

## 含三价铕荧光络合物与聚甲基丙烯酸甲酯的发光材料\*

赵莹 杨丽敏 张莉 周维金 吴瑾光\*\*

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京 100871)

鲍春丽 王笃金 徐端夫

(中国科学院化学研究所分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

**摘 要** 用荧光性能优异的  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{TPPO}$  络合物与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制备了一系列发出红色荧光的光致发光材料. 荧光测定结果表明: PMMA 膜的荧光强度随膜中络合物含量的增加而增大. 红外光谱研究表明络合物与 PMMA 之间存在相互作用. 透射电镜观测结果表明络合物在复合膜中是以亚微米颗粒分散的.

**关键词** 稀土荧光络合物, 发光材料, 荧光光谱, 红外光谱

我国是稀土资源大国, 对稀土资源进行深度加工制成高附加值的功能材料具有重大意义. 稀土荧光络合物以其优异的荧光性能在激光材料<sup>[1,2]</sup>、光致发光<sup>[3,4]</sup>、电致发光<sup>[5,6]</sup>材料领域的潜在应用引起人们极大的研究兴趣. 高分子化合物在稀土荧光络合物向材料的转变过程中发挥着重要作用. 含有发光稀土离子的高分子化合物兼具稀土离子的发光性能和高分子易加工的特点, 从而引起广泛关注<sup>[7~12]</sup>. 研究方法基本为三种: (1) 稀土离子与高分子链上含有羧基、磺酸基或者其他配体的高分子化合物反应得到稀土高分子络合物; (2) 合成可发生聚合反应的稀土络合物单体, 然后与其他有机单体聚合得到发光高分子化合物; (3) 稀土络合物与高分子化合物混合得到发光材料. 其中将稀土荧光络合物和高分子化合物通过溶剂溶解或者熔体共混得到发光材料的方法较前两种方法工艺简单. 这类材料具有良好的发光性能, 但对其荧光强度的影响因素研究鲜见报道. Okamoto 等研究了有机小分子稀土络合物掺杂到高分子体系中的荧光性能, 但对稀土络合物在高分子体系中的分散情况及稀土络合物与高分子之间的相互作用研究少见进一步报道. 本文对三价铕与  $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)、三苯基氧磷(TPPO)形成的混配络合物  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot$

2TPPO 在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的溶液、薄膜体系的荧光性能及其在薄膜中的分散情况进行了研究, 发现 PMMA 对稀土络合物的发光强度有增强现象.

### 1 实验方法

#### 1.1 样品制备

按照文献<sup>[13]</sup>合成三价铕与  $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮、三苯基氧磷形成的混配络合物 A, 然后将络合物 A 溶于 0.2% PMMA 的甲苯溶液制得一系列不同浓度的溶液(系列 1). 另配制与系列 1 浓度相同的络合物甲苯溶液(系列 2)进行对比实验.

用微量进样器取系列 1 溶液 0.50  $\mu\text{L}$  滴于滤纸上, 溶剂自然挥发后在滤纸上形成含有稀土络合物的高分子薄膜; 另取系列 2 溶液 0.50  $\mu\text{L}$  滴于滤纸上, 溶剂自然挥发后, 在滤纸上形成微细颗粒均匀分布的稀土络合物固体. 分别测定表面覆盖高分子薄膜和络合物的滤纸的荧光光谱.

在盖玻片上成膜, 利用 1% 氢氟酸腐蚀脱膜制得透射电镜样品.

#### 1.2 仪器

荧光光谱利用日立-85D 型荧光分光光度计进行测定. 红外光谱利用 Nicolet Magna750 傅里

\* 1999-01-01 收稿, 2000-04-16 修稿; 国家自然科学基金(No. 29671002, 39730160, 59733060, 59873030)、国家重点基础研究发展规划项目“稀土功能材料的基础研究”子课题(G1998061311)和中国科学院知识创新工程重大项目(No. KJCX1-Y-03)资助项目; 本文部分内容在 1998 年 3 月召开的首届全国有机分子和聚合物发光与激光会议及 1998 年 4 月在香港召开的国际无机化学前沿研讨会(New Vistas in Inorganic Chemistry)的大会特邀报告中宣读; \*\* 通讯联系人

叶变换红外光谱仪进行测定.透射电镜测试在日立 H-800 型电子显微镜上完成.

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱

选择 365nm 作为激发波长进行荧光光谱测定.固态络合物 A、络合物 A 的 PMMA 甲苯溶液的荧光发射峰均位于 595nm、615nm 附近,分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  跃迁.

2.1.1 络合物 A 的 PMMA 溶液体系(系列 1)

表 1 列出了络合物 A 的 PMMA 溶液体系荧光强度  $I$  数据,图 1 是  $\text{Eu}^{3+}$  浓度与溶液的荧光强度变化关系图.从表 1 可以看出,当溶液中  $\text{Eu}^{3+}$  浓度在  $0\sim 3.0\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,荧光强度随  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增大而增加;但当  $\text{Eu}^{3+}$  浓度高于  $3.0\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以后,荧光强度随  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增大

而显著下降,发生了浓度淬灭现象.图 1 表明  $\text{Eu}^{3+}$  浓度在  $0\sim 2.0\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内时,荧光强度  $I$  与  $\text{Eu}^{3+}$  浓度呈现明显的直线关系,即随着  $\text{Eu}^{3+}$  含量的增加,溶液的荧光强度呈线性增加.

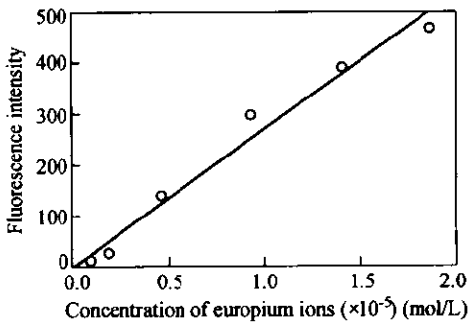


Fig. 1 The relationship between fluorescence intensity and concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  in PMMA of toluene solution

Table 1 Fluorescence intensity of complex A in solution

| $c_{\text{Eu}^{3+}}(\times 10^{-5}\text{mol/L})$ | 0.093 | 0.188 | 0.469 | 0.938 | 1.41  | 1.87  | 2.81  | 9.38  | 18.7 | 37.5 |
|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| $I(\text{series 1})$                             | 4.1   | 27.1  | 139.2 | 296.4 | 389.6 | 465.6 | 514.4 | 131.6 | 32.9 | 6.4  |
| $I(\text{series 2})$                             | 7.6   | 37.2  | 133.6 | 271.6 | 351.2 | 423.2 |       |       |      |      |

2.1.2 络合物 A 甲苯溶液体系(系列 2) 为研究溶液中 PMMA 对  $\text{Eu}^{3+}$  荧光性能的影响,进行了对照实验.方法如下:配制不同浓度的络合物 A 的甲苯溶液,进行荧光光谱测定.测定结果见表 1、图 2.图 2 表明荧光强度  $I$  与溶液中  $\text{Eu}^{3+}$  浓度成线性关系.图 1 中的直线斜率与图 2 中直线斜率之比为 1.1,即在  $\text{Eu}^{3+}$  浓度相同时,含有 PMMA 的溶液的荧光强度高于未加 PMMA 的溶

液,可见在溶液中 PMMA 的存在提高了  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光强度.

稀土有机荧光络合物的荧光强度取决于稀土离子本身的特性、配体的性质、配体到中心离子的能量传递过程、溶剂、温度等诸多因素<sup>[3]</sup>.在本文中,荧光强度的变化可能与能量传递过程相关,体系中 PMMA 相对络合物 A 来说是大量存在的,络合物分子分散到 PMMA 分子链之间,减少了其与溶剂分子接触而产生的能量去活化几率,提高了配体向  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能量传递效率,从而使  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光发射效率提高,荧光强度增强.

2.1.3 稀土络合物固态及其在薄膜中的荧光光谱 系列 1 溶液成膜之后,PMMA 薄膜的荧光强度见表 2.膜的荧光强度和膜中络合物含量的关系与溶液的荧光强度和络合物浓度的关系明显不同.当膜中络合物含量在 1%~50% 范围内时,PMMA 膜的荧光强度随络合物含量的增加而显著增大,络合物含量超过 50% 以后,PMMA 膜荧光强度随络合物含量升高增加幅度变小.

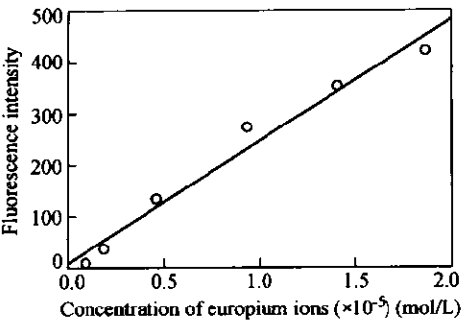


Fig. 2 The relationship between fluorescence intensity and concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  in toluene solution

Table 2 The Fluorescence intensity of PMMA film containing different content of europium complex

| Content of Eu complex(wt%) | 0.99 | 4.8  | 9.1   | 28.6  | 44.4  | 50.0  | 54.5  | 64.3  | 66.6  |
|----------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fluorescence intensity     | 10.9 | 97.0 | 204.3 | 427.6 | 567.2 | 612.6 | 621.5 | 649.6 | 662.9 |

系列 2 溶液(不含 PMMA)滴加在滤纸上,溶剂挥发后在滤纸上形成微细颗粒均匀分布的稀土络合物层,其荧光强度随  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增加而增强,但明显比系列 1 溶液所成膜的荧光强度弱得多,如  $\text{Eu}^{3+}$  浓度为  $1.87 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的系列 1 和系 2 溶液溶剂挥发后,PMMA 膜样品的荧光强度为不含 PMMA 样品的 4 倍,这反映了薄膜中 PMMA 对  $\text{Eu}^{3+}$  发光产生的增强效应,而且较其在溶液中的增强效应大。

## 2.2 红外光谱

为研究 PMMA 与络合物之间是否存在相互作用,我们测定了络合物 A 含量不同的 PMMA 膜(30%~50%)的红外光谱(图 3)。

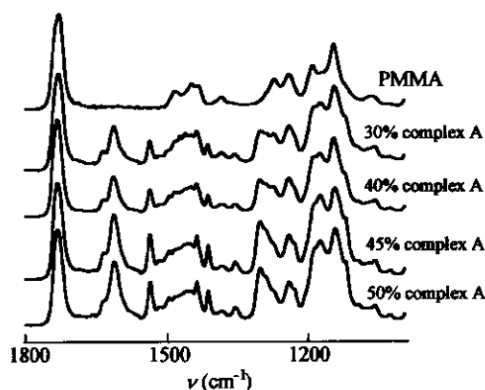


Fig. 3 FT-IR spectra of PMMA film containing different content of complex A

与纯 PMMA 膜相比较,当膜中络合物的含量高于 40% 时,位于  $1730 \text{ cm}^{-1}$  的 PMMA 的羰基伸缩振动吸收峰向高频位移了  $1 \text{ cm}^{-1}$ ;该吸收峰的半峰宽减小约 10%。不同络合物含量的 PMMA 膜与纯 PMMA 膜的减法光谱显示:当膜中络合物的含量高于 40% 时,  $1733 \text{ cm}^{-1}$  处出现正峰,表明该处吸收峰吸收强度提高。以上 PMMA 羰基伸缩振动吸收峰的变化表明 PMMA 和络合物分子之间存在相互作用。

## 2.3 透射电镜

透射电镜测定结果表明薄膜中稀土络合物是

以小晶体形式与 PMMA 分相存在的。络合物在薄膜中以纳米和亚微米尺寸聚集成团分散。图 4 是络合物含量为 2.5% 的 PMMA 膜的电镜照片,膜中络合物主要以粒径介于  $100 \sim 200 \text{ nm}$  的小颗粒和由小颗粒组成的聚集体形式存在的。

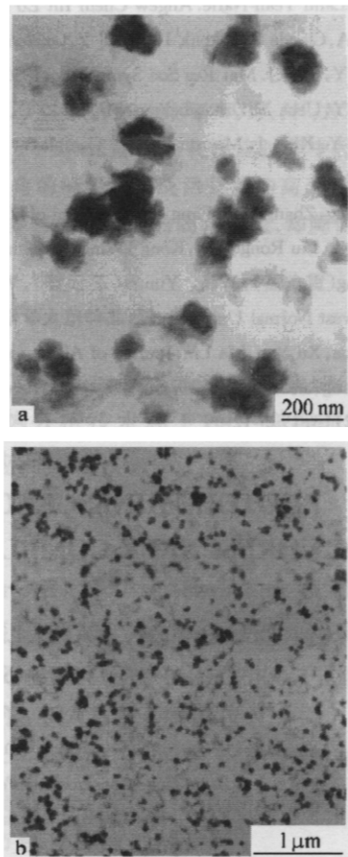


Fig. 4 The TEM micrographs of PMMA film containing 2.5 wt % complex A

络合物 A 分散于 PMMA 膜中之后荧光强度增大许多,这表明分散介质 PMMA 在其中发挥了重要作用。由于 PMMA 与络合物分子之间的相互作用,在成膜过程中 PMMA 可能对于荧光络合物的聚集态结构产生影响,最终影响络合物分子的荧光强度。

## REFERENCES

- 1 Heller A, Wasserman E. *J Chem Phys*, 1965, 42: 949 ~ 955
- 2 Wolff N E, Ressler R. *J Appl Phys Lett*, 1963, 2: 152 ~ 154
- 3 Buno-Core G E, Li H. *Marciniak B Coord Chem Rev*, 1990, 99: 55 ~ 87
- 4 Balzani V, Lahn Tean-Narie. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30(2): 190 ~ 191
- 5 Edwards A, Claude C, Sokolik I, Chu T Y, Okamoto Y, Dorsinville R. *J Appl Phys*, 1997, 82(4): 1841 ~ 1846
- 6 Okamoto Y, Kido J. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1992, 277: 65 ~ 75
- 7 Okamoto Y, Ueba Y, Dzhanibekov N F, Banks E. *Macromolecules*, 1981, 14: 17 ~ 22
- 8 Okamoto Y, Kido J. *Macromolecules Complexes Dynamic Interaction and Electronic Processes*. New York: VCH publishers, Inc, 1992. 142 ~ 173
- 9 Li Bensheng, Zhang Jing, Fang Shibi. *Journal of Photobiology A: Chemistry*, 1996, 99: 121 ~ 125
- 10 Zhou Yimin, Liu Rongqiang, Kong Deling, Sun Juntan. *Macromol Symp*, 1996, 105: 223 ~ 228
- 11 Lei Ziqiang(雷自强), Wang Yunpu(王云普), Wang Rongmin(王荣民), Han Yongyi(韩永毅), Liang Hongwei(梁宏伟). *Journal of Northwest Normal University(西北师范大学学报: 自然科学版)*, 1997, 33(4): 96 ~ 98
- 12 Du Chenxia, Xu Yan, Ma Lin. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 265: 81 ~ 86
- 13 Yao Ruigang(姚瑞刚), Liao Hua(廖华), Weng Shifu(翁诗甫), Wu Jinguang(吴瑾光), Xu Zhenhua(许振华). *China Patent, ZL 901102113*. 1995-12-09

## PHOTOLUMINESCENCE MATERIALS CONTAINING EUROPIUM FLUORESCNECE COMPLEX AND POLY(METHYL METHACRYLATE)

ZHAO Ying, YANG Limin, ZHANG Li, ZHOU Weijin, WU Jinguang

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,  
Peking University, Beijing 100871)

BAO Chunli, WANG Dujin, XU Duanfu

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science,  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** A series of photoluminescence materials containing europium fluorescence complex and PMMA that show high intensity of fluorescence were prepared. The fluorescence spectra demonstrated that the fluorescence intensity increased with the increasing of the content of europium complex in the film. The FT-IR study showed that there are weak interaction between the complex and PMMA. The TEM results indicated that the complex crystallize in the PMMA film and the size of the particles is 100nm to 200nm.

**Key words** Rare earth fluorescence complex, Fluorescent materials, Fluorescence spectroscopy, FT-IR spectroscopy