波), XU Lin(许 林), HUANG Ru-Dan(黄茹丹). *Science in China, Series B(中国科学, B辑)* [J], 1992, **35**(9): 1067–1068

Preparation, Structure and Photochromic Properties of Dilong-chain Alkyl Group Dawson Type Molybdophosphoric Acid Multicomposite Films

ZHANG Tie-Rui, 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 multicomposite $P_2M_{018}/DODA$ self-assembled multilayer film was fabricated by casting the chloroform solutions of ionic complex between a dimethyldidecylammonium and a phosphomolybdate anion onto the borosilicate glass and calcium fluoride substrates. Infrared spectra revealed that the Dawson structure characteristic of the $P_2M_{018}O_6^{6-}$ anion was presented in the composite film. A well-ordered superlattice structure, d -spacing 3.59 nm, was identified by X-ray diffraction. The composite film shows good photochromic properties. Under the irradiation with UV light, the transparent film changed from yellow to blue. Then, bleaching occurred when the film was in contact with ambient air or O_2 in the dark. If the UV irradiated films were stored in nitrogen, helium, argon or vacuum conditions, it could retain blue coloration for a long time. It suggests that oxygen plays an important role during the bleaching process. The photochromic mechanism of the composite film was studied by UV-Vis spectra, FTIR spectra and ESR. The appearance of IV CT bands shows that electron transfer occurs between the organic substrate and heteropolyanion, converting heteropolyanions to heteropolyblues with simultaneous oxidation of the organic substrate. Observation of UV-induced ESR signal suggests that electron transfer takes place in the lattice and $P_2M_{018}O_6^{6-}$ acting as an acceptor gets electrons during UV irradiation. The changes of IR spectra for the composite film after UV irradiation are another powerful proof to identify the DODA was oxidized and $P_2M_{018}O_6^{6-}$ was reduced in the photochromic process.

Keywords 18-Molybdophosphoric acid; Dimethyldioctadecylamine; Photochromism; Charge-transfer

(Ed.: V, X)