

稀土铕配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的制备 及其性质研究

江小峰, 李亚东, 夏添芝, 李欣, 林春
(厦门大学 物理与机电工程学院, 福建 厦门 361000)

摘要: 采用常温搅拌法制备了配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ (BTF=苯甲酰三氟丙酮, phen=邻菲罗啉), 改善稀土铕配合物的荧光性能。对配合物的热稳定性和荧光性质进行了测定, 结果表明其具有良好的热稳定性, 在 362 nm 激发光激发下, 能发射强烈的、来自于 Eu^{3+} 离子的特征红光, 最大发射峰在 612 nm, 半峰宽大约为 8 nm。对邻菲罗啉中性配体进行了两种不同的分子修饰, 荧光光谱测试表明, 邻菲罗啉配体上引入不同数目的基团, 在一定程度上改善了 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 配合物的荧光性能。

关键词: 稀土配合物; 荧光光谱; 分子修饰

中图分类号: O482.31 文献标识码: A 文章编号: 2095-5014 (2015) 01-0011-04

Synthesis of $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ and Study on Its Property

JIANG Xiao-feng, LI Ya-dong, XIA Tian-yi, LI Xin, LIN Chun
(College of physical and mechanical Engineering,
Xiamen university, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: In order to improve the fluorescence properties of europium complex, $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ (BTF=Benzoyltrifluoroacetone, phen=o-phenanthroline) was synthesized by the method of stirring method at room temperature. The results showed that the complex has good thermal stability. The complex emitted a strong characteristic red light which was from Eu^{3+} under the exciting light of 362 nm. The maximum emission peak was at 612 nm. The full width at half maximum (FWHM) was 8 nm. Two different molecular modifications of the phenanthroline neutral ligands were carried out. The fluorescence spectra analysis showed that the fluorescent properties of $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ was improved by the introduction of different numbers of neighborhood groups onto the phenanthroline ligands.

KEY WORDS: rare earth complex; fluorescence spectrum; molecular modification

1 引言

稀土元素是镧系元素群的总称, 包含钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd) 等 17 个元素。我国稀土资

源丰富, 占地球稀土资源的 80%, 如何对稀土资源合理科学的研究使用具有重要的科学价值和现实意义。稀土元素作为典型的金属元素, 金属活泼性较高, 仅次于碱金属元素。稀土元

收稿日期: 2015-02-10

作者简介: 江小峰 (1986-), 男, 福建龙岩人, 博士研究生, 主要从事光纤传感器方面的研究。

素电子层外层具有未充满的 4f 电子层结构, 可产生不同的电子能级, 从而制成优良的荧光材料。采用稀土配合物制成的荧光材料, 在防伪识别、荧光探针、投影电视以及光源照明等方面有着广泛的应用。因此, 如何提高稀土配合物的稳定性、荧光强度等荧光性能已经成为目前研究的最热门课题之一^[1]。

在众多稀土元素中, 铕配合物作为高效红色电致发光材料的首选, 具有窄发射谱带、高色纯度和高荧光量子效率等优点。目前, 改善铕配合物荧光性能的主要方法是优化与稀土离子配位的配体种类与结构。

本研究首先合成了配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ (BTF=苯甲酰三氟丙酮, phen=邻菲罗啉), 对邻菲罗啉中性配体进行了两种不同的分子修饰, 最后测试了相应的荧光特性。实验表明, 本方法合成的铕配合物具有良好的热稳定性, 对该配合物的中性配体进行分子修饰在一定程度上改善了配合物的发光性能^[2-4]。

2 铕配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的制备

2.1 实验试剂和配合物测定设备

使用 F7000 荧光光谱仪测定配合物的荧光光谱, 使用爱丁堡稳态/瞬态时间分辨荧光光谱仪 (FLS980) 测定配合物的荧光寿命, 使用 SDT_Q600 热重分析仪测定配合物的热稳定性。所有试剂均为分析纯试剂, 未经处理直接使用。

2.2 铕配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的制备

将 1 mmol 的 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3 mmol 的苯甲酰三氟丙酮 (BTF) 溶于 20 mL 无水乙醇中, 然后加入 3 mmol 的三乙胺, 最后加入 1 mmol 的邻菲罗啉 (phen)。观察有白色沉淀产生后, 搅拌 30 min 后将沉淀抽滤, 用无水乙醇洗涤数次后再次抽滤, 最后得到 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的白色粉末样品, 放入真空干燥箱进行干燥处理^[5-6]。

配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的合成路线如图 1。

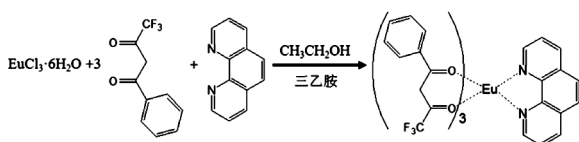


图 1 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 合成路线

3 性能测定与分析

3.1 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的热稳定性测试

在 N_2 保护下, 以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度测定了 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的热重曲线。 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 配合物的热重分析图如图 2 所示。

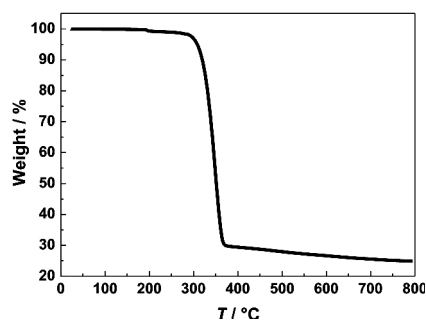


图 2 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的热重分析图 (N_2 , 100 mL/min , 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

从图 2 可以看出, 铕配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 从 $285\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, 到 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的重量趋于稳定, 到温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 该配合物的重量保持在 24.9%。热重分析表明, $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 具有良好的热稳定性。配合物的良好热稳定性有利于提高它们掺杂的电致发光器件的热稳定性和使用寿命。

3.2 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的荧光性能测试

使用了稳态/瞬态时间分辨荧光光谱仪 (FLS980) 测定了 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 配合物的荧光寿命, 温度为 293 K , 激发源为 FLS980 型微秒灯, 如图 3。

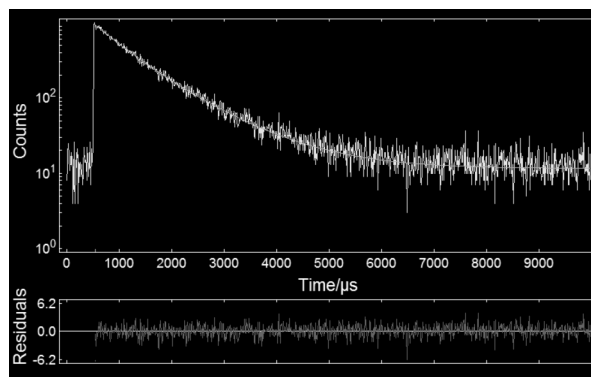


图 3 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 配合物的荧光寿命

配合物具有二阶寿命, 其拟合公式为:

$$\text{Fit}: A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$$

式中:

$$\tau_1 = 5.624 \times 10^{-4} \text{ s}$$

$$\tau_2 = 1.109 \times 10^{-3} \text{ s}$$

$$B_1 = 10\,221.625$$

$$B_2 = 16\,675.996$$

将配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 溶于丙酮, 测定了其丙酮溶液 ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) 的荧光光谱, 激发狭缝和发射狭缝均为 2.5 nm 。

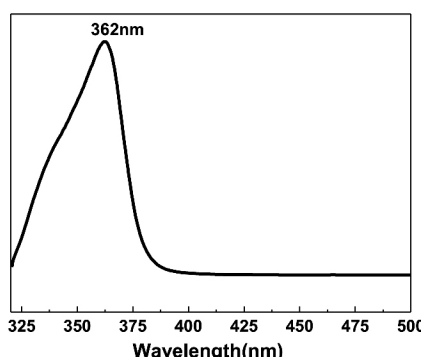


图4 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的激发光谱

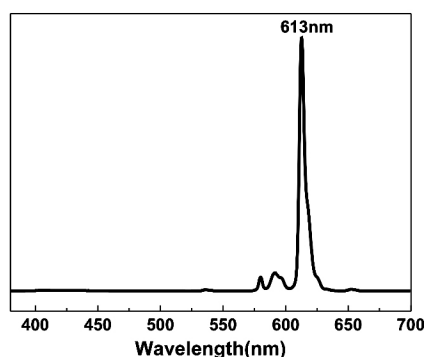


图5 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 的荧光光谱

荧光光谱表明, 配合物在 362 nm 激发光激发下, 能发射强烈的、来自于 Eu^{3+} 离子的特征红光, 最大发射峰在 612 nm , 半峰宽大约为 8 nm , 是 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的跃迁发出的特征光谱, 并且在 580 nm 和 $590 \sim 595 \text{ nm}$ 有较弱的 Eu^{3+} 离子的特征光, 它们的归属依次是铈离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁。

4 邻菲罗啉中性配体的修饰

4.1 邻菲罗啉中性配体的修饰实验过程

采用 4,7-二甲基-1,10-邻菲罗啉(DmPhen)

作为第二配体, 该配体具有高度平面结构, 采用 BTF 作为第一配体, 合成三元铈配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Dmphen}$, 其合成路线如图 6。

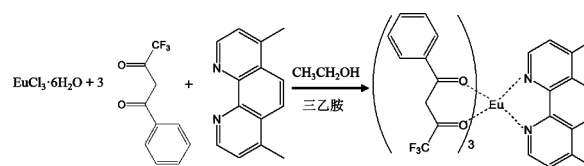


图6 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Dmphen}$ 合成路线

采用 3,4,7,8-四甲基-1,10-邻菲罗啉(TmPhen)作为第二配体, BTF 作为第一配体, 合成铈配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Tmphen}$, 其合成路线如图 7。

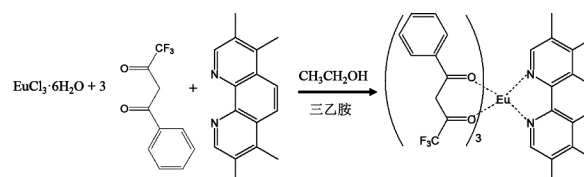


图7 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Tmphen}$ 合成路线

配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Tmphen}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Dmphen}$ 的合成方法与 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 相同, 只需将 1 mmol 的 phen 分别换成 1 mmol 的 DmPhen 和 TmPhen 即可。

4.2 荧光光谱分析

将 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Tmphen}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Dmphen}$ 溶于丙酮, 测定了它们的丙酮溶液 ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) 的荧光光谱, 并与 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 荧光光谱进行了对比, 图 8 为三种铈配合物溶液的荧光光谱图。

由图 8 可以看出三种铈配合物在各自最大激发光的激发下, 三种配合物在 613 nm 均能发

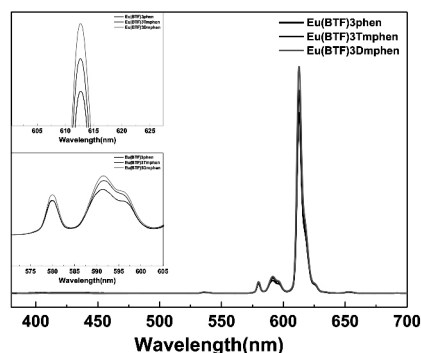


图8 三种铈配合物溶液的荧光光谱图

射强烈的、来自于 Eu^{3+} 离子的特征光，三种配合物的发射峰不会随着邻菲罗啉中性配体的改变发生漂移。三种配合物在荧光性能上主要表现在发光强度的不同。发光强度大小为： $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Dmphen} > \text{Eu}(\text{BTF})_3\text{Tmphen} > \text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ 。

5 结论

制备了配合物 $\text{Eu}(\text{BTF})_3\text{phen}$ (BTF=苯甲酰三氟丙酮, phen=邻菲罗啉), 并测定了它的热稳定性以及荧光性能。对邻菲罗啉中性配体进行了两种不同的分子修饰, 最后测试了这两种修饰配合物荧光光谱。实验表明, 本方法合成的 Eu 配合物具有较好的热稳定性, 在邻菲罗啉配体上引入不同的数目甲基基团, 在一定程度上改善了原配合物的荧光性能。

参考文献:

[1] Kido, Hayase, Hongawa, et al. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a

europium complex as an emitter[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65 (17): 2124-2126.

[2] J. Liang C, Zhao D, R. Hong Z, et al. Improved performance of electroluminescent devices based on an europium complex [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76 (1): 67-69.

[3] Fang J, You H, Gao J, et al. Improved efficiency by a fluorescent dye in red organic light-emitting devices based on a europium complex[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 392 (1): 11-16.

[4] Qian-Ling G, Wen-Xiang Z, Rong G, et al. Crystal Structure of Complex $\text{Tris}(4,4,4\text{-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione})(1,10\text{-phenanthroline})\text{Europium(III)}$ [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2003, 21 (2): 211-215.

[5] 陶栋梁, 崔玉民, 乔瑞, 等. 二氧化硅包覆稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 制备及其荧光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31 (3): 723-726.

[6] 杨志平, 郭智, 王文杰, 等. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 红色材料的制备和长余辉性能[J]. 发光学报, 2004, 25 (2): 183-187.

=====

(上接第 10 页)

	备选方案	.h	性能 .t	结构 .j	成本 .y	方案评价
1	知识库方案1 抛光 表面 of 耐火材料	95.00	45.00	65.00	45.00	100
2	矛盾方案2 增强 表面光洁度 of 工作层	95.00	45.00	65.00	45.00	100
3	资源方案2 增强 表面光洁度 of 工作层	95.00	45.00	65.00	45.00	100
4	矛盾方案1 增加 密度 of 工作层	90.00	40.00	60.00	40.00	94
5	物理矛盾方案3 改变 结构 of 内衬	85.00	45.00	70.00	45.00	92
6	资源方案1 增大 密度 of 耐火材料	85.00	40.00	60.00	40.00	90
7	知识库方案3 增加 孔隙度 of 内衬	85.00	40.00	60.00	40.00	90
8	物场模型1 减少 厚度 of 沉淀层	85.00	35.00	55.00	35.00	88
9	知识库方案2 沉淀渣	80.00	35.00	55.00	35.00	84
10	物场模型2 防止 堆积 of 沉淀层	85.00	35.00	75.00	50.00	83
11	裁剪方案1 裁剪 永久层	80.00	30.00	50.00	30.00	83
12	资源方案3 更换 耐火材料	85.00	40.00	55.00	50.00	82
13	物场模型4 减缓 附着 of 沉淀层	75.00	35.00	75.00	50.00	74
14	物场模型3 减少 粘结 of 沉淀层	75.00	25.00	75.00	50.00	67

图 4 备选方案评价结果

命》这个技术系统进行分析并找到解决问题的切入点, 运用阿奇舒勒矛盾矩阵、TRIZ 创新原理、物场模型及标准解、解决方案知识库等工具解决问题, 最终得到技术方案。通过改善抬包内衬表面性能, 延长其使用寿命, 使抬包的运行状况更加安全、可靠。对此工程案例分析充分表明了 TRIZ 理论应用于冶金领域的可行性和高效性, 为解决传统工程领域问题提供了新的工具。

参考文献:

[1] 刘明章, 张秀儒, 张志超. 5t 真空抬包常见故障分析及其处理改进方法[J]. 设备维修, 2010 (2): 38-41.

[2] 孙晓欧. TRIZ 理论基础教程[M]. 哈尔滨: 黑龙江科技技术出版社, 2004. 1-6.

[3] 黄永玉, 严军, 王晓娟. TRIZ 理论的创新设计方法研究[J]. 机械与自动化, 2013 (11): 122-124.