

溶胶2凝胶法制备光学杂化功能材料

刘 冰³ 强亮生

(哈尔滨工业大学理学院应用化学系 哈尔滨 150001)

摘 要 在简述溶胶2凝胶法基本原理的基础上,介绍了设计杂化材料的原则及预掺杂法、后掺杂法和原位化学合成法三种溶胶2凝胶法制备光学杂化功能材料的途径;综述了稀土发光材料、波导材料和光致变色材料三种光学杂化功能材料,并结合国内外的研究提出开展光学杂化功能材料研究的重要方向。

关键词 溶胶2凝胶法 杂化材料 光功能材料

中图分类号: O611.14; TB34 文献标识码: A 文章编号: 10052281X(2005)0120085206

Progress of Organic-Inorganic Hybrid Optical-Functional Materials Prepared by the Sol-Gel Method

Liu Bing³ Qiang Liangsheng

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract The principle of sol-gel method, the preparation procedures of organic-inorganic hybrid optical functional materials and the pre-doped, post-doped and in-situ synthesis techniques are introduced. Luminescent rare earth hybrid materials, waveguide materials and photochromic materials are discussed in detail. The future development of optical hybrid materials is presented.

Key words sol-gel process; organic-inorganic hybrids; optical materials

一、引 言

无机-有机杂化材料是近 20 年以来迅速发展的新的边缘研究领域,它是无机化学、高分子科学、金属和元素有机化学与介观物理等诸学科渗透交叉的结果。它将高分子科学中的加聚、缩聚,金属有机或元素有机反应,无机化学中的溶胶2凝胶反应、无机化学反应,以及介观物理等巧妙地配合,研制出高聚物和无机物独自不具备或达不到的高性能或特殊功能材料。这些材料既具备高分子材料的良好加工、使用性能,又具备无机材料的光、电、磁等新型功能特性。

无机-有机杂化材料的有机相和无机相之间的界面面积大、界面相互作用强,使常见的尖锐清晰的界面变得模糊,微区尺寸通常在纳米量级,甚至有些情况下减少到“分子复合”的水平。因此,它具有许

多优越的性能,与传统意义上的复合材料有本质的不同^[1]。80 年代中期以 Schmidt^[2]和 Wilkes^[3]为代表的材料科学家和化学家开始探索用溶胶2凝胶法制备无机-有机杂化材料,近年来该领域取得令人瞩目的研究成果。其独特的优点主要有:室温或略高于室温的温和条件下允许引入有机小分子、低聚物或高聚物而最终获得具有精细结构的无机-有机杂化材料;在溶胶阶段各组分以分子形式分散,所以获得的杂化材料通常是纳米复合材料,具有其它传统复合材料所不具备的性质;此外合成的材料还具有纯度高、组分计量比准确等特点^[4]。采用该技术,有机组分和无机组分可在分子级别上以任意比例混杂,得到的杂化材料组成不同、性能各异,并在诸如新型光学功能材料^[5]、隐形镜片、导电材料、薄膜材料^[6]、有机改性硅酸盐 (ORMOSILs)^[7]、多组分陶瓷和纳米相材料^[8,9]、化学传感材料^[10]和生物传感材料以及

收稿: 2003 年 9 月, 收修改稿: 2004 年 5 月

3 通讯联系人 e-mail: crystal.cn 2001@yahoo.cn

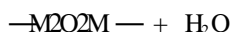
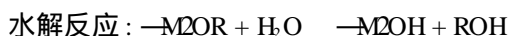
其他功能材料等领域展现出广阔的应用前景^[11]。本文仅就溶胶2凝胶方法制备无机P有机光学杂化功能材料及其若干重要的应用研究进展进行评述。

二、溶胶2凝胶法与光学杂化功能材料

11 溶胶2凝胶法及其基本原理^[12,13]

所谓溶胶2凝胶(sol2gel)法就是将烷氧金属或金属盐等前驱物加水分解后再缩聚成溶胶(sol),然后经加热或将溶剂除去使溶胶转化为网状结构的氧化物凝胶(gel)的过程。

溶胶2凝胶化学是以金属醇盐的水解缩聚为基础的,金属醇盐的化学通式为 $M(OR)_n$, M 可以是 Si、Al、过渡金属等, R 为烷基基团, $M(OR)_n$ 可与醇类、羰基化合物、水等亲核试剂反应。在官能团水平上,这些反应通常可以表示为:



随着缩合反应的进行以及溶剂的蒸发,具有流动性的溶胶逐渐变粘成为略显弹性的固体凝胶,凝胶的结构和性质在很大程度上决定了其后的干燥、致密过程,并最终决定材料的性能。除了通过对过程条件(催化剂的类型、溶剂、反应物的浓度和反应温度等)的控制来对材料进行裁剪外,各种化学添加剂被加入到溶胶2凝胶过程中,它们或者改变水解和缩合反应速度,或者改善凝胶结构的均匀性,控制其干燥行为。

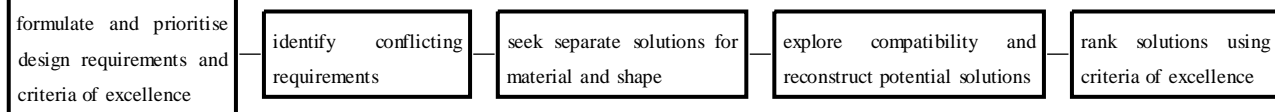


图 1 根据需求设计杂化材料的框图

Fig. 1 The steps in designing a hybrid to meet given design requirement

(1) 预掺杂法

将醇溶性或水溶性的有机光学活性物质制成特定先驱液后,经过溶胶、凝胶、热处理过程,制得有机掺杂功能杂化材料,有机分子在凝胶形成时被无机骨架(Si_2O 网络)所捕获,从而获得良好的稳定性。在这种杂化材料中,有机光学活性物质与无机网络间既可以是简单的包埋,也可以有化学键存在。

德国的 Dislich 和 Schmidt 发明的有机改性硅酸盐(ORMOCER)采用了这种方式,将有机基团引入到

21 溶胶2凝胶法制备光学杂化功能材料的思路

设计无机P有机杂化材料需要考虑以下几点:

要明确所需材料的性能要求。根据该需求选择适合的无机和有机的原材料,需要考虑这些无机物和有机物的性质及其相容性,要满足分子或晶体结构设计的两条基本原则:参与设计的原子或离子必须满足它们的成键原则,包括键型、成键能力、键长和键角限制;必须满足空间效应,作为晶体结构设计空间效应,还应包括参与的原子、离子、分子或基团可以在三维空间中按周期延伸。这两条基本原则最终归结到所设计的对象能量最低。选择适当的方法将新型杂化材料制备出来。测试其性能,并进行多次改进,多次反复以获得高性能的无机P有机杂化材料,过程如图 1 所示^[14]。

应用溶胶2凝胶法制备光学杂化功能材料大都采用预掺杂法(pre2doped)和后掺杂法(post2doped),这两种掺杂方式都要求有机光学活性物质在醇或水中溶解或在溶胶2凝胶工艺条件下稳定,如图 2 所示。另外,原位化学合成法(in2situ synthesis technique)是钱国栋等^[15]最近研究建立的一种制备无机P有机光学杂化功能材料的新技术,该技术在复合过程中同步实现在无机基质中原位合成具有特定光功能的有机活性物质,而且克服了预掺杂法或后掺杂法复合工艺所存在的光学均匀性差、制备困难等缺点,使具有各种优良光功能特性的有机光活性物质能够高浓度光学均匀地分散到热、光、化学性能优异的无机基质中。

无机组分的连续无规则网络中,对传统的凝胶基质进行有机改性。这些材料以 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 或 SiO_2 作为无机相,而以环氧衍生物或丙烯酸酯作为有机相,有机改性硅酸盐可看作无机基质和高分子的有效化学键合,并可作为基质再引入其他有机光学活性物质。隐形眼镜是 ORMOCER 材料在光学方面的首次应用。少量 ORMOCER 材料也可用于照相平板印刷剂、微电子行业、渗透氧的薄膜及某些用于复印中作为带电剂与分散剂等。

(2) 后掺杂法

将有机光学活性物质溶于高聚物或单体,利用浸渍工艺使之直接浸入或填充于多孔无机基质中,经干燥和热处理获得无机/有机杂化材料。1984 年 Avnir^[16]首次用此工艺将有机染料 Rhodamine 6G 掺入到无机基质中,制备出有机掺杂荧光着色 SiO₂ 玻璃。此后又出现了太阳能浓集器^[17]、固态可调谐染料激光器^[18,19]和非线性光学材料^[20]。

显然这种方法得到的是一种复相材料,相与相之间的界面导致材料的光学性能下降而影响其光学均匀性。制备薄膜和涂层材料是此法最有前途的应用,将溶液或溶胶通过浸渍法或转盘法在基板上形成液膜,经凝胶化后通过热处理可转变成无定形态或多晶态或涂层。1989 年 Lessard^[21]首次报道了 Eu³⁺ (⁵D₀ - ⁷F₂) 和 Tb³⁺ (⁵D₄ - ⁷F₅) 的穴状配合物掺杂到透明 SiO₂ 薄膜,其中都显现了的 Eu³⁺ 特征红光和 Tb³⁺ 的特征绿光发光。Hao 等^[22]采用浸渍法将具有很好光学活性的 Eu(TTFA)₃ (TTFAH 为噻吩三氟丙酮)掺杂到溶胶2凝胶薄膜中,其吸收带和发射带的最大值分别位于 270 和 615nm,呈现高效的红光发射。这种材料具有无机材料和有机材料性能的双重优点。

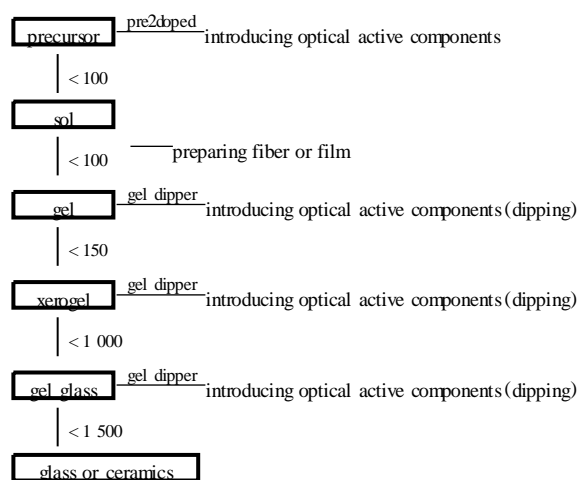


图 2 Sol2gel 法制备光学杂化功能材料框图

Fig. 2 Block diagram for the preparation of optically active materials by the sol2gel method

(3) 原位化学合成法

由于稀土有机配合物在水中不稳定,或难溶于溶胶2凝胶先驱液,或产生化学分解,出现相分离而导致荧光猝灭^[23]。原位化学合成法就可很好地解决这些问题。

原位化学合成法是在 SiO₂ 凝胶成胶后或凝胶热处理过程中合成有机配合物的新工艺,基本不涉及反应物和生成物的长距离迁移,实现了金属有机配合物和无机基质的有效杂化。原位合成是一个化学复合过程,其实现的关键在于控制合适的无机基质微结构和研究确定并精确控制各不同稀土有机配合物化学合成、稳定存在以及纳米分散的条件。

利用原位化学合成法制备无机/有机杂化材料,克服了传统工艺的局限性,不仅增加无机/有机杂化材料的种类,而且可制得光学性能均匀的杂化材料。

三、光功能杂化材料

光功能材料是材料和信息科学中的一个重要领域,具有化学信息、光信息转换、产生检测信号等功能。无机/有机杂化材料的纳米相尺寸,保证了材料的光学透明性;溶胶2凝胶技术使材料的力学性能得到改善,表面粗糙度可抛光至一个纳米以下;引入一系列有机染料使其发挥不同的光学性质,如荧光、激光、光致变色、非线性光学等。因此,无机/有机杂化材料正成为光功能材料研究领域中的重要分支。

11 稀土发光杂化材料

稀土配合物以其独特的荧光特性广泛应用于发光与显示领域。但由于稀土元素的离子半径较大,4f 轨道与正常价电子轨道 6s、6p、5d 相比居于内层,受屏蔽作用较大,加上键的离子性强,所以稀土有机配合物极不稳定,对空气、水汽非常敏感,限制了其实际应用。而无机基质具有良好的光、热稳定性和化学稳定性,因此二者的复合为改善稀土配合物的发光性能提供了条件。

近年来成功研制了 Eu³⁺、Tb³⁺ 与 2-二酮^[24]、芳香羧酸^[25]、杂环配体^[26] 复合等一系列无机基金属有机配合物。Franville 等^[27]采用溶胶2凝胶法合成的 Eu₂有机硅杂化发光材料,与低分子有机物发光体相比,热稳定性提高,发光强度则保持不变。由于室温下溶胶2凝胶法制备的基体中含有大量的羟基,对稀土离子如 Nd³⁺ 的光发射有淬灭作用,应设法降低基体中的羟基含量或将稀土离子进行保护(复合或包封)。采用无水解过程制备的 Er³⁺ 掺杂有机硅材料中羟基含量低,其中甲基赋予基体亲油性,对稀土离子光发射有利,但碳氢基团对 Er³⁺ 的某些能级跃迁有淬灭作用。选用有机氟硅材料是合成无 O—H、无 C—H 基团杂化材料的途径之一。

钱国栋等^[28]在透明的块状凝胶中原位合成了 Eu 和 Tb 的有机配合物。将芳香羧酸和稀土离子以

一定摩尔比加入先驱液中,严格控制干燥、陈化过程,从而将不同芳香羧酸的稀土配合物掺杂于 SiO_2 凝胶基质中。先驱液是在 40 °C 烘箱内逐渐水解、缩聚而成胶的,凝胶的形成是水解聚合物簇2簇交替、团聚的结果。此时形成的稀土配合物还未来得及聚合长大,就在簇2簇团聚的过程中被裹在基质的孔隙中,经热处理得到无裂纹的透明块状样品。试验表明,应用原位化学复合方法将 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 与 1, 10 邻菲罗啉配合物光学均匀复合到 SiO_2 凝胶玻璃中,无机基质的保护作用使原位配合物的热稳定性提高 200 以上。

Yan^[29]对 Tb^{3+} 离子的发光杂化材料进行了较全面的研究。他将铽的三元配合物 ($\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和甲基丙烯酸乙酯 (EMA) 掺杂在微孔硅凝胶基质中,材料展现出较好的硬度和透明性。随掺杂稀土配合物浓度的增加发光强度增强,并没有发生浓度淬灭效应,见下表。

表 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$ 在聚合物基质和硅凝胶/聚合物杂化基质中的发光强度

Table Luminescence intensities of $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$ in polymer matrix and silicagelpolymer hybrid matrix (content of silica gel is 75 wt. %)

| doping concentration (wt. %) | relative intensities/Pa. u. | | | |
|------------------------------------|-----------------------------|-----------------|-------|-----------------|
| | PMMA | silicaP PMMA | PEMA | silicaP PEMA |
| 0.11 | 0.155 | 0.136 | 0.143 | 0.137 |
| 0.12 | 0.183 | 0.157 | 0.185 | 0.171 |
| 0.15 | 1.112 | 1.152 | 1.141 | 1.184 |
| 1 | 3.157 | 2.188 | 2.174 | 2.150 |
| 2 | 2.195 | 3.160 | 2.199 | 3.172 |
| 5 | 2.184 | 4.185 | 3.101 | 4.133 |

到目前为止,关于稀土离子的掺杂杂化材料研究报告为数不多,但这些报道均表明,室温制备法制备光杂化材料极具竞争力。稀土离子的光发射的高效率,有机染料与稀土离子间能量的有效传递,将为光学材料的发展开辟新的途径。

21 波导材料

波导器件是各种微波通讯和卫星通讯工程中的重要器件之一。以聚合物、溶胶2凝胶玻璃或有机改性陶瓷 (ORMOCER) 为基体掺杂染料分子已有大量研究。将具有可调谐性和高效率的激光染料掺杂到高能浓度平面波导中去制备波导器件是非常有前途的,在已有的报道中光放大器的研究成果显著。

对于在室温下制造掺杂激光染料的平面波导材

料,溶胶2凝胶工艺是一个简单有效的方法。Sorek 等^[30]制备的玻璃波导杂化膜材料是以溶胶2凝胶法将激光燃料 Rhodamine B 掺入到钛硅膜中。通过静态光栅或棱镜体可将其耦合为放大器。超辐射收益由依赖于输送长度的放大自发辐射强度决定,最大净收益可达到 54dB/cm。另一个重要的方法就是有机修正硅系统 (ORMOSILs)。这种混合系统利用了有机矿物质和溶胶2凝胶工艺。用这个方法可获得紫外光,从而精确模拟信道波导及其他设备,避免屏蔽和蚀刻工序^[31-33]。

用于全光通讯的波导器件的研究主要是集中在如何获得在可见和近红外区域可用作激光源的新材料。Pizzoferrato 等^[34]用溶胶2凝胶法将 4 种不同的红外染料 (IR1051、IR26、IR5 和 IR1100,见图 3) 掺杂在有机2氧化锆杂化膜中,测量了其吸收和发射谱,首次成功地将平面波导杂化膜材料在红外区域的发射提高到 113 μm 。

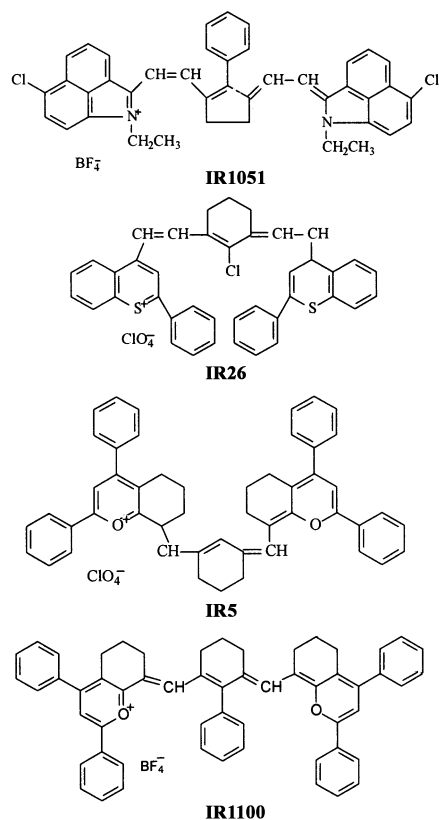


图 3 红外染料的分子式

Fig. 3 Molecular structures of the infrared dyes

31 光致变色材料

光致变色现象 (photochromism) 是物质吸收了电磁辐射能量后颜色的可逆变化,激发光通常为近紫外光或可见光蓝端。光致变色材料以其光2色转变

速率的快慢,分别在计算机的化学开关、光数据储存方面具有潜在应用价值,并应用于光2能转换膜、护眼镜片和抗辐射保护材料等。Kaufman 等^[35]首先将有机光致变色染料 Aberchrome 670 引入到 SiO_2 凝胶中,证明了有机分子掺杂于凝胶中光致变色的可行性。Levy 等^[36]探讨了基体2染料间相互作用变色响应速率的重要性,并认为无机P有机杂化材料基体的化学稳定性、柔韧性对变色染料分子的重排和极化控制有利。

在无机P有机基体中,不同化学环境可以观察到光致变色正、逆反应之间的竞争。多位作者引入亲油P亲水平衡(HHB)参数下将其用于控制该平衡过程中。例如在光辐射下,螺旋噁嗪(无色)中 C—O 键发生异裂,转变为有色的部花青分子。由于部花青分子在亲水性介质中稳定,而螺旋噁嗪在亲油性介质中稳定,呈色与脱色之间的竞争结果随基体亲油P亲水平衡(HHB)参数的不同而异。

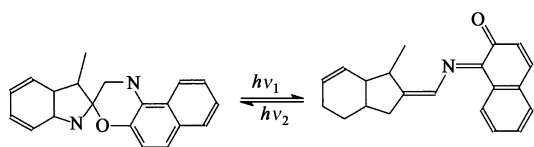


图 4 螺旋噁嗪光致变化过程的分子结构变化

Fig. 4 Change in molecular structure of spirooxazine induced by photochromism reaction

作为光学器件材料,既需要变色速度快、色度强,也要褪色迅速。Schaudel 等^[37]报道证实,在无羟基存在的强亲油性基体中,有机染料分子可迅速褪色($<0.15\text{s}$)。将光致变色染料接枝到无机骨架上,可以避免染料的凝聚,有利于提高染料的含量,增加发色强度。但染料分子与基体之间的作用力增大,染料分子运动能力和褪色速率降低,这需通过调节染料分子与基体之间的空间距离达到调节光致变色反应速率的目的。

环氧二苯基茛酮(2, 32diphenylindenone oxide, DPIO)是一种常用的光致变色分子,当受到紫外光($<400\text{nm}$)照射时,由无色的 DPIO 形式变成红色的 DPBO 形式,它已被掺杂于 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 及 OR2 MODSILs 基质中。尽管光致变色杂化材料的应用前景十分诱人,但如何进一步提高有机染料的光化学稳定性仍是目前要努力解决的问题。

四、研究展望

Sol2gel 法是制备无机P有机杂化材料的重要方

法,具有巨大的潜力,十几年来有较大的发展,但离实用化还有一段距离。今后应从降低成本与开发新材料入手,加强以下几个方面研究:(1)对 sol2 gel 过程的研究,以指导杂化材料的合成,缩短 sol2 gel 过程的操作周期,降低成本;(2)对过渡金属 sol2 gel 化学的研究,过渡金属种类较多,结构多样,且多具有功能性,对其研究,特别是有机配体与过渡元素的相互作用,对制备功能材料尤为重要;(3)分析方法研究,分析结构与性能的关系,指导合成纳米材料;(4)利用分子设计合成具有有序结构和各向异性的杂化材料;(5)开发各种功能性杂化材料,如功能涂层、光学薄膜、分离膜、催化膜及生物功能材料。

相信在不久的将来,利用 sol2gel 可合成更多性能更好的光功能杂化材料。

参考文献

- [1] 肖明艳(Xiao M Y), 陈建敏(Cheng J M). 高分子材料科学与工程(Polymer Materials Science & Engineering), 2001, 17(5): 6—11
- [2] Schmidt H. J. Non2Cryst. Solids, 1984, 73(8): 681—691
- [3] Wilkes G L, Orlor B, Huang H H. J. American Chemical Society, 1985, 26(9): 300—302
- [4] 王家芳(Wang J F), 章文贡(Zhang W G). 高分子通报(Polymer Bulletin), 2001, 2: 60—67
- [5] 滕立冬(Teng L D), 李霞(Li X). 硅酸盐通报(Bulletin of the Chinese Ceramic Society), 1995, 6: 41—45
- [6] Valla B, Macedo M A, Aegerter M A. J. Non2Cryst. Solids, 1992, 147P148(10): 792—798
- [7] Philipp G, Schmidt H. J. Non2Cryst Solids, 1985, 82(6): 31—36
- [8] Zelner M, Minti R, Reisfeld H, et al. J. Sol2gel Science and Technology, 2001, 20: 153—160
- [9] Zaccaro J, Sanz N, Appert E B, et al. C. R. Physique, 2002, 3: 463—478
- [10] Narang U, Gvishi R, Bright F V, et al. J. Sol2gel Sci. Technol., 1996, 2: 113
- [11] 徐炽焕(Xu Z H). 化工新型材料(New Chemical Materials), 2001, 6: 26—29
- [12] Brinker C J, Scherer G W. Sol2Gel Science. New York: Academic Press, 1990. 63—77
- [13] 唐有祺(Tang Y Q). 当代化学前沿(Frontiers of Chemistry). 北京: 中国致公出版社, 1997. 996—997
- [14] Ashby M F, Brechet Y J M. Acta Materialia, 2003, 51: 5801—5821
- [15] 王民权(Wang G Q), 钱国栋(Qian G D), 汪茫(Wang M)等. CN1 140 745, 2001
- [16] Avnir D, Levy D, Reisfeld R. J. Phys. Chem., 1984, 88: 5957—5962
- [17] Reisfeld R, Shamrakov D, Jrgensen C K. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1994, 33: 417—427

- [18] Reisfeld R, Seybold G. J. Luminescence, 1991, 48P49: 898 — 900
- [19] Reisfeld R, Yariv E. Optica Applicata, 2000, 30(4): 481 —490
- [20] Reisfeld R, Minti H, Eyal M, et al. J. Nonlinear Optics, 1993, 5: 339 —360
- [21] Lessard R B, Berglund K A, Nocera D. Mater Res. Soc. Symp. Proc., 1989, 155: 119
- [22] Hao X P, Fan X P, Wang M Q. Thin Sol. Film, 1999, 353: 223 —226
- [23] McGahay V, Tomozawa M. J. Non2Cryst. Solids, 1993, 159(7): 246 —252
- [24] Yan B, Zhang H J, Wang S B, et al. Mater. Chem. Phys., 1997, 51(10): 92 —96
- [25] Zhang Y, Wang M, Xu J. Mater. Sci. Eng., 1997, 47(5): 23 —27
- [26] Jin T, Tsutsumi S, Deguchi Y, et al. J. Alloys Compd., 1997, 252(5): 59 —66
- [27] Franville A C, Zambon D, Mahiou R, et al. J. Alloys and Com2 pounds, 1998, 27: 831 —834
- [28] 钱国栋(Qian GD), 王民权(Wang GQ), 吕少哲(Lv S Z)等. 材料研究学报(Chinese Journal of Materials Research), 1998, 12(4): 352 —356
- [29] Yan B. Materials Letters, 2003, 57: 2535 —2539
- [30] Sorek Y, Reisfeld R, Finkelstein I, et al. Appl. Phys. Letters, 1995, 66: 1169 —1171
- [31] Du X M, Touam T, Degachi L, et al. Opt. Eng., 1998, 37(4): 1101 —1104
- [32] Fardad M A, Andrews M, Milova G, et al. Appl. Opt., 1998, 37(2): 2429 —2434
- [33] Fardad M A, Fallahi M. Electron. Lett., 1998, 34(20): 1940 —1941
- [34] Pizzoferrato R, Casalboni M, Matteis F, et al. J. Luminescence, 2000, 87: 748 —750
- [35] Kaufman V R, Levy D, Avnir D. J. Non2Cryst. Solids, 1986, 82: 103 —109
- [36] Levy D, Avnir D. J. Phys. Chem., 1998, 92: 4734 —4739
- [37] Guerneur C, Sanchez C, Schaudel B, et al. Proceedings of SPIE, 1997, 3136(7): 10 —49