

蛭石超分子组装有机无机荧光薄膜

尤厚美, 赵可心, 谢莹莹, 张祥坤, 朱宝林, 田维亮*

(塔里木大学 化学化工学院, 新疆 阿拉尔 843300)

摘要: 基于有机荧光染料固体易于团聚和堆叠导致荧光猝灭和发光与稳定性降低, 采用剥离与超分子组装的方法制备固体荧光超薄膜发光体。首先通过剪切剥离制备蛭石纳米片, 控制其粒径分布在 30~300 nm, 再通过层层超分子组装的方法与有机荧光染料(罗丹明 6G 和罗丹明 B) 组装, 获得蛭石有机无机荧光薄膜。对比实验发现, 不添加蛭石纳米片, 无法获得均匀发光的荧光薄膜。蛭石有机无机荧光薄膜的 SEM 显示, 薄膜中有机荧光染料和蛭石分布均匀, 克服了有机荧光染料团聚或者堆叠引起的荧光猝灭, 实现了荧光亮度可控。

关键词: 蛭石; 有机荧光染料; 超分子组装; 固体发光; 荧光薄膜; 功能材料

中图分类号: O484; TB34; TQ422 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 12-2441-08

Organic-inorganic fluorescent films formed by layered vermiculite supramolecular assembly

YOU Houmei, ZHAO Kexin, XIE Yingying, ZHANG Xiangkun, ZHU Baolin, TIAN Weiliang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alar 843300, Xinjiang, China)

Abstract: Since agglomeration or stacking of organic fluorescent dyes leads to fluorescence quenching, weakened luminescence and stability, solid luminous fluorescent ultrathin films were prepared by stripping and supramolecular assembly in the current study. Organic-inorganic fluorescent films were synthesized via layer-by-layer supramolecular assembly of vermiculite nanosheets, which was prepared by shear stripping and with a with particle size distribution controlled at 30~300 nm, with organic fluorescent dyes (Rhodamine 6G and Rhodamine B). Comparative experiments showed that uniform luminescent fluorescent film could not be obtained without the addition of vermiculite nanosheets. Moreover, SEM characterization revealed that organic fluorescent dyes and vermiculite nanosheets in the film were uniformly distributed, which overcame the fluorescence quenching caused by aggregation or stacking and achieved controllable fluorescence brightness.

Key words: vermiculite; organic fluorescent dyes; supramolecular assembly; luminescence of solid; fluorescent film; functional materials

荧光材料是制备先进功能材料的重要组成部分, 广泛应用于传感器、荧光探针、显示器、红外光探测器、发射器等领域。但有机荧光染料固体由于分子间 π - π 作用或非辐射能量转移形成稳定的缔合物或复合物消耗了激发态能量, 易于聚集导致荧光红移、荧光急剧减弱甚至猝灭^[1-5], 且光热稳定性较差、粉体发光及分布不均匀, 无法应用于实际的

光电器件。因此, 如何避免有机荧光染料分布不均, 克服有机荧光染料固体状态荧光猝灭是提高固态发光材料发光效率的关键。

层状材料由于特殊的层状结构和纳米效应, 可以为光功能材料提供一个稳定的环境, 将光功能材料结合到层状材料中可以提升其光热稳定性, 在分子水平上实现有机荧光染料的均匀分布, 抑制其聚

收稿日期: 2022-04-03; 定用日期: 2022-07-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220310

基金项目: 国家自然科学基金(21761029); 新疆建设兵团中青年科技创新领军人才项目(2020CB019); 新疆兵团一师阿拉尔科技计划项目(2019GJJ04); 创新群体项目(TDZKQC201901); 人才支持项目-兵团英才田维亮(2021)

作者简介: 尤厚美(1995—), 女, 硕士生, E-mail: youhoumei061963@163.com。联系人: 田维亮(1977—), 男, 教授, E-mail: twllong@126.com。

集体产生和荧光猝灭^[6-7]。层状纳米片被认为是独特的构建块,可施加机械应力削弱层间的相互作用力,实现片层的剥离,获得具有单层或少层的层状纳米片,这些纳米薄片可以通过层层自组装精确控制重组成为宏观尺寸可控、微观结构有序的具有量子阱、多层、异质结构的荧光薄膜材料^[8-15],该类薄膜材料可被应用于不同的光学器件、压致变色及热致变色等光电子功能材料、磁性功能材料和热功能材料^[16-18]。将有机荧光染料引入到无机层板上可以克服有机荧光染料易于聚集造成荧光猝灭的问题^[19]。通过蛭石构建有机无机复合材料,可实现蛭石应用范围的扩展,特别是在高精尖领域的应用。

本文主要利用蛭石的层状结构和层间的弱相互作用,在高速剪切下,通过施加一定的机械剪切力和增加液体间的相互碰撞获得单层或少层的蛭石纳米片。并从超分子设计的角度出发,利用层层自组装的方法,将传统的有机荧光染料罗丹明 6G (R6G) 和罗丹明 B (RB) 与剥离的蛭石纳米片组制备固体发光的超薄膜材料,通过有序的交替沉积和可控的组装实现了有机荧光染料的固体发光,克服传统有机染料固体不发光的缺陷。因此,利用蛭石纳米片与有机荧光染料进行交替沉积组装有望进行功能化处理和设计纳米化器件,以制备具有光化学和光物理性能的新型复合薄膜材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

罗丹明 6G 和聚乙烯醇 (PVA),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;罗丹明 B,分析纯,天津市津科精细化工研究所;浓硫酸(质量分数 98%),分析纯,天津福辰化学试剂有限公司;膨胀蛭石 (EVMT),新疆尉犁县蛭石经 900 °C 高温膨胀制得;石英玻璃片,无锡书弗仪器有限公司;实验用水为自制去离子水。

电热鼓风干燥箱 (101 型),北京市永光明医疗器械厂;间歇式高剪切分散乳化机 (FM20D),上海弗鲁克科技发展有限公司;暗箱式紫外分析仪 (ZF-20D),上海顾村电光仪器厂;集热式磁力加热搅拌器 (DF-101S),金坛市医疗仪器厂;数控超声波清洗器 (KQ-400KDE),昆山市超声仪器有限公司;台式高速离心机 (TG16G),盐城凯特实验仪器有限公司;电子天平 (FA2204N),上海菁海仪器有限公司;X 射线粉晶衍射仪 (D8 ADVANCE 型),德国布鲁克 AXS 有限公司;荧光分光光度计 (Cary Eclipse),上海安捷伦科技有限公司;双光束紫外-可见分光光度计 (TU-1901),北京普析通用仪器有限责任公司;纳米粒度电位仪 (Zetasizer Nano

ZEN3700 型),英国马尔文仪器有限公司。

1.2 荧光薄膜的制备

1.2.1 蛭石纳米片溶液的制备

膨胀蛭石的预处理:膨胀蛭石经去离子水多次洗涤以除去蛭石中未膨胀的云母片及杂质,当洗涤液变澄清时将除杂后的膨胀蛭石置于 120 °C 的烘箱中干燥,备用。将 20 g 预处理好的膨胀蛭石加入 400 mL 去离子水中,在转速为 11000~14000 r/min 的间歇式高剪切分散乳化机中高速切割粉碎 0.5~2.0 h,再在 8000 r/min 离心 10 min,得到蛭石纳米片溶液(也称剥离蛭石)。

1.2.2 荧光溶液的制备

聚乙烯醇溶液的制备:称取 1.0 g 聚乙烯醇放入装有 100 mL 去离子水的烧杯中,在 95 °C 下磁力搅拌加热溶解,直到没有微小颗粒停止加热。

罗丹明 6G 溶液的制备:称取 0.0103 g 罗丹明 6G 放入装有 50 mL 去离子水的烧杯中,并将其放入超声波清洗器中超声分散 15~30 min,得到罗丹明 6G 溶液。并量取 10 mL 罗丹明 6G 溶液和 20 mL 聚乙烯醇溶液于烧杯中完全混合得到混合罗丹明 6G 荧光溶液 (R6G@PVA 溶液),备用。

罗丹明 B 溶液的制备:称取 0.0126 g 罗丹明 B 放入装有 50 mL 去离子水的烧杯中搅拌均匀,然后放置于超声波清洗器中超声分散 15~30 min,得到罗丹明 B 溶液。并取 10 mL 超声后的罗丹明 B 溶液和 20 mL 聚乙烯醇溶液于烧杯中搅拌使其完全混合,即得到混合的罗丹明 B 溶液 (RB@PVA 溶液),备用。

1.2.3 蛭石有机无机荧光薄膜的制备

石英玻璃片的预处理:用紫外灯照射石英玻璃片正反面各 30 min,然后将石英玻璃片放入质量分数为 25% 的氨水浸泡 30 min,取出用去离子水充分清洗吹干;然后放入浓硫酸中浸泡 2 h,取出用去离子水充分清洗吹干,备用。

VMT/R6G@PVA、VMT/R6G 和 R6G@PVA 薄膜的制备:将预处理的石英玻璃片完全浸泡在蛭石纳米片溶液中 10 min,取出吹干,置于去离子水中浸泡 2 min,取出吹干;再置于 R6G@PVA 溶液中浸泡 10 min,取出吹干,置于去离子水中浸泡 2 min,取出吹干即获得 1 层 VMT/R6G@PVA 薄膜材料。重复以上步骤可获得 4~32 层 VMT/R6G@PVA 薄膜材料。将预处理的石英玻璃片完全浸泡在蛭石纳米片溶液中 10 min,取出吹干,在去离子水中浸泡 2 min,取出吹干;再在 R6G 荧光溶液中浸泡 10 min,取出吹干,在去离子水中浸泡 2 min,取出吹干即获得 1 层 VMT/R6G 薄膜材料。重复以上步骤可获得 4~32 层 VMT/R6G 薄膜材料。将预处理的石英玻璃片完全浸泡在 R6G@PVA 溶液中 10 min,取出吹干,在

去离子水中浸泡 2 min, 取出吹干即获得 1 层 R6G@PVA 薄膜材料。重复以上步骤可获得 4~32 层 R6G@PVA 薄膜材料。

VMT/RB@PVA、VMT/RB 和 RB@PVA 薄膜的制备: 将预处理的石英玻璃片完全浸泡在蛭石纳米片溶液中 10 min, 取出吹干, 置于去离子水中浸泡 2 min, 取出吹干; 再置于 RB@PVA 荧光溶液中浸泡 10 min, 取出吹干, 置于去离子水中浸泡 2 min, 取出吹干即获得 1 层 VMT/RB@PVA 薄膜材料。重复以上步骤可获得 4~32 层 VMT/RB@PVA 薄膜材料。将预处理的石英玻璃片浸泡在蛭石纳米片溶液中 10 min, 取出吹干, 置于去离子水中浸泡 2 min, 取出吹干; 置于 RB 溶液中浸泡 10 min, 取出吹干, 置于去离子水中浸泡 2 min, 取出吹干即获得 1 层 VMT/RB 薄膜材料。重复以上步骤可获得 4~32 层 VMT/RB 薄膜材料。将预处理的石英玻璃片完全浸泡在 RB@PVA 溶液中 10 min, 取出吹干, 在去离子水中浸泡 2 min, 取出吹干即获得 1 层 RB@PVA 薄膜材料。重复以上步骤可获得 4~32 层 RB@PVA 薄膜材料。

1.3 结构表征

膨胀蛭石、剥离蛭石和荧光薄膜样品的晶体结构用 X 射线粉晶衍射仪进行测试, 测试参数为: Cu-K α , $\lambda=0.15418$ nm, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围为 4°~80°。其中膨胀蛭石和剥离蛭石在测试前需进行烘干研磨处理。剥离蛭石的 Zeta 电位采用纳米粒度电位仪测试, 主要表征蛭石纳米片溶液的带电性。采用暗箱式紫外分析仪对荧光薄膜的荧光特性进行初步研究, 波长为 365 nm。采用双光束紫外-可见分光光度计对荧光薄膜进行紫外-可见吸收光谱扫描, 其扫描范围为 200~800 nm。采用荧光分光光度计对荧光薄膜的荧光特性进行研究, 其激发波长为 500 nm, 狭缝为 5.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 蛭石纳米片的结构与形貌

蛭石是典型的 2:1 型层状硅酸盐矿物, 由两层硅氧四面体和一层铝氧八面体构成, 层间由弱的范德华力和库仑力连接, 通过对蛭石层板施加机械应力可削弱层间相互作用力, 实现蛭石片层的剥离, 获得具有单层或少层的蛭石纳米片^[20]。

图 1a 为膨胀蛭石的 SEM 图和光学照片(插图)。可以看出, 原矿蛭石经高温膨胀处理后形似“手风琴”状层状结构。图 1b 为剥离蛭石的 TEM 图, 可以看出蛭石纳米片均匀分散, 其粒径约 200 nm。膨胀蛭石通过高速剪切施加额外剪切应力和液体撞击后, 大颗粒的膨胀蛭石剥离为单层或少层的蛭石纳

米片溶液。剥离蛭石出现明亮的光通路, 具有明显的丁达尔效应, 说明剥离蛭石是均匀分散的胶体溶液(图 1b 插图)。图 1c 为膨胀蛭石和剥离蛭石的 XRD 图。可以看出, 膨胀蛭石经施加剪切应力剥离后(003)衍射峰的位置基本无变化, 证实了高速剪切剥离蛭石对蛭石的内部结构无影响。此外, 剥离蛭石衍射峰变得更加强烈和尖锐, 这也表明剥离蛭石的结晶度和纯度都得到提高。图 1d 为膨胀蛭石和剥离蛭石的红外光谱图。可以看出, 450、680 和 1000 cm^{-1} 处分别是 Si—O、Al—O 和 Si—O 键的伸缩振动吸收峰, 1645 和 3427 cm^{-1} 处分别归属于表面弱吸附水的一OH 弯曲和伸缩振动吸收峰, 剥离蛭石的红外吸收峰基本与膨胀蛭石一致, 这说明通过高速剪切获得的剥离蛭石并没有影响蛭石本身的结构。

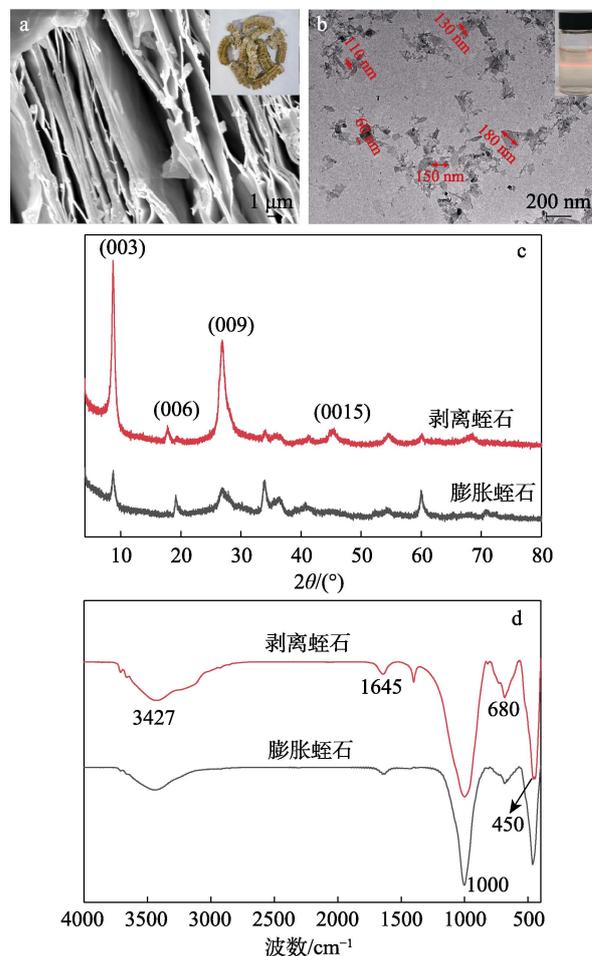


图 1 膨胀蛭石的 SEM 图(a, 插图为膨胀蛭石的光学照片)、剥离蛭石的 TEM 图(b, 插图为剥离蛭石的光学照片)、膨胀蛭石和剥离蛭石的 XRD 谱图(c) 和 FTIR 谱图(d)

Fig. 1 SEM image of expanded vermiculite (a, the inset is the optical photo of expanded vermiculite), TEM image of exfoliated vermiculite nanosheets (b, the inset is optical photo of vermiculite nanosheet solution), XRD patterns (c) and FTIR spectra (d) of expanded vermiculite and exfoliated vermiculite nanosheets

图 2 为剥离蛭石的粒径分布和表面 Zeta 电位。由图 2a 可见,大颗粒的膨胀蛭石经高速剪切后可获得小粒径、具有丁达尔效应的剥离蛭石,其粒径分布在 30~300 nm,这与 TEM 结果是一致的。如图 2b 所示,剥离蛭石的表面 Zeta 电位为-33 mV,这说明其表面带负电,可与带正电的荧光染料进行组装。

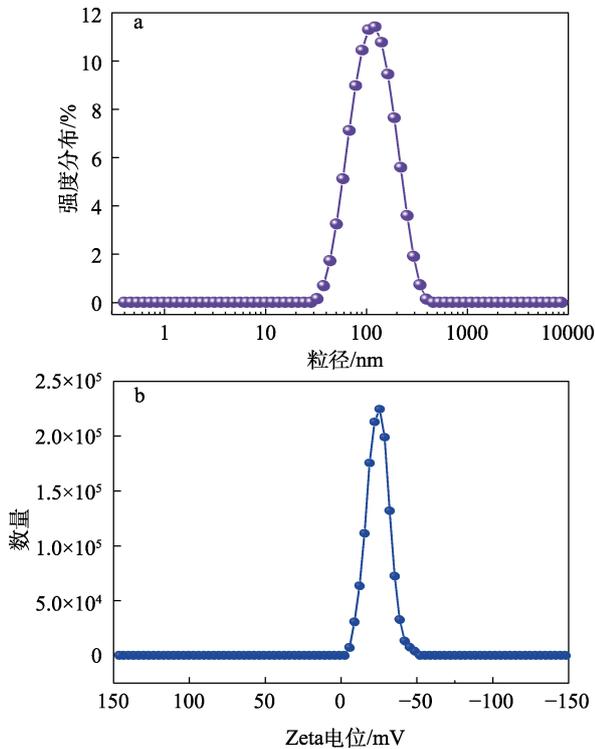


图 2 剥离蛭石的粒径分布 (a) 和 Zeta 电位 (b)
Fig. 2 Particle size distribution (a) and Zeta potential (b) of exfoliated vermiculite nanosheets

2.2 蛭石有机无机荧光薄膜制备和荧光性能分析

图 3a、b 为罗丹明 6G 在自然光和紫外光下的照片;图 3c、d 为罗丹明 B 在自然光和紫外光下的照片。

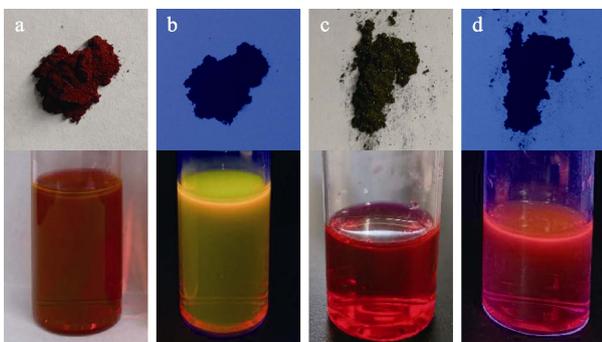


图 3 罗丹明 6G 和罗丹明 B 固态(上)和液态(下)在自然光(a、c)和紫外光(b、d)下的照片
Fig. 3 Photographs of R6G and RB in solid state (top) and liquid state (bottom) under natural light (a, c) and UV light (b, d)

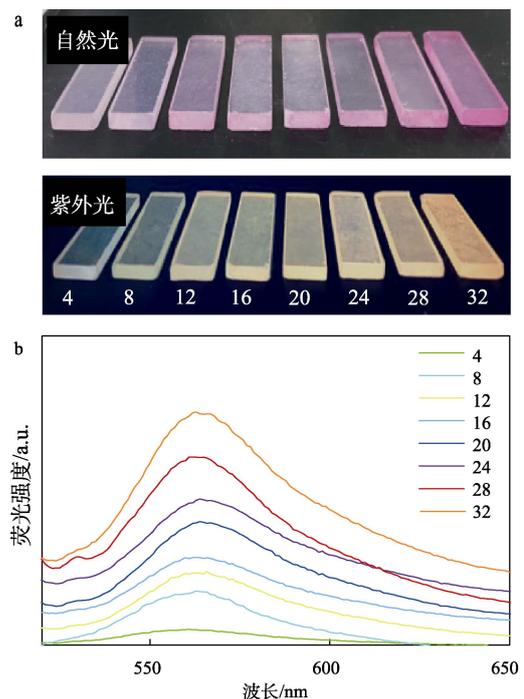
从图 3a、b 可以看出,罗丹明 6G 紫外光下固态不发荧光,液态下发黄色荧光。而从图 3c、d 中也可以看出,罗丹明 B 在紫外光下固态不呈现荧光,而液态下发出强烈的红色荧光。

2.2.1 VMT/R6G@PVA 薄膜的组装和荧光性能

罗丹明 6G 是一种水溶性阳离子荧光染料,溶于水后呈猩红色带黄色荧光,是广泛应用于光学、光谱学和激光科学的有机荧光染料。通过将有机荧光染料、聚乙烯醇和蛭石进行层层自组装可获得具有良好荧光性能的薄膜材料。图 4a 为 VMT/R6G@PVA 薄膜的光学照片和在紫外光下的照片,图 4b、c、d 分别为 VMT/R6G@PVA 荧光薄膜的荧光光谱、紫外-可见吸收光谱和 XRD 谱图。

从图 4a 中光学照片和在紫外光下的照片可以看出,荧光薄膜组装均匀,且随着组装层数的增加,薄膜的荧光亮度逐渐增强,这说明 VMT/R6G@PVA 薄膜的荧光强度是随着沉积次数有效增加的过程。蛭石的加入能够抑制荧光染料的聚集,实现荧光染料的固体发光,通过层数的调控,实现了薄膜荧光亮度的可调性。由图 4b、c 可以看出,经层层自组装获得的薄膜材料的荧光峰和紫外-可见吸收峰位置未发生变化,说明组装层数不影响其性能。由图 4d 可以看出,蛭石被成功组装到薄膜材料上,且组装到 12 层就能明显看到蛭石的(003)衍射峰,这说明蛭石、聚乙烯醇和罗丹明 6G 能够交替沉积获得具有荧光特性的薄膜材料。

图 5 为 VMT/R6G 和 R6G@PVA 薄膜的照片、荧光光谱图和紫外-可见吸收光谱图。



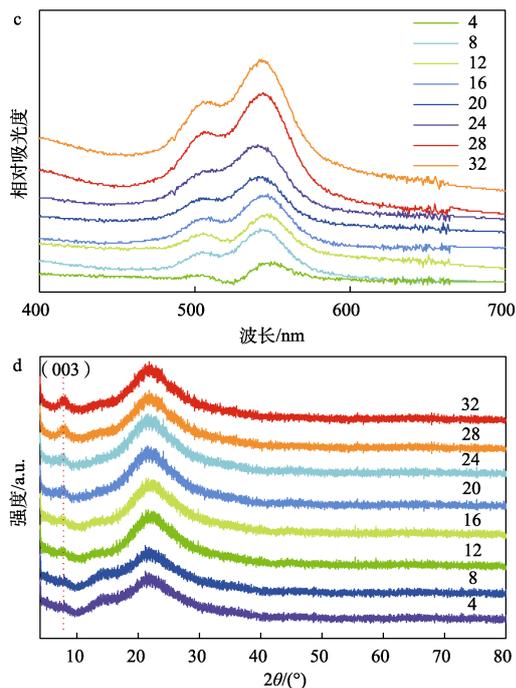


图 4 VMT/R6G@PVA 的光学照片和在紫外光下的照片 (a)、VMT/R6G@PVA 荧光薄膜的荧光谱图 (b)、UV-Vis 吸收谱图 (c) 和 XRD 谱图 (d)

Fig. 4 Optical photographs of VMT/R6G@PVA under natural light and UV light (a), fluorescence spectra (b), UV-visible absorption spectra (c) and XRD patterns (d) of VMT/R6G@PVA films

从图 5 中可以看出, 未加入聚乙烯醇的罗丹明 6G 与蛭石能组装到石英玻璃片基底上, 但荧光效果不明显。与 VMT/R6G@PVA 相比, VMT/R6G 薄膜的紫外吸收峰和荧光峰波长未呈现明显变化, 这说明蛭石可以与罗丹明 6G 组装形成具有荧光性能的薄膜材料, 而没有蛭石的 R6G@PVA 薄膜不能有效组装到石英玻璃片基底上, 同时由于聚乙烯醇的黏结力较大, 随着沉积次数增加, 会有部分荧光染料沉积到石英玻璃片上, 这说明没有静电相互作用影响, 不添加蛭石进行组装将无法获得均匀发光的荧光薄膜。

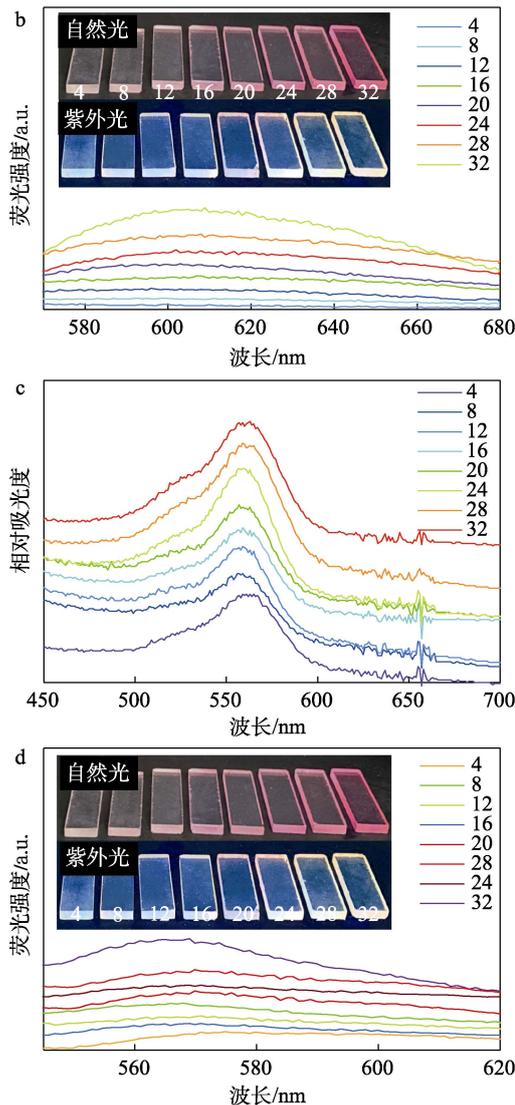
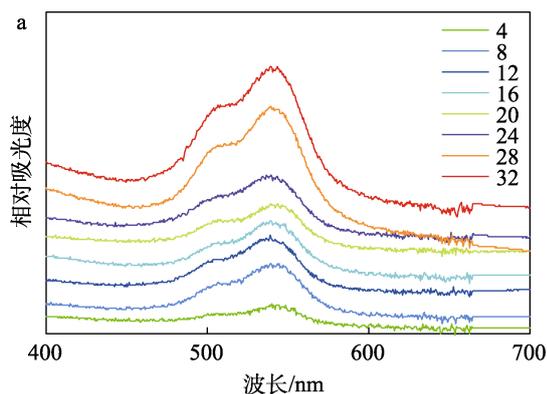


图 5 VMT/R6G 薄膜的 UV-Vis 吸收谱图 (a) 和荧光谱图 (b, 插图为 VMT/R6G 在自然光和紫外光下的照片)、R6G@PVA 薄膜的 UV-Vis 吸收谱图 (c) 和荧光谱图 (d, 插图为 R6G@PVA 在自然光和紫外光下的照片)

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b, the inset is a photo of VMT/R6G under natural light and UV light) of VMT/R6G films, UV-Vis absorption spectra (c) and fluorescence spectra (d, the inset is a photo of R6G@PVA under natural light and UV light) of R6G@PVA films

以上结果表明, 可以通过层层自组装技术将蛭石与罗丹明 6G 组装得到 VMT/R6G 薄膜。同时可以在罗丹明 6G 溶液中添加聚合物聚乙烯醇与蛭石进行组装, 提高荧光薄膜的组装效果和荧光性能, 获得具有较好荧光性能的 VMT/R6G@PVA 薄膜。

2.2.2 VMT/RB@PVA 薄膜的组装和荧光性能

罗丹明 B 属于氧杂蒽体系, 是一种水溶性阳离子荧光染料, 在溶液中有强烈的荧光, 具有较长的波长范围和较高的荧光量子产率, 被广泛应用于生物荧光探针等领域。通过将有机荧光染料、聚乙烯

醇和蛭石进行层层自组装可获得具有良好荧光性能的薄膜材料。图 6a、b、c、d 分别为 VMT/RB@PVA 薄膜的光学照片和在紫外光下的照片、XRD 图、荧光光谱图和紫外-可见吸收光谱图。

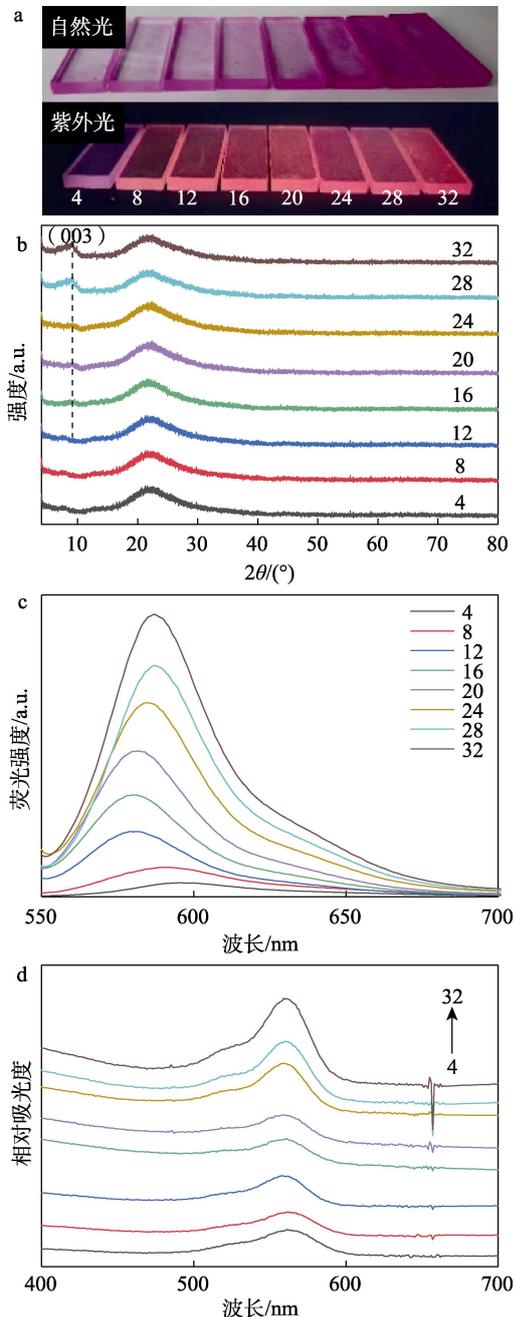


图 6 VMT/RB@PVA 的光学照片和在紫外光下的照片 (a)、XRD 谱图 (b)、荧光光谱图 (c) 和 UV-Vis 吸收光谱图 (d)

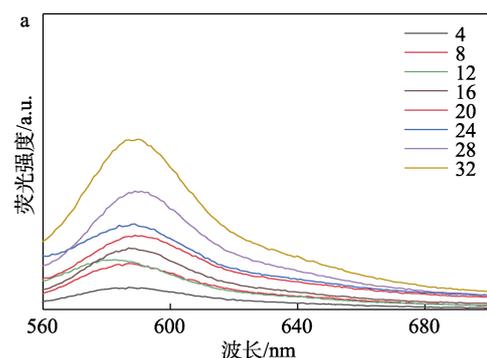
Fig. 6 Optical photographs of VMT/RB@PVA film under natural light and UV light (a), XRD patterns (b), fluorescence spectra (c) and UV-Vis absorption spectra (d) of VMT/RB@PVA films

从图 6a 中可以看出,在紫外光下 VMT/RB@PVA 薄膜呈现出均匀的发光,其荧光亮度随着组装层数的增加而逐渐增亮,这说明蛭石的加入能够抑制罗丹明 B 荧光染料的聚集,实现罗丹明 B 荧光染料的

固体发光,通过控制层数的变化实现薄膜荧光强度的可调性。从图 6b 可以看出,VMT 被成功组装到荧光薄膜上,且组装到 16 层就能明显看到 VMT 的 (003) 衍射峰,这说明蛭石与 RB@PVA 溶液能交替沉积获得具有荧光性能的薄膜材料。图 6c 为 VMT/RB@PVA 薄膜的荧光光谱图,从图中可以看出,随着组装层数的增加,其荧光强度逐渐增强,这说明蛭石与 RB@PVA 溶液能有效且有梯度地组装。图 6d 为 VMT/RB@PVA 薄膜的紫外-可见吸收光谱图。可以看出,随着组装层数的增加吸光度增加,但吸收峰基本无偏移,这说明蛭石的加入能够使罗丹明 B 溶液有序均匀地分布到石英玻璃片基底上,抑制有机荧光染料的聚集,使其获得具有荧光性能的薄膜材料。

此外,为了与加入蛭石纳米片的荧光薄膜作对比,对超分子组装的 RB@PVA 和 VMT/RB 薄膜进行荧光光谱和紫外-可见吸收光谱测定,结果见图 7。

由图 7 可见,未加入聚乙烯醇的罗丹明 B 与蛭石能组装到石英玻璃片基底上,但薄膜材料的荧光效果不明显,从荧光光谱中也可看出此现象(图 7a)。紫外-可见吸收光谱(图 7b)中出现吸收峰,说明通过静电作用可以层层自组装获得具有荧光性能的薄膜材料。从薄膜的照片(图 7b 插图)可以看出,VMT/RB 的荧光性能弱于 VMT/RB@PVA,这可能是由于静电作用较弱,在水洗步骤中出现的外加液体曳力和液体与薄膜的碰撞力较大导致其沉积少,进而使蛭石与罗丹明 B 组装的薄膜材料荧光性能较差。同时蛭石的加入会使其荧光光谱发生红移(图 7a),这是由于蛭石与罗丹明 B 通过静电作用形成稳定的缔合物,改变了罗丹明 B 的分子排列。而不添加蛭石,罗丹明 B 不能有效地组装到石英玻璃片基底上,且荧光性较弱(图 7c~d),这是由于 PVA 的黏结力较大,水洗时不能将多余残留的部分水洗下来,经多次组装后会有少部分 RB@PVA 沉积到玻璃片上,这说明没有静电相互作用的影响,不添加蛭石纳米片,无法获得均匀发光的荧光薄膜。因此,蛭石与添加聚乙烯醇的罗丹明 B 可以通过层层自组装技术获得具有荧光性能的 VMT/RB@PVA 薄膜,通过调控组装层数,可提升薄膜的荧光性能和组装效果。



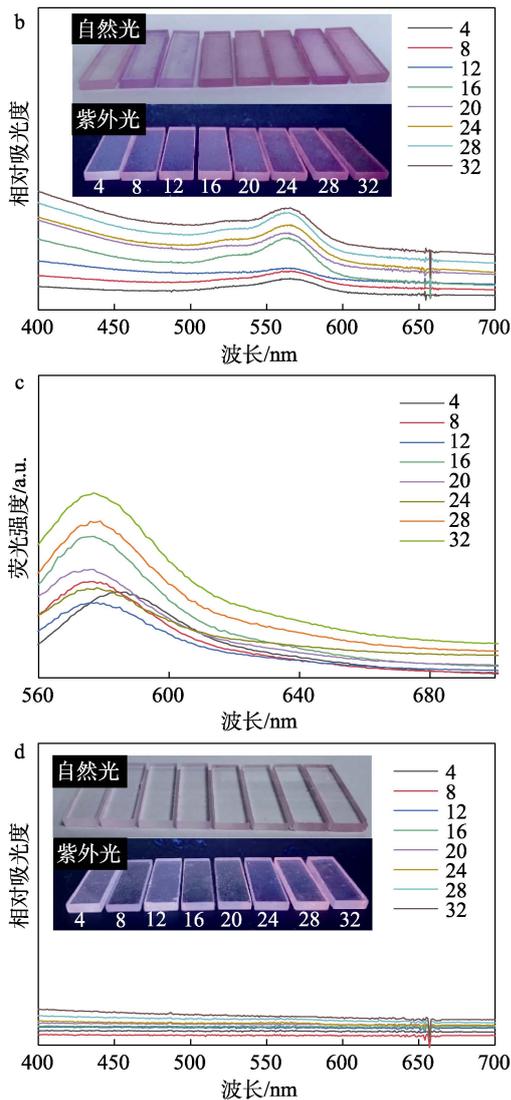


图 7 VMT/RB 薄膜的荧光谱图 (a) 和 UV-Vis 吸收谱图 (b, 插图为 VMT/RB 在自然光和紫外光下的照片)、RB@PVA 薄膜的荧光谱图 (c) 和 UV-Vis 吸收谱图 (d, 插图为 RB@PVA 在自然光和紫外光下的照片)

Fig. 7 Fluorescence spectra (a) and UV-Vis absorption spectra (b, the inset is a photo of VMT/RB under natural light and UV light) of VMT/RB films, fluorescence spectra (c) and UV-Vis absorption spectra (d, the inset is a photo of RB@PVA under natural light and UV light) of RB@PVA films

2.3 蛭石有机无机荧光薄膜的形貌分析

图 8 为 VMT/R6G@PVA (32 层) 薄膜的表面、截面 SEM 图和截面 Mapping 图。图 9 为 VMT/RB@PVA (32 层) 薄膜的表面、截面 SEM 图和截面 Mapping 图。

由图 8a 和图 9a 的 VMT/R6G@PVA 和 VMT/RB@PVA 薄膜的表面 SEM 图可以看出, 薄膜表面均匀分布大量的蛭石纳米片, 这说明蛭石与加入聚乙烯醇的罗丹明 6G 和罗丹明 B 溶液可以成功组装得到具有荧光性能的薄膜材料。从图 8b 和图 9b 的 VMT/R6G@PVA 和 VMT/RB@PVA 薄膜的截面 SEM 图也

可以看出, 经层层自组装获得的 VMT/R6G@PVA 和 VMT/RB@PVA 薄膜呈现层层堆叠的结构。从图 8c 和图 9c 的截面 Mapping 图可以看出, 有机染料罗丹明 6G 和罗丹明 B 中的 C 和 N 元素能够均匀分布到薄膜中, 且蛭石中的 Si、Mg、O、K 等元素也均匀分布到薄膜中, 从断面的 Mapping 图可以发现有机荧光染料能够均匀分布到薄膜中, 蛭石与 R6G@PVA 和 RB@PVA 能够有效组装获得均匀堆叠的薄膜材料。

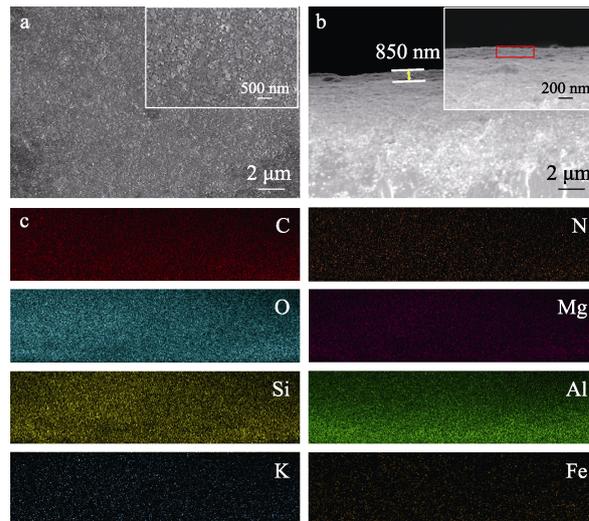


图 8 VMT/R6G@PVA 薄膜的表面 SEM 图 (a)、截面 SEM 图 (b) 和截面 Mapping 图 (c)

Fig. 8 Surface SEM image (a) and cross-sectional SEM image (b) and cross-sectional mapping image (c) of VMT/R6G@PVA film

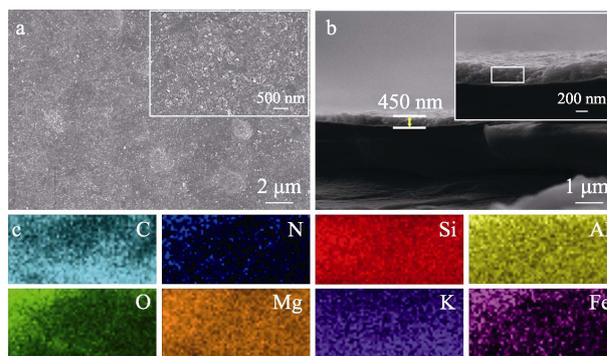


图 9 VMT/RB@PVA 薄膜的表面 SEM 图 (a)、截面 SEM 图 (b) 和截面 Mapping 图 (c)

Fig. 9 Surface SEM image (a), cross-sectional SEM image (b) and cross-sectional Mapping image (c) of VMT/RB@PVA film

2.4 蛭石有机无机荧光薄膜光稳定性分析

将各薄膜材料制备成柔性膜研究其光稳定性, 无聚乙烯醇的 VMT/R6G 和 VMT/RB 荧光薄膜由于脆性较大, 不能获得柔性膜, 故未探究其稳定性。加入聚乙烯醇的 R6G@PVA、VMT/R6G@PVA、RB@PVA 和 VMT/RB@PVA 薄膜的抗紫外光稳定性如图 10 所示。

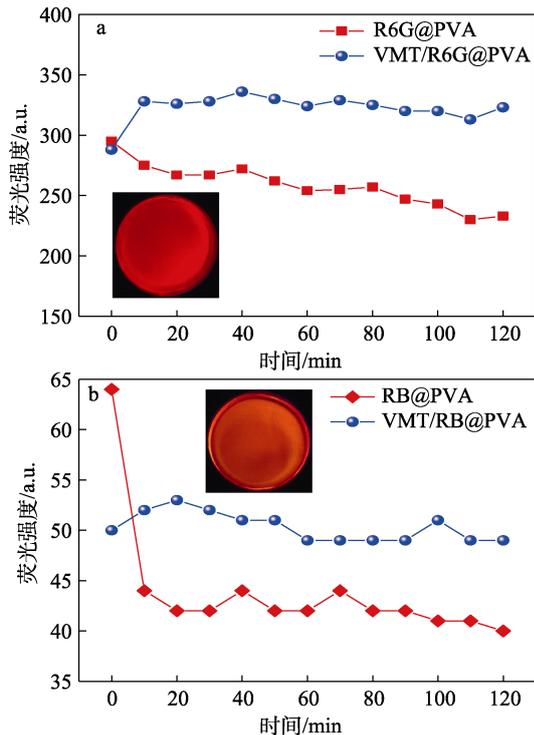


图 10 R6G@PVA 和 VMT/R6G@PVA 薄膜 (a) 及 RB@PVA 和 VMT/RB@PVA 薄膜 (b) 的抗紫外光稳定性

Fig. 10 UV light stability of R6G@PVA and VMT/R6G@PVA films (a) as well as RB@PVA and VMT/RB@PVA films (b)

由图 10 可以看出, VMT/R6G@PVA 和 VMT/RB@PVA 薄膜经紫外灯照射 120 min 后, 对薄膜的荧光强度影响不明显, 抗紫外光能力较强, 这表明该荧光薄膜具有抗紫外阻隔性能和较好的光稳定性, 可将其作为发光光源应用于 LED 或光电器件等领域, 或作为抗紫外制品应用于地膜。

3 结论

本文从超分子层状材料的分子设计角度出发, 克服固体形式的荧光分子易于聚集使其荧光猝灭的问题, 通过层层自组装方法, 利用剥离的蛭石纳米片与传统的有机荧光染料进行层层自组装获得有效组装的 VMT/R6G@PVA 和 VMT/RB@PVA 薄膜材料, 剥离的蛭石纳米片的粒径分布在 30~300 nm 之间, 呈现负电位。通过对照实验发现, 在没有负电位的蛭石纳米片或 PVA 的存在下, 无法获得较好荧光性能的薄膜材料。同时经紫外灯照射 120 min 后, 薄膜的荧光强度基本没有变化, 这说明蛭石与有机荧光染料经层层自组装获得的薄膜具有良好的抗紫外光能力, 光稳定性较强。蛭石与有机荧光染料的层层组装实现了有机荧光染料固体发光, 且抗光稳定性强, 为 LED 光源、芯片级封装 LED、光电器件

等研究提供了理论依据。

参考文献:

- [1] MIZOSHITA N, INAGAKI S. Enhanced photoluminescence of mesostructured organosilica films with a high density of fluorescent chromophores[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2018, 219(9): 1-7.
- [2] GOTO Y, MIZOSHITA N, OHTANI O, *et al.* Synthesis of mesoporous aromatic silica thin films and their optical properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(13): 4495-4498.
- [3] MIZOSHITA N, GOTO Y, MAEGAWA Y, *et al.* Tetraphenylpyrene-bridged periodic mesostructured organosilica films with efficient visible-light emission[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(8): 2548-2554.
- [4] WANG C Z, ICHIYANAGI H, SAKAGUCHI K, *et al.* Pyrene-based approach to tune emission color from blue to yellow[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2017, 82(14): 7176-7182.
- [5] VALEUR B. *Molecular fluorescence: Principles and applications*[M]. Wiley-VCH, 2001.
- [6] IHLEIN G, SCHÜTH F, KRAU O, *et al.* Alignment of a laser dye in the channels of the alpo4-5 molecular sieve[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(14): 1117-1119.
- [7] SCOTT B J, WIRNSBERGER G, MCGEHEE M D, *et al.* Dye-doped mesostructured silica as a distributed feedback laser fabricated by soft lithography[J]. *Advanced Materials*, 2010, 13(16): 1231-1234.
- [8] COSTANTINO U, COSTANTINO F, ELISEI F, *et al.* Coupling physical chemical techniques with hydrotalcite-like compounds to exploit their structural features and new multifunctional hybrids with luminescent properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(32): 13254-13269.
- [9] YAN D P, LU J, MA J, *et al.* Fabrication of an anion polythiophene/layered double hydroxide ultrathin film showing red luminescence and reversible pH photoresponse[J]. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 2011, 57(7): 1926-1935.
- [10] YAN D P, LU J, WEI M, *et al.* Heterogeneous transparent ultrathin films with tunable-color luminescence based on the assembly of photoactive organic molecules and layered double hydroxides[J]. *Advanced Function Material*, 2011, 21(13): 2497-2505.
- [11] YAN D P, LU J, WEI M, *et al.* Layer-by-layer assembly of ruthenium(II) complex anion/layered double hydroxide ordered ultrathin films with polarized luminescence[J]. *Chemical Communications*, 2009, 48(42): 6358-6360.
- [12] YAN D P, LU J, WEI M, *et al.* Ordered poly(*p*-phenylene)/layered double hydroxide ultrathin films with blue luminescence by layer-by-layer assembly[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(17): 3073-3076.
- [13] YAN D P, LU J, MA J, *et al.* Near-infrared absorption and polarized luminescent ultrathin films based on sulfonated cyanines and layered double hydroxide[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(16): 7939-7946.
- [14] YAN D P, LU J, MA J, *et al.* Reversibly thermochromics, fluorescent ultrathin films with a supramolecular architecture[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(3): 720-723.
- [15] YAN D P, LU J, MA J, *et al.* Layered host-guest materials with reversible piezochromic luminescence[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(31): 7037-7040.
- [16] GU X, LI B, LI F, *et al.* Transparent and flexible vermiculite-cellulose nanofiber composite membranes with high-temperature proton conduction[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(7): 5528-5535.
- [17] SVAGAN A J, AKESSON A, CARDENAS M. Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(2): 397-405.
- [18] WANG J, CHENG Q, TANG Z. Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(3): 1111-1129.
- [19] LEGENTIL P, CHADEYRON G, THERIAS S, *et al.* Luminescent *N*-heterocycles based molecular backbone interleaved within LDH host structure and dispersed into polymer[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 189: 105561.
- [20] TIAN W L (田维亮), GE Z H (葛振红). Research progress of vermiculite functional materials[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2019, 36(4): 541-548.