

# 硫化锌/聚对苯乙炔纳米纤维的制备及表征

佟艳斌\*, 龚舒哲, 汪 成, 孙莉群  
(大庆师范学院化学化工学院, 大庆 163712)

**摘要:**为了制备一种形态完美、荧光较强的无机-聚合物纤维,采用静电纺丝的方法制备了硫化锌/聚对苯乙炔复合纳米纤维,研究纤维的性质过程中使用了扫描电子显微镜、荧光光谱仪、荧光显微镜和 X-射线衍射仪。纤维的直径大约为 400nm,其形态与直径随着电纺溶液中醋酸锌的浓度改变而不同,通过荧光显微镜与荧光光谱仪可以知道该纤维具有荧光性质,随着聚对苯乙炔中硫化锌含量的改变,聚对苯乙炔的发射峰位置发生了改变,基于纤维的这种发光特性,该纤维在发光器件领域有着潜在的应用价值。

**关键词:**聚对苯乙炔(PPV); 硫化锌(ZnS); 纳米纤维; 发光性

一维纳米材料具有独特的光、电<sup>[1]</sup>和磁性质,因此很多研究者都在从事这方面的研究。制备一维材料的方法有很多,例如气-液-固方法<sup>[2]</sup>、溶解热<sup>[3]</sup>、Langmuir-Blodgett<sup>[4]</sup>方法,除了以上几种方法外,静电纺丝方法由于具有操作简单、设备便宜等特性也被用来制备微-纳米纤维。有些纤维中的聚合物是水溶性的,因此环境潮湿会导致纤维溶化,产品保存比较困难,如 PVP、PEO、PVA。聚对苯乙炔(PPV)不溶于水,而且具有非常显著的光致发光及电致发光特性<sup>[5]</sup>,自 1990 年以来,它一直是非常好的高分子半导体材料。除了最初制备的纯 PPV 纤维外,还有 PPV 与其它聚合物电纺后的纤维,例如 PPV/PVP 纤维、PPV 的衍生物纤维和 MEH-PPV。为了使 PPV 有更广阔的应用领域,制备了 ZnS/PPV 纳米纤维,ZnS 具有光致发光<sup>[6]</sup>、电致发光及热发光的性质<sup>[7]</sup>,可以应用于阴极射线管、平板显示器、传感器及激光方面。因此,利用静电纺丝的方法制备 ZnS/PPV 复合纳米纤维是一项有意义的实验。

## 1 实验方法

### 1.1 仪器与试剂

醋酸锌 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 北京双环股份有限公司), 扫描电子显微镜(日立 S-570, 日本), 荧光显微镜(TE2000-U, Nikon 日本), X-射线衍射仪(Siemens D5005), 荧光光谱仪(Varian Corp. 美国)。

### 1.2 PPV 前驱物溶液的制备

前驱物溶液的制备依据的是文献<sup>[8]</sup>, 制备好的前驱物溶液放入水中透析一周, 然后放在通风处充分挥发水分, 浓度高的 PPV 前驱物溶液就制备成功。

### 1.3 ZnS/PPV 纳米纤维的制备

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶解于水, 然后加入乙醇和 PPV 前驱物溶液, 得到的混合溶液搅拌 10h, 电纺溶液制备完毕, 溶液中各组分的含量见图表, 电纺电压是 17kV, 喷嘴至接收装置的距离是 15cm, 将电纺丝放入含有  $\text{H}_2\text{S}$  的装置中, 时间为 6h, 然后在真空箱内加热到 180°C, ZnS/PPV 纳米纤维就制备成功。

## 2 结果与讨论

图 1 是 ZnS/PPV 复合纤维的 SEM 图片, 图片中纤维像蜘蛛网一样分布在铝箔上, 纤维的长宽比很大, 图 1a 中纤维的表面光滑, 粗细均匀, 是一种形态非常好的无机-聚合物纤维, 纤维的平均直径大约为 400nm。

收稿: 2011-03-18; 修回: 2011-04-20;

基金项目: 黑龙江省教育厅科技研究项目(No. 11544001), 大庆师范学院科学研究基金资助项目(No. 08ZQ12);

作者简介: 佟艳斌(1980-), 女, 黑龙江人, 大庆师范学院讲师, 主要从事无机及分析化学方面的研究;

\* 通讯联系人: E-mail: tongyanbin@126.com

表 1 混合溶液的组成及含量

Table 1 The content and composition of mixed solution

电纺溶液	ZnAc/g	Water/g	Ethanol/g	PPV precursor/g
ZnS/PPV 1	0.0514	1.370	3.076	1.337
ZnS/PPV 2	0.3008	1.502	3.395	1.493

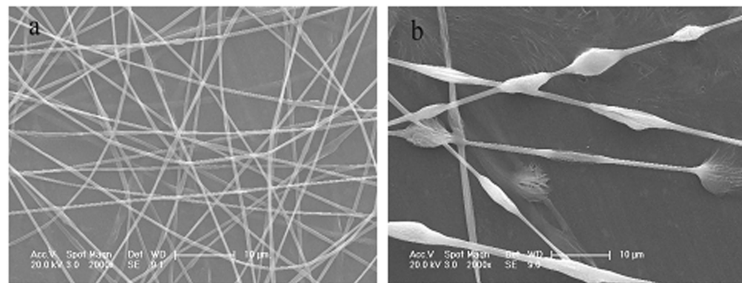


图 1 扫描电子显微镜 SEM 照片

(a)ZnS/PPV1 纤维 (b)ZnS/PPV2 纤维

Figure 1 The SEM images of (a) ZnS/PPV1 fibers and (b) ZnS/PPV2 fibers

然而,图 1b 中的纤维粗细不均匀,纤维的平均直径大于 400nm。这是由于随着电纺溶液中醋酸锌浓度的提高,溶液的粘度会增大<sup>[9]</sup>,所以图 b 中的纤维直径大于图 a 中的纤维直径。因此,电纺液中醋酸锌含量过多,不利于制备形态较好的纤维。纤维的这种变化在图 2 中也得到体现。

图 2 中是 PPV 及 ZnS/PPV 纤维的荧光照片,图 2a 与 2b 中纤维的形态与图 1 中的相同,从图中还可以知道,纤维是有颜色的,而且 2a、2b 中的纤维相对于与 2c 发生了蓝移,这种现象在图 3 中能够得到进一步的证实。

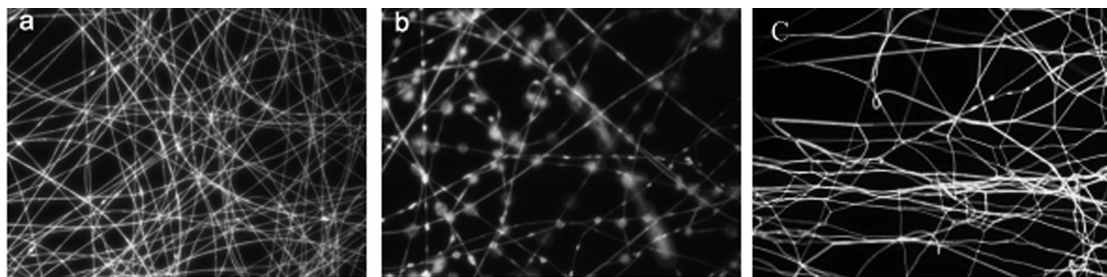


图 2 荧光照片

(a)ZnS/PPV1 纤维;(b)ZnS/PPV2 纤维;(c)PPV 纤维

Figure 2 Fluorescence photos of (a) ZnS/PPV1 fibers, (b) ZnS/PPV2 fibers and (c) PPV fibers

图 3 是 ZnS/PPV 纤维的发射光谱图,激发波长是 350nm,纯 PPV 的发射峰在 547nm、507nm 及 586nm 处,ZnS/PPV1 纤维的发射峰是 519nm,ZnS/PPV2 纤维的发射峰是 511nm,由于纤维中 ZnS 粒子的存在,PPV 的发射峰不仅由三个峰变成一个峰,峰形发生了改变,而且 PPV 的发射峰位置发生了改变,随着 PPV 中 ZnS 含量的提高,PPV 发射峰位置发生了明显的蓝移。通过文献<sup>[10~12]</sup>可以知道,PPV 的发射峰是由于  $\pi-\pi^*$  电子转移,如果对 PPV 进行修饰,就能改变带隙,发射峰就能发生变化。在形成 ZnS/PPV 纤维的过程中,PPV 前驱物能够与 ZnS 相互作用,导致 PPV 带隙发生变化,因此 ZnS/PPV 纤维的发射峰位置与 PPV 的发射峰位置不同。因此,在 PPV 中掺杂 ZnS 提供了一种改变峰位置的方法。另外,曲线 b 和 c 的光谱图要比曲线 a 的光谱图宽,这是由于 PPV 和 ZnS 同时发光的缘故,在文献<sup>[12]</sup>中也有这样的现象。

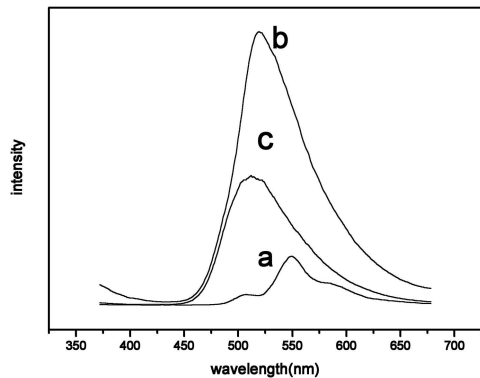


图 3 荧光光谱图 PL

(a)PPV 纤维;(b)ZnS/PPV1 纤维;(c)ZnS/PPV2 纤维

Figure 3 PL spectra of (a) PPV fibers, (b) ZnS/PPV1 fibers, (c) ZnS/PPV2 fibers

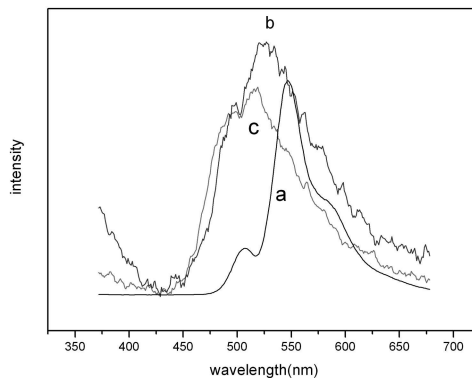


图 4 荧光光谱图 PL

(a)PPV 膜;(b)ZnS/PPV1 膜;(c)ZnS/PPV2 膜

Figure 4 PL spectra of (a) PPV film, (b) ZnS/PPV1 film, (c) ZnS/PPV2 film

图 4 是 ZnS/PPV 膜的发射光谱图,激发波长是 350nm,为了进一步认证 ZnS 对 PPV 光谱图的影响,制备了 ZnS/PPV 膜并测试了发射光谱,比较 ZnS/PPV 膜与 PPV 可以知道,ZnS/PPV 膜的发射峰位置相对于 PPV 的位置发生了蓝移,但不同于图 3 的是 ZnS/PPV 膜的图形与 PPV 有些相似,这是由于接收到的纤维与膜相比是疏松的,而且电纺溶液涂的膜比电纺纤维厚,导致膜中有比较多的醋酸锌没有与硫化氢结合转变成 ZnS,PPV 没有受到 ZnS 太大的影响,因此 ZnS/PPV 膜的图形与 PPV 相似,但膜中毕竟会有一些 ZnS 存在,因此 PPV 还是发生了蓝移,以上的讨论也进一步证实了图 3 中的结论。

图 5 是 ZnS/PPV2 复合纳米纤维的 X 射线衍射图。发射峰的位置在  $2\theta=28.57^\circ$ 、 $47.45^\circ$ 、 $56.28^\circ$ ,对应的是立方 ZnS 的(111),(220),(311)晶面,可以证明纤维中存在 ZnS 纳米晶体,根据 Scherrer's 方程式 [ $D=k\lambda/\beta\cos\theta$ ,  $D$  为晶体半径,  $k$  通常取 0.9,  $\lambda$  是 X 射线的波长,波长为 0.154nm,  $\beta$  是衍射峰的半峰宽,  $\theta$  是衍射角]得到纤维中 ZnS 粒子的直径大约为 10nm。

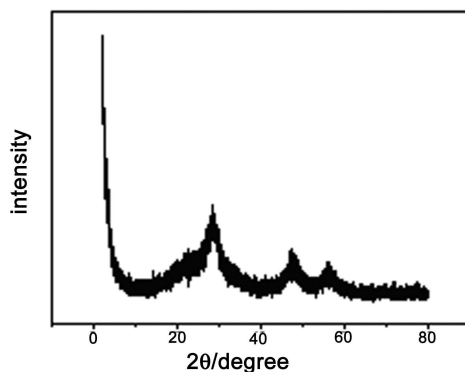


图 5 ZnS/PPV2 纤维的 X 射线衍射图

Figure 5 XRD pattern of ZnS/PPV2 fibers

### 3 结 论

总之,通过静电纺丝的方法制备的 ZnS/PPV 复合纤维,醋酸锌含量的不同,纤维的形态及直径变化很大,由于 ZnS 粒子存在于 PPV 纤维中,使 PPV 的发射峰位置发生了改变,由于纤维的这种发光特性,预测这种纤维在光电子、发光二极管、平板显示等领域有着潜在的应用价值。

## 参考文献:

- [ 1 ] Yang P P, Zhan S M, Huang Z H, Zhai J L, Wang D J, Xin Y, Zhang L J, Sun M, Shao C. *Mater Lett*, 2011, 65, 537~539.
- [ 2 ] Barrelet C J, Wu Y, Bell D C, Lieber C M. *J Chem Soc*, 2003, 125(38), 11498~11499.
- [ 3 ] Bao C Y, Jin M, Lu R, Xue P C, Zhang Q L, Wang D J, Zhao Y Y. *J Solid State Chem*, 2003, 175(2), 322~327.
- [ 4 ] Reuter T, Vidoni O, Torma V, Shinkai G, Lu N, Gleiche M, Chi L F, Fuchs H. *Nano Lett*, 2002, 2(7), 709~711.
- [ 5 ] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. *Nature*, 1990, 347(6293), 539~541.
- [ 6 ] Falcoy C, Garcia M, Ortiz A, Alonso J C. *J Appl Phys*, 1992, 72(4), 1525.
- [ 7 ] Tang W, Cameron D C. *Thin Solid Films*, 1996, 280(1-2), 221~226.
- [ 8 ] Halliday D A, Burn P L, Friend R H, Bradley D D C. *Synth Met*, 1993, 55(2-3), 902~907.
- [ 9 ] Wang C, Yan E Y, Sun Y Z, Jiang Z J, Tong Y B, Xin Y. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292(8), 949~955.
- [ 10 ] Malliaras G G, Herrema J K, Wildeman J, Wieringa R H, Gill R E, Lampoura S, Hadziioannou G. *Adv Mater*, 1993, 5(10), 721~723.
- [ 11 ] Akcelrud L. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(6), 875~962.
- [ 12 ] Wang C, Yan E Y, Huang Z H, Zhao Q, Xin Y. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(2), 205~209.

## Preparation and Characterization of Zinc Sulfide/Poly(phenylene vinylene) Nanofibers by Electrospinning

TONG Yan-bin<sup>\*</sup>, GONG Shu-zhe, WANG Cheng, SUN Li-qun

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Normal University, Daqing 163712, China*)

**Abstract:** In this article, luminescent ZnS/PPV nanofibers are fabricated by the electrospinning technique. Apparatuses including scanning electron microscopy, fluorescence microscopy, fluorescence spectrophotometer and X-ray diffractometer have been used in the process of studying characteristics. The diameters and morphology of the fibers are different by varying the concentration of zinc acetate. The diameters of the fibers are about 400 nm. By fluorescence spectrophotometer and fluorescence microscopy, nanofibers with luminescence are indicated. The emission peaks of pure PPV are different from the peak of ZnS/PPV fibers. Fibers have potential applications in luminescent area.

**Key words:** Poly(phenylene vinylene)(PPV); Zinc Sulfide(ZnS); Nanofibers; Luminescence