

• 研究论文 •

有机金属聚合物/多酸纳米杂化 LB 膜的制备与光电性质研究

柳 利^{*,a,c} 张刚昇^a 柳士忠^{*,a} 艾伟河^a 张春梅^b
杜祖亮^b 黄维扬^c

(^a 湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

(^b 河南大学特种功能材料重点实验室 开封 475001)

(^c 香港浸会大学理学院化学系 香港)

摘要 以含有共轭大 π 键的有机金属聚合物(OMP)作有机组分, 以 Keggin 结构和 Dawson 结构钨(钼)磷杂多酸作无机组分, 以十八胺为辅助成膜剂, 用 LB 技术制备了 3 种新型有机金属聚合物/十八胺/杂多阴离子 OMP/ODA/HPA (HPA = PMo_{12} , PW_{12} , P_2Mo_{18}) 杂化 LB 膜. 用 π -A 曲线、UV-vis 吸收光谱、荧光光谱、原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜 (STM)和表面光电电压谱(SPS)对标题 LB 膜的成膜性能及光电性质进行了研究, 结果表明标题杂化 LB 膜的崩溃压为 26.8 mN/m, 在可见光区有较强的光电电压响应, 并有好的发光性质. 当电压为 ± 8.0 V 时, 隧道电流是 $-0.1 \sim -2.3$ nA.

关键词 多金属氧酸盐; 有机金属聚合物; LB 膜; 制备; 光电性质

Studies on the Preparation and Photo-electric Properties of Nanohybrid LB Films of Organometallic Polymer/Octadecylammonium/Heteropolyanions

LIU, Li^{*,a,c} ZHANG, Gang-Sheng^a LIU, Shi-Zhong^{*,a} AI, Wei-He^a
ZHANG, Chun-Mei^b DU, Zu-Liang^b WONG, Wai-Yeung^c

(^a Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

(^b Key Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

(^c Department of Chemistry, Faculty of Science, Hong Kong Baptist University, Hong Kong)

Abstract Three new hybrid LB films consisting of organometallic polymers (OMP) containing conjugated large π bond as organic composite, tungsto(molybdo)phosphoric heteropoly acids (HPA, HPA = PMo_{12} , PW_{12} , P_2Mo_{18}) with Keggin and Dawson structure as inorganic composite, and octadecylammonium (ODA) as auxiliary film forming agent were prepared and characterized by π -A isotherms, UV-vis absorption spectra, fluorescence spectra, atomic force microscopy, scanning tunneling microscopy, and surface photovoltage spectroscopy. The experimental results indicate that the collapse pressure of the title nanohybrid LB films was 26.8 mN/m. The fluorescence spectra showed that strong emission of OMP appeared in the films and the title LB films also had strong photoelectric response. Tunneling current was $-0.1 \sim -2.3$ nA, when voltage was ± 8.0 V.

Keywords polyoxometalate; organometallic polymer; Langmuir-Blodgett film; preparation; photo-electric property

* E-mail: liuq11@public.wh.hb.cn

Received April 11, 2005; revised June 28, 2005; accepted August 5, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 29671011, 29971010)和湖北省自然科学基金(Nos. 96J035, 99J066)资助项目.

近年来, 随着物理学的发展和软化学的进步, 由多金属氧酸盐(polyoxometalate, POM)与有机金属聚合物(organometallic polymers, OMP)出发, 设计与制备有机-无机杂化纳米薄膜已引起研究者的广泛兴趣与关注^[1~3]. 由于有机金属聚合物既有有机金属化合物及金属配合物独特的物理化学性质, 又具有有机高分子易裁制加工、易成膜等特点, 与无机组分-多金属氧酸盐在同一材料体系中实现具有高附加值的有机-无机协同、匹配、复合作用, 预计将产生新奇的光电增值效应, 且具有制备条件温和, 化学反应过程易于控制等特点. 因此, 该类杂化纳米薄膜不仅在发展分子工程学方面有重要意义, 还兼有有机金属聚合物及多酸金属配合物的物理化学性质. 预计它们在催化、发光、非线性光学, 主-客体化学、超分子化学和材料科学等领域有重要应用^[4~13]. 本文报道了标题杂化 LB 膜的制备、结构与光电性质表征的结果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-vis 用美国 PE 公司 Lambda-17 型紫外-可见分光光度计, 荧光光谱仪用美国 SPEX F212 型荧光光谱仪, SPS 用美国 D-300 型表面光电电压谱仪, 原子力显微镜 AFM 和扫描隧道显微镜 STM 用日本 SPA-400 型原子力显微镜, 拉膜用法国 LB105 型槽, 3 种杂多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ 和 $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 按文献方法^[14]合成, 用 IR, ICP, TG 确证. 过渡金属铂乙炔聚合物 9-苯基咪唑基-3,6-二乙炔基·反式-二(三丁基磷)合铂(II)聚合物(简称为 OMP)参照文献方法合成^[15]. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 8.01~7.98 (d, $J=11.2$ Hz, 2H, Ar), 7.58~7.51 (m, 4H, Ar), 7.43~7.39 (m, 1H, Ar), 7.35~7.33 (m, 2H, Ar), 7.25~7.23 (m, 2H, Ar), 2.26~2.22 (m, 12H, PCH_2), 1.71~1.67 (m, 12H, PCH_2CH_2), 1.50~1.48 (m, 12H, CH_2CH_3), 0.97~0.96 (m, 18H, CH_2CH_3); ^{13}C NMR δ : 138.8, 137.9, 129.7, 129.3, 129.2, 127.0, 126.8, 123.2, 122.3, 122.1 (Ar), 120.9, 109.2 ($C\equiv C$), 26.4, 24.6, 24.1, 13.9 (Bu); ^{31}P NMR δ : 4.16 ($J_{Pt-P}=2373$ Hz); IR (CH_2Cl_2) ν : 2098 ($C\equiv C$) cm^{-1} . 其余试剂均为分析纯. 实验用水为从石英亚沸蒸馏器制得的三次蒸馏水.

1.2 有机金属聚合物/杂多阴离子杂化 LB 膜的制备

3 种 OMP/ODA/HPA 杂化 LB 膜的制备: 以 OMP/ODA/ $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ LB 膜的制备为例, 将计量比的 $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 溶于三次蒸馏水(pH=5.8)中, 得到浓度为 $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-6}$ mol·L⁻¹ 的亚相, 再将适量的 OMP 及 ODA 按 1:1 的物质的量比溶解于 $CHCl_3$ 中, 配成浓

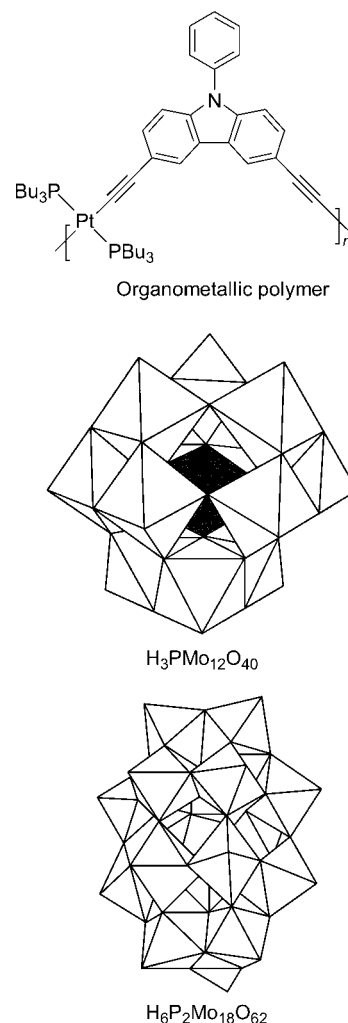


图 1 在构建杂化 LB 膜中使用的有机金属聚合物和多金属氧酸盐

Figure 1 Organometallic polymer and polyoxometalates used in the construction of hybrid LB films

度为 1×10^{-3} mol·L⁻¹ 的混合溶液. 用微量注射器将一定量的混合溶液铺展在 $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-6}$ mol·L⁻¹ 杂多酸阴离子亚相上, 待溶剂氯仿自然挥发 15 min 后, 在法国 LB 105 型 Langmuir 槽上用挡板以 10 cm/min 的恒定压膜速度测试 π -A 等温线, 膜表面压由 Wihelmy 膜天平测量, 在表面压为 5 mN/m 时停止压缩, 保持膜压 20~30 min, 使其达到吸附平衡, 将用亲水处理的 ITO 导电玻璃和用亲水和疏水处理的石英玻璃安放在提膜夹上提膜, 定压 30 mN/m, 提膜速度为 1 mm/min, 用垂直提拉法分别提取单层、九层、十三层 Y-型 LB 膜, 实验温度为 26 $^{\circ}C$, 其余类型的 LB 膜制法同上.

2 结果与讨论

2.1 π -A 等温线

将 OMP 与 ODA 按 1:1(摩尔比)混合均匀, 分别铺

展在纯水亚相和杂多阴离子亚相中, π -A 曲线及成膜性能见图 2 和表 1. 结果表明 OMP/OA 在气液界面上能形成稳定的 Langmuir 膜. OMP/OA 混合单分子膜在纯水亚相崩溃压和在杂多阴离子亚相的崩溃压相同, 只有单一的崩溃压 $26.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. 说明 OMP/OA 与杂多酸物种互溶, 等量并有一定的相互作用. 在 9-苯基咪唑基-3,6-二乙炔基·反式-二(三丁基膦)合铂(II)聚合物中, 9-苯基咪唑间隔基是强电子接受体, 咪唑环上的氮原子也是 Lewis 碱在含有共轭大 π 键的乙炔基单元中, 二乙炔基配体既是强的 σ - π 键电子给予体, 也是弱的 π 电子接受体. 多酸是多电子氧化剂与多齿配体. OMP/OA 与多酸之间既存在强的酸碱作用、配位作用、电荷转移作用, 也存在较弱的氢键作用, $d^8\cdots d^8$ 弱金属相互作用及在空气-水界面的吸附作用等. 由于 OMP/OA 与多酸之间存在这类复杂的强、弱相互作用致使 OMP/OA 与多酸物种互溶等量. OMP/OA 在纯水亚相的单分子截面积为 88.0 nm^2 , 但在 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_4$ 和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 杂多酸亚相, 其单分子截面积分别为 81.0 , 73.5 和 68.5 nm^2 . π -A 曲线强烈地移向较小的单分子截面积. 在空气-水界面存在更多的缩合态, 其单分子截面积小于 81 nm^2 . 这种现象是由于多酸阴离子沿着界面吸附疏水基团 OMP/OA 通过静电作用控制而产生的.

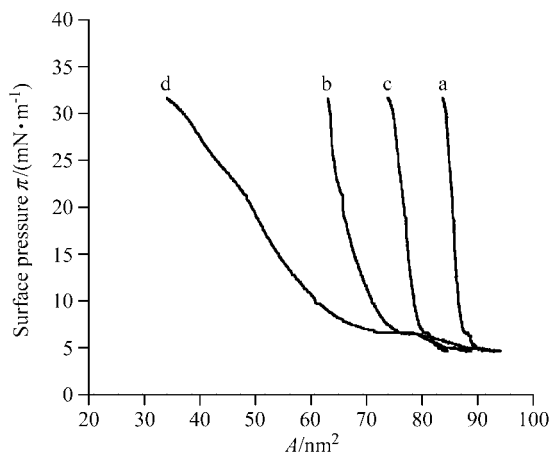


图 2 OMP/OA/HPA 单分子膜的 π -A 曲线

Figure 2 π -A isotherm of OMP/OA on pure water (a), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ subphase (b), $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ subphase (c) and $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ subphase (d)

表 1 LB 膜的表面压-面积(π -A)等温线数据

Table 1 Surface pressure-area isotherm data of the LB films

LB film	Cross section/ ($\text{nm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	Collapse pressure/ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
OMP/OA/ H_2O	88.0	26.8
OMP/OA/ P_2Mo_{18}	81.0	26.8
OMP/OA/ PW_{12}	73.5	26.8
OMP/OA/ PMo_{12}	68.5	26.8

2.2 紫外-可见吸收光谱

OMP/OA/杂多阴离子杂化 LB 膜在 250 和 330 nm 附近有吸收光谱, 在可见光区未观察到有吸收峰. 过渡金属乙炔基聚合物(OMP)在紫外区 298(弱)和 342 nm(强)可观察到 2 个吸收峰, 可指认为电子从最高的已占有分子轨道(HOMO)到最低未占有分子轨道(LUMO)的跃迁, 即从离域的成键 π 轨道到反键 π^* 轨道的 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁. 每个金属铂离子对有机体系的配位作用结果增强了部分亚芳基乙烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 近年, 还有研究认为: 激发态的性质主要与 $d^8\cdots d^8$ 弱相互作用, 短金属...金属接触有关^[17]. 图 3 是 OMP/OA 在纯水和杂多阴离子亚相的 9 层杂化 LB 膜在石英玻璃基片上的紫外吸收光谱. 在 255 和 330 nm 处出现 OMP/OA 的 2 个特征吸收峰, 可归属为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 在 250~265 nm ($O_d \rightarrow Mo$)和 320~330 ($O_{b(c)} \rightarrow Mo$)处出现 OMP/OA/杂多阴离子的 2 个吸收峰. 与 OMP/OA 9 层 LB 膜相比, 2 个吸收峰峰位变化较小, 但吸收峰的强度有较大的增减变化. 这是 OMP/OA 的特征吸收峰与杂多阴离子的荷移谱带相互重叠的结果. 表明 OMP/OA 与杂多阴离子通过复杂的强、弱相互作用形成了稳定的 OMP/OA/杂多阴离子杂化 LB 膜.

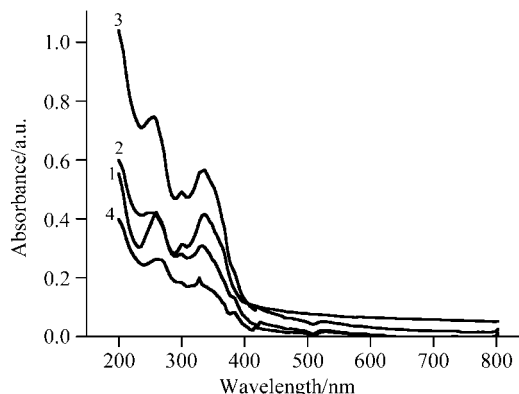


图 3 标题 LB 膜的紫外-可见吸收光谱

Figure 3 UV-vis spectra of OMP/OA/HPA LB films of 9 layers

1—OMP/OA/ H_2O ; 2—OMP/OA/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; 3—OMP/OA/ $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$; 4—OMP/OA/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

2.3 荧光光谱

采用激发光的波长为 340 nm 的光测定了 OMP/OA 在纯水亚相与杂多阴离子亚相 9 层杂化 LB 膜的荧光光谱(图 4), OMP/OA 在纯水亚相可观察到 1 个很强的红紫蓝 $\pi \rightarrow \pi^*$ 发射峰, 峰位在 418 nm 鉴定为荧光 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁. OMP/OA 在杂多酸亚相, OMP/OA/ PMo_{12} 在 417(中), 493(强)和 545 nm(中)处有荧光主峰, OMP/OA/ P_2Mo_{18} 在 418(中), 490(中)和 550 nm(弱)处也有荧光主峰. OMP/OA/ PW_{12} 的荧光主峰分别在 416(弱), 490(弱)和 555 nm(弱)处, 它们在 416~418 nm

的发射峰可鉴别为 OMP 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 在 490~493 nm 的荧光发射峰可鉴别为 O \rightarrow M (W, W₀) 配体到金属的荷移跃迁(LMCT)三重发射峰^[18], 在 545~550 nm 的发射峰为 M(V)的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁, 研究表明标题杂化 LB 膜由于 OMP/ODA 与杂多阴离子之间存在强的电荷转移作用, 形成了混合价杂多阴离子, 炔烃、芳烃配体之间存在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁及弱的 Pt \cdots Pt 相互作用, 因此有好的光致发光性能.

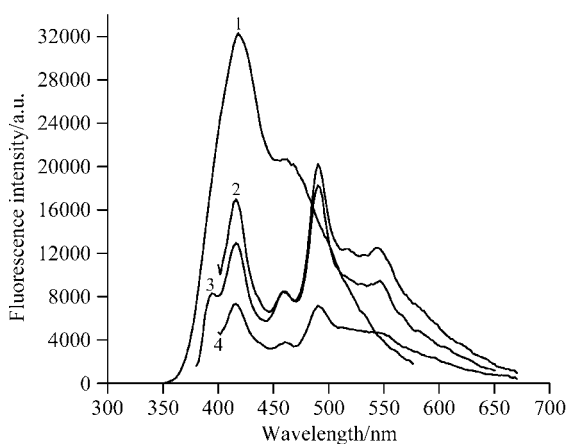


图 4 OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂ 的荧光光谱

Figure 4 Fluorescence emission spectrum of OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂

1—OMP/ODA/H₂O; 2—OMP/ODA/H₃PMo₁₂O₄₀; 3—OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂; 4—OMP/ODA/H₃PW₁₂O₄₀

2.4 原子力显微镜

用原子力显微镜(AFM)可直接观测沉积在基片表面的 LB 膜的表观形貌, 微观结构及膜中存在的缺陷. 由图 5 中可清晰地看见一块块圆环状区域, 圆环内部是平坦的, 而在高表面压下十分突出. 这说明在膜上有二维分相结构出现, 在圆环型区域边缘的一个个孤立的岛状结构是富含 OMP/ODA 的区域, 而圆环内部则是富含杂多阴离子的区域. OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂ LB 膜的表面由一层直径在 55~73 nm, 高度为 3~7 nm 的纳米粒子均匀排列而成.

2.5 表面光电压谱(SPS)

表面光电压谱是探测固体表面光伏效应的有力手段, 由于其探测灵敏度高, 所以在光电化学等领域受到极大重视. 本文用 SPS 研究了 13 层 OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂ LB 膜的表面光电压谱, 由图 6 可见在 $\lambda = 325$ 和 375 nm 处分别有 10 μ V 的光电压峰存在. 由于 OMP 是含有大共轭 π 键的 σ - π 电子给体, 杂多阴离子是光敏剂及多电子受体, 由于 OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂ 杂化 LB 膜具有电子给体-(π 电子共轭体系)-电子受体一体化的分子结构, 其中 π 电子共轭体系可以作为电子传递的通道, 因此, 标题杂化 LB 膜在光激发下容易发生光电子转移反应, 产生光电流.

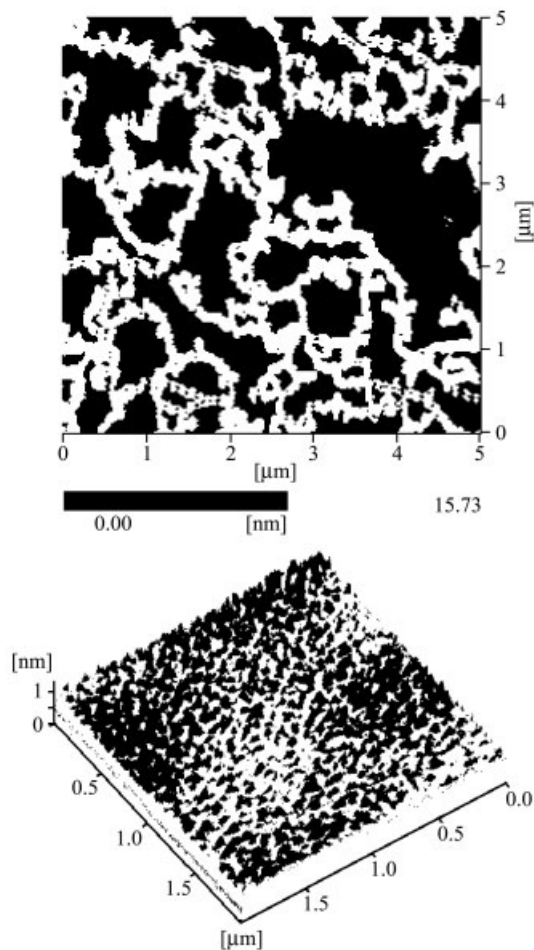


图 5 OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂ 的单层形貌

Figure 5 AFM images of monolayer of OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂

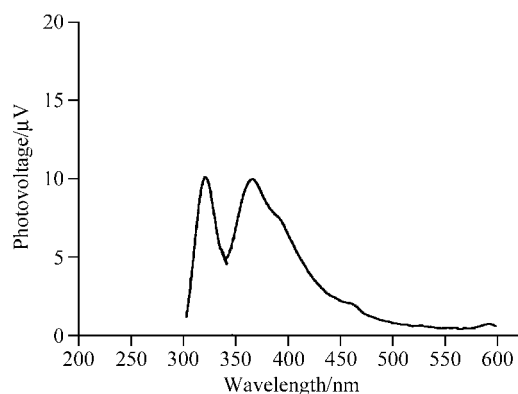


图 6 OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂ 的光电压谱

Figure 6 Surface photovoltage response of OMP/ODA/H₆P₂Mo₁₈O₆₂

2.6 I-V 曲线

用扫描隧道显微镜(STM)测定了沉积在 ITO 导电玻璃上的 OMP/ODA/HPA 单层杂化 LB 膜的 I-V 曲线, 如图 7 所示. 当开启电压为 ± 8.0 V 时, 隧道电流值为 $-0.1 \sim -2.3$ nA, 表明标题杂化 LB 膜有较好的导电性. 由于在

有机金属聚合物 $[L_nM-C\equiv C-R-C\equiv C-]_n$ 中,最高已占有晶体轨道(HOCO)主要有金属铂 d 轨道特征,不定域电子可通过 ML_n 基团延着完整长的 M—C 链流动,最低未占有晶体轨道(LUCO)的能量下降,它具有乙炔基反键 π^* 轨道的特征. 4 配位平面正方形的 d^8 过渡金属 Pt^{2+} 作中心离子所形成的有机金属聚合物,其导带宽度非常大(计算值 0.4 eV),当金属铂乙炔聚合物/ODA/金属氧簇、多电子氧化剂-多酸组装成杂化 LB 膜后,有利于电子在大的共轭 π 键体系中转移与传递.

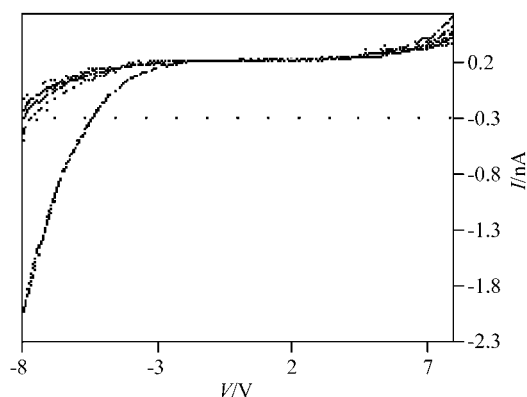


图7 OMP/ODA/ $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 单层膜的 $I-V$ 曲线

Figure 7 $I-V$ curves of the monolayer OMP/ODA/ $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$

3 结论

1. 过渡金属铂炔基聚合物在杂多阴离子水溶液界面上形成稳定的单分子膜,由于金属铂炔基聚合物与杂多阴离子发生了较强的电子转移作用,该膜有强的压缩性,在固态区聚集,可制得 Y 型光电纳米杂化薄膜. 此膜具有 D- π -A 一体化的分子结构,在光激发下,易产生光电流.

2. 过渡金属铂乙炔基聚合物具有导带宽度大与金属氧簇、多电子氧化剂-多酸组装成有机-无机杂化 LB 膜,可使不定域电子在大的共轭 π 键体系中转移与传递,故有好的导电性.

3. 在 OMP/ODA/HPA 中,因存在 d^8-d^8 弱 Pt-Pt 相互作用,短金属...金属接触,三键炔烃,双键芳香烃配体之间的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁及给-受体的电子转移作用,形成混合价杂多阴离子($M^{IV} + e \rightarrow M^V$)是导致标题 LB 膜光致发光的主要原因.

References

- 1 Talham, D. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5479.
- 2 Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273.
- 3 Volkmer, D.; Chesne, A. D.; Kurth, D. G.; Schnablegger, H.; Lehmann, P.; Koop, M. J.; Muller, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1995.
- 4 Ishii, Y.; Takenaka, Y.; Konishi, K. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2756.
- 5 Clemente-Leon, M.; Mingotaud, C.; Agricole, B.; Gomez-Garcia, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1114.
- 6 Pope, M. T.; Muller, A. *Polyoxometalate Chemistry from Topology via Self-assembly to Applications*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, **2001**, p. 231.
- 7 Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Delhaes, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 574.
- 8 Coronado, E.; Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 869.
- 9 Clemente-Leon, M.; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Langmuir* **1997**, *13*, 2340.
- 10 Kurth, D. G.; Lehmann, P.; Volkmer, D.; Muller, A.; Schwahn, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2989.
- 11 Liu, S.-Z.; Zhang, Z.-W.; Wang, J.; Du, Z.-L.; Dai, S.-X. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 339 (in Chinese). (柳士忠, 张贞文, 王俊, 杜祖亮, 戴树玺, 化学学报, **2001**, *59*, 339.)
- 12 Liu, S.-Z.; Liu, L.; Li, J.-P.; He, P.; Du, Z.-L.; Hu, Z.-G. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1192 (in Chinese). (柳士忠, 柳利, 李建平, 何平, 杜祖亮, 胡振纲, 化学学报, **2002**, *60*, 1192.)
- 13 Wang, Z.; Liu, S.-Z.; Du, Z.-L.; Hu, Z.-G.; Zhang, H.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 401 (in Chinese). (王峥, 柳士忠, 杜祖亮, 胡振纲, 张洪杰, 高等学校化学学报, **2004**, *25*, 401.)
- 14 Wu, T.-H.; Li, J.-Q.; Yang, H.-M.; Wang, G.-J.; Zhang, H.-B.; Wei, Q.; Jiang, Y.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **1991**, *12*, 1373 (in Chinese). (吴通好, 李建庆, 杨洪茂, 王国家, 张恒彬, 魏途, 姜玉子, 高等学校化学学报, **1991**, *12*, 1373.)
- 15 Wong, W.-Y.; Liu, L.; Poon, S.-Y.; Choi, K.-H.; Cheah, K.-W.; Shi, J.-X. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4496.
- 16 Long, N.-J.; Williams, C. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586.
- 17 Yam, V. W. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555.
- 18 Yamase, T. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307.