

摘 要

多酸化合物是一类有确定结构,且具有多种功能特性的金属氧簇化合物。它们作为构建功能材料“万能”的无机建筑块吸引了广泛的关注。本文分别以分子间非共价键作用与共价键作用,将杂多化合物与具有不同给电子能力的基体复合为设计主线,制备了一系列有机无机复合薄膜,并研究了不同类型复合膜的微结构和光致变色性质及机理,获得了具有创新性的研究成果。其中包括:

1. 将超分子自组装技术与Sol-gel过程相结合,制备了镶嵌Keggin结构 SiW_{12} 的MAAM/VTEOS/TEOS纳米复合薄膜,并采用IR、XRD、TG-DSC等方法对薄膜进行了结构表征。在复合薄膜光照变蓝后,通过UV-Vis和 ESR光谱对薄膜的光致变色性能及其机理进行了研究讨论。研究结果证明钨硅酸在复合网络中仍保持Keggin结构,与有机无机复合基体中的 $-\text{NH}_2$ 通过氢键发生强烈的相互作用,经紫外光照后发生电荷转移, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 被还原为 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$,同时产生胺基自由基。褪色过程则与氧气存在与否有关,实验表明该薄膜具有良好的光致变色性能,对光有较快的响应恢复速度和良好的可逆重复性。

2. 为了丰富杂多酸变色体系的色彩多样性,我们从对有机配体改造的角度对配体分子进行了设计,分别选择了具有特定官能团的小分子有机物和高分子有机物与Keggin结构 SiW_{12} 复合,并对两个体系进行了表征和光致变色性质的测定。在 SiW_{12} /DEA复合体系中,两种功能基团与多酸化合物间存在两种相互作用,它们之间的协同作用对于复合物光致变色性能存在重要影响,导致了光照变紫。而在 SiW_{12} /N-APMAM复合薄膜中,则是两个乙酰基结构($\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$)具有强烈的吸电子作用,导致N原子上电子云密度降低及对质子H的束缚力减小,从而改变电荷迁移能量,导致光照变紫。

3. 采用Sol-gel技术,利用缺位杂多酸中氧原子不饱和性,将Keggin结构 SiW_{11} 以共价键结合到 SiO_2 网络上,制备了 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜。IR光谱表明, SiW_{11} 在基体中基本保持Keggin结构,与 SiO_2 网络上形成了W-O-Si共价键。由于W-O-Si

键的生成,造成Keggin结构 SiW_{11} 产生一定的形变。这导致了 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜具有与 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜不同的光色性质。实验中我们还发现 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜的热致变色行为,提出了可能的变色机制。

关键词: 有机无机复合; 自组装; 溶胶-凝胶法; 光致变色; 钨硅酸

Abstract

Polyoxometalates, a class of molecularly defined inorganic metal-oxide cluster, possess intriguing structures and diverse properties and, therefore, attract increasing attention worldwide. In this paper, a series of organic-inorganic hybrid films containing polyoxometalates were designed and synthesized. In order to investigate the hybridization between the polyoxometalates and polymers based on weak interactions and covalent bonds, we studied the microstructure, photochromic behaviors and mechanism of the different organic-inorganic hybrid films containing polyoxometalate.

Some new results were obtained from the experiments mentioned above. The main results were outlined as following

1. A novel photochromic organic-inorganic nanocomposite film was prepared through entrapping Keggin structure SiW_{12} into MAAM/VTEOS/TEOS matrix by combining supramolecular self-assembly technology and sol-gel process. The hybrid film was characterized by IR, XRD, TG-DSC and SEM, and its photochromic behavior and mechanism were also studied and discussed. The transparent film changed from colorless to dark blue under UV irradiation and was measured by UV-Vis and ESR spectra. The results indicate that $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ anions maintain Keggin structure in the hybrid film and interacted strongly with $-\text{NH}_2$ group of the matrix via hydrogen bond. After irradiation under UV light, a hydrogen atom is transferred to a $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ anion, and a free radical is formed at the same time. The bleaching process is closely related to the presence of O_2 , and the experiments show that the composite film has excellent photochromic properties, with short response and bleaching time and good reversibility.

2. In order to enrich the mutability of photochromic system containing polyoxometalates, we tried to modify the organic ligand from molecular design aspect. The photochromic properties of the polyanions-organic hybrid systems can be controlled by the change of the head groups and tail groups of organic molecules,

which may change the microenvironment of action with absorbent heteropolyanions.

In this paper, different small molecule organic ligand and polymer with certain functional group were selected for preparing hybrid photochromic systems containing Keggin structure SiW_{12} . These two hybrid systems had been characterized and their photochromic behaviors had been measured. Irradiated with UV light, the transparent hybrid systems changed from colorless to violet. As for $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ hybrid system, the appearance of "heteropolyviolet" was related to the multifarious interactions between polyanions and functional groups in matrix. While for $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ hybrid film, the reason for novel photochromic behavior is different. Because of the existence of two strong electron-withdrawing groups of acetyl ($\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$), the density of electron on N atom decreases and the restriction for H atom declines. As the consequence, the energy of the intervalence charge transfer (IVCT) is changed, and the hybrid film takes on the color of violet.

3. A kind of novel $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ hybrid film was fabricated by using Sol-gel method. The IR spectrum indicates that covalent bond of W-O-Si has been formed between SiW_{11} and SiO_2 network, and SiW_{11} anions still maintain Keggin structure basically in the hybrid film. However, the strong reaction between SiW_{11} and matrix brings big shape changes on SiW_{11} anions, which causes the photochromic property of $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ hybrid film different from that of $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ hybrid film. We found the $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ hybrid film also had thermochromic behaviors during the experiment, and proposed the possible mechanism.

Keywords: Organic-inorganic; Self-assembly; Sol-gel; Photochromic; Tungstosilicate acid

原创性声明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名：黄焱 日期 2015.6.16

本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名：黄焱 导师签名：陆利臣 日期：2015.6.20

第一章 绪论

1.1 杂多酸简介

高价态的前过渡金属元素能够与氧结合形成金属-氧簇阴离子，通常将之称为多酸阴离子(polyoxoanions)或聚金属氧酸盐(polyoxometalates)^[1]。由同种含氧酸根离子缩合而成的缩合酸叫同多酸，而由不同种类的含氧酸根阴离子缩合形成的叫杂多酸。它们的基本化学式分别为 $[M_mO_y]^p$ 和 $[X_xM_mO_y]^q$ ($x \leq m$)，其中M为配位原子，主要是Mo、W、V、Nb、Ta等处于氧化态(d^0, d^1)的元素。X为杂原子，可以是周期表中p区至d区的许多元素。多酸化学就是关于同多酸和杂多酸的化学。随着科学技术的发展，近代以来人们对多酸的性质有了进一步的认识，金属氧簇聚金属氧酸盐化学被更多的人研究和采用。

杂多酸作为紧密簇氧化物已经被广泛的研究，早在一百多年前就为人所知道了，在这期间许多化学家为此领域发展做出了卓越的贡献，取得了大量非常有意义的成果。特别是近二十年来，由于多酸化合物具有独特的分子结构及分子易于设计和组装等特点，多酸化合物得到了迅猛的发展并在许多领域展现出诱人的应用前景^[2-4]。

有关多酸化学的研究可以追述到1826年，Berzelius首次发现将钼酸铵加到磷酸中可以产生黄色沉淀，实际上这就是人们熟知的 $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ 。直到1862年Mariynac发现了钨硅酸及其盐，并对其组成进行了定量分析后，才真正开拓了多酸研究的新时代。此后人们合成出了几十种不同种类的多酸，并由此衍生出了数百种多酸盐。尽管Pauling等曾提出过各种假设，但均未能从根本上解决杂多化合物的结构问题。1933年，Keggin用X射线衍射分析通过对32条粉末衍射线的分析第一次确定了 $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ 的结构，建立了多酸化合物的共边共角多面体紧密堆积的结构概念，并由此奠定了 XM_{12} 系列杂多化合物的Keggin结构基础，在多酸历史上具有划时代的意义，从此许多多酸化合物的结构被相继测定出来。但由于实验技术的限制，至1971年，经Evans统计，对晶体进行解析的多酸仅为14种。进入80年代，随着四圆X射线衍射仪

的普及，多酸化合物固体的研究进入了一个迅速发展的时期，迄今已精确确定了百余种多酸结构^[4,5]。在研究方法和手段上，还采用了大量其它新技术，使多酸的结构研究更加深入。多酸的合成方法^[6-10]也由经典的化学法经历了乙醚萃取法、离子交换法、非水溶液合成法、水热合成法、高温高压法、倒滴加法、控制电位电解法及光化学还原法等改革，使得具有特种结构和功能性质的多酸化合物不断地被合成和表征。

在多酸化学发展的长达一个多世纪的历史中，对多酸化学的研究主要集中在两点：

首先是对多酸分子本身的修饰、结构设计及性质研究。随着科技水平的提高和对多酸分子认识的加深，一些新颖的合成方法，如水热、光化学还原等方法被用来合成常规方法难以制备的新奇的多酸化合物，或有目的地以取代、缺位等手段对原有结构类型的多酸分子进行修饰，使得更具开发前景的新成员不断涌现出来。

另外一点则是对功能性多酸分子基杂化材料的组成、性质及组分间相互作用机理的研究。这方面的研究起源于多酸的应用化学，多酸具有特异、优越的物理化学性质，当与一些无机分子、有机分子、离子等给电性底物结合形成分子基材料，或者对其他材料进行掺杂、修饰时，多酸分子及底物分子框架除了贡献出各自具有的特定物理性质外，还将通过组分间的协同效应产生出一些单独组分并不具备的新的功能特性，从而在众多领域中得到应用。当多酸化学与材料科学和固体物理相互渗透、结合之后，其科学意义和在应用上的发展，将可能比第一方面显得更为重要。

1.1.1 多酸化合物的类型与结构

多阴离子是由共角共边及部分共面相连结的以金属为中心的 M-O 多面体组成的聚集体。多金属氧酸盐的结构化学中，不同的多阴离子可能有相同的类型。它们的六种基本结构为 Keggin、Dawson、Anderson、Waugh、Silverton 和 Lindqvist 结构，其中以 Keggin 结构最常见^[4,11]。

Keggin 结构多酸阴离子化学通式为 $[X^{(n)}M_{12}O_{40}^{(8-n)}]$ ，其中 X 可以是 P、Si、Ge、S，而 M 原子通常是 Mo 或是 W，也可以是其他原子如 V、Nb、Fe、Mn 等。它的结构如图 1 所示，以 $[XO_4]$ 四面体为中心，4 个 $[M_3O_{13}]$ 环绕而成，其中 $[M_3O_{13}]$ 三聚体是由 3 个共边的 $[MO_6]$ 的八面体组成。Keggin 结构多阴离子中共有四种类型的氧原子，四个四面体氧(O_a)、12 个不同三金属簇角顶共用氧(O_b)、12 个同一三金属簇共用氧(O_c)和 12 个八面体的非共用氧(O_d)。

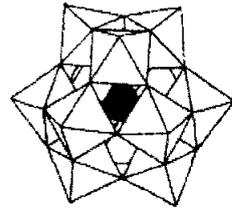
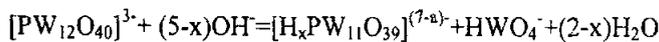


图 1.1 Keggin 结构杂多酸

由于在骨架中有较大的孔隙且基团带有负电荷，Keggin 离子是很好的质子受体。由于特殊的结构，Keggin 型多酸离子同时还是很好的电子受体，它理论上最多可以接受 32 个电子，因而有着复杂的氧化还原特性。Keggin 离子的这些特点决定了它易于形成有机给体-无机受体复合物。

饱和的 Keggin 结构多酸阴离子是十二配位的，而若将一个 MO_6 八面体从完整的 Keggin 结构中除去，则得到了不饱和杂多阴离子。由于多面体之间共用氧原子，所以除去八面体，将失去一个化学计量的 Mo^{n+} 基。1:11 系列杂多化合物，是由法国科学家 Souchay 于 1892 年最先发现的，他在碱化饱和型的 Keggin 结构 $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ 杂多阴离子时，制得了不饱和型 1:11 系列杂多阴离子：



不饱和型杂多阴离子，又称缺位型杂多阴离子。上述的转化如图 1.2 所示：



图 1.2 Keggin 结构缺位杂多酸转化示意图

单晶测定证明, 1:11 系列杂多阴离子仍保持基本的 Keggin 结构。当失去其中的一个 MO 基团, 就出现了一个空缺 M 的位置。这是迄今为止数量最多、用途最广泛的一类缺位型多阴离子, 也是一类最重要的多阴离子配体, 起着五齿配体的作用。

1.1.2 多酸化合物的性质及应用

多酸化合物具有高分子量、对电子和质子的传输和贮备能力、高的热稳定性、“晶格氧”的活泼性、高的质子酸性、良好的显色和沉淀作用等方面的独特性质, 以及无毒、无味、无挥发性、便于分离和可以用有机溶剂萃取等特点, 使得它在许多领域具有重要的应用。近年来在材料化学、药物化学、电化学及催化化学等方面的基础研究表明, 多酸化合物具有十分广阔的应用前景, 已经引起了人们极大的关注^[12-17]。

特别指出的是在材料化学领域中的应用里, 有机无机复合材料是当代材料科学领域的研究热点之一, 因为这种材料能够将有机和无机组分的性质相结合, 从而体现出协同的光、电、磁等性能。多酸化合物由于具有丰富的化学、结构和电子的多样性以及优秀的化学性质, 因而在光致变色和电致变色^[18]、以及分子电子学等材料科学领域中倍受人们关注。借助于分子设计和组装, 制备具有有趣的光学性能的多酸化合物的有机无机复合膜是多酸化学和材料化学上的一个刚刚起步的前沿领域。这方面的研究既有理论意义, 又有实际应用价值,

1.2 有机无机纳米复合材料

1.2.1 有机无机纳米复合材料简介

有机无机复合材料作为一种新型的复合材料的出现, 给材料科学发展带来一个新的契机。通过将两种性能迥异的组分复合, 可以综合无机材料和有机材料的优点, 而且从理论上来说复合组分之间的性质差别越大, 其性能越优异, 有机无机复合材料正是这一原理的具体体现^[19-22]。

在有机无机复合材料中, 其性能不仅取决于单个组分的性质, 各种不同组

单晶测定证明, 1:11 系列杂多阴离子仍保持基本的 Keggin 结构。当失去其中的一个 MO 基团, 就出现了一个空缺 M 的位置。这是迄今为止数量最多、用途最广泛的一类缺位型多阴离子, 也是一类最重要的多阴离子配体, 起着五齿配体的作用。

1.1.2 多酸化合物的性质及应用

多酸化合物具有高分子量、对电子和质子的传输和贮备能力、高的热稳定性、“晶格氧”的活泼性、高的质子酸性、良好的显色和沉淀作用等方面的独特性质, 以及无毒、无味、无挥发性、便于分离和可以用有机溶剂萃取等特点, 使得它在许多领域具有重要的应用。近年来在材料化学、药物化学、电化学及催化化学等方面的基础研究表明, 多酸化合物具有十分广阔的应用前景, 已经引起了人们极大的关注^[12-17]。

特别指出的是在材料化学领域中的应用里, 有机无机复合材料是当代材料科学领域的研究热点之一, 因为这种材料能够将有机和无机组分的性质相结合, 从而体现出协同的光、电、磁等性能。多酸化合物由于具有丰富的化学、结构和电子的多样性以及优秀的化学性质, 因而在光致变色和电致变色^[18]、以及分子电子学等材料科学领域中倍受人们关注。借助于分子设计和组装, 制备具有有趣的光学性能的多酸化合物的有机无机复合膜是多酸化学和材料化学上的一个刚刚起步的前沿领域。这方面的研究既有理论意义, 又有实际应用价值,

1.2 有机无机纳米复合材料

1.2.1 有机无机纳米复合材料简介

有机无机复合材料作为一种新型的复合材料的出现, 给材料科学发展带来一个新的契机。通过将两种性能迥异的组分复合, 可以综合无机材料和有机材料的优点, 而且从理论上来说复合组分之间的性质差别越大, 其性能越优异, 有机无机复合材料正是这一原理的具体体现^[19-22]。

在有机无机复合材料中, 其性能不仅取决于单个组分的性质, 各种不同组

在有机无机复合材料中, 其性能不仅取决于单个组分的性质, 各种不同组

单晶测定证明, 1:11 系列杂多阴离子仍保持基本的 Keggin 结构。当失去其中的一个 MO 基团, 就出现了一个空缺 M 的位置。这是迄今为止数量最多、用途最广泛的一类缺位型多阴离子, 也是一类最重要的多阴离子配体, 起着五齿配体的作用。

1.1.2 多酸化合物的性质及应用

多酸化合物具有高分子量、对电子和质子的传输和贮备能力、高的热稳定性、“晶格氧”的活泼性、高的质子酸性、良好的显色和沉淀作用等方面的独特性质, 以及无毒、无味、无挥发性、便于分离和可以用有机溶剂萃取等特点, 使得它在许多领域具有重要的应用。近年来在材料化学、药物化学、电化学及催化化学等方面的基础研究表明, 多酸化合物具有十分广阔的应用前景, 已经引起了人们极大的关注^[12-17]。

特别指出的是在材料化学领域中的应用里, 有机无机复合材料是当代材料科学领域的研究热点之一, 因为这种材料能够将有机和无机组分的性质相结合, 从而体现出协同的光、电、磁等性能。多酸化合物由于具有丰富的化学、结构和电子的多样性以及优秀的化学性质, 因而在光致变色和电致变色^[18]、以及分子电子学等材料科学领域中倍受人们关注。借助于分子设计和组装, 制备具有有趣的光学性能的多酸化合物的有机无机复合膜是多酸化学和材料化学上的一个刚刚起步的前沿领域。这方面的研究既有理论意义, 又有实际应用价值,

1.2 有机无机纳米复合材料

1.2.1 有机无机纳米复合材料简介

有机无机复合材料作为一种新型的复合材料的出现, 给材料科学发展带来一个新的契机。通过将两种性能迥异的组分复合, 可以综合无机材料和有机材料的优点, 而且从理论上来说复合组分之间的性质差别越大, 其性能越优异, 有机无机复合材料正是这一原理的具体体现^[19-22]。

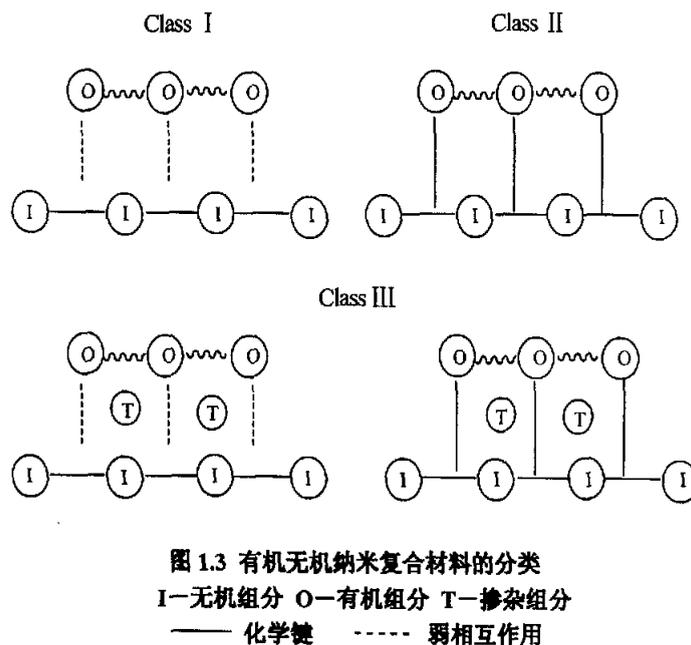
在有机无机复合材料中, 其性能不仅取决于单个组分的性质, 各种不同组

分的界面也是影响材料性能的一个非常重要的因素。如何使得材料组分之间更好更均匀的相结合也是提高材料性能的重要途径之一。因此，随着纳米科技兴起，人们把纳米技术引入了复合物的制备中。纳米复合具有常规复合材料所没有的结构、形态以及较常规复合材料更优异的物理力学性能，耐热性和气体液体阻隔性能，因而显出更重要的科学意义和应用前景。举例来说，通常传统的复合材料往往因为光散射而不透明，由纳米技术制得的复合材料，由于两相间存在较强的作用力或形成了互穿网络，微区的尺寸通常在纳米级，有时甚至是分子水平级的，所以材料的透明度极高。在过去的二十年中，有机无机纳米复合材料的研宄主要集中在以下几个方面：首先是对有机无机纳米复合材料的合成方法的探索，其次是研究利用各种不同物质合成纳米复合材料，第三是对纳米复合材料功能化、器件化^[23]。

1.2.2 有机无机纳米复合材料的分类

有机无机材料种类可谓千变万化，而且其合成方法也是多种多样的。然而，无论有机无机组分是什么，根据有机相与无机相之间的结合方式可大致分为以下三种类型^[24-29]：

- 1) 类型 I，这类材料的有机相与无机相通过较弱的相互作用如范德华力、氢键或离子间作用力而互相结合，如大多数掺杂有机染料或酶等的凝胶即属于此类。
- 2) 类型 II，无机组分与有机组分之间通过强的化学键如共价键或离子-共价键结合，所以有机组分是通过化学键嫁接于无机网络中，而不是简单包裹于无机基质中，此时两相间仍存在弱键。此类复合物有机无机组分结合较牢，相对热稳定性较好，不易出现相分离。
- 3) 类型 III 如果向上述两类复合材料中加入具有某种功能性的第三组分 (有机物或无机物)时，所掺杂的组份无论是通过化学键或是弱的相互作用，嵌入有机无机杂化基质中，从而使得复合材料具有某种功能，这种复合材料多见于有机改性的硅氧烷基材料与功能化合物的复合。



1.2.3 制备有机无机纳米复合材料的主要技术:

结构的可设计性是复合材料发展的趋势,与之相应的结构形成过程和结构控制方法也更加复杂,从此意义上讲,有机无机复合技术的发展水平在很大程度上制约着复合材料的功能性^[30-33]。按照作用机理和特点,复合技术主要有以下几类:

(1) 在材料合成过程中于塞入体中产生弥散相且与母体有良好相容性、无重复污染等特点的原位(in-situ)复合技术

原位复合技术主要包括水热法、溶胶-凝胶法、部分晶化法和界面反应等复合常用的方法^[34-36]。原位复合已经被广泛用于制备有机无机纳米复合物。其优点在于:(1)可以获得颗粒细小、分布均匀的第二相或增韧增强相,甚至纳米复合材料;(2)原位技术可生成晶须和板晶;(3)可以改善两相界面结合状况。缺点在于:复合过程中的热力学、动力学机理、微观增强相生成机理、界面结构及强度弥散强化机制等还有待于进一步系统深入研究。利用原位复合技术制备出的一些复合材料某些方面性能还不够优秀,稳定性不够高,但是技术上和经济上的优势使它的研究具有重大应用价值和学术价值。

这里着重介绍溶胶-凝胶(Sol-gel)法^[37,38], 本文主要采用这种复合技术制备有机无机复合物。

Sol-gel 法是制备有机无机纳米复合材料的主要方法之一, 它的反应条件温和而且所得到的材料分散程度高。利用 Sol-gel 反应与有机聚合反应的组合可以得到许多灵活多变的反应途径。Sol-gel 反应通常分为两步, 第一步为前驱体的水解过程, 形成羟基化合物, 第二步为羟基化合物的缩聚过程, 经过水解缩聚后, 得到透明且具有一定粘度的溶胶, 此时可以注入模具中成型, 也可以采用浸渍法 (Dip-Coating)或旋涂法 (Spin-Coating)成膜。随着水解缩聚反应的进一步进行, 溶胶粘度进一步增大, 最后变为凝胶。对经过陈化的凝胶进行干燥, 使反应剩余的溶剂和反应生成的水和醇从凝胶中挥发出去, 制成干凝胶。

其中, 最典型的例子就是用硅醇盐在有机聚合物中直接原位水解缩合, 可得到有机聚合物与 SiO_2 纳米复合材料^[39]。而有机改性硅氧烷 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 基的复合材料, 其中如有机基团 R' 可聚合或水解, 则起网络形成体作用。如有机组分 R' 为非水解、非聚合则起网络修饰作用。由于 R' 基的存在, 给无机硅网络带来了新的性能, 如用 γ -缩水甘油醚基三甲氧基硅烷(KH-560)和正硅酸乙酯 (TEOS)为原料, 制备的纳米复合薄膜具有很好的柔韧性和耐磨抗磨性, 对钢、铜、铝、玻璃、聚酰亚胺、聚酯等基体均有非常好的粘结性能, 并且 KH-560 在合适的条件下水解产生的-OH 使涂层获得长期湿润的受控释放性能, 可用作汽车玻璃的防雾涂层和防污涂层。

近年来也有人开始探索使用其他金属醇盐如 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 通过 Sol-gel 过程, 制备新型固态凝胶基质材料^[40]。

(2) 以携带电荷基体通过交替的静电引力形成层状高密度、纳米级均匀分散材料为特点的自组装(self-assembly)技术

自组装技术的基本原理与特点自组装是指分子及纳米颗粒等结构单元在平衡条件下靠自发的化学吸附或化学反应在底物上自发地形成热力学上稳定的、结构上确定的、性能上特殊的一维、二维甚至三维有序的空间结构的过程。自组装技术是一种自下而上, 由小而大的制作方向^[41-43]。

自组装膜的制备及应用是目前自组装领域研究的主要方向。自组装膜按其成膜机理分为自组装单层膜(Self assembled monolayers, SAMs)和逐层自组装膜(Layer by layer self assembled membrane)。Kuang min 等^[44]以氢键为驱动力将可交联的刚性聚氨酯低聚物与土壤状的聚 4-乙烯基吡啶在它们的共溶液中分子间自组装,然后再使 PAE 光交联的方法制得纳米介孔材料。Sung Ho Kim 等^[45]研究了 TiO₂ 纳米粒子与聚苯酰胺自组装薄膜聚合物膜,这种膜可消除生物污垢。自组装单分子膜可通过含有自由运动的端基,例如硫醇、氨基等的有机分子(脂肪族或者芳香族)对电极表面改性,赋予了电极表面新的功能。总的看来,人们对分子自组装的研究工作要比以前深入得多,对于其应用研究则更是朝着实用方面发展。分子自组装作为化学、物理、生命科学和材料科学的交叉学科,它将在光电材料、人体组织材料、高性能高效率分离材料以及纳米复合材料中发挥应有的作用。

(3)靠分子识别现象进行有序堆积而形成超分子结构的超分子复合技术

1978 年法国科学家 J.M.Lehn 等^[46]超越主客体化学的研究范畴,首次提出了“超分子化学”这一概念,他指出:“基于共价键存在着分子化学领域,基于分子组装体和分子间键而存在着超分子化学”。超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学,它主要研究分子之间的非共价键的弱相互作用,如氢键、配位键、亲水/疏水相互作用及它们之间的协同作用而生成的分子聚集体的组装、结构与功能。

超分子复合材料通常具有一些异于常规材料的新奇性能,诸如材料的流动与运输行为、吸附性能、催化活性、分离效率、粘度特性、声学性能、传热和传质以及相伴随的光、电、磁等特性方面。超分子材料的制备原理与自组装类似,关键在于选择合适的超分子构筑作用对和介质。超分子复合的核心是分子识别,即给定受体(receptor)对底物(substrate)的结合和选择作用。超分子模板复合源自对生物识别能力的人工模拟,主要包括转录合成、协同合成、变形重构和微相分离等技术^[47-49]。在与其他学科交叉融合中,超分子化学已发展成了超分子科学,被认为是 21 世纪新概念和高技术的一个重要源头。

1.3 多酸化合物光致变色材料

1.3.1 光致变色简介

光致变色(Photochromism)指的是一种化合物 A 在受到一定波长的光照射时,可进行特定的化学反应,获得产物 B,由于结构的改变导致其吸收光谱发生明显的变化。光致变色材料一般可分为无机光致变色材料、有机光致变色材料和复合变色材料三类^[50]。

对于有机化合物而言,光致变色往往与分子结构的变化联系在一起,如互变异构、顺反异构、开环闭环反应,有时为二聚或氧化还原反应^[51]。而无机化合物光致变色材料的光色现象,通常是由于晶格中的电子转移反应,作为主要成分或者杂质存在的一些离子,能够俘获晶格缺陷中由于光照而释放出的一些电子,是电子转移的条件^[52]。具有光色性的无机化合物中,掺有杂质的各种金属氧化物占有很大的比重。而多酸化合物是一类还有氧桥的金属多核配合物,可作为电子受体与有机给予体形成电子给-受配合物,该类配合物在光激发下同样可发生电子转移,并表现出光致变色性^[18, 53]。

光致变色物质的光色性来源于光激发后其光吸收性质的变化。光激发变色后,在激发光源移开之后在一段时间内颜色仍然可以保持不变。可通过热激发或在相应的频率的光的照射下回到原来状态。因此,光致变色物质的光色性具有一定重复性的特点。多酸化合物呈现出的良好的光色性,使得它们适合用作纳米复合分子器件。

要找到有潜力的并具有使用价值的多酸化合物,首先要研究聚多酸的晶体结构和晶格间的电子转移来阐述变色机理。

1.3.2 多酸化合物晶格间的电子转移机理

无机材料的光致变色现象,通常是由于晶格中的电子转移反应而引起的,作为主要成分或者杂质存在的一些离子,能够俘获晶格缺陷中由于光照而释放出的一些电子,这是电子转移的条件。在氧化型的多酸盐中,金属离子具有 d^0

电子结构, 电子光谱的紫外区出现的吸收带是由于氧 \rightarrow 金属(O \rightarrow M)即配体到金属电荷转移(ligand-to-metal charge transfer, LMCT)的结果。在光照下, 电子从氧的低能态的 2p 轨道跃迁到金属高能态的 d 轨道。电荷转移基本原理见图 1.4:

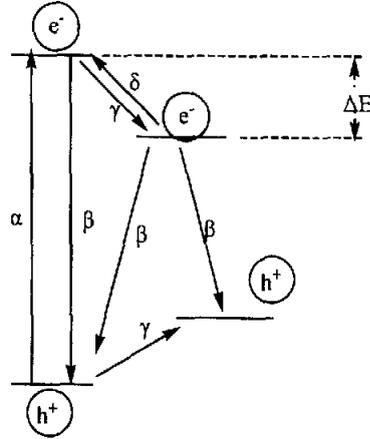


图 1.4 O \rightarrow M LMCT 电荷转移过程
 α —载流子激发 β —再结合 γ —捕获 δ —逃逸
 e^- —电子 h^+ —空穴

经紫外光激发产生的电荷载流子可能被到电子俘获中心或空穴俘获中心俘获, 这些俘获中心提供 O \rightarrow M(配体 \rightarrow 金属荷移)能带间隔的定域能态, 而能带间隔取决于能带模型上相应于杂质或晶体缺陷的多酸中的杂原子。如果能垒 ΔE 比 kT 大, 电子或空穴从陷阱中逃逸出来几率非常小, 那么就出现了一个亚稳态。此时多酸的金属中心相当于得到一个电子, 为单电子还原态。

若再通过热激发或光激发提供足够的能量克服势垒 ΔE , 被捕获的载流子就可以从俘获中心逃逸。受到热激发时, 多酸盐中被俘获的电子(或空穴)克服能垒 ΔE , 从俘获中心逃逸, 然后在无辐射的情况下重新与被俘获的空穴(或电子)结合。受到光激发时, 光子的能量被用来克服势垒 ΔE 。配体 \rightarrow 金属电荷转移(LMCT)激发能量的释放过程包括两个方面, 一方面是禁带宽度内的非辐射释放即电子和空穴重新结合, 另一方面包括了荷移分子内的能量转移, 此能量与配体 \rightarrow 金属电荷转移(LMCT)的禁带宽度相对应, 经杂原子或阳离子的重新结合以及敏化发射而产生。如果以含杂原子提供的几个能级作为配体 \rightarrow 金属电荷转移(LMCT)禁带宽度的能量接受器, 就可以发生配体 \rightarrow 金属电荷转移

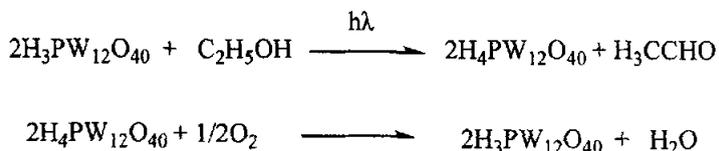
(LMCT) 的能量转移, 然后是以辐射或非辐射形式释放激发能^[18]。

电子通过 O→M(配体→金属荷移)过程转移到金属中心的 d 轨道上, 产生 d¹ 电子结构。这样就通过价层荷转移(intervalence charge transfer, 简称 IVCT)和 d-d 跃迁产生了对可见光的吸收也就产生了颜色。

1.3.3 溶液中多酸的光致变色

早在 80 年多年前, 无机化学家们就对多酸的光致变色性质发生了兴趣, 它们可以从透明状态过渡到一种对光强烈吸收的状态。人们发现 Keggin 结构的钨磷酸 H₃[PW₁₂O₄₀]可在紫外光照射下发生光化学还原反应而变成蓝色, 当放置于空气中或是接触其他的氧化剂如 Fe³⁺等, 又可被再次氧化, 蓝色消失。这种光化学还原反应在伯醇和仲醇及其醚, 醛和蛋白质存在时更加有效的进行, 但在季醇、酮、酯和蚁酸以上的脂肪酸还有简单胺存在时则光化学反应效率相对较低^[54]。

如在乙醇溶液中, H₃[PW₁₂O₄₀]经紫外光照射, 发生的光化学还原反应可以用下面这个方程式表示:



在这个反应中, 1mol C₂H₅OH 在紫外光照射下还原了 2mol H₃[PW₁₂O₄₀], 自身被氧化成 CH₃CHO。在空气存在下, 有色的还原产物 H₄PW₁₂O₄₀ 在室温下被氧化, 变回原来的颜色。还原态的多酸又被称为“杂多蓝”, 已经被用做 P、Si、As 和 Ge 的比色分析, 还被用做确定尿酸、糖和其他生物化合物^[55]。十聚钨酸盐以其高量子效率倍受关注, 由于十聚钨酸根 (W₁₀O₃₂⁴⁻) 在水溶液中不稳定, 研究发现在含聚乙烯醇的水溶液中, 十聚钨酸根稳定性明显加强, 并且随着溶液的酸度的增加变色速度而加快, 紫外可见最大吸收峰蓝移, 相应还原态的 W⁵⁺ 数目也有所增加, 结合电子自旋共振谱(ESR)来看, 随着 pH 的升高光化学

反应产物从双电子还原产物向单电子还原产物过渡^[56]。矾酸吡啶盐 $[(C_5H_{10}NH_2)[VO_3])$ 同样可发生光色反应从白色变为黑色,与氧化剂接触变回白色。早期具有光敏性钨跟钼的多酸还被用于记录材料。然而,由于已探明结构的多酸的种类非常有限并且溶液形式限制了其应用,从而延缓了现代簇化合物光化学的研究进展,直到固体烷基胺多酸盐的光色性被发现^[18]。

1.3.4 固体烷基胺多酸盐的光致变色性

烷基胺多酸盐与金属氧化物不同,它具有一种不连续的分子结构并且不论是在溶液中还是固态都具有光敏性。当伯、仲、叔胺的多酸盐被 UV 光照射后(对应着 $O \rightarrow M$ LMCT 跃迁 $\lambda < 400\text{nm}$),白色晶体变成红棕色或蓝色,表明形成了 $M^V O_5(OH)$ 。着色后的烷基胺多金属氧酸盐在暗处有氧存在时恢复到原始状态,但是着色的单甲基胺和单乙基胺的化合物颜色并不褪去。此颜色改变可以重复多次。

烷基胺多酸盐固体被紫外光照射后,着色的亚稳态用 ESR 进行表征。以此推导出。 $O \rightarrow M$ LMCT 带的光激发可以诱导以氢键与之相连的烷基胺氮上的质子迁移到光还原的格位的桥氧上,该桥氧原子处于共边 MO_6 八面体晶格中。紧跟着是 d^1 电子与迁移到氧上的质子作用。同时,氧原子留下的空穴是 $O \rightarrow M$ LMCT 跃迁的结果,空穴与胺基氮原子上的非键电子作用形成电荷转移复合物。电荷转移复合物反映了电子和空穴的电荷分离,而且电子和空穴是多酸盐化合物晶体中 $O \rightarrow M$ LMCT 跃迁产生的。在有氧分子存在的情况下,着色的多酸盐化合物发生褪色现象,是由于一个电子从 Mo^V 原子向氧分子转移的逆反应造成的^[18]。

近年来,许多新的有机无机盐被制备出来,毕立华等^[57]制备出 $[(CH_2OH)_3CNH_2]_2H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 10H_2O$ 固体材料,并分析了其晶体结构合电学性质合光色性, José A.F.等^[58]用 2,2'-二喹啉与 Keggin 结构杂多阴离子结合制备出 $(HC_{18}N_2H_{12})_3[SiW_{12}O_{40}]$ 、 $(HC_{18}N_2H_{12})_3[PW_{12}O_{40}]$ 、 $(HC_{18}N_2H_{12})_3[PMo_{12}O_{40}]$ 等具有光致变色性的电荷转移盐。张铁锐等^[59]利用超分子自组装方法制备 Dawson 结构的多酸与二甲基双十八烷基胺 $(C_{38}H_{80}N)_6 P_2MoO_{62}$ 超晶格薄膜,并

对其结构和变色性能进行了研究。复合物薄膜的小角度 XRD 表明, 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 3.59nm。

1.3.5 多酸与有机高分子的复合的光致变色材料

随着复合概念的提出, 把两种或多种材料的功能复合、性能互补和优化, 往往可以制备出性能优异的复合材料。一般来说, 对于性能优异的材料而言, 常常是性质差别最大的材料之间的复合, 有机无机复合材料的出现, 正是这一原理的具体体现。

由于有机无机复合材料具有潜在的应用前景和特殊性能, 尤其是光致变色性能, 引起研究者的广泛兴趣。以杂多酸化合物作为多核配合物, 通过化学键或氢键作用与高分子底物结合, 形成电荷转移物质, 可以大大提高复合材料的化学和物理性能。以多酸为电子受体制备出的光致变色的化合物, 由于其粉末和溶液本身的局限性而限制了其应用。为了提高多酸的稳定性并使其易于加工, 人们尝试着将多酸与有机高聚物复合, 制备出的新型光致变色有机无机复合材料。

鉴于有机高分子具有结构的可变性和功能的可调控性, 冯威等^[60, 61]人将一些含酰胺基的高分子, 如聚丙烯酰胺与钨磷酸形成杂化复合体系制备了光致变色薄膜。在聚丙烯酰胺/钨磷酸复合体系中, 其 IR 光谱给出 Keggin 型多阴离子的四个特征峰和纯钨磷酸相比稍有位移。一方面, 肯定多酸的 Keggin 构形在复合体系中没有被破坏, 另一方面, 说明有机组分和无机物种间发生相互作用。复合膜经紫外光照射后变为蓝色, 显示出较好的光致变色性, 且为可逆变色过程。变为蓝色在紫外光谱可见区分别于 490 和 620nm 左右出现新的特征吸收峰, 前者可粗略归属于金属中心的 d-d 跃迁, 而后者可归属于 IVCT 跃迁峰。此种蓝膜不但在空气中有较高的稳定性, 有趣的是它在水中的稳定性比光照前得到了加强。

张铁锐等^[62]人以 Keggin 结构的钨磷酸和聚乙烯吡咯烷酮为原料, 制备了光致变色复合薄膜。复合薄膜经过紫外灯照射后发生光化学反应, 变为蓝色。在

紫外光谱可见区的 IVCT 跃迁峰表明, 在有机阳离子和杂多阴离子之间产生了电荷转移, 杂多阴离子被还原为杂多蓝。蓝色的复合薄膜在空气中室温条件下于暗处放置一定时间后, 薄膜变回原色。而置于真空中放置, 未发生消色现象, 说明氧气在消色过程中起着重要的作用。重复着色消色过程, 每次消色后的吸光度同初始状态之间以及每次饱和吸光度同初始饱和吸光度基本上是一致的, 可见复合膜具有良好的变色可逆性和重复性。

靳素荣等合成了钼磷酸/结晶紫^[63], 钼磷酸/聚碳酸酯(PC)^[64], 钼磷酸/亚甲紫(MB)^[65]等复合体, 并研究了它们的光致变色性质。结晶紫属于三苯甲烷类碱性染料, 分子内含有大 π 键体共轭体系, 具有较强的给电子趋势, 可与电子受体 12-钼磷酸合成具有光致变色性质的杂多化合物。日光照射可变蓝, 变色后的固体配合物暴露在空气中避光放置, 颜色逐渐转变为灰绿色, 吸收光谱恢复原状, 光照后又变蓝, 具有可逆性。PMO₁₂/PC 复合物具有强的光敏性, 日光照射即可使其变蓝, 但变色后的 PMO₁₂/PC 复合物在空气中长时间放置颜色不发生变化, 可稳定存在。亚甲蓝是一种典型的光敏染料, 具有光诱导杀灭活病毒的作用, 是一种优良的电子给体, 若它能与杂多酸结合, 则可以大大提高杂多酸的光电性质, 制备成功能良好的光致变色材料。靳素荣等合成了钼磷酸/亚甲紫(MB)等复合体, 光照后变蓝, 暴露在空气中避光放置, 其蓝色逐渐褪去, 吸收光谱恢复原状, 说明化合物发生了可逆光致变色。

1.3.6 多酸与有机改性的 SiO₂ 网络的复合光致变色材料

把有机无机化合物有机地复合是制备新的性质更加优良的功能材料的关键。近年来, 有机无机复合材料的研究成为研究热点。在复合化合物中, 硅氧烷基即 $R_nSi(OR')_{4-n}(n=1\sim3)$ 的材料在光学材料设计中显示出许多优点。首先, 硅氧烷比较容易制备, 而且许多硅氧烷前驱物已经商业化可以在市场上买到。其次, 前驱物的反应活性可以通过酸、碱或中性催化剂加以控制。第三, 加工出的材料具有很好的透明性和优良的力学性质。第四, 所制备的材料一般是无毒的。因此, 在近几年一系列硅氧烷基的有机无机复合材料被开发出来^[23]。

将多酸与硅氧烷基体有机的复合, 不仅能有效地提高多酸光致变色材料的

化学稳定性，而且机械强度、热稳定性大大提高。由于以硅氧烷为前驱物生成的有机改性的 SiO_2 网络具有良好的光学透明性，而且只要在网络形成时精心控制好反应条件，多酸可以在纳米尺度上均匀分散在无机网络中，这就避免在凝胶生成和干燥过程中无宏观或微观上的相分离，就可制得透明的复合材料。Judeinstein 等^[66]首先用 3-酰甘氨基-丙基三甲氧基硅烷(GPTS)在酸性条件下水解，与多酸反应形成溶胶，然后用旋涂或浸渍方法制备透明薄膜。通过 ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR 谱和 IR 光谱对薄膜结构和组成进行了表征，证实了有机组分和无机组分间的确存在着弱的相互作用。此透明薄膜经过紫外光照射后的 UV 光谱显示出较好的光致变色性质。Judeinstein 还描述了凝胶膜的纳米特性：在此复合膜中，多酸分子形成小的积聚簇，这些小簇均匀的陷在凝胶体系中，而其光致变色性质是各个多酸分子簇光色行为的体现。在 Judeinstein 研究的基础上，Ycon-Gon Mo^[67]首次运用傅立叶变换红外法和紫外-可见椭圆光度法对以上体系进行了研究。

最近，张铁锐等^[68-70]人还将 Keggin 结构的钨磷酸镶嵌于正硅酸乙酯(TEOS)与 3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyltriethoxysilane, 简称 APTES)水解形成的有机改性的 SiO_2 网络，制得了新型的有机无机复合薄膜。他们所用的基体骨架还是 SiO_2 的 Si-O-Si 骨架，只是在网络末端连上了一个有机基团。3-氨丙基在这里是作为网络修饰体，不是作为网络形成体存在。研究发现 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 在复合薄膜中以 Keggin 结构的阴离子存在与有机改性的 SiO_2 中的 R-NH_3^+ 具有强烈的相互作用。XRD 分析证明整个复合薄膜的无定型结构，为典型的非晶态。这种复合薄膜聚有良好的热稳定性，DTA 和 TG 曲线表明，复合薄膜在空气中的最高使用温度达到 533K。

由此可见，从发展的观点和实用的角度，多酸化合物的有机无机复合薄膜是此类光致变色材料研究的发展方向。其关键是有机组分和无机组分的选择。多金属氧酸盐是一种“万能”的无机建筑块，具有优秀的光，电，磁特性。有选择的将功能性的多酸化合物复合到适合的基体中，以获得功能性的薄膜，这不失为一种可行的策略。

1.4 本课题的立题思想

1. 构筑具有特殊功能特性的有机无机纳米复合材料是 21 世纪材料化学领域的一个极富挑战性的重要研究方向。其中, 制备具有特殊的光、电、磁功能特性的有机无机纳米复合薄膜极其引人注目。其中, 超分子自组装(Supramolecular Self-Assembly)方法尤为简单有效, 它能在纳米水平上精确地控制薄膜的结构, 从而制得高质量、具有特殊功能的复合薄膜, 为实现真正意义上的分子功能器件提供了重要基础。

多酸化合物是一类重要的功能性无机金属氧簇化合物, 具有优异的化学、结构和电子多样性, 已被广泛应用于催化、医药、表面化学及材料等众多领域。目前, 由多酸化合物和有机分子形成的有机无机复合材料, 不但具有多阴离子和有机分子的性质, 而且二者之间的协同作用将会诱导产生有趣的光功能特性, 这方面的研究在材料科学领域日益受到关注。迄今, 虽然已经报道了一些含多酸化合物的有机无机复合材料, 但关于将超分子自组装与 Sol-gel 方法相结合, 制备镶嵌多酸化合物的有机无机纳米复合膜的研究尚未见报道。

本研究工作以制备具有一定功能特性的多金属氧酸盐有机无机纳米复合膜材料为重点, 拟采用将自组装技术与 Sol-gel 相结合的方法, 将多酸化合物镶嵌到具有全新网络骨架(C-Si-O)的基体中, 形成有序复合薄膜。研究这类复合膜材料的光致变色性质及其反应机理。并试图探讨组装过程以及结构与性能的关系, 预期将为具有光、电特性的分子器件的设计与制造提供重要的理论基础和实践经验。

2. 鉴于目前文献报道的有关多酸化合物类的光致变色复合体系, 大部分都是经紫外光照射后变为蓝色, 致力于变色多样性的研究也就成了我们感兴趣的课题之一。本文试图通过对有机配体的选择设计, 寻找具有能光照变为其他颜色的复合体系。

3. 将多酸化合物引入具有一定强度的有机改性的无机网络是杂多化合物最新研究趋势。目前主要是通过氢键或范德华力将杂多化合物镶嵌在基体中, 它们之间并没有形成真正意义上的化学键。本文试图通过对配位饱和多酸化合

物进行一定的分子改造，形成缺位结构，通过 Sol-gel 反应与 SiO_2 网络形成 W-O-Si 共价键，得到新型多酸类有机无机复合光致变色薄膜。本研究尝试通过设计有机无机复合来改变变色体系的结构和变色性能，研究借助原位合成的思路，把有机和无机功能分子组件组合成有序结构的复合体系，以期获得具有性能优异的新型光致变色材料。

第二章 镶嵌 Keggin 结构 SiW_{12} 的新型有机无机纳米复合薄膜的制备及其光致变色性能研究

2.1 引言

杂多化合物具有独特的分子结构和较小的粒子尺寸,使得它非常适合于用作纳米复合分子器件^[71]。由于它的多核配合结构,可以作为电子受体与有机给体形成电子给-受配合物,在光激发下可发生从配体到金属中心的电荷转移,从而表现出光致变色性质。以往,对杂多类化合物的光致变色性能的研究大量集中于溶液中的光化学发应^[72,73],还有少量文献报道了对形成电荷转移盐固体材料的研究^[57-59]。近几年来,将杂多酸与有机或高分子底物复合成为研究热点^[60-65]。可是单纯与有机或高分子底物复合所制得的薄膜器件,机械强度不好,化学稳定性差,不耐高温和有机溶剂,并且由于杂多酸易形成晶体,容易与有机高分子底物产生相分离,所以效果依然不够理想。本章利用杂多酸易于设计和组装的特点,将 Keggin 结构钨硅酸(SiW_{12})作为第三组分引入甲基丙稀酰胺(MAAM)与乙烯基三乙氧基硅烷(VTEOS)的共聚体系中,再与金属醇盐如正硅酸乙酯(TEOS)水解缩合,最终得到镶嵌 SiW_{12} 的具有 C-Si-O 网络骨架的新型有机无机纳米复合薄膜。复合骨架一方面提高了薄膜的化学及热力学稳定性,同时也起了保护与阻隔杂多化合物晶粒聚集长大的作用,通过精心控制反应条件,可达到分子水平镶嵌,大大提高了杂多酸和基体间的电荷转移效率,从而表现出良好的光致变色性能。

2.2 实验部分

2.2.1 化学原料与测试仪器

(1) 试剂

实验中所用试剂如表 2.1 所示。

表 2.1 主要实验试剂

名称	规格	来源
VTEOS	A.R.	美国联碳公司 A151 产品
MAAM	A.R.	Fluka 公司
TEOS	C.P.	上海凌峰试剂公司
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	A.R.	上海四赫维化工有限公司
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A.R.	中国医药(集团)上海化学试剂公司
无水乙醇	A.R.	上海振兴化工一厂
无水乙醚	A.R.	常熟市场园化工有限公司
浓 HCl	A.R.	宜兴第二化学试剂厂

(2) 仪器

主要仪器及设备如表 2.2 所示。

表 2.2 主要仪器与设备

仪器设备名称	仪器设备型号	生产厂家
双向磁力搅拌器	79-2 型	深圳市国华仪器厂
电子恒温水浴锅	HH-2 型	深圳市国华仪器厂
紫外灯	18W 型	上海亚明有限公司
超声波清洗机	USC-302 型	上海波龙电子设备有限公司
旋转涂膜仪	KW-4A 型	上海凯美特陶瓷技术有限公司

(3) 分析测试仪器

分析测试所用的仪器有美国 Thermo Nicolet 公司 AVATAR 370 傅里叶红外光谱仪, 日本岛津 U-V2501PC 紫外可见分光光度计, 德国 NETZSCH 公司 STA 409 PC 综合热分析仪, 日本理学 D/MAX2500PC X 射线衍射仪, 日本电子 JSM-6700F 场发射高分辨扫描电镜等。

2.2.2 Keggin 结构硅钨酸(SiW_{12})的制备

Keggin 结构硅钨酸(SiW_{12} , 分子式 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$)按文献[74]制备, 具体制备过程如下:

25g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.75g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50mL 水, 加热、搅拌的条件下滴入 13mL 浓 HCl, 边加边搅拌并保持微沸, 抽滤, 冷却。滤液转入分液漏斗, 加入 10mL 浓 HCl 和 20mL 乙醚萃取, 充分振摇后静置分层, 分出底层油状乙醚加合物至分液漏斗中, 加入 6mL 浓 HCl、18mL H_2O 、10mL 乙醚萃取, 分出澄清的第三相于蒸发皿中, 加入少量蒸馏水, 60°C 恒温水浴上蒸发浓缩至溶液表面有晶体析出, 冷却后抽滤, 吸干, 得无色晶体。经红外振动光谱 (IR)、紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 及热重-差示扫描量热法分析 (TG-DSC) 确认为 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2.3 镶嵌 SiW_{12} 的 MAAM/VTEOS/TEOS 纳米复合薄膜的制备

将 3.5g MAAM 溶于 10mL 甲苯与氯仿 (2:1) 混合溶液, 加入 15g VTEOS 和 0.05g 过氧化苯甲酰 (BPO), 于 70°C 油浴下搅拌反应, 反应中通入 N_2 保护。反应至适当程度, 将 3g SiW_{12} 溶解于 10mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 5mL H_2O 中, 并将此溶液逐滴加入到共聚溶液中, 再加入 20mL TEOS, 于 50°C 水浴下搅拌反应 2h, 冷却得无色透明溶胶。以经 H_2O_2 处理过的石英玻璃片作基片, 在旋涂仪上以 1000r/min 的转速, 将制得的无色透明溶胶制成薄膜。再将此膜在 55°C 的烘箱中干化两天后即可做各种光谱测试。

2.3 结果与讨论

2.3.1 合成过程

图 2.1 中曲线 c 为 MAAM/VTEOS (未加杂多酸的共聚反应物) 的红外光谱, 具体数据示于表 2.3 中。为了便于说明进行了共聚反应, 将聚甲基丙烯酸 (PMAAM) 与聚乙烯基三乙氧基硅烷 (PVTEOS) 的红外光谱图列出作为比较, 分别是图中的 a 曲线和 b 曲线。由图可见, 许多特征吸收峰表明 MAAM 和 VTEOS 相互通过自由基反应机理, 成功地完成了共聚反应。

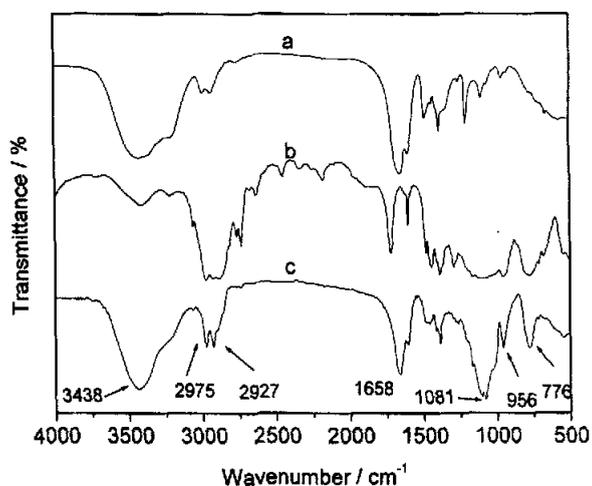


图 2.1 聚合反应物 IR 图

a- PMAAM, b- PVTEOS, c- MAAM/VTEOS 共聚物

表 2.3 MAAM/VTEOS 共聚物 IR 振动峰对应基团

Frequency (cm ⁻¹)	Intensity*	Assignments
776	M	Si-C
956	M	Si-O-C
1080-1100	S	Si-O-Si
1658	S	C=O
2975, 2927	M	CH ₂ , CH ₃
3438	S	NH ₂

*---M, moderate; S, strong.

镶嵌 Keggin 结构 SiW_{12} 的有机无机纳米复合薄膜的制备设计路线如图 2.2 所示。首先, MAAM 与 VTEOS 以 BPO 为引发剂, 通过自由基反应发生共聚, 然后再加入 Keggin 结构 SiW_{12} 。由于 Keggin 结构 SiW_{12} 粒子具有非常小的尺寸, 通过与共聚物中的 $-\text{NH}_2$ 基团发生强烈的氢键作用, 可“量体裁衣”自组装于共聚物空穴中, 然后与 TEOS 在 50°C 水浴下充分搅拌, 促使 TEOS 与共聚物水解缩合, 最终形成均匀透明的溶胶。由于 TEOS 与共聚物在 Sol-gel 过程中形成了 Si-O-Si 共价键, 既防止了由热力所引起的有机无机相位分离, 同时保持与稳固模板分子在复合网络中的相对规则的自组装结构。随着 Sol-gel 反应的进行, 体系表观粘度逐渐增大, 体系的流动性受到限制直至完全凝胶化, 此时 C-Si-O 网络骨架形成, Keggin 结构 SiW_{12} 就被完全“冻结”于此有机无机复合网络中。

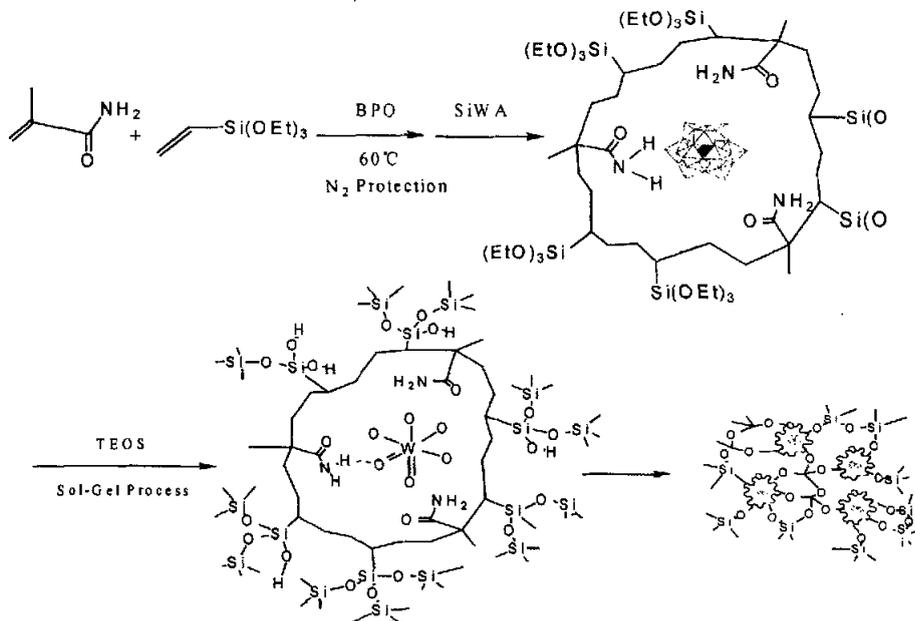


图 2.2 反应设计过程图

2.3.2 红外光谱分析(IR)

图 2.3 是复合薄膜在未经紫外光照射时(b)和经紫外光照射变色后(c)的红外光谱图, 同时将 SiW_{12} 的红外图谱(a)列出作为对比。由图 2.3(A)可见, 复合薄膜在 3434cm^{-1} 附近有一强吸收峰, 这是基体中胺基 $\nu\text{N-H}$ 的振动带, 由于复合薄

膜中残留了一些水与乙醇, 残留的羟基与基体分子形成氢键而以缔合-OH 存在, 使 ν O-H 向低波数方向移动, 与 ν N-H 的振动峰发生重叠, 覆盖了伯胺 ν N-H 的特征振动双峰。复合薄膜在 1675cm^{-1} 与 1630cm^{-1} 处出现了 C=O 基团的特征吸收峰, 意味着酰胺中的羰基以两种形式存在: 一种是自由的羰基, 另一种与薄膜中的 SiW_{12} 所带的水或与残留醇羟基形成了氢键。在 1412cm^{-1} 处为 δ Si-CH₂ 振动峰。图中 $1000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ 处为 Si-O-Si 键的特征吸收峰, 而在 952cm^{-1} 处并无 Si-OEt 键的振动吸收峰, 可见 Sol-gel 过程水解缩合完全, 有机无机复合网络形成。

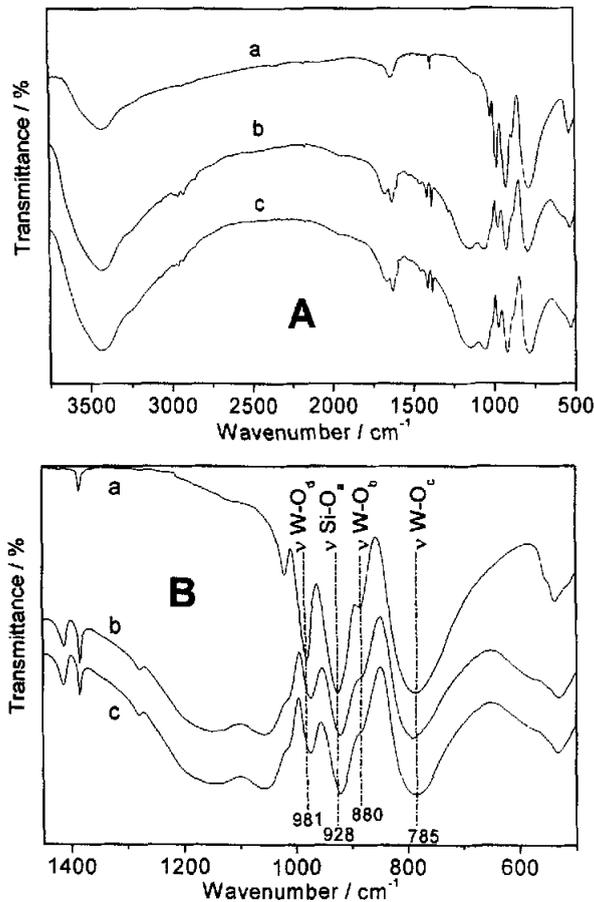


图 2.3 复合薄膜的 IR 图, A 的波长范围为 $500\text{-}3750\text{cm}^{-1}$, B 为 $500\text{-}1350\text{cm}^{-1}$
a-SiW₁₂, b-光照前复合薄膜, c-光照变色后复合薄膜

复合薄膜在 1000cm^{-1} 以下有几个强烈的吸收峰, 对照 Keggin 结构 SiW₁₂

的特征吸收峰来看, 其峰值与 SiW_{12} 阴离子的峰值基本一致, 只是稍微有几个波数的位移, 这表明 SiW_{12} 在复合薄膜中仍然保持着 Keggin 型基本结构。图 2.3(B) 是红外图谱从 500cm^{-1} 到 1450cm^{-1} 波段的局部放大图, 从图中可观察到 $\nu\text{Si-O}_a$ 的峰值红移了 5cm^{-1} , $\nu\text{W=O}_d$ 红移了 7cm^{-1} , $\nu\text{W-O}_b\text{-W}$ 蓝移了 3cm^{-1} , 而 $\nu\text{W-O}_c\text{-W}$ 蓝移了 7cm^{-1} 。可能是由于 Keggin 结构 SiW_{12} 分子中 WO_6 八面体边缘的氧与基体形成了氢键, 使分子形状产生了形变引起的。

通过比较复合薄膜光照变色后与光照前的红外光谱, 发现变色后 $\nu\text{W-O}_c\text{-W}$ 振动峰值又红移了 7cm^{-1} , 而阴离子的其它特征峰位置基本保持不变, 这表明复合基体与 SiW_{12} 阴离子间的电子传递集中于 SiW_{12} 阴离子中的 O_c 上。因此可认为 O_c 为光色过程中的主要化学活性点^[56]。

2.3.3 热重-差示扫描量热法分析(TG-DSC)

图 2.4 为复合薄膜的 TG-DSC 曲线, 从图中可见, 复合薄膜的失重直到 600°C 左右才结束。说明在连续加热条件下, 缩合反应一直延续。复合薄膜中含有物理吸附的溶剂和水以及化学吸附的羟基、烷基团, 因此焙烧过程中将发生失重现象。从 70.4°C 开始, 有明显的失重产生, 同时对应一个吸热峰, 可推断这

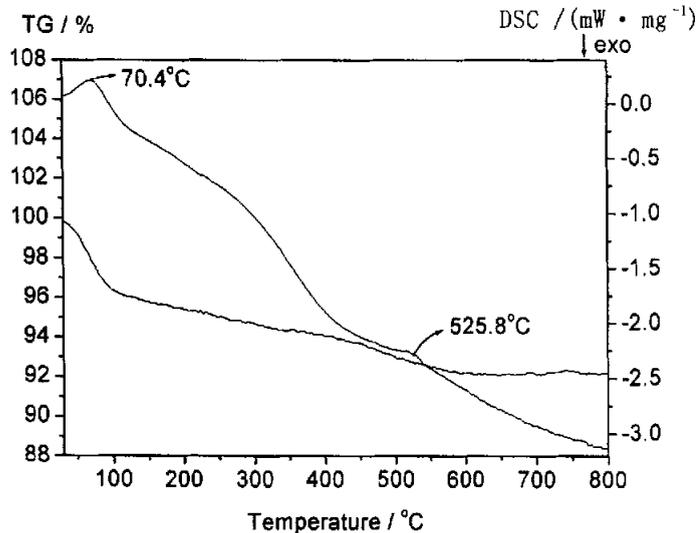


图 2.4 复合薄膜的 TG-DSC 谱

是由于乙醇蒸发造成的。在 526℃附近出现另一吸热峰，则可能是薄膜中有机成分分解所产生的。从热分析结果来看，此复合薄膜具有较好的热稳定性^[68]。

2.3.4 X 衍射分析(XRD)

图 2.5 为复合薄膜(a)与 SiW_{12} 晶体(b)的 XRD 图。由图可见，复合薄膜呈现出典型的非晶态。在复合过程中，钨硅酸通过氢键的牵引，自组装了有机无机复合网络，形成无定型网络结构。由于钨硅酸镶嵌在 C-Si-O 网络中，网络的阻隔则有效地降低了 SiW_{12} 尺寸，也就同时降低了 SiW_{12} 的 XRD 响应，形成了一个较宽的弥散峰，其峰的走势还是与 Keggin 结构 SiW_{12} 的特征峰值相一致^[68]。

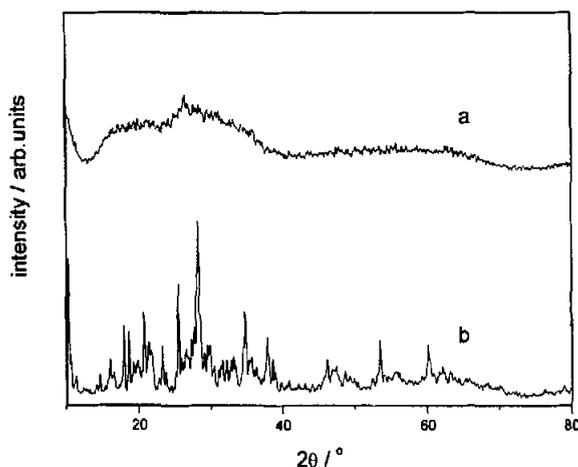


图 2.5 复合薄膜的 XRD 谱

2.3.5 扫描电镜分析(SEM)

扫描电子显微镜 (SEM) 能够提供给我们一些关于薄膜的表面形貌和均匀性的详细信息。图 2.6 是镶嵌 SiW_{12} 的 MAAM/VTEOS/TEOS 复合薄膜的 SEM 照片，A 和 B 分别放大了 5000 倍和 10000 倍。从照片 A 中我们可以看出此薄膜表面非常平整，均匀分布着粒径约为 200 纳米的具有很规则圆形的微球，可能是杂多阴离子的形成的簇。还可以看出还由非常小的粒子(10-20nm)密密麻麻的分布微球周围。着从放大的照片 B 中，我们可以清楚的看到薄膜的微结构。在微球周围，半径为 300-500nm 的微区。这些微区可能是由 SiW_{12} 与基体间的

静电相互作用形成的络合粒子对组成。SEM 分析基本证实了我们的设计思想。

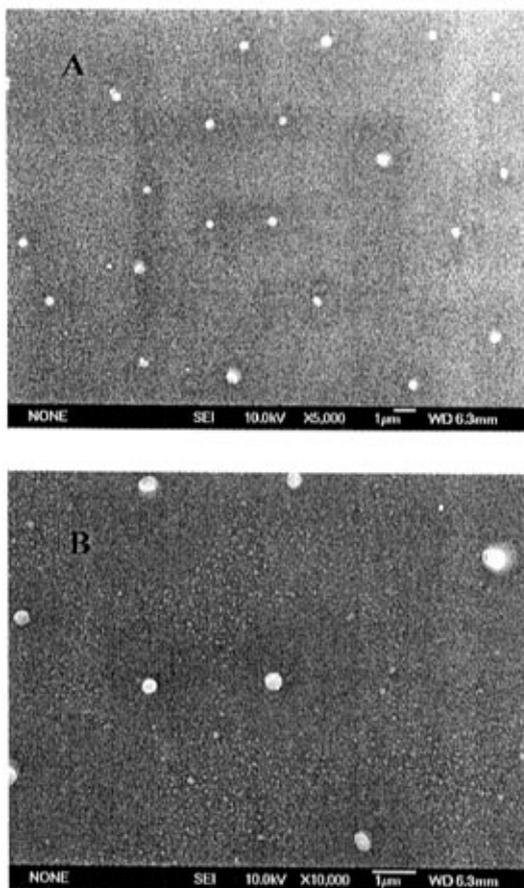


图 2.6 复合薄膜的 SEM 照片

2.3.6 光致变色性能研究

图 2.7 为含 Keggin 结构钨硅酸的有机无机纳米复合薄膜着色过程的 UV-Vis 光谱图，其吸光度每隔 30s 测一次。无色复合薄膜经紫外光照后逐渐变为蓝色再到青色，在可见区产生两个新的吸收谱带，这是由于 d-d 跃迁与价层电荷转移 (IVCT) 所产生的特征吸收谱带^[69, 70]。其中一个吸收峰在 630nm 处，峰的位置保持不变。另外一个吸收峰位置则随着光照时间的延长产生了蓝移，达到吸光饱和时峰值在 780nm 处，这可能是由于杂多阴离子产生了多电子还原引起的。随着光照时间的增加，吸收峰的强度也有所增大，当达到 4 分钟时，吸收

峰增强速度减慢, 6 分钟后达到吸光饱和。青色复合薄膜放置于空气中很快就变为蓝色, 然后颜色越来越淡, 25 分钟后就完全褪色, 变回无色透明薄膜, 其褪色过程如图 2.8 所示。温度的升高, 褪色速度加快。而将复合薄膜放置于 N_2 保护的玻璃器皿中, 颜色基本没有变化。这说明褪色过程与氧气所产生的化学变化有关, 温度升高, 反应速率加快。可见, 薄膜具有良好的光色响应速度和较短的恢复时间。

薄膜在经紫外光照后, 同时在紫外区 263 nm 处产生特征吸收带, 并且随着光照时间增加而逐渐减弱。这也说明还原电子主要离域于线性 W-O-W 桥上^[56]。

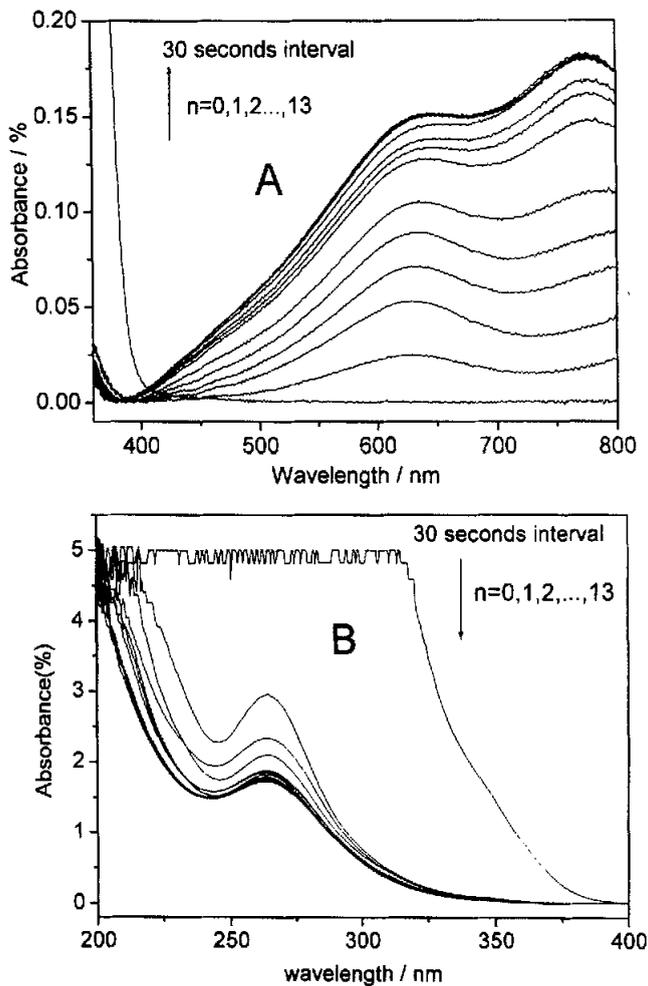


图 2.7 复合薄膜的着色过程 UV-Vis 光谱图

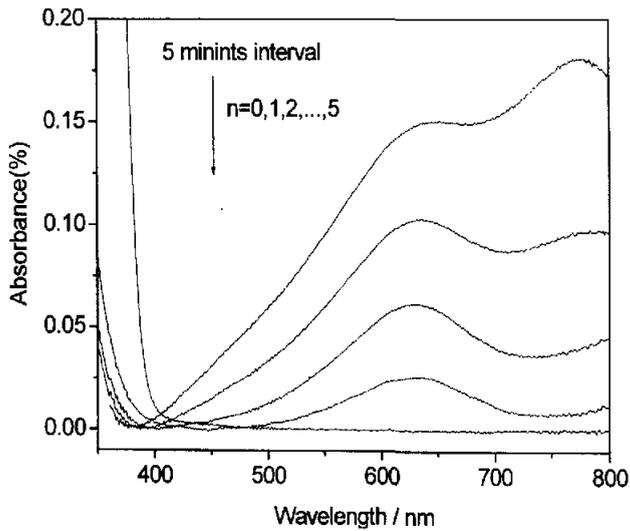


图 2.8 复合薄膜的褪色过程的 UV-Vis 光谱图
波长范围为 350-800nm

实验证明该复合薄膜的光色变化具有良好的可逆性与重复性,如图 2.9 所示,在空气中经过重复多次着色—褪色过程,每次着色后的饱和吸光度基本不变,褪色后与未着色时的吸光状况完全一样,整个过程曲线呈无阻尼震荡,说明该薄膜具有良好的重现性。

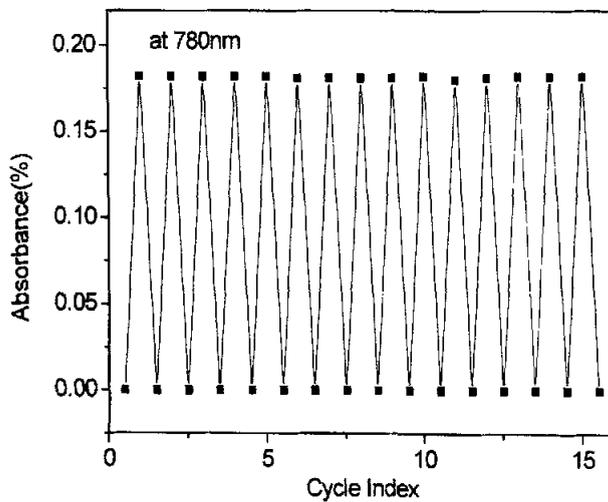


图 2.9 复合薄膜的在 780nm 处的光色重复性

2.3.7 光致变色机理

为了探讨可能的反应机理，我们对经紫外光照射后的薄膜样品进行了 ESR 分析^[69,70]。ESR 谱显示，变色前无 ESR 信号，而变色后在室温时观察不到 W^{5+} 的信号，但在低温(100 K)ESR 谱中出现了 W^{5+} 的信号。低温测试结果表明，在薄膜经过紫外光照射后，于 $g=1.933$ 处出现一强信号，为 Mo^{5+} 的顺磁信号，这是由于在原料中含有少量的 Mo^{6+} ($\leq 0.005\%$) 化合物，这些 Mo^{6+} 化合物得电子能力较强，作为“电子陷阱”在还原条件下首先得到电子。同时在 $g=1.827$ 处得到了 W^{5+} 的特征 ESR 信号，并在 $g=2.011$ 处出现了典型的自由基信号。由此可推测，镶嵌 Keggin 结构 SiW_{12} 的复合薄膜经紫外光激发后，连接在基体网络上的酰胺基上的氢质子通过电荷转移桥转移给钨硅酸的氧原子，导致八面体结构的 O-W 配体金属电荷转移键 (LMCT) 发生还原， $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 离子被还原为 $[SiW_{12}O_{40}]^{5-}$ 离子，同时连接在复合网络上的 N-H 键发生断裂，生成高分子自由基。

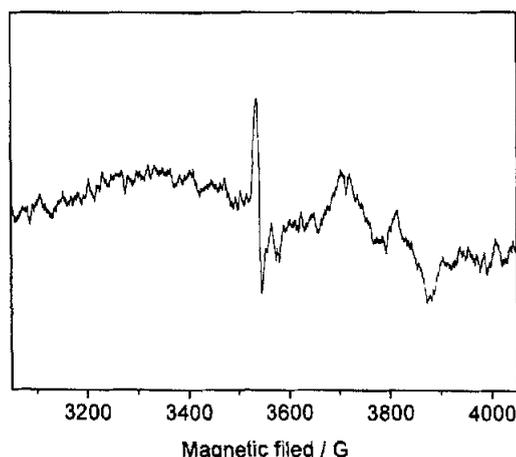


图 2.10 复合薄膜的在 100K 时的 ESR 谱

图 2.11 表示了复合薄膜经紫外光照射可能的的光致变色机理，在紫外光激发下， $W=O_d$ 产生了由配体至金属间的电荷转移，它导致了基体中 $-NH_2$ 基团上的一个氢原子与 O_d 氧原子相连，同时 $W=O_d$ 与 N-H 键断裂，产生 $HN\cdot$ 自由基。还原产物与氧气接触能褪为无色，而与氧隔绝时颜色则保持稳定，可推测氧在

褪色过程中起了氧化作用。

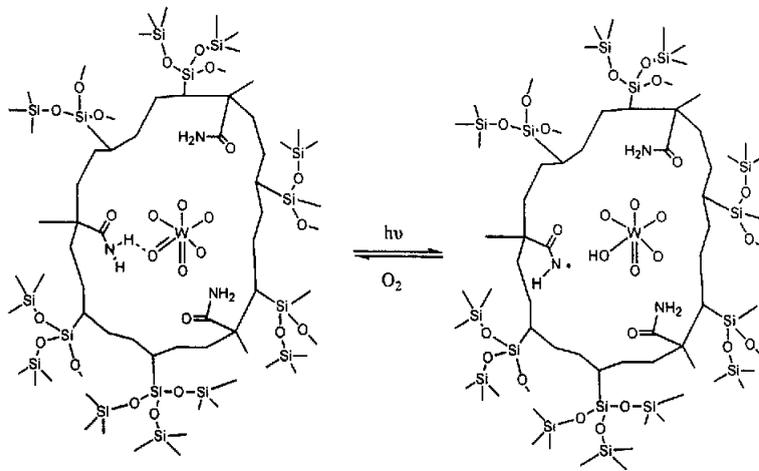


图 2.11 镶嵌 SiW₁₂ 复合薄膜的可能反应机理图

2.4 小结

本章将超分子自组装技术与 Sol-gel 过程相结合，制备了新型镶嵌 Keggin 结构钨硅酸的 MAAM/VTEOS/TEOS 纳米复合薄膜，并采用 IR、XRD、TG-DSC 等方法对薄膜进行了结构表征。该薄膜具有良好的化学稳定性和热学稳定性。复合薄膜光照变蓝后，通过 UV-Vis 和 ESR 光谱对薄膜的光致变色性能及其机理进行了研究讨论。研究结果证明钨硅酸在复合网络中仍保持 Keggin 结构，与有机无机复合基体中的 -NH₂ 通过氢键发生强烈的相互作用，经紫外光照后发生电荷转移，[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ 被还原为 [SiW₁₂O₄₀]⁵⁻，同时产生胺基自由基。褪色过程则与氧气存在与否有关，实验表明该薄膜具有良好的光致变色性能，对光有较快的响应恢复速度和良好的可逆重复性。

该薄膜所展现出的良好光色性，使之非常适合作光开关与实时存储介质（有氧条件）或永久存储材料（无氧条件）。此外，该类材料在激光全息记录领域也有很大的应用潜力。

第三章 新型光致变色多酸复合体系的选择及其性质研究

3.1 引言

在杂多酸的有机复合光电变色材料中，主要是在多酸与有机功能基团之间通过化学键或非共价键作用构建电荷转移桥，并利用该桥在一定的激发条件下将电子或质子由有机给体一端转移至多酸受体一端，体系中这种发生在多酸与有机物界面上的氧化-还原反应往往形成多酸有色物种，以往文献报道的基本上是变为蓝色（杂多蓝）以及由于多酸含量过高而产生的棕色（杂多棕），很少看到有变到其它颜色的报道。由于不同有机官能基团表面所聚集的电荷强度不同，它们与杂多酸的相互作用程度也存在差异，因此它们在光氧化-还原过程中表现出的活性也不尽相同。与有机小分子相比，高分子化合物具有更加优良的稳定性、机械性能和更为广泛的应用前景，根据多酸化合物确实是一类优良的受体分子这一事实，一些具有给电性的高分子很有可能与多酸形成具有电荷转移作用的复合物，使多酸与高分子的某些性能得到改善，并且很有可能产生出一些新的性质，从而能够在实际中得到应用。

因为通过化学键制备的杂多酸/有机高分子复合体系过程比较复杂，我们出于对杂多酸/有机高分子复合体系光致变色规律和机理方面的基础研究考虑，分别选择设计具有不同有机官能团的小分子有机物与高分子体系，并利用最简单、最常用的复合方法将杂多化合物通过非化学键作用分散在高分子网络，从分子模型方面进行选择和设计，争取找出具有新颖光色性质的有机高分子配体^[60-62]。

本章试图从分子设计的角度考虑，分别选用侧链带有不同电荷强度的功能基团，如胺基、羟基和酰胺基团的有机及高分子作为基体，利用氢键作用将杂多酸掺杂于其中，对材料的形貌和结构以及光致变色性作以研究，并对不同基团的体系的光致变色性质进行横向比较。我们分别选用了二乙醇胺(diethanolamine, 简称 DEA)作为小分子有机基体、N-乙酰基-聚甲基丙烯酸酰胺(N-acetyl-polymethylacrylamide, 简称 N-APMAM)作为高分子基体，与 SiW₁₂ 复合，得到两个不同的复合体系。通过一系列表征及光致变色性质的测试，我

们发现这两个体系都具有新颖的光色性质，经紫外光照射后由无色变为紫色。

3.2 实验部分

3.2.1 化学原料与测试仪器

(1) 试剂

实验中所用试剂如表 3.1 所示。

表 3.1 主要实验试剂

名 称	规格	来 源
DEA	A.R.	上海凌峰化学试剂有限公司
MAAM	A.R.	Fluka 公司
乙酸	A.R.	上海试剂一厂
Keggin 结构 SiW_{12}	—	自制

(2) 仪器

主要仪器及设备如表 3.2 所示。

表 3.2 主要仪器与设备

仪器设备名称	仪器设备型号	生产厂家
双向磁力搅拌器	79-2 型	深圳市国华仪器厂
电子恒温水浴锅	HH-2 型	深圳市国华仪器厂
旋转涂膜仪	KW-4A 型	上海凯美特陶瓷技术有限公司
紫外灯	18W	上海凯美特陶瓷技术有限公司

(3) 分析测试仪器

分析测试所用的仪器有美国 Thermo Nicolet 公司 AVATAR 370 傅里叶红外光谱仪, 日本岛津 U-V2501PC 紫外可见分光光度计, 德国 NETZSCH 公司 STA 409 PC 综合热分析仪, 日本理学 D/MAX2500PC X 射线衍射仪, 日本电子 JSM-6700F 场发射高分辨扫描电镜等。

3.2.2 SiW₁₂/DEA 复合体系的制备

取一定量的 DEA 加 CH₃CH₂OH 搅拌稀释。将 1g SiW₁₂ 溶解于 10mL CH₃CH₂OH 和 5mL H₂O 中, 并将此溶液逐滴加入到 DEA 乙醇溶液中, 于 50℃ 水浴下搅拌反应 2 h, 冷却得无色透明溶液。将此透明溶液以 1000 r/min 旋涂在经 H₂O₂ 处理过的石英玻璃基片涂膜。由于此体系为有机小分子复合体系, 成膜性能较差, 涂膜失败。所作的光色性质测试以溶液形式进行。

3.2.3 SiW₁₂/N-APMAM 复合薄膜的制备

取 3.5g MAAM 溶解于氯仿中, 加入 0.05g 过氧化苯甲酰(BPO) 于 70 °C 油浴下搅拌反应, 反应中通入 N₂ 保护, 所得到的反应产物经过洗涤纯化。将聚合产物加到一定量水中, 加入乙酸, 在 50℃ 水浴下搅拌直至完全溶解, 形成无色透明溶液。向溶液中加入 SiW₁₂ 溶液, 继续在 50℃ 下水浴搅拌, 反应 2h, 至溶液呈一定的粘稠状。将所得溶液以 1000 r/min 旋涂在经 H₂O₂ 处理过的石英玻璃基片涂膜, 制得的无色透明薄膜。此膜在 55℃ 的烘箱中干化两天后即可做各种光谱测试。

3.3 结果与讨论

3.3.1 红外光谱分析(IR)

SiW₁₂/DEA 与 SiW₁₂/ N-APMAM 复合体系的 IR 分析如图 3.1 所示。b 为 SiW₁₂/DEA 红外振动光谱曲线, c 为 SiW₁₂/ N-APMAM 红外振动光谱曲线, 为方便比较, 将纯的 SiW₁₂ 的红外谱线列出, 标记为曲线 a。

由曲线 b 可见, 在 3363cm^{-1} 处有一吸收峰, 可指认为缔合的羟基的伸缩振动峰。而仲胺的伸缩振动峰相对较弱, 被羟基峰掩盖。而在 1066cm^{-1} 处出现的振动峰, 为 $\nu\text{C-OH}$ 振动峰, 而在 1628cm^{-1} 处的峰, 应归属于 $\delta\text{N-H}$ 振动。而 1000cm^{-1} 以下的特征峰则列于表 3.3 中, 可见在复合体系中, 杂多阴离子虽然保持 Keggin 结构, 但是每一个特征键都产生了比较大的位移, 基本上都超过了 10cm^{-1} 。说明了 DEA 与 SiW_{12} 发生了有效的有机无机复合。

由曲线 c 可见, 在 3443cm^{-1} 附近的吸收峰归属于酰胺基团中 $\nu\text{N-H}$ 的伸缩振动, 1656cm^{-1} 处的吸收峰为缔合的羰基 $\nu\text{C=O}$ 振动峰, 1488cm^{-1} 处为仲酰胺的 $\delta\text{N-H}$ 振动峰, 1270cm^{-1} 处为 $\nu\text{C-N}$ 振动峰。而 1000cm^{-1} 以下的特征峰则列于表 3.3 中, 可见在复合体系中, 杂多阴离子基本上保持 Keggin 结构, 只是 $\nu\text{W-O}_c\text{-W}$ 与 $\nu\text{W=O}_d$ 发生了一定的位移。这也证明了 N-APMAM 与 SiW_{12} 发生了有效的有机无机复合。

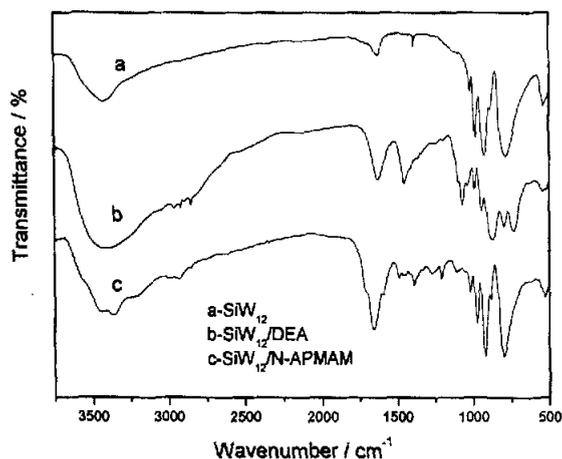


图 3.1 复合体系和纯组分的 IR 图谱
曲线 a- SiW_{12} , b- $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$, c- $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$

通过比较 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 与 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合体系中 1000cm^{-1} 以下的 Keggin 结构特征峰的位移, 我们还发现, 它们的变化是不一样的。 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 体系中, 可能由于胺基与羟基同时与 SiW_{12} 作用, 其作用结果不仅仅是简单的叠加, 而是产生了协同作用, 使得 SiW_{12} 整个阴离子产生了很大的变形。 $\nu\text{Si-O}_a$ 与 $\nu\text{W-O}_b\text{-W}$ 振动峰在 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合体系与纯 SiW_{12} 比没有什么很大

的变化, 而 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系则产生很大位移, 说明 SiW_{12} 在 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系产生了很大的形变。至于变化对比最明显的是 $\nu\text{W}=\text{O}_d$ 振动峰, 在 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系中 $\nu\text{W}=\text{O}_d$ 振动峰蓝移了 8 cm^{-1} , 而在 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合体系中则红移了 9 cm^{-1} , 这也可以说明 SiW_{12} 与两个不同的基体产生不相同的作用。至于通常被认为是光色活性中心的 O_c 氧原子的振动变化则相似, $\nu\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 峰都蓝移了 10 cm^{-1} 左右, 这也预示着两者的光致变色性质可能相似。

表 3.3 复合体系与纯组分 IR 数据 (cm^{-1})

Sample	$\nu\text{Si}-\text{O}_a$	$\nu\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$	$\nu\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$	$\nu\text{W}=\text{O}_d$
SiW_{12}	925	883	785	980
$\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$	939	867	797	988
$\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$	920	883	795	971

3.3.2 热重-差热分析(TG-DTA)

图 3.2 为 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜的 TG-DTA 分析曲线, 通过它可以检测复合膜的热稳定性。从图中可见, 140°C 之前的失重是由于弱吸附的水失去所产生的, $140-380^\circ\text{C}$ 之间的平稳失重是由于失去了强吸附的水, 350°C 开始的更

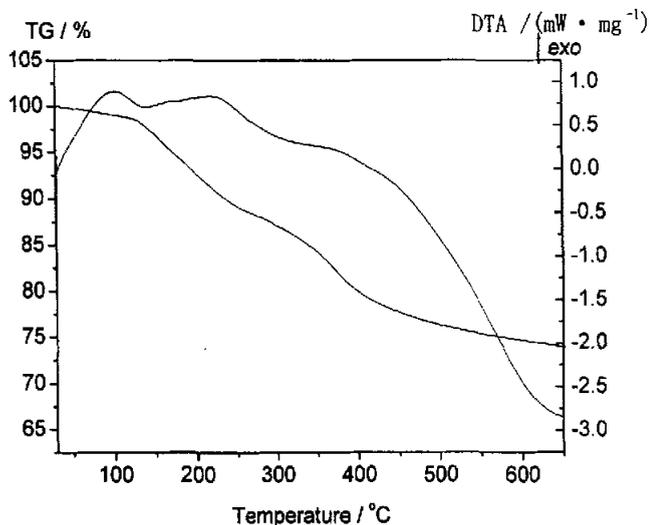


图 3.2 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜的 TG-DTA 谱

多的失重是由于 N-APMAM 的氧化所引起的。通常，人们用差热曲线中放热峰的温度来衡量体系的热稳定性。此复合膜的差热曲线中 380℃附近的放热峰决定了此复合膜在空气中的最高使用温度^[60]。

3.3.3 X 衍射分析 (XRD)

通过对 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合物薄膜进行 X 射线粉末衍射分析我们得知此复合膜为非晶态固体。从图 3.3 中可以知道复合膜宽化衍射峰与 SiW_{12} 纯相的特征峰位在 $2\theta=20.7^\circ$ 和 28.2° 附近相对应，而且其衍射曲线走势与 SiW_{12} 相一致。我们可以断定有机和无机组分间发生了相互作用。

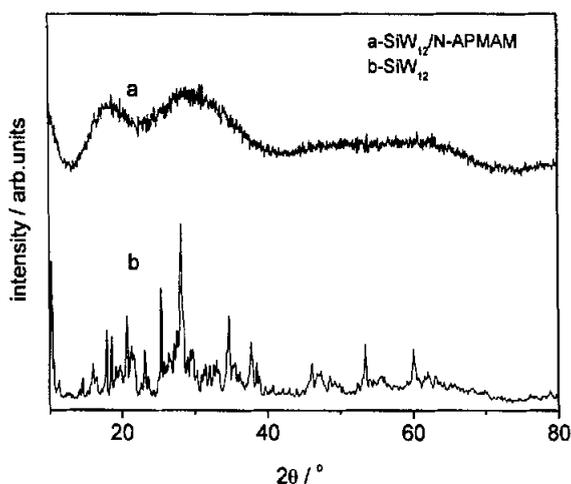


图 3.3 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜与 SiW_{12} 的 XRD 图谱
曲线 a- $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$, b- SiW_{12}

3.3.4 扫描电镜分析(SEM)

图 3.4 是 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜表面的 SEM 照片，A 为放大 5000 倍的照片，B 为放大 10000 倍的照片。从图中可以看出， $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜表面比较平整致密， SiW_{12} 以细的颗粒均匀分布于整个聚合物膜中，但是有的地方有裂缝存在。 SiW_{12} 很容易形成晶相，与高分子底物产生相分离，从照片上可以看出薄膜上所产生裂缝的地方也基本上是由于 SiW_{12} 发生了强烈团聚而

引起的。SEM 分析结果表明, SiW_{12} 与高聚物 N-APMAM 通过这种有机无机的复合方式, 得到了复合薄膜。但从图中也可看出, 颗粒大小约为 500nm, 粒子尺寸比较大, 说明在成膜干燥的过程中杂多酸分子发生了团聚。虽然 SiW_{12} 在溶液中与高聚物 N-APMAM 能够完全互溶, 但由于所有物质都有同性相吸的性质, 在干燥的同时则容易出现团聚。如果能够调节溶剂的挥发速率, 或者进一步改进成膜技术, 从而使杂多酸颗粒分布更均匀, 更有效地增加比表面积, 则可进一步增强薄膜的平整性, 进而得到具有更好光透过率的纳米复合薄膜。

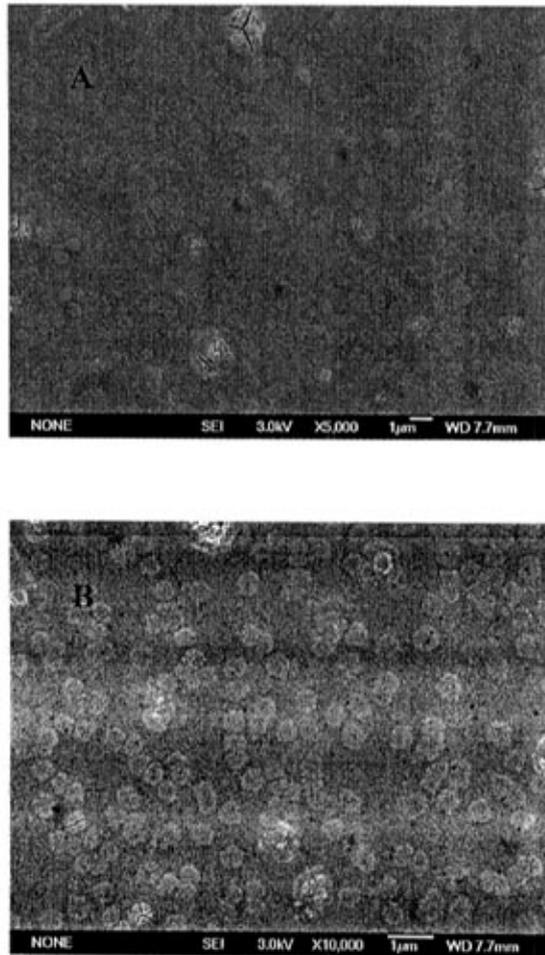


图 3.4 SiW_{12} /N-APMAM 复合薄膜的 SEM 照片
A-放大 5000 倍, B-放大 20000 倍

3.3.5 光致变色性质研究

图 3.5 与图 3.6 分别反映了 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系与 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜的光致变色性质。 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系与 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜经紫外光照射后, 都由无色状态变为紫色状态。特别是 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系, 具有极强的光敏性, 不强烈的日光照射下就可以发生明显的变色反应。从可见区吸收光谱中, 我们可以清楚的看出薄膜在紫外光照射前在可见区基本上没有任何吸收。在紫外光照射后, 随着照射时间的增加, 在 503nm 与 720nm 附近产生了强烈的吸收, 使复合膜呈现紫色, 这是由于 d-d 跃迁与价层电荷转移 (IVCT) 所产生的特征吸收谱带。其中 530nm 处的吸收在吸收强度增加的同时没有发生位移, 而在 720nm 附近的吸收峰则有随着光照时间增加波峰位置蓝移的趋势, 我们认为这可能是由于杂多阴离子产生了多电子还原引起的^[56,75]。

仔细对比这两个体系的光致变色性质, 发现他们还是有所不同。在 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系中, 在 503nm 处的吸收峰比 720nm 处的吸收峰要强。而从 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜变色情况看, 随着光照增加, 720nm 附近的吸收峰与 503nm 处吸收峰强度同步增加, 形成双强峰。

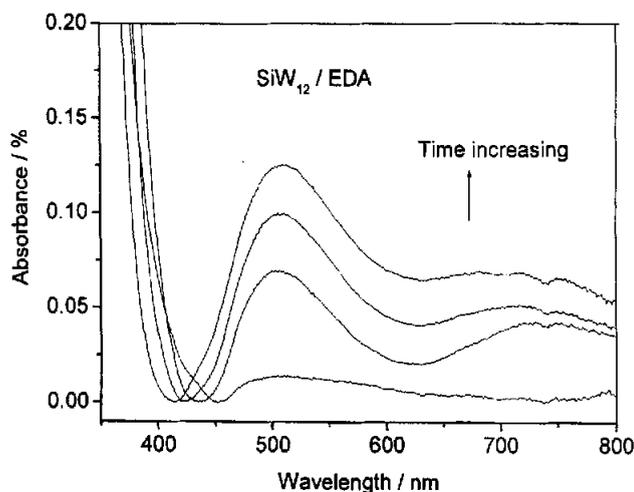


图 3.5 $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系的着色过程 UV-Vis 光谱图
波长范围 350-800nm

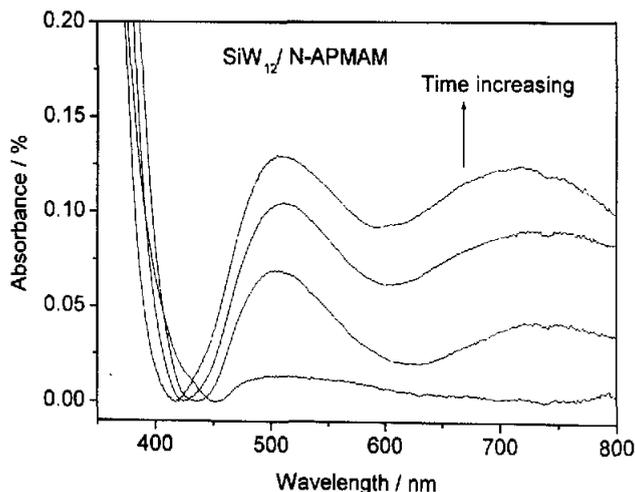
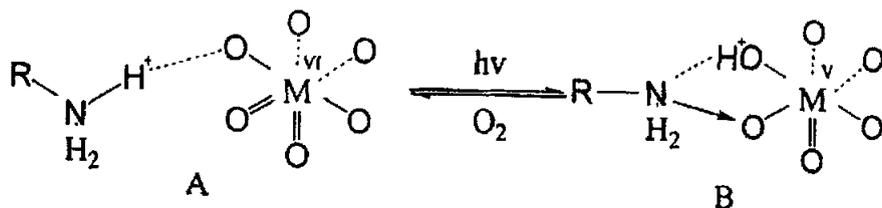


图 3.6 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜的着色过程 UV-Vis 光谱图
波长范围 350-800nm

根据已经报道的文献, 杂多酸与胺基- NH_2 化合物(如己二胺等)^[76]、具有酰胺基团 CONH_2 的高聚物(如聚丙烯酰胺等)^[60], 还有就是具有羟基的高聚物(如聚乙烯醇)所组成的复合体系^[77], 其光致变色性质基本上都是从无色变为蓝色, 而我们所选用的两个复合体系却具有与众不同的光色性质, 即从无色状态变为紫色。我们可以从配体分子设计的角度来说明这个现象。

根据 Yamase^[18]的“质子转移机理”, 在具有- NH_2 的烷基胺类多酸复合物中, $\text{O} \rightarrow \text{M}$ LMCT 带的光激发可以诱导以氢键与之相连的烷基胺氮原子上的质子迁移到处于光还原的晶格位置的桥氧原子上, 该桥氧原子处于共边 MO_6 八面体晶格中, 随后是金属 d^1 电子与转移到氧原子上的质子作用。氨基氮原子上的非键电子与氧原子留下的空穴作用形成电荷转移复合物。下式表明了烷基胺复合体系光还原格位的环境和最终复合物的形式。



同样,对于含有羟基的多酸复合体系,如后面一个章节所研究的 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜,是通过高聚物中的羟基与被高聚物包覆的杂多酸发生“质子转移作用”, O-H 键被削弱,根据研究结果羟基- OH 没有完全被氧化成羰基 C=O ^[78]。

这两者单纯与杂多阴离子作用,紫外光照射后一般在 780nm 处有一个吸收峰。而我们选择了二乙醇胺 DEA 作有机底物,是因为它同时具有胺基与羟基。我们将 DEA 与 Keggin 结构的 SiW_{12} 复合,DEA 与 SiW_{12} 之间同时存在仲胺基和羟基与 SiW_{12} 之间的氢键作用。在受到紫外光激发后,复合体系既有仲胺基与 SiW_{12} 的“质子转移作用”,也存在羟基与 SiW_{12} 的“质子转移作用”。我们认为,这两种作用并不是简单的叠加,而是产生了一种协同作用,从而导致了电荷转移 (IVCT) 跃迁峰产生了位移,因而表现出紫色。

$\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜与文献报道的 Keggin 杂多酸/酰胺高聚物复合薄膜光照变蓝不同^[60,61],它也是光照变紫。文献中报道的聚丙烯酰胺与 SiW_{12} 的复合薄膜经过光照变蓝色,d-d 跃迁和电荷转移 (IVCT) 跃迁吸收峰位置大约在 490 和 620nm 处,而 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜光照变紫的 d-d 跃迁和电荷转移 (IVCT) 跃迁吸收峰位置大约在 509 和 720nm 处。

推测其原因,是由于 N-乙酰基-聚甲基丙烯酸酯的 N 原子连着两个乙酰基,上比聚丙烯酰胺多了一个乙酰基,两个乙酰基结构 (O=C-NH-C=O) 具有强烈的吸电子作用,导致 N 原子上电子云密度降低及对质子 H 的束缚力减小,其结果就是吸收能量较低的光就能发生电荷转移,即吸收峰红移。其薄膜表现出来颜色的是吸收光的补色,于是导致颜色蓝移,即光照变紫。

以上都是从选择具有不同官能团与电子供给特性的有机或高分子底物出发,设计制备了两个具有新颖光色性的杂多酸/有机高聚物复合体系,丰富杂多酸变色体系的色彩多样性。这种从无色态经光照后变到另一有色态(紫色)的新颖光致变色现象在以往杂多酸变色体系的研究中尚未见报道,它对于新型复合光功能材料的研究具有特别的启示意义。兼而考虑到 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合体系的光致变色具有一定的稳定性,它在用于制备彩色化器件和高密度信息存储材料方面具有潜在的应用前景。

3.4 小结

实验探索了通过改造有机配体来丰富杂多酸复合体系的变色性思路,利用杂多酸的特性,设计了分别由小分子的有机化合物二乙醇胺(DEA)和高分子有机化合物 N-乙酰基-聚甲基丙稀酰胺(N-APMAM)充当有机给体来引导构建有机无机复合体系。采用 IR、TG-DSC、XRD、SEM 等方法对复合体系进行了结构表征。实验结果表现出良好的超晶格结构和新颖的光致变色特性。光致变色实验表明这是一类变色现象新颖的复合体系,仍有待于进一步深入研究。

第四章 SiW₁₂/PVA 复合体系的光致变色与热致变色研究

4.1 引言

高分子材料作为材料科学中的一支生力军在制造各种具有极不相同结构特性和功能性的材料方面是名副其实的多面手, 新技术和新材料的发展不可避免地要推动对高分子-无机纳米复合材料的研究。多酸化合物与高分子材料的结合不仅有利于复合材料的可加工性, 使该类光致变色材料在电子工业和信息产业上的应用成为可能, 并且可能大大提高结构高分子参与电子转移和运输的能力, 拓宽其可能的应用范围。高分子网络不同程度的有序延伸也可能沿着聚合物骨架为多酸化合物提供了一种新的排列方式, 为复合材料的构建提供了无限的结构空间。

选择聚乙烯醇(PVA)作为复合物基质是因为它许多优点, 如优良的成膜性能并对很多基片有很好的附着性; 形成的膜表现出很好的光学质量(在可见区的高透过率)和机械强度; 本身的无定型结构使其具有非常低的散色损耗, 这使它成为适合光学应用的复合材料的高分子基质; 水溶性较好, 使其在反应中尽量避免相分离; 对无机盐有很好的络合性, 可以使无机盐更加的均匀分散; 可以帮助改善复合体系的光致变色性质。由于 Keggin 结构的杂多阴离子与其它杂多阴离子相比有较小的尺寸和较好的水溶性, 本章中我们将 Keggin 结构的 SiW₁₂ 引入 PVA 基体制备了杂多阴离子-高分子复合膜。并通过多种测试手段对该材料的微结构和变色性质进行了探讨。

事实上, 已经有文献进行过此类的报道, 如唐立昊等^[77]曾制备了 PW₁₂(SiW₁₂)/PVA 的复合物, 并研究了其光、电性质。牛景扬等^[78]也制备了 SiW₁₂/PVA 的复合高分子薄膜, 同时研究了其光色性。本研究目的本作为与后一章节缺位 SiW₁₁/SiO₂/PVA 复合薄膜的光色性做对比, 但在我们研究过程中却发现, SiW₁₂/PVA 复合薄膜不但具有光致变色性质, 在加热的条件下也能很快的变为蓝色, 即它还具有热致变色性质。目前尚未见文献报道 SiW₁₂/PVA 具有热致变色性质, 因此将此内容单独列出, 成一个章节。

4.2 实验部分

4.2.1 化学原料与测试仪器

(1) 试剂

实验中所用试剂如表 4.1 所示。

表 4.1 主要实验试剂

名称	规格	来源
PVA	C.P.	中国医药(集团)上海化学试剂公司
Keggin 结构 SiW_{12}	—	自制

(2) 仪器

主要仪器及设备如表 4.2 所示。

表 4.2 主要仪器与设备

仪器设备名称	仪器设备型号	生产厂家
双向磁力搅拌器	79-2 型	深圳市国华仪器厂
电子恒温水浴锅	HH-2 型	深圳市国华仪器厂
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9023A 型	上海精密实验设备有限公司
紫外灯	18W 型	上海亚明有限公司
旋转涂膜仪	KW-4A 型	上海凯美特陶瓷技术有限公司

(3) 分析测试仪器

分析测试所用的仪器有美国 Thermo Nicolet 公司 AVATAR 370 傅里叶红外光谱仪, 日本岛津 U-V2501PC 紫外可见分光光度计, 德国 NETZSCH 公司 STA 409

PC 综合热分析仪,日本理学 D/MAX2500PC X 射线衍射仪,日本电子 JSM-6700F 场发射高分辨扫描电镜等。

4.2.2 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜的制备

将 0.15g PVA 溶于 30mL 去离子水中,加热搅拌直至完全溶解,成完全无色透明溶液。冷却至 60°C 左右,剧烈搅拌下加入 0.35g SiW_{12} ,得到无色透明溶液。将此透明溶液以 1000 r/min 旋涂在经 H_2O_2 处理过的石英玻璃基片上得到无色透明薄膜。再将此膜自然晾干后即可做各种光谱测试。

4.3 结果与讨论

4.3.1 红外光谱分析(IR)

$\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合物薄膜的红外振动光谱曲线 b 如图 4.1 所示,为方便比较,将纯的 PVA 与 SiW_{12} 的红外谱线列出,分别标记为曲线 a-PVA、c- SiW_{12} 。由图可见, $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合物薄膜中杂多酸的特征红外振动谱峰与纯 SiW_{12} 的特征谱峰基本一致,另外,在 3445cm^{-1} 和 1096cm^{-1} 处出现了归属于 PVA 的 ν O-H 与 ν C-OH 振动峰。

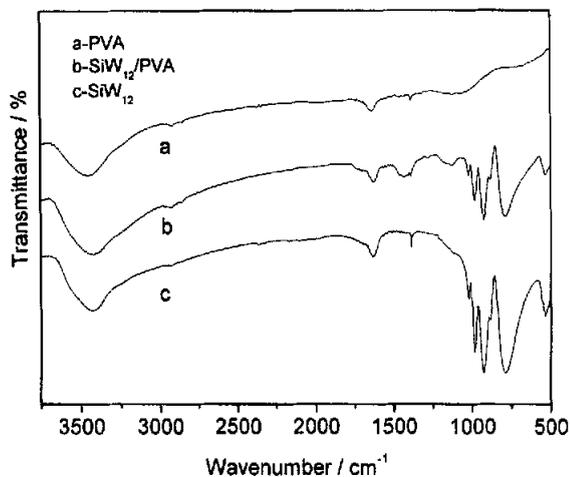


图 4.1 复合薄膜和纯组分的 IR 图谱
曲线 a-PVA, b- $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$, c- SiW_{12}

只是在复合薄膜中, 各组分的特征峰较各组分纯物质的特征峰有所位移, 如表 4.3 所示。复合薄膜中的 O-H 键振动峰比纯 PVA 中 O-H 键振动峰红移了 6cm^{-1} , 说明 PVA 与 SiW_{12} 分子有氢键作用。在 1000cm^{-1} 以下有几个强烈的吸收峰, 对照 Keggin 结构 SiW_{12} 的特征吸收峰来看, 无论是光照变色前还是光照变色后其峰值与 SiW_{12} 阴离子的峰值基本一致 $\nu\text{Si-O}_a$ 、 $\nu\text{W-O}_b\text{-W}$ 、 $\nu\text{W=O}_d$ 特征峰只有少许位移, 而 $\nu\text{W-O}_c\text{-W}$ 特征振动峰在光照前比纯 SiW_{12} 中红移了 10cm^{-1} , 推测是由于 Keggin 结构 SiW_{12} 分子中 WO_6 八面体边缘的氧与基体形成了氢键, 使分子形状产生了形变引起的。而在变色后又蓝移了 14cm^{-1} , 说明反应活性点在 O_c 氧原子上。光照变蓝后 PVA 中 C-OH 键的特征振动峰由无色膜中的 1096cm^{-1} 蓝移至 1125cm^{-1} , 同时 O-H 键的特征振动峰红移了 23cm^{-1} 。光谱中并未出现 C=O 双键振动的特征峰, 表明尽管由于光照使 C-O 键增强, 相应 C-OH 中的 OH 键有所减弱, 但并未能使 OH 键发生完全断裂形成 C=O。进一步表明在该能量的光照射下, SiW_{12} 不能将 PVA 链中的 C-OH 氧化为 C=O, 而只能使 -OH 中的 H 游离基向 O_c , 发生一定程度的偏移, 从而致 O_c 原子上电荷密度增大, W- O_c 键电荷流向 W^{6+} 形成 W^{5+} , 发生价层电荷转移(IVCT)跃迁, 使得薄膜由无色变为蓝色。

表 4.3 复合薄膜与纯组分 IR 数据 (cm^{-1})

Sample	$\nu\text{Si-O}_a$	$\nu\text{W-O}_b\text{-W}$	$\nu\text{W-O}_c\text{-W}$	$\nu\text{W=O}_d$	$\nu\text{O-H}$	$\nu\text{C-OH}$
SiW_{12}	925	883	785	980	—	—
PVA	—	—	—	—	3451	1084
SiW_{12} /PVA (before-UV-irradiation)	924	883	775	982	3445	1096
SiW_{12} /PVA (after UV-irradiation)	924	881	789	979	3421	1125

4.3.2 热重-差热分析(TG-DTA)

热重-差热分析(TG-DTA)的结果如图 4.2 所示。从 TG 图可见, 复合薄膜分为三步失重。从 70°C 开始, 薄膜逐渐脱去吸附水, 对应 DTA 一个吸热峰。接下来, 复合薄膜进一步失重, 到 420°C 时, PVA 开始氧化。可见多酸的存在

使聚乙烯醇热分解温度变得更高, 说明多酸与聚乙烯醇形成了比较稳定的复合物。

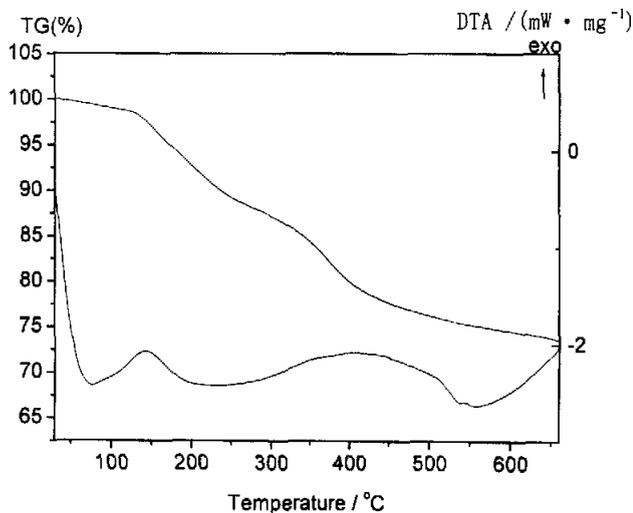


图 4.2 复合薄膜的 TG-DTA 图

4.3.3 X 衍射分析 (XRD)

图 4.3 是 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜(a)与 SiW_{12} 晶体(b)的 X 射线衍射图。一系列明显的尖峰表明了 SiW_{12} 固体粉末的晶态本质, 在 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合膜中, 并没有出现 SiW_{12} 的晶态峰, 说明 SiW_{12} 均匀分散在 PVA 薄膜中。复合薄膜呈现出非晶态, 也反映出薄膜中有机成分与杂多酸之间有相互作用。

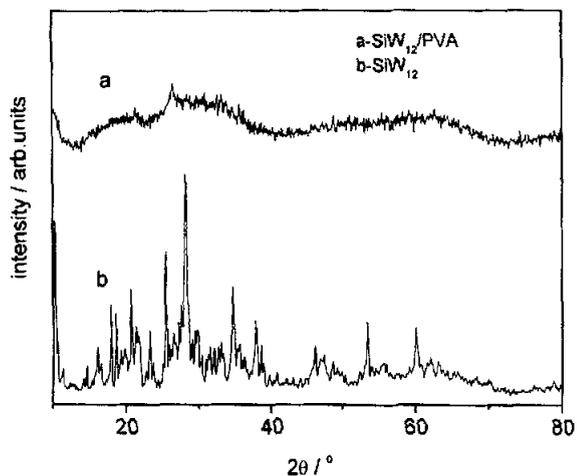


图 4.3 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜与 SiW_{12} 的 XRD 图谱
曲线 a- $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$, b- SiW_{12}

4.3.4 扫描电镜分析(SEM)

扫描电子显微镜(SEM)能够提供给我们一些关于薄膜的表面图案和均匀性的详细信息。图 4.4 是 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜表面的 SEM 照片, A 为放大 5000 倍的照片, B 为放大 20000 倍的照片。从照片中可以清楚地看到 PVA 薄膜的表面比较平整,它是由大量 SiW_{12} 微球镶嵌在 PVA 高聚合物中所组成。在 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合膜中,一些 SiW_{12} 粒子被深埋在 PVA 中,因此在放大两万倍时,造成比较难聚焦。在 SiW_{12} 簇与 PVA 反应过程中,链状的 PVA 分子将 SiW_{12} 簇包裹起来形成了球状粒子。这种“包裹”行为为其光致变色行为的产生奠定了基础。

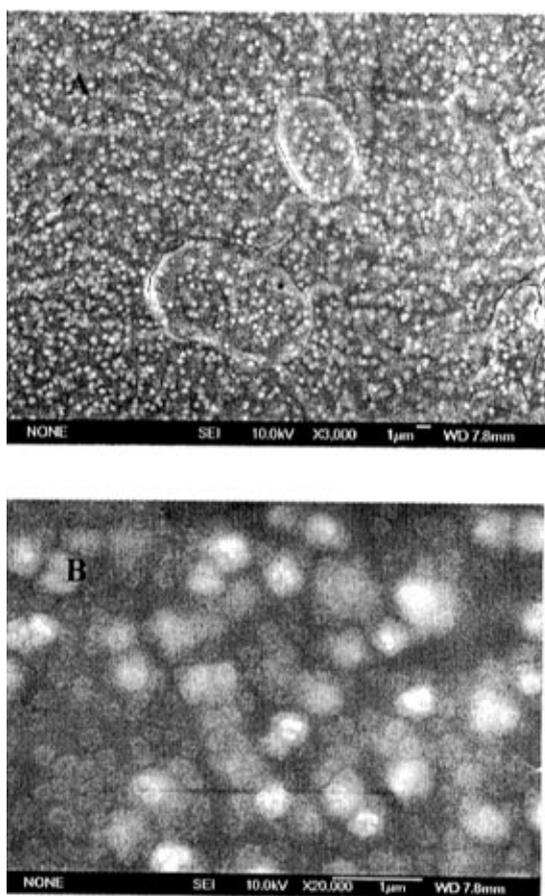


图 4.4 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜的 SEM 照片
A-放大 5000 倍, B-放大 20000 倍

4.3.5 SiW₁₂/PVA 复合薄膜光致变色性研究

Keggin 结构 SiW₁₂/PVA 复合体系在溶液与薄膜中具有不同的光化学还原性质。SiW₁₂/PVA 溶液经过紫外光照射后不见其变色，而 SiW₁₂/PVA 复合薄膜经紫外光照射后从无色变为蓝色。

新制备的 SiW₁₂/PVA 复合膜光照前后的紫外-可见吸收光谱示于图 4.5。无色透明薄膜在光照前于可见光区无任何吸收，而对紫外光则吸很强。复合薄膜经光照后由无色变为蓝色，在紫外区的吸收无明显差异，只是吸收强度减弱，在可见区 415、427 和 630nm 附近出现新的特征吸收峰，可指认为是 d-d 跃迁与价层电荷转移 (IVCT) 产生的跃迁峰，为杂多蓝的特征谱带。价层荷移跃迁峰的出现和紫外区的吸收减弱这一事实，也可以说明在光照过程中在有机基质 PVA 和杂多阴离子之间发生了电荷转移，杂多阴离子得到了电子得到了电子被还原。

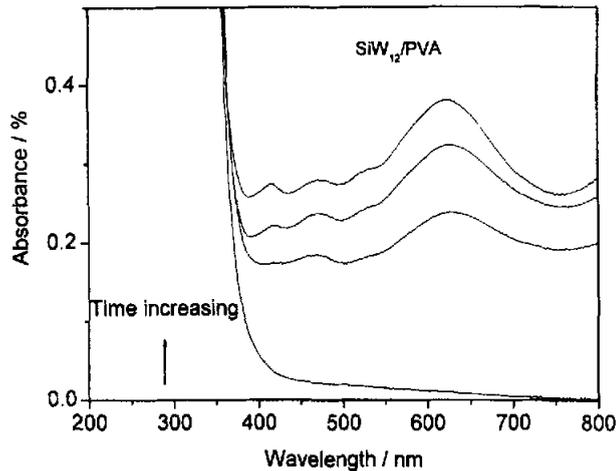


图 4.5 复合薄膜的着色过程 UV-Vis 光谱图
波长范围 350-800nm

光照变蓝后的样品在空气中放置后，蓝色可以逐渐消失，在起始阶段，褪色速度非常快，随着时间的延长褪色速度趋于缓慢，20min 后褪色完全。已褪色完全的复合膜在经紫外光照后还可变色。

4.3.6 SiW₁₂/PVA 复合薄膜的热致变色性质

在实验中,我们发现将旋涂法所得的 SiW₁₂/PVA 复合薄膜放置于烘箱中一段时间后,在加热的条件下,薄膜变为蓝色。这点与 SiW₁₂/PVA 复合薄膜前章中所研究的镶嵌 Keggin 结构 SiW₁₂ 的 MAAM/VTEOS/TEOS 纳米复合薄膜的特性很不一样,后者加热不会变色,而且在光照变色后,在空气存在的条件下加热将导致其褪色的速度大大加快。而 SiW₁₂/PVA 复合薄膜则在空气存在条件下,加热会使其变色,且随着温度的升高,变色速度越快,颜色变化越深。也就是说, SiW₁₂/PVA 复合薄膜具有良好的热致变色性能^[79,80]。拿出薄膜于室温在空气中放置,薄膜很快褪色。

推测其机理,可能和光致变色机制很相似,加热提供了能量,使得 SiW₁₂ 阴离子与 PVA 之间发生了可逆电子和质子的转移, W⁶⁺ 离子被还原为 W⁵⁺ 离子而显色。

4.4 小结

本章利用分子间弱的相互作用将 SiW₁₂ 均匀分散到 PVA 的基质中,制备了一种可逆光致变色薄膜。此薄膜具有较好的光致变色,在着色-消色循环过程中表现出较好的可逆性。

SiW₁₂/PVA 复合薄膜除了具有光致变色性质还具有很好的热致变色性质。在 60℃ 加热下可以由无色变为蓝色,并且随着温度的升高(实验做到 120℃)薄膜颜色逐渐加深,其可能的热致变色机制与其光致变色机制很相似,即热激发下 SiW₁₂ 阴离子与 PVA 之间发生了可逆电子和质子的转移, W⁶⁺ 离子被还原成 W⁵⁺ 离子而显色。

第五章 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜的制备及光色性研究

5.1 引言

人们已经研究了很多杂多化合物在溶液中的光致变色性,为了将其实用化,人们试图将其固化。但由于杂多化合物一般具有较好的水溶性,这使得它的应用受到了很大的限制。并且其单纯与有机物或高分子底物复合所得到的薄膜,也因为其不耐溶剂性,而成为其无法得到广泛应用的缺陷之一。最近,人们通过将 Keggin 结构的杂多酸固化于 SiO_2 凝胶网络中^[81],成功的克服了这一缺陷。所得到的凝胶薄膜具有相当好的抗溶剂性,并且由于 SiO_2 网络的存在,有效得保护了杂多酸以及有机配体成分,使得薄膜工作温度大大提高,并且其力学性质也大大提高。

此类将 12 配位的 Keggin 结构杂多酸埋藏于 SiO_2 网络的复合薄膜, Keggin 结构杂多酸是作为第三组分引入到 SiO_2 基体中,它在复合薄膜中与基体是以氢键或是范德华力相互作用,它们之间并未形成共价键。这就使得杂多酸并不是很牢靠地与基体结合,复合薄膜与水或溶剂长时间反复接触就有可能将杂多酸冲刷掉很多。

本章试图制备一种能让杂多酸与 SiO_2 网络以共价键相结合的复合薄膜。可是 Keggin 结构的 12 配位杂多酸,其 O 原子已经达到配位饱和,很难与 SiO_2 网络形成共价键。于是,我们首先将 Keggin 结构的饱和 12-钨硅酸(SiW_{12})摘取一个 WO_6 八面体晶格,形成缺位杂多酸,即 11-钨硅酸(SiW_{11})。这种缺位杂多酸晶体属于亚稳态,它的晶格上有不饱和氧原子,在一定条件下可以与其他原子配合。11 系列杂多阴离子仍保持基本的 Keggin 基本结构,当失去其中的一个 MO 基团,就出现了一个空缺 M 的位置。这是迄今为止数量最多、用途最广泛的一类缺位型多阴离子,也是一类最重要的多阴离子配体,还可以起五齿配体的作用。接下来,我们通过溶胶凝胶法将 SiW_{11} 引入 SiO_2 网络,通过控制反应温度和 pH 值等条件,让缺位钨硅酸上的不饱和 O 与 Si 形成共价键,即形成 W-O-Si 共价键,从而使得 SiW_{11} 有效得复合于 SiO_2 网络基体中。最后只

需选择加入任一种适合的配体，通过旋转涂膜法，就可制备出新型具有光色性的有机无机复合薄膜。

本研究的设计思想可由图 5.1 来表示：

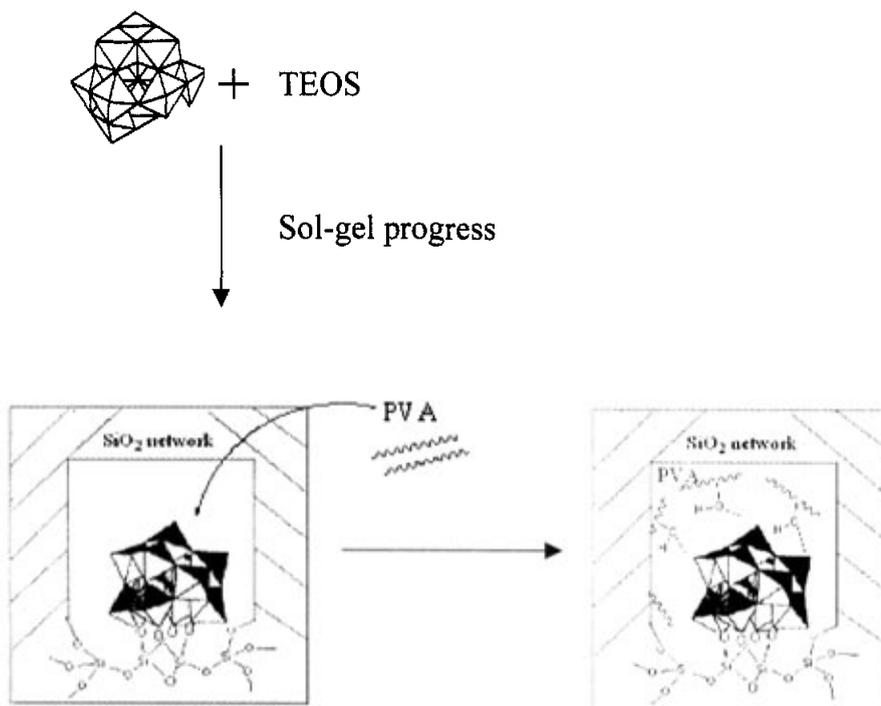


图 5.1 SiW₁₁/SiO₂/PVA 复合薄膜反应设计图

5.2 实验部分

5.2.1 化学原料与测试仪器

(1) 试剂

实验中所用试剂如表 5.1 所示。

表 5.1 主要实验试剂

名 称	规格	来 源
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	A.R.	上海四赫维化工有限公司
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A.R.	中国医药（集团）上海化学试剂公司
TEOS	C.P.	上海凌峰试剂公司
无水乙醇	A.R.	上海振兴化工一厂
浓 HCl	A.R.	宜兴第二化学试剂厂
KCl	A.R.	金山化工有限公司
PVA	—	中国医药（集团）上海化学试剂公司

(2) 仪器

主要仪器及设备如表 5.2 所示。

表 5.2 主要仪器与设备

仪器设备名称	仪器设备型号	生产厂家
双向磁力搅拌器	79-2 型	深圳市国华仪器厂
紫外灯	18W 型	上海亚明有限公司
超声波清洗机	USC-302 型	上海波龙电子设备有限公司
旋转涂膜仪	KW-4A 型	上海凯美特陶瓷技术有限公司

(3) 分析测试仪器

分析测试所用的仪器有美国 Thermo Nicolet 公司 AVATAR 370 傅里叶红外光谱仪, 日本岛津 U-V2501PC 紫外可见分光光度计, 德国 NETZSCH 公司 STA 409 PC 综合热分析仪, 日本理学 D/MAX2500PC X 射线衍射仪, 日本电子 JSM-6700F 场发射高分辨扫描电镜等。

5.2.2 缺位硅钨杂多酸盐的制备

采用文献[82]中的方法制备缺位型硅钨杂多酸盐, 具体操作是将 90.7g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 3.05g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 150mL 水, 加热、搅拌的条件下滴入 100mL 的 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸。在搅拌下保持沸腾 1 h, 冷却至室温。加 37.5g KCl 晶体于此溶液中, 析出白色沉淀。抽滤, 洗涤, 在将此白色晶体溶于热水中, 重结晶的到 SiW_{11} 的盐, 再将样品置于烘箱中烘干。

5.2.3 负载缺位 Keggin 结构杂多酸的 SiO_2 网络的制备

负载缺位 Keggin 结构杂多酸的 SiO_2 网络通过 Sol-gel 技术制备^[81], 当在杂多酸盐存在的酸性条件下水解 TEOS 时, 不断生成具有网络结构的 SiO_2 , 同时, 生成的 SiO_2 不断复合杂多酸分子而生成 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$ 杂化材料的溶胶。具体制备过程如下:

将 1g 制备好 SiW_{11} 在室温下溶解于一定量的去离子水中, 为了提高 SiW_{11} 的溶解性, 向溶液中滴加数滴 $4\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 HNO_3 , 所得到的 pH 值控制大于 4。将 TEOS 与 EtOH 混合于另一烧杯中, pH 值调节在 2-3。将 SiW_{11} 溶液逐滴加入 TEOS 混合溶液中, 在 50°C 水浴下剧烈搅拌, pH 值控制在 3.5 左右, 反应 2 h, 形成稳定 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$ 溶胶。

5.2.4 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合材料的制备

向 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$ 杂化材料的溶胶, 逐滴加入 10% 的 PVA 水溶液, 在 60°C 水浴下搅拌 2 h。将所得到的溶胶以 1000r/min 的角速度在经过 H_2O_2 处理过的石英玻璃片上旋转涂膜, 自然干燥后得到 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜。

5.3 结果与讨论

5.3.1 红外光谱分析(IR)

图 5.2 中曲线 d 为 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜的红外光谱曲线, 为了方便对比说明, 将 PVA、 SiW_{11} 和 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$ 的红外图谱列出, 分别标记为曲线 a-PVA、b- SiW_{11} 、c- $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$ 、d- $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 。

与母体 Keggin 阴离子相比, $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$ 的吸收峰的形状发生一定程度的变化, 峰的位置也有不同程度的位移。这说明, 在采用 Sol-gel 技术制备的 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$ 复合材料中 SiW_{11} 与网络之间并非存在着简单的物理吸附作用, 而是存在着化学作用, 即 SiW_{11} 上缺位的具有化学活性 O 原子与网络上的 Si 形成了共价键, 从而构成了杂化材料网络。这种强的相互作用是 SiW_{11} 不从载体 SiO_2 上脱落的重要保证。

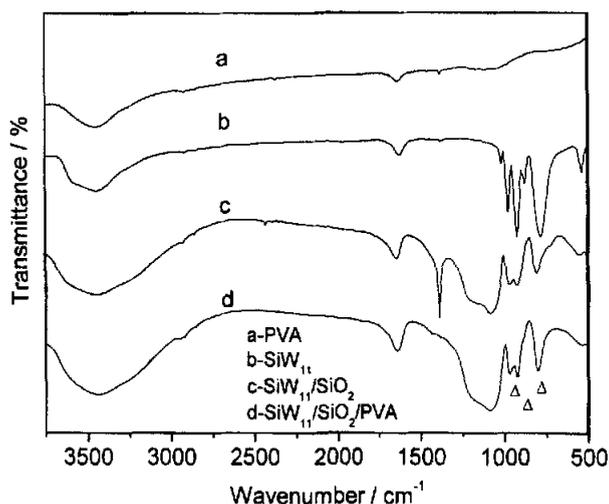


图 5.2 复合薄膜和纯组分的 IR 图谱
曲线 a-PVA, b- SiW_{11} , c- $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$, d- $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$

表 5.3 列出了复合薄膜与纯 SiW_{11} 的 Keggin 结构特征峰的数据。从表中我们可以清楚的看到, $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2$ 中 $\nu\text{W-O}_c\text{-W}$ 键比纯 SiW_{11} 的 $\nu\text{W-O}_c\text{-W}$ 位置蓝移了约 20cm^{-1} 。我们推测其原因是缺位杂多阴离子 SiW_{11} 与 SiO_2 基体生成了

W-O-Si 共价键。从 Keggin 结构杂多阴离子的结构我们可知道 O_c 氧原子是八面体同一个三金属簇的共用氧。在缺位 SiW_{11} 中, 有 1 个 WO 从八面体晶格中被移走, 于是三金属簇的共用氧 O_c 便暴露在晶格外面, 成为不饱和氧。此时, O_c 有与其他原子配合的强烈趋势。通过 Sol-gel 过程, 随着 TEOS 的水解缩合反应的进行, $Si(OEt)_4$ 不断脱去乙氧基(-OEt)。在脱去乙氧基(-OEt)的同时, Si 与乙氧基的共价键断裂, Si 原子在此刻也是处于不饱和状态, 也是属于亚稳态。接下来, 一部分 Si 原子与羟基-OH 结合, 生成 Si-OH; 另一部分 Si 原子可能与乙氧基-OEt 碰撞, 再次形成 Si-OEt; 还有一部分 Si 原子与别的 Si-O 碰撞, 形成 Si-O-Si 键, 即形成 SiO_2 网络; 最后还有一部分 Si 原子与缺位 SiW_{11} 阴离子中的不饱和 O_c 氧原子相碰撞, 由于 Si 原子与 O_c 原子都有强烈的成键趋势, 于是形成了 W-O-Si 键。至此, 缺位 SiW_{11} 就成功的负载在 SiO_2 网络中了。由于 SiO_2 网络对 SiW_{11} 强烈的作用, 使得 SiW_{11} 阴离子发生了非常大的形变, 直接导致阴离子边缘氧 O_d 的 $\nu W=O_d$ 振动峰也产生非常大的位移, 红移了 $14cm^{-1}$ 。而 O_a 是在 SiW_{11} 中心的四面体上的氧, 直接与杂多阴离子中心的杂原子相连, 受形变的影响较小, $\nu Si-O_a$ 峰的位置基本不变, 只是峰的强度有所减小。 $\nu W-O_b-W$ 振动峰很弱, 基本被其他峰包覆。

加入 PVA 后, 在 $SiW_{11}/SiO_2/PVA$ 复合薄膜中, $\nu Si-O_a$, $\nu W-O_b-W$ 和 $\nu W-O_c-W$ 振动峰基本不变, 而 $\nu W=O_d$ 的振动峰与 SiW_{11}/SiO_2 中相比蓝移了 $6cm^{-1}$, 说明了阴离子边缘氧 O_d 与 PVA 间通过氢键发生了作用。

表 5.3 复合薄膜与纯组分 IR 数据 (cm^{-1})

Sample	$\nu Si-O_a$	$\nu W-O_b-W$	$\nu W-O_c-W$	$\nu W=O_d$
SiW_{11}	925	881	784	980
SiW_{11}/SiO_2	924	883(很弱)	804	966
$SiW_{11}/SiO_2/PVA$	924	883(很弱)	801	972

另外, 关于 W-O-Si 键的形成, 还可以通过 $SiW_{11}/SiO_2/PVA$ 复合薄膜与 SiW_{12}/PVA 复合薄膜的红外数据的对比来说明, 如表 5.4 所示。

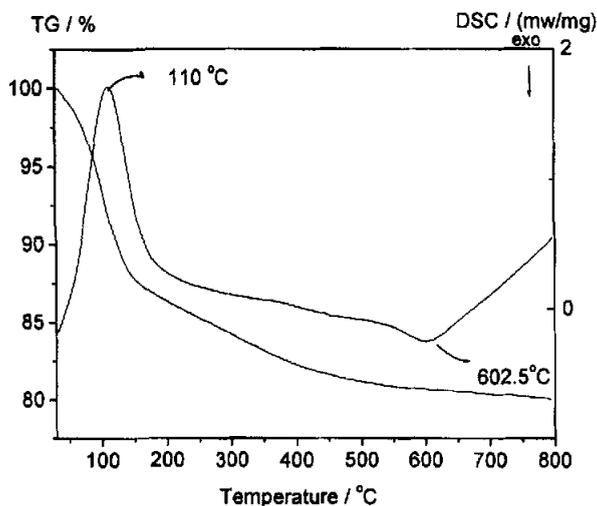
表 5.4 SiW₁₁/SiO₂/PVA 与 SiW₁₂/PVA IR 数据 (cm⁻¹)对比

Sample	$\nu\text{Si-Oa}$	$\nu\text{W-O}_b\text{-W}$	$\nu\text{W-O}_c\text{-W}$	$\nu\text{W=O}_d$
SiW ₁₁	925	883	784	980
SiW ₁₂	925	883	785	980
SiW ₁₂ /PVA	924	883	775	982
SiW ₁₁ /SiO ₂ /PVA	924	883	801	972

通过表 5.4, 我们可以清楚的看出, SiW₁₂/PVA 复合薄膜相对纯的 Keggin 结构杂多阴离子来说, $\nu\text{W-O}_c\text{-W}$ 峰红移了 10cm⁻¹, 而 SiW₁₁/SiO₂/PVA 复合薄膜相对纯的 Keggin 结构杂多阴离子来说, $\nu\text{W-O}_c\text{-W}$ 峰蓝移了 16cm⁻¹。因此, O_c 氧原子在两种薄膜中的存在状态是完全不同的。从前面章节的研究, 我们知道 O_c 是光色反应的活性中心, 由此我们可以预见到 SiW₁₁/SiO₂/PVA 复合薄膜将表现出与 SiW₁₂/PVA 复合薄膜不一样的光致变色性质。

5.3.2 热重-差示扫描量热法分析(TG-DSC)

我们做了 SiW₁₁/SiO₂/PVA 复合薄膜的 TG-DSC 谱图, 以便考察其热稳定性。从图 5.3 中可知, 复合薄膜失重主要分为两步, 首先是在 120℃ 前的失重, 主要是脱去吸附水, 在 DSC 上于 110℃ 处对应一个吸热峰。随着温度进一步升高,

图 5.3 SiW₁₁/SiO₂/PVA 复合薄膜的 TG-DSC 图谱

薄膜继续缓慢失重,说明缩合反应一直延续, SiO_2 网络继续形成。在 602.5°C 对应的一个放热峰则说明, PVA 开始燃烧, 如此高温度的燃烧放热峰说明多酸与聚乙烯醇形成了比较稳定的复合物。从热分析结果来看, 该复合物薄膜具有较好的热稳定性。

5.3.3 X 衍射分析(XRD)

$\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜及 SiW_{11} 的固体粉 X 射线衍射谱示于图 5.4 中。从图中看到, 杂化样品仅仅在 $2\theta=23.85^\circ$ 附近出现了一个宽的弥散峰, 而 SiW_{11} 的晶体衍射峰并未出现, 说明复合薄膜为典型的非晶态。这是由于 SiO_2 基体网络在形成时主要是非晶态, 而在把 SiW_{11} 接合到 SiO_2 网络中时, SiO_2 网络上也对 SiW_{11} 进行有效的阻隔与分散。同时由于 PVA 分子对 SiW_{11} 也有氢键或静电作用, 也使得复合薄膜呈现出非晶态。

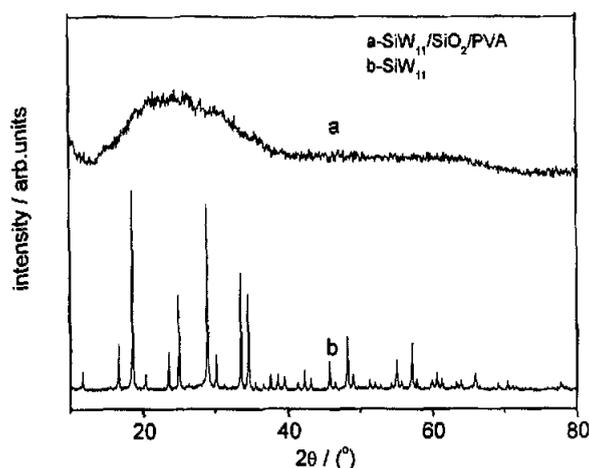


图 5.4 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜的 XRD 图谱
曲线 a- $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$, b- SiW_{11}

5.3.4 扫描电镜分析(SEM)

对膜表面的 SEM 观察可以直观的给出复合薄膜的表面形貌信息。图 5.5 是在石英玻璃片上进行旋涂的 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜的扫描电镜照片。我们发

现复合膜中比较均匀的镶嵌一种不规则的粒子，粒子直径大概在 200nm 左右。我们还可以观察到更小的粒子存在，其粒径大约为几十纳米。可以推测出， SiW_{11} 阴离子在溶液中形成了聚金属氧酸盐的簇，由于缺位杂多阴离子以及与 SiO_2 网络的相互作用使得聚金属氧酸盐的簇形状不规则。这些簇均匀地被 SiO_2 网络有效分开，再与 PVA 作用。这使得此有机无机复合薄膜不会产生相分离，且由于无机网络的存在，使得薄膜理论上应该具有更好的热学和力学性质。此外此薄膜还可在一定程度上抗溶剂腐蚀，并具有均一的光色性质。

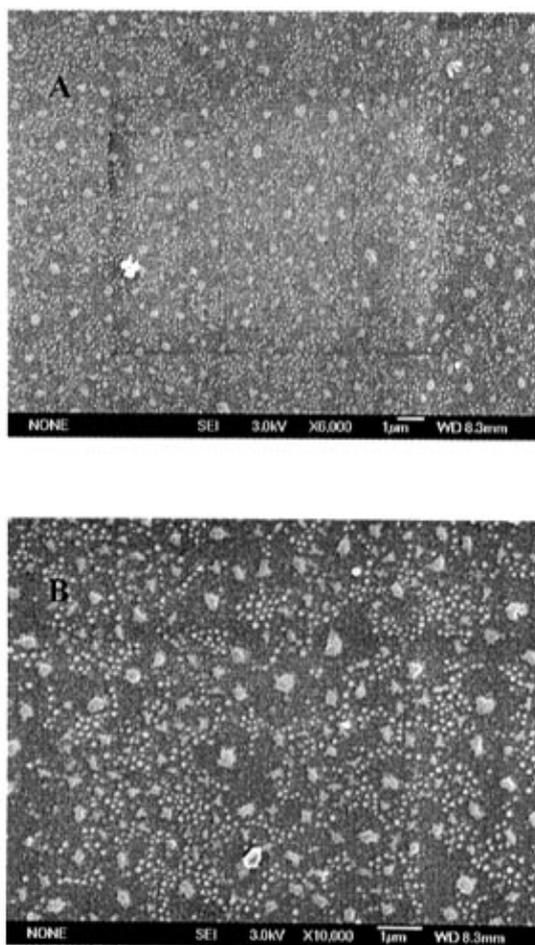


图 5.5 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜的 SEM 照片
A-放大 5000 倍，B-放大 20000 倍

5.3.5 光致变色性质研究

图 5.6 是 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合膜经紫外光照射前后的可见区吸收光谱。我们可以清楚的看出薄膜在紫外光照射前在可见区没有明显的吸收。的紫外灯照射 10 分钟后, 在 503nm 处存在着强烈的吸收, 使复合膜呈现紫色。此吸收峰可指认为价层电荷转移 (IVCT) 产生的跃迁峰。

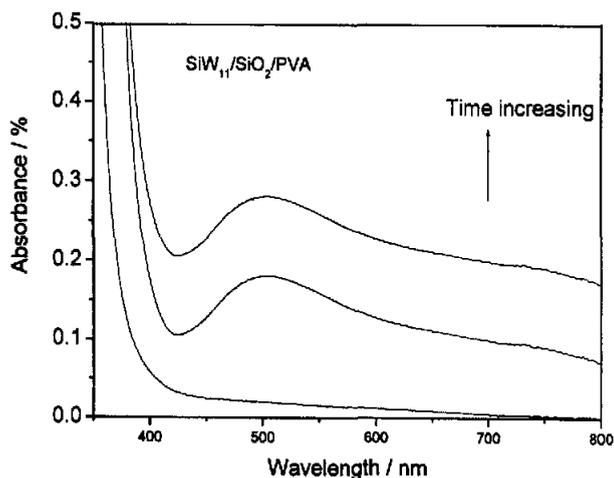


图 5.6 复合薄膜的着色过程 UV-Vis 光谱图
波长范围 350-800nm

我们曾预报, $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合膜将具有与 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合膜不一样的光色性质。对比 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合膜光照后薄膜变为蓝色, $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合膜光照后却变为紫色。价层电荷转移跃迁峰出现了位移这一事实, 表明缺位的 Keggin 结构钨硅酸 SiW_{11} 与 SiO_2 网络作用后, 再与 PVA 在紫外光照射下反应, 价层电荷跃迁所需要的能量减少, 电荷转移更加容易。我们知道在 Keggin 结构杂多阴离子的具有光致变色性质的复合体系中, O_c 氧原子所对应的 $\nu\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 振动特征峰在紫外光照前后发生较大的变化, 而 Keggin 结构杂多阴离子的其他特征峰基本不变, 我们得到 O_c 氧原子是光色反应的活性中心的结论。而在 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜中, 缺陷 SiW_{11} 中的不饱和 O_c 氧原子与 SiO_2 基体网络形成了 $\text{W}-\text{O}-\text{Si}$ 化学键, 引起了杂多阴离子产生一定的形变, 这对光色

反应的活性中心 O_2 产生很大的影响, 从而改变了其电荷转移激发能量, 使得颜色改变。其具体电子反应历程, 有待进一步研究。

与第二章节光致变紫的两个体系不同, 前面两个体系是从改造有机配体的角度出发, 通过设计分子的官能基团及改变分子活性基团的给电子性, 使得电荷迁移能力发生改变, 从而具有不一样的光色性。而本章则从改造杂多阴离子的角度出发^[83], 对饱和 Keggin 结构杂多阴离子进行改造, 使之缺位, 再与 SiO_2 网络以共价键复合, 使之产生形变, 从而改变光色性质。因此可以看出, 丰富杂多酸变色体系的色彩多样性, 有两个途径: 一是改造有机或高分子底物, 对官能团进行分子设计; 二是对杂多阴离子进行改造, 改变杂多酸的骨架结构或是寻找新型杂多酸。

5.4 小结

本章通过 Sol-gel 法将 Keggin 结构缺位钨硅酸接合到 SiO_2 网络上, 成功制备了一种新奇的 $SiW_{11}/SiO_2/PVA$ 有机无机复合薄膜。用 IR、TG-DSC、XRD、SEM、UV-Vis 等对其进行了表征。缺位杂多阴离子与 SiO_2 网络以 W-O-Si 共价键相连, 均匀分布在基质中, 实现了有机无机纳米复合, 所得到的薄膜具有良好的化学及热力学稳定性。 $SiW_{11}/SiO_2/PVA$ 复合薄膜表现出新颖的光致变色性质, 紫外光照后由无色变为紫色而不是常见报道的蓝色, 光照变色后的样品在空气中避光放置后, 其紫色可以逐渐消失, 经紫外光照射后又可变色。并将此复合薄膜的光色性与 Keggin 结构 SiW_{12}/PVA 复合薄膜光色性进行了比较, 探讨了同样属于 Keggin 结构杂多酸与 PVA 复合的薄膜经紫外光照后变不同颜色的原因。

第六章 总结与展望

6.1 全文总结

本文着眼于新型有机无机复合变色材料的研究。论文工作以 Keggin 结构钨硅酸为代表的杂多酸无机变色功能分子作为主要研究对象,较为系统地研究了复合杂多酸的有机无机复合变色体系的制备、结构和光致变色等性质。

其中,重点探讨了如何对复合体系的网络骨架进行改进和如何寻找使复合体系具有新的变色性能的有机配体,获得了一些有意义的研究结果。具体实验内容和结论如下:

1. 将超分子自组装技术与 Sol-gel 过程相结合,制备了镶嵌 Keggin 结构 SiW_{12} 的 MAAM/VTEOS/TEOS 纳米复合薄膜,并采用 IR、TG-DSC、XRD、SEM 等方法对薄膜进行了结构表征。研究了薄膜光致变色性能和机理。研究表明, SiW_{12} 在基体中保持 Keggin 结构,与基体通过氢键强烈作用。薄膜经紫外光照后由无色变为蓝色, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 被还原为 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$,同时产生胺基自由基。褪色过程则与氧气存在与否有关,实验表明该薄膜具有良好的光致变色性能,对光有较快的响应恢复速度和良好的可逆重复性。

所制得的纳米复合薄膜具有新型 C-Si-O 网络结构,结合了有机与无机材料的优点。杂多化合物镶嵌至纳米有机无机复合网络的骨架中,由于基体网络骨架的保护,大大提高了薄膜材料的机械强度、化学稳定性及热稳定性。并且使薄膜在强酸碱性、高温等环境下均可正常工作,拓宽了薄膜的应用范围。

2. 以往报道的杂多酸复合变色体系基本上都是光照变蓝,很少见到变其他颜色的报道。本文通过对有机高分子分子的设计,寻找新的有机和高分子基体与 Keggin 结构 SiW_{12} 复合,得到了两个具有新颖光致变色性质的有机无机复合体系。

二乙醇胺(DEA)与 SiW_{12} 的复合体系,由于基体为小分子的有机化合物,

该体系成膜性能不好,相对热稳定性较差,对其光致变色性研究限于在溶液状态。经过紫外光照射后, $\text{SiW}_{12}/\text{DEA}$ 复合体系由无色变为紫色,避光放置则缓慢褪色。值得一提的是此复合体系具有很强的光敏性,在普通日光下就可变为紫色。推测其变为紫色的原因,可能为基体中既具有醇羟基-OH,又含有仲胺基=NH,二者都可以与 SiW_{12} 产生氢键相互作用。在紫外光照射下,二者产生的协同作用使得电荷转移 (IVCT) 跃迁峰产生了位移,从而表现出紫色。

N-乙酰基-聚甲基丙烯酸酰胺 (N-APMAM) 与 SiW_{12} 的复合体系,基体为高分子化合物,成膜性能好,用旋转涂膜法制备 $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜,对其进行了表征和光致变色性能研究。该薄膜经紫外光照射后,也是从无色变为紫色。对比文献中报道的聚丙烯酰胺与 SiW_{12} 的复合薄膜经过光照变蓝色,电荷转移 (IVCT) 跃迁吸收峰位置大约在 490 和 620nm 处, $\text{SiW}_{12}/\text{N-APMAM}$ 复合薄膜光照变紫的电荷转移 (IVCT) 跃迁吸收峰位置大约在 509 和 720nm 处。推测其原因,是由于 N-乙酰基-聚甲基丙烯酸酰胺的 N 原子连着两个乙酰基,上比聚丙烯酰胺多了一个乙酰基,两个乙酰基结构 ($\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$) 具有强烈的吸电子作用,导致 N 原子上电子云密度降低及对质子 H 的束缚力减小,其结果就是吸收能量较低的光就能发生电荷转移,即吸收峰红移。其薄膜表现出来颜色的是吸收光的补色,于是导致颜色蓝移,即光照变紫。

3. 利用分子间弱的相互作用将 SiW_{12} 均匀分散到 PVA 的基质中,制备了一种可逆变色薄膜。此薄膜除了具有较好的光致变色,还具有新颖的热致变色性质。即在加热的条件下, $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜可以由无色变为蓝色,并且随着温度的升高颜色逐渐加深,其可能的热致变色机制与其光致变色机制很相似,以热能代替光能,在热激发下 SiW_{12} 阴离子与 PVA 之间发生了可逆电子和质子的转移, W^{6+} 离子被还原成 W^{5+} 离子而显色。
4. 将杂多化合物引入具有一定强度的有机改性的无机网络是杂多化合物最新研究趋势。目前主要是通过氢键或范德华力将杂多化合物镶嵌在基体中,它们之间并没有形成真正意义上的化学键。本文采用 Sol-gel 技术,利用缺

位杂多酸中氧原子不饱和性, 将 Keggin 结构 SiW_{11} 以共价键结合到 SiO_2 网络上, 形成了 W-O-Si 共价键。IR 光谱表明, SiW_{11} 在网络上基本保持 Keggin 结构, 不过由于 W-O-Si 键的生成, 造成 Keggin 结构 SiW_{11} 吸收峰的形状和位置发生了一定程度的变化。与 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜相比, $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜具有不一样的光致变色性质。 $\text{SiW}_{12}/\text{PVA}$ 复合薄膜光照后变蓝, 而 $\text{SiW}_{11}/\text{SiO}_2/\text{PVA}$ 复合薄膜光照后却变紫。推测可能由于 SiO_2 网络对 Keggin 结构 SiW_{11} 的强烈作用, 导致 SiW_{11} 阴离子产生一定的形变, 从而改变了其电荷转移激发能量, 使得颜色改变。

6.2 展望

基于对于构建新型光色功能复合材料的实践过程中的经验教训和认识, 我们对此领域的研究给予展望, 认为下一步应该开展的工作是

1. 寻找具有良好光色性的新型结构的杂多化合物。
2. 开发新型杂多类的有机无机复合体系, 寻找新的有机配体对它进行改性, 使杂多类的复合体系能有各种不同的光色性质, 比如说能够变成红色、黄色等各种不同颜色。
3. 探讨杂多化合物复合的有机无机复合体系的光致变色机理的具体环节, 寻找大幅度提高其结构性能、变色效率和循环寿命的方法。
4. 通过新的研究手段如拉曼光谱、光电子能谱、X 射线散射等精确研究变色过程中复合体系原子级别的结构变化, 例如, 光致变色反应后, 复合体系中 WO_6 八面体畸变, 对称性明显下降, 可使得相应的振动由拉曼非活性变为拉曼活性。
5. 对杂多类有机无机复合体系器件化, 使之达到实用目的。如可制备出可实用化的功能薄膜或纤维等其它材料。

参考文献

- [1] Pope M.T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates [J], *Springer-Verlag:Berlin*, 1983.
- [2] Gouzerh P.; Proust A., Main-Group Element, Organic and organometallic Derivatives of Polyoxometalates [J], *Chem.Rev.* 1998, **98**: 77-112.
- [3] Kozhevnikov I.V., Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions [J], *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 171-198.
- [4] 王恩波、胡长文、许林, 多酸化学导论 [M], 化学工业出版社: 北京, 1998。
- [5] 牛景扬、王敬平, 杂多化合物概论 [M], 河南大学出版社, 2000。
- [6] 徐如人、庞文琴主编, 无机合成与制备化学 [M], 高等教育出版社, 2001
- [7] 郑汝骊等, 钼钨的多酸化学 [J], *化学通报*, 1984, **9**:12-18
- [8] Williams I.D., Wu M.M., Sung H.H. et al., An organo-templated vanadium(VI) borate polymer from boric acid 'flux' synthesis, $[\text{H}_2\text{en}]_4[\text{Hen}]_2[\text{V}_6\text{B}_{22}\text{O}_{53}\text{H}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [J], *Chem. Commun.*, 1998, **22**: 2463-2464.
- [9] Naruke H., Yamase T., Structures of novel $\text{R}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ and $\text{R}_6\text{Mo}_{12}\text{O}_{45}$ (R=Eu and Gd) prepared by thermal decomposition of polyoxomolybdate precursor $[\text{R}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Mo}_8\text{O}_{22}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [J], *Inorg. Chem.*, 2002, **41**(24): 514-6520.
- [10] You W.S., Wang E.B., Xu Y., et al., An alkali metal-crown ether complex supported by a Keggin anion through the three terminal oxygen atoms in a single M_3O_{13} triplet: Synthesis and characterization of $[\{\text{Na}(\text{dibenzo-18-crown-6})(\text{MeCN})\}_3\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}]$ [J], *Inorg. Chem.*, 2001, **40**(21): 1026-1040
- [11] Mizuno N., Misono M., Heterogeneous Catalysis, *Chem.Rev.* 1998,**98**: 199-218.

- [12]Sadakane M., Steckhan E., Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts [J], *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 219-238.
- [13]Müller A., Peters F., Pope M.T., et al., Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets [J], *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 239-272.
- [14]Coronado E., Gómez-García C.J., Polyoxometalate-Based Molecular Materials [J], *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 273-296.
- [15]Klemperer W.G., Wall C.G., Polyoxoanion Chemistry Moves toward the Future: From Solids and Solutions to Surfaces [J], *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 297-306.
- [16]Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A., Schinazi R.F., Polyoxometalates in Medicine [J], *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 327-358.
- [17]Katsoulis D.E., A Survey of Applications of Polyoxometalates [J], *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 359-388.
- [18]Yamase T., Photo-and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials [J], *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 307-326.
- [19]Schubert H., Hüsing N., Lorenz N., Hybrid inorganic-organic material by sol-gel processing of organofunctional metalalkoxides [J], *Chem. Mater.*, 1995, **7**: 2010-2027.
- [20]Judenstein P., Sanchez C., Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary [J], *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**:511- 525.
- [21]Loy D.A., Shea K.J., Bridged polysilsequioxanes: highly porous hybrid organic-inorganic materials [J], *Chem. Rev.*, 1995, **95**:1431-1442.
- [22]王丽萍、洪广言, 无机-有机纳米复合材料 [J], *功能材料*, 1998, 29(4)
- [23]Bénédicté L., Clément S., Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics [J], *Current Opinion in Solid State&Mater. Sci.*, 1999, **4**(1): 11-23.
- [24]肖明艳、陈建敏, 有机-无机杂化材料研究进展 [J], *高分子材料科学与工程*

- 程, 2001, **17**(5): 6-10.
- [25]洪茂椿, 无机-有机复合聚合物: 材料研究的一个新领域 [J], *无机化学学报*, 2002, **18**(1): 24-26.
- [26]Messori M., Toselli M., Pilati F., et al., Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic-inorganic hybrid coatings [J], *Polymer*, 2004, **45**(3): 805-813.
- [27]Uricanu V., Donescu D., Banu A.G., et al., Organic-inorganic hybrids made from polymerizable precursors [J], *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **85**(1):120-130.
- [28]孙树清、陈萍、吴培基等, 有机/无机复合型电、磁分子功能材料 [J], *科学通报*, 1999, **44**(4) 339-350.
- [29]Sanchez C., Ribot F., Design of hybrid inorganic-organic materials synthesized via Sol-gel chemistry [J], *New J. Chem.*, 1994, **18**: 1007-1047.
- [30]杨隽、张潇、王俊等, 有机-无机纳米复合材料合成方法的发展 [J], *材料开发与应用*, 1999, **14**(6): 37-40.
- [31]吴翠明、徐铜文、扬伟华, 无机-有机复合膜的制备技术进展 [J], *无机材料学报*, 2002, **17**(4): 339-350.
- [32]Hussein M.Z.B., Yahaya, A.H., Shamsul M., et al., Acid fuchsin-interleaved Mg-Al-layered double hydroxide for the formation of an organic-inorganic hybrid nanocomposite [J], *Mater. Lett.*, 2004, **58**(3-4): 329-332
- [33]Chujo Yoshiki, Organic-inorganic hybrid materials [J], *Current Opinion in Solid State&Mater. Sci.*, 1996, **1**(6): 806-811.
- [34]Chen Y.H., Gu X.J., Peng J., et al., Hydrothermal synthesis and crystal structure of organic-inorganic hybrid vanadate:[Zn(phen)(H₂O)V₂O₆](phen=1,10-henanthroline) [J], *J. Molecular Structure*, 2004, **692**(1-3): 243-247.
- [35]Lü J., Li Y.G., Shen E.H., et al., Hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel two-dimensional organic-inorganic hybrid copper molybdate with mixed organodiamine and dicarboxyl ligands [J], *J. Solid State Chem.*, 2004, **117**(4-5):

1771-1775.

- [36] Yano S., Iwata K., Kurita K., Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process [J], *Materials Science and Engineering: C*, 1998, **6**(2-3): 75-90
- [37] 符连社、张洪杰、邵华等, 溶胶-凝胶法制备无机/有机杂化材料研究进展 [J], *材料科学与工程*, 1999, **17**(1): 84-88.
- [38] Sanz N., Baldeck P.L., Ibanez A., Organic nanocrystals embedded in Sol-gel glasses for optical applications [J], *Synthetic Metals*, 2000, **115**(1-3): 229-234.
- [39] Macan J., Ivankovic H., Ivankovic M., et al., Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials [J], *Thermochimica Acta*, 2004, **414**(2): 219-225.
- [40] Gu G.T., Zhang Z.J., Dang H.X., Preparation and characterization of hydrophobic organic-inorganic composite thin films of PMMA/SiO₂/TiO₂ with low friction coefficient [J], *Applied Surface Science*, 2004, **221**(1-4): 129-135.
- [41] Mauritz K.A., Mountz D.A., Reuschle D.A., et al., Self-assembled organic/inorganic hybrids as membrane materials [J], *Electrochimica Acta*, 2004, **50**(2-3): 562-566.
- [42] Zhang S.M., Zhang J.W., Zhang Z.J., et al., Preparation and characterization of self-assembled organic-inorganic nacre-like nanocomposite thin films [J], *Materials Letters*, 2004, **58**(17-18): 2266-2269.
- [43] 李琴、崔岩、张万喜等, 分子自组装方法与应用研究 [J], *高分子材料科学与工程*, 2000, **20**(6): 33-41
- [44] Kuang min, A Novel approach to polymeric hollow nanospheres with stabilized structure [J], *Chem. Commun.*, 2003, **4**: 496-497.
- [45] Sung Ho Kim, Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-composite(TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem [J], *J. Membrane Science*, 2003, **211**: 157-165.

- [46] Lehn J.M., *Supramolecular Chemistry-Concept and Perspectives* [M], Germany: VCH, 1995, 1-9.
- [47] 张希、沈家骢, 超分子科学: 认识物质世界的新层面 [J], *科学通报*, 2003, 14:1477-1478.
- [48] Whitesides G.M., Grzybowski B., Self-assembly at all scales [J], *Science*, 2002, 295:2418-2421.
- [49] Lehn J.M., Toward self-organization and complex matter [J], *Science*, 2002, 295: 2400-2402.
- [50] 冯晓强、陈烽、侯洵, 光致变色的研究进展 [J], *应用光学*, 2000, 21(3): 1-6.
- [51] 杨松杰、田禾, 有机光致变色材料最新研究进展 [J], *化工学报*, 2003, 54(4): 497-507.
- [52] Su L., Lu Z., Fang J., Photochromic and photoelectrochemical behavior of thin semiconductor WO_3 films [J], *Mater. Chem. Phys.*, 1997, 51(1): 85-87.
- [53] 李铭岫、高元哲, 多酸阴离子的光致变色现象 [J], *化学世界*, 2004, 7: 384-388.
- [54] Chalkley L., The extent of the photochemical reduction of phosphotungstic acid [J], *J. Phys. Chem.*, 1952, 56: 1084
- [55] Vogel A.I., *A text book of quantitative inorganic analysis* [M], Wiley and Sons: New York, 1996.
- [56] 岳斌、唐立昊、朱思三等, 粉状白钨酸研究-聚乙烯醇水溶液中十聚钨酸的稳定性和光化学还原 [J], *高等学校化学学报*, 1998, 19: 1453-1456.
- [57] 毕立华、辛明红、王恩波等, $[(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2]_2\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的合成、性质及晶体结构 [J], *高等学校化学学报*, 2001, 22: 883-886.
- [58] José A.F. Gamelas, Ana M.V. Cavaleiro, Etelvina de Matos Gomes, et.al, Synthesis, properties and photochromism of novel charge transfer compounds with Keggin anions and protonated 2,2'-biquinoline [J], *Polyhedron*, 2002, 21:

2537-2545.

- [59]张铁锐、冯威、卢然等, 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 [J], *高等学校化学学报*, 2002, **23**(2): 297-299.
- [60]冯威、张铁锐、刘延等 Keggin 结构钨磷酸/聚丙烯酰胺复合物的制备及光性质研究 [J], *高等学校化学学报*, 2000, **21**(10): 1563-1565.
- [61]Feng W., Zhang T.R., Liu Y., et al., Sonochemical preparation of photochromic nanocomposite thin film based on polyoxometalates well dispersed in polyacrylamide [J], *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, **169**: 1-5
- [62]冯威、张铁锐、刘延, Keggin 结构钨磷酸/聚乙烯吡咯烷酮复合膜的制备和光致变色性质研究 [J], *高等学校化学学报*, 2001, **22**(5): 830-832.
- [63]靳素荣、田多玉, 徐镭, 钼磷酸/结晶紫光致变色配合物的制备和性质 [J], *武汉理工大学学报*, 2001, **23**(12): 13-15.
- [64]靳素荣、陈永熙、田多玉等, Keggin 结构钼磷酸/聚碳酸酯复合物的制备及光致变色性质研究 [J], *无机化学学报*, 2002, **8**(4): 383-355.
- [65]靳素荣、姚映钦、李刚, 新型钼磷酸超分子化合物的合成和性质 [J], *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2002, **30**(5): 105-107.
- [66]Judeinstein P., Oliveira P.W., Krug H., et.al., Photochromic organic-Inorganic nanocomposites as holographic storage media [J], *Advanced materials for optics and electronics*, 1997, **7**: 123-133.
- [67]Yeon-Gon Mo, Dillon R.O., Snyder P.G., Optical properties of photochromic organic-inorganic composite [J], *Thin Solid Films*, 1999, **355-356**: 1-5.
- [68]张铁锐、金明、冯威等, 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 [J], *高等学校化学学报*, 2002, **23**(10): 1979-1981
- [69]Zhang T.R., Feng W., Lu R., Synthesis and characterization of polymetalate base photochromic inorganic-organic nanocomposites [J], *Thin solid Films*, 2002, **402**: 237-241.

- [70]Zhang T.R., Feng W., Lu R., Preparation of photochromic Sol-gel composite films containing dodecaphosphotungstic acid [J], *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **78**: 380-384.
- [71]Urška L. Štanger, Boris Orel, Neva Grošelj, et al., Organic-inorganic Sol-gel hybrids with ionic properties [J], *Monatshefte für Chemie*, 2001, **132**(1): 103-112.
- [72]Renneke R. F., Hill C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110** (16): 5461-5470.
- [73]Hill C.L., Bouchard D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**(18): 5148-5157.
- [74]G ó mez-Romero P., Casañ-Pastor N., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(30): 12448-12454.
- [75]Varga G.M., Papaconstantinou E., Pope M.T., *Inorg. Chem.*, 1970, **9**:662
- [76]柳士忠、李建平、张贞文等, 己二胺-12-钼磷酸电荷转移盐的光化学合成与晶体结构 [J], *结构化学*, 2001, **20**(3): 221-225.
- [77]唐立昊、岳斌、朱思三, 钨磷酸(钨硅酸)/聚乙烯醇复合物的制备和光、电性质研究 [J], *高等学校化学学报*, 1999, **20**(9):1349-1351.
- [78]牛景扬、党东宾、柏艳等, 钨硅酸光敏高分子膜的制备和光色性研究 [J], *河南大学学报 (自然科学版)*, 2000, **30**(1): 36-38.
- [79]侯立松、陈静、陆松伟, 热致变色和光致变色光学薄膜的溶胶—凝胶法制备和性质(英文) [J], *光学仪器*, 1999, **21**(4-5): 99-104.
- [80]Zhu C.F., Wu A.B., Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes [J], *Thermochimica Acta*, 2005, **425**(1-2): 7-12.
- [81]Li D.F., Guo Y.H., Hu C.W., et al., Photocatalytic degradation of aqueous formic acid over the silica composite films based on lacunary Keggin-type polyoxometalates [J], *Applied Catalysis A: General*, 2002, **235**:11-20
- [82]Nobuyuki H., Yoshihiro O., Toshiyuki I., et al., Stabilization of Tetravalent

- Cerium upon Coordination of Unsaturated Heteropolytungstate Anions [J], *Inorg. Chem.*, 1994, **33**: 1015-1020.
- [83] Zhang T.R., Lu R., Liu X.L., Photochromic polyoxotungstoeuropate $K_{12}[EuP_5W_{30}O_{110}]$ /polyvinylpyrrolidone nanocomposite films [J], *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **172**(2): 458-463.

作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文

1. 黄焱、潘庆谊等, 镶嵌钨硅酸的新型有机无机纳米复合薄膜的制备及光致变色性能研究, *高等学校化学学报*, 2005, **26**(2): 204-208. (SCI, IF:0.902)
2. Qingyi Pan, Yan Huang, et al. Study on stability and rheology of PEG6000/Nano-Ni(OH)₂ Sol, *International Journal of Nanoscience*, 2005 special issue.
3. 潘庆谊, 程知萱, 李琰, 黄焱等, 采用改进溶胶凝胶法制备纳米 NiO 粉体的研究, *Proceedings of the 04' Nanotechnology conference in Shanghai*.
4. 申请专利一项, 申请人: 程知萱、黄焱、潘庆谊、陈海华、董晓雯, 专利名称: 有机-无机复合光致变色薄膜材料的制备方法, 申请号: 200410067536.1

致 谢

在本论文即将完成之际,首先向我的导师潘庆谊教授表示衷心感谢和崇高的敬意!从论文的选题、材料的收集、工作的展开到论文的完成,无不倾注着潘老师的心血。潘老师深厚的学术功底、活跃的学术思想、严谨的治学态度、诲人不倦的师者风范、忘我工作的奉献精神和对学生的标准要求高的作风,使我终生受益。衷心感谢三年来导师在工作、学习和生活中所给予的精心指导和无微不至的关怀。

在此我还要感谢董晓雯副教授、程知萱副教授、安保礼副教授、张建平副教授、向群副教授对我的指导和关心,他们在学术上的精深造诣和对科学孜孜不倦地追求精神永远是我学习的榜样。

此外,在实验各种测试中得到了化学系徐引娟老师很大帮助,在课题设计时得到了李琰、何伟明等师兄的指导,在实验中得到了黄家骏、张振新、王思远、张雯和夏崑同学的合作与帮助,特此感谢。

衷心感谢实验室、李玲、李红、陈海华、刘荣利、董向兵、张娜、荆熠、王炳山、华传伟、程玉、赵毅哲等同学,是他们的欢声笑语与支持鼓励伴我度过了这紧张的求学岁月。

最后我要感谢我的家人,尤其是我的父母和朋友纪晓波。他们在生活上、学习上全心全意支持我,给予我信心和力量,使我以乐观、坚定和自信的姿态脚踏实地走好人生每一步。为此,我也会用我的爱去回报他们,回报所有关心和爱护我的长辈、师长和朋友。

谨以此文献给所有关心和帮助过我的师长、同学和亲友们!

个人简历

黄焱，男，1980年出生，江西九江人。2002年7月毕业于上海大学理学院化学系，获工学学士学位；同年9月考入上海大学化学系，攻读物理化学专业理学硕士学位，导师潘庆谊教授。