

静电纺丝技术制备 Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 光电双功能复合纳米纤维

王莹焄 王进贤 董相廷* 于文生 刘桂霞

(长春理工大学应用化学与纳米技术吉林省高校重点实验室 长春 130022)

摘要 采用静电纺丝技术将聚苯胺(PANI)和稀土配合物[Tb(BA)₃phen]掺杂到高分子材料(PVP)中,制备出一类新型的具有光电双功能的 Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维. 用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能量色散谱仪(EDS)、荧光光谱仪及宽频介电松弛谱仪对样品进行了表征. 结果表明,复合纳米纤维直径为(331±43) nm. 在 276 nm 紫外光激发下, Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维发射出主峰位于 491, 547 和 585 nm 的绿光, 对应 Tb³⁺的 ⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₅ 和 ⁵D₄→⁷F₄ 跃迁. 当 Tb(BA)₃phen : PANI : PVP 的质量比为 15 : 10 : 100 时, 复合纳米纤维的荧光发射最强, 其电导率随 PANI 含量的增大而升高, 在 PANI : PVP 为 50% (wt%) 时, 其电导率在高频(10⁶ Hz) 下达 1.531×10⁻⁶ S/cm.

关键词 静电纺丝技术; Tb(BA)₃phen/PANI/PVP; 纳米纤维; 聚苯胺

Electrospinning Fabrication of Tb(BA)₃phen/PANI/PVP Luminescence-Electricity Bifunctional Composite Nanofibers

Wang, Yinghe Wang, Jinxian Dong, Xiangting* Yu, Wensheng Liu, Guixia

(Key Laboratory of Applied Chemistry and Nanotechnology at Universities of Jilin Province, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract A new kind of luminescence-electricity bifunctional Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers was fabricated through doping of polyaniline (PANI) and terbium complex [Tb(BA)₃phen] in polyvinyl pyrrolidone (PVP) via electrospinning. Scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), fluorescence spectrometer and broadband dielectric spectrometer were used to characterize the samples. The results indicated that the average diameter of the Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers was *ca.* (331±43) nm. Under the excitation of 276 nm ultraviolet, Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers emitted the predominant emission peaks at 491, 547 and 585 nm, corresponding to ⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₅ and ⁵D₄→⁷F₄ transitions of Tb³⁺, respectively. The strongest emission intensity was acquired when the mass ratios of Tb(BA)₃phen, PANI and PVP was 15 : 10 : 100. The electric conductivity of the composite nanofibers was increased with the increase of PANI content, and reached 1.531×10⁻⁶ S/cm in high frequency electric field (10⁶ Hz) when the mass ratio of PANI to PVP was 50%. The luminescent intensity and electric conductivity of Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers can be tuned via adding of various amounts of Tb(BA)₃phen and PANI into the composite nanofibers. This preparative technique is of universal significance and can be used to fabricate other similar bifunctional luminescence-electricity composite nanofibers. This new type bifunctional luminescence-electricity composite nanofibers will have wide applications in many fields due to their excellent fluorescence and conductivity.

Keywords electrospinning; Tb(BA)₃phen/PANI/PVP; nanofiber; polyaniline

1 引言

稀土元素独特的荧光特性使其在发光领域发挥着重要的作用. 稀土有机配合物具有良好的发光性能^[1], 它得益于有机配体的天线效应以及稀土离子的 f-f 跃迁而具有优异的荧光特性^[2]. 在激光材料、荧光材料、光学存储、电致发光以及显示器等领域有广泛的应用^[3~6]. 但是, 稀土有机配合物粉体的热稳定性、机械稳定性比较差, 且较难加工塑型. 这些缺点限制了其发展和实际

应用. 通常将稀土有机配合物与无机材料、有机材料或无机/有机杂化材料复合, 克服以上缺点.

导电高分子具有特殊的结构和优异的物理化学性能使它在生物^[7]、能源、光电子器件^[8]、信息、传感器、分子导线和分子器件, 以及金属防腐^[9]、电磁屏蔽和隐身技术上有着广泛、诱人的应用前景^[10~12].

静电纺丝技术是一种可将粘性溶液或熔液制成连续纤维的有效方法, 广泛应用于实验室研究^[13~19]. 静电纺丝技术可以对聚合物进行化学修饰和改性^[20], 通过

* E-mail: dongxiangting888@yahoo.com.cn

Received January 15, 2012; published May 18, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50972020, 51072026), Ph.D. Programs Foundation of the Ministry of Education of China (Nos. 20102216110002, 20112216120003), the Science and Technology Development Planning Project of Jilin Province (Nos. 20070402, 20060504), Key Research Project of Science and Technology of Ministry of Education of China (No. 207026).

项目受国家自然科学基金(Nos. 50972020, 51072026)、教育部博士点基金(Nos. 20102216110002, 20112216120003)、吉林省科技发展计划重大项目(Nos. 20070402, 20060504)、教育部科学技术研究重点项目(No. 207026)资助.

控制实验条件或改进纺丝设备等手段可以制备出不同形貌的纳米材料^[21,26]。它不同于传统的纺丝技术,静电纺丝技术是通过静电力作用为牵引力来制备纤维的。静电纺丝技术由于其操作简单、重复性高、可以制备连续超长纳米材料等优点,近年来广泛地被应用于制备无机、有机及复合纳米纤维、纳米管、纳米带等一维纳米材料^[27,28]。

我们课题组^[29]已采用静电纺丝技术成功地制备了稀土配合物/高分子复合荧光纳米纤维,邵长路等^[30]也已经采用静电纺丝技术成功地制备了导电高分子/聚合物复合导电纳米纤维,但将稀土配合物与导电高分子和聚合物复合制备光电双功能复合纳米纤维材料目前尚未见报道。这种光电双功能复合纳米纤维可以克服材料功能的单一性,是开发新型、高效的光电纳米材料的理想途径之一。光电双功能复合纳米纤维可以由一根纤维实现荧光和导电两种不同的功能,在显示器件、纳米导线、荧光标记等领域将有重要的应用前景。

本文中采用静电纺丝技术将导电高分子聚苯胺和稀土配合物掺杂到高分子材料中,制备出具有光电双功能的高分子复合纳米纤维。采用现代分析技术对样品进行了表征,获得了一些新的结果。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)

图 1(A, B, C)为样品 S8 的扫描电镜照片,可见 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维表面光滑,直径分布均匀,分散性良好,图 1(D, E, F)是样品 S3 的扫描电镜照

片,可见 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PANI}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维表面光滑且分散性良好。用 Shapiro-Wilk 方法对纤维直径进行正态分布检验,结果显示,在 95%的置信度下,纤维直径分布属于正态分布;如图 2 (A)和(B)所示,图中曲线为相应正态分布曲线。 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维直径分布(322 ± 27.7) nm, $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PANI}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维直径分布(331 ± 43) nm。

复合纳米纤维的能量色散谱(EDS)分析如图 3(A), 3(B)所示,样品中含有 C, O, N, Tb 四种元素,与 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维及 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PANI}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维所含元素相符合,无其他杂质。其中 Cl 元素来源于复合纤维中残留的 Cl^- , Au 来源于制作 SEM 样品时表面镀的导电层。

2.2 荧光光谱分析

在室温下对 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维进行荧光光谱分析,图 4(A)为样品的激发光谱,在 250~370 nm 之间有较宽的吸收谱带,最佳吸收波长位于 276 nm 处,这个吸收峰为中心离子 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 的跃迁吸收,此外还有一些较弱的吸收峰。以 276 nm 为激发波长,得到样品的发射光谱,如图 4(B)所示,可见, $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维在 491, 547 和 585 nm 出现了三个发射峰,对应 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁。如图 5 所示是在 PANI 加入量固定的情况下,随着稀土配合物掺杂浓度的增大,峰型不变,但发射峰峰值出现先增后减的变化趋势,图 6 为复合纳米纤维在 547 nm 处的发光强度与 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 含量的关系,可以看出 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}:\text{PVP}$ 为 15% 时荧光发射最

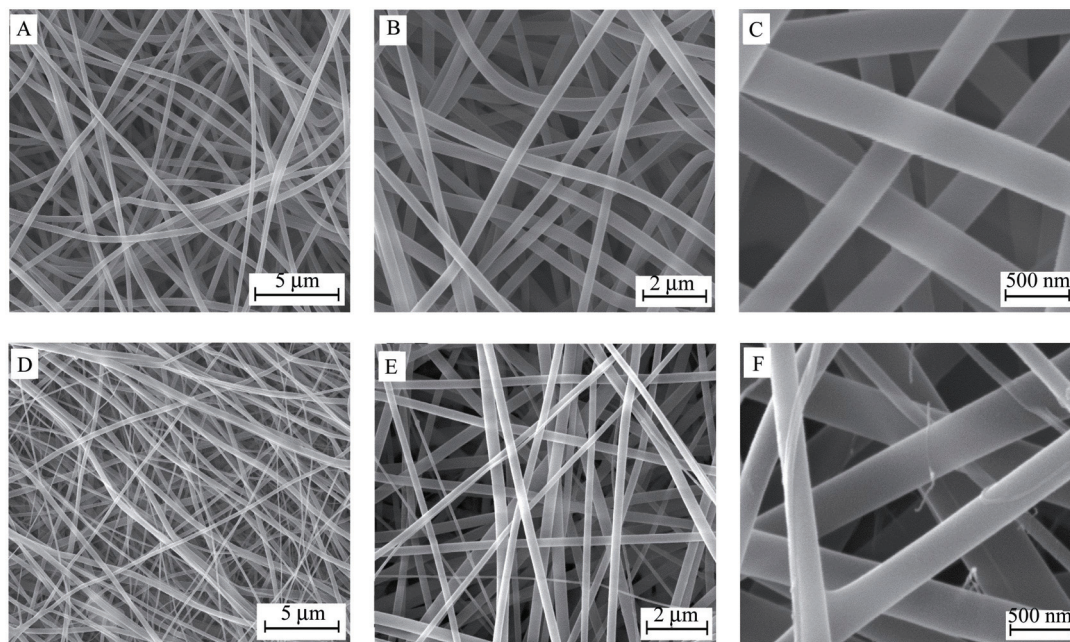


图 1 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维(A, B, C, S8)及 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PANI}/\text{PVP}$ 复合纳米纤维(D, E, F, S3)的 SEM 照片

Figure 1 SEM images of $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVP}$ composite nanofibers (A, B, C, S8) and $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PANI}/\text{PVP}$ composite nanofibers (D, E, F, S3)

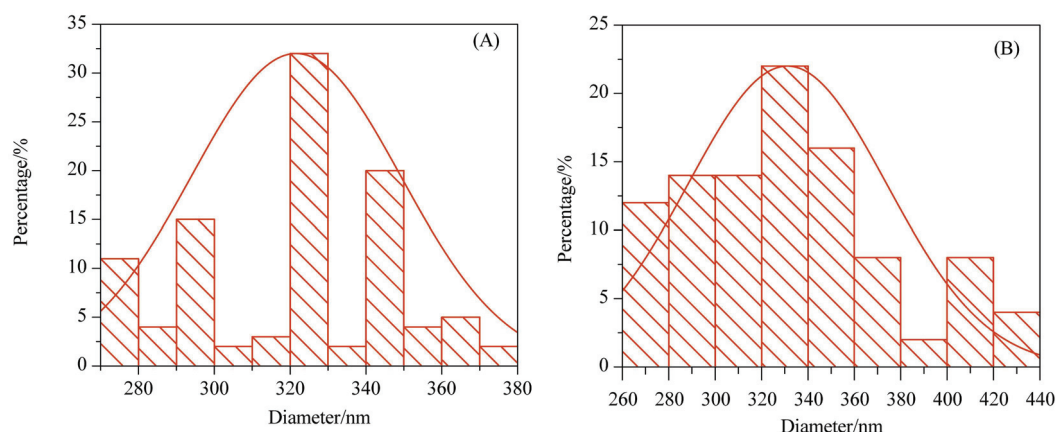


图 2 Tb(BA)₃phen/PVP 复合纳米纤维(A)及 Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维(B)的直径分布直方图

Figure 2 Histograms of diameters of Tb(BA)₃phen/PVP composite nanofibers (A) and Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers (B)

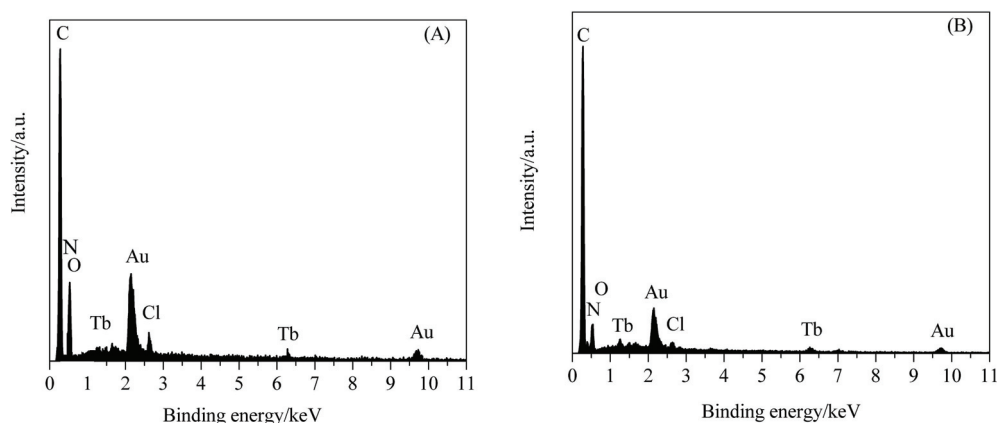


图 3 Tb(BA)₃phen/PVP 复合纳米纤维(A)及 Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维(B)的能量色散谱图

Figure 3 EDS spectra of Tb(BA)₃phen/PVP composite nanofibers (A) and Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers (B)

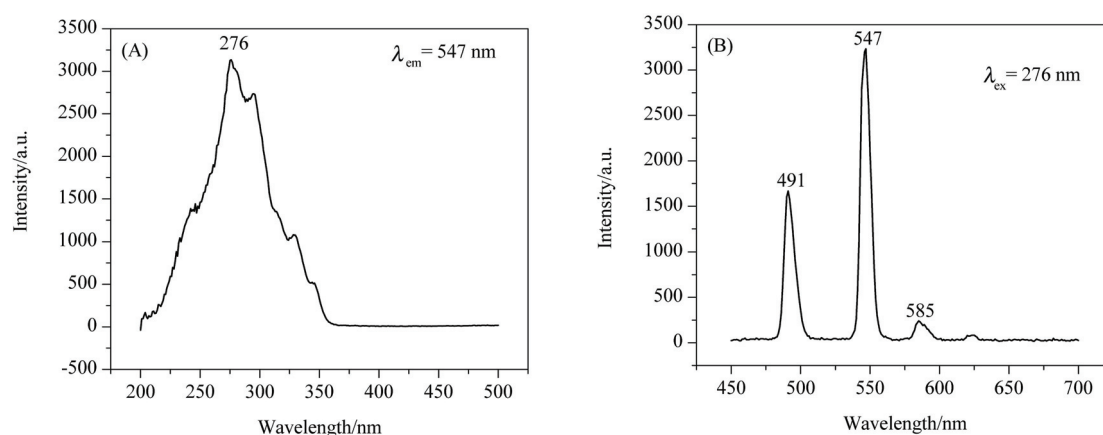


图 4 Tb(BA)₃phen/PVP 复合纤维的激发(A)及发射(B)光谱图

Figure 4 Excitation spectrum (A) and emission spectrum (B) of Tb(BA)₃phen/PVP composite nanofibers

强, 如 Tb(BA)₃phen 的掺入浓度不足 15% 时, 则复合纤维中荧光物质过少, 不足以达到最大荧光强度; 而如 Tb(BA)₃phen 的掺入浓度超过 15% 时, 则会发生浓度猝灭现象, 荧光强度降低。

如图 7 所示, 当配合物掺入量固定为 15% 时, 随着聚苯胺含量的增大, 激发和发射光谱的峰型不变, 但激发和发射光谱的强度逐渐降低, 图 8 所示为复合纳米纤维在 547 nm 处的发光强度与 PANI 含量的关系, 可见聚

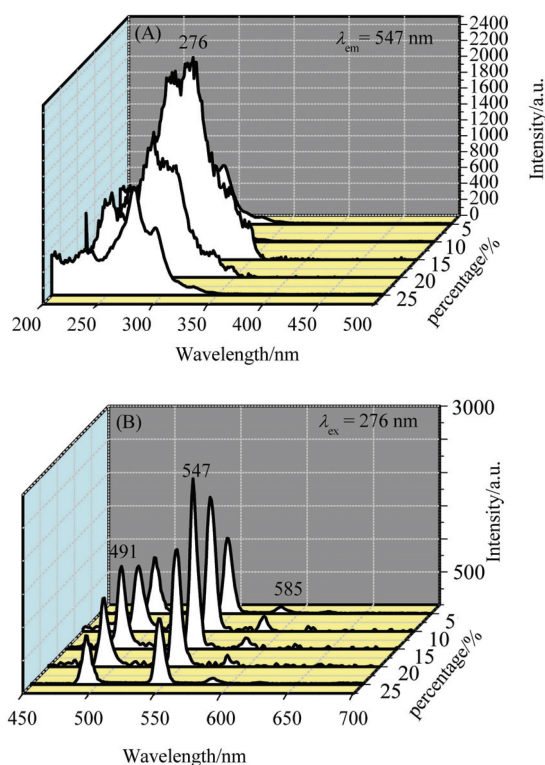


图5 PANI : PVP 为 10% 时, 不同 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 含量的 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP 复合纤维的激发(A)及发射(B)光谱图

Figure 5 Excitation spectra (A) and emission spectra (B) of $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP composite nanofibers at different $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ percentage when the mass ratio of PANI to PVP was 10%

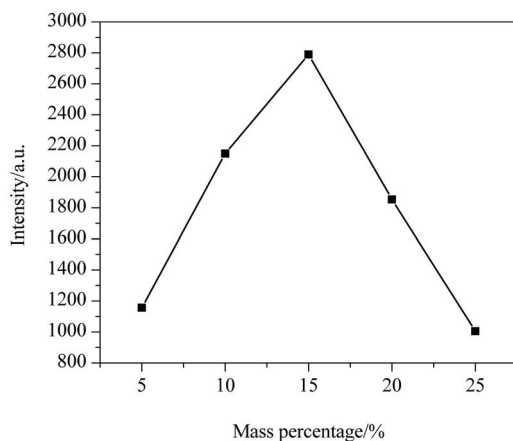


图6 PANI : PVP 为 10% 时, $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP 复合纳米纤维在 547 nm 处的发光强度与 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 含量的关系

Figure 6 Relationship between $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ percentage and luminescent intensities of peak at 547 nm for $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP composite nanofibers when the mass ratio of PANI to PVP was 10%

苯胺的加入会使 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 的发光猝灭, 聚苯胺含量越多, $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 发光猝灭越严重。可见 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP 复合纳米纤维在 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$: PVP 为 15%, PANI : PVP 为 10% 时荧光发射光谱最强, 即 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$: PANI : PVP 质量比为 15 : 10 : 100 时, 复合纳米纤维的发射光谱最强。

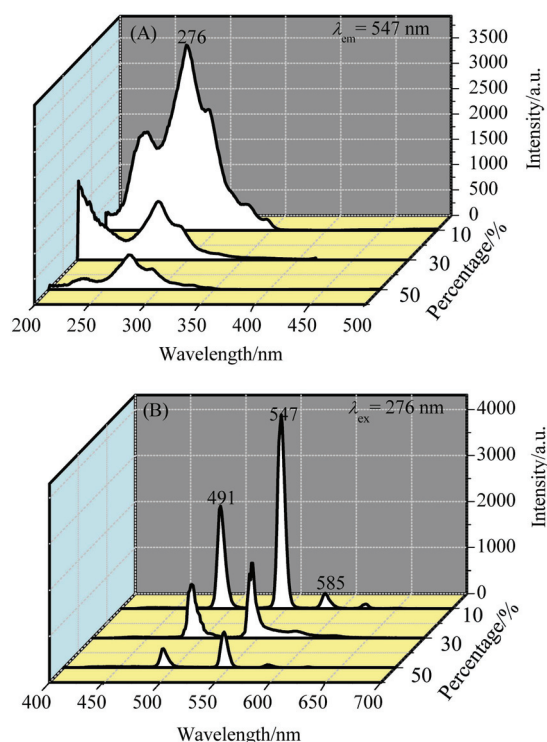


图7 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$: PVP 为 15% 时, 不同 PANI 含量的 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP 复合纤维的激发(A)及发射(B)光谱图

Figure 7 Excitation spectra (A) and emission spectra (B) of $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP composite nanofibers at different PANI percentage when the mass ratio of $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ to PVP was 15%

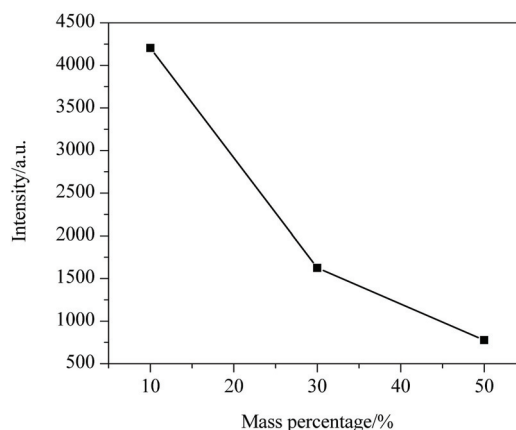


图8 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$: PVP 为 15% 时, $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP 复合纳米纤维在 547 nm 处的发光强度与 PANI 含量的关系

Figure 8 Relationship between PANI percentage and luminescent intensities at 547 nm for $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP composite nanofibers when the mass ratio of $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ to PVP was 15%

2.3 电性质分析

在 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$: PVP 为 15% 时, 掺杂不同含量的 PANI 得到不同配比的 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP 复合纳米纤维, 电性质(介电常数、介电损耗、电导率)分析结果如图 9~12, 未掺杂 PANI 的 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PVP 复合纳米纤维的电性质在高频和低频下均无明显变化, 而掺杂聚苯胺粉末的 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ /PANI/PVP 复合纳米纤维

则表现出较为明显的变化。

图 9 是不同 PANI 含量的复合纳米纤维在室温下对介电常数的对比分析图。介电常数(Dielectric Constant)是介质在外加电场时会产生感应电荷而削弱电场, 原外加电场(真空中)与最终介质中电场的比值, 公式为: $\epsilon = C \cdot 4\pi k d / S$ (ϵ -介电常数; C -电容; k -静电力常数; d -两板间距离; S -正对面积)。介电常数分析表明, 随 PANI 含量的增加, 其介电常数逐渐增大; 在测试频率范围内, 随着交流电频率的增加, 其介电常数在 1~10 Hz 之间下降较快, 在 10~10⁶ Hz 范围内保持相对稳定。

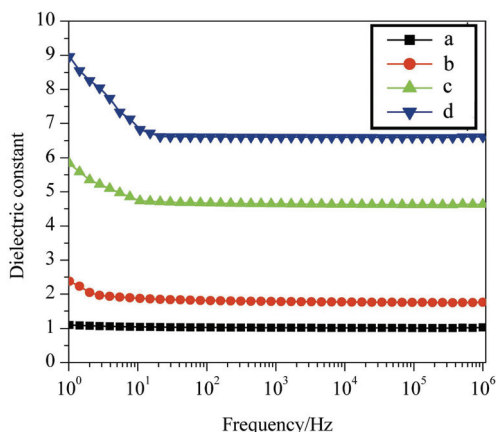


图 9 Tb(BA)₃phen : PVP 为 15% 时, Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维的介电常数随频率变化曲线

Figure 9 Variation of dielectric constant of Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers with alternating current frequency when the mass ratio of Tb(BA)₃phen to PVP was 15%. The mass ratio of PANI to PVP was: 0 : 10 (a, S8), 1 : 10 (b, S3), 3 : 10 (c, S6), 5 : 10 (d, S7), respectively

图 10 为不同频率下其介电损耗的变化曲线, 介电损耗(DL-Dielectric Loss)是指电介质在交变电场中, 由于消耗部分电能而使电介质本身发热的现象。分析表明, 随着 PANI 含量的增加, 复合纳米纤维的介电损耗逐渐增大, 当 PANI : PVP 为 10%(曲线 b)时, 其介电损耗几乎无变化, 在测试范围内, 随交流电频率的增加, 保持相对稳定, 当 PANI : PVP 为 30%(曲线 c)和 50%(曲线 d)时, 复合纳米纤维的介电损耗有较为明显的增大, 随交流电频率的增加, 在 1~10² Hz 之间产生损耗, 将部分电能转化为热能; 在 10²~10⁶ Hz 范围内对交流电几乎没有响应, 不损耗电能。因此, 可在不同的频率范围选择该复合纳米纤维不同的性质进行应用。

图 11 是复合纳米纤维在室温下的电导率随频率的变化曲线, 随 PANI 含量的增大, 复合纳米纤维的电导率逐渐增大, 在测试频率范围内, 复合纳米纤维的电导率在 1~10⁴ Hz 之间时较缓慢, 在 10⁴~10⁶ Hz 逐渐增大(如图 11 插图所示), 当 PANI : PVP 为 50%(曲线 d)时, 复合纳米纤维的电导率在高频区域 10⁵~10⁶ Hz 内有较为明显的增大, 这是由于 PANI 的含量增多, 使 PANI 颗粒分布密集, 相互接触的几率增大而导致电导率增

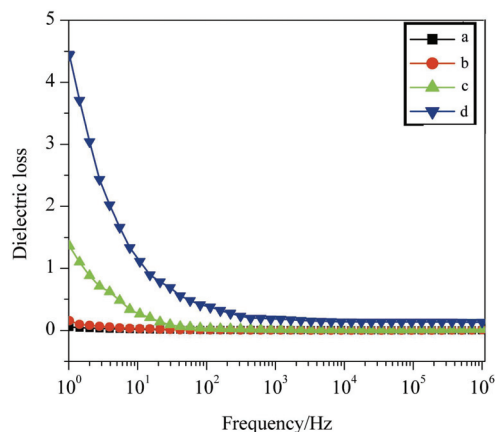


图 10 Tb(BA)₃phen : PVP 为 15% 时, Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维的介电损耗随频率变化曲线

Figure 10 Variation of dielectric loss of Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers with alternating current frequency when the mass ratio of Tb(BA)₃phen to PVP was 15%. The mass ratio of PANI to PVP was: 0 : 10 (a, S8), 1 : 10 (b, S3), 3 : 10 (c, S6), 5 : 10 (d, S7), respectively

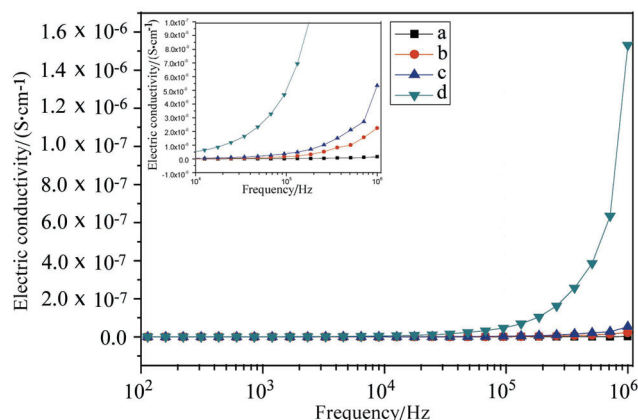


图 11 Tb(BA)₃phen : PVP 为 15% 时, Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维的电导率随频率变化曲线

Figure 11 Variation of electric conductivity of Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers with alternating current frequency when the mass ratio of Tb(BA)₃phen to PVP was 15%. The mass ratio of PANI to PVP was: 0 : 10 (a, S8), 1 : 10 (b, S3), 3 : 10 (c, S6), 5 : 10 (d, S7), respectively

加。图 12 为复合纳米纤维在高频 10⁶ Hz 下的电导率与 PANI 含量的关系, 可见随加入聚苯胺量的增加, 其电导率逐渐增大, 当 PANI : PVP 为 50% 时, 在 10⁶ Hz 高频下电导率达 1.531 × 10⁻⁶ S/cm。

3 结论

采用静电纺丝法制备了光电双功能 Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维, 用 Shapiro-Wilk 方法对纤维直径进行检验, 在 95% 的置信度下, 纤维直径分布属于正态分布, 直径为 (331 ± 43) nm。在 276 nm 紫外光激发下, Tb(BA)₃phen/PVP 复合纳米纤维在 491, 547 和 585 nm 出现了 3 个发射峰, 对应 Tb³⁺ 离子的

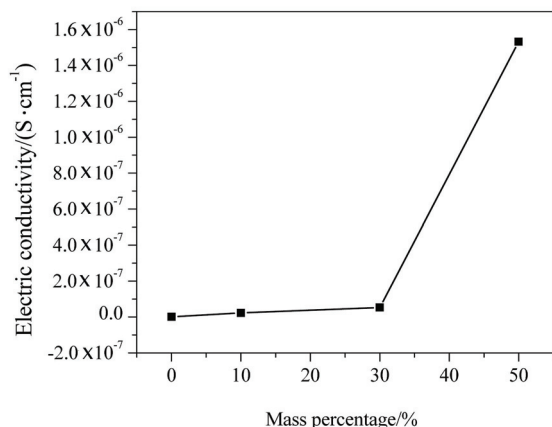


图 12 Tb(BA)₃phen : PVP 为 15% 时, Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维在 10⁶ Hz 的电导率与 PANI 含量的关系

Figure 12 Relationship between PANI percentage and electric conductivity at 10⁶ Hz for Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers when the mass ratio of Tb(BA)₃phen to PVP was 15%

⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₅ 和 ⁵D₄→⁷F₄ 跃迁。在 PANI 含量固定时, 其荧光发射强度随着 Tb(BA)₃phen : PVP 的比值的增加呈先增大后减小的趋势, 并在 Tb(BA)₃phen : PVP 为 15% 时荧光发射最强; 掺杂不同含量的 PANI 对发光影响较大, 当 Tb(BA)₃phen : PANI : PVP 的质量比为 15 : 10 : 100 时复合纳米纤维的荧光发射最强; 当铽配合物含量固定时, 随着 PANI 掺入量逐渐增多, 其导电性能逐渐增强, 在 PANI 掺入量占 PVP 的 50% 时, 其电导率在高频电场下(10⁶ Hz)可达 1.531 × 10⁻⁶ S/cm。

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, MW ≈ 90000), 浓盐酸, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 苯甲酸(HBA), 邻菲罗啉(phen), 苯胺, 过硫酸铵(APS), 无水乙醇, 以上试剂均为分析纯试剂, 氧化铽的纯度为 99.99%, 蒸馏水由实验室自制。

XL-30 型场发射扫描电镜(荷兰 FEI 公司); ISIS-300 型 X 射线能量色散谱仪(英国 Oxford 公司); F-7000 FL 荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司); Concept 80 宽频介电松弛谱仪(德国 Novocontrol 公司)。

4.2 聚苯胺的制备

将 23.2825 g 苯胺加入到 500 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸水溶液中(溶液 A), 于 5 °C 下搅拌 1 h, 将 58 g 过硫酸铵溶于 500 mL 浓度为 1 mol/L 盐酸水溶液中(溶液 B), 将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 并在冰水浴中继续搅拌 1.5 h, 4 °C 环境下静置 48 h, 用浓度为 1 mol/L 的盐酸水溶液洗涤, 经过滤、干燥后得到墨绿色聚苯胺^[31,32]。

4.3 稀土配合物 Tb(BA)₃phen 的制备

将 Tb₄O₇ 溶于浓盐酸中, 蒸发出过量的浓盐酸得到 TbCl₃, 将结晶物溶于无水乙醇中; 将苯甲酸(HBA)和邻

菲罗啉(Phen)按化学式 Tb(BA)₃phen 的物质的量比分别溶于无水乙醇, 配制成 0.1% 的配体溶液。在 50~60 °C 的水浴中, 将邻菲罗啉(Phen)配体溶液和苯甲酸(HBA)配体溶液分别滴加到 TbCl₃ 的乙醇溶液中, 加入浓 NH₃·H₂O 调节 pH 为 6~6.5 之间, 在滴加过程中会不断产生白色沉淀, 搅拌, 使之反应 3 h, 所得沉淀物分别用乙醇和水洗涤 3 次, 最后于 60 °C 干燥 12 h, 得到稀土铽配合物 Tb(BA)₃phen^[33]。

4.4 前驱体溶液的制备

在室温下, 称取一定量的已制备的聚苯胺(PANI)粉末加入到 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中, 盛放于有盖的磨口锥形瓶中, 超声 20 min 后, 磁力搅拌混合均匀, 然后加入一定量的稀土配合物[Tb(BA)₃phen], 再向上述溶液中缓慢加入适量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 继续磁力搅拌 12 h, 将溶液静置 30 min 得到静电纺丝前驱体溶液。具体溶液配比见表 1 所示(文中出现的物质配比均为质量比)。

表 1 制备 Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维的前驱体溶液物质配比

Table 1 Material ratios of precursors solution for preparing Tb(BA)₃phen/PANI/PVP composite nanofibers

Sample	Composition			
	PANI/g	Tb(BA) ₃ phen/g	PVP/g	DMF/g
S1	0.18	0.09	1.8	8.2
S2	0.18	0.18	1.8	8.2
S3	0.18	0.27	1.8	8.2
S4	0.18	0.36	1.8	8.2
S5	0.18	0.45	1.8	8.2
S6	0.54	0.27	1.8	8.2
S7	0.9	0.27	1.8	8.2
S8	0	0.27	1.8	8.2

4.5 Tb(BA)₃phen/PANI/PVP 复合纳米纤维的制备

将纺丝前驱体溶液转移到喷嘴内径为 0.5 mm 的注射器中, 注射器内的溶液中插入碳棒作阳极, 用铁丝网做阴极, 两极通过高压直流电源连接, 喷嘴和铁丝网之间的距离为 15 cm, 将两极电压调到 11 kV, 喷头与水平方向呈 45°角, 相对湿度 50%~70%, 接通电源, 在铁丝网上收集到产物。

References

- [1] Hong, X.-Y.; Yun, Z.-L.; Fang, Y.; Shuai, J.-Z.; Xi, L.-S. *Mater. Sci. Forum* **2011**, 688, 74.
- [2] Zhang, H.; Song, H.-W.; Dong, B.; Han, L.-L.; Pan, G.-H.; Bai, X.; Fan, L.; Lu, S.-Z.; Zhao, H.-F.; Wang, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9155.
- [3] Liao, F.-H.; Li, J.-R. *Colloids Surf. A* **2011**, 10, 1102.
- [4] Huang, L.-B.; Cheng, L.-H.; Yu, H.-Q.; Zhou, L.; Sun, J.-S.; Zhong, H.-Y.; Li, X.-P.; Zhang, J.-S.; Tian, Y.; Zheng, Y.-F.; Yu, T.-T.; Wang, J.; Chen, B.-J. *Physica B: Condensed Matter* **2011**, 406, 2745.

- [5] Wang, H.-H.; He, P.; Yan, H.-G.; Gong, M.-L. *Sens. Actuators B: Chem.* **2011**, *156*, 6.
- [6] Yuan, J.-L.; Wang, G.-L. *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 559.
- [7] Broda, C. R.; Lee, J. Y.; Sirivisoot, S.; Schmidt, C. E.; Harrison, B. S. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2011**, *98*, 509.
- [8] MacDiarmid, A. G.; Yang, L.-S.; Huang, W.-S.; Humphrey, B. D. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 393.
- [9] Dewberry, D. W. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1022.
- [10] Barros, R. A.; Martins, C. R. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 35.
- [11] Yoshioka, Y.; Jabbour, G. E. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 779.
- [12] Chung, Y.-W.; Avraham, B. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 738.
- [13] Dong, X.-T.; Liu, L.; Wang, J.-X.; Liu, G.-X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, *31*, 20. (董相廷, 刘莉, 王进贤, 刘桂霞, 高等学校化学学报, **2010**, *31*, 20.)
- [14] Sun, X.; Dong, X.-T.; Wang, J.-X.; Liu, G.-X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 2262. (孙霞, 董相廷, 王进贤, 刘桂霞, 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 2262.)
- [15] Song, C.; Dong, X.-T.; Wang, J.-X.; Liu, G.-X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 1673. (宋超, 董相廷, 王进贤, 刘桂霞, 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 1673.)
- [16] Li, Y.-J.; Cao, T.-P.; Wang, C.-H.; Shao, C.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 2490. (李跃军, 曹铁平, 王长华, 邵长路, 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 2490.)
- [17] Li, Y.-J.; Cao, T.-P.; Sun, X.-L.; Shao, C.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, *31*, 16. (李跃军, 曹铁平, 孙新丽, 邵长路, 高等学校化学学报, **2010**, *31*, 16.)
- [18] Li, X.; Zhao, Y.-Y.; Lu, X.-F.; Wang, H.-Y.; Wang, C. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 2002. (李响, 赵一阳, 卢晓峰, 王海鹰, 王策, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 2002.)
- [19] Huang, H.-M.; Li, Z.-Y.; Yang, F.; Wang, W.; Wang, C. *Chem. J. Chin. Univ.* **2007**, *28*, 1200. (黄绘敏, 李振宇, 杨帆, 王威, 王策, 高等学校化学学报, **2007**, *28*, 1200.)
- [20] Teo, W.-E.; Inai, R.; Ramakrishna, S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12*, 13002.
- [21] Bellan, L. M.; Craighead, H. G. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 304.
- [22] Hou, Y.; Dong, X.-T.; Wang, J.-X.; Liu, G.-X.; Li, L.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 225. (侯远, 董相廷, 王进贤, 刘桂霞, 李乐慧, 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 225.)
- [23] Song, C.; Dong, X.-T.; Wang, J.-X.; Liu, G.-X. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1186. (宋超, 董相廷, 王进贤, 刘桂霞, 化学学报, **2011**, *69*, 1186.)
- [24] Wang, J.-X.; Zhang, H.; Dong, X.-T.; Xu, S.-Z.; Liu, G.-X. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 501. (王进贤, 张贺, 董相廷, 徐淑芝, 刘桂霞, 化学学报, **2010**, *68*, 501.)
- [25] Wang, J.-X.; Dong, X.-T.; Cui, Q.-Z.; Liu, G.-X.; Yu, W.-S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 2514.
- [26] Song, C.; Dong, X.-T.; Wang, J.-X.; Liu, G.-X. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2471. (宋超, 董相廷, 王进贤, 刘桂霞, 化学学报, **2011**, *69*, 2471.)
- [27] Zhang, D.-M.; Chang, J. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3283.
- [28] Edwards, M. D.; Mitchell, G. R.; Mohan, S. D.; Olley, R. H. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1175.
- [29] Jin, H.-L.; Dong, X.-T.; Xu, S.-Z.; Wang, J.-X. *New Chem. Mater.* **2008**, *36*, 49. (金怀龙, 董相廷, 徐淑芝, 王进贤, 化工新型材料, **2008**, *36*, 49.)
- [30] Cao, T.-P.; Li, Y.-J.; Wang, Y.; Shao, C.-L. *Acta Polym. Sinica* **2010**, (12), 1464. (曹铁平, 李跃军, 王莹, 邵长路, 高分子学报, **2010**, (12), 1464.)
- [31] Zhang, Q.-H.; Wang, X.-H.; Jing, X.-B. *Chem. World* **2001**, *53*, 242. (张清华, 王献红, 景遐斌, 化学世界, **2001**, *53*, 242.)
- [32] Kim, J.; Kwon, S.; Ihm, D. W. *Curr. Appl. Phys.* **2007**, *7*, 205.
- [33] Wang, Z.-X.; Chen, H.; Tan, M.-J. *Spectrosc. Spectr. Anal.* **2005**, *25*, 1106. (王正祥, 陈洪, 谭美军, 光谱学与光谱分析, **2005**, *25*, 1106.)

(Qin, X.)