

有序介孔 SBA-15 紫外光致发光机理研究

徐海涛, 王玉霞, 赵磊

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 安徽合肥 230026)

摘要: 用水热法制备出了有序介孔二氧化硅 SBA-15, 分别在室温下进行了光致发光(PL)和电子顺磁共振(EPR)分析. 室温 PL 谱分析发现了位于 3.8 eV 的紫外光致发光峰, 进一步研究发现, 样品在空气中静置十天后, 3.8 eV 的发光峰强度会增强. 通过样品在不同温度下的退火试验分析并结合 EPR 谱, 对这一发光的机理给予了解析, 认为可能是介孔二氧化硅 SBA-15 中的 ODC(II) ($\equiv\text{Si}\cdots\text{Si}\equiv$) 缺陷与介孔中吸附的水分子反应形成的硅醇基 ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) 产生的发光.

关键词: 有序介孔二氧化硅; SBA-15; 硅醇基; ODC(II); 间隙水

中图分类号: O482 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2010.01.010

Ultraviolet photoluminescence from SBA-15 ordered mesoporous silica

XU Haitao, WANG Yuxia, ZHAO Lei

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: An ultraviolet photoluminescence emission band at 3.8 eV was found from SBA-15 ordered mesoporous silica prepared by means of the hydro-thermal method. The optical properties of such material were investigated by electron paramagnetic resonance (EPR) and photoluminescence (PL) spectra at room temperature. It was found that the PL intensity of the sample at 3.8 eV was enhanced after exposition in air at room temperature for 10 days. Besides, annealing experiments at different temperatures were used to study the origin of the observed PL emission band. The 3.8 eV band is suggested to be attributed to the surface silanols generated from ODC(II) (unrelaxed neutral oxygen vacancy) and the interstitial water molecules.

Key words: ordered mesoporous silica; SBA-15; Silanol; ODC(II); interstitial water molecules

0 引言

在过去的几十年中,有序介孔氧化硅材料由于具有特殊的物理化学性能而受到广泛的关注. 这些性能与它本身具有的超大的孔容积和比表面积有关. 因此有序介孔氧化硅材料经常作为基体来负载多种其他材料. 这些复合后的材料由于具有大量的

两相界面,从而具有独特的物理化学特性^[1]. 在复合材料的制备过程中,介孔氧化硅表面的特性起着至关重要的作用,例如内表面的硅醇基往往是嫁接一些有机材料的活性中心,内表面的化学吸附性影响着无机材料的负载等. 因此,对介孔氧化硅内表面的研究,不仅可以指导复合材料的制备工艺,而且能使我们更清楚地了解最终复合材料的界面结构等. 此

外,有序介孔材料在异质催化、光催化、吸附、气体分离以及离子交换等方面也具有广泛的用途并受到极大地关注^[2-4].

PL 谱对于研究氧化硅的结构缺陷是个非常有用的工具. 介孔氧化硅材料的光学性能不仅能为解释材料结构缺陷的本质找到简便的方法,而且还可以在拓展开发光学设备的应用方面提供有用的信息. 前人对有序介孔材料内表面缺陷进行了大量系统的研究,其光致发光主要集中在三个波段:红光波段(1.8~2.1 eV),主要归属于 NBOHC($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$) (非桥键氧空位中心)^[5-7]; 蓝绿光波段(2.4~2.9 eV),多种缺陷存在这一范围内,例如 E' 中心($\equiv\text{Si}\cdot^+\text{Si}\equiv$)^[5]、POR(过氧桥链 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$)^[5]、二配位硅($=\text{Si}\cdot$)^[8]以及硅醇基($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)^[9]和自捕获激子^[10]等;紫外波段的光致发光研究的比较少,且一直存在争议.

我们用室温 PL 谱研究了水热法制备的介孔氧化硅 SBA-15,发现了位于 3.8 eV 附近的发光峰. 这一位置的发光一直存在争议. 结合 EPR 分析,我们对这一位置的发光机理进行了解析,给出了这一发光的可能归属.

1 实验部分

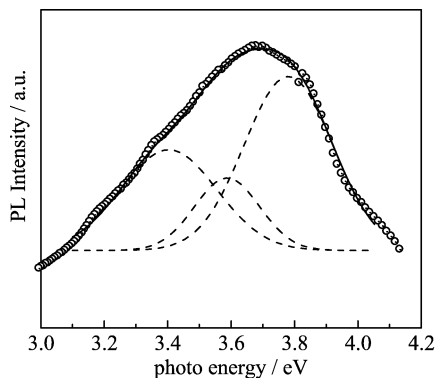
氧化硅 SBA-15 的制备参照文献^[11]. 将 4 g 表面活性剂 P₁₂₃ 与 30 g 水和 120 g 盐酸溶液(2 mol/L)在 35 °C 下强力搅拌 2 h,使之混合均匀后,加入 8.5 g 正硅酸乙酯(TEOS),在此温度下搅拌 20 h,然后放到带聚四氟乙烯内胆的高压釜中水热反应 48 h. 然后过滤、清洗,并在 50 °C 下干燥 1 d,之后在空气中焙烧(在 8 h 内从室温升高到 500 °C,在此温度下保温 6 h),后随炉冷却. 下文中, S₁ 代表刚制备的材料在空气中放置 10 天的样品; S₂ 代表刚制备的样品; S₃ 代表制备的材料在 600 °C 的空气中退火处理后的样品.

焙烧的样品分别用 FluoRoLOG-3-TAU 荧光谱仪和 ER-200D-SRC-10/12 谱仪进行 PL、PLE 谱和 EPR 表征. 以上所有的测试都是在室温下进行的.

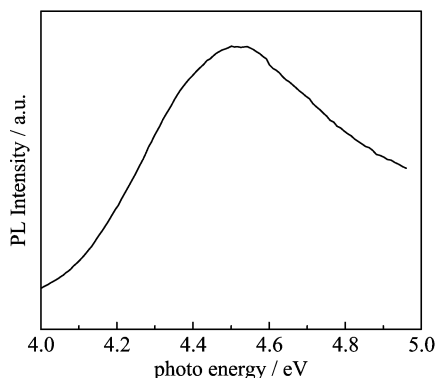
2 结果与讨论

图 1(a)是样品 S₁ 在室温的 PL 谱,激发光为 4.6 eV. 这是一个位于 3.2~3.9 eV 的谱带,其激发光谱如图 1(b)所示. 经高斯拟合,这一发光带实际

由三个发光峰组成:一个强的 3.8 eV 的发光峰、一个 3.6 eV 和一个 3.39 eV 的发光峰. 图 2 是用 3.45 eV 激发样品 S₁ 所得的 PL 谱,发光峰位于 2.8 eV. 根据文献^[12],2.8 eV 的发光可归属为 ODC(II),对应于 T₁→S₀ 的跃迁. 由于我们制备的多孔材料内表面积很大,无机氧化硅的壁比较薄,很容易形成断键,从而造成大量 ODC(II)缺陷的存在.



(a) PL spectrum excited at 4.6 eV, which was fitted by Gaussian components



(b) The PLE spectrum of 3.8 eV emission band

图 1 室温下样品 S₁ 的 PL 和 PLE 谱

Fig. 1 Room temperature PL and PLE spectrum of S₁

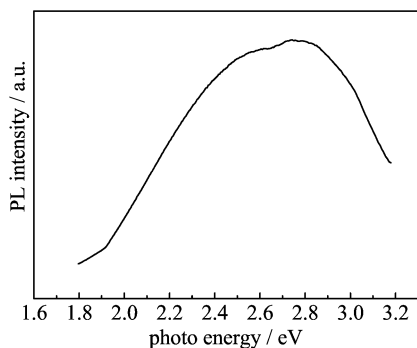


图 2 样品 S₁ 在 3.45 eV 激发下的室温 PL 谱

Fig. 2 Room temperature PL spectrum of S₁ excited at 3.45 eV

图 3 是样品 S₁, S₂ 和 S₃ PL 谱的对比,激发光为 4.6 eV. 很容易观察到新制备的样品在空气中放置

10 d 后,其 3.8 eV 发光峰强度会显著增强,而将 S_1 在 600 °C 下进行退火处理 2 h,这一发光剧减,几乎消失.

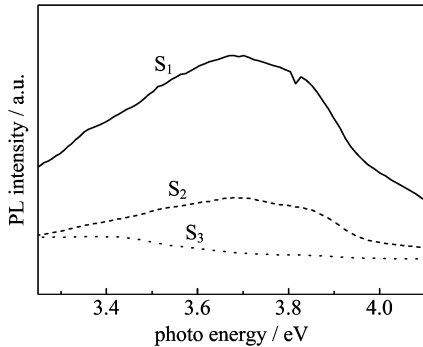


图 3 室温下样品 S_1, S_2, S_3 在 4.6 eV 激发的 PL 谱

Fig. 3 PL spectrum of the sample $S_1, S_2,$ and S_3 excited at 4.6 eV at room temperature

将刚制备的样品于空气中分别在 100, 200, 300, 380, 400, 420, 450, 500, 550, 600, 700, 900 °C 下退火,退火后样品的 3.8 eV 和 2.8 eV 的发光峰强度随退火温度的变化如图 4 所示. 当退火温度小于 400 °C, 3.8 eV 发光峰强度随着温度升高而增强, 2.8 eV 发光强度随着温度升高而减弱; 400 ~ 600 °C, 3.8 eV 发光强度随退火温度升高而逐渐减弱, 2.8 eV 发光强度随退火温度升高而增强; 600 ~ 900 °C, 3.8 eV 和 2.8 eV 的发光强度随退火温度升高均剧烈减弱.

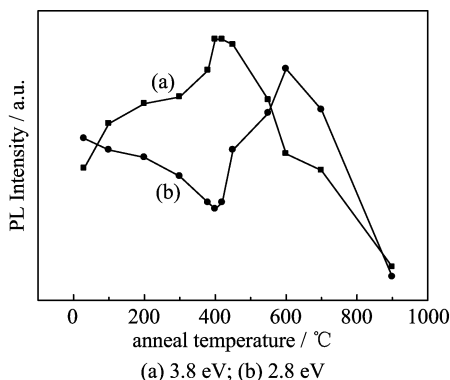
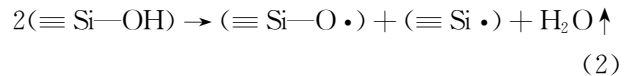
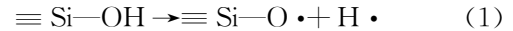


图 4 发光强度随着 S_2 在空气中退火温度的变化
Fig. 4 The intensity of PL bands of S_2 as functions of annealing temperature in air

此外,为了检测样品中是否含有顺磁缺陷,我们分别对三个样品做了 EPR 测试,结果没有发现任何顺磁信息(故图谱没给出),说明制备的材料中没有顺磁性缺陷或者顺磁缺陷的浓度相当低,以至于检测不出来,故可以排除顺磁缺陷对光致发光的影响.

据文献报道,在用溶胶凝胶制备的氧化硅玻璃^[13],以及纳米氧化硅颗粒中也曾观察到 3.8 eV 的发光^[14]. 但对这一发光机制的解释至今还没有统一的认识. Carbonaro 等^[15-16]认为这一处的发光可能来自材料表面的硅醇基;然而 Zhang Lide 等^[13]认为这一发光源自 NBOHC. 根据文献报道^[13,17], Zhang Lide 认为 NBOHC 在 600 °C 是由如下反应开始大量生成的:

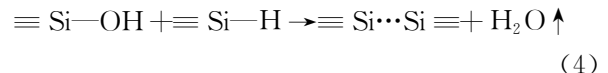


若是这样,其发光强度应该增强,然而这与我们所观察到的现象不符. 因为我们样品的 EPR 谱图中没有观察到 NBOHC 位于 $g=2.008$ 处的特征峰,故可以排除是 NBOHC 发光的可能性.

根据我们的实验结果,我们认为 3.8 eV 的发光可能来自 ODC(II) 和吸附水分子反应形成的硅醇基的发光. 因为在室温到 400 °C 过程中,会发生如下反应:



根据文献^[18],这一反应的激活能很低,约在 1.8 eV,室温下,这一反应就可以进行. 随着退火温度的升高,这一反应不断进行,从而发光不断增强. 同时,由于反应消耗了 ODC(II),所以 2.8 eV 的发光强度在这一温度范围内有所降低,如图 4(b) 所示. 根据文献^[19],样品在 400 ~ 600 °C 间退火时,反应(3)中生成的硅氢和硅醇发生脱水反应:



随着反应的进行,硅醇的数量逐渐减少,所以 3.8 eV 处的发光强度降低. 同时由于重新生成了 ODC(II),所以在 400 ~ 600 °C, 2.8 eV 处发光峰的强度随着退火温度的升高逐渐增强. 此外,在图 4 中我们可以观察到 600 °C 退火的样品比 400 °C 退火的样品硅醇的含量低. 当退火温度高于 600 °C 时,反应(4)速率加快,所以 3.8 eV 的发光强度迅速降低. 此外,由于 ODC(II) 是缺氧型的缺陷,所以在空气中退火时,当温度升高到 600 °C, ODC(II) 与氧气发生反应,随着温度的继续升高, ODC(II) 数量迅速减少,所以 2.8 eV 发光强度快速减弱. 由于反应涉及的缺陷 ODC(II)、硅氢基、硅醇基都是抗磁的,所以我们在 EPR 中始终没有观察到信号.

此外,刚制备的样品在 3.8 eV 低能处还伴有

3.6 eV 的发光,它们同生同灭.由于这两处的发光能量之差为 0.2 eV,与间隙水分子的振动能相近^[20],所以我们认为 3.6 eV 发光可能来自硅醇基的电子和间隙水分子振动的声子之间的电-声子耦合效应.3.39 eV 附近处的发光有过很多报道,我们认为可能是跟碳有关的发光中心造成的,因为在样品制备中会引入碳^[21].

3 结论

我们采用水热法制备了有序介孔氧化硅 SBA-15,室温 PL 谱研究发现了 ODC(II) 的光致发光峰以及位于 3.8 eV 处的紫外发光.结合不同温度下退火试验和 EPR 分析,我们认为 3.8 eV 发光可能源自介孔氧化硅内表面处,是由 ODC(II) 和吸附的水分子反应生成的硅醇基产生的发光.此外,我们还观测到 3.6 eV 处发光,这可能是硅醇基的电子与间隙水分子振动的声子之间的电-声子耦合效应引起的;而 3.39 eV 处的发光是与碳有关的发光中心造成的.

参考文献(References)

- [1] Shi Jianlin, Hua Zile, Zhang Lingxia. Nanocomposites from ordered mesoporous materials [J]. *J Mater Chem*, 2004, 14: 795-806.
- [2] Kageyama K, Tamazawa J, Aida T. Extrusion polymerization: catalyzed synthesis of crystalline linear polyethylene nanofibers within a mesoporous silica [J]. *Science*, 1999, 285: 2 113-2 115.
- [3] Stein A, Melde B J, Schrodner R C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscale reactors coming of age [J]. *Adv Mater* 2000, 12: 1 403-1 419.
- [4] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis [J]. *Chem Rev*, 1997, 97: 2 373-2 419.
- [5] Gimon-Kinsel M E, Groothuis K, Balkus K J. Photoluminescent properties of MCM-41 molecular sieves [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 20: 67-76.
- [6] Shen J L, Chen P N, Lee Y C, et al. Red-light emission in MCM-41 meso-porous nanotubes [J]. *Solid State Commun*, 2002, 122: 65-68.
- [7] Glinka Y D, Zyubin A S, Mebel A M, et al. Photoluminescence from mesoporous silica akin to that from nanoscale silicon: the nature of light-emitters [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 358: 180-186.
- [8] Zhang Y, Phillipp F, Meng G W, et al. Photoluminescence of mesoporous silica molecular sieves [J]. *J Appl Phys*, 2000, 88: 2 169-2 171.
- [9] Chang H J, Chen Y F, Lin H P, et al. Strong visible photoluminescence from SiO₂ nanotubes at room temperature [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3 791-3 793.
- [10] Glinka Y D, Lin S H, Hwang L P, et al. Photoluminescence spectroscopy of silica-based mesoporous materials [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 8 652-8 663.
- [11] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*. 1998, 279: 548-552.
- [12] Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 239: 16-48
- [13] Yao Baodian, Shi Huazhong, Zhang Xinyi, et al. Ultraviolet photoluminescence from nonbridging oxygen hole centers in porous silica [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 174-176.
- [14] Aboshi A, Kurumoto N, Yamada T, et al. Influence of thermal treatments on the photoluminescence characteristics of nanometer-sized amorphous silica particles [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 8 483-8 488.
- [15] Anedda A, Carbonaro C M, Clemente F, et al. Time resolved ultraviolet photoluminescence of mesoporous silica [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1 239-1 242.
- [16] Carbonaro C M, Clemente F, Corpino R, et al. Ultraviolet photoluminescence of silanol species in mesoporous silica [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 14 441-14 444.
- [17] Glinka Y D, Lin S H, Chen Y T. The photoluminescence from hydrogen-related species in composites of SiO₂ nanoparticles [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 778-780.
- [18] Bakos T, Rashkeev S N, Pantelides S T. H₂O and O₂ molecules in amorphous SiO₂: Defect formation and annihilation mechanisms [J]. *Physical Review B*, 2004, 69: 195206-1-9.
- [19] Glinka Y D, Lin S H, Chen Y T. Two-photon-excited luminescence and defect formation in SiO₂ nanoparticles induced by 6.4 eV ArF laser light [J]. *Physical Review B*, 2000, 62: 4 733-4 743.
- [20] Glinka Y D, Lin S H, Hwang L P, et al. Photoluminescence from mesoporous silica: Similarity of properties to porous silicon [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3 968-3 970.
- [21] He Haiping, Wang Yuxia, Zou Youming. Room temperature photoluminescence property of boron-doped sol-gel silica [J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39: 747-753.