

GOSs-稀土配合物紫外增强材料的光谱分析与稳定性研究

李志远¹, 刘雪连^{1,2}, 郑安东¹, 王国栋¹, 夏果^{1,3}, 陆红波^{1,2*}

1. 合肥工业大学光电技术研究院, 特种显示技术国家工程实验室, 现代显示技术省部共建国家重点实验室, 安徽 合肥 230009
2. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽省先进功能材料与器件重点实验室, 安徽 合肥 230009
3. 中国科学院通用光学定标与表征技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 氧化石墨烯薄片(GOSs)作为一种新型的二维片状材料, 具有较高的比表面积、丰富的表面含氧官能团以及良好的光热稳定性。而稀土配合物通过无机稀土元素与有机配体的结合表现出优异的荧光特性。为了将两类材料具有的物化特性结合起来应用于紫外光谱探测领域。选取了合适的有机配体喹菲罗啉(1, 10-邻二氮杂菲, phen)、2'2-联啉啉(bpm)作为桥联分子, 把氧化石墨烯(GOSs)与稀土配合物通过氢键自组装作用进行复合, 制备了高效稳定可调的 GOSs-稀土配合物复合荧光材料 GOSs-Eu(BA)₃phen 和 GOSs-Eu(TTA)₃bpm, 并且制备了相应的聚乙烯醇(PVA)共混紫外增强薄膜, 对其光谱特性与稳定性进行了深入的研究。采用红外光谱、扫描电镜和金相显微镜等方法, 对紫外增强材料进行了性能表征。采用吸收光谱, 荧光光谱等方法, 对紫外增强薄膜进行了性能表征。此外, 通过热重测试(TGA)表征了 GOSs 氢键复合前后紫外增强材料的热稳定性, 通过荧光强度-紫外光照次数表征了 GOSs 氢键复合前后紫外增强薄膜的光稳定性。红外光谱分析发现, 进行配位前后有机配体的特征峰产生了频移, 表明稀土配合物中 Eu³⁺ 与配体之间存在着明显的配位作用。在进行复合之后, 桥联配体的特征峰也产生了偏移, 表明 GOSs 与稀土配合物通过桥联分子的氢键作用进行了进行复合。吸收光谱与荧光光谱测定结果表明增强薄膜吸收峰在 200~400 nm, 荧光主峰在 612 nm 左右, 为 Eu³⁺ 特征红色荧光峰, 且不同配体可以实现不同范围的吸收产生差异化的荧光表现。扫描电镜和金相显微镜清晰地展示了稀土配合物复合前后的微观形貌, 即颗粒状稀土配合物附着在石墨烯薄片上。光稳定性测试表明经过 GOSs 氢键复合之后, Eu(BA)₃phen 和 Eu(TTA)₃bpm 稀土配合物荧光材料在进行 25 次荧光强度测试后光漂白程度分别下降了 4.26% 和 6.41%, 提高了其光稳定性。热重测试也表明在经过 GOSs 氢键复合之后, 稀土配合物的热稳定性有了很大提高。总之, 得益于 GOSs 和稀土配合物的特性结合, 所制备的紫外增强材料表现出优异的荧光特性与稳定性, 必将在紫外探测方面有着广阔的应用前景。

关键词 氧化石墨烯薄片; 稀土配合物; 紫外增强薄膜; 可调稳定

中图分类号: TN247 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0379-06

引言

紫外探测技术在军事预警、火灾检测、有机污染物检测等多个方面有着重要应用^[1-2], 然而, 传统的硅基光电探测器件, 如 CCD 因其表面钝化层、氧化栅、硅表层等结构对日盲紫外光存在强烈的吸收^[3], 在紫外波段响应很弱, 多应用于可见光强度的探测, 对紫外光尤其是日盲区紫外光的探测很难进行。针对这一缺点, 提出了两种解决方法: 对器件

进行背照减薄^[4]。然而加工工艺与制备成本的制约因素, 很难实现大范围应用; 此外, 在 CCD 感光层上镀一层增强薄膜, 实现待测紫外光到可见光的转换^[5], 可通过对可见光强度的响应, 间接地测试出紫外光强。因其工艺简单成本较低, 广泛适用于光电探测器紫外增强领域。传统的紫外增强材料如有机分子 Lumogen, 结构固定导致了吸收波段固定, 只能实现固定宽波段的紫外增强, 无法实现更加精细的紫外探测。此外, Lumogen 溶解性差, 一般通过复杂的蒸镀工艺制备成膜, 大大限制了其应用。

收稿日期: 2018-12-07, 修订日期: 2019-04-16

基金项目: 中国科学院通用光学定标与表征重点实验室开放课题(JZ2016QTXM1135)资助

作者简介: 李志远, 1993 年生, 合肥工业大学光电技术研究院硕士研究生 e-mail: 15256000183@163.com

* 通讯联系人 e-mail: bozhilu@hfut.edu.cn

稀土配合物作为一类发光特性优异的荧光材料,已经广泛应用于生物医药,功能材料,显示等领域。但是,稀土配合物因其结构特点依旧存在着光、热稳定性差的问题^[6-7]。本工作通过羧基和含氧基团间氢键,使稀土配合物分子附着在 GOSs 表面,制备出性能良好的紫外增强材料,一方面,

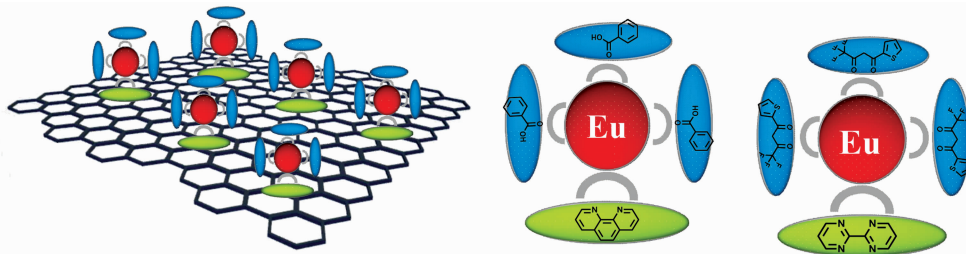


图 1 GOSs-稀土配合物、 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$ 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of GOSs-rare earth complex, $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ and $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$

1 实验部分

1.1 材料和仪器

主要试剂包括 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 氧化石墨烯(GOSs), 2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA), 2',2'-联咪啉(bpm), 苯甲酸(BA), 喹菲罗啉(phen), 氢氧化钠, 聚乙烯醇, PVA-124, 无水乙醇。六水合氯化铕购自南京细诺化工, 其余均购自上海阿拉丁试剂。测试所选用的主要仪器有荧光光谱仪(HORIBA Fluoromax-4), 紫外可见分光光度计(Shimadzu UV-2550), 金相显微镜(Leica DM2500M), 扫描电子显微镜(JSM 6490LV), 傅里叶红外光谱仪(Thermo Nicolet 67), 同步热分析仪(NETZSCH STA449F5)。

1.2 复合材料的制备

GOSs- $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ 的制备。按照 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{phen} : \text{BA} = 1 : 1 : 3$ 摩尔比对应的质量称取原料。将 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 GOSs 置于装有 10 mL 乙醇玻璃瓶中, 超声 0.5 h。分散均匀后得到悬浮液 A; 将 phen 和 BA 转移至 10 mL 乙醇中, 溶解得溶液 B。将溶液 B 加入到 250 mL 单口瓶中, 加热搅拌; 温度升至 60 °C 后加入悬浮液 A。通过 NaOH 水溶液调节 pH 6~7, 60 °C 下水浴回流 3 h。室温下静置 12 h 后抽滤, 固体残留物用乙醇洗涤数遍后收集。在 70 °C 下常压干燥, 收集, 称重。即得目标产物 GOSs- $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{phen})$ 。

1.3 增强薄膜的制备

称取 0.6 g 聚乙烯醇(PVA)于 10 mL 玻璃瓶, 加入 4.4 g 蒸馏水, 静置 2 h。85 °C 下加热搅拌至溶解。加入 5 g 无水乙醇, 65 °C 下加热搅拌至混合均匀, 制得 PVA 胶液。称取 GOSs- $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{phen})$ 于 5 mL 玻璃瓶中, 加入 0.2 mL 无水乙醇, 超声, 使荧光材料分散于乙醇中。加入 1 mL PVA 胶液, 65 °C 加热搅拌 12 h, 制得的黑灰色发光胶液。取适量发光胶液旋涂成膜, 65 °C 下烘干, 制得复合紫外增强薄膜。

相同方法制备 GOSs- $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$ 及其 PVA 紫外增强薄膜。

通过调节稀土配合物的配体能够实现对不同波长的吸收, 进而实现对不同波段紫外光的探测, 实现可调的功能。另一方面, GOSs 的引入进一步增强了稀土配合物的稳定性, 大大增加了其适用范围。此外, 利用 GOSs-稀土配合物与 PVA 制备了相应的共混紫外增强薄膜, 并探讨了其相关性能。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱的表征

分别对 GOSs 复合前后材料进行傅里叶红外测试。由图 2(a)可知, 无论 GOSs 复合与否, BA 分子中羧基团的反对称伸缩振动峰 γ_{as} 和对称伸缩振动峰 γ_{s} 都由 1 550 和 1 413 cm^{-1} 移动至 1 531 和 1 388 cm^{-1} , 说明稀土配合物进行了很

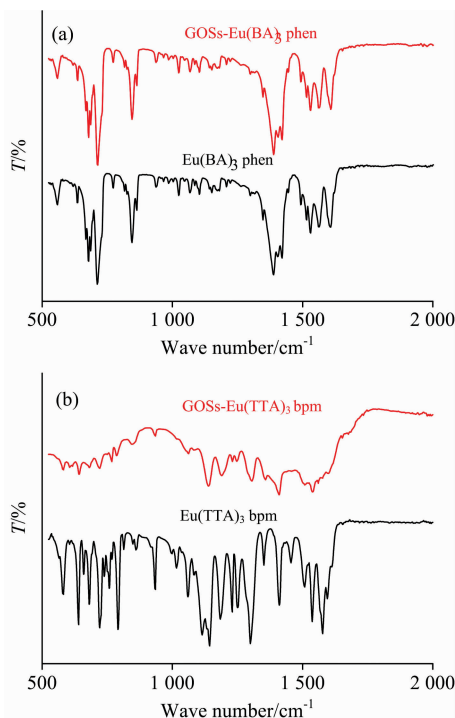


图 2 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ (a) 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$ (b) 与 GOSs 复合前后红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ (a) and $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$ (b) before (black curve) and after (red curve) the composite process with GOSs

好的配位。phen 配体中 1647 cm^{-1} 处碳碳键伸缩振动峰配位后移至 1654 cm^{-1} ，进行 GOSs 氢键复合后移至 1652 cm^{-1} 。且在 GOSs 氢键复合后，phen 配体骨架振动峰 1621 cm^{-1} 消失， 1670 cm^{-1} 移动至 1668 cm^{-1} ，说明 GOSs 氢键的作用影响到了稀土配合物，表明 GOSs 与稀土配合物进行了复合。对图 2(b) 分析可知，配体 TTA 有 2 个不对称伸缩振动峰，复合之前分别位于 1661 和 1642 cm^{-1} ，进行稀土配位之后移至 1654 和 1637 cm^{-1} 。与 GOSs 复合后，受到氢键作用影响， 1654 cm^{-1} 移至 1652 cm^{-1} ，同时 1637 cm^{-1} 处特征峰消失。可知 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$ 分子进行了很好的配位，且与 GOSs 进行了很好的氢键复合。

2.2 吸收光谱与荧光光谱的表征

对复合增强膜的吸收光谱[图 3(a,b)]进行分析，可以看到 GOSs 在 $200\sim 400\text{ nm}$ 范围内没有明显的吸收峰。对于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVA}$ 和 $\text{GOSs-Eu}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVA}$ 复合增强薄膜，因为配体 BA 和 phen 的存在，在 229 和 264 nm 出现出强烈的吸收峰，吸收波段在 $200\sim 300\text{ nm}$ ，且 GOSs 的引入并未影响薄膜的吸收峰形。对于 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}/\text{PVA}$ 和 $\text{GOSs-Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}/\text{PVA}$ 复合增强薄膜，其在 262 和 340 nm 出现吸收峰，且在 $300\sim 400\text{ nm}$ 波段吸收强度远大于 $200\sim 300\text{ nm}$ 。

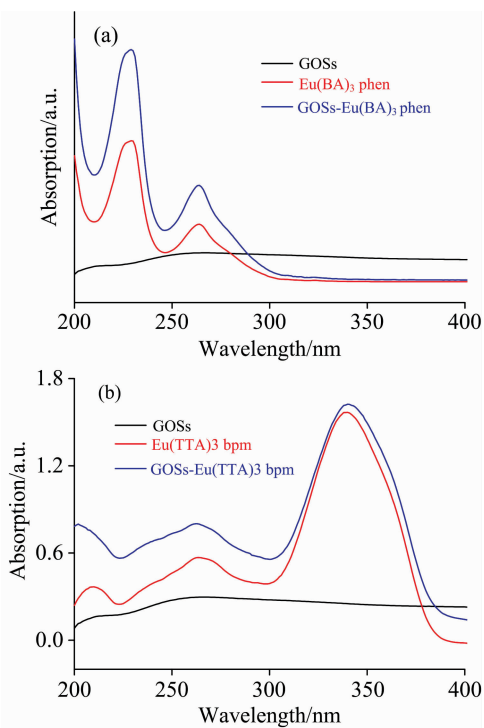


图 3 稀土配合物、GOSs-稀土配合物/PVA 复合增强薄膜的紫外吸收光谱

(a): $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$, $\text{GOSs-Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$;

(b): $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$, $\text{GOSs-Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$

Fig. 3 UV absorption spectra of rare earth complexes, GOSs-rare earth complexes/PVA composite enhanced films

(a): $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$, $\text{GOSs-Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$;

(b): $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$, $\text{GOSs-Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$

270 nm 光激发下， $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVA}$ 和 $\text{GOSs-Eu}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVA}$ 复合增强薄膜，表现出三价铕离子的特征荧光发射^[8]。其发射主峰都位于 614 nm ，即来源于 Eu^{3+} 发光稀土离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的电偶极跃迁，且 GOSs 的引入并未影响稀土配合物的荧光特性。在 254 nm 手持紫外灯下，可以观察到增强薄膜发射出较强的红色荧光[图 4(a)内嵌图]。同样在 340 nm 紫外光的激发下， $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}/\text{PVA}$ 和 $\text{GOSs-Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}/\text{PVA}$ 复合增强薄膜，也出现三价铕离子的特征荧光发射，其主要发射峰位于 611 nm 。在 365 nm 手持紫外灯下，同样可以观察到增强薄膜发射出红色荧光[图 4(b)内嵌图]。对于未复合的稀土配合物，第一、第二配体将吸收的能量通过天线效应转移至 Eu^{3+} 。GOSs 复合之后，GOSs 的吸收能量也通过桥联分子转移到 Eu^{3+} 。GOSs 复合后能量利用率得到提升，材料荧光强度得到增强，其前后强度对比在图 4(a,b) 中得以体现。

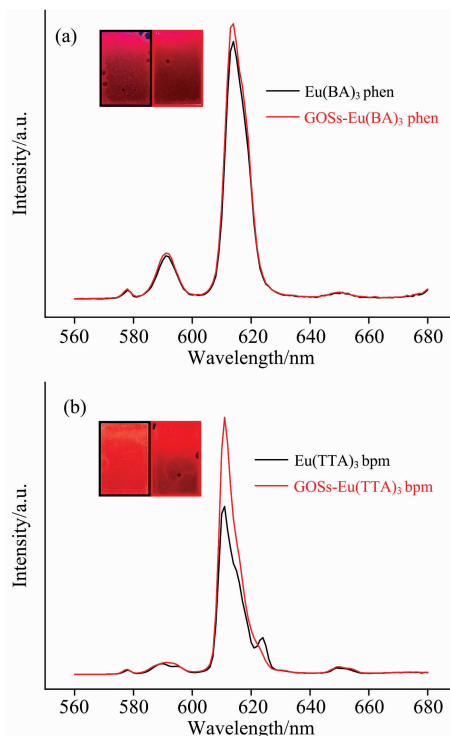


图 4 稀土配合物、GOSs-稀土配合物/PVA 复合增强薄膜的荧光光谱

(a): $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$, $\text{GOSs-Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$;

(b): $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$, $\text{GOSs-Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$

Fig. 4 Fluorescence spectra of rare earth complexes, GOSs-rare earth complexes/PVA composite enhanced films

(a): $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$, $\text{GOSs-Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$;

(b): $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$, $\text{GOSs-Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$

由增强薄膜的吸收光谱可知，不同的有机配体其紫外吸收波段也不同。 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ 类材料整体吸收波段在 $200\sim 300\text{ nm}$ ，而 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpm}$ 材料集中于 $300\sim 400\text{ nm}$ 。选取 270 和 350 nm 作为激发光，测试两种 GOSs 复合 PVA 增强薄膜的荧光光谱。可以发现， $\text{GOSs-Eu}(\text{BA})_3\text{phen}/\text{PVA}$ 复合增强薄膜在 270 nm 紫外光激发时的荧光强度远大于

350 nm, 数值约为其 5 倍, 见图 5(a)。GOSs-Eu(BA)₃phen/PVA 复合增强薄膜在 350 nm 紫外光激发时的荧光强度远大

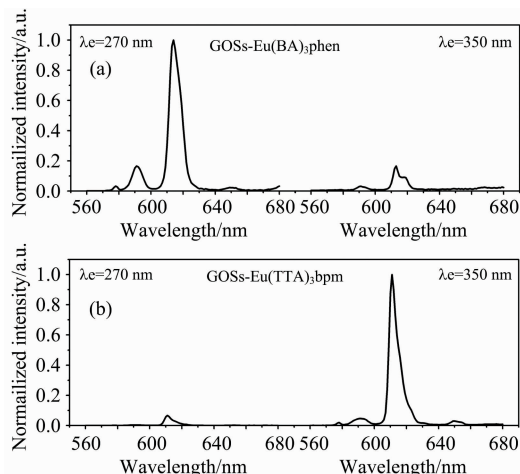


图 5 270 nm 和 350 nm 激发光下 GOSs-Eu(BA)₃phen (a) 和 GOSs-Eu(TTA)₃bpm (b)/PVA 复合增强薄膜的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of GOSs-Eu(BA)₃phen (a) and GOSs-Eu(TTA)₃bpm (b)/PVA composite enhanced films at 270 and 350 nm excitation light

于 270 nm, 数值约为其 10 倍, 见图 5(b)。可见, 通过选取不同配体, 可以得到不同吸收波段的荧光材料, 其对不同波长的激发光的敏感程度也不同, 直接表现为荧光的强弱。综上所述, 可以通过选取不同配体, 制备出对窄紫外波段的差异性吸收和外在荧光表现的材料, 进而为可调紫外探测器件的制备打下基础。另一方面, 通过不同中心发光稀土元素的选取, 实现荧光波长的可调, 也可为匹配不同峰值量子效率传感器的制备打下基础。

2.3 SEM 与荧光图像的特征

SEM 图像显示 GOSs 微观形貌为表面光滑, 边缘略带褶皱的片状结构 [图 6(a, A)]。Eu(BA)₃phen 和 Eu(TTA)₃bpm 微观结构都呈现颗粒状, 前者为块状 [图 6(b)], 后者为球状 [图 6(B)]。与 GOSs 复合后, 稀土配合物附着于片状的 GOSs 表面 [图 6(c, C)]。金相显微镜紫外光模式下, 附着的稀土配合物呈现强烈的红色荧光, 而裸露的 GOSs 部分没有荧光出现 [图 6(e, E)]。稀土配合物颗粒的附着, 使得 GOSs 表面变得不再光滑, 加上片状材料的自身堆积, 白光模式下金相显微镜看到的图像呈现明暗不同的区域 [图 6(d, D)]。即通过 GOSs 表面分散的含氧基团与桥联分子氢键作用进行结合, 桥联分子存在于稀土配合物主体与 GOSs 之间, 一定程度上降低了荧光淬灭效应, 提高了荧光强度。

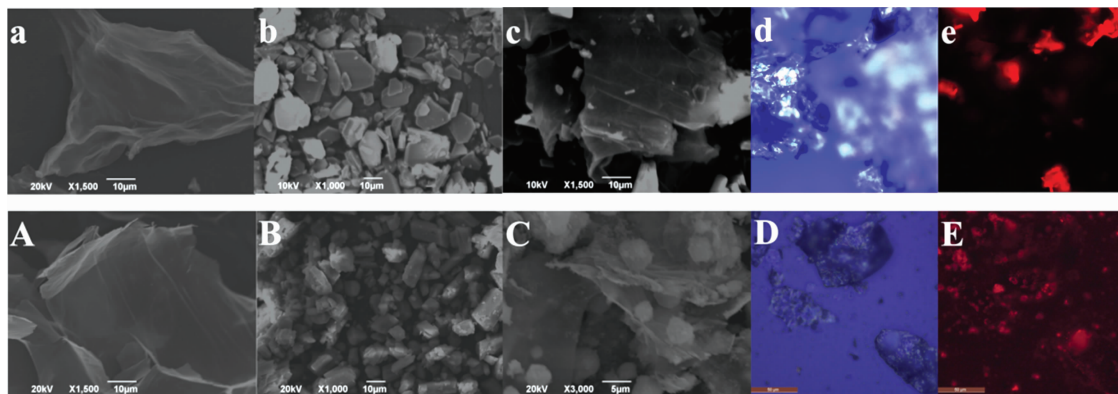


图 6 GOSs、稀土配合物及 GOSs-稀土配合物复合材料的扫描电子显微镜图像

(a, A): GOSs; (b): Eu(BA)₃phen; (c): GOSs-Eu(BA)₃phen; (B): Eu(TTA)₃bpm; (C): GOSs-Eu(TTA)₃bpm; 金相显微镜紫外光图像 (d, e): GOSs-Eu(BA)₃phen; (D, E): GOSs-Eu(TTA)₃bpm

Fig. 6 Scanning electron microscope images of GOSs, rare earth complexes and GOSs-rare earth complexes

(a, A): GOSs; (b): Eu(BA)₃phen; (c): GOSs-Eu(BA)₃phen; (B): Eu(TTA)₃bpm; (C): GOSs-Eu(TTA)₃bpm; Metallographic microscope fluorescence images (d, e): GOSs-Eu(BA)₃phen; (D, E): GOSs-Eu(TTA)₃bpm

2.4 光稳定性与 TG 的表征

由图 7 可知, 随着测试次数 (光照时间) 的增加, 四种材料的荧光强度均会减弱, 说明样品都有一定的光漂白现象出现。经过 25 次测试后, Eu(BA)₃phen 经由 GOSs 复合荧光强度下降幅度由 6.62% 变为 2.36%, Eu(TTA)₃bpm 材料由 9.88% 变为 3.47%。经过 GOSs 氢键复合之后, Eu(BA)₃phen 和 Eu(TTA)₃bpm 稀土配合物荧光材料光漂白程度分别下降了 4.26% 和 6.41%。即通过引入具有优异抗光漂白性的氧化石墨烯物质, 与稀土配合物进行氢键自组装, 大大提高了原有稀土荧光材料的光稳定性。

复合材料的热稳定性通过热重测试表征, 70~800 °C 温度范围氮气氛围下对 GOSs 复合前后的稀土配合物进行测试, 升温速率为 10 °C · min⁻¹。对图 8(a) 进行分析可知, Eu(BA)₃phen 经由 GOSs 复合, 70~400 °C 范围内失重由 22% 下降为 21%, 400~800 °C 范围内由 48% 变为 30%。其原因是 Eu(BA)₃phen 与 GOSs 表面的含氧官能团形成氢键增加了材料的热稳定。此外, 超过 800 °C, GOSs 复合后的材料残留质量也远大于未复合材料, 这也说明 GOSs 的引入有利于提高稀土配合物的热稳定性。同样对 Eu(TTA)₃bpm 材料 [图 8(b)], GOSs 的引入也有效地提高了其热稳定性能。70

~375 °C 范围内,失重比由 49% 降到了 12%; 375~800 °C 范围内,失重比由 8% 降到了 3%。亦可知,无论 GOSs 复合前后其热稳定性都要优于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ 荧光材料,这与配合物对配体的选择有关,即二酮类配体与 Eu^{3+} 的配位能力要强于羧酸类配体。

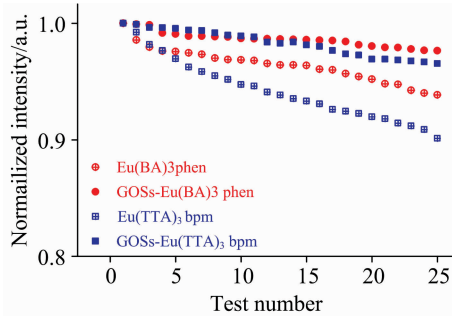


图 7 稀土配合物、GOSs-稀土配合物/PVA 复合增强薄膜的光稳定性图

Fig. 7 Photostability of rare earth complex, GOSs-rare earth complex/PVA composite enhanced films

3 结 论

利用氢键作用制备了两种高效稳定可调的 GOSs-稀土配合物复合荧光材料及相应的 PVA 共混紫外增强薄膜,其表现出强烈的 Eu^{3+} 特征红色荧光。对其光谱分析可知改变配体的种类可以实现稀土配合物吸收峰范围及对应荧光强度的调节,为窄波段的紫外探测器件的制备提供了可能。此外,与 GOSs 复合之后材料光热稳定性均得到了很大增强。所制

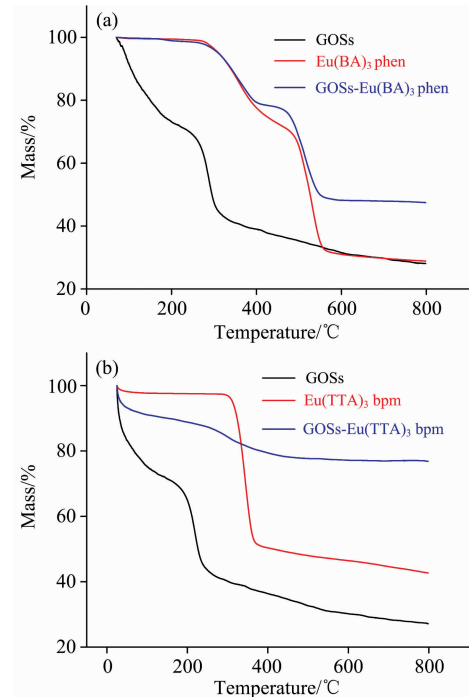


图 8 GOSs、稀土配合物及 GOSs-稀土配合物荧光材料的热重分析(TG)图像

Fig. 8 Thermogravimetric analysis (TGA) image of GOSs, rare earth complexes and GOSs-rare earth complex fluorescent materials

备的复合荧光材料及其共混薄膜具有的高效稳定可调的优良特性,在差异化紫外探测领域具有重要的应用。

References

- [1] Liu Z, Liu J, Chu S, et al. International Review on Computers & Software, 2015, 515(10): 4327.
- [2] Zheng J, Huang C, Wang S. Journal of Chromatography A, 2018, 1567: 185.
- [3] HE Liang, ZHANG Da-wei, TAO Chun-xian, et al(何 梁, 张大伟, 陶春先, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2014, 34(5): 1319.
- [4] Stewart G, Bates R, Blue A, et al. Journal of Instrumentation, 2011, 6(12): C12062.
- [5] FENG Yu-xiang, MENG Yin-xia, ZHANG Guo-yu, et al(冯宇祥, 孟银霞, 张国玉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(9): 2826.
- [6] LI Rong-huan, WANG Tian-ren(李焕荣, 王天任). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2018, (4): 425.
- [7] Hao H, Chu Y, Yu Z, et al. Optical Materials, 2017, 72: 8.
- [8] Chu X Y, Wang W M, Nie Y Y, et al. New Journal of Chemistry, 2018, 42, 11417.

Research on the Spectral Analysis and Stability of Ultraviolet-Enhanced Thin Films with Stable and Tunable Graphene Oxide-Rare Earth Complexes

LI Zhi-yuan¹, LIU Xue-lian^{1,2}, ZHENG An-dong¹, WANG Guo-dong¹, XIA Guo^{1,3}, LU Hong-bo^{1,2*}

1. National Engineering Lab of Special Display Technology, State Key Lab of Advanced Display Technology, Academy of Opto-Electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
2. Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Anhui Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
3. Key Laboratory of Optical Calibration and Characterization, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract As a new two-dimensional sheet material, graphene oxide sheets (GOSs) offers many advantages, such as high specific surface area, abundant surface oxygen-containing functional groups and good photothermal stability. In particular, rare earth complexes formed with GOSs exhibit excellent fluorescent characteristics from the combination of the inorganic rare earth element and the organic ligand. In order to combine the physicochemical properties of the two types of materials for applications in the field of ultraviolet (UV) spectroscopy, GOSs was compounded with rare earth complexes through means of hydrogen bond self-assembly, with appropriate organic ligands, namely phenanthroline (phen) and 2',2'-bipyrimidine (bpm), being used as bridging molecules. This method was used to prepare the highly stable and tunable GOSs-rare earth complex fluorescent materials GOSs-Eu(BA)₃phen and GOSs-Eu(TTA)₃bpm. A corresponding poly vinyl alcohol (PVA) mixed UV enhanced film was also prepared for each GOSs-rare earth complex, respectively. The properties of the materials were studied using infrared (IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and metallographic microscopy. The films were also characterized by their absorption and fluorescence spectra. In addition, the thermal stability of the UV-enhanced materials was tested using thermogravimetric analysis (TGA), and the photostability of the UV-enhanced film before and after reacting with the hydrogen bonds of the GOSs was tested using fluorescence intensity experiments. IR spectroscopy results showed that the characteristic absorption peaks of the organic ligands shifted after the complex formation, indicating that there is significant coordination between Eu³⁺ and the ligands in the rare earth complex. In addition, the characteristic chemical shift peaks of the bridging ligands also shifted, showing that the GOSs and the rare earth complexes were combined through hydrogen bonding of the bridging molecules. The absorption and fluorescence spectra results indicated that the absorption peak of the enhanced film was in the range of 200~400 nm, and that the main fluorescence peak was at about 612 nm, which is the characteristic red fluorescent peak of Eu³⁺. Different ligands achieved different absorption ranges, thus leading to differences in fluorescence behavior. The pictures from SEM and metallographic microscopy clearly showed that the rare earth complex particles adhered to the graphene sheet after the compositing process. The photostability test further showed that, following the compositing process, the photobleaching degree of Eu(BA)₃phen and Eu(TAA)₃bpm rare earth complex fluorescent materials decreased by 4.26% and 6.41% respectively, after 25 fluorescence intensity tests. The TGA results showed that the thermal stability of the rare earth complexes was greatly improved after the formation of hydrogen bonds with GOSs. In summary, the prepared UV-enhanced materials were shown to exhibit excellent fluorescent characteristics and stability, and will have broad applications in UV detection, especially in the field of narrow-band differential detection.

Keywords Graphene oxide sheets; Rare earth complex; UV enhanced film; Tunable and stable

(Received Dec. 7, 2018; accepted Apr. 16, 2019)

* Corresponding author