

# 稀土钐铕双核有机配合物结构和发光性能研究

李运涛<sup>1</sup>, 郝瑾<sup>1\*</sup>, 高春焕<sup>1</sup>, 易志辉<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021;

2. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以苯甲酸(BA)和邻菲罗啉(Phen)为第1和第2配体,合成了系列钐与铕双核稀土有机配合物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{BA})_3\text{Phen}$  ( $x=0.2, 0.5, 0.8$ )。对样品进行IR、UV/Vis、XRD、SEM、TG等分析,推测了新合成配合物的分子结构。结果表明,该系列稀土有机配合物可以有效吸收紫外光和可见光,吸收峰主要来自于有机配体BA和Phen; $\text{Sm}^{3+}$ 的掺入对于 $\text{Eu}^{3+}$ 具有荧光增强作用,可以应用于转光剂的研究,当 $\text{Sm}^{3+}$ 的摩尔分数为0.5时, $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 配合物呈现良好分散的片状,发光强度达到最大;配合物具有较好的热稳定性,在一定的紫外光照射下能够发出明亮的特定颜色的光。

**关键词:**  $\text{Sm}^{3+}$ ;  $\text{Eu}^{3+}$ ; 稀土配合物; 发光

中图分类号: TQ630

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)07-0133-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.028

## Structure and luminescence properties of samarium (III) and europium (III) binuclear organic complexes

LI Yun-tao<sup>1</sup>, HAO Jin<sup>1\*</sup>, GAO Chun-huan<sup>1</sup>, YI Zhi-hui<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Benzoic acid (BA) and 1,10-phenanthroline hydrate (Phen) are used as the first and second ligand respectively to synthesize a series of samarium and europium binuclear organic complex  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{BA})_3\text{Phen}$  ( $x=0.2, 0.5, 0.8$ ). The samples are analyzed by infrared spectroscopy (IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV/Vis), X-ray diffraction (XRD), scanning (SEM), and thermogravimetric (TG), and possible molecular structure of the newly synthesized complex is speculated through analysis. UV-Vis spectroscopy (UV/Vis) results show that this series of rare earth organic complexes can effectively absorb ultraviolet light and visible light, and absorption peaks mainly come from organic ligands BA and Phen. The doping of  $\text{Sm}^{3+}$  has a fluorescence enhancement effect on  $\text{Eu}^{3+}$ , which can be applied to the research of light conversion agent. As the mole fraction of  $\text{Sm}^{3+}$  is 0.5,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  complex presents a well-dispersed flake and reaches the maximum luminous intensity. The complex has good thermal stability and can emit bright light with a specific color under certain ultraviolet light irradiation.

**Key words:**  $\text{Sm}^{3+}$ ;  $\text{Eu}^{3+}$ ; rare earth complex; luminescence

光致发光常被认为是物质吸收光后可以产生光的现象<sup>[1]</sup>。发光有机配合物材料应用在发光稀土有机配合物作为无机发光、有机发光研究的交叉领域,已广泛用于医学检测、药物分析、环境监测、安全领域等,因而受到人们的广泛关注<sup>[2-5]</sup>。稀土有机配合物材料中的稀土离子电子能够进行独特的发光是由于稀土离子的电子在4f电子层中排列的不同并且电子在轨道中排列方式存在差异<sup>[6-8]</sup>。其中,由稀土离子 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 和有机配体所形

成的配合物具有较好的发光性能,目前科研人员已经制备性能优良的发红光的铕配合物、发绿光的铽配合物、发橙色光的钐配合物、发蓝光的铈配合物等材料<sup>[9]</sup>。1942年Weissman用紫外光成功激发 $\beta$ -二酮类 $\text{Eu}^{3+}$ 有机配合物,并且观察到中心离子 $\text{Eu}^{3+}$ 的特征光发射,后面的几十年中大量的学者们开始专注研究稀土离子有机配合物以及相关的应用<sup>[10-12]</sup>。作为一类特殊的发光材料,目前主要的研究仍然是放在对单核稀土有机配合物的制备以及应用的研究

收稿日期:2020-08-27;修回日期:2021-05-19

基金项目:国家自然科学基金项目(21475081)

作者简介:李运涛(1965-),男,硕士,副教授,研究方向为稀土配合物发光材料的制备及轻工助剂制备,liy@ sust.edu.cn;郝瑾(1995-),女,硕士研究生,研究方向为稀土配合物发光材料的制备,通讯联系人,1987616445@qq.com。

上面<sup>[13]</sup>,但是随着工农业生产和国防科技等各个领域进步,对多核稀土有机配合物的需求越来越强烈<sup>[14-15]</sup>。

在双核及多核配合物中,除了配体与中心离子间的能量转移,还有稀土金属离子相互之间的能量转移和聚集<sup>[16]</sup>。在多核有机配合物中,中心稀土离子和掺杂稀土离子可以通过配体桥联,与稀土离子相连的配体吸收的光能通过配位键(氧桥或氮桥)传给相连的中心离子,正是这种能量浓缩作用使发光离子的特征发射几率增加,跃迁发射强度增强而产生高效荧光<sup>[17-18]</sup>。期望受激发配体通过无辐射分子内能量传递将受激发能量传递给中心离子,中心离子发出特征荧光。所以笔者选取苯甲酸为第 1 配体,邻菲罗啉为第 2 配体,前期研究发现 BA 的发射峰显然比其他几种有机配体要高<sup>[19]</sup>,三重态能量大于钐离子,而且苯环作为一个环状分子,本身具有明显的共轭效应,而且其平面大  $\pi$  键刚性结构程度较大,可以使得配体对能量能够更有效地吸收和传递<sup>[20-22]</sup>。以苯甲酸(BA)和邻菲罗啉(Phen)为第 1 和第 2 配体,合成了系列钐与铈双核稀土有机配合物。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与仪器

氧化钐( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )、氧化铈( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 固体试剂,质量分数为 99.99%,国药集团化学试剂有限公司生产;1,10-邻菲罗啉( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;苯甲酸( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ),分析纯,天津市百世化工有限公司生产;无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;浓盐酸(HCl),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

傅里叶变换红外光谱仪,Perkin Elmer 2000 型,美国 Perkin Elmer 公司生产;荧光光谱仪,Fluormax-4P Spectrofluorometer 型,德国 HORTBA Scientific 公司生产;紫外分光光度计,Brucher UV-2006A 型,德国 Brucker 公司生产;X-射线衍射仪,Smart D8 Advance 型,德国 Brucher 公司生产;综合热分析仪,PLT-400 型,德国耐驰公司生产。

### 1.2 实验方法

根据相应摩尔比称取一定质量的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  固体试剂,混合均匀,加入到浓 HCl 的烧杯中,在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌完全溶解,加热蒸发剩余的浓

HCl,直到白色固体出现,待其干燥后,用丙酮试剂清洗多次,得到  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,摩尔分数  $x$  分别为 0.2, 0.5, 0.8。称取不同比例的  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于一定量的无水乙醇中进行下一步。

根据相应摩尔比称取一定质量的苯甲酸和 1,10-菲罗啉,加入无水乙醇溶解后倒入三口烧瓶,用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 为 6.0 左右,在搅拌下缓慢逐滴加入  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混合无水乙醇溶液保持  $80^\circ\text{C}$  反应 6 h,有乳白色的沉淀产生,冷却至室温,静置 24 h,过滤,用去离子水洗涤洗去氯离子, $80^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重,重复以上操作,得到白色  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{BA})_3\text{Phen}$  产品。

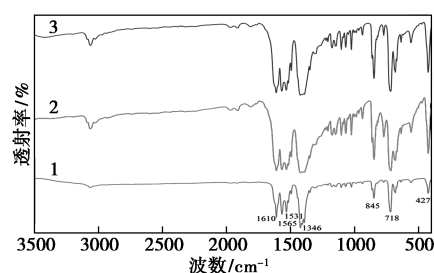
### 1.3 样品的表征

IR 测定:以 KBr 压片,在波数  $400 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$  内测定配合物  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的红外可见光谱;XRD 测定:在  $2\theta$  为  $5 \sim 60^\circ$  下测定;TG 测定:在氮气保护下,得到配合物室温到  $800^\circ\text{C}$  的 TG 曲线;UV/Vis 测定:测定在  $250 \sim 550\text{ nm}$  波长范围下的紫外-可见光谱;荧光发射光谱(FS):激发光波长为  $280\text{ nm}$ ,狭缝宽度为  $2\text{ nm}$ ,测定样品在  $540 \sim 750\text{ nm}$  波长范围的荧光发射光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双核稀土配合物的红外光谱分析

为了提供详细的化学键和官能团组成,通过红外对样品进行表征,结果如图 1 所示。



1— $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ ; 2— $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ ;  
3— $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$

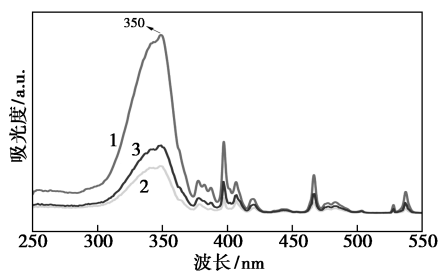
图 1  $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的 FT-IR 谱图

由图 1 中可以看出,  $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  三者及其他几个样品的峰位置明显一致,整体非常相近,说明他们都具有非常相似的结构和成键方式。另外,在  $427\text{ cm}^{-1}$  处出现 1 个苯甲酸和邻菲罗啉配体新的弱吸收峰,即为 RE—O 的振动吸收峰,表明苯甲酸

的羧基与中心稀土离子进行配位,且羧基伸缩振动频率形成配合物后向低频发生位移,由  $1\ 485\ \text{cm}^{-1}$  处移至  $1\ 346\ \text{cm}^{-1}$ ,所以推测羧基与中心双稀土离子的配位方式是单齿配合<sup>[23-25]</sup>。配合物 Phen 特征吸收峰  $\delta_{\text{N}=\text{O}}$  ( $2\ 250\ \text{cm}^{-1}$ ) 在形成配合物之后消失,而  $\delta_{\text{C}-\text{C}}$  ( $1\ 647\ \text{cm}^{-1}$ ) 在配位之后移至  $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ ,吸收峰均向低频移动, $\delta_{\text{C}=\text{N}}$  振动峰由  $1\ 589\ \text{cm}^{-1}$  处移至  $1\ 565\ \text{cm}^{-1}$ , $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  振动峰也由  $841$ 、 $766\ \text{cm}^{-1}$  和  $731\ \text{cm}^{-1}$  处红移至  $845$ 、 $762\ \text{cm}^{-1}$  和  $718\ \text{cm}^{-1}$  处,表明邻菲罗啉中是 N 原子的孤对电子与双核稀土中心离子以配位键相结合<sup>[27-28]</sup>,同时也说明稀土离子更容易与羧基和羰基进行配位,综上所述,配合物苯甲酸与邻菲罗啉与稀土离子生成了稳定的配合物。

## 2.2 双核稀土配合物的紫外/可见光谱分析

在波长  $250\sim 550\ \text{nm}$  进行了紫外-可见光吸收光谱测定,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,配合物的激发光谱和配体邻菲罗啉很相似,邻菲罗啉的最大吸收峰为  $240\ \text{nm}$ ,而形成配合物后最大吸收波长则红移到  $350\ \text{nm}$ ,合成了钐铈-苯甲酸-邻菲罗啉配合物。 $\pi-\pi^*$  跃迁的 2 个主要吸收峰在形成配合物后说明稀土与配体邻菲罗啉的成键对配体共轭程度影响不大,仍保持  $\pi-\pi^*$  吸收特征。同时通过比较发现样品的峰形相似,表明稀土有机配合物吸收波长主要与有机配体有关,说明有机配体邻菲罗啉在稀土有机配合物能量传递过程中起关键作用。钐的掺杂量为 50% 配合物中吸收强度比单钐以及单铈都增大,而且能够保持  $\pi-\pi^*$  跃迁的特征,表明双核稀土配合物的形成<sup>[5,25]</sup>。由于邻菲罗啉中 N 原子和稀土  $\text{Eu}^{3+}$  在形成  $\sigma$  键时,N 原子周围的  $\pi$  电子云密度容易偏向  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的 5d 空轨道,使整个体系的电子共轭程度增加,产生“红移”现象<sup>[29-31]</sup>,从而更易合成性能稳定的配合物。

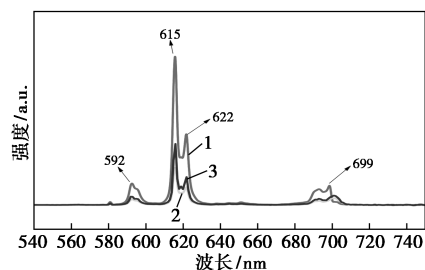


1— $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ ; 2— $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ ;  
3— $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$

图 2  $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的紫外/可见光谱

## 2.3 双核稀土配合物的荧光光谱分析

不同的钐与铈比例的  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{BA})_3\text{Phen}$  对应的稀土钐配合物的荧光光谱图如图 3 所示。



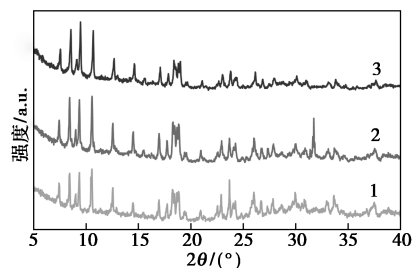
1— $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ ; 2— $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ ;  
3— $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$

图 3  $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的荧光光谱

将 BA 作为稀土多元配合物第 1 配体,Phen 作为协同配体,再继续引入双稀土离子,能够有效地提升发光效率。由图 3 中可以看出, $\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的发射光谱最大,随着钐掺杂量的不同,配合物的荧光性能也发生变化,并且掺入比例达到 50% 时,其荧光强度超过了其他配合物。在以  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  为核心离子的二元有机配合物中,特征发射峰主要在  $592$ 、 $615$ 、 $622$ 、 $699\ \text{nm}$ ,对应着黄光、红光。说明当有强配体荧光的稀土离子掺入时能增强荧光中心离子的发光,比单稀土钐铈的特征峰更多、范围更广,未来可以应用于转光剂的研究和生产<sup>[32-34]</sup>。

## 2.4 双核稀土配合物的 XRD 衍射分析

$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Sm}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的 XRD 图如图 4 所示。



1— $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ ; 2— $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ ;  
3— $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$

图 4  $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的 XRD 图

由图 4 中可知, $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  三者峰位整体还是非常相近,仅有稍微的偏移,说明他们具有非

常相似的晶体结构。在  $2\theta$  为 7.2、8.39、9.4、10.5、12.52、18.27、25.97° 处均出现强度不等的峰,表明稀土离子成功地与配体键合生成配合物<sup>[35-37]</sup>;该配合物出现较多的尖锐衍射峰,表明配合物的结晶性较好。 $\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  衍射图相比其他样品而言出现更为明显的周期性尖锐峰,表明出现比其他组分样品更加明显的层状结构。

## 2.5 双核稀土配合物的扫描电镜分析

$\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的扫描电镜图如图 5 所示。由图 5 中可以看出,配合物的结晶性良好,晶体形状比较规整, $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的形状小块板组合形成的球形结构; $\text{Sm}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的形状为长条形同时呈现层状结构; $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的形状为分散大小不一的板块结构,具有较高的表面活性,对应 XRD 衍射图上的衍射尖峰,进一步证实了当钐与铕的摩尔比为 0.5:0.5 时配合物的结晶性良好,同时结合前面的实验结果,这种较为分散的板状结构和结晶性良好的配合物会对其光致发光性能有促进作用。

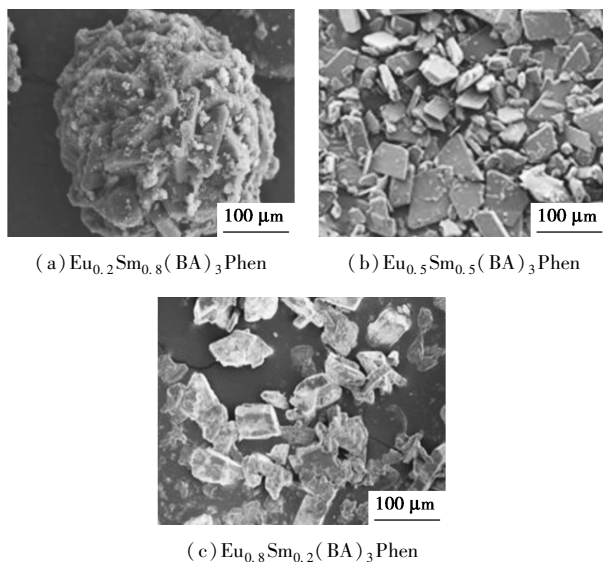


图 5  $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的扫描电镜图

## 2.6 双核稀土配合物的热重分析

在升温速率为 10°C/min、测试的温度范围为 20~800°C、氮气保护下,发光性能较好的配合物  $\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的热失重曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在 TG 曲线上有几个明显的失重台阶,其中第 1 个失重台阶为失去样品表面吸附水,失重率为 11.25%,配合物从 20~260°C 前未见明

显分解,说明配合物在使用过程中能够保持稳定,这对双核稀土配合物之后较高温度的应用奠定了良好的基础。当温度提高到 260°C 时开始分解,540°C 左右分解完全,计算失重率约为 78.5% (理论为 78.05%)。随后的 2 个失重台阶脱去的是第 1 配体苯甲酸和第 2 配体邻菲罗啉,进一步证明了三元双核配合物的配位结构,同时也说明该有机物具有良好的热稳定性。

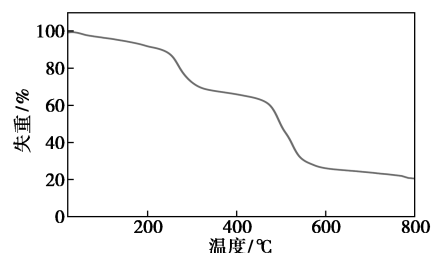


图 6  $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的热重图

## 2.7 双核稀土配合物的光致发光性能

在黑暗条件下用波长为 254 nm 的紫外灯对合成的双核稀土配合物的 3 个样品  $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  依次单独进行照射,结果表明,样品均发出了较强的光, $\text{Eu}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}(\text{BA})_3\text{Phen}$  发出的光颜色偏橙黄色, $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  发出的光颜色偏亮橙红色, $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{BA})_3\text{Phen}$  发出的光颜色偏红色。这与前面的荧光性能测试结果是相符的,另外照片是在样品做出来的 2 个月后拍的,同时也说明双核稀土配合物具有良好的稳定性。

## 3 结论

(1) 分别以苯甲酸和邻菲罗啉为第 1 和第 2 配体合成了以钐和铕双核稀土离子共掺的配合物,由于苯甲酸和邻菲罗啉中含有钐和铕的特征配位氧、氮原子,可以和稀土离子进行很好的配位,同时可以与苯环形成共轭大  $\pi$  键。并且该有机物具有良好的热稳定性,在共轭体系中, $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  对光的吸收更向红移,从而  $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  的紫外吸收强度最大,在一定的紫外光照射下能够发出明亮的特定颜色的光。

(2) 以钐和铕为核心离子的双核稀土有机配合物中,钐掺量 0.5 时达到最佳,分子内的能量转移、荧光强度最强。此现象说明当有强配体荧光的稀土离子掺入时能增强荧光中心离子的发光,但其掺入量必须适当,不然反而会减弱其发光强度。另外,从

XRD 以及 SEM 图可以看出,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{BA})_3\text{Phen}$  系列有机配合物的发光性能最好, 与其板状的结晶性较好有关。

(3) 以相对成本较低的钐取代高成本的稀土元素铈; 另一方面是形成双核稀土有机配合物提高稀土配合物的发光性能, 从而为之后研究更多种类的双核、多核等稀土配合物做更多的基础工作。同时, 配合物中引入的苯甲酸和邻菲罗啉, 为下一步进行配合物的共聚或均聚形成高分子提供了准备, 也可以为合成高分子光致发光材料提供研究基础。

### 参考文献

- [1] 洪广言. 稀土发光材料的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(10): 2641-2651.
- [2] 仇衍楠, 孙丽宁, 刘涛, 等. 近红外发光稀土配合物及杂化材料研究进展[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(2): 129-145.
- [3] Zhao Fulai, Xi Peng, Xia Haiying, *et al.* Luminescent polymethacrylate composite nanofibers containing a benzoic acid rare earth complex: Morphology and luminescence properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 641: 132-138.
- [4] 钱长涛, 王春红, 陈耀峰. 稀土金属有机配合物化学 60 年[J]. 化学学报, 2014, 72(8): 883-905.
- [5] Zhang Yanfei, Xu Zheng, Lü Yuguang, *et al.* Study on luminescence properties of a novel rare earth complex  $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{N-HPA})\text{Phen}$  [J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(2): 143-147.
- [6] 徐君, 刘伟生, 唐瑜. 稀土配合物杂化发光材料的组装及光物理性质研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(10): 1272-1287.
- [7] 胡家乐, 薛冬峰. 稀土离子特性与稀土功能材料研究进展[J]. 应用化学, 2020, 37(3): 245-255.
- [8] 吴胜男, 陈永杰, 邢贞方, 等. 稀土铈-芳香羧酸-邻菲罗啉三元有机配合物的合成、表征及发光性能[J]. 光学学报, 2015, 35(1): 313-320.
- [9] 王莹. 铈有机配合物的制备与金属离子掺杂及荧光性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [10] Ferooze Ahmad Rafiqi, Kowsar Majid. Synthesis, characterization, luminescence properties and thermal studies of polyaniline and polythiophene composites with rare earth terbium(III) complex [J]. Synthetic Metals, 2015, 202: 147-156.
- [11] Yang Yunhui, Liu Xiaofei, Guo Zhiyong, *et al.* A series of near-infrared rare earth metal-organic frameworks based on a ketone functionalized aromatic tricarboxylate ligand [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2018, 92: 18-21.
- [12] 徐存进, 周文君. 光致发光稀土配合物杂化材料的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(5): 513-523.
- [13] 陈萍虹, 徐迪, 李延斌. 双齿席夫碱配基功能化的聚砜与 Eu(III) 离子所形成的高分子-稀土配合物的制备及其荧光发光特性[J]. 化学通报, 2015, 78(6): 558-564, 46.
- [14] 李焕荣, 王天任. 基于稀土配合物和离子液体的新型稀土发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2018, 39(4): 425-439.
- [15] Li Bing, Zhou Jun, Bai Fengying, *et al.* Lanthanide-organic framework based on a 4,4-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl) dibenzoic acid: Synthesis, structure and fluorescent sensing for a variety of cations and anions simultaneously [J]. Dyes and Pigments, 2020, 172: 107862.
- [16] 范文博, 江元汝, 徐婷, 等. 稀土(Y, Pr, Tb) 希夫碱配合物的合成、结构及荧光性质[J]. 材料导报, 2015, 29(6): 15-20.
- [17] Shi Ying, He Liyuan, Wang Xinxin, *et al.* A novel terbium metal-organic framework for luminescence sensing of pyridine: Synthesis, structure, selectivity, sensitivity and recyclability [J]. Journal of Rare Earths, 2019, 38(11): 1231-1236.
- [18] 王芳芳, 徐青景, 王砥, 等. 氨基硅烷改性芳香二酰氯及其稀土配合物的制备与荧光性能[J]. 稀土, 2016, 37(5): 12-17.
- [19] 陶朝友, 杜凯, 张林, 等. 三价铈和铈配合物在溶液中发光性能的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(1): 24-49.
- [20] 张光华, 费菲, 李俊国, 等. 含钐金属有机配合物的合成及其荧光性能的研究[J]. 精细化工, 2011, 28(1): 34-38.
- [21] Zhang Hui, Song Hongwei, Dong Biao, *et al.* Electrospinning preparation and luminescence properties of europium complex/polymer composite fibers [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 111(25): 9155-9162.
- [22] 吴艳超, 朱蕾, 王宏胜, 等.  $\text{Eu}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$  稀土配合物的合成及其发光性质[J]. 化学研究, 2014, 25(1): 29-32.
- [23] 王宏胜, 李公春, 张万强, 等. 两种吡啶多羧酸与稀土 Eu(III) 配合物的结构与光致发光性质[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(1): 168-173.
- [24] 常宇, 谢文兵, 周誓红, 等. 稀土穴状荧光配合物的合成与光谱性质[J]. 应用化学, 2017, 34(3): 361-366.
- [25] Wang Hangning, Fang Liang, Zhang Zhen, *et al.* Light-induced rare earth organic complex/shape-memory polymer composites with high strength and luminescence based on hydrogen bonding [J]. Composites Part A, 2019, 125: 105525.
- [26] 汪承日, 王诗晴, 杨小平, 等. 含柔性希夫碱配体的双核稀土配合物的制备、结构及发光性能研究[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(6): 741-748.
- [27] 刘斌, 段广彬, 刘宗明. 稀土有机配合物荧光材料的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2018, 24(3): 6-10.
- [28] 刘继元, 李云涛, 邓建国. 2 联吡啶-5,5'-二羧酸与稀土配合物的合成、结构及发光性能[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(5): 983-989.
- [29] 刘阳, 张露, 徐娣, 等. 二元配体稀土 Sm 配合物的合成及其性能研究[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(1): 7-10.

- State Ionics, 2019, 332: 47–54.
- [2] Zhao H, Li F, Bai X, *et al.* Enhanced cycling stability of  $LiCu_xMn_{1.95-x}Si_{0.05}O_4$  cathode material obtained by solid-state method[J]. *Materials*, 2018, 11: 1302–1310.
- [3] Li L, Chen Z, Zhang Q, *et al.* A hydrolysis-hydrothermal route for the synthesis of ultrathin  $LiAlO_2$ -inlaid  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  as a high-performance cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 894–904.
- [4] Chen Z, Zhao Q, Xu M, *et al.* Electrochemical properties of self-assembled porous micro-spherical  $LiFePO_4$ /PAS composite prepared by spray-drying method [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 117–124.
- [5] Chen Z, Yan X, Xu M, *et al.* Building honeycomb-like hollow micro-sphere architecture in a bubble template reaction for high-performance lithium-rich layered oxide cathode materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 30617–30625.
- [6] Hirayama M, Ido H, Kim K, *et al.* Dynamic structural changes at  $LiMn_2O_4$ /electrolyte interface during lithium battery reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 15268–15276.
- [7] Liu T, Dai A, Lu J, *et al.* Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery [J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1–11.
- [8] Zhan C, Wu T, Lu J, *et al.* Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes—a critical review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 243–257.
- [9] Lu J, Zhan C, Wu T, *et al.* Effectively suppressing dissolution of manganese from spinel lithium manganate via a nanoscale surface-doping approach [J]. *Nat Commun*, 2014, 5(1): 1–8.
- [10] Benedek R. Role of disproportionation in the dissolution of Mn from lithium manganate spinel [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 22049–22053.
- [11] Huang Y, Dong Y, Li S, *et al.* Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 1–21.
- [12] Kim J S, Kim K, Cho W, *et al.* A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries [J]. *Nano Lett*, 2012, 12: 6358–6365.
- [13] Cai Y, Huang Y, Wang X, *et al.* Facile synthesis of  $LiMn_2O_4$  octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 574–581.
- [14] Liu Y, Lin X J, Sun Y G, *et al.* Precise surface engineering of cathode materials for improved stability of lithium-ion batteries [J]. *Small*, 2019, 15(32): 1019–1036.
- [15] Chen B, Ben L, Yu H, *et al.* Understanding surface structural stabilization of the high-temperature and high-voltage cycling performance of  $Al^{3+}$ -modified  $LiMn_2O_4$  cathode material [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 550–559.
- [16] Xiang M, Ye L, Peng C, *et al.* Study on the electrochemical performance of high-cycle  $LiMg_{0.08}Mn_{1.92}O_4$  cathode material prepared by a solid-state combustion synthesis [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 10839–10845.
- [17] Piao J Y, Duan S Y, Lin X J, *et al.* Surface Zn doped  $LiMn_2O_4$  for an improved high temperature performance [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2018, 54: 5326–5329.
- [18] Michalska M, Ziółkowska D A, Jasiński J B, *et al.* Improved electrochemical performance of  $LiMn_2O_4$  cathode material by Ce doping [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 276: 37–46.
- [19] Chen Z, Xu M, Zhu H, *et al.* Enhanced electrochemical performance of polyacene coated  $LiMn_2O_{3.95}F_{0.05}$  for lithium ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 286: 177–183.
- [20] Yu Y, Guo J, Xiang M, *et al.* Enhancing the durable performance of  $LiMn_2O_4$  at high-rate and elevated temperature by nickel-magnesium dual doping [J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 1–9.
- [21] Li Y, Zhang Q, Xu T, *et al.*  $LaF_3$  nanolayer surface modified spinel  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  cathode material for advanced lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 4058–4066.
- [22] Walz K A, Johnson C S, Genthe J, *et al.* Elevated temperature cycling stability and electrochemical impedance of  $LiMn_2O_4$  cathodes with nanoporous  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  coatings [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 4943–4951.
- [23] Li G, Chen X, Liu Y, *et al.* One-time sintering process to synthesize  $ZrO_2$ -coated  $LiMn_2O_4$  materials for lithium-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 16753–16761. ■
- [24] Nie Zhaogang, Lee Heungeol, Shin Hyunkwon, *et al.* Optical properties and spectroscopy parameters of  $Sm(DBM)_3$ Phen-doped poly(methyl methacrylate) [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 72(3): 554–560.
- [25] 樊国栋, 郭萌. 钇掺杂的铋三元配合物的制备及其性能研究 [J]. *应用化工*, 2018, 47(11): 2394–2397.
- [26] 胡晓双, 王艳梅, 王岩, 等. 系列  $Ln(III)$  配聚物的合成、结构及近红外发光性能 [J]. *应用化学*, 2017, 34(4): 486–488.
- [27] 杜滕, 李运涛, 刘存海. 稀土钆配合物/醇酸树脂复合材料的发光性能研究 [J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(6): 61–64. ■
- [28] Katagiri S, Manseki K, Tsukahara Y. Luminescent polymer film containing tetranuclear  $Eu(III)$  complex as temperature-sensing device [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 53: 1–3.
- [29] 李运涛, 邱硕, 杜滕, 等. 发光的异核稀土配合物装饰氧化石墨烯片(英文) [J]. *无机化学学报*, 2019, 35(1): 174–182.
- [30] 满意, 许辉. 苯甲酸基稀土有机配合物在光致发光领域的研究进展 [J]. *黑龙江大学工程学报*, 2019, 10(3): 40–47, 2.
- [31] 李运涛, 马骏, 海啸, 等. 双核稀土配合物  $Gd_xSm_{(1-x)}(TTA)_3Phen$  的制备及发光性能 [J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2014, 32(2): 78–82.