

·研究简报·

聚 *N*-[5-(8-羟基喹啉)甲基]苯胺/介孔五氧化二钒 杂化材料的制备与表征^{*}

赵 晶 王庚超^{**} 李星玮 张志平

(华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘 要 采用原位插层聚合法制备出层状有序的聚 *N*-[5-(8-羟基喹啉)甲基]苯胺/介孔五氧化二钒(PNQA/Meso-V₂O₅)杂化材料.结果显示,PNQA 插入后,Meso-V₂O₅ 的层间距由 2.4 nm 增加到 2.81 nm,得到的杂化材料仍保持良好的层状结构.杂化材料的室温电导率比 Meso-V₂O₅ 高出 3 个数量级.荧光分析表明,在乙醇介质中杂化材料的发射谱带与 PNQA 相比蓝移 22 nm,杂化材料的荧光量子产率(26%)明显高于 PNQA(10%).

关键词 导电聚合物,介孔五氧化二钒,杂化材料,插层聚合

有机/无机杂化材料具有独特的电、光、磁等物理特性,可广泛用于光电器件、化学电源、传感器等领域.过渡金属氧化物层状 V₂O₅,具有许多奇特性质,引起人们的广泛关注.在 V₂O₅ 层间引入导电聚合物(聚苯胺、聚噻吩及其衍生物等),形成杂化材料,有助于改善 V₂O₅ 的导电性、电化学特性及光电性能^[1~4].具有有序介孔结构的无机纳米材料与有机发光物质结合可形成新的组合模型,并在光学性能方面具有新的应用^[5].而有关介孔 V₂O₅ 与发光聚合物的杂化体系鲜见报道.

8-羟基喹啉是一种常用的荧光分析试剂,其配合物 8-羟基喹啉铝因其较高的晶化温度和载流子迁移率以及成膜特性,是较理想的小分子发光材料^[6,7],但其较低发光效率和薄膜存在一定晶化现象,被认为是影响器件亮度和寿命的重要因素.为此,一些学者通过对苯胺修饰 8-羟基喹啉所形成的聚苯胺衍生物进行化学氧化聚合使其实现高分子化^[8].

本文以 *N*-[5-(8-羟基喹啉)甲基]苯胺单体(NQA)作为客体,以介孔五氧化二钒(Meso-V₂O₅)为主体,通过原位插层聚合,制备出层状有序的 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料,并对其形态结构、电性能和发光性能进行表征.

1 试剂与仪器

苯胺(上海化学试剂公司),分析纯,用前经减

压蒸馏精制;8-羟基喹啉(上海凌峰试剂有限公司),分析纯;37% 甲醛溶液(宜兴广汇助剂化工有限公司),分析纯;三乙胺(上海凌峰试剂有限公司),分析纯;五氧化二钒晶体粉末(上海华东试剂工业供销公司),分析纯;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(上海东懿化学试剂公司),分析纯;30% 过氧化氢溶液(上海桃浦化工厂),分析纯;氢氧化锂(上海恒信化学试剂公司),分析纯.其它试剂均为分析纯.

用日本 Rigaku D/Max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪测试 XRD 图谱;透射电镜(TEM)照片在日本电子 JEM-2010 型透射电镜上完成;FTIR 图谱采用美国 Nicolet AVATAR360 傅立叶变换红外光谱仪测得;SX 1934 型四探针仪测定电导率;荧光发射光谱采用法国 Jobin Yvon 公司的 Fluorolog-3-P 荧光分析仪获得.荧光量子产率的计算公式为

$$\Phi_{\text{fx}} = (n_{\text{x}}^2/n_{\text{std}}^2) \cdot (F_{\text{x}}/F_{\text{std}}) \cdot \Phi_{\text{std}}$$

式中 Φ_{std} 为硫酸奎宁标准物的荧光量子产率, $\Phi_{\text{std}} = 0.55$; n_{x} 和 n_{std} 分别为样品和硫酸奎宁标准物的折射率; F_{x} 和 F_{std} 分别为样品和硫酸奎宁标准物的荧光强度.

2 *N*-[5-(8-羟基喹啉)甲基]苯胺的合成

参照文献[9]方法合成 *N*-[5-(8-羟基喹啉)甲基]苯胺(NQA).mp = 136 ~ 137 °C. ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, δ_{H}): 4.56 (brs, 1H, -NH), 5.08 (s, 2H,

^{*} 2006-08-22 收稿,2006-10-26 修稿.国家自然科学基金(基金号 20236020)重点资助项目和上海市基础研究(项目号 04DZ14002)重大资助项目;^{**} 通讯联系人, E-mail: gengchaow@ecust.edu.cn

—CH₂), 6.54 ~ 7.54(m, 9H, 芳环上 7 个 H, 喹啉环 3 号位上 1 个 H 和—OH 中 1 个 H), 8.46(dd, 1H, 喹啉环 4 号位), 8.92(dd, 1H, 喹啉环 2 号位)。

3 介孔五氧化二钒的制备

参照文献[10]采用静电自组装方法制备介孔五氧化二钒 (Meso-V₂O₅), 孔径 2 ~ 3 nm, 并在 150℃ 下热处理 2 h。

4 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的制备

将 Meso-V₂O₅ 分散于 2 mol/L 的盐酸中。将 NQA 溶解于 2 mol/L 的盐酸中, 并按摩尔比为 NQA:Meso-V₂O₅ = 1:1 滴加到 Meso-V₂O₅ 的分散体系中。在室温下搅拌反应 48 h 后, 所得产物经过滤, 去离子水充分洗涤, 在 70℃ 下烘干, 即制得聚 *N*-[5-(8-羟基喹啉)甲基]苯胺/介孔五氧化二钒 (PNQA/Meso-V₂O₅) 杂化材料。

5 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的结构表征

PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的形成机理与聚苯胺/介孔五氧化二钒杂化材料类似^[11], 是单体插入和氧化聚合反应同时进行的过程。由于 Meso-V₂O₅ 层间呈现酸性, 且 V₂O₅ 具有强氧化性, 因此 NQA 单体容易发生氧化聚合反应。首先 NQA 单体在水介质中扩散到 Meso-V₂O₅ 的酸性层间, 并发生质子化, 同时层间的 CTAB 被部分置换出来。然后在 V₂O₅ 的强氧化作用下, NQA 单体在层间发生氧化聚合反应, V⁵⁺ 被还原为 V⁴⁺。由于受到 V₂O₅ 层间狭小空间的限制, NQA 低聚物通过扩散发生偶合形成高聚物变得困难, 因此新制备的杂化材料中有机物以低聚物形式存在。在氧气氛围中, NQA 低聚物发生偶合反应, 形成长链结构的聚合物, 同时, 被还原生成的 V⁴⁺ 在氧气作用下又部分被氧化成 V⁵⁺。

图 1 为 Meso-V₂O₅ 和老化一个月后的 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的 XRD 谱图。可以看到, Meso-V₂O₅ 在 2θ = 3.7° 处有一个强衍射峰 (见图 1a), 对应的层间距为 2.40 nm。而杂化材料与 Meso-V₂O₅ 相比, 衍射峰的位置向小角度发生移动, 在 2θ = 3.1° 处出现衍射峰 (见图 1b), 所对应的层间距为 2.81 nm, 比 Meso-V₂O₅ 的层间距扩大 0.41 nm, 表明 NQA 已插入到 Meso-V₂O₅ 的层间, 并且插层后仍保持了 Meso-V₂O₅ 的层状结构特点。

图 2 为 Meso-V₂O₅ 和老化一个月后的 PNQA/

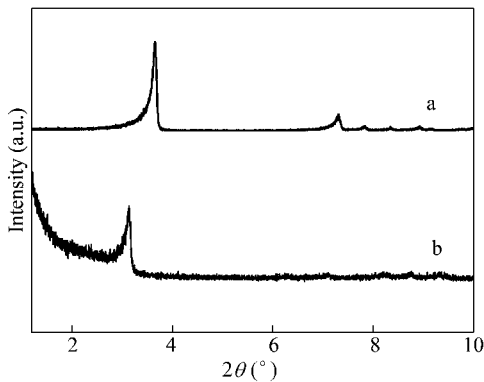


Fig. 1 XRD patterns of (a) Meso-V₂O₅ and (b) PNQA/Meso-V₂O₅ aged 1 month

Meso-V₂O₅ 杂化材料的透射电镜照片。图中黑色条纹部分代表 V₂O₅ 的骨架结构, 而灰色条纹部分代表 Meso-V₂O₅ 的层间部分。可见, PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料形成后, 层间距扩大, 而 Meso-V₂O₅ 的层状结构保持良好。通过标尺也可以看到, 层间距均在 2 ~ 3 nm 之间, 与 XRD 的结果相一致, 这证明 PNQA/Meso-V₂O₅ 是一种纳米级的有机/无机杂化材料。

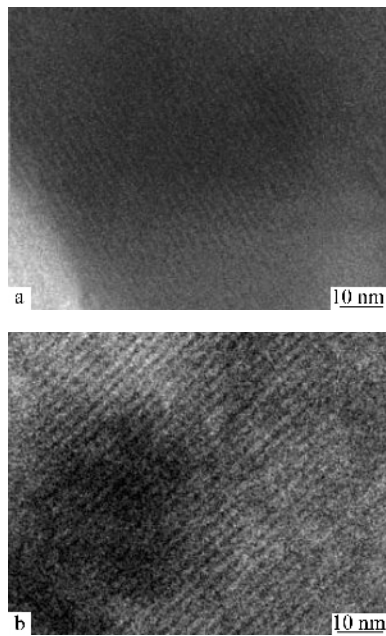


Fig. 2 TEM of (a) Meso-V₂O₅ and (b) PNQA/Meso-V₂O₅ aged 1 month

图 3 显示了 Meso-V₂O₅、老化一个月后的 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料、PNQA 和 NQA 单体的红外光谱图。可以看出, PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料 (见图 3b) 在 1573, 1495, 1309, 1140 cm⁻¹ 处和 2918, 2850, 968, 740, 509 cm⁻¹ 处分别出现了 PNQA

和 Meso-V₂O₅ 的特征吸收峰,而未出现 NQA 单体的特征吸收峰,表明插入到 Meso-V₂O₅ 层间的 NQA 发生聚合反应并生成 PNQA. 2918, 2850 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 CTAB 中甲基和亚甲基的伸缩振动,表明杂化材料 PNQA/Meso-V₂O₅ 仍含有一定量的 CTAB. 而杂化材料中 CTAB 特征峰的强度明显弱于 Meso-V₂O₅ 中 CTAB 特征峰的强度,这是由于在杂化材料形成过程中,单体 NQA 插入到 Meso-V₂O₅ 层间,并将 CTAB 从层间置换出来,这种层间置换反应减少了 Meso-V₂O₅ 层间的 CTAB 含量.

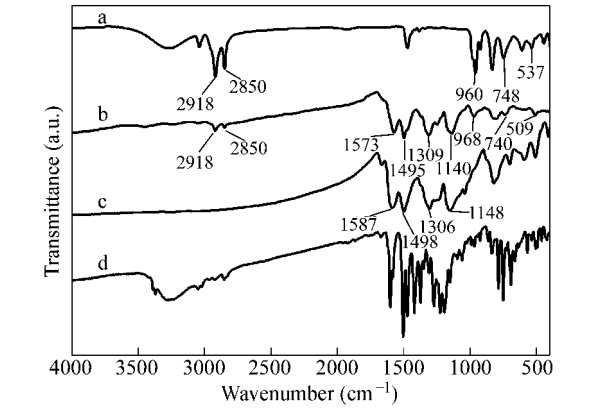


Fig. 3 FTIR spectra of (a) Meso-V₂O₅, (b) PNQA/Meso-V₂O₅ aged 1 month, (c) PNQA and (d) NQA

6 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的电性能及荧光特性

表 1 显示了 Meso-V₂O₅ 的室温电导率和不同老化时间的 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的室温电导率. 可以看出, PNQA 的插入, 明显提高了 Meso-V₂O₅ 的电导率. 还发现, 杂化材料老化一个月后的电导率 (4.7×10^{-4} S/cm), 比新制备时的电导率 (5.8×10^{-5} S/cm) 提高 1 个数量级, 这是因为杂化材料在氧气氛围中进行老化, 使得 Meso-V₂O₅ 的层间低聚物分子链在氧气的氧化作用下发生偶合反应, 逐渐形成高分子链, 增大了自由电子的离域程度, 从而提高了电导率^[11].

图 4 为 PNQA 和老化一个月后的 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料在无水乙醇中的荧光发射光谱图 (激发波长 = 373 nm), 其荧光性能数据列于表 2 中. 可以看出, PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的荧光发射峰在 430 nm 处, 与聚合物 PNQA 相比, PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的荧光发射峰出现蓝移, 从聚

Table 1 The electrical conductivity of Meso-V₂O₅ and PNQA/Meso-V₂O₅ after various aging times

Samples	Conductivity (S/cm)
Meso-V ₂ O ₅	6.5×10^{-7}
Freshly prepared PNQA/Meso-V ₂ O ₅	5.8×10^{-5}
PNQA/Meso-V ₂ O ₅ aged 1 week	9.7×10^{-5}
PNQA/Meso-V ₂ O ₅ aged 1 month	4.7×10^{-4}

合物 PNQA 的 452 nm 处移动至 430 nm 处, 移动了 22 nm. 这可能由于 Meso-V₂O₅ 层间的锂离子 (合成时引入的) 与 PNQA 的喹啉环上氮原子发生键合作用, 造成氮原子的吸电子能力减弱, 喹啉环的共轭程度减小, 从而导致荧光发射峰蓝移^[12]. 还发现 PNQA/Meso-V₂O₅ 杂化材料的荧光量子产率 (26%) 明显高于 PNQA (10%). 这是因为 Meso-V₂O₅ 层间呈现酸性, 酸性环境有利于改善 PNQA 的荧光强度, 因而杂化材料的荧光量子产率增加了.

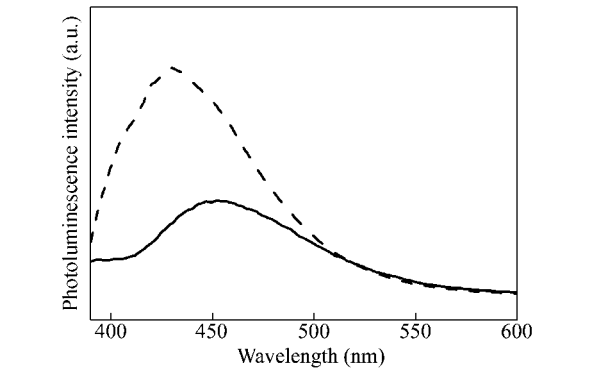


Fig. 4 Emission spectra of PNQA (solid line) and PNQA/Meso-V₂O₅ aged 1 month (dashed line) in ethanol excited at 373 nm

Table 2 The photoluminescence properties of PNQA and PNQA/Meso-V₂O₅

Samples	Emission $\lambda_{\max}$ (nm)	Φ_f^a (%)
PNQA	452	10
PNQA/Meso-V ₂ O ₅ aged 1 month	430	26

^aQuantum yield of photoluminescence calculated based on a quinine sulfate standard in 0.5 mol/L sulfonic acid

综上所述, 本文利用原位插层聚合方法合成出层状有序结构、具有良好导电性和荧光特性的聚 N-[5-(8-羟基喹啉)甲基]苯胺/介孔五氧化二钒杂化材料, 这种材料有望在光电器件和锂离子电池等方面得到广泛的应用.

REFERENCES

1 Huguenin F, Ferreira M, Zucolotto V, Nart F C, Torresi R M, Oliveira O N. *Chem Mater*, 2004, 16 :2293 ~ 2299

2 Gomez-Romero P. *Adv Mater*, 2001, 13 :163 ~ 174

3 Murugan A V, Kwon C W, Campet G, Kale B B, Mandale A B, Sainker S R, Copinath C S, Vijayamohan K . *J Phys Chem B*, 2004, 108 :10736 ~ 10742

4 Goward G R, Leroux F, Nazar L F. *Electrochim Acta*, 1998, 43 :1307 ~ 1313

5 Nguyen T, Wu J, Tolbert S H, Schwartz B J. *Adv Mater*, 2001, 13 :609 ~ 611

6 Tang C W, VanSlyke S A. *Appl Phys Lett*, 1987, 51 :913 ~ 915

7 Sokolik I, Priestley R, Walser A D, Dorsinville R, Tang C W. *Appl Phys Lett*, 1996, 69 :4168 ~ 4170

8 Ai Xiaokang(艾小康), Shi Yuquan(时雨荃), Xu Dan(徐丹), Hu Ming(胡明) . *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2004, 35 :239 ~ 241

9 Hamaya T, Hiratani K, Ohashi K. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195 :2739 ~ 2746

10 Ruckenstein E, Chao Z S. *Nano Lett*, 2001, 1 :739 ~ 742

11 Chao Z S, Ruckenstein E. *Langmuir*, 2003, 19 :4235 ~ 4245

12 Hao Yuying(郝玉英), Wang Hua(王华), Hao Haitao(郝海涛), Zhou Hefeng(周禾丰), Liu Xuguang(刘旭光), Xu Bingshe(许并社) . *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2004, 25 :419 ~ 424

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
POLY(*N*-[5-(8-HYDROXYQUINOLINE) METHYL] ANILINE)/
MESOSTRUCTURED V₂O₅ HYBRID MATERIALS

ZHAO Jing, WANG Gengchao, LI Xingwei, ZHANG Zhiping
(*School of Materials Sci. & Eng., Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry
of Education, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237*)

Abstract Poly(*N*-[5-(8-hydroxyquinoline) methyl] aniline)/Meso-V₂O₅ (PNQA/Meso-V₂O₅) hybrid materials were synthesized by intercalative polymerization method. The results show that the interlayer spacing of the Meso-V₂O₅ has increased from 2.40 nm to 2.81 nm, while the lamellar of V₂O₅ is preserved. The electrical conductivity of the hybrid materials is by 3 orders of magnitude higher than that of the Meso-V₂O₅. The photoluminescence analysis indicates that the emission band of the hybrid is blue shifted 22 nm in comparison with that of pure PNQA, and the hybrid gives a quantum yield of 26%, which is higher than that (10%) of PNQA in ethanol.

Key words Conducting polymer, Mesosstructured vanadium pentoxide, Hybrid materials, Intercalative polymerization