

铕(Ⅲ)与苯甲酰丙酮、邻菲咯啉和丙烯酸四元配合物及其 SiO₂ 复合材料的制备和光致发光性能*

安保礼, 刘晓岚, 叶剑清, 龚孟濂, 杨燕生

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室//化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 用氯化铕与苯甲酰丙酮(BA)、邻菲咯啉(Phen)和丙烯酸(AA)在乙醇溶液中反应, 合成了铕(Ⅲ)的相应四元配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$. 用 EDTA 容量法测定了 Eu^{3+} 的浓度, 元素分析测定了 C、H、N 的质量浓度, 结合红外光谱确定了四元配合物的组成. 用溶胶-凝胶法合成了四元配合物的 SiO₂ 基质复合材料, $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$. 研究了该四元配合物和其 SiO₂ 复合物的红外吸收光谱、紫外可见吸收光谱及光致发光性能, 重点分析了四元配合物的光致发光机理. 结果表明, 该配合物中的配体吸收激发光的能量后, 能有效地传递给中心 Eu^{3+} , 发出强的 Eu^{3+} 的特征荧光. 并考查了 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$ 复合材料的荧光寿命及其热稳定性, SiO₂ 基质的包裹作用延长了配合物中 Eu^{3+} 的荧光寿命.

关键词: 稀土有机配合物; SiO₂ 复合材料; 发光机理; 荧光寿命

中图分类号: O614.338; O561.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 04-0061-05

自从 Tang^[1] 使用 8-羟基喹啉铝为发光材料, 报道了高效、高亮度双层结构器件的有机电致发光 (OEL) 以来, 因其驱动电压低, 可与集成电路相匹配, 发光亮度高, 与无机薄膜相比较易实现多色显示等优点^[2], 而成为当前显示器件研究的热点^[3,4]. 用于彩色平板显示的有机 EL 显示与其他无机彩色平板显示都要求每个单色具有高的色纯度 (发射谱带半宽度要窄), 采用稀土离子的特征发射是最简单的^[5]. 以往的有机 EL 器件中的发射层多采用有机小分子和有机聚合物材料, 得到的发光谱带宽 (半波宽 100 ~ 200 nm), 不能很好地满足高色纯度显示的应用要求^[6]. 因此, 寻找窄谱带、高亮度的有机材料作为有机 EL 器件中的发射层就很重要了; 而稀土有机发光配合物正好符合对“发射层”的这些基本要求. 近年来, 已有若干稀土有机配合物被用于制作 EL 器件, 例如: $\text{Tb}(\text{Acac})_3$, $\text{Tb}(\text{Acac})_3\text{Phen}$ 被用于绿色发射; $\text{Eu}(\text{TTA})_3$, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Bath}$ 被用于红色发射^[7,8].

实现稀土有机配合物的电致发光, 首先要研究其光致发光性能. 为了寻找高发光效率、稳定性好的稀土有机配合物, 本文设计和合成了一种新的稀土四元配合物 $[\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}]$, 研究了其光致发光性能. 用溶胶-凝胶法制备了

该配合物的 SiO₂ 包裹薄膜复合材料, 提高了四元配合物的荧光寿命.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 丙烯酸(AA)、苯甲酰丙酮(BA)、邻菲咯啉(Phen)、四乙氧基硅烷(TEOS)、乙醇和 EDTA 均为分析纯, 氧化铕 ($w(\text{Eu}_2\text{O}_3) \geq 99.5\%$) 为广州珠江冶炼厂产品.

1.1.2 测试仪器及条件 用 Hitachi F4500 型荧光分光光度计测定了配合物及其 SiO₂ 复合材料的激发光谱和发射光谱. 激发和发射狭缝均为 2.5 nm, PMT 为 700 V, 在发射狭缝前使用 420 nm 截止型滤光片. 时间分辨荧光光谱用染料激光器的 308 nm 光激发, 检测波长为 610.8 nm. 红外吸收光谱用 SDX Nicolet 型傅立叶变换红外分光光度计测定, KBr 压片. 用岛津 UV240 型紫外分光光度计测定了样品的电子吸收光谱分析, C、H、N 元素分析用 Elementar vario EL 元素分析仪测定.

1.2 样品的制备

1.2.1 EuCl_3 溶液的制备 称取一定量的 Eu_2O_3 置于烧杯中, 加入过量 6 mol/L HCl 加热溶解, 蒸至近干, 驱除过量的 HCl, 加入一定量的双蒸

* 基金项目: 超快速激光光谱学国家重点实验室研究基金资助项目

收稿日期: 2000-11-29; 作者简介: 安保礼 (1968-), 男, 讲师; 通讯联系人: 龚孟濂.

水稀释,得 0.40 mol/L 的 EuCl_3 储备溶液.

1.2.2 $\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$ 四元配合物的合成

在一个 50 mL 的烧杯里加入 2.00 mL 0.40 mol/L EuCl_3 的溶液, 4.00 mL 0.40 mol/L BA 的乙醇溶液, 用 $\rho = 10\%$ 的 NaOH 调节溶液的 $\text{pH} \approx 6 \sim 7$, 60 °C 水浴加热搅拌 30 min. 加入 4.00 mL 0.20 mol/L Phen 的乙醇溶液, 60 °C 水浴中搅拌 1 h. 再加入 2.00 mL 0.40 mol/L AA 的乙醇溶液, 调节溶液 $\text{pH} \approx 6 \sim 7$, 在 50 °C 水浴中搅拌 24 h, 生成浅黄色沉淀. 静置 24 h, 抽滤, 分别用乙醇、双蒸水洗涤 3 次. 用 $\varphi = 95\%$ 的乙醇重结晶 3 次, 室温真空干燥 24 h, 得浅黄色粉末状配合物.

1.2.3 EDTA 容量法测定配合物中 Eu^{3+} 的含量

准确称量配合物 0.072 6 g, 放进烧杯内, 在 200 °C 烘箱里烘 1.5 h. 待配合物完全炭化后, 少量多次加入 HNO_3 和 HCl, 至溶液澄清透明, 用去离子水定容于 100 mL 的容量瓶中. 吸出 10.00 mL 溶液于锥形瓶中, 加 2 滴二甲酚橙指示剂, 用 0.011 97 mol/L 的 EDTA 溶液滴定至橙色变紫色, 即为终点.

1.2.4 Eu^{3+} 四元配合物的 SiO_2 复合材料的制备

(1) SiO_2 预水解物的制备. 在一个 250 mL 的烧杯里分别加入 20 mL TEOS、80 mL $\varphi = 95\%$ 的乙醇和 80 mL 去离子水, 调节溶液 $\text{pH} = 3 \sim 4$, 40 °C 水浴搅拌 36 h. 用蒸馏水定容于 250 mL 容量瓶中, 得 0.359 2 mol/L 的 SiO_2 预水解液.

(2) SiO_2 复合材料的制备. 准确称取一定量的四元配合物, 按 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen})$ 为 800:1, 400:1, 200:1, 100:1, 分别加入预水解硅、2 mL N, N-二甲基甲酰胺^[9]和适量的 $\varphi = 95\%$ 的乙醇溶液, 用 $\rho = 10\%$ 的 NaOH 溶液调

节 $\text{pH} \approx 6$, 40 °C 水浴中搅拌 36 h. 继续调节 $\text{pH} \approx 7$, 40 °C 水浴中搅拌 12 h, 得胶体溶液. 静置 24 h, 抽滤, 依次用乙醇、去离子水洗涤 3 次. 在 80 °C 烘 10 h 至干, 其中, 800:1, 200:1, 100:1 的复合材料在 120 °C 再烘 2 h, 400:1 的复合材料分别在 120 °C, 160 °C, 200 °C 和 250 °C 各再烘 2 h.

2 结果与讨论

2.1 元素分析

元素分析实验值为 ($w/\%$): C 58.15, H 4.24, N 3.80, Eu 20.76; 计算值为: C 57.93, H 4.03, N 3.86, Eu 20.95. 确定配合物组成为 $\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$.

2.2 红外吸收光谱分析

各配体、 SiO_2 和 $\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$ 的主要红外吸收谱带及其归属列于表 1. 四元配合物中, 位于 1519.5 cm^{-1} 的吸收峰是 BA 中的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 其显示为强峰是因为 BA 配位后由酮式转变为烯醇式, 吸收显著增强. 与 BA 的红外吸收谱相比, 位置红移, 这是因为 BA 配位后共轭体系增大. 1594.9 和 1406.7 cm^{-1} 是 AA 中 COO^- 的伸缩振动吸收带, 1566.4 和 1456.7 cm^{-1} 是 Phen 中 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动的吸收带, 都产生了红移现象, 证实了四元配合物的生成.

$\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$ 复合材料在 $1360 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 范围比纯 SiO_2 的红外吸收光谱多出一些小峰, 这是因为配合物在这一波数范围有强吸收(从四元配合物的红外吸收光谱可看出), 证明四元配合物的确已包裹在 SiO_2 中. 而在 $2850 \sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ 区域, 四元配合物的 IR 吸收较弱, 以致在复合物中被 SiO_2 宽而强的吸收带掩蔽.

表 1 红外吸收光谱的主要吸收带及其归属^[10,11]

Tab.1 Main IR absorption bands of the ligands, the complex and the composite

样品	主要吸收带及归属(ν/cm^{-1})
BA	3 433.0(ν_{OH}), 3 054.8, 3 001.0(ν_{CH}), 1 599.9 ($\nu_{\text{as}}, \text{C}=\text{O}$), 1 563.0($\nu_{\text{s}}, \text{C}=\text{O}$)
Phen	3 062.3 028(ν_{CH}), 1 645.8, 1 617.3, 1 582.0, 1 562.0($\nu_{\text{C}}=\text{C}$), 1 503.7, 1 419.6($\nu_{\text{C}}=\text{N}$)
AA	3 000.0(ν_{OH}), 1 615.0($\nu_{\text{as}}, \text{C}=\text{O}$), 1 402.0($\nu_{\text{s}}, \text{C}=\text{O}$)
SiO_2	3 440.1(ν_{OH}), 1 629.0(ν_{OH}), 1 103.9($\nu_{\text{s}}, \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), 970.0($\nu_{\text{as}}, \text{Si}-\text{OH}$), 802.5($\nu_{\text{s}}, \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), 469.4($\nu_{\text{O}}-\text{Si}-\text{O}$)
$\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$	1 594.9($\nu_{\text{as}}, \text{COO}^-$), 1 566.4, 1 456.7($\nu_{\text{C}}=\text{N}$), 1 519.5($\nu_{\text{C}}=\text{O}$), 1 406.7($\nu_{\text{s}}, \text{COO}^-$)
$\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$ 摩尔比为 400:1	3 446.5($\nu_{\text{s}}, \text{O}-\text{H}$), 1 563.0, 1 453.0($\nu_{\text{C}}=\text{N}$), 1 513.0($\nu_{\text{C}}=\text{O}$), 1 398.0($\nu_{\text{s}}, \text{COO}^-$)

2.3 电子吸收光谱分析

图1是 EuCl₃、各配体和 Eu³⁺ 四元配合物的乙醇溶液(均为 1.0×10^{-3} mol/L)在 200 ~ 500 nm 范围的电子吸收光谱. 配体 BA 在 210 ~ 350 nm 有很强吸收, AA 在 202 ~ 240 nm 有中等吸收, Phen 在 210 ~ 305 nm 有很强吸收, 中心离子 Eu³⁺ 在 200 ~ 300 nm 只有很弱吸收, 而四元配合物在 210 ~ 380 nm 有很强吸收. 这说明中心离子 Eu³⁺ 与配体 BA、AA 和 Phen 形成配合物之后, 共轭体系增大, 使其对紫外光的吸收作用增强, 吸收带加宽且红移. 配合物的吸收主要来自 BA、Phen 的贡献; 其吸收带由配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生, 属 K 带^[12].

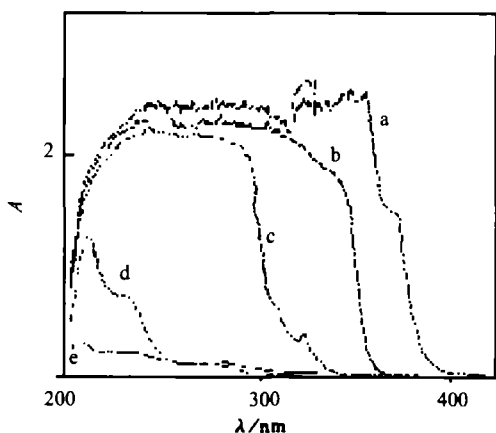


图1 各配体和配合物的电子吸收光谱

Fig.1 UV spectra of a Eu(BA)₂(AA)Phen;
b BA; c Phen; d AA; e EuCl₃

2.4 光致发光性能

2.4.1 激发光谱与发射光谱 图2是配合物 Eu(BA)₂(AA)Phen(a)与其 SiO₂ 复合材料(b)的

激发光谱和发射光谱. 可以看出, 配合物和其 SiO₂ 复合材料的激发光谱有明显区别. 图2a 包含了一个从 250 ~ 420 nm 的宽激发带 ($\lambda_{\max} = 308.6$ nm), 在 465.8 nm 处有一尖峰, 它是 Eu³⁺ 的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 的跃迁激发带. 然而, 在图2b 中, 250 ~ 420 nm 间则出现一个明显的峰, 位于 377.2 nm, 在 465.8 nm 处也有一尖峰, 但强度比图2a 小. 它们的发射光谱十分相似, 都是中心 Eu³⁺ 的特征荧光光谱. 578.8 nm 峰由 Eu³⁺ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁产生, 590.2 和 595.4 nm 2 个峰是 Eu³⁺ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁发射峰, 610.8、616.4 和 622.2 nm 3 个峰是属于 Eu³⁺ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁发射, 其中 610.8 nm 发射峰最强. Eu³⁺ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁发射较弱.

稀土离子的 4f 电子跃迁产生其特征的荧光光谱. 表2列出了 Eu³⁺ (4f⁶) 的最低激发态和基态能级及相应的发光波长. 这与我们在图3中观察到的发射峰波长基本一致.

表2 Eu³⁺ (4f⁶) 的最低激发态和
基态能级及相应的发光波长

Tab.2 The lowest excited states, the ground states and the corresponding emission wavelengths for Eu³⁺ (4f⁶)

谱项	能级/cm ⁻¹	$^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ 发光对应的波长/nm
5D_0	17 267.35	—
7F_6	4 978.0	813.71
7F_5	3 909.0	748.60
7F_4	2 877.2	694.92
7F_3	1 882.0	650.00
7F_2	1 044.8	616.42
7F_1	380.16	592.16
7F_0	0	579.0

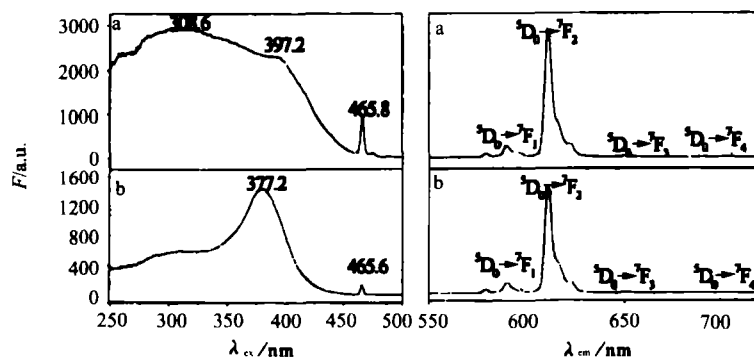


图2 激发和发射光谱

Fig.2 Excitation and emission spectra of a Eu(BA)₂(AA)Phen;
b SiO₂:Eu(BA)₂(AA)Phen(摩尔比为 400:1, 80 °C 加热 8 h)

2.4.2 光致发光机理 从电子吸收谱(图2)和激发光谱(图3)可以看出,属 $f-f$ 禁戒跃迁的 Eu^{3+} 对200~400 nm紫外区激发光吸收很弱,而有机配体BA和Phen对上述激发光吸收很强,AA则有中等强度吸收.通过配合物分子内的能量传递,配体把吸收的能量传递给中心 Eu^{3+} ,发射出很强的 Eu^{3+} 的特征荧光.整个光致发光机理可用图3表示.

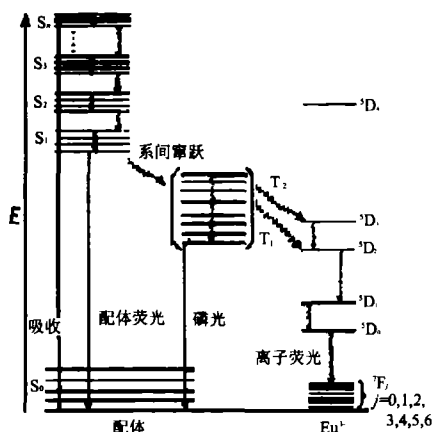


图3 配合物发光过程的能量转移机理

Fig.3 Energy transition mechanism for the luminescence process in the complex

配合物分子内的有机配体吸收激发光能量,导致配体分子从基态 S_0 激发到达配体激发态 S_n 中的一个振动能级,分子很快通过一些非辐射去激过程失去过剩的振动能,并衰减到配体的最低激发态的能级 S_1 上.这之后有两个可选择的路径,分子要么通过 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁发出配体荧光(F_L),要么经过系间窜跃到达配体三重态 T 的一个能级上,然后经过自旋禁阻跃迁从三重态重新回到基态,发出配体磷光(P_L),或把能量转移到 Eu^{3+} 的某个激发态能级上.后一过程是能量从配体三重态向 Eu^{3+} 的一些适当 $4f$ 能级转移的过程.当得到配体三重态传递的能量后, Eu^{3+} 经过若干非辐射跃迁到达其共振能级 5D_0 ,然后经过 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ 的辐射跃迁,产生 Eu^{3+} 的特征发射光谱.

配合物的发射光谱中观察不到配体的发射带,只显示 Eu^{3+} 的特征发射峰.可见,该 $\text{Eu}(\text{III})$ 四元配合物在吸收的激发光能量转移过程中,非辐射跃迁和配体荧光、配体磷光发射消耗的能量较小, Eu^{3+} 特征发射显著,表明该配合物是具有较高发光效率的稀土有机配合物,这就

为研究其电致发光性能奠定了基础.

2.4.3 荧光寿命 表3是四元配合物的 SiO_2 复合材料在120℃热处理2h后的荧光数据.从表中数据可看出,复合材料的荧光强度随配合物的含量增高而增高,但没有一定的线性关系.

表3 不同比例 SiO_2 掺杂物的荧光强度

Tab.3 Fluorescence intensities of the silica composites

$n(\text{SiO}_2)$ $n(\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen})$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$I/\text{a.u.}$
800:1	273.2	611.6	33.95
400:1	273.0	610.8	50.47
200:1	273.0	611.2	70.28
100:1	273.8	611.0	503.2

图4为 $\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$ 和 $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$ (摩尔比为400:1,120℃烘2h)的时间分辨荧光光谱.用单指数衰减法^[13]计算出四元配合物和其 SiO_2 复合材料的荧光寿命分别为 $311 \pm 1 \mu\text{s}$, $479 \pm 1 \mu\text{s}$.由此可见, SiO_2 的包裹作用延长该四元配合物的荧光寿命,提高了配合物的荧光量子产率.

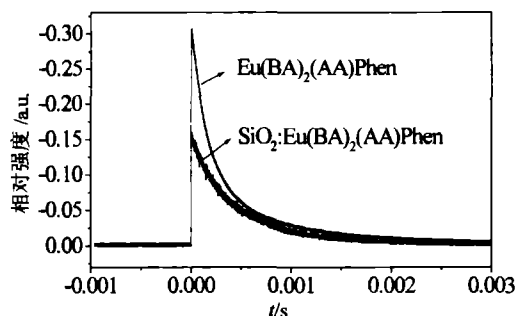


图4 四元配合物及其 SiO_2 复合材料的时分辨荧光光谱

Fig.4 Time-resolved fluorescence spectra for the tetrabasic complex and the relevant composites

3 结论

(1)通过氯化铕与BA、AA和Phen在乙醇溶液中反应,合成了一种新的配合物,以 Eu^{3+} 、C、H、N的元素分析确定其组成为 $\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{AA})\text{Phen}$;红外吸收光谱分析证实了该四元配合物的形成.

(2)紫外吸收光谱、激发光谱和发射光谱分析表明:合成的 $\text{Eu}(\text{III})$ 四元配合物中的配体吸收激发光的能量,通过分子内能量转移,传递给中心 Eu^{3+} ,然后发射出 Eu^{3+} 的特征荧光;这些发射起

因于Eu³⁺的4f电子的⁵D₀→⁷F_j跃迁.配合物的发射光谱中未观察到配体的发射带,表明配体→Eu³⁺的能量转移效率较高,是一种高效的稀土有机发光配合物.

(3)SiO₂的包裹作用延长了Eu(Ⅲ)四元配合物的荧光寿命.

参考文献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51 (12): 913 - 915.
- [2] HO P K H, THOMAS D S, FRIEND R H, et al. All polymer optoelectronic devices[J]. Science, 1999, 285: 233 - 236.
- [3] FRIEND R H, GYMER R W, HOMES A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers [J]. Nature, 1999, 397: 121 - 128.
- [4] 李晓常, 孔子景志, 马於光, 等. 聚合物半导体电致[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20: 309 - 314.
- [5] 李文连. 稀土有机电致发光研究进展[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 267 - 270.
- [6] THOMAS J, HANS N, CEES R. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays [J]. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 3084 - 3103.
- [7] 梁春军, 李文连, 洪自若, 等. 有机稀土 Eu (DBM)₃bath 配合物电致发光[J]. 发光学报, 1998, 19(1): 89 - 91.
- [8] 孙刚, 赵宇, 于沂, 等. Tb³⁺ - 有机配合物作为发射层的有机薄膜电致发光[J]. 发光学报, 1995, 16 (2): 180 - 181.
- [9] ADACHI T, SAKKA S. The role of N, N-dimethylformamide, a deca, in the formation of silica gel monoliths by sol - gel method[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 99: 118 - 128.
- [10] 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1981. 26 - 43.
- [11] YAN B, ZHANG H, WANG S, et al. Luminescence properties of rare earth (Eu³⁺ and Tb³⁺) complexes with paraaminobenzoic acid and 1, 10-phenanthroline incorporated into a silica matrix by sol-gel method[J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33 (10): 1517 - 1525.
- [12] 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1981. 368.
- [13] 陈国珍, 黄贤智, 许金钩, 等. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版, 1990. 15 - 16.

Preparation and Luminescence Properties of a New Europium (Ⅲ) Tetrabasic Complex with 1-Phenyl-1, 3-butanedione, Acrylic Acid and 1, 10-Phenanthroline

AN Bao-li, LIU Xiao-lan, YE Jian-qing, GONG Meng-lian, YANG Yan-sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new tetrabasic complex of europium (Ⅲ) with 1-phenyl-1, 3-butanedione (BA), acrylic acid (AA) and 1, 10-phenanthroline (Phen) was synthesized by reaction of europium chloride with these three ligands in ethanol solution. Elemental analysis showed that the composition of the complex is Eu(BA)₂(AA)Phen. Infrared absorption spectral analysis confirmed the formation of the tetrabasic complex. The complex was also incorporated into silica matrix by a sol-gel method with various molar ratios of SiO₂ to Eu(BA)₂(AA)Phen. Characteristic fluorescence emission of Eu³⁺ ion was found in the emission spectra both for the solid complex and for the SiO₂ composites, and the emission was due to the ⁵D₀→⁷F_j transition of 4f electrons of the central Eu³⁺ ions. So a energy-transfer mechanism from the ligands to the central europium ions was proposed for the photoluminescence of the tetrabasic complex. It was also found that the SiO₂ film prolonged fluorescence lifetime of central Eu³⁺ in the complex.

Keywords: rare earth organic complex; silica composite materials; luminescence mechanism; fluorescence lifetime