

十聚钨酸/聚乙烯醇导电膜的制备

朱思三* 唐立昊 岳 斌 林秉发**

(复旦大学化学系 上海 200433)

关键词 十聚钨酸, 聚乙烯醇, 薄膜, 导电性

多酸的固体和材料化学是多酸化学的一个新兴领域和重要的发展方向^[1], 已经显示出广阔的应用前景, 如 Keggin 型的钨磷酸、钼磷酸具有良好的质子导电性, 已被制成质子导电膜, 在固体修饰电极、电致变色材料及离子选择性电极方面也已得到实际应用^[2~4]. 在各类多酸中, 由于十聚钨酸阴离子 $W_{10}O_{32}^{4-}$ 具有光致催化性质, 对它的研究令人瞩目. 但 $W_{10}O_{32}^{4-}$ 在水溶液中不稳定, 易转化为多种阴离子的平衡混合物^[1], 固态形式仅限于它的盐类(主要是有机胺盐)^[5,6]. 最近我们发现粉状白钨酸^[7]在聚乙烯醇(PVA)或其它高分子水溶液中有相当大的溶解度, 可以得到稳定的十聚钨酸溶液^[8], 并进而得到含十聚钨酸的高分子薄膜. 通过光谱鉴定和组成分析, 证明了在聚乙烯醇存在下, 十聚钨酸能以固态形式存在, 而且这是首例十聚钨酸/高分子复合物. 我们还研究了组成、湿度、光致变色对复合物薄膜导电性的影响.

1 实验

1.1 仪器与试剂

TJ-270 型红外光谱仪, UV-240 型紫外可见光谱仪, LCT-2 型差热分析仪, GGY125W 荧光汞灯. 薄膜电阻用四探针法在控制湿度及温度的体系中测定. 复合物薄膜中 WO_3 , PVA 及水的含量由热重分析法确定. 粉状白钨酸(简称为 WPTA, 化学式 $WO_3 \cdot 1.5H_2O$)按文献^[7]合成.

1.2 复合物薄膜的制备

将 PVA(聚合度为 1800 ± 100) 0.5g 溶于 200ml 沸水中, 在近沸状态下分别加入 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5g WPTA 粉末, 剧烈搅拌, 直至 WPTA 基本溶解. 过滤除去少许不溶物, 小火蒸发至溶液呈粘稠状, 均匀铺于塑料平板上, 自然晾干, 得到无色透明的复合物薄膜样品 No. 1 ~ No. 5 (以上操作均须很好避光).

2 结果与讨论

2.1 复合物的组成

* 男, 57 岁, 教授, ** 现在上海浦东新区教育学院工作

收稿日期: 1998-05-07, 修回日期: 1998-08-24, 国家自然科学基金(29571009)资助项目

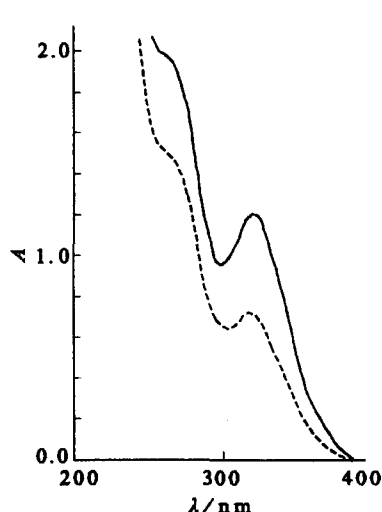


图1 复合物薄膜及水溶液中 $W_{10}O_{32}^{4-}$ 的紫外吸收光谱
—薄膜(No.2),以纯 PVA 膜为参比;
---水溶液,以 PVA 水溶液为参比;
 $W_{10}O_{32}^{4-}$ 浓度为 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

复合物薄膜及水溶液中 $W_{10}O_{32}^{4-}$ 的紫外吸收光谱如图 1 所示. $W_{10}O_{32}^{4-}$ 在 320nm 处有一特征吸收峰,这与连接两个 $[W_5O_{16}]$ 单元的 4 个近于线性的 W—O—W 桥键有关,归属于 O_b , 线性 $\rightarrow W^V$ 最低能量的电荷转移(LCT)^[9]. 复合物薄膜的红外光谱数据列于表 1. 各 W—O 振动谱带与文献值^[10] 相符. 根据紫外和红外光谱的结果,可知复合物薄膜中的多酸应以十聚钨酸的形式存在. 为进一步证实这一点,将复合物薄膜溶于热水中,用标准 NaOH 溶液滴定,薄膜中的 $c(H^+)$ 与 $c(W_{10}O_{32}^{4-})$ 的比值为 4.0,与十聚钨酸 $H_4W_{10}O_{32}$ 化学式相符. 因此可将复合物薄膜的化学通式写为 $H_4W_{10}O_{32} \cdot xVA \cdot yH_2O$ [为方便计, PVA 的成分以其单体单元 CH_2CHOH (VA) 来表示]. 表 2 列出各样品的化学组成.

多酸表面的氧原子与周围介质的一些活泼氢之间通常存在氢键作用^[1], 但由于复合物薄膜中不仅含有 $H_4W_{10}O_{32}$ 和 PVA, 还含有大量水分子, 这三种物种之间以及每一物种的内部均存在着氢键, 因此 $W_{10}O_{32}^{4-}$ 与 PVA 之间的氢键就无法分辨出来, 薄膜样品中 PVA 的振动谱带与纯 PVA 相比变化并不明显.

表 1 复合物薄膜的 IR 数据(cm^{-1})

No.	ν_{O-H}	ν_{C-H}	δ_{O-H}	ν_{C-OH}	W—O _t	W—O _b —W	W—O _c —W
1	3320	2924	1410	1086	954	890	788
2	3340	2920	1410	1085	955	890	794
3	3326	2928	1402	1084	952	888	788
4	3330	2928	1402	1082	960	894	794
5	3330	2922	1410	1084	955	892	794
PVA	3328	2916	1414	1084			
$(Bu_3NH)_4W_{10}O_{32}$ ^[10]					950	890	790

表 2 复合物薄膜 $H_4W_{10}O_{32} \cdot xVA \cdot yH_2O$ 的化学组成

No.	$w(WO_3)/\%$	$w(PVA)/\%$	$w(H_2O)/\%$	x	y
1	46.08	46.10	7.82	~ 53	~ 22
2	56.17	36.06	7.77	~ 34	~ 18
3	61.77	32.41	5.82	~ 28	~ 12
4	68.24	26.23	5.53	~ 20	~ 10
5	72.69	21.17	6.14	~ 15	~ 11

2.2 复合物中十聚钨酸的稳定性

$H_4W_{10}O_{32}$ 在水溶液中很不稳定, 易分解为其它多酸物种, 直至析出钨酸沉淀为止, 但它的分解机理迄今仍不清楚. 对 $H_4W_{10}O_{32}$ 浓度约为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水溶液的紫外吸收光谱在 320nm 处吸收峰的强度进行跟踪检测, 发现当 PVA 不存在的情况下, 该吸收峰不到 48h 即完全

消失;但若存在 PVA(如按制备 No.2 薄膜所得的水溶液),320nm 处吸收峰的强度经过两周后也无明显变化.薄膜中十聚钨酸更为稳定,干燥状态下薄膜中的 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 可保持数月而无明显分解迹象.

尽管 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 的分解机理尚不清楚,但其分解过程与水分子或水合质子对其表面氧原子的进攻有关,而 PVA 的存在,一方面由于其醇羟基与 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 表面氧原子有氢键作用,占据了部分易被水分子或水合质子进攻的位置;另一方面 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 分子被高分子链所包围,使得水分子或水合质子不易接近 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 分子.这两方面的因素都导致了 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 在 PVA 水溶液中稳定性增加,而在固体薄膜中,由于水分子含量大为减小,且各物种进一步被“固定”,因此薄膜中 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 的稳定性更是大增.

2.3 复合物薄膜的导电性

多酸晶体中水分子表现出十分明显的热运动^[11],对多酸的 ^1H NMR 研究表明质子在其中可以通过氢键进行迁移,并且迁移速度非常快^[5],这使得多酸具有良好的质子导电性.PVA 是一种绝缘性能良好的高分子材料,干燥的纯物质的电阻率高达 $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$.一般说来,在 PVA 这一类高分子中,外加杂质离子是其导电的主要载流子.在 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ /PVA 复合物中, $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 分子与 PVA 分子、水分子之间存在着大量的氢键作用,多酸阴离子体积巨大,又被氢键所“固定”,不能迁移,但它的酸质子则可以通过这些氢键发生迁移,使复合物薄膜成为质子导体.各薄膜样品在不同湿度下的电导率见表 3.

表 3 不同湿度下各薄膜样品的电导率 $\sigma(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})^*$

No.	湿度				$c_{\text{W}_{10}}/c_{\text{VA}}$
	0%	44%	87%	100%	
1	—	—	—	$\sim 1 \times 10^{-5}$	0.19
2	—	—	$\sim 1 \times 10^{-5}$	3×10^{-5}	0.29
3	—	$\sim 1 \times 10^{-5}$	3×10^{-5}	8×10^{-5}	0.36
4	3×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-3}	0.48
5	2×10^{-4}	3×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	0.67

* 温度: $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

电导率数据表明,一定湿度下,复合物薄膜的电导率随 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 的浓度($c_{\text{W}_{10}}$)的增大而升高,这是因为十聚钨酸浓度的增大,使得作为载流子的质子浓度也随之增大的缘故.

对于离子传导的物质而言,一定条件下载流子转移愈容易,电导率愈高,因此周围环境如相对湿度的变化对物质的电导率影响很大.对作为质子导体的 12-钨磷酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和 12-钼磷酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)的研究^[3,11]表明,在不同湿度下,它们的晶体中所含结晶水的数量(即 n 值)不同,结晶水含量愈高,形成的氢键愈多,质子的迁移也就越容易,电导率也就愈大. $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ /PVA 复合物薄膜的情况相似,即在一定温度下,薄膜电导率随湿度的增大而增大.如表 3 所示, No.5 薄膜 $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 15\text{VA} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 在 0% 湿度时 σ 值为 $2 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而在 100% 湿度下 σ 值达到 $1 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,与 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 的 σ 值^[11]相当,这也进一步证明了其质子导电的机理.

复合物薄膜还具有良好的光致变色性能,即使在阴天的自然光下也容易变蓝,而在紫外光照射下则迅速变为深蓝色膜.图 2 为光照前后 No.2 薄膜的紫外-可见吸收光谱.由图可见,复

合物薄膜在 320nm 处的特征吸收峰明显减弱,同时在 630nm 附近出现新的特征吸收峰,这与溶

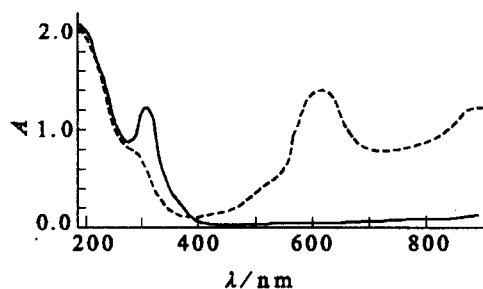


图 2 光照前后 No.2 薄膜的紫外-可见光谱

—光照前;---光照后

均以纯 PVA 膜为参比

液中十聚钨酸的 2-电子还原产物相似^[8],区别在于 320nm 处的特征吸收峰未完全消失,这表明固体中未成对电子的活化跃迁速率比溶液中要慢^[12].薄膜中 $H_4W_{10}O_{32}$ 之所以能够被光致还原形成“杂多蓝”,是由于 PVA 中的活泼氢向 $H_4W_{10}O_{32}$ 转移,使 W^{VI} 还原成 W^V ,很明显这一还原过程的发生必须要求 $H_4W_{10}O_{32}$ 与 PVA 分子之间存在氢键作用.薄膜的光致变色及其他光化学性质还有待进一步研究.

实验表明,光照后各复合物薄膜的电导率均有所下降,这与其质子导电机理有关: $[W_{10}O_{32}]^{4-}$

被还原成 $[W_2^V W_8^{VI} O_{32}]^{6-}$ 后,其表面的负电荷密度进一步增大,对质子的束缚也相应增强,同时多酸与高分子之间的氢键网络也遭到一定程度的破坏,从而使电导率有所降低.

References

- 1 M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, New York, 1983, p. 53.
- 2 O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Mikaya, *Chem. Lett.*, 1979, 17.
- 3 O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama, *Solid State Ionics*, 1981, 3/4, 347.
- 4 M. T. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 34.
- 5 T. Yamase, T. Usami, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 183.
- 6 YUE Bin, ZHU Si-San, XIE Gao-Yang, *J. Inor. Chem.*, 1992, 8, 219.
- 7 GU Yi-Dong, ZHU Si-San, *Chem. J. Chinese Univ.*, 1982, 3, 137.
- 8 YUE Bin, TANG Li-Hao, ZHU Si-San, LIN Xin-Rong, *Chem. J. Chinese Univ.*, 1998, 19, 1453.
- 9 YUE Bin, ZHU Si-San, SONG Yuan, WANG Qi-Lan, GU Yi-Dong, *Chem. J. Chinese Univ.*, 1991, 12, 1153.
- 10 J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller, U. Gerlach, *Acta Cryst.*, 1976, B32, 740.
- 11 S. Termes, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 500.
- 12 A. Hardwick, P. G. Dickens, *Solid State Ionics*, 1984, 13, 345.

Preparation of Decatungstic Acid/Polyvinyl Alcohol Conducting Films

ZHU Si - San* TANG Li - Hao YUE Bin LIN Bing - Fa

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract Decatungstic acid, $H_4W_{10}O_{32}$, can be formed and stabilized by the reaction of white powdery tungstic acid (WPTA) in aqueous solution containing polyvinyl alcohol (PVA). The $H_4W_{10}O_{32}$ /PVA adducts have been firstly prepared as a novel conducting film of a chemical formula $H_4W_{10}O_{32} \cdot x(CH_2CHOH) \cdot yH_2O$. Acid - base titration, IR and UV spectra of this film have been examined. At room temperature the films exhibit their proton conducting values from 1×10^{-5} to $1 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ under different relative humidity and chemical composition. The photochromism of the films have also been studied.

Keywords decatungstic acid, polyvinyl alcohol, film, conductivity

(Ed. PAN Bing - Feng)

Chinese Journal of Chemistry (《中国化学》)1999 年进入《SCI》

美国科技情报所 (Institution of Scientific Information) 总编 Rodney Chonka 发来 E-mail, 通知 “*Chinese Journal of Chemistry*” 从 1999 年 17 卷第 1 期开始将载文全部收入《SCI》, 并继续收入其它的 ISI 产品。

“*Chinese Journal of Chemistry*” 系中国化学会、中国科学院上海有机化学研究所主办, 向国内外公开发行的英文版刊物。所载论文涉及物理化学、无机化学、有机化学和分析化学等学科领域基础研究和应用基础研究的原始性研究成果。栏目有: Graphic Abstract, Account, Article, Note and Communication。本刊原名 “*Acta Chimica Sinica English Edition*” (《化学学报英文版》)。自 1989 年起, 内容不再与《化学学报》中文版重复, 并改为双月刊。1990 年起开始采用现刊名 “*Chinese Journal of Chemistry*”。

本刊一直为国际权威化学检索期刊 C. A. (Chemical Abstracts) 摘录。

本刊被收录的期刊和数据库还有 ISI 的 CCI (Chemistry Citation Index); ISI 的 CC (Current Contents/Physical, Chemical & Earth Sciences); 《苏联文摘杂志》; 《中国学术期刊文摘》; “中国科学数据库” (收录的主要是自然科学核心期刊); ISDS 中国国家中心 (International Serial Data System) (进入国际中心的国际数据库)。

详细介绍请见 <http://www.sioc.ac.cn> (选中出版刊物)。

Tel: 21-64163300 x 2655; Fax: 21-64166128; E-mail: bianji@pub.sioc.ac.cn。

学报联合编辑室