

聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔/TiO₂ 纳米复合材料的物理性能研究

孙建平^{1,2}, 翁家宝^{1,2}, 程云涛¹, 林 婷¹, 黄小珠¹

1. 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007
2. 福建省高分子材料重点实验室, 福建 福州 350007

摘 要 通过原位强碱诱导下的脱氯化氢缩合聚合法制备了一系列不同纳米 TiO₂ 含量的聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔/纳米二氧化钛(PMOCOPV/TiO₂)光电复合材料。红外光谱和拉曼光谱证实了在纳米 TiO₂ 表面的包覆层为 PMOCOPV。紫外-可见吸收光谱表明随着 TiO₂ 含量的增加 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的吸收强度提高。高分辨透射电镜观察发现 PMOCOPV/TiO₂ 是具有核-壳结构的纳米复合粒子, 直径约 30 nm, 其中 PMOCOPV 包覆层的厚度约为 8~10 nm。荧光光谱研究表明, PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的最大发射波长随着 TiO₂ 含量的增加发生红移, 荧光寿命约为 1 ns, 且随着 TiO₂ 含量的增加荧光强度和荧光寿命得到显著提高, 并通过 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料中的激子离化和电荷传输过程以及复合材料中的电势能级探讨了 PMOCOPV/TiO₂ 的荧光量子效率和荧光强度增加的机理。

关键词 聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔; 纳米复合材料; 物理性能; 荧光寿命

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2758-05

引 言

高分子发光材料聚对苯乙炔(PPV)是一种典型的线状共轭高分子, 具有很强的发光性能、良好的机械性能、以及成本低廉、柔韧性和成膜性好、可以大屏幕显示、能带结构通过化学方法易于调节等众多优点而备受关注, 其在发光二极管、光伏电池、传感器及非线性光学材料方面具有广阔的应用前景^[1-5]。但早期合成的无取代基的 PPV 是不溶不熔的, 加工性能差、发光效率低、亮度小、单色性差等, 严重影响了它的实用化^[6]。因此, 改善 PPV 的发光效率就成为实现实用化的重要研究课题。基于 TiO₂ 纳米微粒固有的纳米结构效应及光电特性(电荷载体、光电活性中心、光学微腔等), Hide 等^[7]首次将 TiO₂ 纳米微粒与 MEH-PPV 制成复合材料, 利用 TiO₂ 纳米微粒较高的折射系数, 在共轭聚合物中充当一个各向同性、随机的微腔, 散射受激光子, 大大增加了受激光子通过的路径长度, 减少微腔内光束的损耗率, 从而延长腔内光子的寿命, 提高了 MEH-PPV 的发光效率。

一般认为影响 PPV 的荧光量子效率的重要因素可能是 PPV 分子的空间结构和共轭程度、PPV 分子间的相对取向

及其纯度和特殊掺杂等。本文将经过表面修饰改性的纳米 TiO₂ 加入到 PMOCOPV 的前驱体中, 采用原位增强脱氯化氢缩合聚合法制备出可溶性聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔/纳米二氧化钛(PMOCOPV/TiO₂)光电复合材料, 并对其结构表征, 研究其微观形貌及光致发光性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

纳米级二氧化钛颗粒(平均粒径 20 nm, 晶型为金红石型, 武汉大学提供, 采用偶联剂对 TiO₂ 进行表面改性, 改性方法将择文发表), 对甲氧基苯酚、溴代正辛烷和叔丁醇为化学纯试剂, 甲醛、多聚甲醛、浓盐酸、四氢呋喃(THF)、乙醚、三氯甲烷、1,4-二氧六环、甲醇和无水乙醇等皆为市售分析纯试剂, 叔丁醇钾由实验室自制。

Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo, Nicolet 公司), KBr 压片; Invia 型共聚焦拉曼光谱仪(英国 Rainshaw 公司); Lambda 900 型紫外-可见吸收光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司); Tecnai F30 型场发射高分辨透射电子显微镜(荷兰 Philips-FEI 公司); FLS 920 型稳态/瞬态荧光光谱

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20471015), 福建省自然科学基金项目(2008J0143), 福建省科技重大专项项目(2005HZ01-5), 福建省青年人才基金项目(2006F3041)和福建省教育厅科技项目(JB06072)资助

作者简介: 孙建平, 1975 年生, 福建师范大学化学与材料学院讲师 e-mail: jpsun@fjnu.edu.cn

仪(英国 Edinburgh 公司)。

1.2 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的制备

将 3.0 g 金属钠与 100 mL 无水乙醇反应制备出 C₂H₅ONa/C₂H₅OH 混合溶液, 然后加入 12.4 g 对甲氧基苯酚, 在 N₂ 保护下回流约 1 h, 然后滴加 21 mL 溴代正辛烷的乙醇溶液, 在 90 °C 回流反应约 20 h, 减压蒸馏除去乙醇, 再用乙醚分离和提纯, 然后用无水乙醇重结晶, 得到白色片晶状双醚产物 1-甲氧基-4-辛氧基苯; 将 7.2 g 双醚溶于 20 mL 的 1,4-二氧六环中, 同时加入 26 mL 浓 HCl、甲醛 22 mL 和少量多聚甲醛, 通入 HCl 气体, 在 100 °C 下反应约 6 h, 冷却后析出淡黄色固体, 经重结晶、过滤和真空干燥后得到白色双氯苄粉末 1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-辛氧基苯; 最后将 4.2 g 双氯苄加入到质量分数分别为 2%, 5%, 10%, 20% 的改性 TiO₂ 和叔丁醇钾的 THF 溶液中, 在 N₂ 保护下回流反应 7 h, 经分离、洗涤、干燥得到红色的 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 曲线 *a* 和 *b* 分别是 PMOCOPV 和 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的红外光谱图。由图中曲线 *a* 可以看出, 在 881 cm⁻¹ 附近出现的 1,2,4,5-四取代苯环的特征吸收峰和 967 cm⁻¹ 附近的反式亚乙烯基中 C—H 面外弯曲振动吸收峰均为 PMOCOPV 的特征吸收带; PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料在 1 103 cm⁻¹ 处出现 Ti—O—C 键的伸缩振动吸收峰^[6, 8], 1 623 和 1 461 cm⁻¹ 处出现的吸收带为聚合物前躯体因氧化产生的 O=C—TiO₂ 伸缩振动吸收峰和增强的苯环骨架振动^[8], 800 cm⁻¹ 以下出现的吸收峰为 TiO₂ 的特征吸收带。与纯 PMOCOPV 相比, PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的特征峰均有所增强, 这可能与 PMOCOPV 和 TiO₂ 的络合作用以及 PMOCOPV 的有序性增强及分子共轭程度提高^[9]有关。

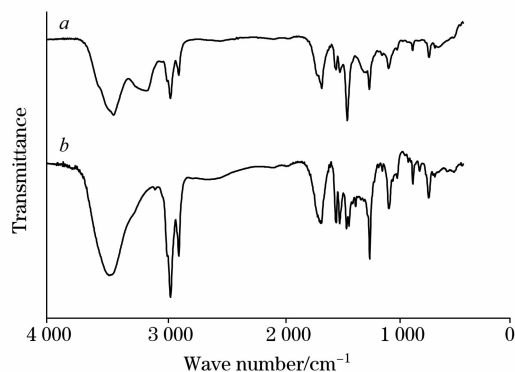


Fig. 1 Infrared spectra of *a* PMOCOPV and *b* PMOCOPV/TiO₂ nanocomposites

2.2 拉曼光谱图分析

图 2 中光谱曲线 *a* 和 *b* 分别是 PMOCOPV 和 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的拉曼光谱图。由图中曲线 *a* 可

知, 967 cm⁻¹ 出现反式亚乙烯基非平面的 C—H 扭曲振动峰; 1 112 cm⁻¹ 为苯环上的 C—H 振动峰; 1 309 cm⁻¹ 为反式亚乙烯基的 C—C 振动; 1 579 cm⁻¹ 处为反式亚乙烯基的 C=C 伸缩振动。由图中曲线 *b* 可见, PMOCOPV 的特征峰在 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料中均有所增强, 表明 PMOCOPV 与 TiO₂ 间产生了很强的相互作用, TiO₂ 掺入到 PMOCOPV 中会导致分子主链共轭程度的提高^[8, 10]。

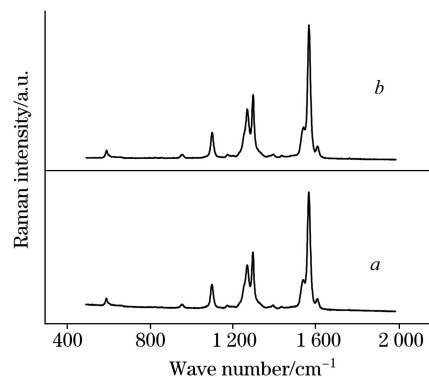


Fig. 2 Raman spectra of *a* PMOCOPV and *b* PMOCOPV/TiO₂ nanocomposites

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

图 3 是 PMOCOPV 和 TiO₂ 质量分数分别为 2%, 5%, 10% 和 20% 时 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱图。由图可知, 在波长 400~550 nm 范围内, PMOCOPV 存在显著的吸收, 对应于 $\pi-\pi^*$ 跃迁的最大吸收波长为 489 nm, 表明经过聚合反应, 已生成共轭链, 从而使聚合物在可见光区有较强的吸收。无取代基的聚对苯乙炔 (PPV) 的最大吸收峰位于 400 nm^[11], 与其相比, PMOCOPV 的最大吸收峰出现红移现象, 这主要是由于苯环上烷氧基的给电子效应增大了共轭主链上 π 电子的离域性^[12]。此外, 在 294 nm 处出现的吸收峰是苯环上的 *p* 电子发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致。与纯 PMOCOPV 相比, PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的吸收峰位置基本没有变化, 但随着 TiO₂ 质量分数的增加, 复合材料在紫外和可见光区域的吸收强度逐渐增强, 表明 TiO₂ 的加入使 PMOCOPV 分子链的有序性和共轭程度加强。

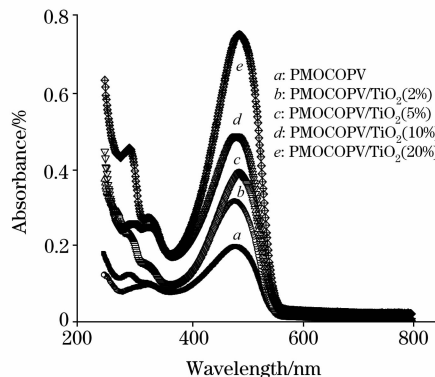


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PMOCOPV and PMOCOPV/TiO₂ nanocomposites

2.4 透射电镜分析

图 4 为 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的高分辨透射电镜照片。从 14.5 万倍的图(a)可以看出, 纳米 TiO₂ 微球分散在 PMOCOPV/TiO₂ 复合材料形成的絮状薄膜中, 粒子形状比较均匀, 有序性较好; 图(b)为 49 万倍下 PMOCOPV/TiO₂ 复合材料的截面图, 由图可知, PMOCOPV/TiO₂ 是具有核-壳结构的纳米复合粒子, 直径约 30 nm, 其中 TiO₂ 直径约为 20 nm, PMOCOPV 在纳米 TiO₂ 表面包覆层的厚度约为 8~10 nm。

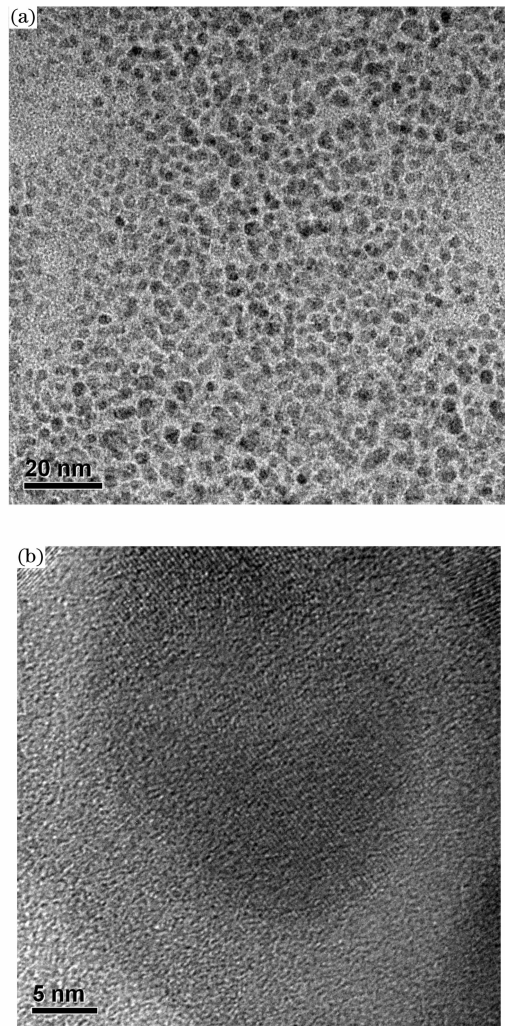


Fig. 4 HRTEM micrographs of PMOCOPV/TiO₂ nanocomposites

2.5 荧光光谱分析

图 5 是激发波长为 370 nm 时 PMOCOPV 和 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的固体荧光光谱图。从图中可以看出, 纯 PMOCOPV 的最大发射波长在 628 nm 处; TiO₂ 的质量分数为 2%, 10% 和 20% 时, PMOCOPV/TiO₂ 的最大发射波长分别位于 632, 636 和 641 nm, 出现红移现象, 此外随着 TiO₂ 含量的增加, PMOCOPV/TiO₂ 的荧光强度得到大幅度提高。

本文采用时间相关单光子计数法测定了 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料固体粉末的荧光寿命, 它们的荧光强度衰减曲线按照函数 $\text{Fit} = A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$ 进行拟合, 拟合结果如图 6 所示。当 TiO₂ 的质量分数为 2%, 5% 和 10% 时, PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的荧光寿命

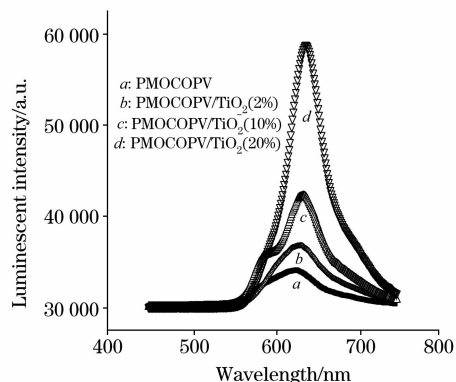


Fig. 5 Photoluminescence spectra of PMOCOPV and PMOCOPV/TiO₂ nanocomposites

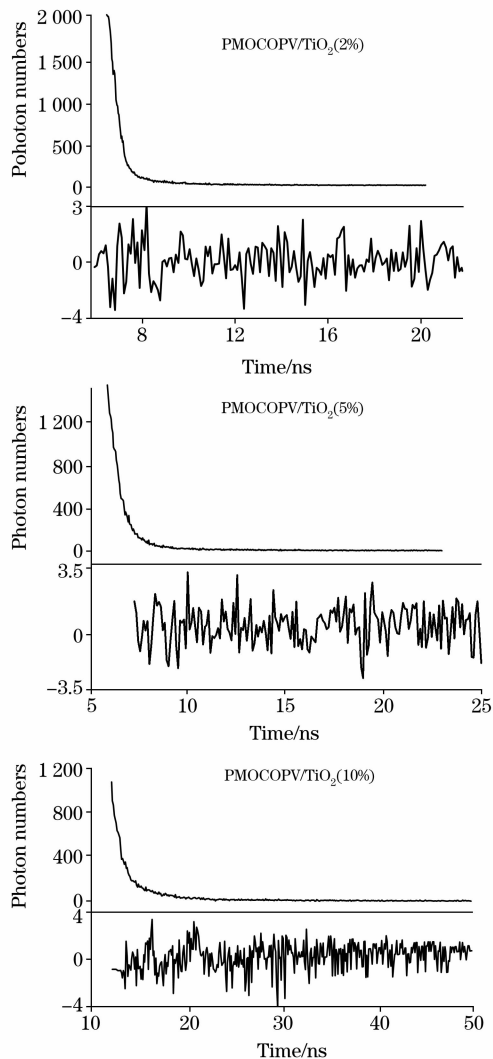


Fig. 6 Fluorescence decay curves of PMOCOPV/TiO₂ nanocomposites

分别为 0.60, 0.92 和 1.33 ns。由此可知, 随着 TiO₂ 含量的增加, 复合材料的荧光量子效率显著提高。电子给体 PMOCOPV 和电子受体 TiO₂ 均为半导体材料, 根据 Spittler^[13] 提出的模型, 给体和受体之间电子转移的概率 (j) 可以表示为 $j \propto \exp[-(E_{A/A^-}^0 - E_{D/D^+}^0)/(4\lambda kT)]$, 式中 E_{A/A^-}^0 和 E_{D/D^+}^0 分别为受体和激发态给体的电位。可见, 激发单重态的 PMOCOPV 分子向 TiO₂ 的导带注入电子的能力取决于两者之间的电位差。为了研究材料的荧光机制, 图 7 给出了 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料有机-无机界面处的激子离化和电荷传输过程示意图。当 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料吸收光子后, 使得电子从 PMOCOPV 转移到 TiO₂ 纳米晶上, 而空穴从 TiO₂ 纳米晶转移到 PMOCOPV 上, 这样就造成了电荷分离^[14]。图 8 给出了光诱导电荷分离和复合在 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料中的电势能级图^[15, 16]。由图可知, PMOCOPV 的价带高于纳米 TiO₂, 光生空穴可以从 TiO₂ 转移到 PMOCOPV 中, 而纳米 TiO₂ 的最低空轨道 LUMO 较 PMOCOPV 低, 光激发电子很容易从 PMOCOPV 转移到 TiO₂ 纳米晶的表面上。这种界面电荷的转移和分离可以减缓激子的速率, 使得 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的荧光量子效率和荧光强度增加, 为 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料应用于电致发光器件提供了理论依据。

与 Zhang^[6] 采用溶胶-凝胶法制备的 PPV/TiO₂ 复合材料出现荧光猝灭的规律不同, 研究中发现随着 TiO₂ 含量的增加, PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料的荧光强度和荧光量

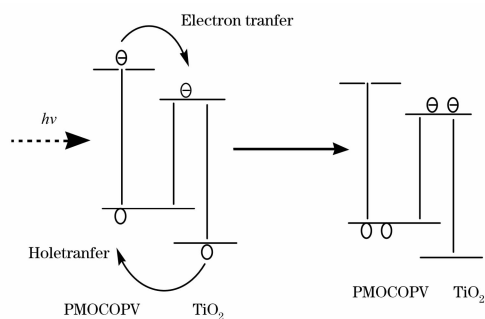


Fig. 7 Schematic illustration of the exciton and charge transfer and exciton dissociation in PMOCOPV/TiO₂ nanocomposites

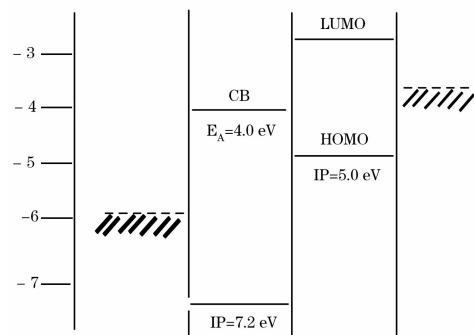


Fig. 8 Potential energy diagram for PMOCOPV/TiO₂ nanocomposites

子效率都得到显著的提高, 这一方面可能是由于 TiO₂ 被改性, 提高了其与 PMOCOPV 分子的相容性, 通过原位增强聚合反应, PMOCOPV 分子被牢固地包覆在 TiO₂ 表面, 限制了 PMOCOPV 分子的扭曲和振动, 其非辐射跃迁受到抑制, 从而使荧光强度增强; 另一方面 PMOCOPV 分子链在 TiO₂ 基质表面出现一定程度的取向, 因而很可能导致 PMOCOPV 链的有序性和共平面性得以加强, 增加了 π 电子的离域性, 这在红外和拉曼光谱中得到一定的体现, 其次分子主链有效共轭程度增强也有利于提高 PMOCOPV 的荧光寿命及发光效率^[17]。

3 结论

通过原位聚合方法合成了一系列不同纳米 TiO₂ 含量的 PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料, 利用 FTIR, Raman, UV-Vis, HRTEM 和荧光光谱等对复合材料的结构和光物理性能进行了研究。结果表明, PMOCOPV 包覆在纳米 TiO₂ 表面, 包覆层的厚度约为 8~10 nm, PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料形成直径约 30 nm 的核-壳结构, 而且粒子分散性好; PMOCOPV/TiO₂ 纳米复合材料在紫外和可见光区域均有较强吸收, 其最大发射波长随着 TiO₂ 含量的增加发生红移, 荧光寿命约为 1 ns, 荧光强度和寿命随着掺杂 TiO₂ 含量的提高得到显著加强, 复合材料的荧光量子效率得到明显改善, 为其作为电致发光器件的发光层物质创造了有利条件。

参 考 文 献

- [1] Burroughes J H, Bradley D D, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539.
- [2] Byung Duk Yang, Ki Hyun Yoon, Kyung Won Chung. Materials Chemistry and Physics, 2004, 83: 334.
- [3] Young Kwan Kim, Kwaung Youn Lee, Oh Kwan Kwon, et al. Synthetic Metals, 2000, 111-112: 207.
- [4] NIU Lian-bin, XU Zheng, TENG Feng, et al(牛连斌, 徐征, 滕枫, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2007.
- [5] Piovesan Erick, Silva R A, Marletta Alexandre. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 3711.
- [6] Zhang Jing, Wang Bojie, Ju Xin, et al. Polymer, 2001, 42: 3697.
- [7] Hide F, Schwartz B J, Diaz-Curcia M A. Chem. Phys. Lett., 1996, 256: 424.
- [8] Yang S H, Nguyen T P, Le Rendu P, et al. Composites, Part A, 2005, 36(4): 509.

- [9] Halliday A D, Bum P L, Bradley D D C. *Adv. Mater.*, 1993, 5(1): 40.
- [10] Alimi K, Molinie P, Blel N, et al. *Synthetic Metals*, 2002, 126: 19.
- [11] Dieter O, Alfred T, Johannes G, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 1902.
- [12] SUN Jian-ping, BAI Yong-lin, WU Hong-cai, et al(孙建平, 白永林, 吴洪才, 等). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2003, 20(6): 537.
- [13] Sonntag L P, Spitler M L. *Journal of Phys. Chem.*, 1985, 89: 1453.
- [14] TANG Ai-wei, TENG Feng, GAO Yin-hao, et al(唐爱伟, 滕枫, 高银浩, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(12): 2169.
- [15] Salafsky J S. *Physical Review B*, 1999, 59(16): 10885.
- [16] Salafsky J S, Lubberhuizen W H, Schropp R E I. *Chemical Physics Letters*, 1998, 290: 297.
- [17] Chang W P, Wang W T. *Polymer*, 1996, 37(19): 4229.

Photophysical Properties of Poly (2-Methoxy-5-Octyloxy)-*p*-Phenylene Vinylene/TiO₂ Nano-Composites

SUN Jian-ping^{1,2}, WENG Jia-bao^{1,2}, CHENG Yun-tao¹, LIN Ting¹, HUANG Xiao-zhu¹

1. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

2. Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fuzhou 350007, China

Abstract The photoelectric composites of poly (2-methoxy-5-octyloxy)-*p*-phenylene vinylene/nanometer TiO₂ (PMOCOPV/TiO₂) with different nanometer TiO₂ amount were synthesized through dehydrochlorination in-situ polymerization. The results of Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy indicated that the surface of nanometer TiO₂ was coated with PMOCOPV. UV-Vis spectrum showed that the absorption of PMOCOPV/TiO₂ nano-composites was strengthened in the range of violet and visible light with the contents of TiO₂ increasing. The composite dimensions were observed by highly resolution transmission electron microscope, PMOCOPV/TiO₂ nano-composites dispersed uniformly and possessed core-shell structure, the diameter of PMOCOPV/TiO₂ was measured to be about 30 nm, and the thickness of the PMOCOPV coating was about 8-10 nm. Photoluminescence spectroscopy indicated that the maximum emission wavelength of the PMOCOPV/TiO₂ was red-shifted with increasing TiO₂ concentration. The fluorescence lifetime of PMOCOPV/TiO₂ was about 1 ns. The intensity and lifetime of fluorescence was increased remarkably with the contents of TiO₂ increasing. The mechanism of the strengthened fluorescence quantum efficiency and fluorescence intensity of PMOCOPV/TiO₂ was investigated through the charge transfer, exciton dissociation and potential energy in PMOCOPV/TiO₂ nano-composites.

Keywords Poly(2-methoxy-5-octyloxy)-*p*-phenylene vinylene; Nano-composites; Photophysical property; Fluorescence lifetime

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)