

多色发光层状稀土氢氧化物/聚甲基丙烯酸甲酯复合荧光薄膜的组装

柳亮亮 夏 丹 刘伟生 唐 瑜*

(甘肃省有色金属化学与资源利用重点实验室,
功能有机分子化学国家重点实验室,兰州大学化学化工学院,兰州 730000)

摘要: 本文通过水热法合成了含有 3 种不同稀土离子的层状稀土氢氧化物 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 并选择有机物水杨酸(HSA)作为敏化剂, 通过在水热条件下的离子交换反应, 成功将其以有机阴离子形式与层状稀土氢氧化物插层组装获得有机-无机杂化荧光材料(SA⁻LRHs: $x\text{Eu}$)。荧光性质测定表明, SA⁻通过有效的能量转移增强了 Tb^{3+} 的特征绿色荧光发射, 随着 Eu^{3+} 含量的增加, Eu^{3+} 的特征红色荧光发射随之增强, 而 Tb^{3+} 的特征绿色荧光发射随之减弱。在此基础上, 将发光颜色可调的有机-无机荧光材料与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合组装出透明的荧光薄膜。

关键词: 层状稀土氢氧化物; 有机敏化剂; 插层组装; 荧光薄膜

中图分类号: O614.33*9; O614.341; O614.33*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)08-1663-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.293

Facile Fabrication of Layered-Rare-Earth-Hydroxide/ Polymethyl-Methacrylate Multi-color Luminescent Films

LIU Liang-Liang XIA Dan LIU Wei-Sheng TANG Yu*

(Key Laboratory of Nonferrous Metal Chemistry and Resources Utilization of Gansu Province, State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Herein, the organic-inorganic hybrid phosphors has been designed and assembled by the intercalation of salicylic acid (HSA), as sensitizer, into the layered rare-earth hydroxides (LRHs) with the compositions of $(\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, through ion-exchange reaction under hydrothermal condition. More interestingly, the luminescence color of the SA⁻LRHs: $x\text{Eu}$ can be easily tuned from green to red due to the energy transfer from the Tb^{3+} to Eu^{3+} ions by changing the doping concentration of activator ions. In addition, the transparent and color-tunable luminescent film devices can be fabricated facilely with the use of SA⁻LRHs: $x\text{Eu}$ hybrids and polymethyl methacrylate (PMMA).

Key words: layered rare earth hydroxide; organic sensitizer; intercalation and assembly; luminescent films

0 引言

三价镧系离子具有特殊的 $[\text{Xe}]4f^{0-14}$ 型电子构型, 内层的 $4f$ 轨道可以被外层的 $5s$ 和 $5p$ 轨道有效屏蔽, 使其 $f-f$ 跃迁呈现出尖锐的线状光谱, 且具有激发态寿命长及 Stokes 位移较大的特点^[1-3]。 $4f$ 电子

的不同排布产生了不同的能级, 使得稀土离子具有丰富多样的能级和谱线, 可吸收和发射从紫外、可见到近红外光区多种波长的电磁辐射, 是发光材料的理想激活离子^[4-5]。2006 年, Wada 等报道了通过离子交换将稀土 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Tb}(\text{III})$ 掺入 X 型沸石中, 之后引入有机配体苯甲酮(bzp)或 4-乙酰基联苯(achp),

收稿日期: 2013-04-28。收修改稿日期: 2013-06-05。

国家自然科学基金(No.20931003, 21071068), 国家自然科学基金委员会人才培养基金(No.J1103307)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tangyu@lzu.edu.cn, Tel: +869318912552, Fax: +869318912582

有机配体作为天线将吸收的部分能量传递给稀土离子,使其发射出或红或绿的特征荧光^[6]。根据三基色原理,改变沸石中稀土离子、配体的含量以及激发波长和温度,作者得到了包括白光在内的全发光荧光材料。Bae 等报道了通过在硅酸盐中引入 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和有机配体合成全色荧光薄膜^[7]。一些无机层状化合物也可以作为无机主体材料来合成颜色可调的荧光材料。层状稀土氢氧化物(Layered Rare-earth Hydroxides, 简称 LRHs)作为一类新型的层状金属氢氧化物材料,其合成、结构、离子交换行为等是目前带有正电性层板的层状化合物的研究热点之一^[8]。LRHs 的化学通式为 $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (RE: 三价稀土离子), 其结构与层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, 简称 LDHs)类似^[9], 由带正电荷的氢氧化物主体层板和层间客体阴离子构成^[10]。

由于 LRHs 具有可变的组成、丰富的插层化学行为以及稀土离子特有的荧光性质等优势,因此近年来 LRHs 在荧光材料研究,尤其是作为全色荧光功能材料的研究逐渐被人们所关注。2010 年,Byeon 等报道了以掺有 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 的 LGdH 的水滑石为前驱体通过层层自组装技术得到含有 $\text{LGdH}:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{LGdH}:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光薄膜,经过煅烧分解获得颜色可调的半透明稀土氧化物荧光薄膜^[11]。为了得到透明的白光发射荧光薄膜,他们将分别含有 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 的 LGdH 纳米层和 SiO_2 纳米颗粒进行组装并经过煅烧分解获得颜色可调(包括白光发射)的透明荧光薄膜^[12]。迄今为止,几乎所有有关 LRHs 的报道均只涉及层状稀土氢氧化物前驱体,因此,本文在层状稀土氢氧化物基础上,通过插层化学设计合成出单相的基于稀土元素的有机-无机杂化荧光材料,并进而进行了发光可调的荧光薄膜器件的组装研究。

本论文通过水热法合成了含有 3 种稀土离子的层状稀土氢氧化物 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 表示为 $\text{NO}_3^- \text{-LRHs}:x\text{Eu}$ ($x=0.001 \sim 0.15$)。将水杨酸(salicylic acid, HSA)去质子化所得有机离子 SA^- , 通过在水热条件下的离子交换反应插入层状稀土氢氧化物($\text{NO}_3^- \text{-LRHs}:x\text{Eu}$)中,合成有机-无机杂化荧光材料,并研究其随着 Eu^{3+} 浓度的增加荧光性质的变化。再利用该发光颜色可调的有机-无机杂化荧光材料与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合进行 $\text{SA}^- \text{-LRHs}:x\text{Eu}/\text{PMMA}$ 复合荧光薄膜器件的组装。该薄膜器件有望应用于平板显示和固态照明技术等领域。

1 实验部分

1.1 实验试剂

$\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (RE = Gd, Tb, Eu): 将纯度大于 99.99% 的稀土氧化物(上海跃龙化工厂)溶于硝酸溶液中,水浴加热,除酸并浓缩近干,冷却后置于 P_4O_{10} 真空干燥器中干燥。其它化学用品均为市售化学纯试剂,使用前未经过进一步处理,包括氢氧化钠和水杨酸等(爱华化工股份有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 层状稀土氢氧化物 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3^- \text{-LRHs}:x\text{Eu}(x=0.001 \sim 0.15))$ 的制备

参考相关文献^[8],取 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol)、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ((1-x) mmol)、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (x mmol)、 KNO_3 (10 mmol)溶于去离子水,用 KOH (1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$) 调至溶液 pH 约为 6.85,将溶液转移至 50 mL 反应釜中,150 $^{\circ}\text{C}$ 水热反应 48 h。反应结束后室温冷却,离心,去离子水和无水乙醇洗涤 2~3 次,真空条件下 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。

1.2.2 插层杂化材料 $(\text{SA}^- \text{-LRHs}:x\text{Eu})$ 的制备

取 0.1 g 得到的 $\text{NO}_3^- \text{-LRHs}:x\text{Eu}$ 超声处理,与含有 SA^- 的水溶液混合搅拌,之后转入反应釜内 120 $^{\circ}\text{C}$ 水热反应 4 h,处理方法同上。

1.2.3 $\text{SA}^- \text{-LRHs}:x\text{Eu}/\text{PMMA}$ 复合荧光薄膜的制备

取 PMMA (300 mg)溶于 DMF (4 mL)中,加热回流 1 h,再与超声处理过的 $\text{SA}^- \text{-LRHs}:x\text{Eu}$ 混合,继续加热回流 2 h。通过简单的溶剂挥发制得一系列透明的荧光薄膜。

1.3 表征方法

C, H, N 含量分析用 Elementar Vario EL 型 (德国产)元素分析仪测定。等离子电感耦合原子发射光谱仪(ICP)使用美国产 IRIS Advantage ER/S 等离子体发射光谱测定。X-射线粉末衍射(PXRD)分析在 Rigaku-Dmax 2400 粉末衍射仪上,利用 $\text{Cu K}\alpha$ 作为辐射源测定。荧光光谱用英国产 Edinburgh Instruments FSL920 荧光光谱仪、以 450 W Xe 灯为激发源测定。

2 结果与讨论

2.1 组成分析

ICP 及元素分析分析结果表明,制备得到的层状稀土氢氧化物 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中稀土离子的总百分含量为 66.35%,与理论含量基本相

符。插层前 N、H、C 的含量分别约为 2.20%、1.38%、0.85%, SA⁻插层后 H、C 的含量约为 2.18%、17.0%, 表明水杨酸根已充分取代硝酸根。另外, C 和 H 的含量略高于理论值, 推测可能是由于除了平衡电荷的那部分外, 层状氢氧化物的表面会通过氢键作用吸附少量的水杨酸^[13]。

2.2 X-射线衍射分析

图 1a 为层状稀土氢氧化物 NO₃⁻-LRHs:*x*Eu 的 PXRD 衍射图, 一系列(00*l*)衍射峰具有尖锐、强度高、对称性好等特点, 表明所得产物为层状结构且具有高结晶度, 规整性好; 其(002)衍射峰相应的层间距约为 0.83 nm。另外, 从 PXRD 衍射图上可以看到一系列相对较弱的非(00*l*)衍射峰, 表明层状稀土氢氧化物的层板是非常有序的^[8,14]。从图 1b 可以看出, 当水杨酸根取代硝酸根离子后, (002)衍射峰向小角度方向位移至 $2\theta=6.09^\circ$, 相应的层间距增大为 1.45 nm, 表明水杨酸根已成功插层组装到层状稀土氢氧化物的层板间。由于水杨酸根为一价阴离子, 因此, 根据水杨酸的结构特征, 推测其在层间与层板呈一定倾斜角度、以双层平行方式排列。2 个 SA⁻离子的苯环所在平面平行, 2 个苯环上的 π 分子轨道能够部分重叠, 从而形成离域增强的 π 分子轨道, 与单个苯环的 π 分子轨道相比, 具有较低的能量。其羧基所带电荷分别与上下层板的正电荷平衡, 而羟基端则通过氢键与层板作用, 形成稳定的 SA⁻-LRHs:*x*Eu 有机-无机杂化材料^[15]。值得注意的是有机物阴离子敏化剂插层后 PXRD 衍射图上仍能观察到一系列很强的(00*l*)衍射峰, 表明插层组装前后 NO₃⁻-LRHs:*x*Eu 晶体的结晶性得到较好保持。另一方面, 从图 1b SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA 的衍射峰

可以看出, 这种有机-无机杂化荧光材料/PMMA 复合荧光薄膜具有 SA⁻-LRHs:*x*Eu 和 PMMA 的结构特征。

2.3 荧光性质

与 NO₃⁻-LRHs:*x*Eu 相比, 经插层组装的 SA⁻-LRHs:*x*Eu 杂化材料荧光强度有了显著提高, 推测层间 SA⁻将其吸收的能量传递给了层板上的稀土离子, 从而敏化其发光^[16-18]。一系列 SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA 复合荧光薄膜的荧光发射光谱如图 2 所示。SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA 的激发波长采用有机离子 (SA⁻) 的 S₀→S₁ 的跃迁波长 370 nm, SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA (*x*=0) 复合荧光薄膜的发射峰出现在 487、543、580、620 nm 处, 分别归属于 Tb³⁺的 ⁵D₄→⁷F_{*J*} (*J*=6, 5, 4, 3) 的跃迁发射, 最强峰在 544 nm 的绿色区域 (图 2a)。掺杂 Eu³⁺的 SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA (*x*=0.001~0.10) 复合薄膜, 随着 Eu³⁺掺杂量的不同, SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA (*x*=0.001~0.10) 复合薄膜的发光颜色不断改变。除了 Tb³⁺的主要发射峰, 同时可观察到 Eu³⁺的特征发射峰。随着 Eu³⁺浓度的不断增加, Tb³⁺的特征荧光发射强度不断减弱, 而 Eu³⁺的特征荧光发射强度不断增强 (图 2b~e)。当 Eu³⁺的浓度增加到 0.15 时, Tb³⁺的特征发射峰基本消失, 推测可能归因于 SA⁻→Tb³⁺→Eu³⁺的能量传递作用 (图 1f)。众所周知, 水杨酸是敏化 Tb³⁺离子发光的一种有效敏化剂。从能级匹配角度来看, Eu³⁺的 ⁵D₀ 激发态能级 (17 400 cm⁻¹) 与 SA⁻的最低激发三重态能级 T₁ (23 300 cm⁻¹) 相差太大, 导致 SA⁻不能有效敏化 Eu³⁺发光。但在这种杂化材料体系中, 当 Eu³⁺离子的含量非常低时 (0.001), 可以明显的观察到相对较弱的 Eu³⁺特征发射 (图 2f)。随着 Eu³⁺离子相对含量的增加, Eu³⁺离子

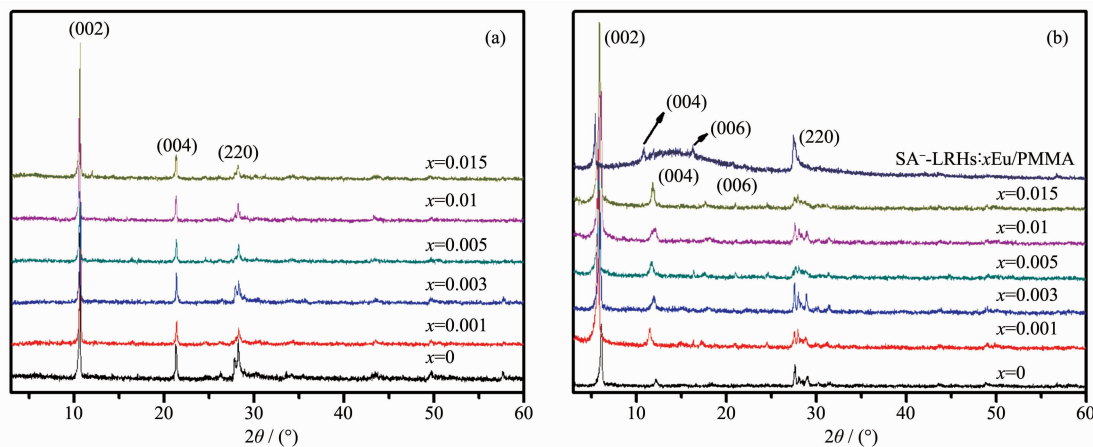


图 1 (a) NO₃⁻-LRHs:*x*Eu (*x*=0.001~0.15), (b) SA⁻-LRHs:*x*Eu 及 SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA 的粉末 X-射线衍射图
Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of (a) NO₃⁻-LRHs:*x*Eu (*x*=0.001~0.15), (b) SA⁻-LRHs:*x*Eu and SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA

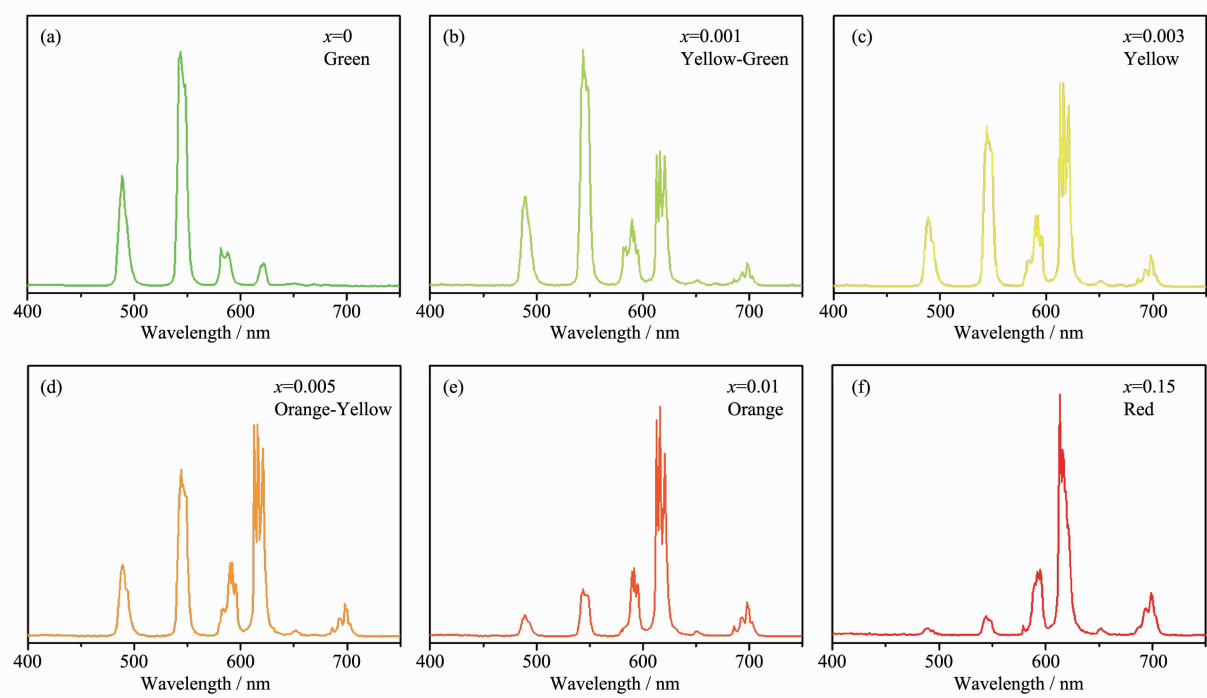
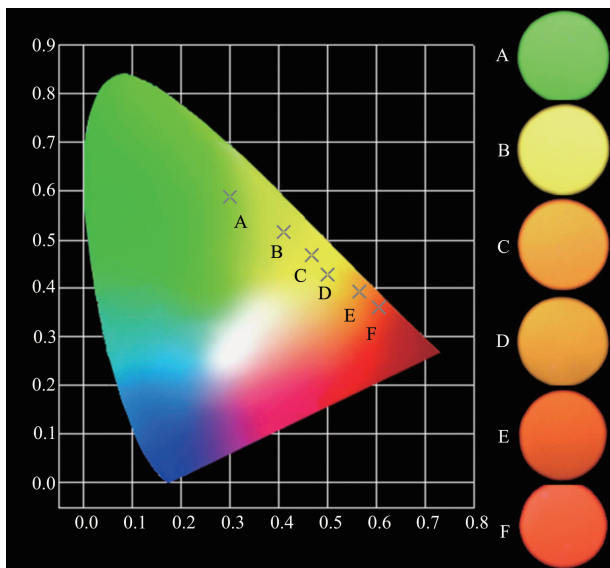


图 2 紫外光(370 nm)激发下, SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA (*x*=0~0.15)复合荧光薄膜的发射光谱图

Fig.2 Photoluminescence spectra of the SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA (*x*=0~0.15) at room temperature with UV excitation at 370 nm

的特征发射逐渐增强,相反, Tb³⁺离子的特征发射逐渐减弱。说明绝大多数 Tb³⁺离子所获得的能量有效

的传递给了 Eu³⁺离子,使其自身特征发射减弱,而 Eu³⁺的发射增强。



x=0 (A), 0.001 (B), 0.003 (C), 0.005(D), 0.01 (E), 0.15 (F)

图 3 SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA 复合荧光薄膜的 CIE 的色标图和在 365 nm 紫外灯下复合荧光薄膜的照片

Fig.3 CIE *x*-*y* chromaticity diagram showing the location of the multicolored luminescence from the SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA thin films and photographs of the photoluminescence colors for all samples with UV irradiation (365 nm)

图 3 为掺杂 Eu³⁺的 SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA 复合荧光薄膜相应的 CIE 标准色标图。改变 Eu³⁺的掺杂量,相应的 CIE 色度坐标从(0.2997,0.5867)调节到(0.6055,0.3591)。图中右边的荧光照片是 SA⁻-LRHs:*x*Eu/PMMA 在 365 nm 紫外灯激发下的荧光照片,从荧光照片上可以清楚地看到,随着 Eu³⁺离子掺杂量的增加,复合荧光薄膜的发光颜色呈现出绿色、黄绿色、黄色、橙黄色、橙色,直至红色的一系列变化。另一方面,由于 PMMA 与层状稀土氢氧化物之间存在的相互作用,使得复合荧光薄膜的组装可以有效的改善荧光材料的光物理性质,并提高其机械加工性能,相关的研究正在进一步深入进行中。

3 结 论

通过水热合成法合成了含有 3 种不同稀土离子的层状稀土氢氧化物,并在水热条件下通过离子交换将 SA-插层组装到层状稀土氢氧化物的层板间,获得了一系列有机-无机杂化荧光材料。通过 SA⁻的能量传递,敏化增强了稀土离子的荧光发射。由于在杂化材料体系中存在的 SA⁻→Tb³⁺→Eu³⁺的能量传递作用,使得该材料呈现出发光颜色可调的性质。在此基础上,将这种杂化材料与 PMMA 结合

组装出多色发光的 SA⁻-LRHs:xEu/PMMA 复合荧光薄膜器件。

参考文献:

- [1] Kreno L, Leong K, Farha O, et al. *J. Chem. Rev.*, **2012**,**112**: 1105-1125
- [2] Guo H, Zhu Y, Qiu S, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:4190-4192
- [3] Rocha J, Carlos L, Paz F, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**: 926-940
- [4] Hong Z, Liang C, Li R, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:1241-1245
- [5] Suarez S, Imbert D, Gumy F, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**: 3257-3266
- [6] Wada Y, Sato M, Tsukahara Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:1925-1928
- [7] Zhao D, Seo S, Bae B. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**:3473-3479
- [8] McIntyre L J, Jackson L K, Fogg A M. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**:335-340
- [9] DING Xian(丁娴), YIN Fan-Wen(殷凡文), PENG Cheng-Dong(彭成栋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(2):331-341
- [10] Liang J B, Ma R Z, Sasaki T, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**: 6001-6007
- [11] Yoon Y S, Byeon S H, and Lee I S. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**: 3272-3276
- [12] Lee B I, Lee E S, Yoon Y S. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**22**: 3562-3569
- [13] Lee K H, Byeon S H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**:929-936
- [14] Zhu Q, Li J G, Zhi C, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**:4204-4213
- [15] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. *Inorg. Chem.*, **1990**,**29**:5201-5207
- [16] Gunawan P, Xu R. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:17206-17214
- [17] Gao X, Hu M, Lei L, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:2104-2106
- [18] Chu N K, Sun Y H, Zhao Y S, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**:7409-7414