

# 有机改性光功能固态凝胶基质材料的制备与性能研究\*

张勤远 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)

## 摘 要

用溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 方法成功地制备了 Rhodamine B 激光染料掺杂的有机无机复合硅钛凝胶玻璃, 在二极管泵浦 Nd:YAG 激光器倍频光 (532nm) 作用下, 得到了连续可调的激光输出. 用 IR、TG/DTA、光谱等手段分析了凝胶基质材料的热学、力学及光学等性能. 实验发现, 有机改性凝胶玻璃成胶以及机械加工、热学、力学及光学等性能均较好, 是一种适于各类激光染料及非线性染料掺杂的理想固态基质材料.

关 键 词 Sol-Gel 法, 有机改性硅酸盐, 染料激光

分 类 号 TQ 171

## 1 引言

染料激光器因具有激光波长调谐范围宽、波长连续可调、输出功率高、可产生超短脉冲等优点而倍受青睐<sup>[1]</sup>. 但目前作为激光工作介质的染料多以液态工作, 不仅存在装置设备庞大、染料需求量大等缺点, 而且由于有机染料易挥发、分解, 既缩短了染料使用寿命, 又易对人体产生毒害. 因而寻求用合适的固态基质 (如凝胶、玻璃等) 来替代庞大的液体循环装置, 以实现染料激光器固态化、小型化、方便化, 便成为人们关注的热点.

作为有机染料掺杂的固态基质材料, 必须具备良好的各向同性、较高的热导率、高的光学透过率和激光损伤阈值、良好的机械加工性能和光学表面以及较低的制备温度等, 但传统的 Sol-Gel 材料, 因多孔、易破碎、光散射强等力学、光学性能上的许多不足, 应用受到限制. 近年来发展起来的有机无机复合玻璃, 即有机改性硅酸盐<sup>[2,3]</sup> (Ormosils: Organical Modified Silicates) 较好地解决了这些问题. 作者等<sup>[4~6]</sup> 近来研制了几种有机改性凝胶基质材料和玻璃, 并成功地将其应用于固态可调谐染料激光器、染料掺杂光学非线性材料等研究方面, 取得了较好的结果. 本文着重于用 IR、TG/DTA、光谱等手段对这些有机改性凝胶基质材料的热学、力学、光学等性能进行研究考察, 并用相图方法研究划分了 Sol-Gel 前体溶液的分相及粘度变化等性质.

## 2 实验方法

以正硅酸乙酯 ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (A.R)) 或钛酸丁酯 ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (A.R)) 为 Sol-Gel 前驱体溶液, 无水乙醇 (A.R) 为溶剂, 盐酸或醋酸调节体系 pH 值, 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 及有机

\* 1997-04-04 收到初稿, 1997-04-16 收到修改稿

硅烷— $\gamma$ -(2,3 环氧丙氧基) 丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS:  $\text{CH}_2\text{-CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$  为

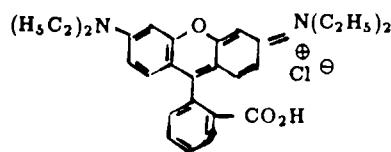


图 1 Rhodamine B 化学结构式

Fig.1 Chemical structure of laser dye Rhodamine B

有机改性剂, 加入少量去离子水, 磁力搅拌器搅拌, 配制溶液<sup>[4]</sup>, 本文用于研究的掺杂激光染料为 Rhodamine B (名义浓度  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ), 化学结构式如图 1. 用 Netcsch STA429 综合热分析仪进行材料 TG/DTA 分析, 升温速率  $10^\circ\text{C/min}$ . PE-1600 红外光谱仪测试样品红外光谱, KBr 压片. Perkin-Elementer Lambda 9 紫外/可见/红外分光光度计测试吸收光谱, 测定波长范围  $400 \sim 700 \text{ nm}$ . 样品的发光光谱和激发光谱是在 Hitachi-850 荧光光度计上获得, 测定波长范围为  $300 \sim 800 \text{ nm}$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 硅溶胶 - 凝胶体系分相及粘度变化

图 2 给出了通过一系列实验得到的  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O-HCl}$  ( $\text{pH}=4.4 \sim 4.8$ ) 及  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-GPTMS-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O-HCl}$  ( $\text{pH}=4.4 \sim 4.8$ , 且水硅比固定,  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]=6$  时) 这两个假三元 Sol-Gel 体系前体溶液混溶 - 不混溶分相情况, 实验条件为  $50^\circ\text{C}$  恒温水浴. 一般情况下硅醇盐遇水易发生水解聚合反应, 两者互溶范围很小, 在恒温水浴、酸性催化剂条件下, 互溶范围稍有扩大. 实验发现, 只有处于相图互溶区的溶液配比, 才有得到透明凝胶材料的可能. 在硅 Sol-Gel 体系中, 随  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  含量的增加, 体系粘度迅速增大, 胶凝时间变短. 当  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  量一定时, 体系粘度随时间的变化受 GPTMS 和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  量比的影响不大 (见图 3).

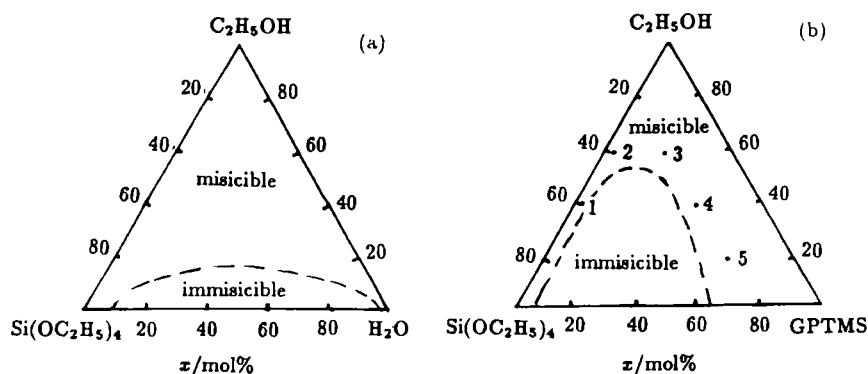


图 2 实验得到的  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  及  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-GPTMS-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  体系不互溶区

Fig.2 Experimental immiscibility boundaries in the  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-GPTMS-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  system with  $\text{pH}=4.4 \sim 4.8$

### 3.2 钛溶胶 - 凝胶体系材料形成区

图 4 给出了经实验得到的  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HAc}$  ( $\text{pH}=5.0\sim 5.5$ ) 假三元 Sol-Gel 体系前体溶液的混溶 - 不混溶分相图和  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ -GPTMS- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HAc}$  ( $\text{pH}=5.0\sim 5.5$ , 且  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]=2$  时) 体系凝胶材料形成区域划分, 实验中条件为恒温水浴  $60^\circ\text{C}$ .  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  遇水极易发生水解聚合反应:  $\equiv\text{Ti}-\text{OR}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\equiv\text{Ti}-\text{OH}+\text{ROH}$  (水解);  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}+\text{RO}-\text{Ti}\equiv\rightarrow\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv+\text{ROH}$ ,  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}+\text{HO}-\text{Ti}\equiv\rightarrow\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv+\text{H}_2\text{O}$  (聚合), 式中  $R=\text{C}_4\text{H}_9$ . 由于  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  与 GPTMS 水解速率相差很大, 反应方式对形成均匀透明的 Sol-Gel 体系影响很大, 本文作法是先将 GPTMS 在  $60^\circ\text{C}$  参与水解, 30min 后再滴加  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . 实验中 HAc 的加入可以控制 Sol-Gel 体系水解聚合反应速度, 抑制胶粒凝聚 [7]:  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4+x\text{CH}_3\text{COOH}\rightarrow\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x+x\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

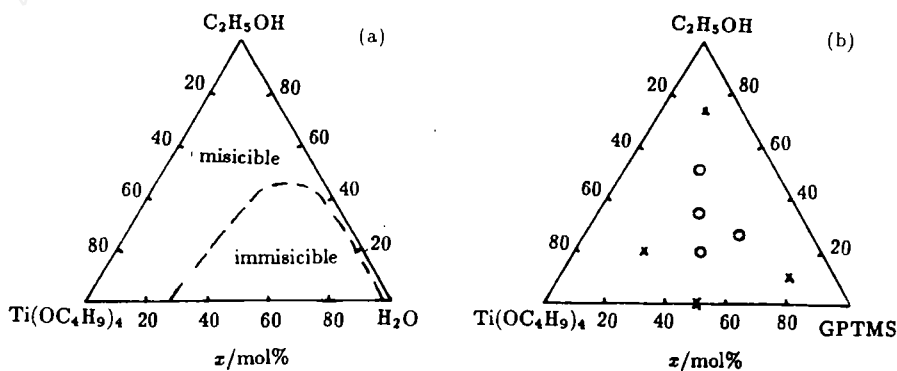


图 4 实验得到的  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系不互溶区及  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ -GPTMS- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  多元体系凝胶材料形成区

Fig.4 Experimental immiscibility boundaries in the  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system with  $\text{pH}=5.0\sim 5.5$  and glass forming area in the  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ -GPTMS- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system

### 3.3 有机改性凝胶材料热学及力学性能

实验得到的  $\text{SiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  凝胶材料透明无色, 而  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  凝胶玻璃则是有色透明的, 且根据  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  和 MMA 的用量的不同, 其颜色可以为淡黄色 - 橘红色. 本文选取用于热、力、光学等性能研究的凝胶基质材料的组成分别为:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ : GPTMS: MMA:

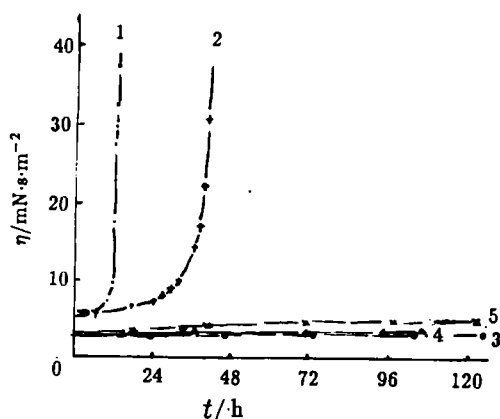


图 3  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -GPTMS- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系粘度变化与时间关系 (图中 1~5 成分点与图 2(b) 中点相对应)

Fig.3 Relationship between viscosity and time for  $\text{SiO}_2$ -ORMOSILS system with different  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]/[\text{GPTMS}]/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  molar ratio

(1) 55/5/40; (2) 40/5/55; (3) 20/20/60; (4) 20/40/40; (5) 20/60/20

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}=1:0.5:0.5:3:6:0.01$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{GPTMS}:\text{MMA}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HAc}=1:2:2:2:2:0.1$ . 其中得到的有机改性钛凝胶基质材料密度为  $1.391\text{g}/\text{cm}^3$ , 折光率  $n_d=1.775$ , 胶凝过程中, 有机改性钛凝胶材料横向收缩率  $<5\%$ , 纵向收缩率  $<60\%$ , 比未改性材料的  $50\%$  和  $70\%$  有明显的减少.

图 5、6 为水凝胶基质样品的热分析实验结果. 有机改性硅凝胶基质材料 (见图 5(b)) 在  $340^\circ\text{C}$  出现一很大的放热峰, 且在此温度附近样品明显失重 (失重  $25\%$ ), 说明此温度附近大量有机物质氧化分解, 而未经有机改性的凝胶材料, 放热峰却在  $300^\circ\text{C}$  处. 有机改性钛凝胶基质材料的 TG、DTA 分析结果表明 (见图 6), 在  $356^\circ\text{C}$  出现一很显著的放热峰, 此温度附近样品严重失重 (失重高达  $50\%$  左右), 说明大部分有机物质在  $356^\circ\text{C}$  附近氧化分解,  $510^\circ\text{C}$  附近有一晶化峰, 对应于二氧化钛由无定形态向锐钛矿相转变,  $630^\circ\text{C}$  左右的放热峰可能由锐钛矿相向金红石相转变引起, 而未经有机改性的钛凝胶材料, 有机物质热分解温度仅为  $285^\circ\text{C}$ . 可以认为, 有机改性剂的加入, 使凝胶材料孔隙减少, 结构致密化, 因而大大提高了材料热稳定性能, 使热分解温度提高.

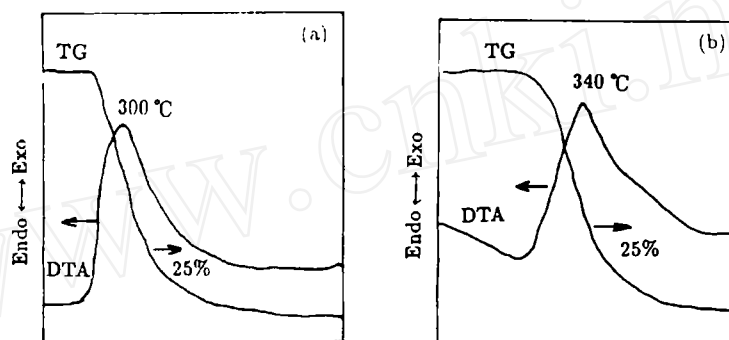


图 5 有机改性硅凝胶材料 TG-DTA 热分析

Fig.5 TG-DTA curves of  $\text{SiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  xerogel

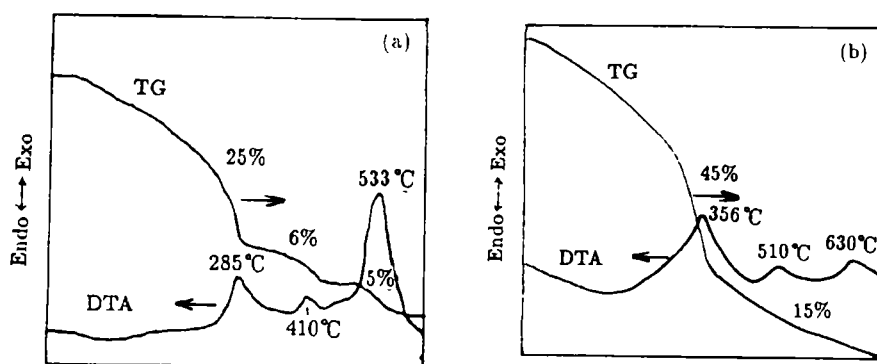


图 6 有机改性钛凝胶材料 TG-DTA 热分析

Fig.6 TG-DTA curves of  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  xerogel

图 7 示出了有机改性硅凝胶材料的红外光谱图,  $800$ 、 $1080\text{cm}^{-1}$  附近为氧化硅的特征吸收峰, 对应于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键的对称及不对称伸缩振动,  $960\text{cm}^{-1}$  吸收峰由  $\text{Si}-\text{OH}$  伸缩振

动引起,  $1640\text{cm}^{-1}$  为水振动所致. 实验发现, 热处理温度增高 ( $400^\circ\text{C}$  时),  $1170$ 、 $1880$ 、 $1960\text{cm}^{-1}$  吸收峰 (Si-O-Si 振动引起) 增强, 而  $800$ 、 $1080$ 、 $960\text{cm}^{-1}$  等吸收峰减弱.

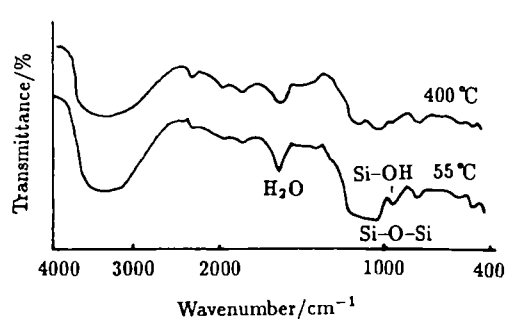


图 7 有机改性硅凝胶材料红外光谱图

Fig.7 Infrared spectra of  $\text{SiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  xerogel

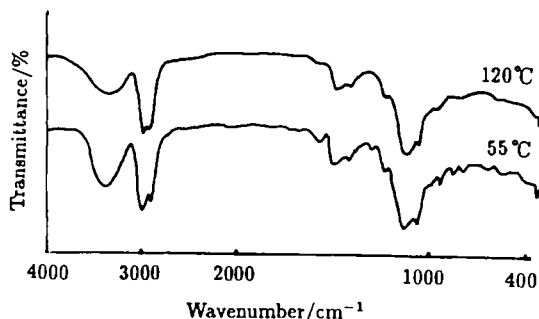


图 8 有机改性钛凝胶材料红外光谱图

Fig.8 Infrared spectra of  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  xerogel

图 8 给出了  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  材料的红外光谱图,  $400\sim 800\text{cm}^{-1}$  很强、且宽的吸收带, 主要是由 Ti-O-Ti 键振动引起,  $940\text{cm}^{-1}$  吸收峰一般认为是由 Si-OH 键伸缩振动引起, 对硅胶而言, 温度升高后, 此峰值减弱 (因  $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ ), 但在有机改性钛凝胶系统, 随温度升高, 此峰仍然较明显, 可能是由于 Ti-O-Si 键的形成所致. 同样  $800$ 、 $1090\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰由 Si-O-Si 对称伸缩振动引起, 温度升高, 这些吸收峰减弱, 可能是由于 Ti 部分取代 Si 生成 Ti-O-Si 结构所致, 这一结果与 M. Schraml-Marth 等<sup>[8,9]</sup> 的测试结果相一致.

以上分析表明, 有机硅烷 GPTMS 与  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  发生水解聚合反应, 并参与凝胶材料网络建设, 而有机玻璃单体 MMA 则主要以充填网络孔隙的形式存在<sup>[10]</sup>. 与传统 Sol-Gel 材料相比, 有机改性剂的加入减少了材料孔隙度, 使材料结构致密化, 大大改善了材料的热学、力学和机械、弹塑等性能, 有机改性凝胶材料很易经手工打磨而得到良好的光学表面.

### 3.4 激光染料掺杂有机改性钛凝胶材料的光学性能

有机改性钛凝胶材料在可见区具有良好的透光性, 凝胶基质材料在  $500\text{nm}$  以下的短波长产生较强的吸收效应 (图 9(a)), Rhodamine B 的乙醇溶液 (浓度  $1.5\times 10^{-3}\text{mol/L}$ , 图 9(b)) 在  $550\text{nm}$  中心波长附近有一较宽的吸收峰, 半高宽约为  $40\text{nm}$ , 而 Rhodamine B 掺杂的凝胶固态样品 (名义浓度  $1.5\times 10^{-3}\text{mol/L}$ , 图 9(c)) 吸收带宽度稍大, 半高宽约  $55\text{nm}$ , 吸收峰值也稍有红移 ( $554\rightarrow 560\text{nm}$ ). 固态样品的  $485\text{nm}$  以下产生的较强吸收, 主要是由于基质材料的短波长范围产生的强吸收叠加影响所致.

图 10 示出了 Rhodamine B 凝胶固态样品的发射光谱, 由图可知,  $500\text{nm}$  激发荧光强度较高, 说明用 Nd:YAG 倍频激光 ( $532\text{nm}$ ) 泵浦固态样品是合适的. 本实验在二极管泵浦 Nd:YAG 倍频激光作用下获得了激光输出, 斜坡效率  $>10\%$ , 激光波长可调谐范围为  $590\sim 650\text{nm}$ , 中心波长  $620\text{nm}$ .  $1.8\text{mm}$  厚的样品在输出强度衰减  $10\%$  所承受的脉冲数约  $5000$  个, 而输出强度衰减  $90\%$  的承受脉冲约  $20000$  个, 与传统 Sol-Gel 凝胶材料仅能承受几十个脉冲数相比, 有机改性凝胶材料的使用寿命显著增大.

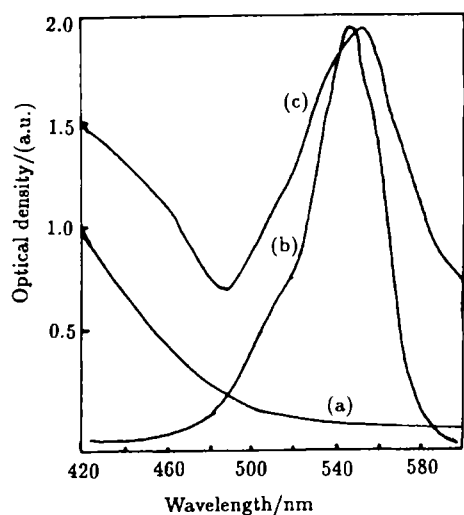


图 9 样品吸收光谱 (a)  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  基质材料, (b) Rhodamine-B 的乙醇溶液, (c) Rhodamine-B 掺杂的固态钛凝胶材料  
Fig.9 Absorption spectra of (a)  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  xerogel, (b) Rhodamine-B alcohol, (c) Rhodamine-B doped  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  xerogel

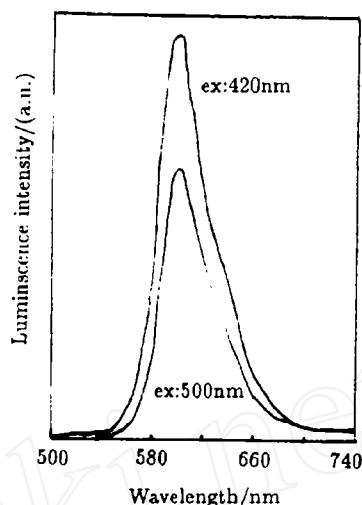


图 10 有机改性钛凝胶样品的发射光谱  
Fig.10 Emission spectra of Rhodamine B doped  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  xerogel  
(a)  $\lambda_{\text{ex}}=500\text{nm}$ ; (b)  $\lambda_{\text{ex}}=420\text{nm}$

## 4 结论

用溶胶 - 凝胶方法制备了有机无机复合硅钛光功能凝胶基质玻璃 ( $\text{SiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  及  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$ ). 采用 IR、TG/DTA、光谱等方法研究了凝胶基质材料的热力学及光学等性能, 得到了一定条件下硅、钛 Sol-Gel 体系溶液的互溶 - 不互溶分相界线. 实验发现  $\text{TiO}_2/\text{MMA}/\text{GPTMS}$  凝胶材料的成胶以及热学、力学、光学性能及机械加工性能等均较好, 是一种理想的凝胶基质材料.

**致谢** 感谢复旦大学物理系赵永华博士的有益探讨和大力帮助.

## 参 考 文 献

- 1 F. P. 舍费尔. 染料激光器, 科学出版社, 1987, 1-5
- 2 Schmidt H. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1984, 32: 327-332
- 3 Li C Y, Tseng J Y, Morita K, *et al. Proc. SPIE.*, 1992, **1758**: 410-419
- 4 Jiang Zhonghong, Ye Hui, Hu Lili. *Proc. 17th. Int. Cong. on Glass (Invited paper)*, **1**: 203-211
- 5 Ye Hui, Hu Wentao, Jiang Zhonghong. *Chinese Journal of Laser*, 1995, **B4(3)**: 217-222
- 6 Hu Wentao, Ye Hui, Jiang Zhonghong, *et al. Appl. Opt.*, 1977, **36**: 579-583
- 7 顾豪爽, 邝安祥. 无机材料学报, 1993, **8 (1)**: 93-98

- 8 Schraml-Marth M, Walther. K. L, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **143**: 93-111
- 9 Abe Y, Suimoto N, Misono T. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **104**: 164-169
- 10 Capozzi C A, David Pye L. *Proc. SPIE*, 1988, **970**: 135-142

## Preparation and Characteristics of Organic Modified Silicates Xerogel for Optical Applications

ZHANG Qin-Yuan    JIANG Zhong-Hong

(Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, Academy of Sciences    Shanghai 201800 China)

### Abstract

The sol-gel processing of acid-catalyzed tetraethoxysilane or tetrabutoxytitanate and MMA (monomeric methyl methacrylate), GPTMS(3-glycidyl propyl trimethoxysilane) to produce laser dye Rhodamine B doped silica and titania organic modified sol-gel materials was systematically studied. Pseudo-ternary phase diagram was used to outline the regions of stability of the sol-gel system on certain conditions. IR, TG/DTA, absorption and emission spectra were used to analyse the thermal, machnical, optical properties of the sol-gel materials. It was found that  $\text{TiO}_2$ -Ormosils exhibited good thermal stability, mechanical and optical properties.

**Key words** sol-gel method, ORMOSILS, dye laser