

离子液体铈配合物发光薄膜制备及其荧光性能研究

臧漫路, 李 准, 石睿恺, 黄飞隆, 郭 苗, 梁洪泽*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 合成了一种季磷酸盐功能化离子液体(5-二苯基氧磷基)戊基三苯基磷六氟磷酸盐离子液体($[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{PF}_6$), 使其与稀土铈离子配位形成离子液体稀土配合物, 并将该配合物掺杂到聚丙烯酸甲酯(PMMA)中制得了聚合物发光薄膜. 热重分析结果表明, 高分子复合膜的热分解温度在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 铈配合物的加入能有效增强其热稳定性. 在紫外光照射下, 复合膜能发出强烈铈的特征荧光, 其强度随着铈配合物加入量的增加而增强, 在实验条件下未出现荧光猝灭现象. 本研究成果有望拓展季磷酸盐功能化离子液体和稀土元素在新材料领域的应用.

关键词: 功能化离子液体; 稀土; 发光薄膜; PMMA

中图分类号: O622

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 01-0064-05

稀土有机配合物发光材料由于其配体能有效敏化中心稀土离子的发射荧光, 具有荧光量子产率高、发光色度纯、亮度高、有机配体激发能量低、效率高等优点, 被广泛应用于信息技术、液晶显示、诊断技术、光源照明、纳米科学、农业和航天等各个领域^[1-3]. 由于稀土配合物发光效率与配体结构有着密切关系, 传统配体的研究主要集中在 β -二酮类、有机羧酸类、超分子大环类等方面^[4-5].

近年来, 国内外不断有报道, 通过将离子液体接入含氮、磷、氧等官能团, 作为配体与稀土元素配合, 形成新型稀土离子配合物^[6]. 与传统的有机配体相比, 离子液体有更优良的“绿色”物理化学性质, 如液态温度范围宽、良好溶解性能以及阴阳离子“可调控”等优势, 其稳定的性质克服了传统有机配合物材料光稳定性差的缺点^[7-8]. 如 Ru 等^[9]报道一种用氨化的离子液体($[\text{NH}_2\text{-Bim}]\text{Br}$)与 3-(3-乙氧基硅烷)丙基异氰酸酯反应得到修饰的烷氧基硅烷离子液体. 该离子液体与 Tb^{3+} 配合便得到热力学稳定可逆、可发出 Tb(III)特征绿光的配合物, 且荧光产率高达 21%. 对功能化离子液体在稀土配合物发光材料领域的应用研究, 有望开发出发

光性能优异、物化性能丰富且具有实用价值的绿色光学材料.

本文合成了新型季磷酸盐功能化的离子液体, 使其磷氧双键与 Eu^{3+} 配位形成稀土离子液体配合物, 并掺杂到聚丙烯酸甲酯中制备成聚合物复合薄膜, 考察了配合物以及复合膜的荧光性能, 研究 Eu^{3+} 含量对复合膜发光性能和热稳定性的影响.

1 实验

1.1 实验药品与仪器

1,5-二溴戊烷、三苯基磷、二苯基亚磷酸乙酯、六氟磷酸铵试剂均为分析纯; 三氧化二铈纯度为 99.99%. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)购于江苏镇江奇美化工有限公司, 规格 CM-205.

NICOLET 6700FT-IR 红外光谱仪(美国 Thermo 公司), F4600 荧光分光光度计(日本日立公司), TG/DTA 7300 型热重分析仪(北京恒久), UV 2600 紫外可见光谱仪(日本岛津), Ultra shield 400 核磁共振仪(Bruker 光谱仪器公司).

1.2 离子液体 IL 的合成

称取 2.3 g (10 mmol)二苯基亚磷酸乙酯溶于

收稿日期: 2014-05-05.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4100113); 浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划(2013R405002).

第一作者: 臧漫路(1990-), 女, 河南郑州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 合成化学. E-mail: 1075926774@qq.com

*通信作者: 梁洪泽(1964-), 男, 安徽马鞍山人, 博士/教授, 主要研究方向: 合成化学. E-mail: lianghongze@nbu.edu.cn

8.0 g (40 mmol) 1,5-二溴戊烷中, 混合物在氮气氛、150°C条件下搅拌 3 h, 减压蒸馏去除过量的 1,5-二溴戊烷, 将粗产物过柱子分离提纯, 得到白色粉末产物 5-溴正戊基二苯基氧化膦 2.2 g, 产率 63%。

取 1.7 g (5 mmol) 5-溴正戊基二苯基氧化膦、1.4 g (5 mmol) 三苯基磷溶于 20 mL 甲苯中, 磁力搅拌完全溶解固体, 升温至 110 °C, 回流反应 8 h, 抽滤, 得到白色固体粗产物。粗产物用乙酸乙酯洗涤数次, 得到白色粉末状离子液 $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Br}$ 2.2 g, 产率 76%。

将 1.5 g (2.5 mmol) 离子液 $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Br}$ 置于 50 mL 烧瓶中, 加入 10 mL 二氯甲烷将其溶解, 再加入 10 mL 溶有 1.1 g (10 mmol) NH_4PF_6 的水溶液, 室温下搅拌溶液逐渐变黄, 反应 2 h 后分液。有机相用去离子水洗涤直至用 AgNO_3 溶液检验洗液无溴离子。加入无水硫酸钠干燥后抽滤, 旋蒸除去溶剂, 得到 1.1 g 白色粉末状离子液体 $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{PF}_6$ (**IL**), 产率 65%。¹H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.83~7.45 (m, 25H, Ph), 3.19~3.12 (m, 2H, CH_2), 2.34~2.27 (m, 2H, CH_2), 1.76~1.71 (m, 2H, CH_2), 1.66~1.58 (m, 4H, CH_2); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 135.3 (*d*, *J* = 3 Hz, Ph), 133.4 (*d*, *J* = 10 Hz, Ph), 132.9 (*d*, *J* = 97 Hz, Ph), 131.7 (*d*, *J* = 3 Hz, Ph), 130.7 (*d*, *J* = 9 Hz, Ph), 130.6 (*d*, *J* = 12 Hz, Ph), 128.7 (*J* = 12 Hz, Ph), 117.8 (*d*, *J* = 86 Hz, Ph), 31.1 (*t*, *J* = 16 Hz, $\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 28.8 (*d*, *J* = 71 Hz, $\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2$), 22.1 (*d*, *J* = 4 Hz, $\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 21.9 (*d*, *J* = 52 Hz, $\text{P}^+\text{-CH}_2$), δ 20.9 (*d*, *J* = 3 Hz, $\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 32.8 (s, $\text{P}=\text{O}$), 23.5 (s, P^+), -144.3 (hept, PF_6^-)。离子液体的总体合成路线如图 1 所示。

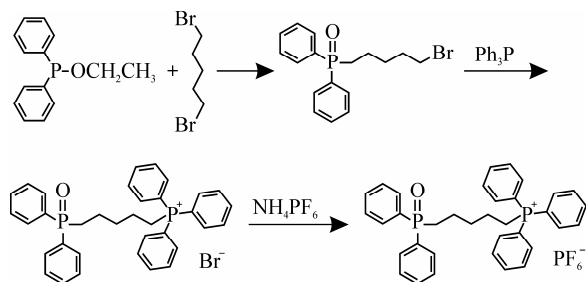


图 1 离子液体的合成路线

1.3 稀土配合物的制备

将 Eu_2O_3 溶于浓硝酸, 缓慢蒸发得到 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 。取 0.6 g (0.93 mmol) 离子液 $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{PF}_6$ 置于 50 mL 烧瓶中, 加入 5 mL 二氯甲烷溶解, 并加入 0.14 g (0.31 mmol) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 室温下搅拌 20 min, 使其充分溶解, 得到黄色液体, 旋蒸, 得到 0.67 g 白色粉末状稀土配合物 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$, 产率 91%。

1.4 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3/\text{PMMA}$ 复合膜的制备

将配合物 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 分别与 PMMA 树脂以 0%, 3.8%, 7.4%, 12%, 23%, 33% (质量分数) 的质量比溶于 3 mL 二氯甲烷中, 得到编号为 1~6 的溶液。分别将 6 组溶液完全置于面积相同的载玻片, 拉模, 干燥避光晾干, 得到透明的 PMMA 复合膜材料^[10-12]。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

将 **IL**、 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 、PMMA 和 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3/\text{PMMA}$ 样品分别溶于二氯甲烷中, 在 4000~400 cm^{-1} 范围内进行了红外光谱的测定 (KBr 压片法), 具体图谱如图 2 所示。

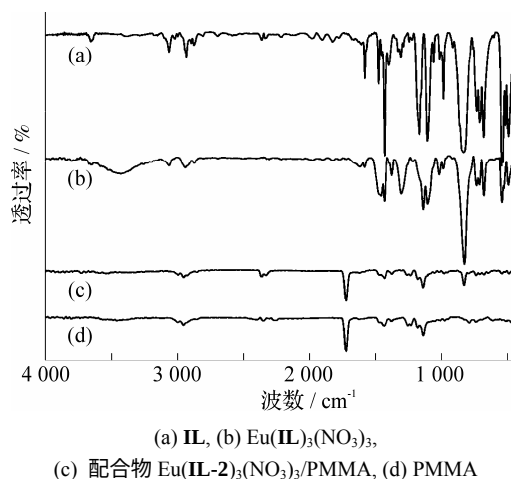


图 2 红外光谱

表 1 列出 **IL**、 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3/\text{PMMA}$ 的红外特征吸收峰归属。图 2(b) 显示, 稀土配合物 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 的强吸收带 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰为 1147 cm^{-1} , 与 **IL** 相比向低波数移了 30 cm^{-1} , 说明 $\text{P}=\text{O}$ 键中的氧原子与 Eu^{3+} 配位后, 电子云向 Eu^{3+} 转移, 使磷氧双键的力常数降低。同时 423 cm^{-1} 吸收峰归属于 Eu-O 振动, 也证实了配位键的形成^[13]。

表1 特征红外吸收带归属

吸收峰	IL	Eu(IL) ₃ (NO ₃) ₃	Eu(IL) ₃ (NO ₃) ₃ /PMMA
$\nu_{\text{Ar-H}}$	3 058	3 062	-
$\nu_{\text{C-H}}$	2 925, 2 865	2 938, 2 865	2 950, 2 995
$\nu_{\text{C-C}}$	1 585, 1 483	1 591, 1 467	-
$\nu_{\text{P=O}}$	1 174	1 147	-
$\nu_{\text{P-F}}$	845	845	841
$\nu_{\text{Eu-O}}$	-	423	423

从复合膜 Eu(IL)₃(NO₃)₃/PMMA(c)的红外图谱中可见,除基质 PMMA 的特征吸收外,还可观察到 Eu³⁺离子液体配合物的特征吸收峰,PF₆⁻基团在 841 cm⁻¹处有特征吸收峰, Eu-O 在 423 cm⁻¹处有振动吸收峰.但由于被稀释,吸收强度减弱.

2.2 热稳定性分析

热稳定性是离子液体优于传统有机配体的主要特质,对离子液体 IL 和稀土配合 Eu(IL)₃(NO₃)₃ 进行热重分析,发现两者都具有很好的热稳定性,320℃左右才开始明显失重. PMMA 和 Eu(IL)₃(NO₃)₃/PMMA 薄膜(Eu(IL)₃(NO₃)₃ 质量分数 33%)的热分解失重过程(氮气, 10℃·min⁻¹)如图 3 所示.由图可见, 255℃以下两者都很稳定,只有少量物理吸附的水分失去(2.5%质量分数),但稀土离子液体配合物的加入减缓了 PMMA 的分解速率,可能稀土离子起到了一定的交联作用.这说明加入配合物后,不仅增加了材料的光学性能,还使其热稳定性增强.

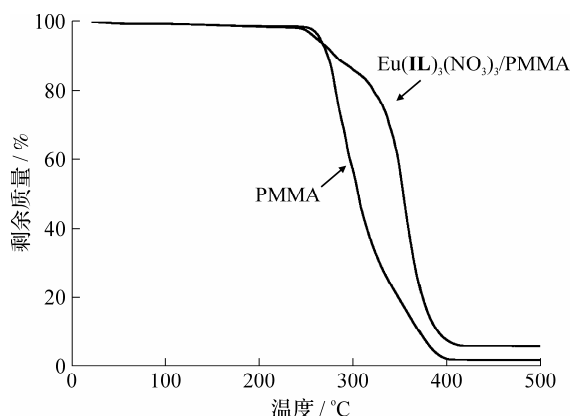


图3 PMMA 和 Eu(IL)₃(NO₃)₃/PMMA 的热分析曲线

2.3 紫外光谱分析

以二氯甲烷作溶剂,测定配体 IL(浓度为 3×10^{-4} mol·L⁻¹),配合物 Eu(IL)₃(NO₃)₃(浓度为 1×10^{-4}

mol·L⁻¹)的紫外吸收光谱.

结果表明,配体 IL 是吸收和能量传递的主要来源,且形成配合物后,紫外吸收峰强度增大,其中波长 225~250 nm 区域吸收强度增大为 IL 的 1.3 倍,最大吸收峰红移了 2 nm,进一步验证了红外光谱中 IL 与 Eu³⁺配位的结果,配合物的形成增大了共轭体系,使得 π 轨道间的能级差 ΔE 减小, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁红移.

以纯 PMMA 膜作为空白参比,在 220~290 nm 范围内测定 Eu(IL)₃(NO₃)₃/PMMA 复合膜的紫外-可见吸收光谱.检测 Eu(IL)₃(NO₃)₃/PMMA 薄膜(Eu(IL)₃(NO₃)₃ 质量分数为 7.4%)的紫外光谱,发现吸收峰与配合物的十分相似,吸收强度几乎不变,峰位变宽,说明高分子复合薄膜中 PMMA 未影响配体与 Eu³⁺间的能量传递.

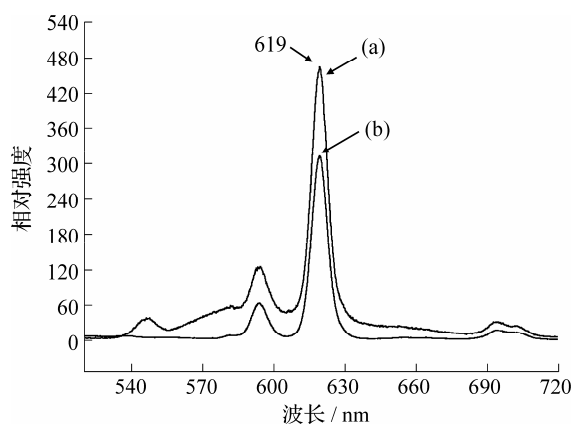
2.4 荧光性能分析

固定发射波长为 619 nm,检测浓度为 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 的 Eu(NO₃)₃ 水溶液和 Eu(IL)₃(NO₃)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液的激发光谱,得到激发波长为 272 nm.

固定激发波长 272 nm,分别得到这 2 种物质的发射光谱.结果显示, Eu(IL)₃(NO₃)₃ 溶液在 619 nm 发射峰(⁵D₀→⁷F₂ 跃迁)^[14]强度是 Eu(NO₃)₃ 的 11 倍, Eu³⁺经离子液体配位后荧光强度大大增强.表明配合物中 IL 能够有效地吸收并传递能量,达到敏化稀土发光的效果.离子液体配位功能化改造,可以有效地改善稀土发光性能.

掺杂有 Eu(IL)₃(NO₃)₃ 的 PMMA 复合材料的荧光光谱如图 4 所示.固定激发波长为 272 nm,以二氯甲烷溶液为溶剂,检测样品浓度为 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 的 Eu(IL)₃(NO₃)₃ 和 Eu(IL)₃(NO₃)₃/PMMA 的发射光谱.值得注意的是,在相同 Eu³⁺浓度下,复合高分子材料的稀土离子特征峰的荧光强度(a)比配

合物(b)略强, 表明 PMMA 的添加不仅没有影响 Eu^{3+} 的荧光性能, 反而两者间微弱的作用可能改善了 Eu^{3+} 配合物周围环境的刚性, 能量转移效率提高, 进而使发光强度增强。

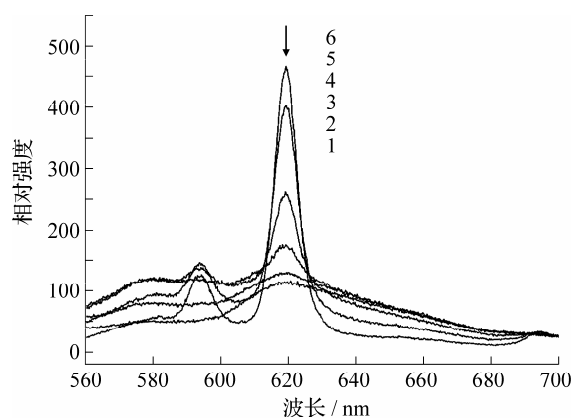


(a) $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ in CH_2Cl_2 , (b) $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ in CH_2Cl_2

图 4 发射光谱

2.5 Eu^{3+} 质量分数对复合膜荧光强度的影响

为了研究 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 的加入量对复合膜荧光强度的影响, 配制 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 质量分数分别为 0.2%, 0.4%, 0.8%, 1.6%, 3.2%, 6.2% 的 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3/\text{PMMA}$ 的 CH_2Cl_2 溶液, 在 272 nm 激发光下, 测定体系的荧光发射强度, 具体荧光发射谱如图 5 所示。



1~6 号分别对应稀土配合物的质量分数为 0.2%, 0.4%, 0.8%, 1.6%, 3.2%, 6.2%

图 5 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3/\text{PMMA}$ (CH_2Cl_2 溶液) 荧光发射谱

从图 5 可见, $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3/\text{PMMA}$ 的主要发射峰为 619 nm (Eu 的特征发射峰位置), Eu^{3+} 质量分数在实验范围内依次增加时, 619 nm 处的特征发射强度持续增强, 与文献[15]报道一致, 而 6 号复合物溶液在 619 nm 处的发射强度是 1 号的 3 倍。

将制作的 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3/\text{PMMA}$ 复合材料薄膜置于 254 nm 的紫外光下激发, 观察到如图 6 所示的稀土离子特征荧光。从图 6 还可以观察到, 即使 Eu^{3+} 质量分数为 3.8% 的复合膜也能发射肉眼可见的红色荧光; 随着 Eu^{3+} 含量增大, 薄膜发光亮度增大, 但复合膜的力学性能变差, 易脆不易成膜且透明度有所降低。



1~6 号 Eu 配合物质量分数分别对应于 0%, 3.8%, 7.4%, 12%, 23%, 33%

图 6 254 nm 的紫外光激发下的复合膜荧光图

3 结论

合成了一种有机磷功能化离子液体 IL 及其稀土铈配合物 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 。荧光光谱研究表明, $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 溶液在紫外光照射下能发出稀土离子的特征红光荧光, 且峰形尖锐, 单色性好。

制备了 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 掺杂的 PMMA 高分子复合材料, 即使在低 Eu^{3+} 含量时, 也能发出肉眼可观察到的红光, 且光强度随着加入量的增加程增强趋势。热重分析表明 $\text{Eu}(\text{IL})_3(\text{NO}_3)_3$ 能有效地增强 PMMA 的热稳定性, 热分解温度在 330°C 以上。综上所述, 该复合膜具有良好的光谱性能、热稳定性和机械强度, 可作为一种潜在的光能转换和光致发光材料。

此外, 由于 P—O 键或 P—C 键具有很好的稳定性, 有机磷化合物作为阻燃剂有无烟、低毒等绿色环保优势, 耐水、耐候以及耐迁移等特点, 在阻燃领域十分令人瞩目^[16-17], 该季磷盐离子液体稀土配合物掺杂到 PMMA 聚合物中, 有望增强聚合物基底的阻燃性。相关性研究在进行中, 以期获得综合性能更全面的功能复合材料。

参考文献:

- [1] BÜNZLI J C G, PIGUET C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions[J]. Chemical Society Reviews, 2005, 34:1048-1051.

- [2] 李文连. 显示技术用稀土有机和稀土无机荧光体研究新进展[J]. 液晶与显示, 2002, 17(5):335-338.
- [3] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:116-150.
- [4] 吴泽钦. 稀土配合物发光材料的研究进展[J]. 化工中间体, 2011(8):9-15.
- [5] 吕志军, 魏长平, 任晓明, 等. 新型稀土 Eu, Tb(III)芳香羧酸配合物的合成及发光性能[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(4):410-413.
- [6] 石家华, 孙逊, 杨春和, 等. 离子液体研究进展[J]. 化学通报, 2002(4):243-250.
- [7] 张锁江, 吕兴梅. 离子液体——从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006:22-39.
- [8] 顾志国, 王宝祥, 庞春燕, 等. 含稀土离子液体[C_{nmim}][Ln(NO₃)₄]的合成、表征及荧光性能研究[J]. 化学学报, 2012, 70:2501-2505.
- [9] RU Q R, WANG Y G. Thermally reversible, flexible, transparent, and luminescent ionic organosilica gels[J]. Eur J Inorg Chem, 2013, 58:2342-2349.
- [10] 宋亚娇, 孙晶. 稀土钇掺杂 Eu(TTA)₃/PMMA 温敏漆的制备及性能分析[J]. 无机化学学报, 2013, 29(6):1171-1175.
- [11] 吴瑾光, 鲍春丽. 含三价铕荧光络合物与聚甲基丙烯酸甲酯的发光材料[J]. 高分子学报, 2000(4):393-396.
- [12] 安保礼, 罗一帆, 叶剑清, 等. 稀土配合物 Na₃Eu(DPA)₃掺杂的 PMMA 树脂的制备及其发光性能研究[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(3):268-270.
- [13] 赵曙辉, 李文刚, 刘军, 等. 稀土配合物 Eu(TTA)₃Phen 掺杂的 PMMA 树脂的制备及其发光性能研究[J]. 新材料, 2003(4):15-19.
- [14] PEREIRA C C L, DIAS S, COUTINHO I, et al. Europium(III) Tetrakis(β-diketonate) complex as an ionic liquid: A calorimetric and spectroscopic study[J]. Inorg Chem, 2013, 52:3755-3764.
- [15] 易松, 杨永兵, 杨廷海, 等. 含 Eu 络合物掺杂的 PMMA 光致发光薄膜的制备与表征[J]. 材料导报(研究篇), 2013, 27(2):86-89.
- [16] 罗锐斌, 欧育湘. 新型高效磷酸酯类阻燃剂的合成及应用[J]. 精细化工, 1993(4):35-38.
- [17] 贡长生, 朱丽君. 磷系阻燃剂的合成和应用[J]. 化工技术经济, 2002(2):9-12.

Preparation and Fluorescence of Eu³⁺-containing Phosphorous Ionic Liquid Film

ZANG Man-lu, LI Zhun, SHI Rui-kai, HUANG Fei-long, GUO Miao, LIANG Hong-ze^{*}
(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this article, a new phosphorous ionic liquid ([Ph₃PC₅P(O)Ph₂][PF₆]) is synthesized and is coordinated with Eu³⁺ to obtain the Eu³⁺-containing ionic liquid, Eu(IL)₃(NO₃)₃. In addition, the PMMA films doped with Eu(IL)₃(NO₃)₃ (Eu (IL)₃(NO₃)₃ /PMMA) have been prepared by dissolving those two compounds. The further testing results show that the added Eu³⁺ complex can effectively enhance the thermal stability of Eu³⁺ doped films. The films also emit narrow red light strongly under UV lamp, which can be intensified by adding more Eu³⁺ and fluorescence quenching is not identified in the conducted experiments.

Key words: phosphorous ionic liquid; lanthanides; light-emitting film; PMMA

(责任编辑 章践立)