

# 用甩胶喷雾热分解方法制备羧酸铕配合物光致发光薄膜的研究

Study of Photoluminescence Films of Carboxylic Acid Complexes with Europium Prepared with Spin-coating Spray Pyrolysis Method

武光明, 王 怡, 靳 力, 韩 彬, 邢光建, 江 伟  
(北京石油化工学院, 北京 102617)

WU Guang-ming, WANG Yi, JIN Li, HAN Bin, XING Guang-jian, JIANG Wei  
(Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**摘要:** 配置羧酸铕配合物溶于二甲基亚砷中形成溶液, 经 TG 确定甩胶喷雾热分解成膜温度为 120℃, 制备薄膜设备为自制, 通过实验摸索各实验参数, 成功制备了羧酸铕配合物光致发光薄膜。用 320nm 的紫外光照射, 测量 633nm 激发红光强度发现速随膜厚增加激发光强接近粉体。SEM 显示形成的薄膜并不理想, 但不影响发光。650℃对样品退火, 没有红色激发光谱。

**关键词:** 甩胶喷雾热分解; 羧酸铕配合物; 光致发光; 薄膜

中图分类号: O614.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0046-04

**Abstract:** Carboxylic acid complexes with europium were dissolved in DMSO to form solution. The temperature of spin-coating spray pyrolysis for preparing films was determined by TG as 120℃. The photoluminescence films of carboxylic acid complexes with Europium were prepared successfully through exploring the experimental parameters with home-made equipment. Radiating with 320nm UV and measuring of excited intensity of 633nm red light, the results showed that excited intensity is closed to that of powder with increasing of the film thickness. SEM showed that the as-prepared films is not ideal, but does not affect luminescence. The photoluminescence spectrum showed that the films had no red excitation spectrum after annealing at 650℃.

**Key words:** spin-coating spray pyrolysis; carboxylic acid complexes with europium; photoluminescence; thin film

稀土发光材料由于在信息显示、高效照明、荧光探伤、太阳能利用、塑料和玻璃行业的广泛应用<sup>[1]</sup>, 近几年其合成制备及理论研究日益活跃, 尤其是纳米技术的发展, 进一步促进了稀土发光材料的研究<sup>[2]</sup>。稀土发光材料的研究内容主要集中在稀土化合物纳米微粒(粉)的范围, 而对稀土配合物和有应用意义的稀土发光薄膜的研究相对较弱。目前, 合成含稀土配合物纳米薄膜的方法主要有: 机械溶混法、旋涂法、电沉积法、溶胶-凝胶法、LB 膜技术等<sup>[3]</sup>。喷雾热分解法主要应用于稀土发光材料纳米粉的制备<sup>[4]</sup>。Golego N 等也用喷雾热分解方法制备了 Eu 掺杂的 BAM (BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu) 多晶薄膜<sup>[5]</sup>。A. Esparza 用喷雾热分解方法制备了 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: RE (Tb, Eu, Ge) 薄膜<sup>[6]</sup>。本研究在参考文献[7]的基础上, 利用自己研制的甩胶喷雾热分

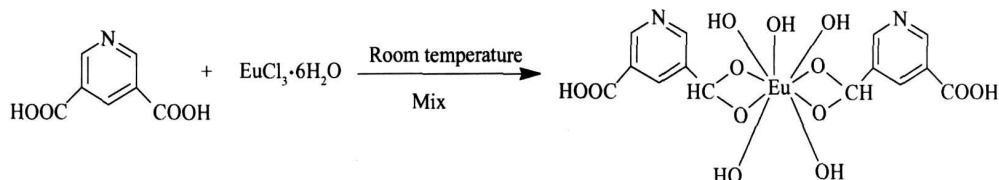
解制备薄膜设备成功制备了羧酸铕配合物光致发光薄膜。

## 1 实验与讨论

### 1.1 溶液制备

取两个 50mL 小烧杯。称取 3, 5-二甲酸吡啶 0.3mmol (0.0499g) 和 0.2mmol (0.0735g) 的 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 配体的溶解是水和乙醇的混合溶剂, 加入 5mL 乙醇和 7mL 水溶解配体, 2mL 水溶解 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 调 pH=5~7, 然后搅拌 30min 后直接过滤到小试管中, 滤出的固体物质待用。取 10mL 二甲基亚砷 (DMSO) 倒入 80mL 小烧杯中, 取 [Eu<sub>2</sub>(pdc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sub>n</sub>·3nH<sub>2</sub>O 0.010g 溶于 DMSO 中, 将烧杯放入

超声波清洗机中震荡 10min 直到溶解。取出溶液, 封好待用。



## 1.2 原料的 TG 分析

取制得的原料 7.9mg 压成小片,然后做 TG 分析(见图 1)。由图 1 可以看出,配合物在受热分解时,在 50~ 160 失重 16.270%,这是配合物的游离水分解,温度在 160~ 450 时,配合物相对稳定,失重 4.548%,这是配合物的结合水的分解。当温度超过 500 时配合物开始分解,失重 30.605%。故选定 120 喷雾热分解的衬底温度,选 650 为样品退火温度。

### 1.3 实验设备

本实验用的甩胶喷雾热分解成膜装置为自制设备<sup>[8]</sup>,如图2所示。氮气作为载气,溶液经雾化器成雾进入喷头内,喷向反应器内预先加热的高速旋转基板,热解后的废气由抽风机排走。

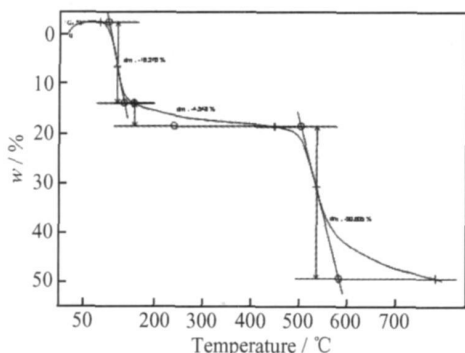


图 1 Eu 配合物的 TG 分析

Fig. 1 TG Analysis Curves of Eu complexes

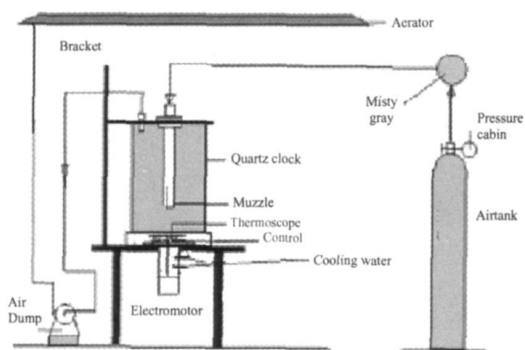


图 2 自制甩胶喷雾热分解制备薄膜装置

Fig. 2 Equipment preparing films by spin-coating spray pyrolysis with home-made

#### 1.4 试样制备过程

将洁净的载玻片基板放在加热板上,载气流量调

节范围为 0~ 100mL/min, 工作温度在 120 左右, 转速为 200~ 6000r/min, 转子部分通冷却水降温。反应室外壁采用直径 200mm 高 220mm 的石英钟罩。喷嘴距离基板为 6cm。保温时间选取 10min; 液流量选取 2.5, 3.0mL/min(以小球顶部为准)。喷气时间 10min 和 20min, 喷气压强选择 0.2MPa, 可得到钕配合物薄膜样品两组共 10 个, 编号 S<sub>p-1</sub> 至 S<sub>p-10</sub>。

## 2 结果与讨论

## 2 1 发光强度测试

用 JG2 型激光功率指示计测量样品, 每个样品测 5 次取平均值。由于样品受紫外灯(320nm)激发发出的是红光, 为可见光波段, 红光的波长范围在 620~760nm, 在激光功率指示计上选中波长 633nm, 量度范围取 20 W。表 1 是在相同浓度不同条件所制得样品的光功率读数。

由表 1 结合不同的实验条件可以发现在相同的喷雾时间, 转速越大, 功率就越大, 光强越大; 流量越大, 功率就越大, 光强就越大。在相同的转速下, 喷雾时间越长, 气体流量越大, 功率就越大, 光强越大。随着流量, 转速和喷雾时间的增长, 薄膜的发光强度逐渐接近粉体的发光强度。

图 3 是不同条件制得的样品在紫外灯照射下的发光图片。

## 2.2 荧光性质的研究

Eu 配合物的发射光谱和激发光谱(见图 4), 配合物呈现较强  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁谱带, 说明配合物被激发时, 被激发的(或吸收光子能量)主要是配体, 而中心离子  $\text{Eu}^{3+}$  没有被激发或只有极少部分被激发, 配合物中配体与中心发光离子之间存在能量传递, 配体吸收的能量大部分传递给发光离子, 从而使其荧光强度增加。本实验使用紫外照射光波长为 320nm, 测量红色光波长为 633nm。

## 2.3 SEM 电镜扫描

图 5 为样品 S<sub>P-10</sub> 的 SEM, 能够比较清楚的观察薄膜的结构, 是胶连分布的片状结构, 薄膜间存在裂缝。这是溶剂蒸发和有机物分解产生残余应力所致。

表 1 发光强度测试  
Table 1 Measuring intensity of the light

Power of light	1/ W	2/ W	3/ W	4/ W	5/ W	Average power/ W	V oltagel V
S <sub>p</sub> 1	0.63	0.65	0.66	0.64	0.65	0.65	0.18
S <sub>p</sub> 2	0.63	0.67	0.72	0.76	0.69	0.69	0.20
S <sub>p</sub> 3	0.48	0.47	0.43	0.45	0.44	0.46	0.10
S <sub>p</sub> 4	0.82	0.89	0.87	0.86	0.86	0.86	0.21
S <sub>p</sub> 5	0.97	0.96	0.96	0.95	0.96	0.96	0.22
S <sub>p</sub> 6	0.54	0.55	0.57	0.53	0.53	0.55	0.10
S <sub>p</sub> 7	0.63	0.53	0.64	0.65	0.67	0.62	0.11
S <sub>p</sub> 8	0.53	0.64	0.63	0.57	0.59	0.59	0.14
S <sub>p</sub> 9	0.69	0.71	0.75	0.74	0.72	0.72	0.20
S <sub>p</sub> 10	1.13	1.14	1.24	1.15	1.11	1.15	0.24
Vermicelli	1.84	1.96	1.85	1.87	1.89	1.88	0.40

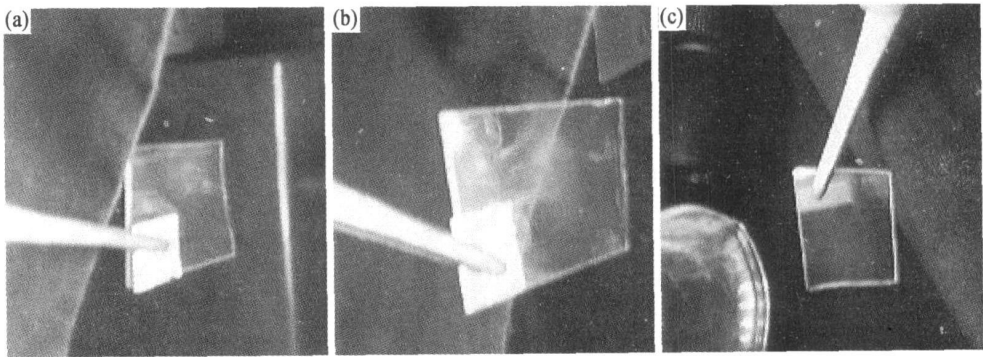


图 3 不同条件下样品在紫外灯照射下的发光情况  
(a) Sp-8 10min, 400r/min, 2.5L/min; (b) Sp-9 10min, 400r/min, 3L/min; (c)Sp-10 20min, 500r/min, 3L/min  
Fig. 3 Irradiance of the samples under UV radiation at various conditions  
(a) Sp-8 10min, 400r/min, 2.5L/min; (b) Sp-9 10min, 400r/min, 3L/min; (c)Sp-10 20min, 500r/min, 3L/min

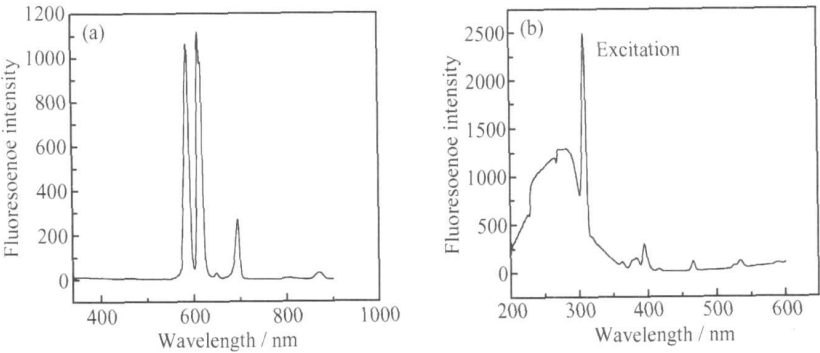


图 4 Eu 配合物的发射光谱(a)激发光谱(b)  
Fig. 4 Emission spectrum (a) and excitated spectrum (b) of Eu complexes

2 4 退火结果

在 650 下对样品进行退火 2h, 但光学测定没有激发的红色光谱。

3 结论

(1) 采用甩胶喷雾热分解法成功地制备了羧酸铈

配合物光致发光薄膜。

(2) 采用二甲基亚砷( DM SO) 对粉体的溶解性最好。

(3) 结合 TG 分析和退火试验, 选定 120 为衬底的加热温度。120 制备的样品为比较理想的样品。650 下对样品进行退火 2h, 但没有了激发的红色光谱。

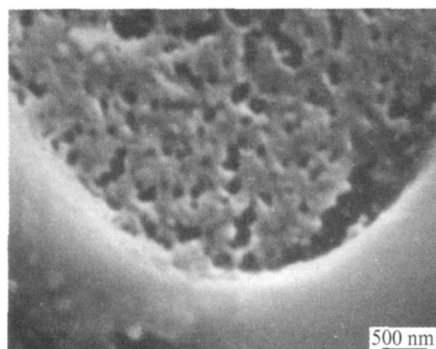


图5 120 °C 沉积 20min(Sp-10) SEM

Fig 5 SEM image annealed at 120 °C for 20 min

(4) 相同浓度下, 随着流量、转速和喷雾时间的增长, 薄膜的发光强度逐渐接近粉体的发光强度, 发光亮度越来越明显。

(5) 通过 SEM 电镜扫描可以看到薄膜表面比较粗糙, 为粉体堆砌而成, 薄膜表层为片状结构, 薄膜间存在裂缝, 但不影响发光。

## 参考文献

- [1] 李晓丽, 刘跃, 张忠义, 等. 我国稀土发光材料产业现状与展望[J]. 稀土, 2007, 28(2): 91–94.
- [2] 邱关明, 耿秀娟, 陈永杰, 等. 纳米稀土发光材料的光学特性及软

化学制备[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 109–114.

- [3] 黄永平.  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  薄膜的制备及发光性能的研究[J]. 感光科学与光化学, 2007, (02): 110–114.
- [4] 周永慧, 林君, 于敏. 喷雾热解法制备发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2002, (05): 503–508.
- [5] GOLEGO N, STUDENIKIN S A, COEIVERA M. Thin film  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}$  phosphor prepared by spray pyrolysis[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(5): 1993–1996.
- [6] ESPARZA A, GAREIA M, FALEONY C. Structural and photoluminescent characteristic of yttrium-aluminum oxide films doped with Tb, Eu or Ce[J]. Thin Solid Films, 1998, 325(1–2): 14–18.
- [7] SHIA Q S, ZHANG S, WANG Q. Synthesis and crystal structure of metal-organic frameworks  $[\text{Ln}_2(\text{pydc}-3, 5)_3(\text{H}_2\text{O})_9]\text{n}_3\text{n}$   $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ;  $\text{pydc}-3, 5 = \text{pyridine}-3, 5\text{-dicarboxylate}$ ) along with the photoluminescent property of its europium one[J]. Journal of Molecular Structure, 2007, 837: 185–189.
- [8] 武光明, 朱江. 用胶喷雾热分解制备薄膜装置[P]. 中国专利: 2007, 10304424. 7. 2007.

基金项目: 北京市教委资助项目(KM200610017009)

收稿日期: 2008-06-15; 修订日期: 2008-08-19

作者简介: 武光明(1958), 男, 教授, 主要从事纳米材料和薄膜制备的研究, 联系地址: 北京石油化工学院(102617)。E-mail: wuguangming@bipr.edu.cn

(上接第 45 页)

(2) 当 MWNTs 含量达到 3% 以上时, 尽管可使复合材料的室温电阻率稍有减小, 但却使复合材料的 PTC 强度迅速降低, 以至丧失了作为优异 PTC 功能材料的实际使用价值。

## 参考文献

- [1] DISHOVSKY N, GIGOROVA M. On the correlation between electromagnetic waves absorption and electrical conductivity of carbon black filled polyethylenes[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 403–409.
- [2] SCHWARTZ G, CERVENY S, MARZOCCA A T. A numerical simulation of the electrical resistivity of carbon black filled rubber[J]. Polymer, 2000, 41: 6589–6595.
- [3] DAS N C, KHASTGIR D, CHAKIT K, et al. Electromagnetic interference shieldingiveness of carbon black and carbon fiber filled EVA and NR based composites[J]. Composites, 2000, 31: 1069–1081.
- [4] PREMAMOY G, AMIT C. Conducting carbon black filled EPDM vulcanizates: assessment of dependence of physical and me-

chanical properties and conducting character on variation of filler loading[J]. European Polymer Journal, 2000, 36: 1043–1054.

- [5] 易回阳, 肖建中. 金属及其化合物填充聚合物 PTC 材料的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(6): 48–51.
- [6] ALLAOUI A, BAIS, CHENG H M, et al. Mechanical and electric properties of a MWNT/epoxy composite[J]. Composites Science and Technology, 2002, (62): 1993–1998.
- [7] STEPHEN C, NGUGEN T P, LAHR B, et al. Raman spectroscopy and conductivity measurements on polymer-multiwalled carbon nanotube composites[J]. J Mater Res, 2002, 17(2): 396–400.
- [8] 易回阳, 陈芳, 罗四清. 高密度聚乙烯/碳纳米管复合材料 PTC 特性研究[J]. 功能材料, 2007, 38(增刊): 610–612.

基金项目: 湖北省教育厅重点科研资助项目(D200622004)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-18

作者简介: 易回阳(1963), 男, 教授, 博士, 主要从事物理化学和高分子功能材料的研究工作, 联系地址: 湖北黄石湖北师范学院化学与环境工程学院(435002)。E-mail: huiyang@sina.com