

稀土高分子配合物的研究进展

房小明¹, 陈荣国², 肖荔人¹, 陈庆华¹

(1、福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007;
2、福建工程学院环境与工程设备系, 福建 福州 350007)

摘要: 稀土高分子配合物是一类很有价值的功能材料。本文阐述了掺杂型稀土高分子配合物和键合型稀土高分子配合物的国内外研究现状。介绍了稀土高分子材料在荧光材料、农用发光材料、磁性材料、催化剂、温度传感器等方面的应用前景。

关键词: 稀土高分子; 配合物; 发光材料

中图分类号: TQ317

文献标识码: A

文章编号: 1009-797X(2009)12-0025-05

DOI: 10.3969/J.ISSN.1009-797X.2009.12.005

稀土元素因其电子结构的特殊性而具有光、电、磁等特性, 被誉为新材料的宝库。稀土离子的发光来自4f电子跃迁, 受基质影响小, 发光呈现窄带发射, 且具有荧光寿命长、三基色俱全等特点, 因而成为发光领域的研究热点^[1-2]。但稀土离子本身发光效率低, 常通过引入高吸光系数的有机配体, 通过有机配体与稀土离子间的能量传递来提高稀土的发光性能。近年来, 人们对小分子的稀土配合物已进行了较深入的研究, 对发光机理进行了深刻的探讨, 对发光性质与结构的关系进行了总结^[3-4]。

实用的发光材料除具有高的发光效率外, 还必须具有高稳定性、易加工等特点。然而稀土无机材料存在着难加工成型、价格高等问题, 稀土有机小分子配合物则存在稳定性差等问题, 这些因素限制了稀土发光材料更为广泛的应用。高分子材料具有原料丰富、合成方便、成型加工容易、抗冲击能力强、重量轻和成本低等优点, 若能把稀土配合物引进高分子基质中, 则可获得一类高稀土含量的新型荧光材料。1963年Woff和Pressley^[15]首次研究了Eu(TAA)₃ (TAA: 噻吩甲酰基三氟丙酮) 在聚

甲基丙烯酸甲酯中的荧光和激发性质, 开创了稀土高分子配合物研究的新领域。其后, 制备了各种功能的稀土高分子配合物, 并获得了一些有实际用途或有潜在应用价值的稀土高分子材料, 广泛应用于荧光材料^[6]、激光材料、防护材料、光学材料^[7-8]等领域。

稀土高分子配合物主要有两种类型: 一是掺杂型稀土高分子配合物。其制备方法是将稀土化合物通过机械共混和熔融共混等方法均匀地分散到单体或聚合物中^[9]。二是键合型稀土高分子配合物, 其制备方法是稀土化合物以单体形式参与聚合或缩合, 或稀土化合物配位在聚合物侧链上, 获得以键合方式存在的含稀土配合物^[10]。

1 掺杂型稀土高分子配合物

把有机小分子稀土配合物掺杂到聚合物中, 得到的掺杂型稀土高分子配合物一方面可提高稀土配合物稳定性, 另一方面也可改善稀

作者简介: 房小明 (1984-), 男, 福建泉州人, 硕士研究生, 主要从事稀土发光材料的研究。

收稿日期: 2009-07-21

收到修改稿日期: 2009-09-04

土荧光性能。稀土掺杂是一种简便而且实用性很强的方法,因此得到了广泛的研究。

Zhang等^[11]将 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ (TTA: 噻吩甲酰三氟丙酮、TPPO: 三苯基氧化膦)配合物分别掺杂到聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚苯乙烯 (PS)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 中,并通过纺丝的方法制备复合纤维。结果表明,稀土配合物掺入聚合物制得的复合纤维不仅荧光强度得到很大程度加强,而且热稳定性也比稀土配合物有了明显的提高。Song等^[12]合成了铈的稀土配合物 $\text{Er}(\text{PFBZ})_3(\text{TPPO})_2$ (PFBZ: 五氟苯甲酸乙酯),并掺入聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 后得到 $\text{Er}(\text{PFBZ})_3(\text{TPPO})_2/\text{PMMA}$ 复合材料。结果表明, $\text{Er}(\text{PFBZ})_3(\text{TPPO})_2/\text{PMMA}$ 体系的荧光强度比 $\text{Er}(\text{PFBZ})_3(\text{TPPO})_2$ 高一个量级。

掺杂确实是一种简便、适应性广和实用性强的方法,但是“掺杂”型稀土高分子发光材料存在固有的缺点,限制了它的应用范围,这就是由于结构上的差异,稀土配合物与聚合物基质间相容性差,由此产生两个弊端:稀土配合物与高分子材料之间发生相分离,影响材料性能;稀土配合物在基质材料中分散性欠佳,导致荧光分子之间发生猝灭作用,致使有效荧光分子比例减少,荧光强度降低,荧光寿命下降^[13]。

2 键合型稀土高分子配合物

键合型稀土高分子配合物由于稀土离子直接键合在聚合物链上,在一定程度上克服了掺杂型稀土高分子配合物中稀土化合物与树脂亲和性小,材料透明性和力学性能差等缺点,为获得宽稀土含量、高透光率的稀土高分子功能材料提供了可能途径,从而引起了人们的兴趣。

2.1 稀土离子与含配位基团的聚合物反应

蔡彦等^[14]以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂合成了聚N-乙基乙酰胺,通过加入不同质量的 EuCl_3 得到一系列不同质量比的 $\text{Eu}(\text{III})-\text{PNVA}$ 高分子配合物,通过紫外可见光

谱、荧光光谱等分析手段证明 Eu^{3+} 与羰基上氧原子配位,并且发现该配合物吸收275~280 nm 紫外光,具有增强发射613~657 nm 红色光的转光能力,且荧光强度大于未配合前的 EuCl_3 和PNVA。相对最大荧光强度分别增强186%与190%。

采用这种方法制备稀土高分子材料是先制得含有特定官能团(羧基、磺酸基)的高分子,然后用稀土化合物与之反应。该类方法的原料选择范围广,可以制得不同类型的荧光材料以满足不同的需要。但是,以这种方式制备的稀土高分子,随着 Eu^{3+} 含量的增加,会出现“浓度淬灭”现象,不可能获得荧光强度较高的发光材料。这是因为稀土离子配位数较高,以这种方式合成的配合物中稀土离子配位数得不到满足,易发生离子聚集形成离子簇,造成荧光淬灭。

2.2 稀土离子同时与高分子配体和小分子配体作用

为了解决上述因稀土离子配位数得不到满足而无法制备高荧光强度配合物的问题,人们采取了在稀土离子与高分子配体作用的同时引入小分子配体的方法。

高保娇等^[15]以4-乙基吡啶与甲基丙烯酸甲酯的共聚物为配体,并以邻菲罗啉及2,2-联吡啶小分子配体协同反应与 Eu^{3+} 配位,合成了稀土发光聚合物。结果表明,4-乙基吡啶共聚物通过吡啶环上的氮原子与稀土离子直接配位,小分子配体的协同配位使稀土离子配位数趋于满足,且有效地加强了能量吸收和分子内能量传递,大大增强了稀土发光聚合物的荧光强度。

由于小分子第二配体可以使稀土离子配位数趋于满足,用这种方法合成稀土高分子发光材料不致出现浓度猝灭现象。而且如果使用三重态能级与稀土离子最低激发态能级具有良好匹配的第二配体(如稀土离子为 Eu^{3+} 时使用TTA),可以获得比较理想的发光效果。但是不难理解,反应过程中高分子配体与稀土离子

作用的几率要比小分子配体小得多,反应体系中大量存在的是小分子配体与稀土离子的二元配合物,而且反应难以定量进行,产物的组成难以控制在预期的比例,因此不一定能够获得最佳发光效果。

2.3 小分子稀土配合物单体与其他单体共聚

针对上述问题,采取先合成小分子稀土配合物单体,然后与甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯等单体进行共聚的方法,可以获得较好的荧光效果。Ling等^[16]用噻吩甲酰三氟丙酮(TTA),邻菲罗啉(phen)与Eu³⁺离子合成出小分子配合物Eu(TTA)₂phen,这种小分子配合物再与2,7-二溴磷-9,9-十二烷基-9H-芴、2,7-二硼酸三亚甲酯-9,9-十二烷基-9H-芴、3,5-二溴苯甲酸进行缩聚,得到稀土发光高分子配合物。通过红外光谱、核磁谱对高分子配合物的结构进行表征,用荧光光谱对高分子配合物的光学性能进行分析。荧光光谱研究表明,在分子配合物的稀溶液中,芴基团与Eu³⁺离子之间存在着分子内的能量传递,能量传递的效率与小分子配体及共聚物的结构有关。高分子配合物具有两个发射峰区域,一个为350~550 nm的发射峰,另一个为612 nm发射峰,分别对应于共聚物中芴基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和Eu³⁺离子的f-f的电子跃迁。这种稀土发光高分子配合物具有很高的荧光性能,具有潜在的应用前景。

这种方法的优点是:不致出现浓度猝灭,反应可以定量控制;而且,能够根据需要进行设计,按预期的结构合成配合物单体,其聚合产物荧光效果比较理想。此法较方法(1)、(2)相对合理。但是,作为单体的稀土配合物体积较大,发生聚合时空间位阻较大,不利于聚合反应的发生。

3 稀土高分子配合物的应用

掺杂型稀土高分子配合物因其不受高分子基质影响而显示出稀土离子的特性,并在使用过程中不断显示出其它材料所无法比拟的优点,正成为崭露头角的新材料,它的开发和应

用也愈来愈受人们重视,掺杂稀土的高分子配合物也从实验探索走上实用化,开始在各领域发挥作用。键合型稀土高分子配合物的研究历史还短,目前的研究主要侧重在其合成、结构和性质上,但从它们显示的优异性能看,键合型稀土高分子配合物无疑是一类应用潜力很大的功能材料,其重要性将随着研究的深入而日益显示出来。

3.1 荧光材料

含能产生强荧光的Sm、Eu、Tb和Dy等稀土离子的高分子是一类极有开发和应用价值的荧光物质,特别是在紫外光激发下可发射红、绿、蓝三基色荧光的稀土高分子配合物,正成为人们开发的热点。

Liu等^[17]采用溶液法合成了具有高发光性能的新型稀土聚合物材料[Eu(citrate)(H₂O)]_n和[Tb(citrate)(H₂O)]_n。利用红外、X射线衍射仪、热重分析仪和荧光光谱仪对它们的结构和性能进行了表征结果表明,它们具有晶体结构和二维紧凑层状结构,热分解温度在250℃以上。荧光光谱分析表明,在395 nm紫外光的激发下,[Eu(citrate)(H₂O)]_n的最佳发射峰为614 nm(⁵D₀→⁷F₂跃迁),[Tb(citrate)(H₂O)]_n的最佳发射峰为543 nm(⁵D₄→⁷F₃跃迁),发光亮度高,是性能优良的稀土高分子配合物发光材料。

3.2 农用光功能转换膜

农业科技的迅速发展,导致农膜的研究开发十分活跃。光功能转换膜是较新的热点之一。我国光转换膜的研究近年来比较活跃,有不少文献报道。植物对光能的要求,除光强和光周期外,光质是非常重要的因素。植物对不同波长的光具有固定的选择性吸收,其中最重要而且吸收最多的是蓝紫光(450 nm左右)和红橙光(650 nm左右),黄绿光大多被反射而不被吸收,紫外光甚至对植物有一定的破坏作用。近年来国外发明了一种新型的转光薄膜,它能改变透过薄膜的阳光光质,使其有利于植物的光合作用,促进植物生长,提高作物产

量, 并已取得较好的效果。研制光能转换的核心是光能转换剂, 稀土高分子配合物型光能转换剂在这方面扮演了一个重要角色。黄度等^[18]以PET、PVC薄膜为基底, 制备掺杂小分子稀土配合物的聚氨酯光转换膜。结果表明, 聚合物涂层对透过率基本没有影响, 而涂层厚度对荧光强度的影响逐渐趋缓。荧光强度随固化时间增加先增强后减弱, 在20 min时达到最大值。随着丙烯酸铈浓度的增加, 荧光强度随掺杂浓度增加而增加, 达到4%时出现了浓度淬灭现象, 随后有所减小。掺杂后的聚氨酯膜热稳定性有所增强。

3.3 磁性材料

大多数稀土金属是顺磁性的, 且具有较高的磁矩和有价值的磁学性质。将稀土磁粉添加到合成树脂中, 获得的掺杂型稀土高分子也是一类优良的磁性材料。它们因具有良好的加工性能和机械性能而早已广泛应用于转动机械、电子仪器、自动装置、家用电器、医疗磁体等领域。可以预料, 随着材料磁性能、耐热性的改善和提高, 今后这种掺杂型磁性材料的应用将日益普及和扩大。Tang等^[19]合成了一种新型的共轭高分子(PTz), 并制备了它与稀土离子Nd³⁺的配合物(PTz-Nd³⁺), 利用红外、核磁、元素分析及X射线能谱仪对它们的结构进行了表征。PTz-Nd³⁺的磁性研究表明, 该稀土高分子配合物具有软铁磁性。Yang等^[20]合成了两种新型的聚席夫碱稀土配合物(PPHBT-Nd³⁺和PPHPHN-Nd³⁺), 磁性研究表明, 这两种稀土高分子配合物在低温下同样具有软铁磁性。

3.4 催化剂

高分子催化剂因其具有高活性、高选择性、可重复使用和易分离等特点而倍受重视。目前稀土催化剂的高分子化已引起人们注意。陈瑞战等^[21]采用高分子载体稀土配合物催化剂——聚(苯乙烯-丙烯酸)钕配合物能够有效地催化极性单体苯乙烯(St)和非极性单体4-乙烯基吡啶(4Vpy)的共聚。反应中催化剂中的Al/Nd值为200, 反应时间为2 h时催化活性最高, 单体配比为4:2(4Vpy和St摩尔比)时聚

合物产率较高。研究发现, 得到的聚合产物具有较高的耐热性。

3.5 温度传感器

温度传感器在航空工程学、环境工程学和应用流体学的研究上有着广泛的应用。传统的温度传感器只能测量一维表面的温度分布。近年来开发了聚合物温度传感器, 由于能够测量二维表面的温度分布, 这种传感器已经受到越来越多的关注^[22]。然而这种聚合物温度传感器仍然没办法满足以下3个要求: ①能够使用可见光激发; ②没有或较低的压力灵敏度; ③较高的温度灵敏度。

Katagiri等^[23]将四核稀土配合物Eu₄(μ-O)(L₁)₁₀ (L₁=2-羟基-4-正辛氧基苯并苯酮)掺杂到聚甲基丙烯酸甲酯中, 所制得的掺杂稀土高分子配合物在可见光的激发下具有较高的温度灵敏度, 同时具有较低的压力灵敏度, 能够满足多维温度传感器的要求。

4 结语

综上所述, 制备稀土高分子材料时, 首先要考虑对材料的要求, 如材料的荧光强度、材料对光或热的稳定性及加工性能等; 其次是选择适当的稀土元素及配体, 要考虑它们的能级匹配及能量有效转移等问题; 最后是选择合适的制备方法, 尽可能使制备工艺简单, 操作费用低, 并要使稀土离子均匀分散。稀土高分子材料在荧光材料、农用发光材料、磁性材料、催化剂和温度传感器等方面的有着巨大的应用前景。我国的稀土含量居世界前列, 充分利用我国的稀土资源将对我国的经济产生巨大的作用。

参考文献:

- [1] Jiu H F, Ding J J, Sun Y Y. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly (methyl methacrylate) matrix[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 197~202.
- [2] Wang J, Wang Z, Wang H S. Self-assembled multilayer films of europium-substituted polyoxometalate and their luminescence properties

- [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 376: 68~72.
- [3] Mishra S. Anhydrous scandium, yttrium, lanthanide and actinide halide complexes with neutral oxygen and nitrogen donor ligands[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, 252: 1996~2025.
- [4] Li H X, Zhu Y J, Cheng M L. Lanthanide chalcogenolate complexes: Syntheses, structures and applications in organic chemistry[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, 250: 2059~2092.
- [5] Wolff N E, Pressley R J. Optical maser action in Eu^{3+} -containing organic matrix[J]. *Applied Physics Letters*, 1963, 2 (8) : 152~154.
- [6] Jiu H F, Zhang L X, Liu G D. Fluorescence enhancement of samarium complex co-doped with terbium complex in a poly (methylmethacrylate) matrix[J]. *Journal of Luminescence*, 2009, 129: 317~319.
- [7] Giovannella U, Pasini M, Freund C. Highly Efficient Color-Tunable OLED Based on Poly (9, 9-dioctylfluorene) Doped with a Novel Europium Complex[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 2290~2295.
- [8] Moynihan S, Van Deun R., Binnemans K. Optical properties of planar polymer waveguides doped with organo-lanthanide complexes[J]. *Optical Materials*, 2007, 29: 1821~1830.
- [9] Ueba Y, Banks E, Okamoto Y. Investigation on the synthesis and characterization of rare earth metal-containing polymers. II. Fluorescence properties of Eu^{3+} -polymer complexes containing β -diketone ligand[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, 25: 2007.
- [10] Ling Q D, Zhang W G.. Synthesis of Polymers Containing Samarium and Investigation of Their Fluorescent Properties[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1998, 16 (1) : 9.
- [11] Zhang H, Song H W, Dong B, Electrospinning Preparation and Luminescence Properties of Europium Complex/Polymer Composite Fibers[J]. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 9155~9162.
- [12] Song L M, Wang J S, Hu J. Synthesis and optical properties of a new fluorinated erbium complex/polymer composite material[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473: 201~205.
- [13] 江涛, 曾繁涂. 聚8, 8'-二羟基-5, 5'-偶氮苯二喹啉金属整合的合成及荧光性质[J]. *应用化学*, 2000, 17 (3) : 334~336.
- [14] 蔡彦, 陈明清, 吉红念. $\text{Eu}(\text{III})$ -聚N-乙烯基乙酰胺高分子配合物的合成及光谱性质研究[J]. *高分子学报*, 2008, 4: 599~602.
- [15] 高保娇, 杨云峰, 程原, 等. 铕(III)-4-乙烯吡啶共聚物稀土高分子配合物的合成及光物理行为的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22 (3) : 371~374.
- [16] Ling Q D, Kang E T, Neoh K G.. Synthesis and Nearly Monochromatic Photoluminescence Properties of Conjugated Copolymers Containing Fluorene and Rare Earth Complexes[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 6995~7003.
- [17] Liu S G, Liu W, Zuo J L. Synthesis, structure and luminescent properties of lanthanide (III) polymeric complexes constructed by citric acid. *Inorganic Chemistry Communications* 2005, 8: 328~330.
- [18] 黄度, 周树华, 刘剑. 稀土掺杂聚氨酯固化涂层光转换膜的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19 (4) : 173~176.
- [19] Tang J B, Jiang L M, Sun W L. Synthesis of poly (thiazole-2, 4-diyl) rare earth complexes and their magnetic properties[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2004, 61: 405~410.
- [20] Yang J, Sun W L. Synthesis and properties of two novel poly (Schiff base) s and their rare-earth complexes[J]. *Polymer*, 2005, 46: 10478~10483.
- [21] 陈瑞战, 李晓莉, 伍辛军. 聚(苯乙烯-丙烯酸) 钕配合物催化苯乙烯与4-乙烯基吡啶共聚的研究[J]. *中国稀土学报*, 2005, 23 (6) : 663~667.
- [22] Bell J H, Schairer E T, Hand L A. Surface pressure measurements using luminescent coating[J]. *Journal of Fluid Mechanics*. 2001, 33: 155.
- [23] Katagiri S, Manseki K, Tsukahara Y. Luminescent polymer film containing tetranuclear $\text{Eu}(\text{III})$ complex as temperature-sensing device[J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, 453: L1~L3.

(XS-06)

