

介孔氧化硅孔径尺寸对 Eu(III)配合物的影响

赵春霞 陈文* 刘琦 田高

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 分别以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和聚乙氧基-聚丙氧基-聚乙氧基三嵌段共聚物(P123)为模板剂、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,采用水热法合成了有序介孔分子筛 MCM-41 和 SBA-15。选择 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 为客体,有序介孔氧化硅 MCM-41 和 SBA-15 为载体,分别在氯仿中进行分子组装,制备出具有较强发光性能的介孔复合材料 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{APTES-MCM-41}$ (EAM)和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{APTES-SBA-15}$ (EAS)。采用 XRD、TEM、 N_2 吸附-脱附和荧光光谱等对产物的结构与性能进行了分析。结果表明, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 组装进有序介孔氧化硅的孔道中后,发光纯度提高。而且孔径越小,发光纯度越高。选用较大孔径的 SBA-15 为载体,在不显著影响发光纯度的同时,可以获得较高的发光强度。

关键词: 稀土; MCM-41; SBA-15; 配合物; 光致发光; 发光纯度

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1600-05

Effect of Pore Size on Assembly of Eu(III) Complex in Mesoporous Silica

ZHAO Chun-Xia CHEN Wen* LIU Qi TIAN Gao

(Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Ordered mesoporous molecular sieves MCM-41 and SBA-15 were synthesized by hydrothermal reaction with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica source, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and poly(ethylene glycol)_x-poly(propylene glycol)_y-poly(ethylene glycol)_z (P123) as the template, respectively. $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ complexes guests were assembled into the ordered mesoporous silica in chloroform to prepare the luminescent composites $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{APTES-MCM-41}$ (EAM) and $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{APTES-SBA-15}$ (EAS). Structure characteristics and optical properties of the synthesized samples were investigated by means of XRD, TEM, N_2 adsorption-desorption and photoluminescence spectroscopy. The results indicate that the mesoporous composites exhibit high optical purity with $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ assembling, the smaller the pore size, the better the optical purity. However, the intensity of the main emission peak decreases with the decreasing in pore size. So, SBA-15 would be the better host materials to obtain both high intensity and purity of the composites.

Key words: rare earth; MCM-41; SBA-15; complex; photoluminescence; optical purity

在传统的发光材料中,稀土化合物占有十分重要的地位。近年来,人们对稀土配合物发光性能的研究表现出浓厚的兴趣^[1-4]。稀土配合物的荧光发射谱带半宽度窄,色纯度高,这是共轭聚合物、有机小分子染料和其他金属螯合物所无法比拟的^[5]。新近发展起来的具有规整六角孔道、孔径在 2~50 nm,同时

化学、热稳定性优良的有序介孔氧化硅受到重视^[6-10],尤其具有代表性的是 MCM-41 和 SBA-15 有序介孔氧化硅材料。研究者已在介孔材料主-客体装载复合物的合成方面取得了显著的进步,成功地把一些金属氧化物及有机大分子等组装进介孔材料的纳米级孔道中。

收稿日期:2006-03-07。收修改稿日期:2006-06-28。

教育部重点实验室开放基金(No.SYSJJ200315)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenw@mail.whut.edu.cn

第一作者: 赵春霞,女,29岁,博士;研究方向:纳米功能材料的结构与物理效应。

本工作采用后合成法先将有序介孔氧化硅基 MCM-41 和 SBA-15 进行硅烷化修饰,然后将 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物组装到介孔孔道中,得到 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{APTES-MCM-41}$ (EAM) 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{APTES-SBA-15}$ (EAS) 介孔复合材料,并分析了孔径大小对介孔复合材料的结构与发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 介孔氧化硅基的制备

有序介孔氧化硅 MCM-41 和 SBA-15 的合成方法与步骤分别参见文献^[6]和文献^[8]。

1.2 配合物的合成

取一定量的 Eu_2O_3 加热条件下用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶解。将溶液蒸至近干,用无水乙醇溶解,配成 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EuCl_3 乙醇溶液备用。

称取 3 mmol 配体二苯甲酰甲烷(DBM)和 1 mmol 配体邻菲罗啉(phen),溶于 30 mL 无水乙醇中,用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液调至 pH 值至 6.5 左右,水浴加热(323 K),搅拌下缓慢滴加 1 mmol Eu^{3+} 乙醇溶液,加热搅拌反应 3 h,析出淡黄色沉淀,放置冷却,过滤,所得沉淀用丙酮与乙醇混合溶液重结晶^[11]。

1.3 介孔硅基的硅烷化^[12]

准确称取 0.1 g 的介孔氧化硅基 MCM-41 和 0.1 g 的 SBA-15,分别加入到 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙胺基三乙氧基硅烷 (APTES) 的氯仿溶液中混合,在室温下搅拌 16 h,过滤,再分别用氯仿和二氯甲烷反复洗涤,干燥后得到硅烷化后的 APTES-MCM-41 和 APTES-SBA-15 试样。

1.4 稀土配合物的组装

分别将修饰后的 APTES-MCM-41 和 APTES-SBA-15 各溶于 10 mL 氯仿溶液,同时将 10 mg $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中。然后分别将含有 APTES-MCM-41 和 APTES-SBA-15 的氯仿溶液和含有 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的 DMF 溶液混合,室温下搅拌 48 h,过滤、洗涤、干燥,得到介孔复合材料 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{APTES-MCM-41}$ (记为 EAM) 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}/\text{APTES-SBA-15}$ (记为 EAS)。

1.5 结构与性能测试

用日本 RIGAKU D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪表征合成材料晶相结构及其周期性排列,Cu 靶, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 40 kV, 50 mA, 扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品形貌分析是用日本 JEOL 2010(HT)型透射电子

显微镜 (TEM) 观测样品的结构,加速电压 200 kV。采用日本 Shimadzu 公司的 RF-5301 PC 荧光光谱仪在室温下对组装 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物后的介孔材料(EAM 和 EAS)进行光致发光(PL)光谱分析,Xe 灯作为激发源。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

有序介孔氧化硅基 MCM-41、SBA-15 及介孔复合材料 EAM、EAS 的低角 XRD(low-angle XRD)图如图 1 所示。MCM-41 主衍射峰所对应的晶面间距 d_{100} 为 3.80 nm ($a_0=4.39 \text{ nm}$),而 SBA-15 的 d_{100} 为 9.49 nm($a_0=10.96 \text{ nm}$),两种有序介孔氧化硅基的孔径大小明显不同。组装 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物后,介孔复合材料 EAM 和 EAS 的主衍射峰都向高角度偏移,但峰位依然存在,说明有序介孔结构得以保留。然而对应的晶面间距 d_{100} 及介孔晶胞参数 a_0 均有所减小,说明 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物进入了介孔孔道中,并引起孔径不同程度的减小。从图 1 中还可以发现,代表介孔材料有序度的另两个较高角度衍射峰 (对应 d_{110} 和 d_{200}) 在装载配合物后强度显著降低,说明 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物进入孔道后在一定程度上降

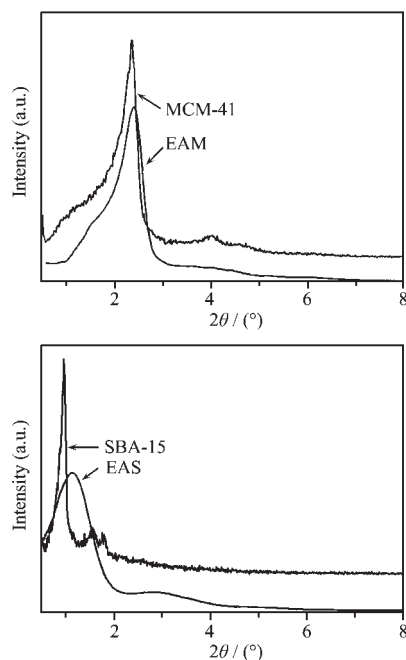


图1 有序介孔氧化硅 MCM-41、SBA-15 及介孔复合材料 EAM、EAS 的 XRD 图

Fig.1 Low-angle XRD patterns of ordered mesoporous silica carriers MCM-41, SBA-15 and the mesoporous composites EAM and EAS

低了介孔材料的有序度。

2.2 微观形貌及结构分析

图2为合成的有序介孔氧化硅基 MCM-41 和 SBA-15 的 SEM 照片。二者都具有较为规整的颗粒形貌,且大小均匀。尤其是 SBA-15 的颗粒更为均一,类球形的颗粒宏观上呈现出珍珠链状的形态,这在以往文献报道中是不常见的。

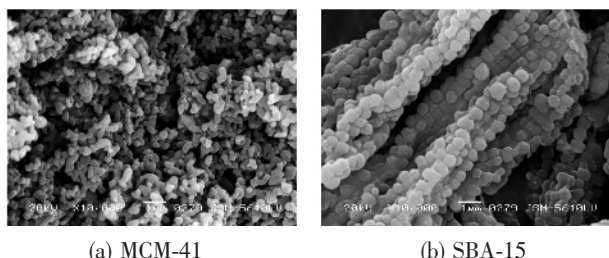


图2 有序介孔氧化硅 MCM-41 和 SBA-15 的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of ordered mesoporous silica carriers MCM-41 and SBA-15

图3为有序介孔氧化硅基 MCM-41、SBA-15 及介孔复合材料 EAM 和 EAS 的 TEM 照片。结果表明:组装前(图3a和3c)载体的孔径尺寸单一,孔道呈六方有序排列,具有良好的长程有序度,是典型的有序介孔结构。由 SXR D 分析结果可知, Eu(DBM)₃phen 配合物组装进孔道后导致孔径变小, EAM 和 EAS 的 TEM 照片(图3b和3d)直观的说明了这点。从图中可以看出规则排列的孔道有一定程度的堵塞,这正是 Eu(DBM)₃phen 配合物成功地组装进介孔

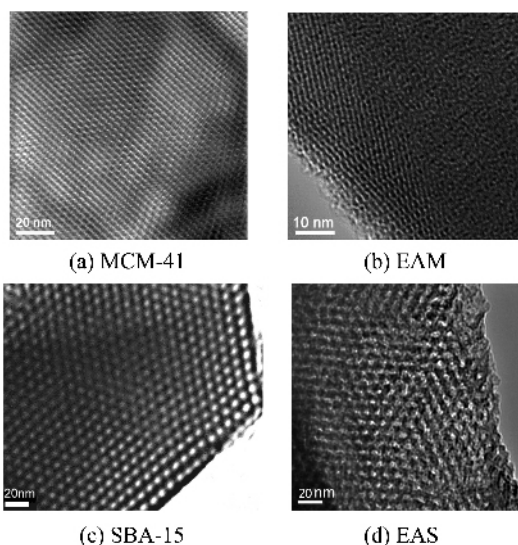


图3 介孔氧化硅 MCM-41、SBA-15 和介孔复合材料 EAM、EAS 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of the mesoporous silica carriers MCM-41, SBA-15 and the composites EAM and EAS

孔道中的实验证据。组装后样品虽然有较好的有序结构,但长程有序度不及纯有序介孔氧化硅基,可认为是 Eu(DBM)₃phen 配合物堵塞了部分孔道所致。照片中观察不到孔道表面 Eu(DBM)₃phen 配合物析出或富集的区域,这说明经过组装, Eu(DBM)₃phen 配合物已经均匀分散在有序介孔氧化硅的孔道中。

图4和图5是有序介孔氧化硅基与介孔复合材料的 N₂ 吸附-脱附、孔径分布曲线分析。组装前后各试样的 N₂ 吸附-脱附等温线都具有典型的介孔 Langmuir IV 型吸附特征^[13-16],说明均为有序介孔材料。有序介孔氧化硅基 MCM-41 和介孔复合材料 EAM 具有属于 H2 型的滞后环^[17],而 SBA-15 和 EAS 都具有典型的 H1 滞后环^[14-16]。这体现了两种介孔氧

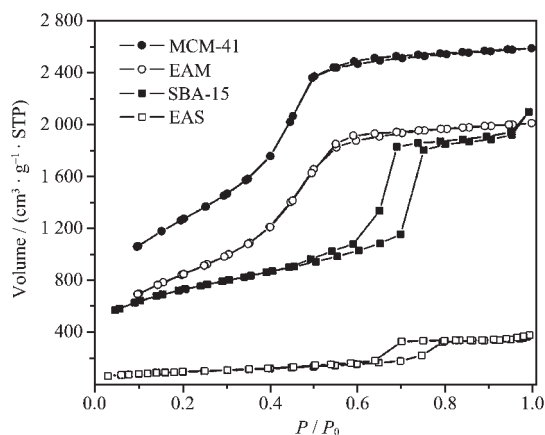


图4 介孔氧化硅 MCM-41、SBA-15 和介孔复合材料 EAM、EAS 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

Fig.4 Isothermal curves of N₂ adsorption-desorption for the MCM-41, SBA-15, EAM and EAS samples

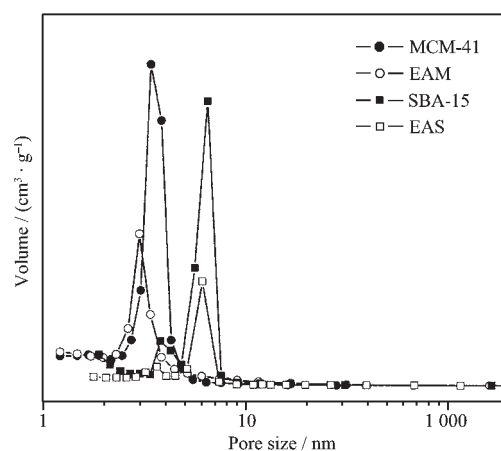


图5 介孔氧化硅 MCM-41、SBA-15 和介孔复合材料 EAM、EAS 的孔径分布曲线

Fig.5 Pore size distribution curves of the MCM-41, SBA-15, EAM and EAS samples

化硅基不同孔结构对应的不同的吸附-脱附特性^[18]。对比配合物组装前后可知,EAM和EAS的比表面积和孔径比MCM-41和SBA-15都有所减小。由此可以推断,配合物已经进入有序介孔氧化硅的孔道中,堵塞了有序介孔氧化硅部分孔道,导致比表面积及孔径的减小。

2.3 荧光光谱分析

室温下,以613 nm作为监测波长,测得Eu(DBM)₃phen配合物及介孔复合材料样品的激发光谱和发射光谱如图6所示。

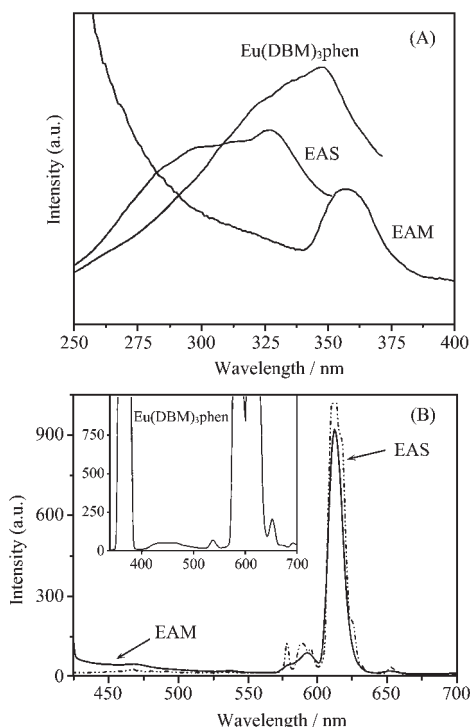


图6 Eu(DBM)₃phen、介孔复合材料EAM和EAS的激发光谱(A)和发射光谱(B)

Fig.6 Excitation and emission spectra of the Eu(DBM)₃phen, EAM (A) and EAS (B) samples

从样品的激发光谱(图6A)可以看出,与Eu(DBM)₃phen相比,介孔复合材料EAS的激发波长由348 nm蓝移至327 nm,而EAM的激发波长却红移至361 nm。众所周知,在组装过程中,载体材料会影响客体材料的光化学和光物理性能。由此可以推断,Eu(DBM)₃phen配合物成功地组装进有序介孔氧化硅的孔道中。红移和蓝移可认为是由于氧化硅基的介孔孔道内微环境对Eu(III)的影响及纳米效应造成的。尹伟等^[19]在介孔分子筛中装载Eu(Phen)₄时也发现复合物的最大激发峰有明显蓝移现象,认为与介孔分子筛本身的结构对客体分子的屏蔽作用等有

关。而对于EAM来说,激发峰的红移可归因于量子限域效应^[20]。

对应的发射光谱如图6B所示。Eu(DBM)₃phen配合物的荧光发射(图6B插图)在570~640 nm,属于红光发射,荧光效应很强,但发光范围较宽,发光纯度不高。组装后的介孔复合材料EAM和EAS的发光范围仍在红光发射范围内,发光范围变窄,说明发光纯度提高。一般来说,发射峰强度与发光中心Eu(III)的密度有关,晶格中Eu(III)的密度越高,发射峰强度越大^[21,22]。介孔复合材料EAM和EAS由于装载量有限,其荧光强度有所降低。与EAS相比,EAM的孔道较小,而配合物分子的尺寸又相对较大(单分子直径在1 nm左右)^[19,23],所以其配合物的负载量也相应较少,其发光强度较低。

分析EAS的发射光谱可知:其谱图中出现了Eu(III)离子4f组态内跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4$)所产生的特征线状光谱,其中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($J=1,3$)归属于磁偶极跃迁(magnetic dipole transition), $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0,2$)归属于电偶极跃迁(forced electric dipole transition)。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁谱线的数目反映了中心离子的格位数,其振子强度几乎不随Eu(III)离子配位环境而改变;而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的发射强度随Eu(III)离子配位环境而发生明显的变化^[24],它与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁谱线的相对强度比值说明了中心离子格位的对称性高低。介孔复合材料EAS在579 nm处有一弱发射峰,这归属于Eu(III)离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁;588~596 nm范围内的两处弱发射峰归属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁;位于613 nm处的强发射峰归属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁,是Eu(III)的特征红色发光;而653 nm处的弱发射峰归属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁。Eu(III)离子4f组态内跃迁特征光谱的存在说明Eu(DBM)₃phen成功的组装进有序介孔氧化硅基的孔道中^[25]。除了 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的主发射峰较强外,其他峰($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,3}$)的强度相比之下明显很小。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 强度的比值为8.26,高于相关文献报道的比值^[26,27]。因此,可以说明Eu(III)离子在此条件下具有相当高的发光纯度。当载体的孔道更小时,得到的介孔复合材料EAM在579 nm和653 nm处的发射峰强度更弱, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁峰由EAS谱中的两个合为一个位于591 nm处的弱发射峰,613 nm处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁峰强度有所降低,但 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 强度的比值却高达10.54,发光纯度得到进一步提高。这是因为有序介孔氧化硅基MCM-41较小的孔径尺寸(<3.80 nm)使得介孔复

合体系形成分立的发光中心成为可能。分立发光中心及纳米材料的表面效应、量子隧道效应协同作用,导致发光纯度大大提高^[9]。

3 结 论

分别以 CTAB 和 P123 为模板剂,选用 TEOS 为硅源,采用水热法分别合成了有序介孔氧化硅 MCM-41 和 SBA-15。并通过硅烷化作用,将 Eu(DBM)₃phen 组装进有序介孔氧化硅的孔道内。分析与测试结果说明,Eu(DBM)₃phen 的组装降低了载体有序介孔氧化硅孔道结构的有序性,孔径和比表面积大大降低。由荧光光谱分析发现,Eu(DBM)₃phen 组装进有序介孔氧化硅的孔道中后,Eu(III)离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁跟 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁强度的相对比值较大,分别是 8.26(EAS)和 10.54(EAM),说明发光纯度提高。而且孔径越小,发光纯度越高。但随着载体孔径的减小,荧光强度有所降低。在实际应用中,选用较大孔径的 SBA-15 为载体合成的复合材料,在保证有较高发光纯度的同时,可以获得较高的发光强度。

参考文献:

- [1] Kido I, Okamoto Y. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(6):2357~2368
- [2] Wang J F, Wang R Y, Yang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:6179~6180
- [3] Pettinari C, Marachetti F, Pettinari R, et al. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **2002**:1409~1415
- [4] Bakker B H, Goes M, Hoebe N. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **208**:47~59
- [5] Kido J, Hayase H, Hongwa K. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, **65**(17): 2124~2126
- [6] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710~712
- [7] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**(27):10834~10843
- [8] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. *Science*, **1998**, **279**:548~552
- [9] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:6024~6036
- [10] Li Y S, Shi J L, Hua Z L, et al. *Nano. Lett.*, **2003**, **3**(5):609~612
- [11] Melby L, Rose N, Abramson E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, **86**(23):5117~5125
- [12] Liu C J, Li S G, Pang W Q, et al. *Chem. Commun.*, **1997**, (1):65~66
- [13] Branton P J, Hall P G, Sing K S W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**:1257~1258
- [14] Maria Chong A S, Zhao X S. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 12650~12657
- [15] Han S H, Xu J, Hou W G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 15043~15048
- [16] Yue H Y, Zheng B, Yue Y H, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, **2002**, **20**:1192~1198
- [17] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, **1982**.116~117
- [18] Carati A, Ferraris G, Guidotti M, et al. *Catalysis Today*, **2003**, **77**:315~323
- [19] YIN Wei(尹 伟), ZHANF Mai-Sheng(张迈生), KANF Bei-Sheng(康北笙). *Faguang Xuebao(Chinese Journal of Luminescence)*, **2001**, **22**(3):232~236
- [20] Bhargave R N. *J. Lumin.*, **1997**, **72~74**:46~48
- [21] Wang D, Yin Q R, Li Y X, et al. *J. Lumin.*, **2002**, **97**(1):1~6
- [22] Poort S H M, Blokpoel W P, Blasse G. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**(8):1547~1553
- [23] XU Qing-Hong(徐庆红), LI Hong-Wu(李洪武), LI Lian-Sheng(李连生), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2003**, **24**(10):1758~1760
- [24] Kumar A, Rai D K, Rai S B. *Spectrochimica Acta Part A*, **2002**, **58**(10):2115~2125
- [25] Gu C W, Chia P A, Zhao X S. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, **237**(1~4):387~392
- [26] LI Wen-Xian(李文先), HAN Feng-Mei(韩凤梅), ZHAO Yong-Liang(赵永亮). *Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2003**, **20**(7):664~667
- [27] Fu L S, Xu Q H, Zhang H J, et al. *Materials Science and Engineering B*, **2002**, **88**:68~72