

硅烷偶联剂改性的芪3掺杂铅-锡-氟磷酸盐玻璃发光性能的研究

顾 牡¹, 赵志伟¹, 刘小林¹, 倪 晨¹, 黄世明¹, 刘 波¹, 欧阳晓平²

1. 同济大学波耳固体物理研究所波与材料的微结构实验室, 上海 200092

2. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘 要 采用硅烷偶联剂 KBM403 对 SnF_2 粉末进行表面改性, 改性粉末的 IR 透射谱显示 KBM403 已经吸附在 SnF_2 粉末表面, 这种改性除了物理吸附外还存在微弱的化学吸附。采用溶有芪3的硅烷偶联剂 KBM403 对 SnF_2 粉末进行改性, 经改性的 SnF_2 粉末有利于提高有机染料芪3掺杂的分散性。将含有芪3的改性 SnF_2 粉末掺入低熔点铅-锡-氟磷酸盐玻璃, 获得了芪3掺杂的有机/无机杂化玻璃。对玻璃的吸收、透射谱和激发发射谱进行分析, 表明 KBM403 的介入改善了芪3在玻璃中的溶解性和分散性, 减少了芪3二聚物的产生, 提高了玻璃的透射率和均匀性。由于 KBM403 的改性减少了芪3二聚物所带来的荧光猝灭, 同时 KBM403 与染料分子的相互作用增加了染料分子的刚性, 玻璃的发光强度显著提高。

关键词 硅烷偶联剂; 改性; 芪3; 铅-锡-氟磷酸盐玻璃; 发光性能

中图分类号: O482.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)02-0308-05

引 言

有机/无机杂化玻璃具有有机染料发光衰减时间快与无机玻璃密度高、抗辐照性能好的优点, 从而成为新型闪烁玻璃研究中一个令人颇感兴趣的领域^[1]。

铅-锡-氟磷酸盐玻璃 (PTFP) 在近红外和可见光区透明, 其转变温度低于 100 °C, 能够在 500 °C 以下融化, 并在 300 °C 左右保持较低的粘度, 可使掺入的有机染料仍保持其光学活性^[2], 因而是一种很有研究价值的有机染料掺杂基质材料。目前, 有关有机染料掺杂 PTFP 玻璃的研究已有一定的工作^[1, 3-10], 但由于有机染料在无机玻璃中的溶解度低、易聚集, 能够均匀掺杂的有机染料的含量有限, 影响了杂化玻璃光输出的提高^[1, 9, 10]。Smith 等发现, 尽管芪3在 PTFP 玻璃中的溶解性相对较好, 但当其掺量达到一定程度时, 仍会产生肉眼可见的染料颗粒^[1]。因此, 提高有机染料在 PTFP 玻璃中的掺杂均匀性及有效含量对提高有机/无机杂化玻璃的发光性能具有重要意义。

硅烷偶联剂分子中既含有硅又含有有机基团, 硅基团可以与无机物相互作用, 有机基团可以吸附其他有机物或者与其发生化学反应, 从而在无机材料与有机材料之间搭起“分子桥”, 以达到在无机材料表面嫁接其他有机物以及增加无

机材料与有机物的相溶性等目的^[11-16]。据报道, 在凝胶玻璃制备过程中添加硅烷偶联剂可以为有机染料的掺入提供有利的环境^[14-16], 而熔融法制备玻璃, 因温度过高, 目前尚未见有关采用硅烷偶联剂直接对玻璃进行改性的报道。曾有研究者采用硅烷偶联剂对无机粉末进行表面改性, 然后在改性的无机粉末表面端接有机染料分子来制备具有一定光学性能的粉末^[12, 13]。由此, 我们设想: 利用硅烷偶联剂 KBM403 对 SnF_2 粉末进行改性, 并掺入有机染料芪3, 制备出具有芪3发光性能的 SnF_2 粉末, 鉴于 SnF_2 的熔点较低 (215 °C), 且又是制备 PTFP 玻璃的基本原料, 将含有芪3的改性 SnF_2 粉末在低温下掺入玻璃熔体, 并使之迅速溶解, 以提高有机染料在 PTFP 玻璃中的掺杂均匀性和有效含量。本文研究了这种改性方法, 制备出均匀透明的有机/无机杂化玻璃, 并对改性粉末以及掺杂玻璃的发光性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 原料

实验中使用的无水乙醇、乙酸、 SnF_2 、 SnO 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4HF_2 均为分析纯; 硅烷偶联剂 γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 (KBM403)、 PbF_2 为化学纯; 有机染料芪3为光谱纯。

收稿日期: 2009-01-12, 修订日期: 2009-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10875085), 西北核技术研究所科研专项基金项目 (0412003) 和上海市科学技术委员会项目 (07dz22302) 资助

作者简介: 顾 牡, 1961 年生, 同济大学波耳固体物理研究所教授

e-mail: mgu@tongji.edu.cn

1.2 样品制备

在 30 mL 乙醇溶液中加入 0.2 mL 硅烷偶联剂 KBM403 的稀释溶液 (KBM403 与乙醇体积比 1:20), 超声振荡至溶液均匀, 滴加乙酸调节 pH 值在 2.8~3.2 之间, 水解 1 h 后加入 0.1 g SnF_2 粉末, 超声振荡 30 min, 室温下静置一段时间后, 抽滤, 无水乙醇洗涤, 过滤产物于 80 °C 真空干燥 2 h, 得到硅烷偶联剂 KBM403 改性的 SnF_2 粉末。在上述 30 mL 乙醇中加入一定质量的芪 3, 按照相同的工艺制备含有芪 3 的改性 SnF_2 粉末, 该处理过程不进行抽滤 (芪 3 易溶于乙醇), 溶液被缓慢蒸干, 所得粉末于 80 °C 真空干燥 2 h。

基质玻璃的制备工艺参考文献[17]。本实验中将含有芪 3 的改性 SnF_2 粉末于 280 °C 掺入基质玻璃熔体, 将熔体浇注于铜模中, 凝固后在转变温度附近退火 1 h。制得玻璃经打磨、抛光加工成尺寸为 $\varnothing 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的样品。

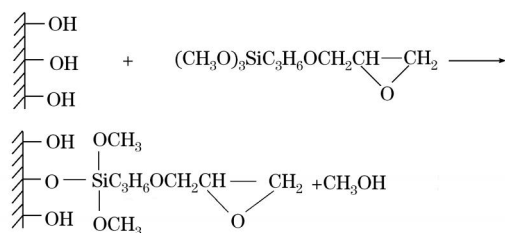
1.3 测试

样品的红外透射谱在 Bruker TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪上测试, 扫描次数为 100 次, 测试范围为 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。紫外-可见-近红外透射谱在 Jasco Inc. V-570 型分光光度计上测试, 波长范围为 200~800 nm, 波长分辨率为 1.5 nm。荧光光谱在 Perkin Elmer LS-55 型荧光\磷光\发光分光光度计上测量, 测试波长范围为 200~800 nm, 波长分辨率为 1 nm。所有测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 KBM403 改性 SnF_2 粉末的红外透射谱

硅烷偶联剂对无机粉末的改性不仅仅是物理吸附, 也包括化学键合。这是由于无机粉末表面会吸附一些羟基, 这些羟基在硅烷偶联剂对无机粉末改性的过程中发挥着重要作用。硅烷偶联剂 KBM403 分子中的易水解基团烷氧基在一定条件下能够与这些表面羟基发生如下反应^[13],



从而与无机粉末表面成键。实验条件不同, 这种缩合反应的程度也各异。实验对 KBM403 改性的 SnF_2 粉末进行红外透射谱的测试, 以研究 KBM403 对 SnF_2 粉末的改性情况。

图 1 为 SnF_2 粉末改性前后的红外透射谱。经对比发现: KBM403 改性后的 SnF_2 粉末的红外光谱增加了许多新的吸收带, 其中 2 976, 2 930, 2 891 cm^{-1} 归属于 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动^[18], 1 452 和 1 382 cm^{-1} 归属于 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动^[18], 1 423 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{C}-\text{H}$ 的特征吸收^[19], 而 1 274 cm^{-1} 对应于环氧基的特征吸收^[18], 1 089 和 1 047 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征吸收^[18], 是 KBM403 自身缩合反应的产物, 879 cm^{-1} 归属于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的弯曲振动^[18], 这些特征吸收带的存在说明偶联剂 KBM403 已经吸附在了 SnF_2 粉体上。

仔细观察发现, 620 cm^{-1} 附近存在一个微弱的吸收带, 对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$ 的吸收^[20], 这是硅烷偶联剂与 SnF_2 粉体表面吸附的羟基发生缩合反应后产生的吸收带, 此吸收带较弱说明参与反应的基团不多。可见, 偶联剂 KBM403 对 SnF_2 粉末的改性除了物理吸附外也存在少量的化学键合, 是二者共同作用的结果。此外, 3 450, 1 630, 552 cm^{-1} 是改性前后都存在的吸收带, 其中 3 450 和 1 630 cm^{-1} 分别对应于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动和弯曲振动^[21], 这是由于 SnF_2 容易潮解, 在测试过程中, 其表面仍会吸附一些羟基。而 552 cm^{-1} 附近则为 SnF_2 的特征吸收^[22]。

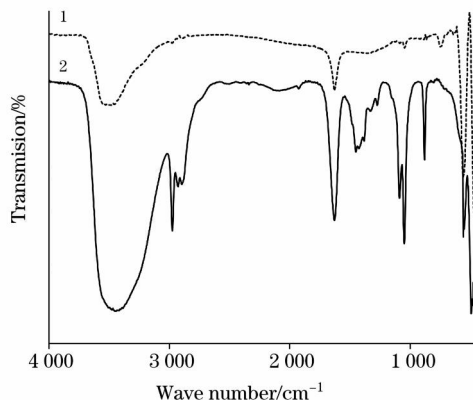


Fig 1 IR transmittance of SnF_2 particles before and after KBM403 modification

1: Before modification; 2: After modification

2.2 含有芪 3 的改性 SnF_2 粉末的发光性能

研究发现高浓度 KBM403 自身存在着一定的发光, 激发峰分别位于 287 和 330 nm, 发射峰位于 375 nm, 但在用其稀释液改性的 SnF_2 粉末中, KBM403 的含量已相当有限, 在本实验测试条件下, 已观测不到发光信号。图 2 分别为含有芪 3 的改性 SnF_2 粉末以及芪 3 与 SnF_2 混合粉末的荧光光谱, 可以看出经改性的 SnF_2 粉末具备芪 3 的发光性能, 但与 SnF_2 混合粉末的光谱比较发现, 2 种样品不同激发峰的强弱有所变化, 且后者的发射谱有略微的红移。一般认为 350 nm

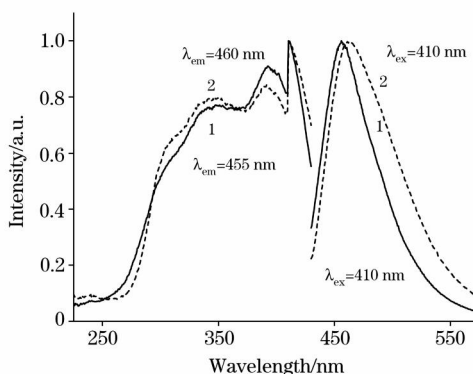


Fig 2 Normalized excitation (left) and emission (right) of different particles

1: KBM403 + stilbene 3 modified SnF_2 particles;
2: Mixed particles of stilbene 3 and SnF_2

处的激发峰由芪 3 的二聚物引起,而二聚物、激基缔合物可致芪 3 的发射峰发生微弱的红移^[17],上述结果表明样品中不仅存在着芪 3 的单体,而且还存在着芪 3 的二聚物^[17],通过改性而获得的 SnF_2 粉末,其芪 3 单体比例较高,分散性较好。

2.3 杂化玻璃的光学性能

将含有芪 3 的改性 SnF_2 粉末掺入 PTFP 玻璃,制备出掺杂均匀的杂化玻璃(样品 1),与单独掺芪 3 的玻璃相比,同等掺杂浓度下,该玻璃已不存在肉眼可见的染料颗粒。为了便于比较,实验中还制备了芪 3 与 SnF_2 混合粉末未掺杂的杂化玻璃(样品 2)。样品中芪 3 的掺杂量均为 0.02 Wt %。

图 3 为样品 1 和样品 2 的激发、发射光谱(a)以及其归一化光谱图(b),激发谱的监控波长为 450 nm,发射谱的激发波长为 393 nm。相对于样品 2,样品 1 的发射谱强度增加了 50%,且有微弱蓝移,同时由归一化图可见,样品 1 的激发峰半峰宽变小,350 nm 处的激发峰相对减弱,表明芪 3 的二聚物相对较少。由于芪 3 二聚物的形成会严重猝灭单体的荧光发射^[23],改性粉末中的 KBM403 为染料芪 3 提供了便于溶解的环境,同时, SnF_2 对染料也有一定的分散作用,二者共同增加了玻璃中芪 3 的溶解性和均匀性,减少了芪 3 的团聚及其带来的荧光猝灭效应,从而增强了发光。

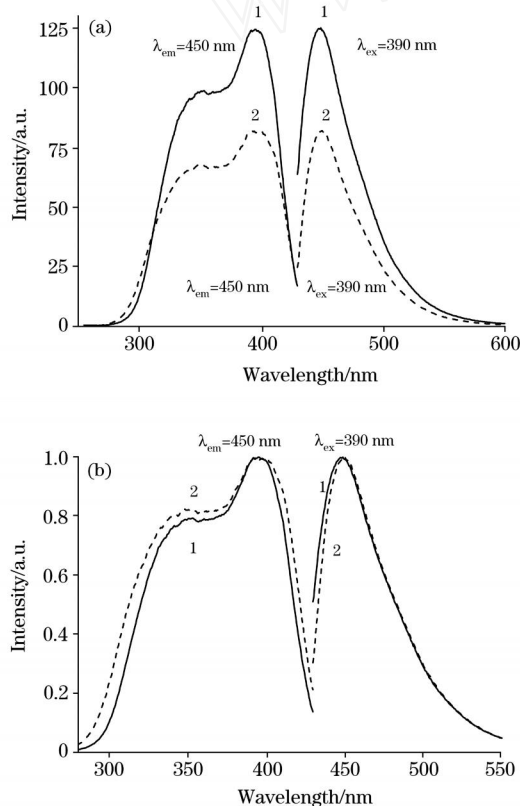


Fig 3 (a) Excitation (left) and emission (right) and (b) normalized spectra of sample 1 and 2

此外,据报道硅烷偶联剂加入凝胶玻璃可增加有机染料的固定性^[15, 16],这可能源于硅烷偶联剂有机端分子链对染料分子的缠绕作用及分子间力作用,这些相互作用会提高染

料分子的刚性。由于芪 3 分子是 π 电子共轭体系分子,具有刚性平面结构,刚性的增加使其保持更高的平面稳定性,即保持了大的 π 电子共轭度,同时还可以减少分子的一部分相对于其他部分作低频振动和转动,降低了内转换的速度,减少了隙间跨越跃迁以及碰撞去活化等无辐射过程的可能性^[24],从而增强染料的发光。与 PTFP 玻璃对染料分子的“笼”效应^[17]相比,染料分子已经不是简单地包埋在玻璃网络孔洞中,而是与玻璃中的硅烷偶联剂 KBM403 存在一定的相互作用。

图 4 为样品 1 和 2 的紫外-可见光透射谱。由图可见,450 nm 附近样品 1 的透射率比样品 2 有明显提高,由于芪 3 在玻璃中的发射峰位于 450 nm 处,因而此处透射率的提高意味着掺杂玻璃自吸收的减少,表明掺杂均匀性的提高。此外,样品 1 在 300~350 nm 波段存在一个透射峰,而此处恰好对应芪 3 二聚物的吸收^[17],这从另一个方面证明样品 1 中芪 3 二聚物的含量较少。

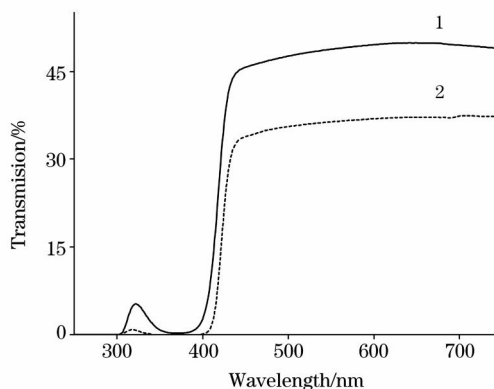


Fig 4 UV-Vis transmittance of sample 1 and 2

比较图 5 中掺杂玻璃的吸收谱与发射谱发现,样品 2 的吸收强于样品 1,而发射却弱很多。同时,样品 2 的最强吸收峰位于 350 nm 处(这是芪 3 二聚物的吸收,波长小于 320 nm 的吸收为基质玻璃的吸收),但其最强激发峰却在 390 nm 处(见图 3)。这说明样品 2 中的芪 3 二聚物吸收了大量能量却没有有效地转化为发光,导致发光效率降低。其中芪 3 二聚物对单体的荧光猝灭,芪 3 分子之间以及芪 3 分子与玻璃基质之间的相互碰撞都是能量损失的可能因素。正是由于硅烷

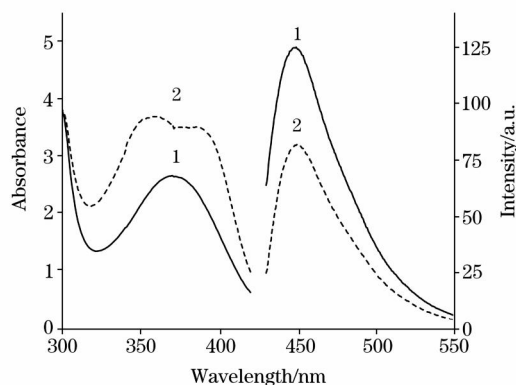


Fig 5 Absorption and emission of sample 1 and 2

偶联剂 KBM403 的改性,增加了样品 1 中有机染料芪 3 分子的分散性及其在玻璃网络中的固定性,从而提高了杂化玻璃的发光效率。

3 结 论

采用硅烷偶联剂 KBM403 对 SnF_2 粉末进行表面改性,发现 KBM403 与 SnF_2 表面存在着物理与化学吸附,经改性

的 SnF_2 粉末有利于提高有机染料芪 3 掺杂的分散性。将含有芪 3 的改性 SnF_2 粉末掺入低熔点铅-锡-氟磷酸盐玻璃,获得了芪 3 掺杂的有机/无机杂化玻璃;光谱分析的结果表明: KBM403 的介入改善了芪 3 在玻璃中的溶解性和分散性,减少了芪 3 二聚物的产生,提高了玻璃的透射率和均匀性;同时,由于减少了芪 3 二聚物所带来的荧光猝灭,以及 KBM403 与染料分子的相互作用增加了染料分子的刚性,玻璃的发光强度显著提高。

参 考 文 献

- [1] Smith C, Borrelli N F, Tick P A. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, 348: 209.
- [2] Tick P A. Phys. Chem. Glasses, 1984, 25(6): 149.
- [3] He K X, Bruant W, Venkateswarlu P. Appl. Phys. Lett., 1991, 59(16): 1935.
- [4] Gaponenko S V, Germanenko I N, Stupak A P, et al. Appl. Phys. B, 1994, 58: 283.
- [5] Tick P A, Hall D W. Diffus. Def. Data, 1987, 53-54: 179.
- [6] LI Lei, XI Shu-zhen(李 磊, 席淑珍). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 1994, 2(3): 6.
- [7] LEI Ning, YE Hui, JIANG Zhong-hong(雷 宁, 叶 辉, 姜中宏). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 1996, 17(2): 156.
- [8] LEI Ning, JIANG Zhong-hong(雷 宁, 姜中宏). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1997, 25(1): 6.
- [9] ZHAO Hongsheng, ZHOU Wancheng, ZHU Dongmei, et al. Nucl. Instr. and Methods. A, 2000, 448: 550.
- [10] ZHU Dongmei, LUO Fa, ZHAO Hongsheng, et al. Transactions of. Nonferrous Metal Society of China, 2006, 16: 199.
- [11] William Hertl. U. S. Patent, 3924032, 1975.
- [12] Giesche H, Matijevic E. Dyes and Pigments, 1991, 17(4): 323.
- [13] Lin J, Siddiqui J A, Ottenbrite R M. Polym. Adv. Technol, 2001, 12: 285.
- [14] JING Xin-li, YU Jie(井新利, 于 洁). Chinese Chemical Letters(化学通讯), 1996, 2: 26.
- [15] Panitz J G, Geiger F. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13: 473.
- [16] Mennig M, Fries K, Schmidt H. Mater, Res, Soc. Symp. Proc., 1999, 576: 409.
- [17] HE Xiao-ling, GU Mu, ZHAO Zhi-wei, et al(何小玲, 顾 牡, 赵志伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(3): 485.
- [18] LU Yong-quan, DENG Zhen-hua(卢涌泉, 邓振华). Practical Infrared Spectroscopy Analysis(实用红外光谱解析). Beijing: Publishing House of Electronics Industry(北京: 电子工业出版社), 1989. 27.
- [19] XUE Ru-jun, WU Yu-cheng(薛如君, 吴玉程). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2007, 24(11): 1236.
- [20] Huang H, Kelder E M. Solid State Ionics, 1999, 120: 205.
- [21] Davis K M, Tomozawa M. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 201: 177.
- [22] Kriegsmann Heinrich, Kessler Gudrun. Naturwissenschaften, 1960, 47: 393.
- [23] QIAN Guo-dong, WANG Min-quan(钱国栋, 王民权). Journal of Functional Materials(功能材料), 1998, 29 (3): 307.
- [24] GUO De-ji, SUN Hong-fei(郭德济, 孙洪飞). Spectral Analysis(光谱分析法). Chongqing: Chongqing University Press(重庆: 重庆大学出版社), 1994. 184.

Luminescence Properties of Silane Coupling Agent Modified Stilbene 3 Doped Lead-Tin-Fluorophosphate Glass

GU Mu¹, ZHAO Zhi-wei¹, LIU Xiao-lin¹, NI Chen¹, HUANG Shi-ming¹, LIU Bo¹, OU YANG Xiao-ping²

1. Laboratory of Waves & Microstructure Materials, Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract In the present work, the SnF_2 powder was modified by silane coupling agent KBM403. The Fourier transform infrared spectrum (FTIR) of the modified powder showed that KBM403 was absorbed on the surface of SnF_2 particles through physical absorption besides a weak chemical absorption. Then the SnF_2 powder was modified by the solution dissolved with stilbene 3. The modified SnF_2 powder could improve the decentralization of stilbene 3 dopant. An organic-inorganic hybrid luminescence glass was prepared by doping the modified SnF_2 powder with stilbene 3 into the low melting lead-tin-fluorophosphate (PTFP) glass. The excitation, emission and transmission (absorption) spectra were used to characterize the hybrid glass. The results showed that introducing KBM403 could improve solubility and decentralization of stilbene 3 in PTFP glass, reduce the concentration of stilbene 3 dimers, and increase the transparency and homogeneity of the glass. Meanwhile, the luminescence intensity of stilbene 3 in this hybrid glass increased evidently compared with that of the stilbene 3 doped glass. The effect was assumed to be the reduction of the quenching of luminescence from stilbene 3 dimer and the enhancement of the rigidity of stilbene 3 molecules due to the interaction between KBM403 and stilbene 3.

Keywords Silane coupling agent; Modification; Stilbene 3; Lead-tin-fluorophosphate glass; Luminescent property

(Received Jan. 12, 2009; accepted Apr. 18, 2009)

敬告读者 ——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2005 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

光谱学与光谱分析期刊社