

文章编号: 1000-7032(2010)01-0131-06

La³⁺ 掺杂 Eu³⁺ 偏苯三酸邻菲咯啉三元配合物的合成和荧光性能

张 鋈, 董丽敏*, 姜建新, 张显友

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 以偏苯三酸(TLA)为第一配体, 邻菲咯啉(phen)为第二配体, 合成了铈偏苯三酸邻菲咯啉及铈镧系列发光配合物 Eu_{1-x}La_x(TLA)phen(x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8)。通过红外光谱、TG-DTG 和扫描电子显微镜对配合物进行了表征; 通过荧光光谱分析, 探讨了掺杂荧光惰性离子对三元配合物的发光性能的影响。结果表明: 该系列配合物均表现为强的 Eu³⁺ 的特征荧光, La³⁺ 的掺入能增强配合物的的荧光强度, 但发射峰的位置基本上没有变化, 其中⁵D₀→⁷F₁ 和⁵D₀→⁷F₂ 的跃迁发射较强, 所有掺杂配合物的荧光强度都大于未掺杂的配合物的荧光强度。

关键词: 稀土配合物; 偏苯三酸; 掺杂; 荧光强度

中图分类号: O482.31; O614.33

PACS: 78.55.Kz

PACC: 7855K

文献标识码: A

1 引 言

稀土芳香羧酸配合物, 因其发光单色性好、发光强度高、具有很高的内量子效率, 且具有较高的稳定性而成为一类性能良好的发光材料^[1-3]。近年来对稀土芳香羧酸配合物的发光性能的研究日益受到人们的关注^[4-9]。已有的研究表明: 在稀土芳香羧酸配合物中, 通过掺杂荧光惰性离子, 可以有效地增强荧光强度。偏苯三酸作为性能良好的有机配体, 具有多种配位形式, 形成的配合物刚性和热稳定性都很好。以偏苯三酸为配体合成稀土配合物已有文献报道^[10], 但以偏苯三酸为第一配体, 邻菲咯啉为第二配体, 铈-镧为中心体的稀土配合物却鲜有报道。

本文采用共沉淀法合成了 La³⁺ 掺杂的三元配合物 Eu_{1-x}La_x(TLA)phen(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8)。用红外光谱、TG-DTG 和扫描电子显微镜对其进行了表征, 测试了配合物的荧光光谱, 并讨论了掺杂离子对中心离子荧光性能的影响。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

Eu₂O₃、La₂O₃ 纯度为 99.99% (购自包头稀土

研究院), 偏苯三酸酐化学纯(江苏正丹化学工业有限公司), 邻菲咯啉分析纯(天津天新精细化工开发中心), 其他试剂均为分析纯。

红外光谱采用美国尼高力公司 AVATAR370 型傅里叶红外分光光度计测定; 热分析采用美国 Perkin Elmer 公司 Pyris 6 TGA 热分析仪, 升温速率为 20 °C/min; 扫描电镜采用菲利普公司生产的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜; 荧光光谱采用 RF5301-PC 型荧光分光光度计测定。

2.2 配合物的合成

分别将一定量的 Eu₂O₃ 和 La₂O₃ 加热溶于浓盐酸中, 水浴蒸干后加入乙醇溶液中, 制得 0.1 mol/L 的 EuCl₃ 和 LaCl₃ 溶液。称取适量的偏苯三酸酐加入适量蒸馏水水解制成 0.1 mol/L 的 TLA 溶液。称取适量的邻菲咯啉加入乙醇溶液溶解, 制成 0.1 mol/L 的 phen 溶液。按 Eu_{1-x}La_x(TLA)phen(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8) 进行原料配比, 合成系列 La³⁺ 掺杂铈偏苯三酸邻菲咯啉三元配合物。具体操作为分别取 EuCl₃ 和 LaCl₃ 溶液, 按一定体积混合均匀, 搅拌下加入 TLA 溶液和 phen 溶液, 80 °C 水浴加热搅拌。用 2 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 6~7, 有

收稿日期: 2009-07-28; 修订日期: 2009-10-14

基金项目: 黑龙江省青学术骨干计划; 哈尔滨理工大学青年拔尖创新人才培养计划资助项目

作者简介: 张鋈(1986-), 女, 湖北人, 主要从事稀土有机配合物的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: dlm@hrbust.edu.cn

白色沉淀生成,继续搅拌反应 1 h。静置,抽滤,洗涤,80 °C 真空干燥至恒重即得白色固体配合物。

3 结果与讨论

3.1 配合物的溶解性能

这一系列配合物均为白色粉末状固体,不溶于水、甲醇、乙醇、四氯化碳、苯、丙酮、三氯甲烷,能溶于二甲亚砜和 N,N-二甲基甲酰胺。

3.2 配合物的红外光谱

用 KBr 压片,波数在 300 ~ 4 000 cm^{-1} 范围内测定一系列稀土配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x(\text{TLA})\text{phen}$ 的红外光谱。各配合物的红外光谱都相似,表明它们有相似的结构。图 1 给出了 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 的红外光谱图。

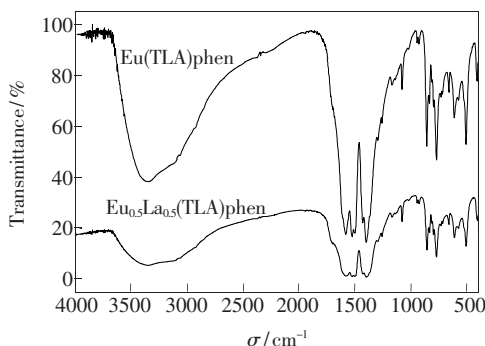


图 1 配合物 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 的红外光谱

Fig. 1 The FTIR spectra of $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ and $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$

已知偏苯三酸钠的羧基反对称伸缩振动峰 $\nu_{\text{as}} = 1\,569\text{ cm}^{-1}$, 对称伸缩振动峰 $\nu_{\text{s}} = 1\,379\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 190\text{ cm}^{-1}$ ^[11]。形成配合物后,对于 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 来说,偏苯三酸钠的羧基反对称伸缩振动峰 ν_{as} 分别向低波数方向移至 $1\,527\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,525\text{ cm}^{-1}$, 对称伸缩振动吸收峰 ν_{s} 向高波数方向移至 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,408\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu$ 分别为 127 cm^{-1} 和 117 cm^{-1} , 可推断配体中的 COO^- 主要是以螯合双齿方式与稀土离子配位。此外,在 860 cm^{-1} 和 $774, 859\text{ cm}^{-1}$ 及 774 cm^{-1} 的吸收峰则分别对应着偏苯三酸中苯环 1,2,4 位取代的 C—H 面外弯曲振动。

在游离 phen 的 IR 谱中,具有 4 个特征峰,它们是 $1\,588\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=N 伸缩振动峰, $1\,622\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=C 伸缩振动峰, 852 cm^{-1} 和 739 cm^{-1} 的 C—H 面外弯曲振动^[12]。形成配合物后,

除了 C=N 伸缩振动峰保留且分别向低波数移动至 $1\,583\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$, 其余三个特征峰均消失,这是因为 phen 中 N 原子参与了配位,造成电子云密度降低,相应地特征吸收峰发生位移。

在配合物中出现了位于 $3\,349\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,356\text{ cm}^{-1}$ 的 O—H 伸缩振动峰,说明配合物中有水分子。在 511 cm^{-1} 和 510 cm^{-1} 的吸收峰为稀土离子与氧配位产生的伸缩振动峰。这些在很大程度上证明了配合物的形成。从红外分析结果可以看出,配体表现为螯合双齿配位模式,如图 2 所示。

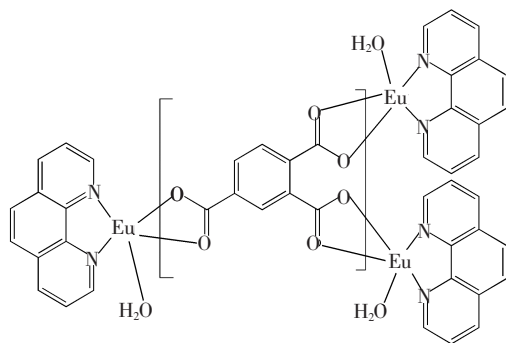


图 2 三元配合物的配位结构

Fig. 2 Coordination structure of the complex

3.3 配合物的热分析

采用美国 Perkin Elmer 公司 Pyris 6 TGA 热分析仪,升温速率为 $10\text{ °C}/\text{min}$, N_2 气氛,测试温度范围为室温至 800 °C 。各配合物的热分析图谱相似,表明它们有相似的分解机理。两种配合物 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 的 TG-DTG 曲线如图 3 所示。

从图 3(a) 中可以看出:该配合物在 30 °C 即分解,其热分解过程主要分为两步,每步分解最大失重率的温度分别为 $103, 271, 565, 612\text{ °C}$ 。第一步分解温度在 $30\sim 189\text{ °C}$ 之间,失重率为 5.38% (理论失重 5.41%),相当于失去 1.7 个水分子,由于失重温度较低,可断定水分子在配合物中属于结晶水。第二步分解温度在 $189\sim 763\text{ °C}$ 之间,失重率为 35.33% (理论失重 34.93%),相当于失去 1 个 phen、1 个 C 和 0.5 个 O,反应最后生成 $\text{Eu}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5)_2$ 。由 DTG 曲线可以看出,该阶段分解又分三部分组成,但 TG 曲线上没有明显的平台,即生成的中间产物并不稳定,随着温度的升高而继续分解。

从图 3(b) 中可以看出:该配合物在 30 °C 即分解,其热分解过程主要分为两步,每步分解最大

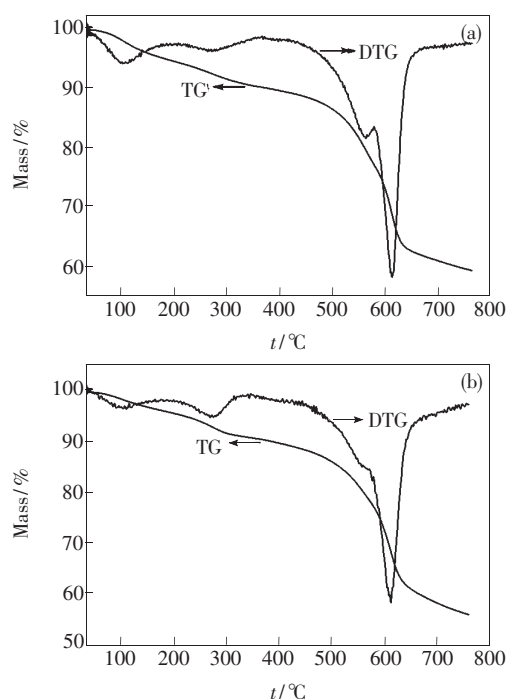


图3 配合物 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ (a) 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ (b) 的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 The TG-DTG curves of $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ (a) and $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ (b)

失重率的温度分别为 103, 273, 612 $^\circ\text{C}$ 。第一步分解温度在 30 ~ 185 $^\circ\text{C}$ 之间, 失重率为 3.87% (理论失重 3.88%), 相当于失去 1.2 个水分子, 由于失重温度较低, 可断定水分子在配合物中属于结晶水。第二步分解温度在 185 ~ 763 $^\circ\text{C}$ 之间, 失重率为 39.91% (理论失重 40.21%), 相当于失去 1 个 phen 和 1 个羧酸根, 反应最后生成 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}-\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4$ 。由 DTG 曲线可以看出, 该阶段分解又由两部分组成, 但 TG 曲线上没有明显的平台, 即生成的中间产物并不稳定, 随着温度的升高而继续分解。

对这一系列掺杂配合物来说, 其热分解过程均为两步。所有配合物的第一阶段都是失去结晶水的过程, 第二阶段都是失去配体邻菲咯啉及部分配体偏苯三酸的过程。由于仪器原因配合物未能完全分解。配合物的实际分解温度都在 185 $^\circ\text{C}$ 以上, 表明配合物均有较好的热稳定性, 满足在一般温度条件下作为发光材料的要求。

3.4 配合物的形貌分析

图4是配合物 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 的 SEM 图。从图4(a)可以看出三元

配合物 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 的表面形貌趋向球形, 但颗粒尺寸大小不一且团聚严重, 可能是在高速搅拌下颗粒之间相互碰撞发生团聚。而图4(b)中 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 的表面形貌为规则球形, 颗粒分散性能优良, 平均粒径约为 2 μm 。对发光材料来说, 规则的球形形貌有助于降低光的漫反射损失而提高发光效率。

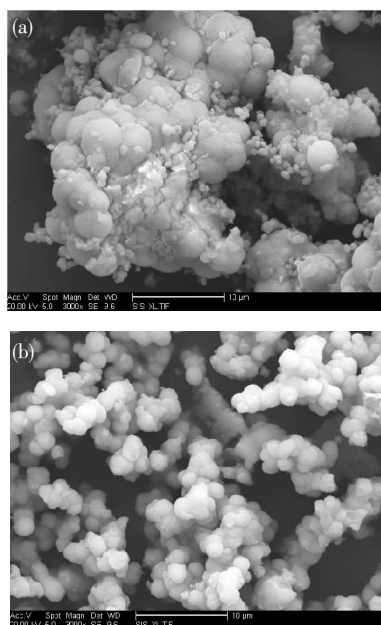


图4 配合物 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ (a) 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ (b) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ (a) and $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ (b)

3.5 配合物的荧光光谱

图5是 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 的激发光谱和发射光谱。由激发光谱看出, 配合物的激发光谱在 220 ~ 360 nm 之间为很宽的谱带, 同时还出现了属于 Eu^{3+} 的弱的激发光谱峰 (375, 395 nm), 已知 Eu^{3+} 的最大吸收在 395 nm 处, 在 220 ~ 360 nm 附近吸收很小, 而 La^{3+} 是封闭的壳层结构, 从基态到激发态需要较高的能量, 因此, 上述配合物在 220 ~ 360 nm 处的吸收应属于配体偏苯三酸和邻菲咯啉的吸收。两者的激发光谱相比, 掺杂配合物配体吸收紫外光能力增强, 表现为宽带吸收的相对强度得到很大增强。由发射光谱来看, 配合物的发射光谱均产生 Eu^{3+} 的特征跃迁, 分别属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (579 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (592 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (617 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (652 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (695 nm)。配体吸收能量后, 从基

态跃迁到激发单重态,经系间窜越到三重态,接着由三重态通过键的振动耦合以非辐射方式将激发能传递给 Eu^{3+} , Eu^{3+} 的基态电子受激发跃迁到激发态,然后再以辐射能方式跃迁回低能级而发射荧光。 Eu^{3+} 的发光由于是 4f 电子跃迁的结果,而 4f 电子受到 $5s^25p^6$ 电子的屏蔽,其发光即使在配体作用下仍保持了稀土离子的谱线特征。与三元配合物相比, $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 的发射光谱的荧光位置没有发生变化,而强度却得到了提高,其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁处强度提高最大,增幅达 24%。

表 1 列出了 Eu^{3+} 配合物的荧光强度数值,以纯 Eu^{3+} 配合物 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 中 Eu^{3+} 的三个跃迁峰发射强度实测值 $I_{\text{测}}$ 为标准,假定混合掺杂配合物中荧光惰性离子不影响 Eu^{3+} 的荧光发射强度,按配合物中 Eu^{3+} 的相对含量计算出各跃迁发射峰强度值 $I_{\text{理}}$,同时也算出实测强度与计算出强度

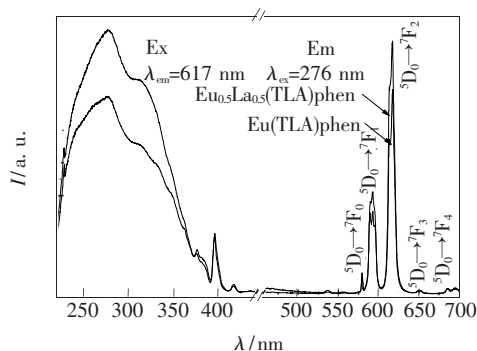


图 5 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$) 发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm}$)

Fig. 5 The excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm}$) of $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ and $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TLA})\text{phen}$

值之比 R 值 ($R = I_{\text{测}}/I_{\text{理}}$),配合物的荧光强度实测值、计算值及 R 值见表。 R 值代表 Eu^{3+} 与惰性离子之间的相互作用, $R > 1$ 表现为荧光敏化, $R < 1$ 表现为荧光猝灭, R 值离 1 越远,说明稀土离子之间相互作用越大,因而敏化或猝灭程度越大。由表 1 可以看出,随掺杂稀土离子的含量的增加,配合物的 R 值均大于 1,这说明 La^{3+} 对 Eu^{3+} 有荧光增敏作用。当 $n(\text{Eu}):n(\text{La}) = 0.5:0.5$ 时荧光强度最大,其发射峰强度在 579, 592, 579 nm 处约为纯铕配合物的 1.24 倍。但继续增加 La^{3+} 的加入量,由于发光体的浓度降低,荧光强度开始减弱。

在掺杂配合物中,不发光的稀土离子对 Eu^{3+} 的荧光增强作用不同,可以初步用稀土有机配合物的发光机理来解释:稀土配合物的发光,一般是配体吸收能量后跃迁到激发单重态 S_1 ,经系间窜跃到激发三重态 T_1 ($S_1 \rightarrow T_1$)。当配体的激发三重态 T_1 适当高于 Eu^{3+} 的激发态能级 $^5\text{D}_0$ 时,就产生无辐射能量传递过程 $T_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$,将能量传递给 Eu^{3+} 。当荧光稀土离子 Eu^{3+} 从 $^5\text{D}_0$ 回到 $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$),就使 Eu^{3+} 产生跃迁发出特征荧光。当 La^{3+} 掺杂到 Eu^{3+} 配合物中形成掺杂配合物后,由于在配合物中 La^{3+} 无 f 电子,它的激发态能级高于 Eu^{3+} 的激发态能级,配体三重态能量难以传递给 La^{3+} ,而集中传递给 Eu^{3+} ,使其获得更多的激发能,荧光强度增强,从而产生共发光效应。另外,在 $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x(\text{TLA})\text{phen}$ 配合物中 $\text{La}(\text{TLA})\text{-phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{TLA})\text{phen}$ 间可能存在分子间的能量传递,分子间可通过三重态进行能量传递,与 La^{3+} 配位的 TLA 和 phen,当它们达到 T_1 态后,能量无法传递给中心离子,而是将能量传递给邻近

表 1 配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x(\text{TLA})\text{phen}$ 的荧光相对强度值

Table 1 The relative fluorescence intensity of $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x(\text{TLA})\text{phen}$

$n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{La}^{3+})$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$			$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$			$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$		
	$I_{\text{测}}$	$I_{\text{理}}$	R	$I_{\text{测}}$	$I_{\text{理}}$	R	$I_{\text{测}}$	$I_{\text{理}}$	R
1.0:0.0	51.427	51.427	1.00	251.810	251.810	1.00	623.902	623.902	1.00
0.9:0.1	69.309	46.284	1.50	287.318	226.629	1.27	710.858	561.512	1.27
0.8:0.2	53.751	41.142	1.31	268.753	201.448	1.33	670.266	499.122	1.34
0.7:0.3	52.779	35.999	1.47	266.366	176.267	1.51	661.166	436.731	1.51
0.6:0.4	60.821	30.856	1.97	282.507	151.086	1.87	704.438	374.341	1.88
0.5:0.5	64.173	25.713	2.50	312.467	125.905	2.48	772.347	311.951	2.48
0.4:0.6	60.830	20.571	2.96	302.265	100.724	3.00	745.503	249.561	2.99
0.3:0.7	55.862	15.428	3.62	243.243	75.543	3.22	620.961	187.171	3.31
0.2:0.8	56.663	10.285	5.51	247.434	50.362	4.91	632.067	124.780	5.07

与 Eu^{3+} 配位的 TLA 和 phen, 使得 Eu^{3+} 获得了更多的能量来源, 从而产生发光的增益。 La^{3+} 对 Eu^{3+} 的荧光增强作用还可能与 La^{3+} 和 Eu^{3+} 的半径大小有关, La^{3+} 和 Eu^{3+} 的半径分别为 106.1, 95.0 pm, 半径差为 11.1 pm。掺入 La^{3+} 后可使配合物晶体中 Eu^{3+} 所处的配位场不对称性增加, 于是引起 f-f 跃迁宇称禁阻解禁程度增加, 使得发光离子的荧光强度增强。

4 结 论

采用共沉淀法合成了铈偏苯三酸邻菲咯啉

及铈镧系列发光配合物。红外光谱表明: 它们的组成为 $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x(\text{TLA})\text{phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$)。热分析表明: 配合物均有较好的热稳定性, 满足在一般温度条件下作为发光材料的要求。荧光光谱表明: 配合物均发出铈的特征发光, La^{3+} 的加入对铈配合物的荧光性能有一定影响, 它可以使发射峰强度明显增强, 当 $n(\text{Eu}^{3+}) : n(\text{La}^{3+}) = 0.5 : 0.5$ 时荧光强度最大, 其发射峰强度在 579, 592, 617 nm 处约为纯铈配合物的 1.24 倍。

参 考 文 献:

- [1] Pope M, Kallmann H P, Magnante P. Electroluminescence in organic crystal [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**(8):2042-2043.
- [2] Xu Lijuan, Wang Ruifen, Zhao Na, et al. Synthesis and properties of ternary terbium complexes with halogen-benzoic acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):781-787 (in Chinese).
- [3] Shi Xiaoyan, Li Wenxian, Qin Caihua, et al. Synthesis and characterization of quaternary complex of light rare earth perchlorate with diphenylsulfonide, benzoic acid and studies on fluorescence of Eu^{3+} complex [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):772-777 (in English).
- [4] Wang Zhengxiang, Shu Wangen, Zhou Zhongcheng, et al. Synthesis and fluorescence study on complexes of Eu^{3+} with aromatic carboxylic acid-1,10-phenanthroline [J]. *Chin. J. Rare Metals* (稀有金属), 2002, **26**(4):281-283 (in Chinese).
- [5] Ren Huijuan, Hong Guangyan, Song Xinyuan, et al. Synthesis and characterization of rare earth(Eu^{3+})-trimesic acid fluorescence chelate [J]. *J. Func. Mat.* (功能材料), 2004, **35**(2):228-230 (in Chinese).
- [6] Lian Xishan, Sheng Hui, Liu Zhanmei. Study on infrared and fluorescence spectra of europium lanthanum-benzoate complexes [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1999, **19**(4):562-565 (in Chinese).
- [7] Wang Zhengxiang, Chen Hong, Tan Meijun, et al. The synthesis and fluorescence properties of doping europium-benzonic acid-phenanthroline complexes [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2005, **25**(7):1106-1109 (in Chinese).
- [8] Zhang Mei, Zhao Yongliang, Zhao Yanfang, et al. Studies on fluorescence property of Eu^{3+} dinuclear complexes with 2-triopheneacetic and o-phenantrotine [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):827-832 (in Chinese).
- [9] Wang Lianmeng, Zhao Yongliang, Zhou Yongsheng, et al. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of $\text{Eu}_x\text{Re}_{1-x}(\text{FTFA})_3\text{phen}$ complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):1086-1090 (in Chinese).
- [10] Sun Changying, Duan Zhibang, Zhang Siyuan. Luminescence of lanthanide ion(III) and yttrium(III) aromatic carboxylate solid complexes [J]. *Chin. Rare Earth* (稀土), 1995, **16**(3):36-41 (in Chinese).
- [11] Wang Zhengxiang. Preparation and fluorescent properties of rare earth(europium, terbium) fluorescent complexes and fluorescent falsification-resistant inks [D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [12] Wang Zemin, Cao Jinrong, Zhu Fusen. Synthesis and characterization of ternary complexes of rare earth with 1-naphthale-neoacetic acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), 1993, **10**(4):30-34 (in Chinese).

Synthesis and Fluorescence Properties of Eu^{3+} -trimellitic Acid-1,10-phenanthroline Ternary Complexes Doped with La^{3+} Ion

ZHANG Jun, DONG Li-min, JIANG Jian-xin, ZHANG Xian-you

(College of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: The rare-earth complexes with aromatic carboxylic acids are a kind of good luminous materials because of the good light-emitting singleness, high luminous intensity and a high quantum efficiency. In recent years, more and more attention has been paid to the fluorescence properties of these complexes. The research showed that addition of the non-fluorescent rare-earth ions can enhance the fluorescence intensity of rare-earth complexes. The trimellitic acid, which has a variety of forms of coordination, is a good performance of the organic ligand. A lot of researches about the complexes of europium with trimellitic acid has been reported, however the study of europium-lanthanum complexes with trimellitic acid and 1,10-phenanthroline has been seldom reported. In this study, the series of solid complexes $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x(\text{TLA})\text{phen}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) were obtained by the trimellitic acid, 1,10-phenanthroline and mixed rare earth chloride of EuCl_3 and LaCl_3 in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ solution. These complexes were characterized by IR spectrum, TG-DTG and SEM. The IR spectrum showed that the oxygen atoms of carboxylate and the nitrogen atoms of phen coordinate with RE^{3+} , and these complexes have similar structure. The TG-DTG analysis showed that these complexes are thermally stable. The fluorescence properties of these complexes were also studied. The results indicated that the complexes can emit intense characteristic fluorescence from europium ion. The fluorescence intensities of europium ions are sensitized by the doping of lanthanum ions and the intensity of fluorescence is the best when $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{La}^{3+}) = 0.5:0.5$, at same time the position of the emission peak does not changed.

Key words: rare-earth complexes; trimellitic acid; doping; fluorescence intensity

CLC number: O482.31; O614.33

PACS: 78.55.Kz

PACC: 7855K

Document code: A