

GO 改性铕(Ⅲ)-二苯甲酰甲烷-三苯基氧膦 及其发光性能研究

张凯龙 倪貌貌 陈佳祎 汤淑利 庞钰君 宋亚萍 谭志文

(浙江万里学院生物与环境学院, 宁波 315100)

摘 要 采用超声辅助溶剂热法合成一种氧化石墨烯(GO)改性铕(Ⅲ)-二苯甲酰甲烷-三苯基氧膦(Eu-DBM-TPPO-GOs)近紫外转换红光材料,通过元素分析、紫外光谱、红外光谱、热重、X 射线粉末衍射、扫描电镜和荧光对结构和性能进行表征。结果表明:配体与铕原子有效配位,适量 GO 添加改性能提高材料发光性能和品质。添加质量为 0.009% 时,分解温度达到 230℃ 以上,在 300~500nm 呈现强激发带,在 611nm 发射强特征红光,量子产率 23.5%,荧光寿命 0.212ms,色坐标(0.655,0.340),并结合结构和性能对 GO 改性机理进行了分析。

关键词 铕,二苯甲酰甲烷,三苯基氧膦,氧化石墨烯,光转换发光

Synthesis, characterization and luminescent performance of Eu-DBM-TPPO-GOs

Zhang Kailong Ni Maomao Chen Jiayi Tang Shuli Pang Yujun Song Yaping Tan Zhiwen

(College of Biological and Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100)

Abstract A new type of graphene oxide modified photoluminescent complex of europium-dibenzoylmethane-triphenylphosphine oxide (Eu-DBM-TPPO-GOs) was synthesized by ultrasonic assisted solvothermal method. The properties and luminescence performance were characterized by elemental analysis, UV, FT-IR, TG, XRD, SEM and FL. The results exhibited that ligands were coordinated effectively with central europium atom, luminescence performance and quality was improved with appropriate added amount of graphene oxide. Eu-DBM-TPPO-GOs suggested favorable thermal stability with decomposition temperature above 230℃, exhibited strong excitation band at 300~500nm and strong characteristic red light emission at 611nm, and the quantum yield was 23.5%, fluorescence lifetime was 0.212ms, chromaticity coordinates was (0.655, 0.340), respectively, when added 0.009% wt. Furthermore, the modification mechanism of graphene oxide was explored based on its structure and performance.

Key words europium, dibenzoylmethane, triphenylphosphine oxide, graphene oxide, photoluminescence

近紫外转换法是目前白光 LED 主流技术方案,但存在红光组分缺失、红光材料发光效率低现象,导致显色品质恶化、色温升高,难以满足日益发展的高品质照明要求,并且存在一定的安全风险,因此,开发高效红光材料对改善白光 LED 品质具有重要意义^[1-4]。

β -二酮类有机铕配合物具有激发能量低、能量传递效率高、发光谱带窄、寿命长和色度纯等优点,且易均匀分散于有机溶剂,极大地降低了后续封装

制作难度^[5-6]。氧化石墨烯(GO)是一种由碳原子 sp^2 轨道键合堆积的二维晶体材料,具有大比表面积、高光吸收、优异电学性能等特点,其表面分布丰富的羧基、羟基等含氧官能团,修饰潜力巨大,已广泛用于各类材料制备,也为改性制备高性能高品质近紫外转换材料提供了可能路径^[7-9]。

本研究采用超声辅助溶剂热法制备了 GO 改性铕(Ⅲ)-二苯甲酰甲烷-三苯基氧膦配合物(Eu-DBM-TPPO-GOs),通过多手段对材料组成、结构、

基金项目:浙江省分析测试科技计划项目(2018C37046);宁波市公益类科技计划项目(2019C10005);浙江省大学生科技创新(新苗人才计划)项目(2019R420013);国家大学生创新创业训练计划项目(201910876023);浙江省“生物工程”一流学科项目(CX2019030);浙江万里学院 2018 年课堂教学改革项目(kg2018014)

作者简介:张凯龙(1984-),男,硕士,讲师,主要研究方向为应用材料制备。

形态及荧光特性进行考察,以期对改性合成铕配合物发光材料提供新方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

六水氯化铕($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)、二苯甲酰甲烷(DBM, $\geq 98\%$),三苯基氧磷(TPPO, $\geq 98\%$),纳米氧化石墨烯(GOs, 厚度 $0.55 \sim 1.2\text{nm}$, 大小 $0.5 \sim 3\mu\text{m}$, 单层含量 99% 以上, 总氧含量 $30\% \sim 40\%$), 上海阿拉丁化学试剂有限公司; 无水乙醇, 氢氧化钠, 均为分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司; 浓硝酸、高氯酸, 均为优级纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司; Mili-Q 去离子水, 自制。

电子天平(ME104E 型), 梅特勒-托利多公司; 水热反应釜(50mL 聚四氟乙烯内胆), 科盾办公用品旗舰店; 超声波清洗机(KS-1000T 型), 宁波科生超声波设备有限公司; 真空干燥箱(DZF-6090 型), 上海慧泰仪器制造有限公司; 紫外-可见分光光度计(UV2550 型), 日本岛津公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Vertex 70 型), X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance 型), 德国 Bruker 公司; 元素分析仪(VarioMicro cube 型), 德国 Elementar 公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪(ZCP-AES ICAP6300 型)、场发射扫描电子显微镜(SEM, Verios G4 UC 型), 美国 Thermo Fisher 公司; 热重/差热综合热分析仪(TG-DTG, Diamond TG/DTA 型), 美国 PerkinElmer 公司; 荧光光谱仪(FL3-111 型), 法国 Horiba 公司; 瞬态荧光光谱仪(FLS920 型), 英国爱丁堡仪器公司。

1.2 Eu-DBM-TPPO-GOs 的制备

分别投加一定量 GO(质量分数约 0.004% 、 0.009% 、 0.014%)到溶解有 1mmol 六水氯化铕无水乙醇中, 超声分散 30min , 依次搅拌加入溶解有 1mmol 三苯基氧磷和 3mmol 二苯甲酰甲烷的乙醇溶液, 调节 pH 为 $6 \sim 7$, 反应釜放入 80°C 超声波清洗槽超声反应 2h , 自然冷却到室温, 离心分离沉淀, 50°C 真空干燥, 样品记为 Eu-DBM-TPPO- x GOs, x 为 GO 含量。

按照上述方法合成无 GO 添加的配合物, 样品记为 Eu-DBM-TPPO。通过元素分析仪测定 CH 含量, ICP-AES 测定 Eu 和 P 含量, 并根据 Eu^{3+} 、DBM、TPPO 可能成键方式, 确定铕(Ⅲ)-二苯甲酰甲烷-三苯基氧磷配合物组成形式为 Eu

(DBM) $_3$ TPPO。

1.3 Eu-DBM-TPPO-GOs 的表征

取少量样品置于超滤膜上, 观察自然光和 365nm 近紫外 LED 照射时颜色形态; CH 使用元素分析仪测定, 测定前使用对氨基苯磺酸校准; P、Eu 元素使用 ICP-AES 测定, Eu 分析线 381.7nm , Eu 线性方程 $I = 220130c + 2986$, 线性范围 $0.1 \sim 10\mu\text{g/mL}$; P 分析线 177.5nm , 线性方程 $I = 189.2c + 2.52$, $0.1 \sim 50\mu\text{g/mL}$; 对试样进行紫外吸收光谱测定, 以甲醇为参比, 在 $200 \sim 400\text{nm}$ 波长范围内进行扫描; 采用 FT-IR 对试样进行分析, 溴化钾压片, 扫描范围 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} , 扫描 16 次; 采用 TG 对试样进行分析, 空气氛围, 室温到 800°C , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 使用 SEM 观察试样的微观形貌; 使用 XRD 进行物相分析, 电压 40kV , 采用 Cu 靶辐射源, 2θ 范围为 $5 \sim 90^\circ$; 采用固体粉末法直接测定荧光光谱, 在 615nm 发射波长和 365nm 激发波长下测定激发光谱和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 外观形态分析

Eu-DBM-TPPO-GOs 在自然日光下为浅灰白色粉末, 在 365nm 近紫外光照下发射耀眼红光, 纯正鲜艳, 如图 1 所示。

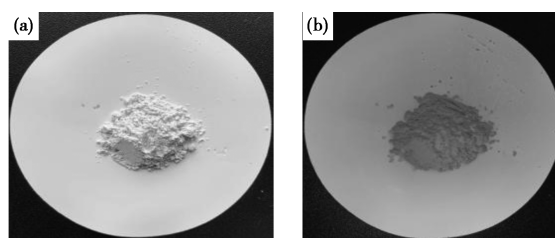


图1 Eu-DBM-TPPO-GOs 光照形态图

[(a)Eu-DBM-TPPO-GOs 自然光照;
(b)Eu-DBM-TPPO-GOs 365nm 光照]

2.2 紫外光谱分析

配体 DBM、TPPO 及 Eu-DBM-TPPO 的紫外光谱见图 2。DBM 在 257nm 和 340nm 处特征吸收峰为苯环羰基 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, TPPO 在 223nm 和 268nm 处特征吸收峰为苯环 $\text{P}=\text{O}$ 键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 配体在紫外区具有强烈吸收, 配体与铕原子配位成键后, 在 352nm 和 251nm 处吸收峰相较配体吸收峰呈现一定的偏移和叠加, 确认了配体和铕原子有效配位, 并提升了紫外光能量获取能力。

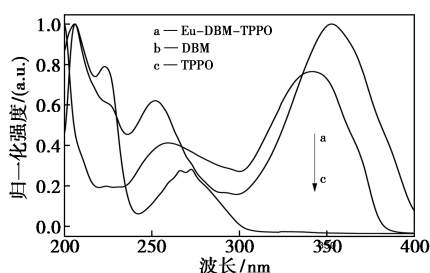


图2 配体 DBM、TPPO 及 Eu-DBM-TPPO 的紫外光谱图

2.3 FT-IR 分析

各配体、Eu-DBM-TPPO 及 Eu-DBM-TPPO-GOs 的 FT-IR 谱图见图 3。由图可见,自由配体 DBM 在 1598cm^{-1} 和 1524cm^{-1} 处出现 β -二羰基伸缩振动峰,在配合物中偏移到 1554cm^{-1} 和 1518cm^{-1} ,配体 TPPO 在 1188cm^{-1} 处的 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰在配合物中偏移到 1170cm^{-1} ,配合物在 514cm^{-1} 处出现 $\text{Eu}-\text{O}$ 伸缩振动峰,确认 Eu 与 DBM、TPPO 的氧原子配位生成新的配合物^[10-12]。由于 GO 加入量极低,在 Eu-DBM-TPPO-GOs 的 FT-IR 谱图中无新对应吸收峰,其 FT-IR 谱图和 Eu-DBM-TPPO 一致,表明两者主成分组成一致。

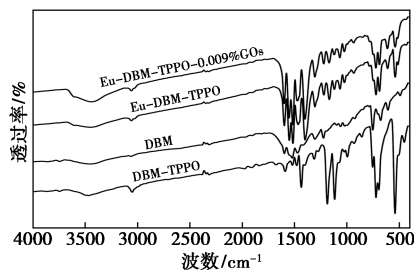


图3 各配体、Eu-DBM-TPPO 及 Eu-DBM-TPPO-GOs 的 FT-IR 谱图

2.4 TG-DTG 分析

Eu-DBM-TPPO、Eu-DBM-TPPO-GOs 的 TG-DTG 曲线见图 4。由图可见,起始分解温度约 $230\sim 250^\circ\text{C}$,高于 LED 常用温度 $150\sim 180^\circ\text{C}$,满足近紫外转换材料热稳定性要求^[13]。在 $250\sim 430^\circ\text{C}$ 和 $470\sim 560^\circ\text{C}$ 温度区间快速分解,质量急剧下降,并在 334°C 和 513°C 附近呈现出最大分解速率,分别对应配合物中两种配体为主的热解,最高分解温度残余质量约 $24\%\sim 26\%$,主要为铕氧化物和配体碳化物等。Eu-DBM-TPPO-GOs 在室温到 430°C 范围质量下降稍快于 Eu-DBM-TPPO, 430°C 到 800°C 质量下降较为接近,最终残留质量略低,这可能是由于 GO 碎片夹杂破坏了 Eu-DBM-TPPO 晶体结构,

使 Eu-DBM-TPPO-GOs 随温度升高快速分解。

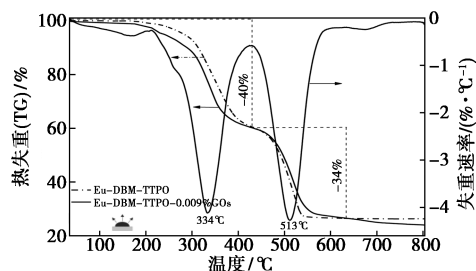


图4 Eu-DBM-TPPO 和 Eu-DBM-TPPO-GOs 的 TG-DTG 曲线图

2.5 XRD 分析

Eu-DBM-TPPO-GOs 的 XRD 谱图见图 5。由图可见,在 2θ 为 9.5° 处呈现一较小衍射峰,对应 GO 的 (001) 面特征衍射峰,表明 GO 改性成功,由于 GO 含量较少且分散,该衍射峰较为弱小^[14-17]。

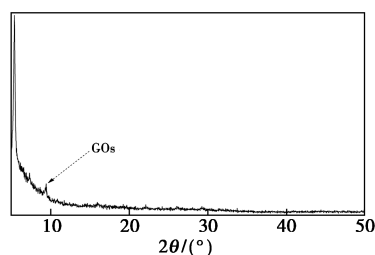


图5 Eu-DBM-TPPO-GOs 的 XRD 谱图

2.6 SEM 分析

Eu-DBM-TPPO-GOs 的 SEM 图见图 6。由图可见,GO 片层和 Eu-DBM-TPPO 晶体清晰可见。GO 片层在超声作用下进一步破碎,平面大小约 $300\sim 800\text{nm}$,Eu-DBM-TPPO 晶体和石墨烯片层夹杂伴生,部分在石墨烯片层上沉积,Eu-DBM-TPPO 晶体主要呈现棒状,长度约 $200\sim 300\text{nm}$,直径约 50nm 。Eu-DBM-TPPO 纳米晶体结构及夹带沉积作用有助于改善材料的转换发光性能。

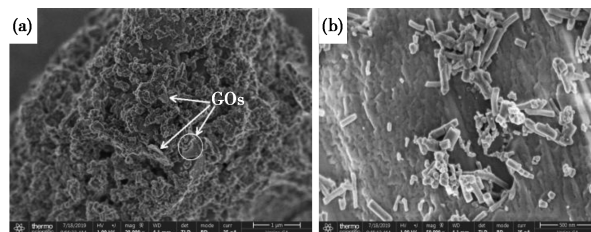


图6 Eu-DBM-TPPO-GOs 的 SEM 图

[(a) Eu-DBM-TPPO-GOs; (b) Eu-DBM-TPPO 在 GO 上沉积]

2.7 荧光光谱分析

在 615nm 监测波长下,Eu-DBM-TPPO 及 Eu-DBM-TPPO-GOs 的激发光谱图见图 7。由图可

见,在300~500nm波长区间呈现强激发带,最强激发波长367nm,主要由DBM配体所贡献,367nm与常见近紫外LED的365nm波长接近,能量接近,在近紫外转换红光材料方面具有应用价值。在0.004%、0.009%和0.014%的GO添加范围内,激发强度先增加后减小,0.009%时激发强度最大,0.014%开始衰减,继续增加GO含量会抑制激发强度,甚至会低于未添加Eu-DBM-TPPO。GO不是标准计量化学品,片层大小、厚度、表面官能团种类及浓度与制备方法紧密相关,因此对于正向添加浓度需要进行实验优化筛选确定。

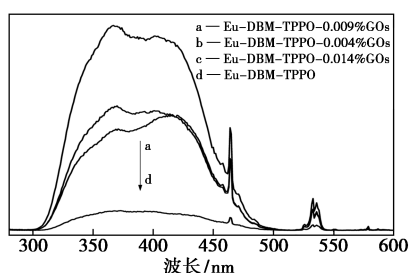


图7 Eu-DBM-TPPO及Eu-DBM-TPPO-GOs的激发光谱图

在365nm的近紫外光激发下,Eu-DBM-TPPO及Eu-DBM-TPPO-GOs的发射光谱见图8。由图可见,发射强度随GO添加量增加的变化趋势与激发光谱一致,0.009%时发射强度最大。Eu-DBM-TPPO-0.009%GOs在578nm、596nm、611nm、625nm和655nm处发射峰对应Eu³⁺的⁵D₀-⁷D_J(J=1~4)特征跃迁,其中⁵D₀-⁷D₂锐线发射最强且较窄,其他发射峰强度极弱,铕离子处于非对称中心位置,611nm为红色光,显示出良好的单色性。

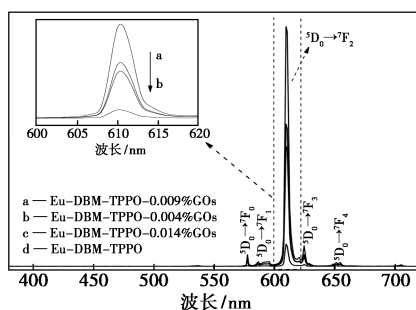


图8 Eu-DBM-TPPO及Eu-DBM-TPPO-GOs的发射光谱图(插图为局部放大图)

由Eu-DBM-TPPO、Eu-DBM-TPPO-0.004%GOs、Eu-DBM-TPPO-0.009%GOs与Eu-DBM-TPPO-0.014%GOs发射光谱计算其色坐标,结果见图9。由图可见,四者的色坐标分别为(0.631,

0.338)、(0.653,0.339)、(0.655,0.340)、(0.652,0.339),GO改性使材料红光品质得到改善,不同掺杂量材料色坐标较为接近,其中0.009%GOs掺杂量时红光品质最佳,即图9中b处。Eu-DBM-TPPO的色坐标在图9中a处。

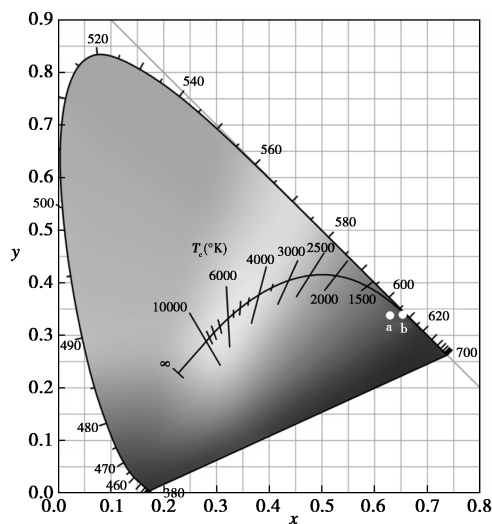


图9 Eu-DBM-TPPO及Eu-DBM-TPPO-GOs色坐标图
[(a)Eu-DBM-TPPO;(b)Eu-DBM-TPPO-0.009%GOs]

在365nm激发波长,611nm发射波长下,测得Eu-DBM-TPPO、Eu-DBM-TPPO-0.009%GOs的量子产率为分别为17.3%和23.5%。Eu-DBM-TPPO和Eu-DBM-TPPO-0.009%GOs的特征跃迁⁵D₀-⁷D₂衰减曲线见图10。由图可见,拟合荧光寿命分别为0.183ms和0.212ms,掺杂后荧光寿命延长29μs。GO掺杂后紫外光能力吸收和传递效率增加,使得量子产率和荧光色寿命进一步提高。

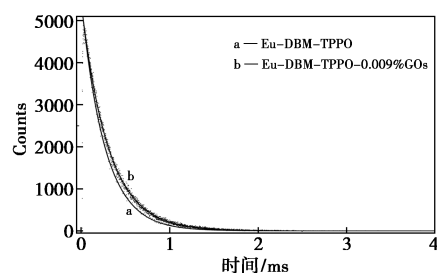


图10 Eu-DBM-TPPO和Eu-DBM-TPPO-0.009%GOs的特征跃迁⁵D₀-⁷D₂衰减曲线图

2.8 GO杂化Eu-DBM-TPPO的发光机理分析

GO掺杂量对近紫外转换红光性能和品质影响较大,如图7—10所示,只有在合适的掺杂量时才能改善发光强度和品质,而过高添加由于GO量子淬灭^[18-19],抑制了材料的发光性能。GO富含羧基、羟基和环氧键等基团,羧基具有较强的配位能力,在配

位反应过程中 GO 会取代部分 DBM 或 TPPO 参与成键,其片层较强的紫外光吸收能力,成键后将能量传递给中心铕原子,如图 11(a)所示;同时,GO 片层具有较大的平面结构,Eu-DBM-TPPO 为纳米尺寸棒状结构,两者之间的 π - π 堆积等弱相互作用使 Eu-DBM-TPPO 在平面片层上沉积,从而有助于 GO 将吸收的紫外光能量通过配体传递给中心铕原子,如图 11(b)所示。因此,GO 通过上述两方面作用,提高了改性配合物的紫外能量吸收和传递能力,从而提高了铕原子的发光性能。

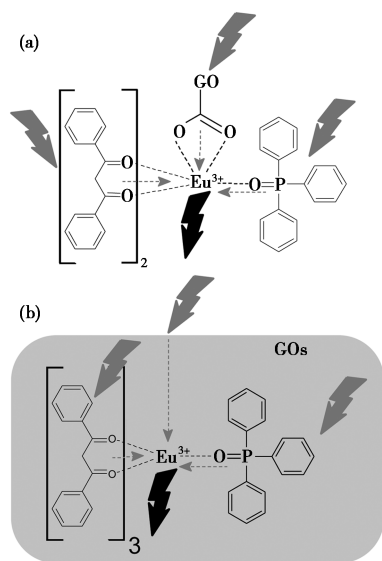


图 11 Eu-DBM-TPPO-GOs 改善发光机理图

[(a)GO 参与配合物形成;(b)GO 沉积 Eu-DBM-TPPO]

3 结论

采用超声辅助溶剂热法制备了系列纳米氧化石墨烯改性铕(Ⅲ)-二苯甲酰甲烷-三苯基氧磷近紫外转换发光材料,添加 0.009% 氧化石墨烯的配合物热稳定良好,在紫外区具有宽且强的激发带,发射强烈单色红光,发光性能和品质得到显著提升及改善。

参考文献

- [1] Seetha-Lekshmi S, Ramya A R, Reddy M L P, et al. Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: a survey on design strategies[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2017, 33: 109-131.
- [2] 余兴建, 舒伟程, 胡润, 等. 高出光品质 LED 封装: 现状及进展[J]. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47(9): 891-922.
- [3] Xia Zhiguo, Liu Quanlin. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 84: 59-117.
- [4] 申崇渝, 徐征, 赵漫玲, 等. LED 蓝光泄露安全性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(2): 316-321.
- [5] Vigato P Alessandro, Peruzzo Valentina, Tamburini Sergio. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 23(7-8): 1099-1201.
- [6] Bala Manju, Kumar Satish, Taxak V B, et al. Synthesis, photoluminescent features and intramolecular energy transfer mechanism of europium(Ⅲ) complexes with fluorinate β -diketone ligand and auxiliary ligands[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 178: 6-13.
- [7] 罗海燕, 周靖, 张燕娟, 等. 氧化石墨烯的制备及其对罗丹明 B 的吸附性能[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(1): 172-176, 180.
- [8] Li Jiaang, Li Miaomiao, Gui Peng, et al. Hydrothermal synthesis of sandwich interspersed $\text{LaCO}_3\text{OH}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /graphene oxide composite and the enhanced catalytic performance for methane combustion[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 134-142.
- [9] Ahn Yongtae, Oh Heegun, Yoon Yeojoon, et al. Effect of graphene oxidation degree on the catalytic activity of graphene for ozone catalysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3882-3894.
- [10] Lu Siyu, Sun Jing, Wang Yuan, et al. Preparation and properties of temperature sensitive paint based on $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ phen as probe molecule[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(6): 669-674.
- [11] Zhan Xuehui, Xiao Zhongliang, Zhan Hanhui, et al. Syntheses and fluorescent properties of complexes of $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$ with HTTA, TPPO and benzoic acid[J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(3): 368-371.
- [12] Zhang Weilong, Yu Hui, Dong Xiangting. Hemispheric ordered porous $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2/\text{ZnO}$ fluorescence composites and its preparation method[J]. *Powder Technology*, 2019, 355: 355-362.
- [13] 李利平, 张爱琴, 贾虎生, 等. 绿光荧光粉铽-磺基水杨酸-十一烯酸的合成及发光机理[J]. *光学学报*, 2014, 34(5): 205-211.
- [14] 尹芳, 陈迪钊, 刘佳佳, 等. 氧化石墨烯的制备工艺及热稳定性[J]. *材料科学与工程学报*, 2013, 31(3): 336-340, 408.
- [15] 朱雪乔, 杜鹃, 袁琪, 等. 氧化石墨烯掺杂含量对石墨烯/PE-DOT:PSS 复合材料电化学性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(12): 151-155.
- [16] Mellado C, Figueroa T, Baez R, et al. Effects of probe and bath ultrasonic treatments on graphene oxide structure[J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 13: 1-7.
- [17] Gao Li, Wang Linbian, Yang Liu, et al. Preparation, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticle/graphene oxide/diatomite composite[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 628-636.
- [18] Wang Yaobing, Kurunthu Dharmalingam, Scott Gary W, et al. Fluorescence quenching in conjugated polymers blended with reduced graphitic oxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(9): 4153-4159.
- [19] Treossi Emanuele, Melucci Manuela, Liscio Andrea, et al. High-contrast visualization of graphene oxide on dye-sensitized glass, quartz, and silicon by fluorescence quenching[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(43): 15576-15577.

收稿日期: 2019-08-26