

介孔自组装稀土发光材料的最新研究进展

张 杰² 周利娜¹ 王爱民² 戴金贵³ 赵松林¹

(1.台州学院医药化工学院,台州 318000;2.浙江方远夜视丽反光材料有限公司,台州 318000;
3.浙江新农化工股份有限公司,仙居 317300)

摘 要 稀土发光材料具有发射峰窄、荧光单色性好、Stokes 位移大等优良性质,在各个领域都有广阔的应用前景。但由于其光、热稳定性较差,在应用中有所限制,因此目前的研究逐渐转向将稀土发光材料与介孔材料相结合,提高其稳定性。介绍了几种介孔自组装发光材料的合成及其应用,并对近年来国内外介孔自组装稀土发光材料的最新进展进行了综述。

关键词 发光材料,MCM-41,SBA-15,自组装

Recent progress of mesoporous self-assembled rare earth luminescent material

Zhang Jie² Zhou Lina¹ Wang Aimin² Dai Jingui³ Zhao Songlin¹

(1.School of Pharmaceutical and Chemical Engineering,Taizhou University,Taizhou 318000;
2.Zhejiang Fangyuan Yeshili Reflective Materials Co.,Ltd.,Taizhou 318000;
3.Zhejiang Xinnong Chemical Co.,Ltd.,Xianju 317300)

Abstract Rare earth luminescent materials showed excellent properties, such as narrow emission peak, good fluorescence monochromatic and large Stokes shift, have broad application in various fields. However, it is limited in some cases due to the poor stability of light and heat. Therefore, the current research is gradually turning to the combination of rare earth luminescent materials and mesoporous materials to improve their stability. The research progress on the assembly of rare earth luminescent materials with mesoporous materials was reviewed, and the synthesis and application of several kinds of mesoporous materials were introduced.

Key words luminescent material, MCM-41, SBA-15, self-assembling

稀土元素因具有 4f 层电子,表现出非常特殊的性质。当稀土元素内 4f 电子从不同的高能级跃迁到不同的低能级,并且能量以光的形式释放,即可发射出各种不同波长的光。利用稀土元素制成的各种发光材料具有优良的发光特性,使用寿命长、色彩鲜艳、发射光谱可从紫外到红外、吸收能力极强和转换效率高。因此,稀土发光材料将来具有广阔的应用前景,也是当前化学家的研究热点问题^[1-3]。

纳米级荧光粉相比于普通荧光粉发光效率高,如今越来越多的研究倾向于将稀土元素掺杂到纳米荧光粉体中以提高其发光效率。由于介孔分子筛的孔道大小主要在 2~30nm,在此纳米级孔道中分散纳米荧光粉会对发光物质的颗粒大小有

限制,同时影响其发光性质。因此,介孔自组装稀土发光材料的研究在近年来得到了科学家很大程度的重视。

介孔材料如今作为纳米材料中较为特殊和重要的一类功能材料,正不断应用到各个领域^[4-5]。对于拥有较大孔径的介孔材料,不仅比表面积高达 1000m²/g,孔道大小可在 1.5~10nm 范围内调节。此外,介孔材料如果经过一定的处理后,会表现出更好的热稳定性和水热稳定性,其规则有序的孔道(在 X 射线衍射图谱的低角度方向上有很强的 Bragg 衍射峰)可作为“微型反应器”。因此,向介孔材料中装入均匀稳定的纳米尺度的材料(如稀土发光材料),可形成介孔复合材料。由于其主客体效应和主

基金项目:国家自然科学基金(21501128);浙江省自然科学基金(LY18B010002);浙江省博士后科研项目择优资助(BSH1502035);浙江省化学工程与技术一流学科;台州学院杰出青年基金(2017JQ002);台州学院校立学生科研项目(16XS29)

作者简介:张杰(1980-),男,博士,副教授,主要从事光电功能材料研究。

客体材料可能具有的小尺度效应、量子尺寸效应等特点,近年来介孔组装材料逐渐成为发光材料领域研究的热点。

1 稀土发光材料

光辐射的产生是由于发光材料吸收一定的能量后转化而成。目前,按材料种类,发光材料分为无机材料和有机材料;按发光形式和原理区分,主要为光致发光、电致发光、化学发光和阴极射线发光。发光材料的性能在各应用领域中不断被优化^[6]。

稀土无机荧光材料具有较好的吸收性能和能量转换效率。稀土配合物的发射光谱窄,它们的物理化学性质很稳定,有着特殊的光学性质,可以高效的发光。对于稀土配合物的发光过程,有研究者提出了能量从有机配体到稀土离子的转移机理和敏化作用。很多有机化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的激发能量较低,且吸收系数较高,此时它们作为配体与稀土离子结合,如果其三重激发态能级与稀土离子激发态能级相匹配,那么配体被激发后,发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,配体由单重基态 S_0 跃迁到单重激发态 S_1 。由于稀土离子的重原子效应,配体再以非辐射方式经过系间窜跃到其三重态 T_1 ,能量再由配体的三重态 T_1 转移到稀土离子振动能级。此时,由于稀土离子获得能量受激发后跃迁至激发态,再以辐射方式回到基态,并发出该稀土离子的特征荧光^[7],这种配体的敏化效应大大增强了稀土离子的发光强度。崔玉民等^[8]合成了双配体稀土配合物,研究发现,配体二氧六环对稀土配合物(尤其是对 Tb^{3+})有明显的荧光增强效果。进一步研究表明,由于二氧六环参与配位,替换了原先的水分子,使得稀土配合物结构更紧凑,在一定程度上减少了热振动所造成的能量损失,从而增强了荧光发射。周英杰等^[9]使用甲基丙烯酸和邻菲罗啉合成了一种可聚合的稀土荧光配合物单体,研究发现其可发射一种高效的稀土红色荧光。这种荧光有比较高的光强和色纯度,发射光的 Stokes 位移高达 303nm。总之,稀土发光材料是当前发光领域的研究重点。

2 自组装介孔复合发光材料

按照化学组成介孔材料分为硅基和非硅基两类。硅基介孔材料的主要成分是低密度二氧化硅,有 M41S 系列^[10-11]、SBA 系列^[12]、HMS^[13] 和 HSU^[14]等。其中 M41S 和 SBA 系列的水热稳定性相对较好,其孔径有序可调,有利于介孔自组装发光

材料的发展。目前,制备介孔自组装发光材料的常用方法有注入法^[15]、固相扩散法^[16]、液相移植法^[17]和共溶法^[18]。

2.1 MCM-41

1992 年,Beck 等^[10]和 Kresge 等^[11]首次提出液晶模板机理,并合成了一种名为 MCM-41 的有序介孔材料,为介孔材料的发展奠定了基础。M41S 是由硅酸盐和不同碳链长度的季铵盐表面活性剂经过水热合成得到的一系列新介孔材料^[19]。

其中 MCM-41 是最具代表性的中孔分子筛,其制备的核心方法是溶胶-凝胶法,即采用表面活性剂为模板,通过溶胶-凝胶过程,在无机物与有机物之间的界面作用引导下,合成孔径在 2~50nm、孔径分布窄且孔道结构规则有序的介孔材料^[20]。MCM-41 的主要特点有:(1)孔道结构规则有序,孔径单一分布在 1.5~10nm 之间且可调节;(2)具有一定的稳定性;(3)比表面积和孔隙率很高,吸附性能良好;(4)骨架易修饰、掺杂及扩展其他组分,具有结构限制较小且易微调性能;(5)作为催化剂及催化剂载体,催化活性更好^[21]。此外,MCM-41 分子筛的孔道中有大量的 Si—OH 键,使得孔道表现出较强的极性,这有利于某些客体分子的进入。因此以金属配合物、有机化合物等为客体材料,可以合成新型介孔复合材料,逐步扩大传统介孔材料在发光等领域的应用范围。

袁庆华^[22]以溶胶-凝胶法制备复合发光材料 $EuPO_4:Zn@MCM-41$,从放大 40 倍的电子荧光显微镜图中可以看出, $EuPO_4:Zn$ 粉末本身并不能发光,而使用复合材料 MCM-41 对 $EuPO_4:Zn$ 进行包裹,减少了 $EuPO_4:Zn$ 的团聚,使它发射 468nm 的蓝光和 593nm 的红光。

祝翠梅等^[23]报道了使用介孔 MCM-41 组装有机配合物 $Eu(BA)_3$ 的研究。研究发现, $Eu(BA)_3$ 与—OH 在介孔孔道中成键后,羟基数目减少了,减弱了 Eu^{3+} 的猝灭效应,并且提高了 Eu^{3+} 的发光效率和发光强度。彭春佳等^[24]将热处理后的 $Eu(aspirin)_3phen$ 组装到 MCM-41 孔道中,充当“二次模板剂”,提高了硅骨架的有序性,使组装体完全达到相应稀土配合物的发光强度。Ilibi 等^[25]合成了一种 Eu-三联吡啶二羧酸 MCM-41 介孔组装复合发光材料,与单体物质相比,复合物的最长荧光寿命可达到 2.5ms。李增和等^[26]将发光效果最好的稀土配合物 $[n(Eu):n(SSA):n(phen)=1:2:1]$ 与改性后的 MCM-41 组装,避免了羟基的猝灭,且组

装体的荧光单色性更好,色纯度更高,更有利于实际应用。

Yu 等^[27]将稀土 Er_2O_3 负载到 MCM-41 中,改进了复合材料的发光强度和发光性能,且通过主体介孔表面改性提高了荧光强度和寿命。研究表明,铈离子可以减弱 Si 晶格震动,从而抑制了淬灭反应。赵紫军等^[28]通过固相扩散法将 La_2O_3 组装到 MCM-41 介孔孔道中,粉末的 XRD 图表明, La_2O_3 进入介孔孔道后未破坏分子筛骨架,MCM-41 仍具有较高有序性。而从发光光谱可知,224nm 的光激发可使其复合材料在 396nm 处具有较好的发光性质。李萍^[29]使用超声分散法将稀土元素均匀组装到不同介孔孔径的 MCM-41 孔道中,得到了 Eu 掺杂基质材料 Ln_2O_3 (Ln: Gd、Y、La) 复合 MCM-41 形成的复合发光材料。采用 XRD、FT-IR、SEM 及 PL 等表征发现,介孔 MCM-41 能增强荧光发光效率,解决发光材料的粉末团聚现象,且发光强度也有所增强。

2.2 SBA-15

之前介绍的 MCM-41 等系列介孔分子筛虽然具有较高的比表面积和规则有序的孔道结构,但仍然存在很大的局限性,限制了它们的应用。MCM-41 系列分子筛孔径较小、结构稳定性不足、水热稳定性差^[30]。1998 年,Zhao 等^[12]首次以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物为模板,再辅以正硅酸甲酯、正硅酸乙酯和正硅酸丁酯等为硅源,将混合物搅拌反应后,又经过晶化、煅烧等步骤合成了有序介孔 SBA-15 分子筛。SBA-15 的出现,可以看成是介孔材料发展的又一次突破性进展。虽然 SBA-15 和 MCM-41 系列分子筛总体结构相似,但 SBA-15 为高度有序平面六方相,可在比 MCM-41 更大范围内调控孔径,这使得 SBA-15 可选择适合范围更广的客体基团进行孔道组装。此外,SBA-15 孔壁较厚,因而也具有更好的水热和化学稳定性^[31]。目前,材料化学家主要使用离子交换或热扩散等方法将一些稀土材料分散到介孔 SBA-15 分子筛的孔道中,来合成介孔 SBA-15 分子筛主-客体复合材料,使其具备一系列的独特性能。因而,SBA-15 介孔材料可在发光、纳米组装、催化和吸附分离等方面发挥重要作用。

杜一^[1]将稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 与不同孔径的经羧基改性后的 SBA-15 配位,原位制成复合发光材料。从其荧光光谱图中可以看出,SBA-15 可以作为稀土配合物的良好载体。虽然复合材料中稀土离子

的含量很低,但稀土离子的荧光强度和发光色纯度都高于对应的纯配合物。此外,刘琦^[32]将稀土配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 和 $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 分别组装入 SBA-15 的介孔孔道。研究表明,在 SBA-15 介孔材料中组装稀土配合物,虽然降低了 SBA-15 的有序度,但是当稀土配合物分散到介孔孔道中后,其微环境的改变以及纳米效应等使得激发光谱中稀土配合物的最大激发波长发生蓝移,且稀土配合物的荧光纯度也大幅度提高,配位结构更稳定。Peng 等^[33]将稀土金属元素 Eu 的化合物组装入 SBA-15 中,得到了具有良好光学性质的复合材料。姜冬梅等^[34]采用固相微波法和介质微波法制得 (SBA-15)- Eu_2O_3 纳米复合材料,具有二维平面六方型的介孔孔道结构,而且发光时会出现明显的“纯化”单色光现象。

孔维权等^[35]制备了 SBA-15 复合稀土 Tb (ACAC) phen 发光材料,将稀土 Tb 引入主体骨架 SBA-15 后发光纯度和热稳定性以及荧光强度都有所加强,产生此现象可能存在两个原因:(1)SBA-15 限制了 Tb^{3+} 配合物的尺度,从而导致了荧光变化;(2) $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团取代了 Tb^{3+} 配体中一个 $\text{C}=\text{O}$,使得配体三重态能级与稀土离子激发态能级更匹配,从而使能量传递效率提高。Zhang 等^[36]通过介孔 SBA-15 反相复制得到有序纳米阵列的稀土氟化物,相比一般无序的稀土复合材料,这种稀土氟化物有更好的上转换发光能力。邵航^[37]通过液相移植法和共价嫁接 SBA-15 杂化材料法,向介孔 SBA-15 分子筛中组装 $\text{Zn}^{2+}/\text{Er}^{3+}$ 客体材料,用 XRD、FT-IR、TEM、PL 等表征发现,客体材料已分布在孔道中。分子筛有效隔绝了外界因素的影响, Zn^{2+} 的存在又能使复合材料的发光谱带变宽,因此制得的主-客体材料具有非常特别的发光性能,提高了稀土材料自身的发光强度及使用寿命。

于辉^[38]采用微波法、固体热扩散法、液相移植法分别制得 SBA-15- La_2O_3 纳米复合发光材料,通过表征分析发现,客体材料已经均匀分散在 SBA-15 分子筛的骨架中,SBA-15 分子筛本身没有发光性质,而纳米复合发光材料的发光强度比母体 La_2O_3 强两倍,原因可能是由于纳米复合发光材料中的氧空位能量相比纯 La_2O_3 更高,促进了化学活性发光过程的进行,提升了材料的发光几率^[39]。此外,能量差 ΔE 会使纳米微晶表面缺陷出现变化,导致复合材料中的客体 La_2O_3 无序度增加,造成缺陷梯度,从而提高跃迁几率^[40]。

3 结语

笔者主要概述了近年来介孔自组装稀土发光材料方面的研究,其中以介孔材料 MCM-41 和 SBA-15 为例,重点讲述稀土发光材料在介孔孔道中异于溶剂中的发光特性。介孔自组装稀土发光材料将纳米材料的优良特点与稀土发光材料独特的发光性能相结合,形成性能上的优化互补和加强,将纳米相与其他相通过化学共价键、配位键和氢键等作用,在纳米水平上复合。近年来,材料化学家们广泛地调节了这种介孔材料的形态和性能,使它们具有多样化的应用。因此,介孔自组装稀土发光材料在不同领域中将展现出更广阔的应用潜力。

参考文献

- [1] 杜一. 稀土/二氧化硅杂化材料的原位制备与发光性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2014: 1-47.
- [2] 黄以万, 肖兵. 稀土发光材料的研究与应用展望[J]. 矿产保护与利用, 2008(6): 51-54.
- [3] 杨晓峰, 董相廷, 王进贤, 等. 无机纳米稀土发光材料的制备方法[J]. 化学进展, 2009, 21(6): 1179-1186.
- [4] Aquino J M F B, Araujo A S, Melo D M A, et al. Synthesis, characterization, and luminescent properties of MCM-41 and Al MCM-41 mesoporous materials containing Eu(III) ions[J]. J Alloys Compd, 2004, 374(1/2): 101-104.
- [5] Bruno S M, Ferreira R A S, Carlos L D, et al. Synthesis, characterisation and luminescence properties of MCM-41 impregnated with an Eu³⁺ β -diketonate complex[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 113(1/3): 453-462.
- [6] 王美璐, 李育珍, 黄志慧, 等. 有机无机及纳米复合荧光材料的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(6): 788-789.
- [7] 张莉. Zn-MCM-41 组装稀土配合物及光学性质的研究[D]. 重庆: 重庆大学化学与化学工程学院, 2012: 1-10.
- [8] 崔玉民, 陶栋梁, 张文保, 等. 二氧六环参与配位的稀土配合物的制备和荧光性能的研究[J]. 光谱学和光谱分析, 2011, 31(3): 727-731.
- [9] 周英杰, 朱海娥, 闫凯, 等. 可聚合稀土荧光配合物 Eu(MAA)₃Phen 的制备及表征[J]. 湖北大学学报, 2013, 35(1): 119-122.
- [10] Beck J S, Vartuali J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal template mechanism[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10834-10843.
- [11] Kresge C T, Leonowica M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359: 710-712.
- [12] Zhao D Y, Huo J L, Stucky G D, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.
- [13] Tanev P T, Pinnavaia T J. A neutral templating route for preparing mesoporous molecular sieves[J]. Science, 1995, 267(5199): 865-867.
- [14] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release[J]. Science, 1995, 269(5228): 1242-1244.
- [15] Chen W, Joly A G, Kowalchuk C M, et al. Structure, luminescence, and dynamics of Eu₂O₃ nanoparticles in MCM-41[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(28): 7034-7041.
- [16] Li H R, Lin J, Fu L S, et al. Phenanthroline-functionalized MCM-41 doped with europium ions[J]. Micropor Mesopor Mater, 2002, 55(1): 103-107.
- [17] Matos J R, Mercuri L P, Mierek J, et al. Synthesis and characterization of europium-doped ordered mesoporous silicas[J]. J Mater Chem, 2001, 11(10): 2580-2586.
- [18] Froba M, Kohn R, Bouffaud G, et al. Fe₂O₃ nanoparticles within mesoporous MCM-48 silica: in situ formation and characterization[J]. Chem Mater, 1999, 11(10): 2858-2865.
- [19] 汪颖军. MCM-41 介孔分子筛的合成、改性及应用研究进展[J]. 能源化工, 2015, 36(2): 46-51.
- [20] 陆青山. 基于介孔氧化硅的发光材料的制备[D]. 兰州: 兰州大学材料科学与工程研究所, 2010: 2-12.
- [21] 王欢龙. MCM-41 分子筛的合成及性能的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2012: 10-11.
- [22] 袁庆华. 介孔复合发光材料制备及影响发光强度的因素研究[D]. 重庆: 重庆大学化学与化工学院, 2010: 6-29.
- [23] 祝翠梅, 魏长平, 彭春佳, 等. 有机-无机杂化材料 Eu(BA)₃-MCM-41 制备及光学性质[J]. 发光学报, 2007, 28(6): 935-939.
- [24] 彭春佳, 魏长平, 祝翠梅, 等. 新型无机/有机复合发光材料 Eu(aspirin)₃phen-MCM-41 的光学性能[J]. 吉林大学学报(工学版), 2009, 39(2): 358-361.
- [25] Ilibi M, Queiroz T B D, Ren J J, et al. Luminescent hybrid materials based on covalent attachment of Eu(III)-tris(bipyridinedicarboxylate) in the mesoporous silica host MCM-41[J]. Dalton Trans, 2014, 43: 8318-8330.
- [26] 李增和, 王振翠, 李歌, 等. Eu-SSA-phen/MCM-41 杂化发光材料的合成与表征[J]. 功能材料, 2014, 45(增刊 I): 107-110.
- [27] Yu H, Zhang H J, Yang W T, et al. Luminescent character of mesoporous silica with Er₂O₃ composite materials[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2013, 170: 113-122.
- [28] 赵紫军, 翟庆洲, 邹明强, 等. (MCM-41)-La₂O₃ 纳米复合材料的制备、表征及光学性质[J]. 无机化学学报, 2010, 26(10): 1776-1783.
- [29] 李萍. Ln₂O₃ (Ln: Gd, Y, La)·Eu³⁺@MCM-41 复合发光材料的制备及发光强度的研究[D]. 重庆: 重庆大学化学与化工学院, 2014: 16-40.
- [30] 李玲玲. SBA-15 介孔材料的制备、改性及吸附性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012: 5.
- [31] 赵春霞. 有序介孔氧化硅的改性及复合介孔材料的合成、结构与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006: 4-17.
- [32] 刘琦. RE/SBA-15 的合成及其荧光性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006: 20-28.
- [33] Peng C Y, Zhang H J, Yu J B, et al. Synthesis, characterization, and luminescence properties of the ternary europium complex covalently bonded to mesoporous SBA-15[J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 15278-15287.