

[研究简报]

溶剂挥发法制备掺杂激光染料的具有光致发光特性的介孔薄膜

陈悦¹, 李晓天², 古丽米娜², 赵岚¹, 朱广山¹, 裘式纶¹

(1. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 2. 材料科学与工程学院, 长春 130012)

关键词 激光染料; 掺杂; 溶剂挥发法; 介孔薄膜; 光致发光

中图分类号 O612.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1618-03

激光染料可以应用于可调谐放大激光器, 应用时激光染料通常需要溶解于有机溶剂, 这种流动体系限制了激光器的小型化, 也不利于环境保护. 因此, 科研工作者尝试将激光染料组装、掺杂到诸如无机物、有机聚合物以及溶胶-凝胶等固态主体材料中, 构成主客体复合结构^[1]. 与在液态中的情况不同, 染料分子在固态介质中由于热振动而引发的能量损耗较少, 因而其稳定性有所提高, 同时染料分子的聚合现象也显著降低. 通常染料的激光发射波长都相对于其荧光发射波长发生显著红移^[2]. Vijila等^[3]和 Lo等^[4]将激光染料掺杂到聚合物和溶胶-凝胶主体材料中, 观察到发射激光产生红移和窄化现象. 1992年, Mobile公司开发研制了新型介孔二氧化硅分子筛 M41S, 因其具有规则的纳米孔道和高比表面积, 故为染料分子的组装提供了良好的主体环境. 目前, 孔径在 3~10 nm 的介孔二氧化硅粉体^[5]、薄膜^[6,7]和纤维^[8]已经被成功制备出来.

香豆素 151 是香豆素分子在 7 位上由氨基取代 H, 4 位上由三氟甲基取代 H 后得到的蓝绿波段发射转换效率很高的激光染料. 我们曾经报道过将此激光染料与介孔 MCM-41 纤维混合, 得到了具有很强的发光性质的介孔纤维^[9].

本文采用溶剂挥发法制备了掺杂香豆素 151 的具有介孔结构的透明二氧化硅薄膜, 并对其荧光发光特性进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 7-氨基-4-三氟甲基香豆素(Coumarin 151, Cou 151, 德国, 激光纯, MP 生物医药公司); 正硅酸乙酯(TEO, 北京化工厂); EO₂₀PO₂₀EO₂₀[Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)], (P123, $\overline{M}_n = 5800$) BASF 公司.

膜的形貌直接采用数码相机拍照(采用波长为 365 nm 的紫外灯为光源进行照射); 小角 X 射线衍射(SAXRD)数据在 Siemens D 5005 X 射线衍射仪上收集, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, Cu K α , 扫描区间 1°~10°, 扫描速度 1°/min; 紫外漫反射光谱(UV-Vis)在 Lambda 20 光谱仪上测定; 荧光发射(PL)谱图在 Shimadzu RF-5301 PC 光谱仪上测试, 激发波长为 300 nm.

1.2 实验过程 参照文献[7]的合成方法, 将 1 g P123 与 5 g 浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 Cou151 染料乙醇溶液混合, 搅拌至 P123 完全溶解后, 加入 0.2 g HCl(2 mol/L), 最后搅拌滴加 2.08 g TEOS. 将混合液于室温下搅拌 2 h, 至硅源水解完全. 将硅烷水解后的混合液倾倒入培养皿中, 室温下静止干燥. 4 d 后, 乙醇溶剂完全挥发, 成膜. 将膜从培养皿中剥离, 直接进行表征.

2 结果与讨论

2.1 形貌表征 将薄膜从培养皿中剥离, 在波长为 365 nm 的紫外灯照射下, 用数码相机拍摄照片

收稿日期: 2005-07-08.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: G2000077500)和国家自然科学基金(批准号: 20101004, 29873017)资助.

联系人简介: 裘式纶(1948 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事无机固体材料化学研究. E-mail: sqiu@mail.jlu.edu.cn

(图1). 可以看到透明、无裂痕、呈现蓝色荧光的介孔二氧化硅薄膜. 膜的大小和厚度与反应溶液的量以及培养皿的大小有关, 通过调整实验合成条件可以得到厚度小于1 mm的介孔二氧化硅薄膜.

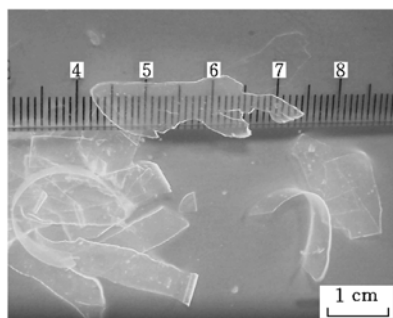


Fig. 1 Photograph of transparent meso-structured dye-doped block copolymer-silica composite excited by 365 nm ultraviolet light

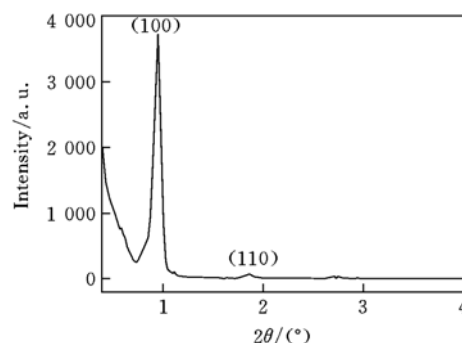


Fig. 2 SAXRD pattern of meso-structure thin film doped with Cou 151

2.2 小角 X 射线衍射 (SAXRD) 分析 图2 为以三嵌段共聚物 P123 为结构导向剂, 掺杂激光染料香豆素 (Cou) 151 的介孔二氧化硅薄膜的小角 X 射线衍射图. 从参考文献[7]可知, 此薄膜具有介孔结构, 但与文献[7]相比, 衍射峰位置发生了一定位移, 2θ 值由文献[7]的 0.84° 变为 0.96° , 掺杂染料后 d 值由没有掺杂染料的 10.5 nm 变到 9.2 nm. 这是由于三嵌段共聚物 P123 形成胶束后, 在胶束内部, 相当于液态的碳氢化合物. 根据性质相近相溶原理, 激光染料香豆素 151 分子比较容易溶解并限域在胶束内部的液态的碳氢化合物环境中^[10], 与 P123 通过静电力、氢键、色散力等分子间作用力发生了相互作用, 其复合物共同起到了结构导向的作用^[11], 形成介孔结构. 由于相互作用力的存在, 溶解了染料香豆素 151 分子的 P123 胶束略有缩小, 导致以其为介孔模板合成的介孔结构与未掺杂染料的二维六方有序结构的 SBA-15 介孔膜有所不同. 由此可见, 溶剂挥发法是一种制备具有介孔结构的掺杂功能性染料的介孔膜的简单有效方法.

2.3 紫外漫反射 (UV-Vis) 研究 单片薄膜样品采用 BaSO_4 为背底, 直接进行紫外漫反射表征. 从图3可以看出, 样品在 225.7, 283.7 和 315.4 nm 处有明显的特征峰, 而 Cou 151 在乙醇溶剂中的浓度为 1×10^{-3} mol/L 的液体紫外光谱, 相应的特征峰在 255, 331 和 389 nm, 相比发生了 35~60 nm 的蓝移. 蓝移现象的发生是由于染料分子所处的化学环境与其在乙醇溶剂中的化学环境不同, 染料分子被限域在介孔孔道中的 P123 胶束内, 并且与 P123 分子发生了分子间相互作用, 使染料分子呈现单分散状态, 避免了染料分子在膜表面的聚集现象的发生 (染料分子如果呈现二聚, 则其紫外漫反射会发生红移)^[12].

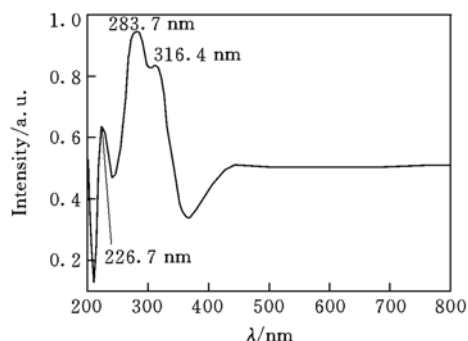


Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of meso-structure thin film doped with Cou 151

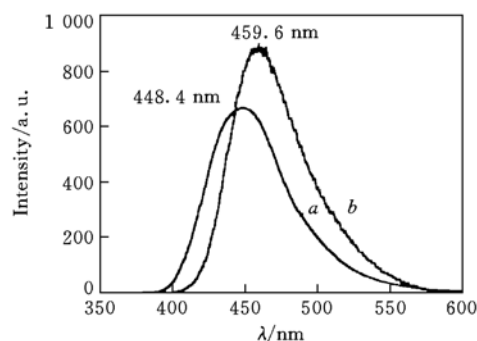


Fig. 4 PL spectra of Cou 151 in CHCl_3 (a) and meso-structure thin film doped with Cou 151 (b)

2.4 荧光光谱 (PL) 研究 图4 是香豆素 151 在氯仿溶剂中和掺杂在介孔二氧化硅薄膜中的荧光光谱. 从图4 可以看到, 染料在浓度为 1×10^{-3} mol/L 的氯仿溶剂中具有荧光性质, 发光峰位于 448.4 nm 处; 当染料掺杂在介孔二氧化硅薄膜中, 发光峰位置发生了 11.2 nm 的红移 (459.6 nm). 这是由于染料分子所处的微环境与在氯仿溶剂中不同, 染料分子被限域在介孔孔道中的 P123 胶束内, 并且与

P123 分子发生了分子间相互作用, 导致染料分子键长的改变以及染料分子结合能的降低, 染料分子的自由度降低也是产生红移的原因^[13].

3 结 论

纯二氧化硅薄膜呈透明状态, 因此可以用作光学主体材料. 本文通过简单方便的溶剂挥发法在反应体系中添加功能性激光染料, 控制染料掺杂浓度, 制备了掺杂 Cou 151 的透明、高度有序的介孔二氧化硅薄膜. 通过系列表征证明, 染料分子呈现均匀的单分散状态, 由于处于刚性环境, 因此光学稳定性增大. 此薄膜具有很强的荧光特性, 其荧光发光峰位置与染料在溶剂中的峰位相比发生了红移. 该特性有望应用于固体染料激光器及荧光弛豫技术等方面.

参 考 文 献

- [1] Schulz E. G., Wöhrle D., Duffel B. *et al.*. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2002, **51**: 91—138
- [2] Gu G., Ong P. P., Li Q. *J. Phys. D: Appl. Phys.* [J], 1999, **32**: 2287—2289
- [3] Vijila C., Ramalingam A. *J. Mater. Chem.* [J], 2001, **11**: 749—755
- [4] Lo D., Lam S. K., Ye C. *et al.*. *Optics Communication*[J], 1998, **156**: 316—320
- [5] Yao Y. F., Zhang M. S., Shi J. X. *et al.*. *Materials Letters*[J], 2001, **48**: 44—48
- [6] Lebeau B., Fowler C. E., Hall S. R. *et al.*. *J. Mater. Chem.* [J], 1999, **9**: 2278—2281
- [7] Yang H., Shi Q. H., Tian B. Z. *et al.*. *Chem. Mater.* [J], 2003, **15**: 536—541
- [8] Huo Q. S., Zhao D. Y., Feng J. L. *et al.*. *Adv. Mater.* [J], 1997, **9**: 974—978
- [9] CHEN Yue(陈悦), LI Xiao-Tian(李晓天), GULI Mi-Na(古丽米娜) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2006, **27**(3): 397—400
- [10] YIN Yong-Jia(印永嘉), XI Zheng-Kai(奚正楷), LI Da-Zhen(李大珍). *Physical Chemistry* [M], Beijing: Higher Education Press, 1992: 412—414
- [11] Melosh N. A., Lipic P., Bates F. S. *et al.*. *Macromolecules*[J], 1999, **32**: 4332—4342
- [12] Subbiah S., Mokaya R. *Chem. Commun.* [J], 2003: 860—861
- [13] Yao Y. F., Zhang M. S., Yang Y. S. *et al.*. *Chinese Chemical Letters*[J], 2002, **13**: 464—467

Photoluminescence Property of Meso-structure Silica Film Doped with Laser Dye by Solvent Evaporation Method

CHEN Yue¹, LI Xiao-Tian², GULI Mi-Na², ZHAO Lan¹, ZHU Guang-Shan¹, QIU Shi-Lun^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry,*
2. *Department of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

Abstract A simple process were applied to the preparation of transparent meso-structure silica film which doped with laser dye at room temperatrue by solvent evaporation method. The SAXRD pattern of the film doped with Cou 151 indicates that the film retain mesopores structures. In the composite, the dye molecules were mono-disperse in the channels of meso-structure silica which was determined by blue shift in UV spectra. Red-shift in the PL spectrum was observed for the composite film compared with that of dye/CHCl₃ solution and this strong fluorescence can take an important action in state dye laser and in optical sensors.

Keywords Laser dye; Doping; Solvent evaporation method; Meso-structure silica film; Phololuminescence
(Ed.: D, I)