

# 含稀土多金属氧酸盐的杂化 自组装膜的制备和光学性质研究

李明强 蹇锡高

(大连理工大学高分子材料系, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**用自组装方法构建含稀土多金属氧酸盐和聚丙烯胺的有机-无机杂化多层膜。用紫外可见光谱、原子力显微镜、X 射线衍射等测试手段表征了膜的结构。计算了此杂化多层膜上分子的密度和独特的排列状态,以及分子在膜上逐层按比例的增长,用荧光光谱检测了自组装膜发光性能。指出在杂化自组装膜上,稀土的发光特性依然得到保持。

**关键词:**自组装膜;多金属氧酸盐;稀土;光致发光

中图分类号:O614.338;O614.613

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)02-0033-03

## Photoluminescent layer-by-layer self-assembled film containing rare-earth-polyoxometalate

LI Ming-qiang, JIAN Xi-gao

(Department of Polymer Material, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** The multilayer films, which were incorporated with rare-earth-containing polyoxometalate  $\{Eu[PW_{11}O_{39}]_2\}^{11-}$  (EuPW11) and poly(allylamine hydrochloride) (PAH), were prepared by the layer-by-layer self-assembly technique. The UV-vis absorption spectra, AFM, small-angle X-ray reflectivity measurements, and photoluminescence spectra are used to determine the structure and photoluminescent of films. The linear and regular multilayer growth is observed. The photoluminescent of rare earth ions is observed in assembly multiplayer films.

**Key words:** layer-by-layer film; polyoxometalate; rare earth; photoluminescent

多金属氧酸盐是一类多金属氧簇化合物,具有独特的纳米结构和很强的接受电子能力,可与各种分子、离子构筑多种结构形式的功能材料,在导电、催化、光学方面的应用前景十分广阔<sup>[1]</sup>。尽管许多功能型多金属氧酸盐的分子基化合物已经被合成出来,但对于其功能材料和装置的需求使得多金属氧酸盐化合物的合成过程显得相对匮乏,而随着各种膜的应用和发展,把多金属氧酸盐嵌入膜中形成超分子化合物是即将面临的挑战。自组装膜作为一种合成技术因构建纳米尺寸的功能化多层膜方面表现出的重要性而引起人们广泛的关注<sup>[2]</sup>。自组装膜最初是利用带相反电荷的聚电解质在固体表面上的连续吸附形成的有序分子组装体系,后来被用于包含各种分子的膜的制备,通过电荷的相互作用,生物大分子<sup>[3]</sup>、无机纳米粒子<sup>[4]</sup>以及染料<sup>[5]</sup>等都被成功地制备成自组装膜,而关于多金属氧酸盐的自组装膜

报道很少。笔者采用氯化聚丙烯胺(PAH)和稀土多金属氧酸盐 $\{Eu[PW_{11}O_{39}]_2\}^{11-}$ 简称 EuPW<sub>11</sub>构建多层自组装膜(图 1),探索在自组装膜中二者的相互作用、分子的分布以及光学性质。

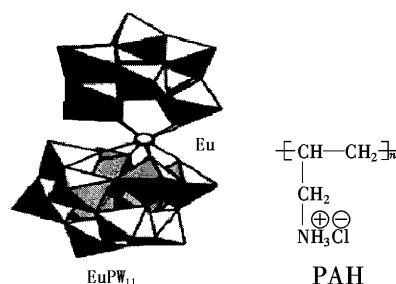


图 1 PAH 和 EuPW<sub>11</sub> 结构

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及仪器

聚 1,2-亚乙基亚胺(PEI),平均分子质量为

收稿日期:2003-11-24;修回日期:2003-12-11

作者简介:李明强(1972-),男,博士生;蹇锡高(1946-),男,教授,博士生导师,主要从事杂环苯聚芳醚系列耐高温聚合物合成、改性及应用研究,通讯联系人,0411-3631333-3269, jian4616@mail.dlptt.ln.cn。

$5 \times 10^4$  g/mol; 聚乙烯苯磺酸钠(PSS), 平均分子质量为  $7 \times 10^4$  g/mol; 氯化聚丙烯胺(PAH), 平均分子质量为  $(6 \sim 10) \times 10^3$  g/mol, 百灵威试剂代理公司。铕磷钨酸盐  $\{\text{Eu}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]_2\}^{11-}$  按文献[6]合成及表征。超纯水, 净化后电阻 18 M $\Omega$ /cm。

紫外可见光谱仪, UV-2550, 岛津; 荧光分度仪, 日立, 以 Xe 灯为激发光源; 原子力显微镜, AFM Spa-400; X 射线衍射仪, X'Pert, Philips。

## 1.2 多层自组装膜的制备

先把石英片放到含有 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合溶液中(体积比 1:1), 在  $80^\circ\text{C}$  下浸泡 1 h, 然后用超纯水彻底清洗, 转入含 29%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  水溶液、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液和超纯水的混合溶液中(体积比 1:1:5), 在  $70^\circ\text{C}$  下浸泡 30 min, 然后用超纯水彻底清洗。把经过上述处理的石英片放到  $10^{-3}$  mol/L 的 PEI 水溶液中浸泡。30 min 后取出用超纯水清洗并用氮气吹干; 放到含有  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的 PSS 水溶液中, 30 min 后取出用超纯水清洗并用氮气吹干; 然后放到  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的 PAH 水溶液中, 30 min 后取出用超纯水清洗并用氮气吹干; 然后放到含有  $1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{EuPW}_{11}$  的水溶液中, 30 min 后取出, 用超纯水清洗并用氮气吹干; 放回到 PAH 中, 30 min 后取出, 用超纯水清洗并用氮气吹干; 放到含有  $1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{EuPW}_{11}$  的水溶液中, 重复操作, 得到包含  $\text{P}(\text{PAH}/\text{EuPW}_{11})_n$  ( $n = 1 \sim 16$ ) 多层自组装膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外可见光谱

紫外可见光谱是监测自组装膜的制备过程的有效手段。图 2 显示了多层自组装膜  $\text{P}(\text{PAH}/\text{EuPW}_{11})_n$  ( $n = 1 \sim 16$ ) 的不同组装层数的紫外吸收。在 195 nm 和 260 nm 处的吸收峰是  $\text{EuPW}_{11}$  的特征吸收峰, 是  $\text{O} \rightarrow \text{W}$  的电子跃迁的结果, 意味着  $\text{EuPW}_{11}$  被

完整地嵌入膜中, 且结构没有改变。而  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{f} \rightarrow \text{f}$  的能量跃迁在可见区是非常弱的, 所以在紫外可见光谱上看不到其吸收峰。从图 3 中可见,  $\text{EuPW}_{11}$  的特征吸收峰随着膜的层数的增加成比例的增高。这种近似直线的增长说明每一层所包含的  $\text{EuPW}_{11}$  的数量是大体相等的。

根据文献[7], 每一层膜所包含的  $\text{EuPW}_{11}$  的密度可以计算出来。计算公式是  $\rho = [(A_\lambda/2) \epsilon_\lambda^{-1} N_A] \times 10^{-3}$ ,  $A_\lambda$  是双层膜的吸光度(因为是石英片两个面都有膜),  $\epsilon_\lambda$  是特定波长下的吸光常数。  $N_A$  是阿佛加德罗常数。吸光度的波长选定在 190 ~ 300 nm 的范围。对应的  $\epsilon_\lambda$  通过  $\text{EuPW}_{11}$  水溶液的吸收光谱得到。通过计算得到每一层 PAH/ $\text{EuPW}_{11}$  膜的  $\text{EuPW}_{11}$  的密度大约是  $1.35 \times 10^{14}$  个分子/ $\text{cm}^2$ 。

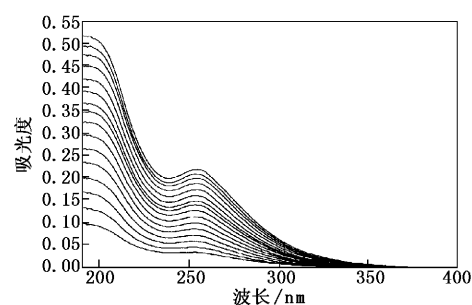


图 2  $\text{P}(\text{PAH}/\text{EuPW}_{11})_n$  ( $n = 1 \sim 16$ ) 的不同组装层数的紫外吸收光谱图

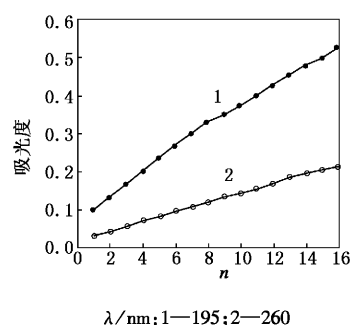


图 3 不同组装层数  $n$  的膜的吸光度

(上接第 32 页)

[6] 谢冰, 史家梁, 徐亚同, 等. [J]. 环境导报, 1997, (1): 6 - 10.  
 [7] 郑士民, 庄国强, 吴志红. [J]. 微生物学报, 1993, 33(3): 192 - 198.  
 [8] Cho K S, Hirai M, Shoda M. [J]. Appl Environ Microbiol, 1992, 58: 1183 - 1189.  
 [9] Chung Y C, Huang C, Tseng C P. [J]. Journal of Environmental Science

and Health, 1996, 31(A): 1263 - 1278.

[10] Ying-Chien Chung, Chihpin Huang, Jill Ruhling Pan. [J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124(4): 362 - 367.  
 [11] 鲁光四. 水质分析方法[M]. 北京: 学术书刊出版社, 1989. 81.  
 [12] 黄兵, 李小梅, 孙佩石, 等. [J]. 环境科学与技术, 1999, 87(4): 17 - 21.  
 [13] 邓良伟, 刘晶. [J]. 上海环境科学, 1998, 17(5): 58 - 62. ■

## 2.2 原子力显微镜观察

原子力显微镜提供了一种观察多层自组装膜表面形态和均匀性的直接方法,可以从照片上观察到物质在膜上的分布情况及自组装膜内部结构。从图4左边的位图可以看到膜内粒子按一定的方式排列,形成环形簇状的粒子群。这是因为多金属氧酸盐所带的电荷较多,形成这样的排列方式更有利于膜的稳定。这不同于一般少电子的物质形成的平滑自组装膜,PAH/EuPW<sub>11</sub>膜。图4右边的相图更好地体现出簇状的粒子聚集群。在此自组装膜中,层与层之间分界不是很明显,X射线衍射实验也证明没有明显的分层。这和文献<sup>[8-9]</sup>报道的多金属氧酸盐的自组装杂化膜是一致的。

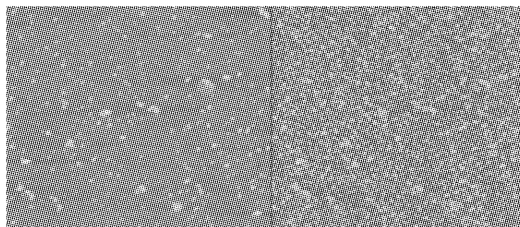


图4 自组装膜的原子力显微镜照片  
(左为位图,右为相图)

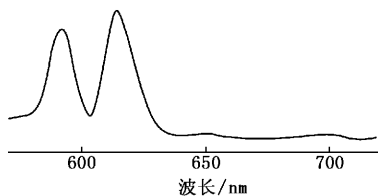


图5 自组装膜 P(PAH/EuPW<sub>11</sub>)<sub>n</sub> (n = 1 ~ 16) 的  
荧光光谱图

## 2.3 荧光活性

图5是多层自组装膜的荧光光谱,可以看到自组装膜上 EuPW<sub>11</sub>在 591 nm 处 Eu<sup>3+</sup> 的 D<sub>0</sub>→F<sub>1</sub> 的强烈

的跃迁发射峰和 631 nm 处 Eu<sup>3+</sup> 的 D<sub>0</sub>→F<sub>2</sub> 的强烈跃迁发射峰。而在 652 nm 处的 D<sub>0</sub>→F<sub>3</sub> 跃迁发射峰和 701 nm 处出现的 D<sub>0</sub>→F<sub>4</sub> 跃迁发射峰显得较弱,说明在自组装膜上 Eu<sup>3+</sup> 的发光特性依然得到保持。这为从分子水平上构建和设计新型发光材料建立了一种有效的途径。

## 3 结论

成功地在石英片上制备了多层自组装膜 P(PAH/EuPW<sub>11</sub>)<sub>n</sub> (n = 1 ~ 16)。用紫外光谱、原子力显微镜、X射线衍射等测试手段表征了膜的结构特点。揭示了此杂化多层膜上分子的密度和独特排列状态,以及分子在膜上逐层成比例的增长关系。用荧光光谱检测了自组装膜发光性能,在杂化多层膜上稀土的发光特性依然得到保持。

## 参考文献

- [1] Yamase T. [J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 307 - 325.
- [2] Tedeschi C, Mohwald H, Kirstein S. [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(5): 954 - 960.
- [3] Salditt T, Schubert U. [J]. Reviews in Molecular Biotechnology, 2002, 90(1): 55 - 70.
- [4] Takuya N, Bunsho O, Katsuo S. [J]. Chemical Physics Letters, 1997, 278(4): 233 - 277.
- [5] Sudipto R, Amlan P. [J]. Materials Science and Engineering (C), 2001, 18(1): 65 - 70.
- [6] Griffith W P, Morley N, Helena S, et al. [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 607(2): 146 - 155.
- [7] Caruso F, Kurth D G, Volkmer D, et al. [J]. Langmuir, 1998, 14(13): 3462 - 3465.
- [8] Yonghui W, Xianlong W, Changwen H. [J]. J Mater Chem, 2002, 12(6): 703 - 707.
- [9] Lin X, Hongyu Z, Enbo W. [J]. J Mater Chem, 2002, 12(6): 654 - 657.

■

你想知道粉体工业技术吗? 请浏览中国粉  
体工业信息网(www.chinapowder.cn)。