

无机基质 MCM-41 掺杂 Yb³⁺ 对组装体中 客体 Tb(aspirin)₃phen 发光性能的影响

周 彬, 魏长平*, 彭春佳, 祝翠梅

长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022

摘 要 在室温下, 以掺杂 Yb³⁺ 的 MCM-41 作为主体, “热处理”后的 Tb(aspirin)₃phen 作为发光客体, 将其进行组装, 通过 XRD 和 N₂-吸附脱附和 IR 对组装体的结构和物理性质进行了研究。利用激发和发射光谱分析了组装体的光致发光性能和主客体关系。采用了一种新型的掺杂方法“直接焙烧法”, 用以避免在试样合成中掺杂离子的损失。在 Yb/MCM-41 和 Tb(aspirin)₃phen-Yb/MCM-41 的 XRD 谱图中同时在 2 θ =2.6 时出现了(100)晶面衍射峰, 表明试样为规则有序, 六方结构的 MCM-41 材料。Tb(aspirin)₃phen 进入 Yb/MCM-41 孔道后, 无机骨架的有序性进一步增加。相对于 MCM-41, Yb/MCM-41 在 IR 谱图中波数 963 cm⁻¹ 的谱带减弱, 表明 Yb³⁺ 已经进入无机骨架。另外, 波数 1 384 cm⁻¹ 的吸收谱带也能提供组装体 Tb(aspirin)₃phen-MCM-41 中成键的特征信息。PL 测试结果表明, Tb(aspirin)₃phen 在 240~375 nm 区间的宽激发吸收分别归属于配体 aspirin 羰基 n \rightarrow π^* 跃迁, 苯环 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁和 phen 的杂菲基团吸收。对客体 Tb(aspirin)₃phen 进行热处理, 能增强 Tb(aspirin)₃phen 在 MCM-41 孔道中的发光效率, 并且当基质 MCM-41 硅骨架掺杂 Yb³⁺ 后, 组装体的发光强度进一步增强, 当 Yb/Si=7.579 \times 10⁻³ 时, 发光强度最高。

关键词 Yb/MCM-41; Tb(aspirin)₃phen; 掺杂; 组装; 结构; 光致发光

中图分类号: O621 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0300-05

引 言

自 1992 年美国 Mobil 公司合成出孔道结构和尺寸精确可调的 M41S 介孔材料^[1, 2]以来, 组装化学成为近年来功能材料中最热门的前沿研究领域之一^[3-7]。稀土有机配合物和 MCM-41 形成的主-客体异质纳米微粒或量子线复合组装体在微传感器、光开关、信息存储介质、光电调制和转换器等领域有着良好的应用前景^[5-10]。但由于稀土配合物和 MCM-41 之间主要以弱键结合, 且客体吸附量受主体表面特性的影响, 稀土配合物在 MCM-41 孔道中的含量和发光强度通常较低。常用的解决方法是对孔道加以修饰改性, 增加孔壁极性来提高客体的组装量和发光强度^[11, 12], 但此种方法合成工艺复杂, 对硅骨架的有序性影响较大, 且单位质量发光强度仍然难以超越相应的稀土配合物粉末。目前通过无机基质掺杂和对客体改性来提高组装体中稀土有机配合物的发光效率却鲜有报道。

本文通过“直接焙烧法”, 避免了洗涤抽滤过程中掺杂离

子的损失, 在无机基质 MCM-41 骨架中引入 Yb³⁺, 并选用稳定性和溶解性都较好的 Tb(aspirin)₃phen^[13, 14]作为客体进行组装。结果表明, 经热处理后 Tb(aspirin)₃phen 与 MCM-41 组装, 发光强度与 Tb(aspirin)₃phen 粉末相当, 基质 MCM-41 骨架中掺入 Yb³⁺ 后, 组装体的发光强度进一步增强。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, A. R), 正硅酸乙酯 (TEOS, C. P), 乙二胺 (EDA, 90%), 乙酰水杨酸 (aspirin)、邻菲罗啉 (phen)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 均为分析纯; 氧化铽纯度为 99.99%。

X 射线衍射测试采用日本理学 D/max-rA, Cu K α 辐射, 石墨单色器, 管电压 50 kV, 管电流 150 mA, λ 0.154 05 nm; 样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径大小和分布曲线采用美国康塔仪器公司 NOVA1000 型自动比表面积与孔隙率分析

收稿日期: 2007-09-28, 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(204038)和吉林省教育厅科技计划项目(2006237)资助

作者简介: 周 彬, 1968 年生, 长春理工大学材料科学与工程学院博士研究生 e-mail: zhoubin_cetc@126.com

* 通讯联系人 e-mail: changpingwei@hotmail.com

仪测量,样品在加热 180 °C 抽真空预处理 6 h,在 -196 °C (液氮)条件下测量;IR 谱图采用 KBr 压片法,在美国 Nicolet 1TOSX 型 Fourier 变换红外光谱仪上测得;荧光光谱采用 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪,扫描速度为 1 200 nm · min⁻¹,光电倍增管电压为 700 V。

1.2 实验过程

在室温下将 CTAB 溶于蒸馏水,在 pH 9.5 时滴加 Yb(NO₃)₃(Yb(NO₃)₃ 是由氧化镱溶于热的浓硝酸缓慢蒸干制成)溶液和 TEOS,搅拌 2 h 后 95 °C 水浴蒸干,于 550 °C 焙烧得 Yb/MCM-41,所用原料配比为 TEOS : Yb(NO₃)₃ : CTAB : H₂O = 1 : 2.526/5.053/7.579/10.106 × 10⁻³ : 0.137 : 179.762; Tb(NO₃)₃(Tb(NO₃)₃ 是由氧化铽溶于热的浓硝酸缓慢蒸干制成), aspirin 和 phen 按 1 : 3 : 1 溶于无水乙醇,在 pH 6.5 时反应 2 h,98 °C 水浴下热处理 30 min,所得 Tb(aspirin)₃phen 用乙醇洗涤、真空干燥、氮气下保存,未经热处理的 Tb(aspirin)₃phen 标记为 Tb(aspirin)₃phen* ;将 0.5 g Tb(aspirin)₃phen 溶于 20 mL DMF 溶液,再加入 0.5 g Yb/MCM-41(在此体系中,Yb/MCM-41 的组装含量均已趋于饱和),搅拌 24 h 再静置晶化 24 h,产物 Tb(aspirin)₃phen-Yb/MCM-41 用乙醇洗涤、真空干燥、氮气下保存。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 N₂ 吸脱附分析

Table 1 Physical properties of samples

Samples	2θ/°	d ₁₀₀ /nm	a ₀ ⁽²⁾ /nm	D ⁽³⁾ /nm	T ⁽⁴⁾ /nm	S _{BET} /m ² · g ⁻¹	V ⁽⁵⁾ /cm ³ · g ⁻¹
Yb/MCM-41(Yb/Si=0)	2.64	3.343 6	3.861 0	2.901 3	0.959 7	1 378.772 6	1.000 06
Yb/MCM-41(Yb/Si=2.526)	2.62	3.369 2	3.890 5	2.902 0	0.988 5	1 378.411 0	1.000 00
Yb/MCM-41(Yb/Si=5.053)	2.62	3.369 2	3.890 5	2.902 1	0.988 4	1 378.399 9	1.000 01
Yb/MCM-41(Yb/Si=7.579)	2.62	3.369 2	3.890 5	2.902 0	0.988 5	1 378.407 7	1.000 03
Yb/MCM-41(Yb/Si=10.106)	2.62	3.369 2	3.890 5	2.901 8	0.988 7	1 378.409 8	1.000 00
Tb(aspirin) ₃ phen-Yb/MCM-41	2.64	3.343 6	3.861 0	3.171 5	0.689 5	910.719 7	0.722 08

(1) $d=\lambda/2\sin\theta$; (2)Unit cell dimension $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$; (3)Average pore diameter according to BJH method;

(4)Thickness of pore wall, $T=a_0-D$; (5)Volume, BET transform: $1/W(P_0/P-1)$

Yb/MCM-41 和 Tb(aspirin)₃phen-Yb/MCM-41 (Yb/Si = 7.579 × 10⁻³) 的低温氮吸附-脱附等温线和孔径分布见图 2,比表面积根据 P/P_0 为 0.05~0.35 区间的数由 BET 方程计算,孔径按 $P/P_0 \leq 0.95$ 时的 N₂ 吸附量计算,孔径分布用 BJH 方法计算,其余样品的低温氮吸附-脱附数据列于表 1 中。图 2(a)中两个样品的氮气吸附-脱附等温线为典型的 IV 型等温线,在相对压力 (P_0/P) 0.2~0.3 之间有一突跃,具有典型的介孔特征。等温线中无明显的滞后环表明样品孔尺寸高度均匀,圆柱型硅骨架中没有横向交叉现象^[15]。如图 2(b)所示,样品孔径分布主要集中在 1.35~3.87 nm 区间。Yb/MCM-41 和 Tb(aspirin)₃phen 组装后,比表面积和孔容分别下降了 467.688 0 m² · g⁻¹ 和 0.277 95 cm³ · g⁻¹,而孔径增加了 0.269 5 nm,这说明客体分子已经成功进组装 Yb/MCM-41 孔道里。从表 1 中可见,不同 Yb³⁺ 掺杂浓度的

MCM-41, Yb/MCM-41 和 Tb(aspirin)₃phen-Yb/MCM-41 (Yb/Si = 7.579 × 10⁻³) 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图可见,MCM-41 在 2θ 为 2.6°, 4.5°, 5.3° 左右的特征衍射峰,分别归属于(100), (110)和(200)晶面衍射,与六方晶格相对应,MCM-41 硅骨架掺杂 Yb³⁺ 后,骨架有序性略有增强,保持规则的六方结构。Tb(aspirin)₃phen 和 Yb/MCM-41 组装后,(100)和(110)晶面衍射峰明显增强,说明 Tb(aspirin)₃phen 可以起到提高硅骨架有序性的作用。根据布拉格衍射公式 $d = \lambda/2\sin\theta$ 和六方晶格孔间距 $a_0 = 2d_{100} \sqrt{3}$,得 Tb(aspirin)₃phen-Yb/MCM-41 和 Yb/MCM-41 的 d_{100} 分别为 3.369 2 和 3.343 6, a_0 为 3.890 5 和 3.861 0 nm。样品的各物理性质见表 1。

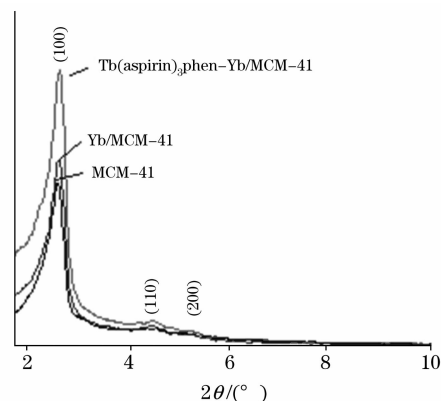


Fig. 1 XRD patterns of samples

MCM-41 的孔径、比表面积和孔容变化甚小,能为客体提供基本相同的物理微环境而不影响组装体的组装含量,所以在合成中不同 Yb³⁺ 掺杂浓度的 MCM-41 均取 0.5 g 作为主体量。由热重和差热分析结果测得组装体中稀土配合物分解区间为 270~560 °C。DTA 曲线在 426 °C 左右出现一放热峰,归属于 Tb(aspirin)₃phen 和硅墙壁价键的脱除。

2.2 红外光谱分析

如图 3 所示,Yb/MCM-41 与 MCM-41 的 IR 谱图非常相似,吸收谱带均为硅骨架特征吸收,Yb/MCM-41, MCM-41 以及 Tb(aspirin)₃phen-Yb/MCM-41 (Yb/Si = 7.579 × 10⁻³) IR 谱图中共同出现的吸收谱带及对应归属见表 2。MCM-41 掺杂 Yb³⁺ 后,963 cm⁻¹ 处吸收谱带强度明显降低,通常该谱带被认为是由于骨架中引入杂原子引起,文献[16]认为此谱带是由于缺位造成的骨架局部结构的小不对称性所

致,当 MCM-41 分子筛中存在一定的缺位,会出现 965 cm^{-1} 左右的谱带,该谱带强,则骨架对称性低。因此图 3 中可把此谱带的减弱作为 Yb^{3+} 进入 MCM-41 骨架的证据,而且和 XRD 分析中 $\text{Yb}/\text{MCM-41}$ 相对 MCM-41 骨架有序性略有增强一致。

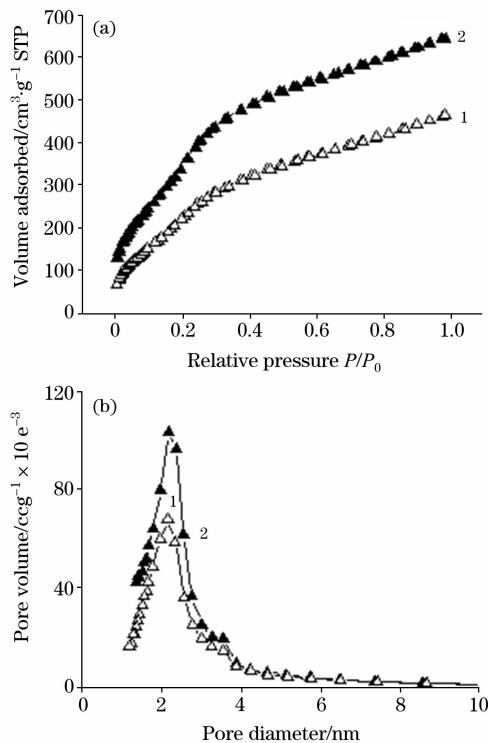


Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of samples

1: $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen-Yb}/\text{MCM-41}$; 2: $\text{Yb}/\text{MCM-41}$

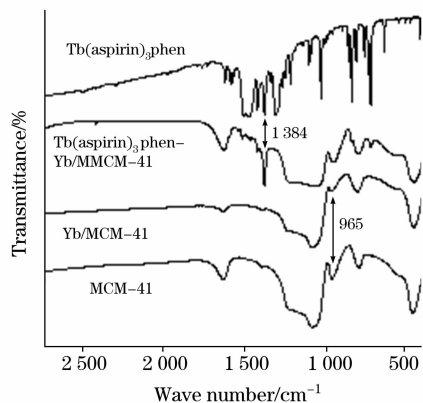


Fig. 3 IR spectra of samples

Aspirin 的 IR 谱图中波数 1690 cm^{-1} 处的羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收谱带, $1250\sim 1310\text{ cm}^{-1}$ 和 $1130\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收谱带, 以及波数 $765\sim 845\text{ cm}^{-1}$ 和 $645\sim 695\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 变形振动吸收谱带, 在 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ 的 IR 谱图中均消失, 表明羧基和醚基都参加了 Tb^{3+} 配位。同样, phen 的 IR 谱图中波数 $1630\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动吸收谱带, 也在谱线中消失,

表明 N 原子和 Tb^{3+} 发生了配位。 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ IR 谱线中 1384 cm^{-1} 处出现的强吸收谱带, 可归属于 $\text{Tb}-\text{N}$ 键振动吸收。如图 3 所示, 相对于 $\text{Yb}/\text{MCM-41}$, $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen-Yb}/\text{MCM-41}$ ($\text{Yb}/\text{Si}=7.579\times 10^{-3}$) 的 IR 谱图在波数 1384 cm^{-1} 处出现了 $\text{Tb}-\text{N}$ 振动吸收, 而 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ 其余的红外特征吸收谱带均消失, 这是由于 $\text{Tb}-\text{N}$ 键处于整个配合物的中心, 受到配体的有效屏蔽, 硅墙壁对其影响最小, 因此在 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen-Yb}/\text{MCM-41}$ 的 IR 谱图中保留了下来。

Table 2 IR absorption bands of samples

Absorption band/ cm^{-1}	Modes
3 430	—OH stretching
1 638	—OH ₂ bending mode
1 085, 1 236	Si—O—Si asymmetric stretching
798	Si—O—Si rocking mode
963	Si—OH stretching vibration
462	Si—O—Si symmetric stretching

2.3 发光性能分析

各样品的激发光谱如图 4(a) 所示, 监测波长固定在 544 nm , 三条激发光谱均以各自激发峰强度最大值做了归一化处理。 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ 在 $240\sim 320\text{ nm}$ 区间和 $320\sim 351\text{ nm}$ 区间的宽激发吸收分别归属于配体 aspirin 羰基 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁, 苯环 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁和 phen 的杂菲基团吸收。 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen-MCM-41}$ 和 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen-Yb}/\text{MCM-41}$ 的激发光谱中 250 nm 处的激发峰除了配体吸收, 还对应于基质 MCM-41 和 $\text{Yb}/\text{MCM-41}$ 的吸收。 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ 和 MCM-41 (或 $\text{Yb}/\text{MCM-41}$) 表面硅羟基成键后, 受骨架表面晶格场的影响, 配体 aspirin 和 phen 激发态能级降低, 且单重态 S_1 态间能级差增大, 致使两组装体的激发峰明显窄化。组装体在 353 nm 处有强吸收, 表明 phen 是 Tb^{3+} 发光的主要能量来源, phen 的 T_1 态和 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 之间存在着能量传递。

图 4(b) 为样品的发射光谱而激发波长为 353 nm 。图中 $490, 541, 583$ 和 621 nm 发射峰, 分别归属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_6, ^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_5, ^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_3$ 的能级跃迁。由图中 A 和 B 谱线可见, 热处理对于纯稀土配合物粉末的发光效率并没有太大影响。 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}^*$ 和 MCM-41 组装后, 组装体的发光强度 (谱线 C) 仅为经过热处理的 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ 和 MCM-41 的组装体 (谱线 D) 的 24%, 这主要是由于客体在 MCM-41 主体中的组装量不同引起的, 热重分析表明吸附在 MCM-41 表面的 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}^*$ 和 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ 饱和组装含量分别为 4.527% 和 16.895% 。基质 MCM-41 骨架掺杂 Yb^{3+} 后, 组装体的发光强度进一步增强, 且热重显示 $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ 在不同掺杂浓度 ($\text{Yb}/\text{Si}=0, 2.526, 5.053, 7.579, 10.106\times 10^{-3}$) 的 $\text{Yb}/\text{MCM-41}$ 中的饱和组装含量基本相同, 在 $16.889\%\sim 16.898\%$ 之间, 与低温氮吸附-脱附实验分析结果相符。以 Yb/Si 值为横坐标, 541 nm 发射峰强度相对比值为纵坐标, Yb^{3+} 掺杂浓度对 541 nm 发射峰强度的影响见图 4(c), 很明显, 硅骨架掺 Yb^{3+}

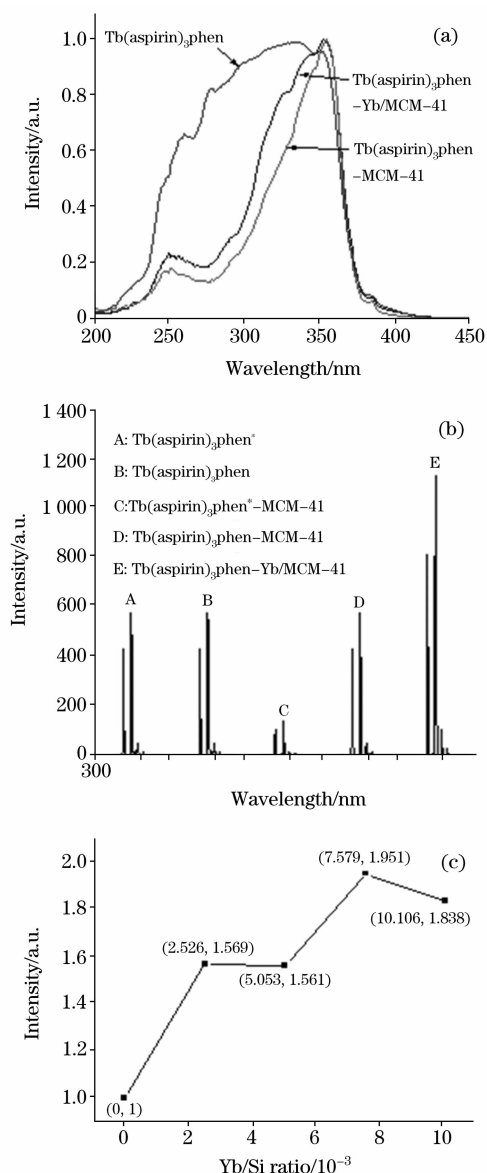


Fig. 4 Excitation and emission spectra of samples

(a) Excitation spectra;

(b) Emission spectra; (c) Partial enlarged drawing of (b)

后, Tb^{3+} 发光强度随 Yb^{3+} 掺杂量的增加而增强, 且当 $Yb/Si = 7.579 \times 10^{-3}$ 时, 发光强度最高。

根据固体敏化发光理论^[16], 分子内配体向中心离子的能量传递属于自旋禁阻类型, 能量传递几率常数 P_{sa} 为

$$P_{sa} = \left(\frac{2\pi Z^2}{h} \right) \int F_s(E) \cdot \xi_\alpha(E) dE$$

$F_s(E)$ 和 $\xi_\alpha(E)$ 分别是配体三重态能级的发射带电子云形状和中心离子的激发态吸收形状, Z^2 为电子云重叠项。因此能量传递几率 P_{sa} 取决于配体三重态能级和中心离子共振能级间的能级差和匹配程度。能级差越小, 越有利于配体向稀土离子进行能量传递, 但逆传能率常数 K_{-ET} 和热损耗也越大^[16, 17], 导致稀土离子的荧光量子产率降低。

phen 最低三重态 T_1 ($22\ 100\ cm^{-1}$) 与 Tb^{3+} 最低共振能级 5D_4 ($20\ 410\ cm^{-1}$) 间能级差只有 $1\ 690\ cm^{-1}$, 逆传能率常数 K_{-ET} 和热损耗较大, Tb^{3+} 的发光效率较低。由于 Yb^{3+} 的最低共振能级位于 $10\ 200\ cm^{-1}$, 不能直接通过 $353\ nm$ 激发来敏化 Tb^{3+} 发光, 因此, 通过无机基质掺杂 Yb^{3+} 敏化 Tb^{3+} 发光的机理可能为, Yb^{3+} 改变 MCM-41 的孔道表面环境, 影响并提高了周围稀土配合物中配体的三重态 T_1 态能级, 使得逆传能率常数 K_{-ET} 减少, Tb^{3+} 的发光效率相应增加。因此, 对客体热处理和无机基质掺杂是提高组装体中稀土配合物发光性能的有效途径。

3 结 论

通过“直接焙烧法”将 Yb^{3+} 掺入 MCM-41 骨架中, 并与“热处理”后的 $Tb(aspirin)_3phen$ 进行组装。结果表明, 掺 Yb^{3+} 后的 MCM-41 仍保持规则的六方结构, 且组装 $Tb(aspirin)_3phen$ 后, $Yb/MCM-41$ 的骨架有序性增加。 $Tb(aspirin)_3phen-Yb/MCM-41$ 的 IR 谱图中, 在波数 $1\ 384\ cm^{-1}$ 处明显保留了 $Tb-N$ 振动吸收谱带。未经热处理的 $Tb(aspirin)_3phen^*$ 和 MCM-41 组装后, 组装体的发光强度仅为经过热处理的 $Tb(aspirin)_3phen$ 和 MCM-41 组装体的 24%, 这主要是由于客体在 MCM-41 中的饱和和组装量不同引起的, 且基质 MCM-41 骨架掺杂 Yb^{3+} 后, 组装体的发光强度进一步增强, 当 $Yb/Si = 7.579 \times 10^{-3}$ 时, 发光强度最高。

参 考 文 献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Nature, 1992, 359(22): 710.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114(27): 10834.
- [3] WEI Chang-ping, LI Shu-zeng, ZHOU Bin, et al. Chem. Research in Chinese University, 2006, 22(3): 371.
- [4] LIN Wen-yong, PANG Wen-qin, WEI Chang-ping, et al(林文勇, 庞文琴, 魏长平, 等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, 20(10): 1495.
- [5] CAI Qiang, WEI Chang-ping, XU Yong-yi, et al(蔡强, 魏长平, 许永宜, 等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, 20(3): 344.
- [6] GUO Jian-wei, LI Long-huan, LIU Sa, et al(郭建维, 李龙煊, 刘 卅, 4). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1368.
- [7] Fu L, Xu Q, Zhang H, et al. Mater. Sci. Eng., B, 2002, 88: 68.
- [8] Gleizes A N, Fernandes A, Dexpert-Ghys J. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374: 303.
- [9] Fernandes A, Dexpert-Ghys J, Gleizes A, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 83: 35.

- [10] Joana M F B Aquino, Antonio S Araujo, Dulce M A Melo, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 374: 101.
- [11] Li H R, Lin J, Zhang H J, et al. *Chem. Commun.*, 2001, 13: 1212.
- [12] LI Hong-wu, LI Lian-sheng, ZOU Yong-cun, et al(李洪武, 李连生, 邹永存, 等). *Chem. Research of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24(10): 1758.
- [13] TAO Dong-liang, HUANG Bao-gui, XU Yi-zhuang, et al(陶栋梁, 黄保贵, 徐怡庄, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(16): 740.
- [14] DUAN Ning, ZHANG Xi-qing, GAO Xin, et al(段宁, 张希清, 高新, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(3): 267.
- [15] Shylesh S, Singh A P. *Journal of Catalysis*, 2006, 244: 52.
- [16] Steel A, Carrs W S, Anderson M W. *J. Chem. Society-Chemical Commun.*, 1994, 13: 1571.
- [17] Dexter D L. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5): 836.

Effect of Inorganic Host MCM-41 Doped with Yb^{3+} on the Photoluminescence Properties of Guest $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$

ZHOU Bin, WEI Chang-ping*, PENG Chun-jia, ZHU Cui-mei

School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

Abstract Assembly system with MCM-41 doped with Yb^{3+} as a host, and $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$, which had been heat treated, as an active optical guest, was synthesized at room temperature. The structure and physical properties of the composites were characterized by a combination of different techniques such as XRD, N_2 adsorption-desorption and IR, while the photoluminescence properties of the composites were analyzed by PL. Excitation and emission spectra were examined to explore the PL properties of the prepared samples and the relationship between the optical guest and the inorganic host. The present paper reports a new synthesis method called "Direct-Calcination" to avoid the loss of rare earth ions in the process of synthesis. Strong reflections at $2\theta = 2.6$ attributed to (100) reflection were presented in XRD patterns of both $\text{Yb}/\text{MCM-41}$ and $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}-\text{Yb}/\text{MCM-41}$, which always can be observed for regular, spherical structure of MCM-41 materials, and the inorganic framework order increased after $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ being incorporated into the channels of $\text{Yb}/\text{MCM-41}$. The intensity of the band at 963 cm^{-1} decreased in IR spectrum of $\text{Yb}/\text{MCM-41}$, relative to that in IR spectrum of MCM-41, implying that Yb^{3+} had been banded with the framework. And a sharp band at 1384 cm^{-1} in IR spectrum of $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}-\text{Yb}/\text{MCM-41}$ also gives the characteristic information about the bands in $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}-\text{MCM-41}$. The results from the characterization of PL show that the wide excitation band over 240-375 nm of $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ is assigned to the carbonyl group $n \rightarrow \pi^*$ transition absorption, benzene ring $\pi \rightarrow \pi^*$ transition absorption of aspirin, and phenanthrene absorption of phen. The luminescence intensity of $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$ incorporated into the channels of MCM-41 can be enhanced by heat treating in the synthesis process of $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$, while the intensity also can further increases by doping Yb^{3+} in the silicon framework of MCM-41. The luminescence intensity of the assembly system gets to maximum when Yb/Si ratio is 7.579×10^{-3} .

Keywords $\text{Yb}/\text{MCM-41}$; $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$; Doping; Assembly; Structure; Photoluminescence

(Received Sep. 28, 2007; accepted Dec. 29, 2007)

* Corresponding author