

文章编号:1004-4213(2010)08-1424-7

# Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen 转光剂的合成及 SiO<sub>2</sub> 表面改性\*

倪亚茹,徐程,陆春华,许仲梓

(南京工业大学 材料科学与工程学院,南京 210009)

**摘要:**为了提高稀土有机配合物的转光能力和紫外稳定性,以 Sm(III)为中心稀土离子,Tb 为敏化离子, $\beta$ 二酮类有机配体  $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)及第二配体 1,10-菲咯啉(phen)等作为主要配体,采用化学沉淀法合成了具有紫外转红光性能的转光剂 Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen,并利用 SiO<sub>2</sub> 对配合物进行了表面改性.借助红外光谱、紫外-可见光吸收光谱及荧光光谱对配合物 Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen 的光学性能进行了系统分析.结果表明:Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen 与 Sm(TTA)<sub>3</sub>phen 的配位结构基本一致;配合物的紫外光吸收特性主要由有机配体决定;配合物吸收紫外光后,均可产生 Sm<sup>3+</sup>的特征光,其中 Sm<sub>0.5</sub>Tb<sub>0.5</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen 在 647 nm 处的荧光强度最高,达到  $8.0 \times 10^6$  cps,光转换能力最强;敏化离子 Tb<sup>3+</sup> 的掺入可以显著提高配合物的荧光强度;配合物经二氧化硅包裹后,其紫外稳定性明显提高.

**关键词:**转光剂;钐;敏化离子;荧光;SiO<sub>2</sub>

**中图分类号:**O657.3

**文献标识码:**A

**doi:**10.3788/gzxb20103908.1424

## 0 引言

光合作用是绿色植物生长发育的先决条件,而太阳光是植物进行光合作用的主要能量来源.太阳光中有利于光合作用的光谱频段主要集中在红光和蓝光波段,很多波段的光对光合作用都是作用甚微甚至有害的,如紫外光会破坏植物的光合作用,导致植物减产,而黄绿光对植物的生长几乎不起作用等<sup>[1-2]</sup>.本文探讨的转光剂是一类能将日光中对植物光合作用有害或无用的紫外光、绿光等转化为光合作用所需的 600~680 nm 红光、400~480 nm 蓝光的功能材料,从而促进作物的光合作用和新陈代谢过程,实现作物增产早熟的功效<sup>[3]</sup>.目前转光剂的种类繁多,如有机、无机以及有机无机复合光转换材料等等.

稀土有机配合物转光剂因具有发光亮度高、光色单一性好、光热稳定性强、不易老化、与有机材料相容性好等优点,成为目前农用转光薄膜的研究热点<sup>[4-5]</sup>.但目前所研制的稀土光转换剂存在的主要问题是光稳定性差,即转光能力及透光性会随辐照时

间的延长显著降低.因此提高光转换剂转光能力和紫外稳定性,已经成为许多研究者共同关注的焦点<sup>[4-5]</sup>.

本文以 Sm(III)为中心稀土离子, $\beta$ 二酮类有机配体  $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)及第二配体 1,10-菲咯啉(phen)等作为主要配体,合成了 Sm(III)三元配合物,并掺杂敏化离子 Tb,合成了一系列 Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen 转光剂,提高材料的光转换能力.在此基础上,利用 SiO<sub>2</sub> 对配合物进行了表面改性,通过系统的性能测试和分析,比较了改性前后稀土配合物的发光性能及紫外稳定性.

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

本实验所采用的原料有:氧化钐(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)纯度为 99.9%、氧化铽(Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)纯度为 99.9%;另外,氢氧化钠(NaOH)、1,10-菲咯啉(phen)、盐酸(HCl)、无水乙醇、正硅酸乙酯(TEOS)、冰醋酸(CH<sub>3</sub>COOH)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)均为分析纯; $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)为南开精细化工实验厂产品,纯度为分析纯.

### 1.2 仪器与测试方法

本实验采用美国 Nicolet380 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR)型红外光谱仪进行样品红外光谱测试,测试方法为 KBr 压片

\*国家自然科学基金(20901040/B0111)、江苏省高校自然科学基金(08KJB480001)和江苏省创新学者攀登项目(SBK200910148)资助

Tel:025-83587220

Email:niyaru2000@163.com

收稿日期:2010-03-05

修回日期:2010-04-16

法. 紫外吸收光谱采用日本岛津公司 UV3101 紫外-可见-近红外分光光度仪. 测试方法为:将样品溶于二甲基亚砷(DMSO)后在石英比色皿中进行测试. 荧光光谱测试是采用法国 HORIBA JOBIN YVON FL3-221 型荧光光谱仪,扫描狭缝:2.0 nm/2.0 nm ( $E_x/E_m$ ),光电倍增管电压:950 V,试样的测试方法为粉末压片法. 透射电镜采用美国 JSM-5900 型号的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM),测试方法:将配合物用乙醇分散,滴在铜片上进行测试. 紫外稳定性采用美国的 Q-Sun Xenon Test Chamber 紫外老化箱进行测试,测试条件满足,照射强度:0.51 W/m<sup>2</sup>;照射波长:340 nm;温度:65 °C. 测试方法:将测试样品置于老化箱中,照射不同时间后测试样品的荧光性能.

### 1.3 样品制备

按化学式 Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ ),称取适量的氧化物(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>),使其与盐酸充分反应后得到相应的稀土氯化物,并进一步制成稀土氯化物的无水乙醇溶液 I. 将所需的  $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮和 1,10-菲咯啉分别溶于无水乙醇中,制成浓度均为 1 mol/L 的乙醇溶液 II 和 III. 水浴 60 °C 搅拌条件下将溶液 I 缓慢滴加到溶液 II 中. 反应 10~20 min 后,缓慢加入溶液 III,然后用氢氧化钠调节 pH 值到 5~6. 反应 6 h 后停止搅拌,将反应产物真空抽滤,并用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤至 pH 为 6,得到的白色沉淀在 50 °C 下干燥至恒重. 配合物制备原料配比如表 1.

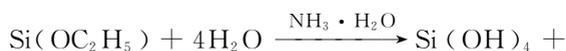
表 1 配合物原料配比

Table 1 The ratio of raw materials of complexes

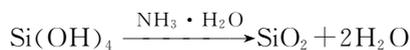
| Sample number | HTTA/mol | phen/mol | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /mol | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /mol |
|---------------|----------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| STP1          | 0.06     | 0.02     | 0.100                               | 0.000                               |
| STP2          | 0.06     | 0.02     | 0.009                               | 0.001                               |
| STP3          | 0.06     | 0.02     | 0.008                               | 0.002                               |
| STP4          | 0.06     | 0.02     | 0.007                               | 0.003                               |
| STP5          | 0.06     | 0.02     | 0.006                               | 0.004                               |
| STP6          | 0.06     | 0.02     | 0.005                               | 0.005                               |
| STP7          | 0.06     | 0.02     | 0.004                               | 0.006                               |
| STP8          | 0.06     | 0.02     | 0.003                               | 0.007                               |
| STP9          | 0.06     | 0.02     | 0.002                               | 0.008                               |
| STP10         | 0.06     | 0.02     | 0.001                               | 0.009                               |

### 1.4 二氧化硅表面改性

利用 TEOS 通过碱催化法制备纯 SiO<sub>2</sub> 胶体微粒,对原稀土配合物进行表面改性. TEOS 水解和缩聚反应总方程式为



4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH



包裹方式采用 A、B 两个方案:

A:在烧杯中加入 40 mL 无水乙醇作为溶剂,再依次加入一定量的蒸馏水、TEOS,被包裹样,用氨水调节至一定 pH 值(保持在 7~9 的弱碱环境),混合,在磁力搅拌器上反应 3 h(控制搅拌温度 30 °C)后停止搅拌,将反应产物取出,在真空干燥箱内 60 °C 烘干备用.

B:在烧杯中加入 40 mL 无水乙醇作为溶剂,再依次加入一定量的蒸馏水、TEOS,用氨水调节至一定 pH(保持 pH 在 7~9 的弱碱环境),混合,在磁力搅拌器上反应 1.5 h(控制搅拌温度 30 °C)后加入被包裹样继续反应 1.5 h 后停止搅拌,将反应产物取出,在真空干燥箱内 60 °C 烘干备用.

本文采用四种不同表面改性工艺,对稀土配合物进行了表面改性研究,其包裹工艺如表 2.(被包裹样品质量为 0.25 g)

表 2 稀土配合物 SiO<sub>2</sub> 表面改性工艺  
Table 2 SiO<sub>2</sub> surface modification technology of rare earth complexes

| Sample number  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH/mL | H <sub>2</sub> O/mL | TEOS/mL | NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O/mL | Method |
|----------------|---------------------------------------|---------------------|---------|--------------------------------------|--------|
| J <sub>1</sub> | 40                                    | 3                   | 1       | 2                                    | A      |
| J <sub>2</sub> | 40                                    | 3                   | 1       | 2                                    | B      |
| J <sub>3</sub> | 40                                    | 3                   | 2       | 2                                    | A      |
| J <sub>4</sub> | 40                                    | 3                   | 2       | 2                                    | B      |

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

采用红外光谱对制备的稀土配合物 Sm(TTA)<sub>3</sub>phen 及其原料配体 HTTA 和 phen 进行了对比分析. 从图 1 中可以看出,HTTA 在 1 662 cm<sup>-1</sup>和 1 643 cm<sup>-1</sup>处有 2 个不对称伸缩振动峰,这是强吸电基团(-CF<sub>3</sub>)、给电基团(噻吩环)及  $\beta$ -二酮的酮式-烯醇式互变结果<sup>[6]</sup>. HTTA 与 Sm(III) 形成配合物后,羰基振动频率偏移到 1 627 cm<sup>-1</sup>和 1 598 cm<sup>-1</sup>处,这说明 HTTA 中的 O 原子参与了配位,原来的 C=O 键被 C-O-Sm 和 C=O...Sm 键的共振结构所减弱,键的常量减小,导致羰基向低频位移<sup>[7-8]</sup>. 对于 phen 来说,1 646 cm<sup>-1</sup>处为 C-C 伸缩振动峰,1 586 cm<sup>-1</sup>为 C-N 伸缩振动峰,853 cm<sup>-1</sup>和 1 598 cm<sup>-1</sup>为 C-H 面外弯曲振动峰,形成配合物后,C-N 伸缩振动峰和 C-H 弯曲振动峰都向低波数发生了移动,这说明 phen 中的 N 原子也参与了配位<sup>[9]</sup>. 从红外测试结果中可以推断配合物已经成功合成.

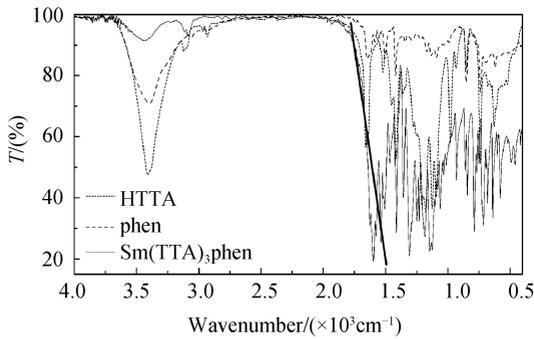


图1  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ , HTTA 和 phen 的红外光谱图  
Fig. 1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR) spectra of  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ , HTTA and phen

为了探讨敏化离子的掺杂对配合物结构的影响规律,采用红外光谱进行对比分析.

图 2 是  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Tb}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的红外光谱图. 由图 2 可知,三种配合物的红外谱图几乎完全一致,推断  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  离子在配合物结构中所处格位相似,配合物具有相同的配位结构. 添加敏化离子 Tb 后,在最终的产物中没有产生新的特征峰,说明发光离子和敏化离子形成的分别是  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$  和  $\text{Tb}(\text{TTA})_3\text{phen}$  配合物,没有形成由 TTA-桥联的异多核配合物<sup>[9]</sup>,两者形成了  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTA})_3\text{phen}$ .

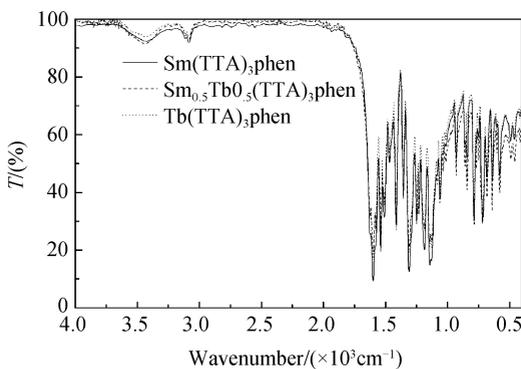


图2  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Tb}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的红外光谱图  
Fig. 2 FT-IR spectra of  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ ,  $\text{Tb}(\text{TTA})_3\text{phen}$  and  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$

图 3 是  $\text{SiO}_2$  包裹  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的红外光谱图. 结果表明,  $2\ 900\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$  之间宽的吸收峰是样品中含有的水分子和 Si-OH 基团伸缩振动引起的吸收峰交叠的结果<sup>[10]</sup>.  $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$  的吸收峰是由水分子的弯曲振动引起的,说明制备的  $\text{SiO}_2$  粉末中含有水分子<sup>[11]</sup>;  $950\ \text{cm}^{-1}$  的肩峰是由 Si-OH 键的非对称伸缩振动引起的,这说明样品中包含有未缩聚完全的硅烷醇结构(-Si-OH).  $800\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$  之间宽广的吸收峰是由样品中 Si-O-Si 键的非对称伸缩振动引起的<sup>[12-13]</sup>,  $790\ \text{cm}^{-1}$  是由 Si-O-

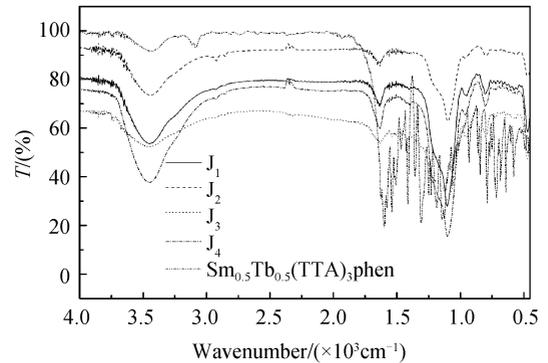


图3  $\text{SiO}_2$  胶体颗粒包裹前后样品的红外光谱图  
Fig. 3 FT-IR spectra of sample coated by  $\text{SiO}_2$

Si 键的对称伸缩振动引起的<sup>[14]</sup>, 而  $466\ \text{cm}^{-1}$  的吸收峰则是由 O-Si-O 键的弯曲振动<sup>[10]</sup>.

红外光谱结果表明,制得的  $\text{SiO}_2$  胶体微球主要由四元硅氧烷环骨架结构组成的,同时还包含有部分烷氧基结构,硅烷醇结构以及水分子.

## 2.2 紫外-可见光吸收光谱分析

由图 4 可知,配合物  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$  和  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的紫外-可见光吸收光谱与配体 HTTA 和 phen 在特征吸收峰上基本吻合,配合物与配体在  $250\ \text{nm}\sim 400\ \text{nm}$  都出现了较强的  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁吸收. 同时  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的最强吸收峰相较于 HTTA 的吸收峰向长波长方向有  $2\ \text{nm}$  的偏移,这是因为 HTTA 与稀土钐离子成键,六元共轭环分子内的氢键被钐离子取代,从而使得吸收波长发生了微小的变化<sup>[15]</sup>. 敏化离子的添加对配合物的吸收光谱的峰位没有产生影响. 由此可知,无论是否添加敏化离子,配合物的紫外-可见光吸收特性主要是由有机配体决定.

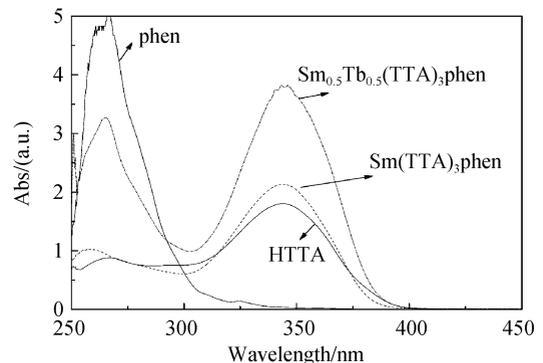


图4  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、HTTA、phen 和  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的紫外可见光吸收光谱图

Fig. 4 UV-visible absorption spectra of HTTA, phen,  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$  and  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$

## 2.3 荧光光谱分析

以  $647\ \text{nm}$  为监测波长,测得配合物和配体在室温下的激发光谱,如图 5. 图 5 表明,配合物的激发光谱基本相似,在  $250\sim 400\ \text{nm}$  内均为宽带激发,其最佳激发波长为  $375\ \text{nm}$ .

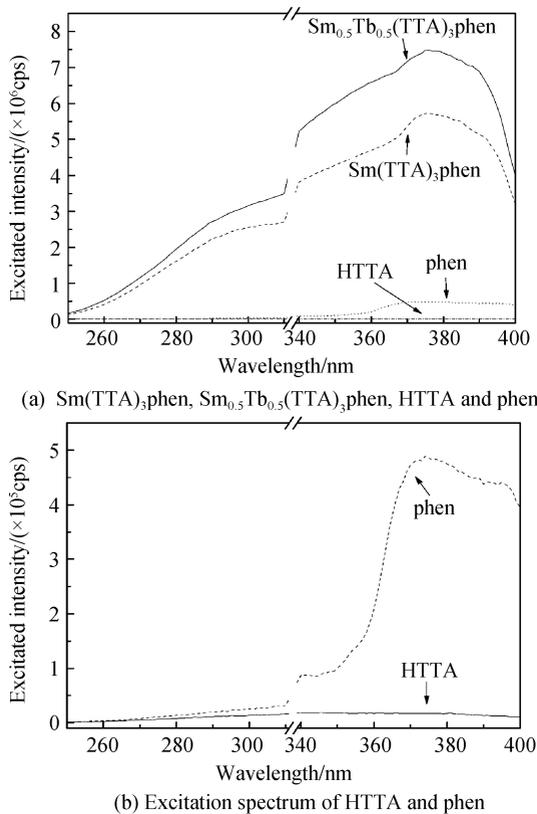


图 5  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、HTTA 和 phen 的激发光谱图 ( $\lambda_{\text{em}} = 647 \text{ nm}$ )  
Fig. 5 Excitation spectra of  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ ,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$ , HTTA and phen ( $\lambda_{\text{em}} = 647 \text{ nm}$ )

图 6 是在最佳激发波长  $375 \text{ nm}$  激发下,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTA})_3\text{phen}$  的发射光谱图. 配合物都发出了  $\text{Sm}^{3+}$  的特征光,  $564 \text{ nm}$ 、 $610 \text{ nm}$ 、 $647 \text{ nm}$  处产生的发射峰分别对应于  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  和  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  跃迁<sup>[16]</sup>.

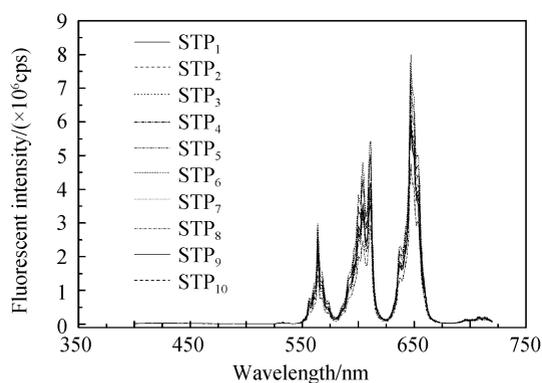


图 6  $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的发射光谱图 ( $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$ )  
Fig. 6 Emission spectra of  $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{TTA})_3\text{phen}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$ )

敏化离子 Tb 的掺杂并没有对配合物的发射峰波长产生影响, 这说明掺杂离子的引入并未对配合物中  $\text{Sm}^{3+}$  的能级产生影响, 但是掺杂敏化离子之后, 配合物的荧光强度得到了一定的提高, 但荧光强度不是随着敏化离子浓度的增加而增加. 原因是, 一方面敏化离子的添加会提高荧光强度, 但敏化离子

的掺杂也会降低中心离子的含量, 这两者之间是相互矛盾的, 所以荧光强度不是一直增强; 另一方面, 敏化离子含量的增加会引起荧光淬灭, 所以随着 Tb 离子掺杂的改变, 配合物的荧光强度也不同. 表 3 是不同铽掺杂量条件下的配合物样品在  $647 \text{ nm}$  处的发射强度. 比较 10 种试样可以发现, 在  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTA})_3\text{phen}$  系列中, 当  $x = 0.5$  时, 配合物的荧光强度最强.

表 3 不同铽掺杂量下试样在  $647 \text{ nm}$  处发射强度

Table 3 The emission intensities of different contents of  $\text{Tb}^{3+}$  at wavelength of  $647 \text{ nm}$

| Sample            | Emission intensity/ $\times 10^6$ cps |
|-------------------|---------------------------------------|
| STP <sub>1</sub>  | 5.9                                   |
| STP <sub>2</sub>  | 6.5                                   |
| STP <sub>3</sub>  | 6.1                                   |
| STP <sub>4</sub>  | 7.4                                   |
| STP <sub>5</sub>  | 6.0                                   |
| STP <sub>6</sub>  | 8.0                                   |
| STP <sub>7</sub>  | 7.0                                   |
| STP <sub>8</sub>  | 4.8                                   |
| STP <sub>9</sub>  | 6.2                                   |
| STP <sub>10</sub> | 6.0                                   |

图 7 是 4 种碱式包裹工艺下表面改性前后配合物的荧光光谱图.

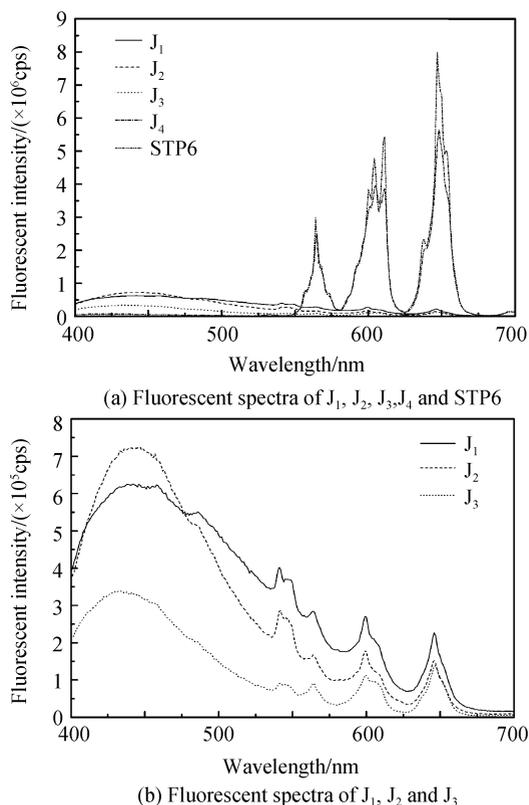


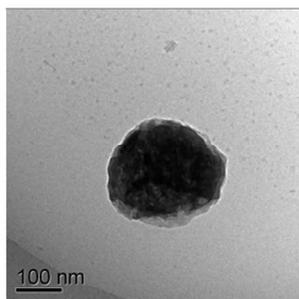
图 7 不同表面改性工艺下  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}/\text{SiO}_2$  样品的荧光发射光谱图

Fig. 7 Fluorescent spectra of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}/\text{SiO}_2$  under different surface modification process

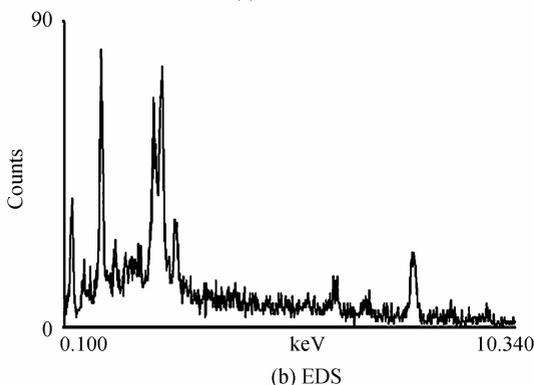
荧光光谱结果表明,位于 563 nm、598 nm 和 643 nm 处的发射峰值分别对应于  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  和  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  的能级跃迁产生的荧光峰. 与图 6 相比,发射峰均向短波移动,理解为稀土配合物外层被  $\text{SiO}_2$  包裹后,由表面界面效应引起的稀土配合物晶格畸变所造成的. 图 7 表明,经  $\text{SiO}_2$  包裹后的稀土配合物 STP6 具有  $\text{Sm}^{3+}$  离子典型的荧光光谱特性,说明  $\text{SiO}_2$  表面改性后的配合物荧光特性由稀土配合物决定. 其次, J1、J2、J3 包裹样品在 440 nm 处出现宽峰,并且  $\text{Sm}^{3+}$  的特征荧光峰的强度也大幅度降低,推断这是由于在此三种工艺条件下产物内部形成了大量的缺陷,在能量传递过程中产生的缺陷发光,因而削弱传递至稀土离子能级上的电子数量,降低了稀土配合物  $\text{Sm}^{3+}$  的特征荧光峰强. 而采用 J4 工艺包裹的样品,通过图谱对比分析可以看出,峰位和峰强都稳定,未影响原始稀土配合物的荧光特性. 因此 J4 包裹工艺最优.

## 2.4 透射电镜与能谱

由于 J4 包裹工艺样品的谱图显示其峰位和峰强都是最好的,所以对未包裹的配合物样品 STP6 和 J4 包裹工艺样品进行透射电镜扫描. 如图 8(a),未包裹的配合物形状略显球状;图 9(a),包裹后的样品形状都呈球状,推断出内层深色区域是稀土配合物,外层包裹层是  $\text{SiO}_2$ ,分界很明显. 由比例可知, J4 包裹工艺的配合物的球状的直径大小在 100~250 nm 之间,且大小基本一致.

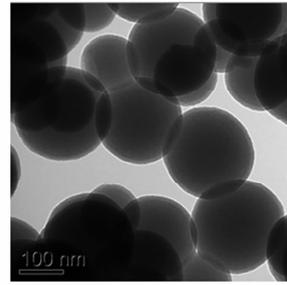


(a) TEM

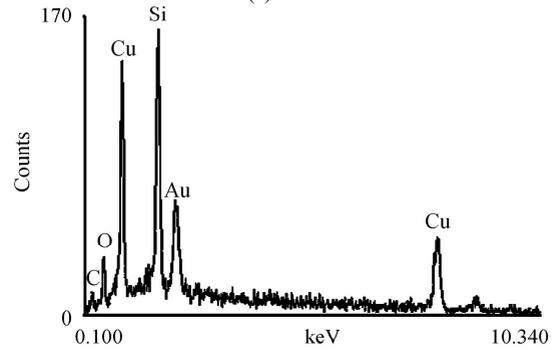


(b) EDS

图 8 STP6 配合物样品的透射电镜图和能谱图  
Fig. 8 TEM and EDS of STP6 complex



(a) TEM



(b) EDS

图 9 J4 配合物样品的透射电镜图和能谱图

Fig. 9 TEM and EDS of J4 complex

为了进一步确认外层包裹层是  $\text{SiO}_2$ ,对包裹前后的配合物进行能谱测试. 图 8(b)中能谱仪 (Energy Disperse Spectroscopy, EDS) 所示为未包裹的 STP6 配合物的能谱图,其中包含配合物的各种主要元素;而图 9(b)所示的 J4 包裹条件下配合物外层的能谱图则含有大量的 Si 元素. 综合以上分析,可以证明,经 J4 碱式工艺处理后,STP6 的外层可以存在一层均匀的  $\text{SiO}_2$  包裹层.

## 2.5 紫外老化稳定性研究

稀土配合物的配体 HTTA 虽与稀土 Sm 离子具有很好的能级匹配性,但 HTTA 在受紫外照射时很容易发生价键断裂,从而导致配合物的能级结构产生变化,从而影响稀土配合物的荧光强度. 本文研究了不同时间紫外灯照射下的荧光衰减强弱.

为了更好的比较包裹前后的性能,本文采用公式(1)表示样品的荧光衰减程度

$$\text{荧光衰减程度} = \frac{\text{老化后的荧光强度} - \text{老化前的荧光强度}}{\text{老化前的荧光强度}} \times 100\% \quad (1)$$

样品经过紫外照射 30 min 后发现,纯  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$  的荧光衰减程度为 38.0%, J1 包裹后的荧光衰减程度为 37.39%, J2 包裹后的荧光衰减程度为 31.4%, J3 改性后的荧光衰减程度为 41.8%, J4 改性的荧光衰减程度为 16.2%. 因此,  $\text{SiO}_2$  表面改性后样品的荧光衰减程度明显减缓,即紫外稳定性得到了显著提高. 尤其是 J4 样品,荧光问题得到了很好的改善,4 种包裹工艺条件中 J4 的

改性效果最佳,表面 SiO<sub>2</sub> 改性层对配合物起到了很好地保护作用,表明包裹改性能显著提高样品的抗紫外老化性能。

如图 10, J<sub>4</sub> 包裹条件下配合物的紫外老化荧光衰减较平缓,衰减趋势较慢;而 J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>, J<sub>3</sub> 包裹条件下配合物的衰减趋势较明显,衰减程度较大;因此, J<sub>4</sub> 包裹条件下的配合物的抗紫外老化性能明显提高,外层包裹的 SiO<sub>2</sub> 对内部的稀土配合物起到了一定的保护作用,稳定性得到增强。

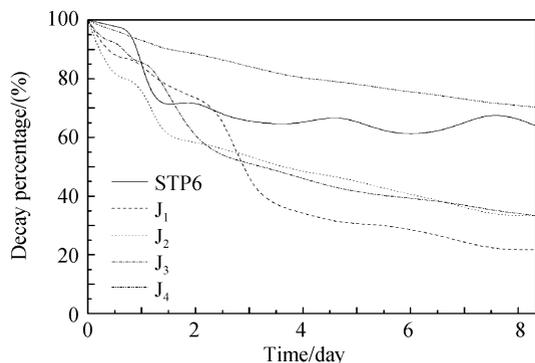


图 10 配合物改性前后样品紫外老化荧光衰减程度曲线  
Fig. 10 Fluorescence decay degree curves of complexes

### 3 结论

本文合成了一系列 Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen 稀土转光剂,并通过不同的工艺条件对稀土转光剂进行了 SiO<sub>2</sub> 表面包裹改性研究,得出:

1)通过红外光谱测试结果,发现有机配体特征峰发生偏移,证实了稀土配合物的合成;且 Sm<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 在稀土配合物中保持相同的配位结构。

2)通过能级匹配选择,在配合物 Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>phen 中,添加适量的敏化离子能有效提高配合物的荧光强度,且当 Sm : Tb = 1 : 1 时,效果最佳。

3)通过 FTIR、TEM/EDS 的测试结果证实了 SiO<sub>2</sub> 包裹能够有效提高稀土配合物的抗紫外老化能力。通过合理控制包裹工艺过程中缺陷,对提高配合物的转光能力及稳定性至关重要。

#### 参考文献

[1] ZHANG Song-pei, LI Jian-yu, CHEN Juan, *et al.* Research of spectrum characteristics for light conversion agricultural films[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(10): 1180-1185.  
张颂培,李建宇,陈娟,等.转光农膜的光谱特性研究[J].光谱学与光谱分析,2004,**24**(10):1180-1184.

[2] ZHANG Qin, HAN Rong. Effects of He-Ne laser and enhanced UV-B Radiation on photochemical activities of chloroplasts in wheat (in vivtro)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(3): 537-542.  
张琴,韩榕.增强 UV-B 辐射和 He-Ne 激光辐照对小麦离体叶绿体光化学活性的影响[J].光子学报,2008,**37**(3):537-542.

[3] YE Kong-dun, GUANG Zhao, FAN Wen-hui. Application

principle of electron trapping material CaS : Eu,Sm in the light conversion agricultural film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **30**(4): 487-491.  
叶孔敦,光昭,范文慧. CaS : Eu,Sm 及其在农用转光膜上的应用原理[J].光子学报,2001,**30**(4):487-491.

[4] YANG Cheng, SUN Zeng-feng, LI Liu, *et al.* Preparation and luminescence performance of rare earth agriculture-used light transformation composites[J]. *J of Mater Sci*, 2008, **43**(5): 1681 - 1687.

[5] POLISHCHUK A V, KARASEVA E T, KORPELA T, *et al.* New luminophor-activators based on (fluoro) quinolone antibacterials[J]. *J of Lumin*, 2008, **128**(11): 1753-1757.

[6] WU Jin-guang. Technology and applications of modern fourier transform near infrared spectrometer [M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1994: 573-581.  
吴瑾光.近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M].北京:科学技术文献出版社,1994,573-581.

[7] LÜ Yu-guang, ZHANG Jing-chang, WANG Ling-xuan, *et al.* Enhanced electroluminescence of Eu<sup>3+</sup> by Tb<sup>3+</sup> in complexes Tb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(TTA)<sub>3</sub>Dipy[J]. *J of Lumin*, 2008, **128**(1): 117-122.

[8] LÜ Yu-guang, ZHANG Jing-chang, CAO Wei-liang, *et al.* Enhanced luminescence of Eu<sup>3+</sup> by Y<sup>3+</sup> in ternary complexes Eu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>(TTA)<sub>3</sub>Dipy [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, **68**(2): 382-386.

[9] REN Hao, SONG Gui-lan, LI Chun-sheng, *et al.* Synthesizing and characterizing of new rare earth complex with Eu-TTA-Phen [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2005, **23**(Sup. 1): 23-26.  
任焱,宋桂兰,李春生,等.新型稀土配合物 Eu-TTA-Phen 的合成及表征[J].中国稀土学报,2005,**23**(Sup. 1):23-26.

[10] MANDAL D, BANERJEE H D, GOSWAMI L N, *et al.* Synthesis of Er<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> : Yb<sup>3+</sup> doped sol-gel derived silica glass and studies on their optical properties[J]. *Bull Mater Sci*, 2004, **27**(4): 367-372.

[11] WOOD D L, RABINOVICH E M. Study of alkoxide silica gels by infrared spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*, 1989, **43**(2): 263-267.

[12] GUITON T A, PANTANO C G. Infrared reflectance spectroscopy of porous silicas[J]. *Colloids and Surfaces A*, 1993, **74**(1): 33~46.

[13] YOSHINO H, KAMIYA K, NASU H. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO<sub>2</sub> gels in the early stage of conversion to glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, **126**(1-2): 68-78.

[14] BERTOLUZZA, FAGNANO C, MORELLI M A, *et al.* Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982, **48**(1): 117-128.

[15] SUN Ting, WANG Yao-xiang, TIAN Wei-jian, *et al.* Synthesis and spectra properties of rare-earth (Sm<sup>3+</sup>) organic complexes[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11): 1654-1657.  
孙婷,王耀祥,田维坚,等.稀土离子(Sm<sup>3+</sup>)有机配合物的合成及光谱性能的研究[J].光子学报,2005,**34**(11):1654-1657.

[16] LIU Li, ZHANG Wan, LI Xiao-lin, *et al.* Preparation and luminescence properties of Sm(TTA)<sub>3</sub>phen/NBR composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, **67**(10): 2199-2207.

## Synthesis of Rare Earth Complexes $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTA})_3\text{phen}$ as Light Conversion Agent and Surface Modification by $\text{SiO}_2$

NI Ya-ru, XU Cheng, LU Chun-hua, XU Zhong-zi

(Materials Science & Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** In order to increase the transfer capacity and ultraviolet light stability of rare earth complexes, a series of doping complexes  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTA})_3\text{phen}$  are synthesized by chemical precipitation method as light conversion agent, where HTTA stands for 2-thenoyltrifluoroacetone, phen denotes 1, 10-phenanthroline,  $x$  is the mole fraction of doping elements, then coated by  $\text{SiO}_2$ . The characteristics of the complexes are analyzed using IR spectrum, UV-visible absorption and fluorescence spectroscopy. The results show that the structure of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTA})_3\text{phen}$  are similar to  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen}$ , and the UV absorption peaks of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTA})_3\text{phen}$  are depended on organic ligands. Photoluminescence measurements indicate that the complexes emit strong luminescence, which is determined by the transitions of center samarium ion under UV radiation. The strongest luminescence of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{TTA})_3\text{phen}$  is at 647 nm, up to  $8.0 \times 10^6$  cps. The luminescence of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{TTA})_3$  is enhanced with the addition of sensitized elements  $\text{Tb}^{3+}$ . Parceled by  $\text{SiO}_2$ , anti-decay is significantly enhanced.

**Key words:** Light conversion agent; Samarium; Sensitize ions; Fluorescence;  $\text{SiO}_2$



**NI Ya-ru** was born in 1979. She received her Ph. D. degree from College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology in 2006. Now she is an associate professor, and her research interests focus on optical function materials and rare earth luminescence.