

富勒烯在 SiO_2 与 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 凝胶中的掺入及光谱特性研究

朱从善 夏海平

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 本工作以 SiO_2 和 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 凝胶体系为基质, 选择合适的溶剂, 采用特定的溶胶-凝胶工艺, 成功地将纯的 C_{60} 和 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 混合物分别均匀掺入上述基质中. 研究了吸收与荧光光谱特性. 室温下观测到峰置位于 660 nm 附近的较强荧光带. 对上述光谱性质作了初步的解释.

关键词 富勒烯(fullerence), 溶胶-凝胶, 光谱性质.

1 引 言

具有空间笼式结构的富勒烯掺入物化性能稳定的固体介质是当今国内外研究的新光电功能材料. 选择含富勒烯固体材料合成途径中, 溶胶-凝胶方法有其独到之处. 它有可能使富勒烯分子通过溶液过程化学均匀地溶于溶胶体系, 最终形成物化性能稳定的无机或有机-无机固体, 也可以形成薄膜或纤维等所需形状. 关于将富勒烯植入溶胶-凝胶体系, 目前仅见诸国外将 C_{70} 掺入凝胶的报道^[1], 向 SiO_2 凝胶掺入 C_{60} 的努力没有成功. 本工作以 SiO_2 和 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 两种凝胶体系为基质选择合适的溶剂, 采用特定的溶胶-凝胶工艺, 成功地将 C_{60} 和 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 混合物分别掺入上述基质中, 并由其形貌和光谱性质确证了富勒烯在无机凝胶中的均匀掺入.

2 实 验

本工作选择的无机凝胶体系和引入的前驱体、溶剂等列于表 1. 按表中参数换算, C_{60} (或 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$) 在干凝胶中的浓度约为 0.025 mol%. 溶胶-凝胶工艺的主要过程示于图 1 (适用于样品 B 和 C). 若将流程图中

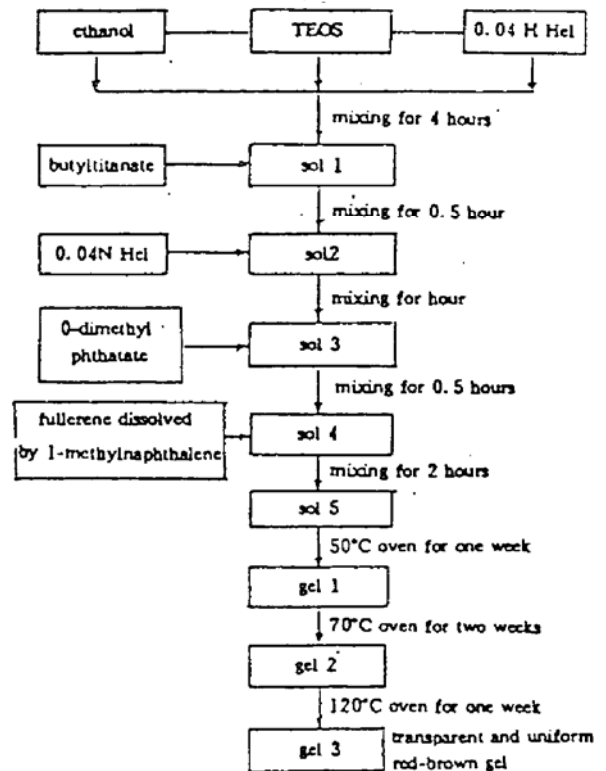


Fig. 1 The sol-gel processes of the samples

“Butyltitanate”去掉, 则为样品 A 的工艺流程. 最终的凝胶样品可成型为薄片状, 也可以在石英基片上涂成薄膜. 样品的吸收光谱和荧光光谱均在室温下进行. 测试荧光光谱时, 样品的厚度与受光面积基本相等, 以保持各相对荧光强度的可比性.

Table 1. The precursor compositions of the samples

| System number | precursor | Volume (ml) | Molar ratio | Dopant in IMTNL | O-Dimethyl phthalate |
|---|----------------|-------------|-------------|----------------------------------|----------------------|
| C ₆₀ : SiO ₂ A | TEOS* | 5 | 1 | 99.5% C ₆₀ | 1 ml |
| | ethanol | 3.91 | 3 | 1.5 mg/ml | |
| | 0.04 NHel | 1.61 | 4 | 4 ml | |
| C ₆₀ : SiO ₂ -TiO ₂ B | TEOS* | 6.17 | 4 | 99.5% C ₆₀ | 1 ml |
| | Butyl titanate | 2.34 | 1 | 1.5 mg/ml | |
| | ethanol | 6.02 | 15 | | |
| | 0.04 NHel | 0.93 | 7.5 | 4ml | |
| C ₆₀ /C ₇₀ SiO ₂ -TiO ₂ C | TEOS* | 6.17 | 4 | C ₆₀ /C ₇₀ | 1 ml |
| | Butyl titanate | 2.34 | 1 | (85:15) | |
| | ethanol | 6.02 | 15 | 1.5 mg/ml | |
| | 0.04 NHel | 0.93 | 7.5 | 4 ml | |

* TEOS = Tetraethyl silicate Si(OC₂H₅)₄

3 结果与讨论

3.1 溶胶-凝胶过程

与文献[1]相比, 本工作设计的溶胶-凝胶过程有两个主要特点: 1) 选用 1-甲基萘(1-methylnaphthlene 简称 IMTNL)作为富勒烯分子的溶剂. 其溶解度为通用的甲苯溶剂的 2 倍, 而且沸点高(243℃, 甲苯为 110℃), 在溶胶-凝胶过程中 1-甲基萘挥发缓慢, 促进了形成均匀的混合溶液体系和缩聚成均匀的凝胶, 防止富勒烯由体系中分离或沉淀; 2) 引入邻苯二甲酸二甲酯 O-dimethyl phthalate 作辅助溶剂, 可显著增加溶胶体系内部的互溶性, 同时兼有控制干燥速率的作用, 使凝胶不开裂. 凝胶的干燥和热处理周期比较长, 目的在于使 1-甲基萘和邻苯二甲酸二甲酯充分地挥发. 本工作施加的热处理温度为 120℃~150℃, 在大气气氛下进行, 获得了均匀透明的棕黄色整体块状凝胶. 为实现完全的无机、致密化, 需进一步提高热处理温度, 但必须在惰性气氛或真空条件进行, 以防止富勒烯分子的分解和氧化. 这方面的工作正在进行中.

3.2 吸收光谱

图 2 和图 3 分别为薄膜样品与片状样品的吸收光谱. 由图可见, C₆₀ 和 C₇₀ 分子在正己烷和苯溶液中的吸收峰^[2]在 SiO₂ 或 SiO₂-TiO₂ 凝胶中均显示出来. 但峰值位置有所位移, 而且吸收峰包络明显变宽, 有的几乎消失. 例如图 2 中 300 nm~400 nm 的吸收就比较典型. 这种展宽和钝化, 归因于凝胶基质网络与富勒烯分子间相互作用产生的非均匀性光谱加宽效应^[1]. 在图 2 中, 未能给出含富勒烯的 SiO₂-TiO₂ 系统凝胶的紫外吸收谱, 这是因为 SiO₂-TiO₂ 基质的紫外吸收太强, C₆₀/C₇₀ 的吸收峰完全被湮没, 无法显示.



Fig. 2 Absorption spectra of (a) Sample A coated on fused silica, (b) C_{60} in hexane solution^[2]

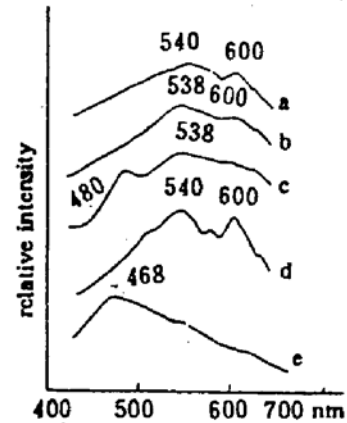


Fig. 3 Absorption spectra of (a) C_{60} doped in sample A, (b) C_{60} doped in sample B, (c) C_{60}/C_{70} doped in sample C, (d) C_{60} in benzene^[2] and (e) C_{70} in benzene^[2]

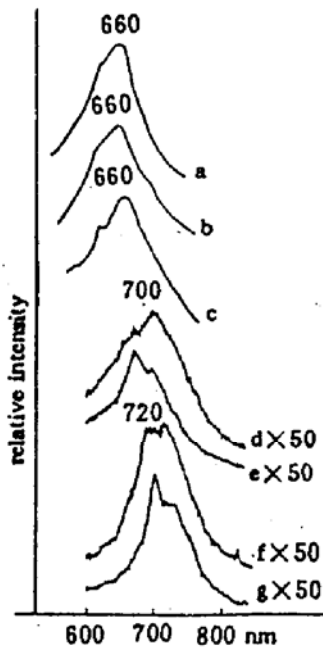


Fig. 4 The fluorescence spectra of (a) C_{60} (99.5%) doped in sample A, (b) C_{60} (99.5%) doped in sample B, (c) C_{60}/C_{70} (85:15) doped in sample C, (d) C_{60} (1 mg/ml) in 1-methylnaphthalene, (e) C_{60}/C_{70} (1 mg/ml) in 1-methylnaphthalene, (f) C_{60} (1 mg/ml) in toluene and (g) C_{60}/C_{70} (1 mg/ml) in toluene

3.3 荧光光谱

图 4 所示的室温荧光光谱的激发源波长为 532 nm, 此激发波长与图 3 中的主吸收峰相对应. 为作比较, 同时测定了 C_{60} 和 C_{70} 在与凝胶样品相同浓度溶液中的发光光谱, 其在溶液中的克分子百分浓度和凝胶样品中基本相同 (约为 0.029 mol%). 测试中基质 (溶剂) 本底的影响已经扣除, 因此图 4 显示的是富勒烯本身的荧光特性. 由图可见, 富勒烯在凝胶固体中的荧光峰置和在溶液中大体一致, 但是前者的相对荧光强度比后者明显增强. 本工作反复测量的结果表明, 两者大约相差 1~2 个数量级. 这一结果可以用自陷极化激子发光机制定性地加以解释^[3].

对于未受基质束缚的 C_{60} 或 C_{70} 分子来说, 在 532 nm 波长激发下 (2.3 eV), 产生由满带分子轨道能级 (HOMO) 向空带分子轨道能级 (LUMO) 的跃迁, 其间的能级间隙约为 1.9 eV. 根据跃迁规则, 由空带分子轨道能级向满带分子轨道能级的跃迁是禁戒的^[4]. 富勒烯在溶液中受到溶剂分子的束缚很弱, 对上述禁带能级结构影响不大, 因此荧光很难产生或很弱. 但在凝胶基质中就大不一样. 随着凝胶化和干燥-热处理过程, 凝胶中产生大量纳米级微孔结构, 其线度也为纳米级的富勒烯分子很容易被束缚于凝胶微孔中. 在基质作用下, 富勒烯分子的禁带能级结构发生较大变化, 使得原来的禁戒跃迁变为非禁戒的复合发光, 即相当于 1.87 eV 的 660 nm 波长荧光, 从而使荧光强度大大增强.

结 论

1) 优选了沸点较高的 1-甲基萘代替文献中通用的甲苯作为溶剂, 并引入邻苯二甲酸二甲酯增进溶胶内部的互溶性, 使富勒烯分子在溶胶-凝胶过程中均匀地掺入凝胶基质中, 不产生任何分离、沉淀或积聚;

2) 经大气气氛下 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 热处理的含富勒烯凝胶的紫外-可见波段吸收光谱与富勒烯在甲苯溶液中的相应光谱类似, 但吸收峰有所位移和拓宽, 此系光谱的非均匀加宽机制所致;

3) 在室温激发下, 上述凝胶产生较强的可见波段荧光. 其荧光波形及峰值位置与富勒烯在甲苯溶液中的荧光谱基本一致, 但相对荧光强度比后者高约 50 倍; 这反映了富勒烯分子在凝胶网络(微孔)结构的紧密束缚作用下, 其能级结构的变化和禁戒跃迁的消失.

本工作在光谱测试方面得到祁长鸿与李如凤等同事的帮助, 谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] Sheng Dai *et al.*, Preparation of C_{70} -doped silica gel via sol-gel process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75(10): 2865
- [2] J. P. Hare *et al.*, Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C_{60} and C_{70} . *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 177: 394
- [3] M. Matus, H. Kuzmany, Self-trapped polaron exciton in neutral fullerene C_{60} . *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68: 2822
- [4] S. Saito *et al.*, Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} . *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66: 2637

Preparation and Spectral Properties of SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Gels Doped with Fullerenes

Zhu Congshan Xia Haiping

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, 201800)

(Received 6 July 1993; revised 8 August 1993)

Abstract New composites of fullerenes/ SiO_2 and fullerenes/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ have been synthesized by selecting suitable solvents and special sol-gel processes. Absorption and fluorescence spectra of the composites were measured and discussed. Much stronger luminescence effects of the composites under 532 nm light excitation can be obtained at room temperature.

Key words fullerene, sol-gel, spectral properties.