

• 研究简报 •

三种不同碳链长度的双偶极半菁衍生物与 WO₃ 胶体粒子的 静电自组装膜

邹 旭^{a,b} 范 娅^b 庄敏阳^b 彭 景^b 高丽华^{*,a} 王科志^{*,b}

(^a 北京工商大学化学与环境工程学院 北京 100037)

(^b 北京师范大学化学学院 北京 100875)

摘要 通过交替吸附纳米级的 WO₃ 胶体粒子和 3 种分别含 1 个, 3 个和 6 个亚甲基碳链的双偶极半菁制备了新颖的无机-有机杂化自组装多层膜, 并通过紫外-可见光谱和光电化学对薄膜进行了研究. 结果表明这种 WO₃/半菁静电自组装多层膜可被均匀沉积, 与文献报道的半菁分子 Langmuir-Blodgett 膜相比, 具有制备简单、红移的可见吸收峰和含 3 个亚甲基碳链的双偶极半菁光电信号强的优点.

关键词 半菁; 三氧化钨; 自组装膜; 紫外可见光谱; 光电性质

Three Electrostatically Self-assembled Multilayer Films Prepared from Bipolar Hemicyanines and WO₃ Colloidal Particles

Zou, Xu^{a,b} Fan, Ya^b Zhuang, Minyang^b Peng, Jing^b
Gao, Lihua^{*,a} Wang, Kezhi^{*,b}

(^a School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037)

(^b College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Three electrostatically self-assembled multilayer films were prepared by alternative adsorption of WO₃ and three bipolar hemicyanine derivatives carrying one, three and six CH₂, respectively and studied by UV-vis absorption spectroscopy and photoelectrochemistry. The films were uniformly deposited up to at least 12 layers, and have advantages of ready preparation, bathochromically shifted visible absorption bands and large photoelectric signals for the three CH₂-containing hemicyanines, over previously reported Langmuir-Blodgett films of analogous hemicyanines.

Keywords hemicyanine; tungsten oxide; self-assembled film; UV-vis spectroscopy; photoelectric property

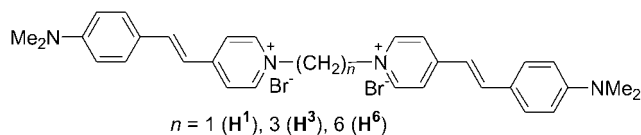
静电自组装成膜技术具有简单及在分子水平上任意组装等优点, 在薄膜的制备、表征和功能研究方面得到了迅速发展^[1~12]. 半菁化合物是备受关注的二阶非线性光学和光电转换材料^[7,8], 而 WO₃ 则是具有优良的电致变色、光电转换和光催化等功能的多功能半导体材料^[9,10], 二者形成的静电自组装薄膜未见文献报道, 是

一类在光、电和催化等众多领域中有潜在应用前景的纳米材料^[2,4,9~12]. 本文报道 3 种基于纳米级的 WO₃ 胶体粒子和不同结构的半菁阳离子的静电自组装膜, 旨在研究烷基链长度的变化对成膜和光电性质的影响. 三种半菁的分子结构如 Scheme 1 所示, 分别简记为 **H¹**, **H³** 和 **H⁶**.

* E-mail: kzwang@bnu.edu.cn

Received April 1, 2010; revised May 29, 2010; accepted July 5, 2010.

国家自然科学基金(Nos. 20971016, 20771016, 90922004, 20871011)、北京市自然科学基金(No. 2092011)和北京师范大学自主科研基金(No. 2009SC-1)资助项目.



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Cintra 10e UV-Vis 分光光度计(澳大利亚 GBC 公司); CHI601 伏安分析仪, 采用三电极系统, 覆盖有自组装膜的 ITO 玻璃为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 支持电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液; 配有红外和紫外截止滤光片的 500 W 高压氙灯光源系统(北京畅拓科技有限公司). WO_3 胶体溶液按照文献[10]方法制备.

1.2 自组装多层膜的制备

将按前文^[2]报道的方法清洗和表面硅烷化的石英和 ITO 导电玻璃依次分别浸入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 WO_3 胶体^[10]溶液中和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的半菁(H^1 , H^3 , H^6)水溶液中各 30 min, 每次取出后用去离子水清洗, 空气吹干. 重复以上过程即可制得 $(\text{WO}_3/\text{H}^1)_n$, $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_n$ 或 $(\text{WO}_3/\text{H}^6)_n$ 多层膜.

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱

半菁 H^1 , H^3 和 H^6 水溶液的紫外-可见吸收光谱分别在中心 542, 468 和 459 nm 处出现分子内电荷迁移跃迁的强吸收带, 随烷基链长的减小, 呈现明显的红移. 12 层 $(\text{H}^3/\text{WO}_3)_{12}$ 薄膜与 H^3 和 WO_3 水溶液的紫外-可见光谱的比较示例于图 1. 薄膜在 515 nm 处出现分子内电荷迁移跃迁吸收带, 较 H^3 水溶液红移了 47 nm; 而 H^1 和 H^6 薄膜也较对应的溶液分别红移 48 和 46 nm, 表明半菁 H^1 , H^3 和 H^6 在薄膜中形成了 J-聚体, 而两亲性半菁 Langmuir-Blodgett (LB) 膜通常表现出兰移的吸收峰, 表明形成了 H-聚体^[7,8,13]. H^6 薄膜观察到的 46 nm 的红移较我们前文^[4]报道的 $(\text{H}^6/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_{12}$ 薄膜红移量(38 nm)大 8 nm. 由示例于图 2 的不同层数的 $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_n$ 薄膜的紫外-可见光谱可见, $(\text{WO}_3/\text{H}^1)_n$, $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_n$ 和 $(\text{WO}_3/\text{H}^6)_n$ 3 种薄膜分别在 590, 515 和 505 nm 处的吸光度随着膜层数的增加而线性增加(相关系数分别为 0.9978, 0.9984 和 0.9969), 且吸收峰位基本保持不变, 表明 3 种薄膜生长均匀, 分子之间的相互作用不会随着层数的变化而变化. 薄膜的吸光度随层数增加的直线斜率求得 H^1 , H^3 和

H^6 与 WO_3 形成的单层薄膜在 590, 515 和 555 nm 处的吸光度分别为 0.0351, 0.0338 和 0.0324.

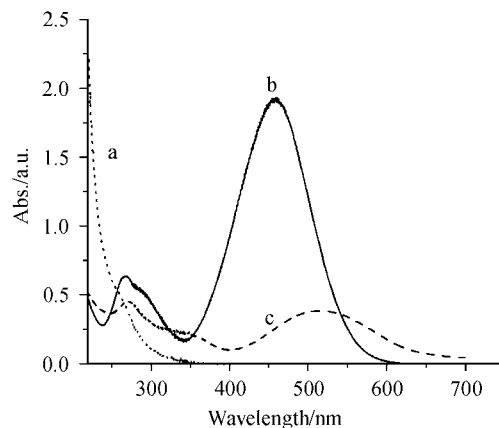


图 1 (a) WO_3 水溶液、(b) H^3 水溶液和 12 层 $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_{12}$ 薄膜的紫外-可见光谱

Figure 1 UV-Vis spectra of (a) WO_3 aqueous solution, (b) H^3 aqueous solution, and (c) 12-layer film $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_{12}$

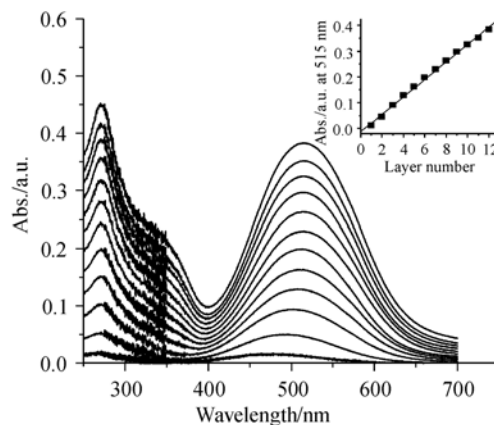


图 2 $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_n$ ($n=1\sim 12$) 薄膜的紫外-可见吸收光谱

Figure 2 UV-Vis spectra of $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_n$ ($n=1\sim 12$) films

Inset shows the dependence of absorbance of the films at 515 nm on the number of layers n

2.2 光电化学性质

不加外加偏压下, $60 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的白光照射单层 $(\text{WO}_3/\text{H}^n)_1$ ($n=1, 3, 6$) 薄膜, 均产生稳定的阴极光电流, 经过多次开关, 光电流仍然很稳定. $(\text{WO}_3/\text{H}^1)_1$, $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_1$ 和 $(\text{WO}_3/\text{H}^6)_1$ 薄膜产生的光电流分别为 100, 210 和 100 nA[单层 $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_1$ 薄膜光电响应示例于图 3], 其中半菁分子 H^3 光电流信号最大, 可能源于膜中 J-聚体的含量较高. $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_1$ 薄膜的光电流信号较文献[13]报道的类似结构的碘化(*E*)-十八烷基-4-[2-(4-二甲氨基苯基)乙烯基]吡啶 Langmuir-Blodgett 膜的光电流 150~178 nA ($80 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 大, 明显有别于没有沉积半菁的 WO_3 薄膜产生的可忽略的微弱光电信号, 可证实

光电信号来自半菁分子. 我们还研究了偏压对光电流的影响(图 4). 当外加偏压小于 0.3 V 时, 产生阴极光电流, 并且阴极光电流随偏压的减小逐渐增大, 说明薄膜具有 P-型半导体的特性, 电子是从 WO_3 的导带注入半菁分子的 LUMO, 然后流向电解质溶液^[13].

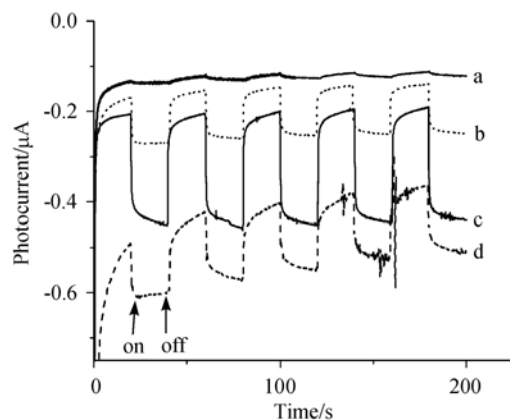


图 3 60 mW/cm^2 的白光照射 ITO 电极上的 WO_3 (a), $(\text{WO}_3/\text{H}^1)_1$ (b), $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_1$ (c) 和 $(\text{WO}_3/\text{H}^6)_1$ (d) 单层膜产生的光电流

Figure 3 Photocurrent generation of monolayer films of WO_3 (a), $(\text{WO}_3/\text{H}^1)_1$ (b), $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_1$ (c) and $(\text{WO}_3/\text{H}^6)_1$ (d) on ITO electrode at white-light irradiation of 60 mW/cm^2

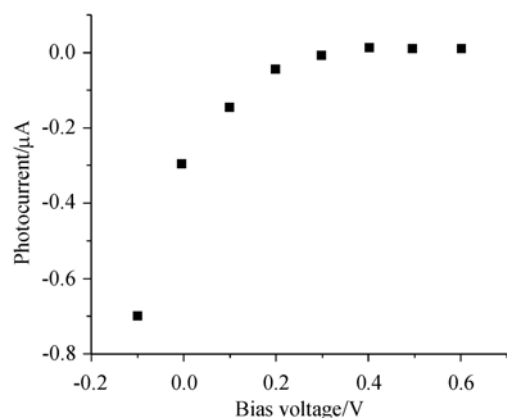


图 4 偏压对 ITO 电极上的单层 $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_1$ 膜光电流的影响

Figure 4 Effects of bias potentials on the photocurrents generated from monolayer $(\text{WO}_3/\text{H}^3)_1$ on ITO electrode

3 结论

综上所述, 通过交替沉积 WO_3 胶体粒子和 3 种双偶极半菁可制备均匀生长的多层薄膜. 与 LB 膜相比, 这种静电自组装薄膜具有制备简单易行, 明显红移的可见吸收峰和含 3 个亚甲基碳链的双偶极半菁光电信号强的优点.

References

- Decher, G. *Science* **1997**, 277, 1232.
- Zou, X.; Fan, Y.; Zhuang, M. Y.; Peng, J.; Wang, K. Z. *J. Nanosci. Nanotech.* **2010**, 10, 2203.
- Du, X.; Liu, X. M.; Zheng, Y.; He, J. H. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 435 (in Chinese).
(杜鑫, 刘湘梅, 郑奕, 贺军辉, 化学学报, **2009**, 67, 435.)
- Wang, L. Y.; Wang, K. Z.; Gao, L. H. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 1877 (in Chinese).
(王丽颖, 王科志, 高丽华, 化学学报, **2003**, 61, 1877.)
- Ling, J.; Cong, R. M. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 2070 (in Chinese).
(凌剑, 丛日敏, 化学学报, **2008**, 66, 2070.)
- Zhang, L.; Wang, C.; Zhu, L. N. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 2095 (in Chinese).
(张莉, 王聪, 祝丽娜, 化学学报, **2009**, 67, 2095.)
- Wang, K. Z.; Huang, C. H.; Xu, G. X.; Xu, Y.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Zhao, X. S.; Xie, X. M.; Wu, N. Z. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1986.
- Wang, K. Z.; Huang, C. H.; Xu, G. X.; Zhao, X. S.; Xia, X. H.; Wu, N. Z.; Xu, L. G.; Li, T. K. *Thin Solid Films* **1994**, 252, 139.
- He, T.; Yao, J. N. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4547.
- Chen, Z. H.; Yang, Y. A.; Qiu, J. B.; Yao, J. N. *Langmuir* **2000**, 16, 722.
- Huguenin, F.; Zucolotto, V.; Carvalho, A. J. F.; Gonzalez, E. R.; Oliveira, O. N. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6739.
- Wang, Y. B.; Xia, J. Y.; Gao, L. H.; Wang, K. Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2007**, 28, 1175 (in Chinese).
(王宜冰, 夏即雅, 高丽华, 王科志, 高等学校化学学报, **2007**, 28, 1175.)
- Lang, A. D.; Zhai, J.; Huang, C. H.; Gan, L. B.; Zhao, Y. L.; Zhou, D. J.; Chen, Z. D. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1424.

(A1004011 Li, L.)