

模板法制备聚乙烯咔唑及其复合物纳米管有序阵列

姜 源 徐 正*

(南京大学配位化学国家重点实验室, 配位化学研究所, 南京 210093)

关键词: 聚乙烯基咔唑; 纳米管; C_{60}

中图分类号: O611.4; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1389-03

Preparation of an Ordered Array of PVK and PVK- C_{60} Nanotubes with Template Method

JIANG Yuan XU Zheng*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: PVK or PVK- C_{60} solution was dropped onto the alumina membrane and the solution was filled into the channel of the membrane due to the capillary action. As the solvent evaporation, the nanotubes were formed. The morphology of the sample was examined by SEM and fluorescence of PVK and PVK- C_{60} was determined. Emission intensity of PVK was weakened by C_{60} , indicating that C_{60} improved the conductive property of PVK nanotubes.

Key words: poly(vinyl carbazole); nanotube; C_{60}

近十几年来, 纳米管引起了人们越来越多的关注, 不仅仅是由于它独特的性质, 也因为它们在电、磁以及光电器件上具有广泛的应用前景。纳米管的制备方法大体上分为两种: 自组装法^[1~3]和模板法^[4~7]。尽管自组装法已成功地制得了一些纳米管, 但由于它对构造纳米管的材料有着较严格的限制, 以及对制备纳米管的前体进行功能化具有一定的困难, 故没有得到广泛应用。模板法已经成功地制备了很多纳米管, 从无机物到有机物和高分子。相对来说模板法操作简单, 适用面广, 可以用来大面积制备高长径比的纳米管有序阵列。最近, 模板润湿法引起了人们的兴趣, 因为这种方法可以方便地制备具有特殊功能的高分子及其复合材料的纳米管和纳米线, 而利用别的方法是很难制备的^[7]。

PVK 是一种光导高分子, 被广泛地用于复印、

光导器件、太阳能电池和发光二极管等, 将其制备成纳米管及其有序阵列有可能产生一些新的性质, 会在光电微器件上得到应用^[8]。PVK 属于空穴导电, 用亲电能力很强的 C_{60} 掺杂剂有利于提高其光导性能。本文报道了用模板润湿法构筑 PVK 和 C_{60} 掺杂的 PVK 纳米管有序阵列, 并对其荧光性能做了初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

PVK、 C_{60} 、NaOH 和甲苯都为分析纯试剂。氧化铝模板(100nm)购自 Whatman 公司。扫描电子显微镜(SEM)为日本 Hitachi, X650/EDAX, PV9100。荧光光谱仪为 SLM 48000Dscf 和 AB₂, HeCd 激光器为激发光源($\lambda=325$ nm)。

收稿日期: 2005-05-23。收修改稿日期: 2005-07-13。

国家自然科学基金重大项目(No.20490210)和面上项目(No.20371026)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhengxu@netra.nju.edu.cn

第一作者: 姜 源, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米化学。

1.2 实验方法

配制含 4% PVK 的甲苯溶液 (A) 以及含 4% PVK 和 0.1% C_{60} 的甲苯溶液(B)备用。氧化铝模板分别用蒸馏水、乙醇和丙酮超声清洗 1 遍,烘干备用。吸取一定量的 A 或 B 溶液,滴到模板表面,使其铺展在整个表面上,在室温下静置让溶剂蒸发至干。用

砂纸抛光模板表面直至光亮为止。

2 结果与讨论

图 1(a)~(d)为 PVK 纳米管的扫描电镜图。其中,图 1(b)为纳米管俯视图。由于模板表面抛光不够,只有一小部分的管口露了出来。但可以看出氧化铝膜

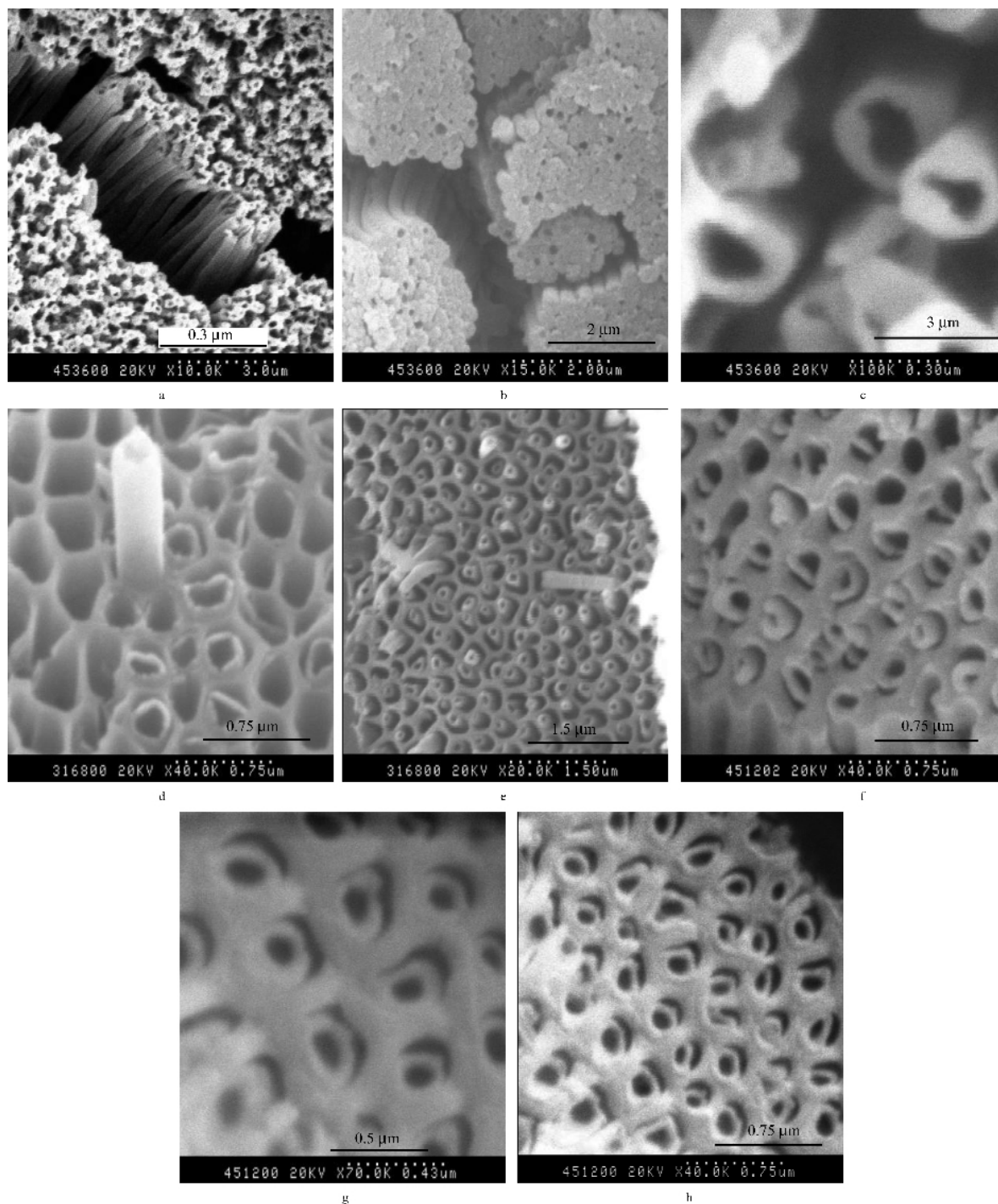


图 1 纳米管的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of nanotubes

Fig.1(a)~1(d)PVK nanotubes; Fig.1(e)~1(h): PVK- C_{60} nanotubes.

的填充率很高,几乎每个孔里都有纳米管存在。图1(c)是高放大倍数的SEM图,从图中可以看出管子的外径大约为200 nm,与模板的孔道直径相符合,管壁厚度约为30~40 nm。图1(d)是纳米管的侧视图,从图中可以看到一根直立的纳米管,证明了管子有一定刚性。部分孔道中看不到纳米管,这是由于在打磨表面氧化铝层时,纳米管在孔道中的较深部位被折断,并随表层氧化铝一起除去了。图1(e)~(h)为PVK- C_{60} 纳米管的扫描电镜图,4幅图都表明填充率很高,几乎为100%。从图1(g)和1(h)中可以估测纳米管的外径约为200 nm,管壁厚度约为30~40 nm,与PVK管类似。

氧化铝模板的表面是一个不饱和的高能界面,当高分子的溶液滴到上面后,由于粘附力大于内聚力,溶液沿着固体表面铺展开来,导致液体顺着模板内壁流淌,在孔道内壁形成了完整的液层,并最后全部充满孔道。随着溶剂挥发,聚合物逐渐析出,附着在孔道内壁上,形成聚合物纳米管。当溶液的浓度较高时,还可能形成聚合物纳米棒^[7]。

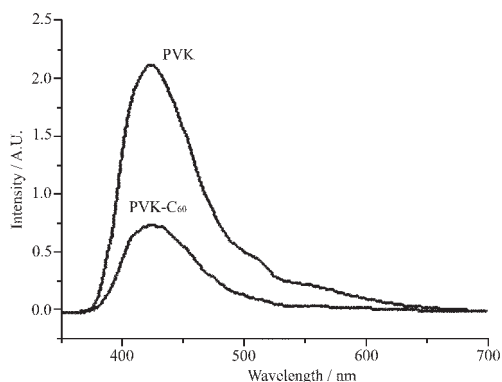


图2 PVK和PVK- C_{60} 的发射光谱。

Fig.2 Photoluminescence spectra of PVK and PVK- C_{60}

将表面抛光过的样品直接放到样品台上做荧光光谱测量。2个样品所用的实验参数相同,所以PVK和PVK- C_{60} 的荧光光谱可以互相比。从图上可以看到2个样品的荧光发射峰位置相同,但强度有明显差别。这一现象表明亲电能力很强的 C_{60} 掺杂到空穴导电的PVK中后猝灭了PVK的荧光。这是由于 C_{60} 是电子的优良受体, C_{60} 的HOMO和LUMO均比PVK的相应能级来得低,光激发生成的激发态电子很容易从PVK的HOMO转移到 C_{60} 的HOMO

上,而 C_{60} 光激发产生的空穴,很容易转移到PVK的LUMO上,造成了长寿命的电荷分离态,从而导致PVK的荧光猝灭。这表明 C_{60} 的加入,大大提高了PVK的导电性能,可以用这一现象作为PVK复合物光导性能的初步判据,对寻找性能优良的PVK掺杂物具有参考价值。

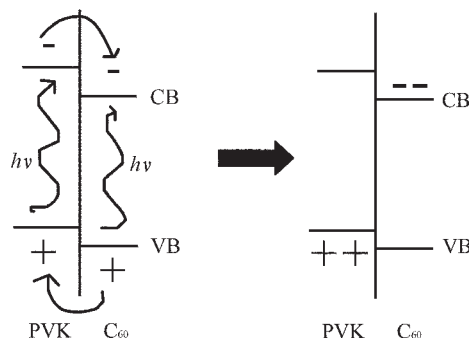


图3 PVK- C_{60} 复合纳米管中电荷产生、转移和分离过程示意图

Fig.3 Schematics of the charge generation, transfer and separation in PVK- C_{60} composite nanotubes

综上所述,本文报道了用模板润湿法在氧化铝模板孔道中构筑PVK和PVK- C_{60} 纳米管有序阵列的方法。该方法简便,可重复,并可用于制备其它聚合物纳米管,具有普适性。这种材料将会在电子印刷、光压电池、光电二极管、光导方面找到广泛的应用。

参考文献:

- [1] Schmidt O, Eberl K. *Nature*, **2001**,**410**:168
- [2] Schnur J. *Science*, **1993**,**262**:1669~1676
- [3] Evans E, Brownman L, Needham A, et al. *Science*, **1996**,**273**: 933~935
- [4] Martin C. *Science*, **1994**,**266**:1961~1966
- [5] Bao J C, Tie C Y, Xu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:1631~1634
- [6] Zhao L, Yang W, Ma Y, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:2442~2443
- [7] Steinhart M, Senz S, Wehrspohn R, et al. *Macromolecules*, **2003**,**36**:3646~3651
- [8] Grazulevicius J, Strohmriegl P, Pielichowski J, et al. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**,**28**:1297~1353
- [9] Wang Y. *Nature*, **1993**,**356**:585~587