

绿光荧光粉铽-磺基水杨酸-十一烯酸的合成及发光机理

李利平^{1,2} 张爱琴^{1,3} 贾虎生^{1,2} 许并社^{1,2}

¹ 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024
² 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024
³ 太原理工大学新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024

摘要 实验合成了发光二极管(LED)用绿光荧光粉配合物 Tb-磺基水杨酸(SSAH)-十一烯酸(UA)。红外光谱表明配体与 Tb 成功发生配位;紫外光谱分析表明配合物的吸收主要来自配体的吸收;荧光光谱分析显示配合物在 365 nm 的紫外光激发下,于 543 nm 处发出强的特征绿光,这表明所合成的配合物可用于 365 nm 波长紫外芯片的光致荧光粉;热重曲线可以看出配合物的起始分解温度在 200 °C 附近,完全满足 LED 的工作温度;荧光寿命分析得出配合物的荧光寿命为 1.413 ms,量子效率 $\eta_q = 42\%$;通过量子化学计算出配体的单重态与三重态能级,并对配合物发光机理进行了探讨分析。

关键词 光电子学;荧光粉;配合物;能量传递

中图分类号 O482.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0516003

Syntheses and Luminescent Properties of Terbium-Sulfosalicylic Acid-Undecylenic Acid

Li Liping^{1,2} Zhang Aiqin^{1,3} Jia Husheng^{1,2} Xu Bingshe^{1,2}

¹ Key Laboratory of Materials Interface Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

² College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

³ Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

Abstract The green light fluorescent powder of Tb-sulfosalicylic acid-undecylenic acid used in white light emitting diode (WLED) is synthesized. Infrared (IR) spectra show that the ligands have coordinated with Tb(III) ion successfully. Ultraviolet (UV)-vis adsorption spectra demonstrate that the absorption of complexes mainly comes from the ligands absorption. Fluorescence spectra suggest that the complex emits characteristic green light at 543 nm excited by 365 nm UV light. And this characteristic indicates that the complex can be used as photoluminescent phosphors of UV chips potentially. Thermogravimetric analysis manifests that the decomposition temperature of the complex is near 200 °C, meeting the requirement of working temperature of WLED well. The fluorescence lifetime of the complex is 1.413 ms and the quantum yield reaches up to 42%. Furthermore, the singlet and triplet energy levels of the ligands are calculated by quantum chemistry, and the luminous mechanism of the complex is explored.

Key words optoelectronics; phosphors; terbium-complex; energy transfer

OCIS codes 160.2100; 160.2540; 160.4670; 300.2140; 300.6280

收稿日期: 2013-11-19; **收到修改稿日期**: 2014-01-02

基金项目: 长江学者与创新团队发展计划(IRT0972)、国家自然科学基金(51152001)、科技部国际科技合作与交流专项(2011DFA52290)、山西省自然科学基金(2013011013-2)

作者简介: 李利平(1989—),女,硕士研究生,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: 769272365@qq.com

导师简介: 贾虎生(1964—),男,教授,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: Jia_Husheng@126.com

1 引言

随着发光二极管(LED)技术的迅猛发展,发光效率的大幅度提高,LED已经可以在许多场所代替传统新光源。与传统的照明光源相比,白光LED因其体积小、能耗低、响应快、寿命长、无污染等优点被誉为第四代照明光源^[1-2]。

目前,荧光粉转换白光LED技术已成为市场主流,商用的白光LED主要有蓝色的InGaN-LED芯片和可被其激发的互补YAG-Ce³⁺黄色荧光粉组合而成,但是该方式产生的白光由于缺少红光部分而导致显色性不高。为了克服这一缺点,采用近紫外芯片作为激发源,激发红绿蓝三基色荧光粉,已成为研究热点之一^[3-4]。而Tb因发射纯正绿光而备受瞩目^[5-6]。

稀土有机配合物的发光是通过“光吸收-能量转移-发射”的“Antenna”效应实现的,稀土离子能否被敏化发射特征光,取决于配体的最低三重态和稀土离子最低激发态能级的匹配程度,所以研究配体的最低三重态能级是为稀土离子成功选择配体的主要环节。

常用的有机配体有 β -二酮类化合物、羧酸类化合物和大环类化合物。其中 β -二酮类铽配合物因其发光亮度大,是研究最多、应用最广的发光稀土配合物的有机配体,但 β -二酮类配合物容易被氧化而使其在应用上受到一定的限制^[7]。近年来,稀土芳香羧酸类配合物因其优良的发光性能和良好的溶解性而受到广泛关注^[8-10]。在这些芳香羧酸类铽配合物中,人们对苯甲酸及其衍生物铽配合物进行了大量的研究^[11-13]。但是有关磺基水杨酸作为配体的研究较少,且机理分析不够深入。

本文选择对中心离子Tb³⁺有很好能级匹配且价格低廉的磺基水杨酸(SSAH)为第一配体,十一烯酸(UA)为中性配体合成了激发波长为365 nm的绿光Tb荧光粉;通过量子化学计算配体的单重态和三重态能级,研究了分子内能量传递的机理。

表1 配合物Tb(SSAH)₃(UA)₂的元素分析及Tb³⁺含量(括号内为理论值)

Table 1 Element analysis and Tb³⁺ content of the complex Tb(SSAH)₃(UA)₂

Complex	C / %	H / %	Tb ³⁺ / %
Tb(SSAH) ₃ (UA) ₂ /found(cal.)	39.86(39.40)	3.67(3.38)	15.11(15.82)

3.2 红外光谱

配合物Tb(SSAH)₃(UA)₂的红外光谱采用KBr压片法在4000~400 cm⁻¹测定得到,如图2所示,自由配体SSAH、UA和配合物的主要红外特征数据列于表2中。自由配体SSAH中-C=O的反

2 实验

2.1 实验仪器与试剂

稀土Tb元素的含量用EDTA滴定法测定,C、H含量使用Perkin-Elmer元素分析仪测定;红外吸收光谱使用TENSOR型傅里叶红外(FTIR)光谱仪测定;紫外-可见光吸收光谱用德国瓦里安公司Cary-300VARIAN紫外-可见光谱仪测定;热重分析采用德国NETZSCH TG209F3热重分析仪测定;荧光光谱用Hitachi F-4500荧光分光光度计测定;荧光寿命用Edinburgh Analytical Instruments F900测定。

无水氯化铽(TbCl₃)的纯度为99%,磺基水杨酸(SSAH)、11-烯酸(UA)实验中所用溶剂均为分析纯。

2.2 配合物的合成

按1:3:2的物质的量比分别称取1 mmol TbCl₃、3 mmol SSAH、2 mmol UA,分别溶于5 mL无水乙醇。先将SSAH的无水乙醇溶液加到250 mL三口烧瓶中搅拌,加热温度为50 ℃,搅拌片刻后,将TbCl₃无水乙醇溶液置于滴液漏斗中,逐滴滴入,用1 mol/L的NaOH水溶液调节溶液的pH值为5.0左右。反应0.5 h后,将UA的乙醇溶液置于滴液漏斗中,逐渐滴入,再用1 mol/L的NaOH溶液调节溶液的pH值保持在6.0~7.0,有大量的白色沉淀生成,继续搅拌反应4 h。反应结束后,用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤6次,在60 ℃下真空干燥至恒重,得白色固体粉末,为配合物Tb(SSAH)₃(UA)₂。

3 结果与讨论

3.1 配合物的组成

铽配合物的元素分析及稀土离子含量的结果如表1所示,由元素分析数据推断三元配合物的组成为Tb(SSAH)₃(UA)₂,如图1所示。

对称和对称伸缩振动从1679 cm⁻¹和1486 cm⁻¹在形成配合物后分别蓝移至1562 cm⁻¹和1377 cm⁻¹处,归属于羧酸根COO⁻的反对称和对称伸缩振动,说明配体SSAH的羧酸根参与了配位。羧基与稀土离子的配位模式取决于配合物中 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 和

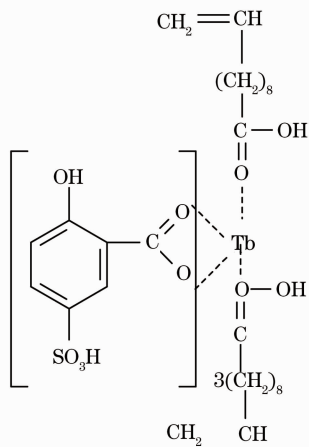
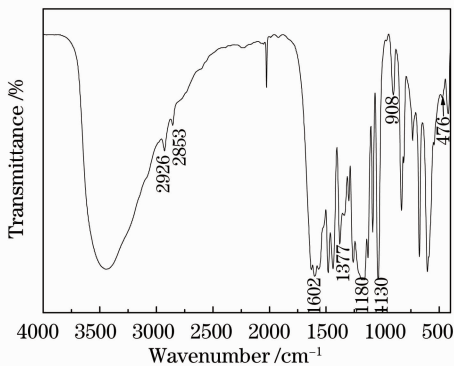


图1 配合物的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of the complex

图2 配合物 $\text{Tb}(\text{SSAH})_3(\text{UA})_2$ 的红外光谱Fig. 2 Infrared (IR) spectra of the complex $\text{Tb}(\text{SSAH})_3(\text{UA})_2$

$\nu_s(\text{COO}^-)$ 的差值, 可通过比较配合物与钠盐差值大小来估计, 当配合物中 $\Delta\nu_{(\text{as}-\text{s})}(\text{COO}^-)$ 大于钠盐, 则配合物中羧基与稀土离子是单齿配位; 当配合物小于钠盐时, 则是双齿配位; 当两者差值相近或相等时, 则认为是桥式配位^[14-15]。为了研究羧基与稀土离子的配位模式, 将 $\text{Na}(\text{SSAH})$ 的红外特征峰在表 2 中给出, 对比后发现配合物中 $\Delta\nu_{(\text{as}-\text{s})}(\text{COO}^-)$ 小于钠盐, 所以推断 SSAH 的羧基与稀土离子为双齿配位。

UA 的 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动在形成配合物后由原来的 2929 cm^{-1} 和 2857 cm^{-1} 分别位移至 2926 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处, 位于 1711 cm^{-1} 的 $-\text{C}=\text{O}$ 峰在形成配合物后消失, 自由配体 UA 位于 910 cm^{-1} 处的 $\delta_{\text{O}-\text{H}}$ 在形成配合物后产生轻微位移至 908 cm^{-1} , 说明 UA 中的羰基参与配位, 而 $-\text{OH}$ 并没有参与配位。配合物红外谱图中在 476 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 归属于 $\text{Tb}-\text{O}$ 的伸缩振动。以上结果表明, 配体 SSAH 和 UA 均与稀土 $\text{Tb}(\text{III})$ 离子发生配位, 配合物具有如图 1 中 $\text{Tb}(\text{SSAH})_3(\text{UA})_2$ 的结构。

表 2 配体和配合物的主要特征峰及归属

Table 2 IR characteristic bands and assignments of the ligands and the complex

Assignment / cm^{-1}	SSAH*	UA*	Na (SSAH)*	$\text{Tb}(\text{SSAH})_3(\text{UA})_2$
$\nu_{\text{C}-\text{H}}$		2929, 2857		2926, 2853
$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	2500~3500			2500~3500
$\nu_{\text{C}=\text{O}}(\text{UA})$		1711		
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	1679(ν_{as})			
	1486(ν_{s})			
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$			1582	1562
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$			1377	1377
$\Delta\nu$			205	185
$\delta_{\text{O}-\text{H}}$		910		908
$\nu_{\text{Tb}-\text{O}}$				476

* Infrared spectral data are obtained from <http://www.basechem.org/>

3.3 紫外光谱

用乙醇为溶剂, 摩尔浓度为 10^{-4} mol/L , 在 $200\sim 400\text{ nm}$ 区域内测定得到配体和配合物的紫外可见吸收光谱, 如图 3 所示。配体 SSAH 在 $237, 306\text{ nm}$ 处出现吸收峰, 配体 UA 在 215 nm 处出现吸收峰, 而配合物 $\text{Tb}(\text{SSAH})_3(\text{UA})_2$ 在 237 nm 和 311 nm 处检测到两个吸收峰, 通过和配体的吸光性进行对比后, 不难推断配合物的这两个吸收峰来源于 SSAH 的吸收, 因为 UA 本身的光吸收很弱, 且 UA 的特征吸收峰在 215 nm 。同时, 也发现 SSAH 和 Tb 配位后, 306 nm 处的吸收峰发生了稍微的红移, 可能是由于配体 SSAH 与 $\text{Tb}(\text{III})$ 离子作用时, 配体 SSAH 中羧基脱 H^+ 后, $-\text{COO}^-$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 基团的氧孤对电子部分转移到 $\text{Tb}(\text{III})$ 离子的外层空轨道上, 致使 $\text{C}-\text{O}$ 的 σ 共价键合力削弱, 另外因羧基发生脱质子时将电子给予氧以及形成了共轭作用的稳定螯合环, 共轭离域范围扩大, 所以 $\text{Tb}(\text{III})$ 离子与 $-\text{COO}^-$ 基团中的氧发生配位后, 进一步形成更大的共轭体系, 使吸收峰发生红移^[16]。值得注意的是, SSAH 和 Tb 配位后 237 nm 处的吸收峰的强度变得很弱; 在 237 nm 处的吸收峰对应的是 SSAH 的羰基(更准确的应为苯环与羰基形成共轭后的 $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-$)的吸收峰, 前面的红外表征已经表明是 SSAH 的羧基和 Tb 发生了配位作用, 因此可以推测由于羧基和 Tb 强的相互作用削弱了羰基本身对光的吸收, 从而导致 237 nm 吸收峰的降低。以上结果表明, 配体 SSAH 和 UA 皆与 $\text{Tb}(\text{III})$ 离子发生配位, 说明 $\text{Tb}(\text{III})$ 离子与配体 SSAH、UA 形成了稳定的螯合环。

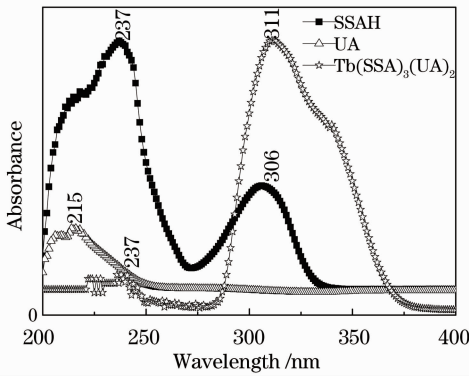


图 3 配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 的紫外吸收光谱
Fig. 3 UV-vis absorption spectra of the ligands and complex $Tb(SSAH)_3(UA)_2$

3.4 荧光光谱

狭缝宽度为 $(5.0 \text{ nm} \times 5.0 \text{ nm})$, 在 543 nm 的检测波长下, 测得配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 粉体的荧光激发光谱, 如图 4 所示, 其激发峰位于 $300 \sim 400 \text{ nm}$, 中心位于 350 nm 处, 归属于配体 SSAH 的贡献, 但并不意味 SSAH 本身会发荧光。有机配体敏化稀土发光是配体吸收光能后, 电子从配体的基态跃迁到激发态, 跃迁到激发态的电子随后经过无辐射能量传递过程将电子传输到中心离子 Tb 的 $4f$ 能级, 进而电子从 Tb 的 $4f$ 能级振动回迁到基态从而发出 Tb 的特征荧光峰。该过程中配体向中心离子传输能量的过程是无辐射能量传递, 因此配体本身是不会发出荧光的。

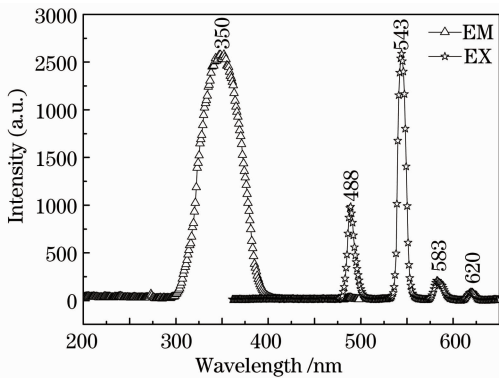


图 4 配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 的荧光激发和发射光谱
Fig. 4 Fluorescence excitation (EX) and emission (EM) spectra of the complex $Tb(SSAH)_3(UA)_2$

从上述结果中可得出, 配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 可被 365 nm 波长的紫外芯片激发。用 350 nm 作为激发波长, 得到配合物的荧光发射光谱, 在 $488, 543, 583$ 和 620 nm 表现出 Tb(III) 离子的特征发射, 分别对应于 ${}^5D_4-{}^7F_6, {}^5D_4-{}^7F_5, {}^5D_4-{}^7F_4$ 和 ${}^5D_4-{}^7F_3$ 跃迁。最强发射峰位于 543 nm 处, 表现为

强锐线发射, 属纯正绿光发射, 说明在配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 分子内发生了有效的能量传递, 配体 SSAH 和 UA 可以有效地敏化 Tb(III) 离子发射特征光。根据配合物的荧光发射谱^[17-18], 计算了配合物的国际照明委员会 (CIE) 色坐标为 $(0.272, 0.601)$, 具体位置如图 5 所示。

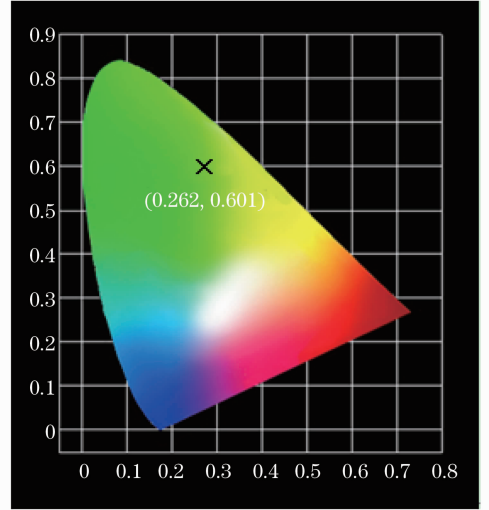


图 5 配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 的 CIE 色坐标 (1931 CIE 标准)

Fig. 5 International commission on illumination (CIE) chromaticity diagram (1931 CIE standard) for the $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ complex

3.5 荧光寿命和量子效率

使用配有 450 W Xe 灯的 Jobin Yvon FL3-221-TCSPC 荧光分光光度计, 激发波长为 340 nm , 监测了配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 中 Tb(III) 离子的 ${}^5D_4-{}^7F_5$ 跃迁的荧光衰减过程, 按照公式 $I(t) = A + B_1 \times \exp(-t/\tau)$, 用单指数模型对荧光衰减过程进行拟合, 得到其荧光衰减对数拟合曲线, 如图 6 所示。

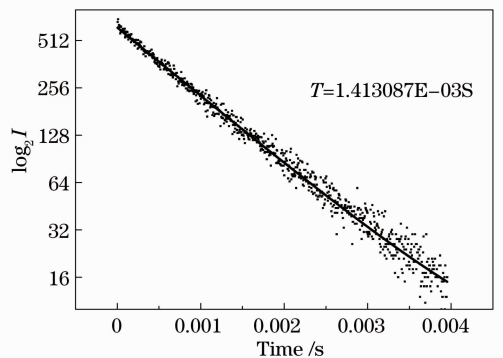


图 6 配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ ${}^5D_4-{}^7F_5$ 跃迁的 \log_2 的荧光衰减曲线

Fig. 6 Lifetime decay \log curve of the complex $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ monitored at the ${}^5D_4-{}^7F_5$ transition

经过测试和拟合得到,式中各参数分别为 $A = 8.1740$, $B = 961.2545$, $\tau = 1.413$ ms,而同样条件下测得 $TbCl_3$ 中 $Tb(III)$ 离子的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁的荧光寿命为 0.475 ms,表明配体配位成功,而且配体与中心离子有很好地能级匹配。

根据溶液的吸收光谱和荧光光谱,在室温下以 DMF 为溶剂,摩尔浓度为 10^{-3} mol/L,以 $Eu(TTA)_3(Phen)$ 为参照,通过比较测量法测定了配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 的量子效率。经计算,配

合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 的总量子效率 $\eta_s = 42\%$,具有较高的量子效率,表明在该配合物分子内发生了有效的能量传递,阻止了能量倒传。

3.6 配合物分子内能量传递机理及过程

运用 Gaussian03 程序包,应用含时密度泛函理论(TD-DFT),采用密度泛函理论的混合泛函法 B3LYP,在价层分裂弥散极化基组 6-31+G(d)基组的水平上,计算了配体 SSAH 和 UA 的单重态和三重态能级,结果如表 3 所示。

表 3 配体 SSAH 和 UA 的激发态能级

Table 3 Excited state energy levels of SSAH and UA

Ligand	Excited states	Multiplicity	Excitation energy		Oscillator strength
			eV	cm^{-1}	
SSAH	1	T		25300	
	1	T	3.2615	26300	0.0000
	2	T	3.9191	31600	0.0000
	3	T	4.2586	34300	0.0000
	1	S*	3.769	30400	—
	1	S	3.8697	33200	0.0499
	2	S	4.7777	38500	0.0004
	3	S	5.4476	43900	0.0831
	UA	1	T	2.2439	18100
2		T	2.9612	23900	0.0000
3		T	3.7439	30200	0.0000
1		S*	—	40000	—
1		S	4.9018	39600	0.0013
2		S	5.3661	43300	0.0626
3		S	5.8652	47300	0.0123

* The experimental values are obtained by the UV-vis absorption spectra of the complex.

能量传递机制可分为两类: Förster 共振机制^[19]和 Dexter 电子交换机制^[20]。一般地,共振机制给体与受体之间的距离(≈ 10 nm)大于电子交换机制的给体与受体之间的距离(小于 2 nm),在稀土配合物分子中,分子尺寸不超过 2 nm。因此,在稀土配合物分子内能量传递机制遵循 Dexter 电子交换机制。而 Dexter 电子交换机制又和热失活机制相互竞争,当能量差 $\Delta E(T_r - Ln^{3+})$ 太大或太小都不利于配体的最低三重态能量向稀土离子的能量传递,所以 Lavta's 经验规则^[21]表示,当 $\Delta E(T_r - Ln^{3+})$ 在 $2000 \sim 5000$ cm^{-1} 的范围内时能量转移才能有效地发生,此时稀土配合物的发光性能最佳。

一般地,稀土配合物的配体吸收能量,电子从基态跃迁到激发单重态;能量通过系间跃迁(-isc)从单重态传递给三重态;能量从三重态再传递给稀土离子的 4f 组态;激发的 4f 组态从共振能级回迁到基态时发出稀土离子的特征光。Reinhoudt 经验规则^[22]

表明当单重态与三重态之间的能量差 $\Delta E(S_1 - T_1)$ 为 5000 cm^{-1} 时才能发生有效的系间跃迁(-isc),从表 3 的数据可知,配体 SSAH 和 UA 的 $\Delta E(S_1 - T_1)$ 分别为 5100 cm^{-1} 和 21500 cm^{-1} ,说明两种配体内均能发生有效的系间跃迁,将所吸收的能量传给各自的三重态,配体 SSAH 的三重态能级比 $Tb(III)$ 离子的共振能级 5D_4 高 3800 cm^{-1} ,符合 Lavta 经验规则,能量可以有效地从配体向 $Tb(III)$ 离子的共振能级 5D_4 传递,而配体 UA 的三重态能级比 $Tb(III)$ 离子的共振能级 5D_4 低 2330 cm^{-1} ,不符合 Lavta 经验规则,从理论上讲可能发生从 $Tb(III)$ 离子向 UA 的能量倒传,但配体 UA 是脂肪酸,吸电子能力很弱,所以 $Tb(III)$ 离子向 UA 倒传的能量很少。而 UA 作为第二配体主要起到避免配位水分子进入以及满足中心离子配位数的作用,这样可以有效地避免水分子中的 O-H 基团参与配位后,与 O-H 声子的振动耦合,从而成为稀土离子发射

态非辐射失活的有效途径,而强烈猝灭其荧光。UA 的引入,部分甚至全部取代水分子的位置,从而提高配合物的荧光效率。

基于以上分析,建立了分子内能量传递模型,如图 7 所示,配体 SSAH 和 UA 吸收能量,电子从基态激发到最低单重态,然后经系间跃迁将能量传递给配体的最低三重态,接着通过电子交换将能量从配体 SSAH 的最低三重态传给 Tb(III)离子的共振能级 5D_4 , Tb(III)离子的 4f 电子通过辐射回迁到基态时发出 Tb(III)离子的特征光。

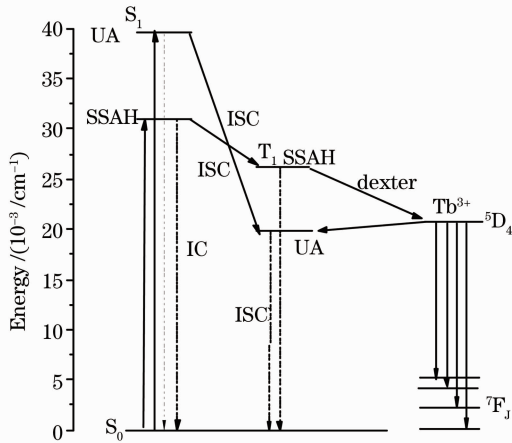


图 7 配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 分子内的能级关系图和能量传递过程。 S_0 : 基态; S_1 : 最低单重态; T_1 : 最低三重态; ic—内转化; isc—体系单跃

Fig. 7 Schematic energy level diagram and the energy transfer process in the complex $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ (S_0 : ground state; S_1 : the lowest singlet state; T_1 : the lowest triplet state)

3.7 热性能

配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 在 N_2 气氛中,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测得的热重(TG)曲线和根据 TG 数据作出的微商曲线(DTG)如图 8 所示。根据 Berg 理论^[23],结晶水在加热过程中于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 附近脱除,而配合物的 TG 曲线在此区间几乎没有失重,说明配合物中不含结晶水,但 TG 曲线在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以后开始失重,说明该配合物开始分解,并在 $405\text{ }^\circ\text{C}$ 之前脱去第一配体 SSAH 和活性配体 UA。TG 曲线在 $200\text{ }^\circ\text{C}\sim 405\text{ }^\circ\text{C}$ 失重显著,在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 失重速率达到最大,说明配合物均剧烈分解并分别脱去配体 SSAH 和 UA。同时也进一步证明了 Tb(III)离子与配体间确已配位成键。该配合物单体的 TG 曲线在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重,表明其拥有较好的热稳定性,可以满足 LED 工作温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的要求。

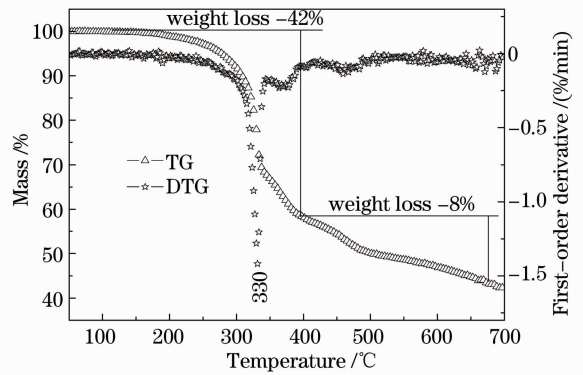


图 8 配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 的 TG-DTG 曲线
Fig. 8 Thermogravimetric-derivative thermogravimetry (TG-DTG) curve of the $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ complex

4 结 论

通过红外光谱、紫外光谱表征表明成功合成了可用 365 nm 波长紫外芯片激发的绿光配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$,通过对其进行荧光性能测试,该配合物的荧光效率高达 42% ,并且通过量子化计算表明所选择配体与 Tb 的能级匹配成功,配体顺利将所吸收能量传输给中心离子 Tb^{3+} 。同时,利用热重分析对配合物的热稳定性进行考察,结果表明该配合物具有较高的热稳定性,满足 LED 的工作要求。配合物 $Tb(SSAH)_3(UA)_2$ 能够很好地为白光 LED 用三基色荧光粉复合白光提供绿光成分。

参 考 文 献

- 1 Y Narukawa, J Narita, T Sakamoto, *et al.*. Recent progress of high efficiency white LED [J]. *Phys Stat*, 2007, 204(6): 2087—2093.
- 2 Y X Fang, X M Fang, Z G Zhang. Zinc oxide for white light emitting diode [J]. *Prog Chem*, 2012, 24(8): 1477.
- 3 Cui Zhiguang, Ye Renguang, Deng Degang, *et al.*. Optical properties of Eu^{2+} - Dy^{3+} co-doped $SrSiO_3$ transparent glass ceramics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(2): 0216001. 崔志广, 叶仁广, 邓德刚, 等. Eu^{2+}/Dy^{3+} 共掺 $SrSiO_3$ 透明微晶玻璃的光学性质[J]. *光学学报*, 2012, 32(2): 0216001.
- 4 Song Guohua, Mou Jianwen, Jiang Bin, *et al.*. White LEDs from near-ultraviolet chip precoated with GRB phosphors [J]. *J Optoelectronics·Laser*, 2011, 22(12): 1779—1783. 宋国华, 缪建文, 姜斌, 等. 近紫外芯片激发三基色荧光粉制作的白光 LED[J]. *光电子·激光*, 2011, 22(12): 1779—1783.
- 5 Yan Zhiyun, Hu Xiaoyun, Ye Yanxi, *et al.*. Preparation and luminescent performance of Tb^{3+} doped SiO_2 core-shell nanoparticles [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2011, 31(12): 3190—3193. 闫志云, 胡晓云, 叶岩溪, 等. Tb^{3+} 掺杂 SiO_2 纳米核壳结构绿光材料的制备及性能研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(12): 3190—3193.
- 6 Z C Zhou, J M Ruan, J P Zou, *et al.*. Spectra analyses of complexes of europium with benzoic acid and its derivatives [J]. *Chin Rare Earth Society*, 2005, S(2): 1—4.
- 7 L Liu, Z Xu, Z Lou, *et al.*. Luminescent properties of a novel

- terbium complex $\text{Tb}(\alpha\text{-BBA})_3(\text{phen})$ [J]. *J Rare Earths*, 2006, 24(2): 253–256.
- 8 X Li, Z Y Zhang, H B Song. Crystal structure and luminescence property of lanthanide complexes with 2-fluorobenzoic acid and 2, 2'-bipyridine [J]. *J Rare Earths*, 2005, 23(5): 615–618.
- 9 S P Yang, H Yang, X B Yu, *et al.*. Synthesis, structure and fluorescence of $\text{Eu}_2(\text{NAP})_6(\text{PHEN})_2$ (NAPH= α -naphthoic acid; PHEN=1,10-phenanthroline) [J]. *J Mol Struct*, 2003, 659(1-3): 97–102.
- 10 D Ang, G B Deacon, P C Junk, *et al.*. Synthesis and structure of the two-dimensional coordination networks [Ln (PDC) (N-HPDC)] $_{\infty}$ (PDC=pyridine-3,4-dicarboxylate, Ln=La, Ce, Pr) [J]. *Polyhedron*, 2007, 26(1-3): 385–391.
- 11 Li Yanqiu, Ju Yanling, Zhang Yanbin, *et al.*. Synthesis, crystal structure and characterization of two terbium complexes with bromobenzoic acid [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2007, 23(6): 969–974.
李艳秋, 鞠艳玲, 张艳斌, 等. 两种溴代苯甲酸-铽配合物的合成、晶体结构与性质表征 [J]. *无机化学学报*, 2007, 23(6): 969–974.
- 12 Qian Guodong, Wang Minquan. *In-situ* synthesis and fluorescence properties of rare earth $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Tb}(\text{III})$ complexes with aromatic carboxylic acids in silica gel glasses [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1998, 26(3): 331–337.
钱国栋, 王民权. SiO_2 凝胶玻璃中 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Tb}(\text{III})$ 芳香羧酸配合物原位合成及其荧光性质 [J]. *硅酸盐学报*, 1998, 26(3): 331–337.
- 13 K Tang, H M Liu, N Ren. Crystal structures, luminescence, and thermal properties of lanthanide complexes with 2, 3, 4-trimethoxybenzoic acid and 1, 10-phenanthroline [J]. *J Chem Therm*, 2012, 47: 428–436.
- 14 G B Deacon, R S Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and type of carboxylate coordination [J]. *Coord Chem Rev*, 1980, 33(3): 227–250.
- 15 K Nakomoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound* (3rd Edition) [M]. New York: John Wiley and Sons, 1978.
- 16 Tang Jieyuan, Zhang Wengong. Synthesis and fluorescent property of the coordination polymer of $\text{Eu}(\text{III})$ -dibenzoyl methane-poly(acrylic acid/styrene-acrylic acid) [J]. *Chem J Chinese U*, 2003, 24(3): 541–546.
唐洁渊, 章文贡. 聚丙烯酸/聚(苯乙烯-丙烯酸)二苯酰基甲烷铈(III)配合物的合成及其荧光性能 [J]. *高等化学学报*, 2003, 24(3): 541–546.
- 17 J Guild. The colorimetric properties of the spectrum [J]. *Philos Trans R Soc Lond*, 1932, A230: 149–187.
- 18 G Wyszecki, W S Stiles. *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae* (2nd Edition) [M]. New York: Wiley, 1982.
- 19 T Forster. 10th spiers memorial lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation [J]. *Discuss Faraday Soc*, 1959, 27: 7–17.
- 20 D L Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J Chem Phys*, 1953, 21(5): 836–840.
- 21 M Latva, H Takalo, V M Mikkala, *et al.*. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield [J]. *J Lumin*, 1997, 75(2): 149–169.
- 22 F J Steemers, W Verboom, D N Reinhoudt, *et al.*. New sensitizer—modified calix arenes enabling near-UV excitation of complexed luminescent lanthanide ions [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(37): 9408–9414.
- 23 L A Begr. *Differential Thermal Analysis*, Edited by R. C. Mackenzie [M]. London: Academic Press, 1970, 313.

栏目编辑：张浩佳