

文章编号: 0253-2239(2003)01-109-03

酞菁锌掺杂二氧化硅凝胶基质的光谱学特征*

李福山 詹红兵 陈文哲**
(福州大学材料学院, 福州 350002)

摘要: 利用溶胶-凝胶技术将四磺化酞菁锌($ZnPcS_4$)成功地引入到了二氧化硅凝胶基质中,制备了均匀掺杂的有机/无机复合干凝胶。研究 $ZnPcS_4$ 分子在溶胶-凝胶过程中紫外-可见吸收光谱的变化规律以探索其在复合体系中的存在状态。实验表明,在溶胶阶段,随着时间的延长,紫外-可见吸收光谱中单体的吸收峰强度增大,说明凝胶中酞菁单体的浓度增大;而形成凝胶后,随着时间的延长,紫外-可见吸收光谱中单体的吸收峰强度减小,二聚体的吸收峰强度增大,说明由于体系结构和微化学环境的变化,酞菁分子趋向于聚合。

关键词: 光学材料; 酞菁锌; 二氧化硅凝胶基质; 掺杂; 紫外-可见吸收光谱
中图分类号: TB33 文献标识码: A

1 引 言

酞菁是一种具有高度共轭 π 电子体系的二维平面结构化合物,通过选择中心金属离子、轴向配体和酞菁环上引入功能性取代基等方法可以得到具有特殊的物理化学性质和光、电、催化等功能材料,引起了化学家和材料学家的浓厚兴趣,其应用领域已涉及化学传感器、电致发光、太阳能电池、光盘信息记录、电子照相、液晶显示、非线性光学及燃料电池中的电催化材料等^[1]。

尽管酞菁及其金属配合物在许多领域已初步获得了应用,但迄今为止,大多数的酞菁是在薄膜、蒸气、溶剂或聚合物中工作的,仅有少数报道把酞菁引入到无机基质中。无机基质尤其是无机玻璃具有良好的理化性能,将有机功能材料引入无机玻璃可以实现二者的功能互补和协同优化,进而实现有机光学活性物质的器件化^[2]。这便需要寻找一种能在常温或较低的温度下使酞菁与基质材料能均匀地混合的方法。溶胶-凝胶技术正是这样一种工艺方法^[3]。

显然,染料分子在体系中的存在状态及其化学环境、染料分子之间及染料分子与无机基质之间的相互作用将直接影响染料分子的稳定性和光物理、光化学特性以及材料的实用化前景,目前这方面的工作还比较少。本文利用溶胶-凝胶技术将四磺化

酞菁($ZnPcS_4$)引入到二氧化硅凝胶玻璃中,并研究了酞菁分子在体系中的存在状态及其化学环境对其光谱特性的影响规律。

2 实验方法

2.1 样品的制备

$ZnPcS_4$ 由福州大学功能材料研究所提供,其结构如图 1 所示。以正硅酸乙酯(C_2H_5)₄SiO₄(tetraethyloxysilane, TEOS)作为先驱体,盐酸为催化剂,N-N'二甲基甲酰胺作为干燥控制剂。实验所用的试剂均为分析纯。先将 $ZnPcS_4$ 溶于水,再与正硅酸乙酯、乙醇按 TEOS: C_2H_5O : H_2O = 1: 4: 6(摩尔比)混合,搅拌 10 min 后再加入与乙醇体积比为 1: 3 的 N-N'二甲基甲酰胺,然后边搅拌边逐滴滴入适量的浓盐酸,搅拌 3 h 后将一部分溶胶倒入有机塑料培养皿,塑料膜封口。置放一段时间即得表面平整光滑的干凝胶。有一部分溶胶直接用于光谱测试。所有样品均避光保存。

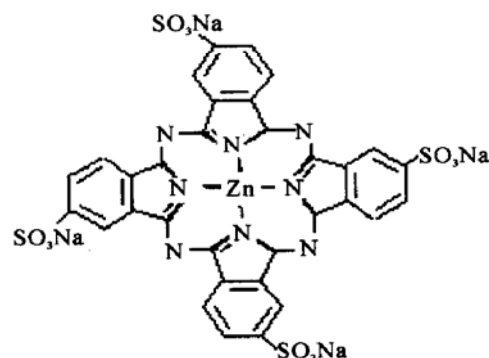


Fig. 1 The structure of $ZnPcS_4$

* 福建省科技三项(K20001001)和福建省自然科学基金(E0210012)资助课题。

** 通讯联系人。E-mail: chenwz@fzu.edu.cn

收稿日期: 2001-08-10; 收到修改稿日期: 2002-03-06

2.2 光谱测试

采用美国 Perkin-Elmer 公司 Perkin-Elmer 900 UV/VIS/NIR 紫外可见光谱仪对样品进行光谱测试。

3 实验结果与讨论

3.1 材料制备的溶胶-凝胶过程

采用盐酸为催化剂,得到的凝胶玻璃为不规则的链状胶体,链间空隙小,结构较致密,有利于有机物的掺杂和保护,因而适用于有机/无机复合光功能材料的基质。同时为了使材料有更明显的功能特性,采用磺化酞菁作为掺杂染料,这大大提高了酞菁的掺杂浓度(可达 1×10^{-4} (Pc 与 SiO_2 的摩尔比)而无不均匀析出。

3.2 溶液体系的紫外可见吸收光谱

图 2 为 ZnPcS_4 在水溶液以及水-乙醇混合溶液中的紫外可见吸收光谱(浓度为 2.6×10^{-5} mol/l)。如图所示,在水溶液中吸收最强的峰位于 637.37 nm,对应着磺化酞菁二聚体的吸收峰,而对应着酞菁单体的吸收峰(610 nm, 675 nm)已经急剧地钝化和弱化,说明在水溶液中, ZnPcS_4 主要以二聚体的形式存在。这是因为水分子的氢键可以使酞菁分子很轻易地聚合在一起;而在水-乙醇混合溶液中(醇 70%, 水 30%, 体积比),吸收最强的峰位于 675 nm 处,对应着酞菁单体的吸收,而在 637 nm 处已基本无吸收,说明体系中酞菁绝大部分以单体存在。这是由于在水-乙醇混合溶液中乙醇取代水与磺化酞菁形成氢键,而乙醇不能同时与两个磺化酞菁形成氢键,因而酞菁解聚;将溶液的 pH 值由 7 调到 2 时,637 nm 处的吸收峰增大,说明酸性介质有利于酞菁分子的聚合,同时在 700 nm 处出现了一个新的吸收峰,这个峰可能是质子化而导致酞菁分子极性变化后引起的单体劈裂峰,其原因下文将有详述。

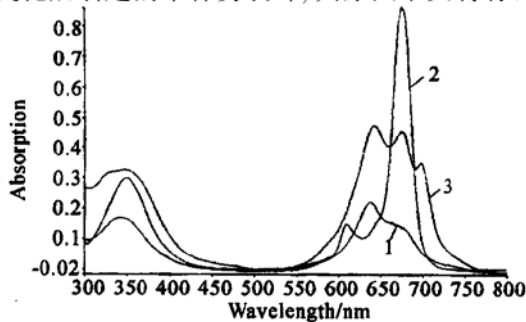


Fig. 2 UV-visible spectra of ZnPcS_4 in solutions. 1: water; 2: water 0.30, ethanol 0.70; 3: water 0.30, ethanol 0.70 (volume pH= 2)

3.3 掺杂体系的紫外吸收光谱

图 3 为掺杂浓度为 5×10^{-6} (ZnPcS_4 : SiO_2 , 摩尔比)的复合体系分别经过 2 h、1 d、2 d、4 d 和 22 d 后的紫外可见吸收光谱。光谱在可见光区存在三个明显的吸收峰,分别位于 645 nm、677 nm、700 nm,我们分别用 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 代表这三个峰的光谱吸收因数,并用其比值来表示各吸收峰的相对强弱,进而得到 ZnPcS_4 在复合体系存在状态的有关信息。很明显,位于 645 nm 处的峰对应着酞菁二聚体的吸收,位于 677 nm 处的峰则对应着单体酞菁的吸收,但关于 700 nm 处的吸收峰的形成机制现在还不清楚。我们认为,该处的吸收峰是由于质子化后酞菁分子极性的变化而导致的单体劈裂峰,这一点与 Fuqua 等人的观点是一致的^[4]。首先,从图 2 可以看出,700 nm 处的吸收峰是酸性介质所特有的,在中性条件下,700 nm 处不存在吸收峰,说明该峰的存在与体系的酸性有直接的联系。其次,随着凝胶化时间的增加, Q_2/Q_3 的值越来越大,这显然和溶胶中 HCl 的挥发有关系。随着 HCl 的挥发,体系的 pH 值增大(如图 4 示),酞菁分子的极性发生了变化,因此, Q_2/Q_3 的值增大,劈裂峰的强度越来越小。在干凝胶的紫外吸收光谱中,700 nm 处已无吸收峰,说明 HCl 已经挥发干净。

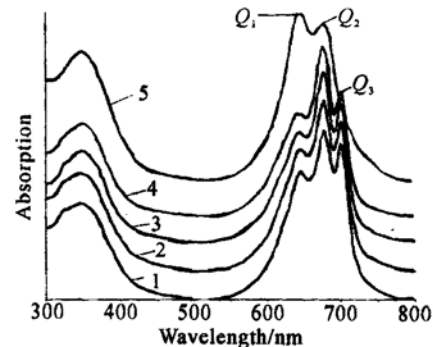


Fig. 3 UV-visible spectra of ZnPcS_4 -doped silica sol. 1: 2 h sol; 2: 1 d sol; 3: 2 d sol; 4: 4 d sol; 5: 22 d gel

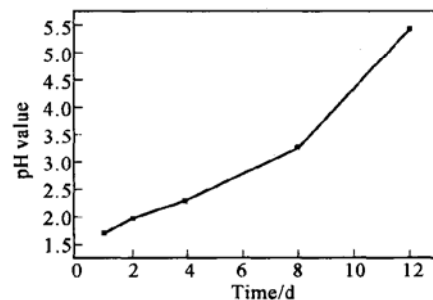


Fig. 4 pH value of the sol as a function of time

在溶胶中, Q_2/Q_1 呈现增大的趋势, 说明溶胶中酞菁单体所占的比例越来越大; 但在干凝胶中, Q_2/Q_1 却出现了反常的减小现象。其原因是: 在溶胶中, 由于盐酸催化时凝胶的形成是凝胶链相互交错的结构^[5], 簇-簇团聚时常常形成一些孔隙, 并将水、乙醇裹入其中, 与酞菁分子共存于孔隙中。此时, 由于孔隙中存在一定量的水和乙醇, 且由于凝胶点处凝胶链的交错作用不完全, 形成的孔隙较大, 而且这些孔隙是相互连通的, 尚允许酞菁分子在孔隙之间扩散, 但这些相互交错的凝胶链还是阻碍了由扩散控制的酞菁分子的聚合, 而且随着这种凝胶链相互交错程度的增大, 酞菁分子之间碰撞的机会减少了, 因而 Q_2/Q_1 不断增大; 随着凝胶化时间的增加, 凝胶的结构以及酞菁分子的掺杂环境发生了一些变化, 首先是凝胶链的交错程度进一步提高, 而且链间的孔隙不再连通, 呈封闭孔或细颈广体状^[6]。由于此时孔隙之中还包裹着相当数量的水和乙醇, 同时也包裹着一定量的酞菁分子, 造成孔隙中酞菁的浓度高于平均掺杂浓度, 同时由于乙醇的首先挥发, 这些都使得酞菁分子趋向聚合^[7], 因而使得 Q_2/Q_1 出现了反常的减小现象。

Table 1 Q_2/Q_1 and Q_2/Q_3 as a function of time

	2 h	1 d	2 d	4 d	22 d
Q_2/Q_1	1.35	1.39	1.60	1.66	0.85
Q_2/Q_3	1.09	1.14	1.24	1.37	

比较图 2 和图 3, 可以发现 $ZnPcS_4$ 在凝胶材料中的紫外吸收光谱相对溶液有稍微的红移 (675 nm \rightarrow 677 nm, 红移 2 nm), 这可能是由溶剂效应和二氧化硅基质的局部环境的影响所致。

结论 1) 用溶胶-凝胶方法可以成功地将四磺化酞菁 $ZnPcS_4$ 引入到二氧化硅凝胶玻璃中, 掺杂浓度可达 1×10^{-4} 而无不均匀析出;

2) 随着凝胶化时间的延长, 由于溶胶中凝胶链相互交错程度的增大以及水、乙醇的挥发和 pH 值的增大, 紫外-可见吸收光谱中单体的吸收峰强度增大, 说明溶胶中酞菁单体的浓度增大; 当形成干凝胶后, 紫外-可见吸收光谱中单体的吸收峰强度减小, 二聚体的吸收峰强度增大, 说明酞菁分子趋向于聚合。

参 考 文 献

- 1 Litran R, Blanco E, Ramirez De Solar M *et al.*. Trapping copper phthalocyanine in a silica xerogel. *Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997, **8**(1): 985~ 990
- 2 Hou Zhanjia, Liu Liying, Xu Lei *et al.*. Study of PMMA/silica gel hybrid as nonlinear molecule matrix. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(1): 111~ 113
- 3 Yano Y, Kurita K. Physical properties and structure of organic inorganic hybrid materials produced by sol-gel process. *Mater. Sci. Engng*, 1998, **C6**: 75~ 90
- 4 Fuqua P D, Dunn B *et al.*. Optical properties and dimer formation in copper phthalocyanine doped sol-gel matrices. *Sol-Gel Sci. Technol.*, 1998, **13**(3): 241~ 250
- 5 Maruszewski K, Strek W, Jasiorski M *et al.*. Spectroscopic and electrochromical properties of metallophthalocyanines in silicate bulks and thin films prepared by the sol-gel method. *Molecular Structure*, 2000, **519**: 125~ 130
- 6 Qian Guodong. Study on preparation and optical spectroscopy of inorganic-based hybrid nanocomposite materials for luminescence application (无机基有机纳米复合发光材料制备与光谱学基础研究). [Ph. D. Dissertation] Hangzhou: Zhejiang University, 1996 (in Chinese)
- 7 Xia Haiping, Masayuki Nogami. Lead phthalocyanine incorporated in sol and gel. *Materials Science*, 1999, **34**(1): 3053~ 3055

Spectrum Characterization of $ZnPcS_4$ in Silica Sol-Gel Material

Li Fushan Zhan Hongbing Chen Wenzhe

(College of Material Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(Received 10 August 2001; revised 6 March 2002)

Abstract: Zinc tetrasulfo-phthalocyanine ($ZnPcS_4$) was successfully doped into SiO_2 xerogel by sol-gel technique and so a homogeneously doped composite was prepared. The changes of $ZnPcS_4$ UV/Vis absorption spectra during the sol-gel process were studied correlated with the amount of dimers and monomers. The results show that the absorption intensity of $ZnPcS_4$ monomers increases with the time during the early stage of the sol-gel process, but decreases in the latter stage. The reasons of such intensity variation are given from the change of the micro-environment in which $ZnPcS_4$ existed during the sol-gel process.

Key words: optical material; zinc tetrasulfo-phthalocyanine; SiO_2 xerogel; doping; UV/Vis absorption spectra