

发光稀土高分子研究进展及应用

王帆, 王正祥, 范淑红, 方蓉
(湖南工业大学, 湖南 株洲 412007)

摘要: **目的** 探究稀土高分子光学性能的研究情况, 开发其应用潜力, 从发光机理、制备、应用 3 个方面综述稀土高分子的研究进展, 给后续的研究提供参考。**方法** 经过大量文献的搜集、翻阅, 对发光稀土高分子的研究进展进行整理及总结。**结果** 稀土高分子的发光机理以中心稀土离子发光、天线效应和共荧光效应为主, 按成键与否将其分为掺杂型稀土高分子和键合型稀土高分子, 主要应用于农用塑料薄膜、防伪油墨、夜光纤维、荧光探针、太阳能电池等领域。**结论** 稀土高分子具有良好的综合性能, 目前已应用于多个领域, 深入研究稀土高分子的光学性能具有必要的科研意义和价值。

关键词: 稀土高分子; 发光机理; 光致发光; 农用塑料膜; 防伪油墨

中图分类号: TB34; TS851 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)01-0074-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.01.009

Research Progress and Application of Luminescent Rare Earth Polymer

WANG Fan, WANG Zheng-xiang, FAN Shu-hong, FANG Rong

(Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the research situation of optical properties of rare earth polymer to develop its application potential and review the research progress of rare earth polymer from three aspects: luminescence mechanism, preparation and application to provide reference for the subsequent research. Through collection and reading of numerous documents, the research progress of luminescent rare earth polymer was sorted out and summarized. The luminescence mechanism of rare earth polymer was mainly composed of central rare earth ion luminescence, antenna effect and co-fluorescence effect. The rare earth polymer was divided into doped rare earth polymer and bonded rare earth polymer according to whether they could be bonded or not, which were mainly used in agricultural plastic film, anti-forgery ink, luminous fiber, fluorescence probe, solar cell and other fields. Rare earth polymer has been applied in many fields owing to its excellent comprehensive properties. It is of necessary scientific significance and value to further study the optical properties of rare earth polymer.

KEY WORDS: rare earth polymer; luminescence mechanism; photoluminescence; agricultural plastic film; anti-counterfeiting ink

稀土元素^[1-2]是化学元素周期表中从镧(La)至镨(Lu)的一系列镧系元素及钪(Sc)、钇(Y)共

17种元素的总称。由于稀土离子具备多种电子跃迁能级及跃迁形式,使得稀土元素表现出独特的发光特

收稿日期: 2022-03-27

基金项目: 湖南工业大学“双一流学科重点项目”(18A260); 湖南省教育厅创新平台开放基金项目(18K079); 教育厅重点项目(19A38)

作者简介: 王帆(1998—),女,硕士生,主攻油墨涂料。

通信作者: 范淑红(1977—),女,硕士,副教授,主要研究方向为包装印刷材料。

性。高分子具有其他材料不可媲美的易改性、易加工等优点, 稀土高分子材料兼具两者优异的发光性能和可加工性, 有望同时解决稀土无机材料难加工、有机小分子稳定性较差等问题^[3], 为荧光材料深层次研究和广泛应用开辟了新途径。

1 稀土高分子的发光机理

稀土高分子材料具有发光特性的原因是稀土配合物的发光^[4]。稀土配合物的发光机制主要包括中心稀土离子自身发光, 能量经配体传递增强发光(天线效应), 以及能量经惰性稀土离子传递增强发光(共荧光效应)等。

1.1 中心稀土离子发光

如表 1 所示, 稀土离子电子跃迁的方式分别为 f-f 电子跃迁、f-d 电子跃迁、电荷跃迁。在稀土离子吸收能量后, 电子从低能级跃迁至高能级。当电子跃迁回低能级时, 可以进行无辐射弛豫散发能量, 也可通过辐射弛豫发出稀土离子的特征荧光^[5]。

在众多稀土离子中, Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 等自身的发光性较强, 具备适中的跃迁能量, 所需跃迁能量频率皆处于紫外光波长到可见光波长以内, 因此可选择的有机配体较多, 可以发出较强的光。 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 等稀土离子自身的发光性相对较弱, 它们的最低激发态与基态间的能量差别不大, 能级稠密, 能量容易被消耗, 因此发出的光较弱。 Y^{3+} 、 Lu^{3+} 、 La^{3+} 等稀土离子的 4f 轨道处于没有电子或者全满的状态, 因其密闭的壳层不会发生 f-f 的能级跃迁, 因此不会发光。其中, Gd^{3+} 的 4f 轨道的电子处于半满状态, f-f 的能级跃迁较高, 因此也不发光。

1.2 天线效应

由于稀土离子对光具有较弱的吸收能力, 故它不具备较高的发光强度。当稀土离子与有机配体结合形成稀土配合物时, 由于其配体能够在紫外区对能量进

行较强的吸收, 通过分子内或分子间将能量传递给中心稀土离子, 从而高效地提高中心稀土离子的特征发射^[6], 这一过程称为“天线效应”。

稀土配合物间能量传递过程如图 1 所示。有机配体的电子受到外界条件的激发, 从基态 S_0 态跃迁到 S_1 态, 随后电子经系间窜越到三重态^[7]。最低激发三重态 T_1 再将能量传递到稀土离子, 从而使稀土离子的基态电子被激发跃迁至激发态。当高能态电子返回基态时, 将多余的吸收能量以可见光的形式辐射出来。

Dexter 固体敏化发光理论表明, 配体向中心稀土离子进行有效能量转移的条件是配体的三重态能级不得低于稀土离子的最低激发态能级^[8]。配体的最低三重态能级与中心稀土离子的激发态能级之间应有适当的能级差。当能级差太大时, 不能有效进行能量传输; 当能级差太小时, 能量的消耗远远大于能量的转移, 因此荧光发射强度较弱^[9]。

1.3 共荧光效应

共荧光效应指惰性稀土离子(如 Lu^{3+} 、 Y^{3+})将得到的能量经分子间或分子内传递给中心稀土离子(如 Eu^{3+} 、 Dy^{3+}), 从而增强中心稀土离子配合物发光的现象^[10-11]。

杨景和等^[12-13]最先对稀土元素的共荧光效应进行深入研究, 在几种不同的稀土多元配合物荧光体系中加入惰性稀土离子, 实验证明惰性稀土离子的加入可在很大程度上提高体系的荧光强度。之后, 众多研究者也相继验证了该规律。樊国栋等^[14]在 $\text{Eu}(\text{dsacac})_3\text{phen}$ 中掺杂适量的非荧光离子 Y^{3+} , 研究发现, Y^{3+} 对 $\text{Eu}(\text{dsacac})_3\text{phen}$ 的发光具有敏化作用, 且对配合物色纯度的影响较小, 在一定程度上能够延长配合物的荧光寿命。唐娟^[15]合成了 $\text{Eu}(\text{pMOBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{bipy}$, 并对这 2 个配合物分别进行了稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})掺杂, 这 2 个稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})的掺入对 $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{pMOBA})_3\text{bipy}$ 的发光强度均具有明显的增益作用。

表 1 稀土离子电子跃迁的主要形式及特征
Tab.1 Forms and characteristics of electron transition of rare earth ions

跃迁形式	主要涉及的离子	特征
f-f 电子跃迁	Eu^{3+} 、 Er^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Sm^{3+}	激发态存在时间较长, 且效率高, 温度对荧光淬灭的影响小
f-d 电子跃迁	Dy^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Yb^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Sm^{2+}	受基质和温度的影响较大, 比 f-f 电子跃迁明显增强, 荧光寿命较短
电荷迁移	Eu^{3+} 、 Dy^{4+} 、 Tb^{4+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 、 Yb^{3+}	电子跃迁形式的能量与配体中原子吸引电子的能力有关

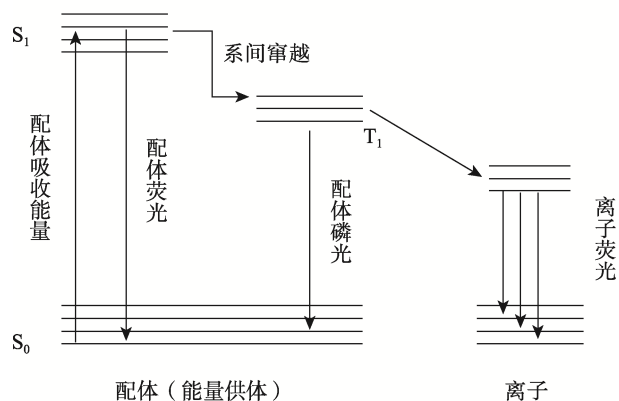


图1 稀土配合物的能量传递过程

Fig.1 Energy transfer process of rare earth complex

2 光致发光稀土高分子材料制备

根据是否成键,将光致发光稀土高分子材料分为掺杂型和键合型^[16]。关于稀土离子与高分子基质之间的关系,掺杂型稀土高分子是简单的物理混合,键合型稀土高分子则是通过化学键的连接。

2.1 掺杂型稀土高分子

作为最为简单和普遍的制备稀土高分子发光材料的方法,掺杂主要包括溶剂溶解、机械共混等方法。付贵茂等^[17]通过静电纺丝方法制备了一种掺杂 Eu^{3+} 的聚偏氟乙烯(PVDF)/聚氨酯(PU)多功能复合纳米纤维,这种复合纳米纤维既可起到成核剂作用,以诱导 PVDF/PU 复合纤维电活性 β 相的产生,又赋予了弹性压电材料荧光性能。吴越文^[18]以对甲氧基苯甲酸和邻菲罗啉为配体,制备了稀土铽配合物(见图2),将配合物掺杂引入 EAA 体系中,得到了具有良好耐热性的 EAA 荧光薄膜。Wu 等^[19]制备了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 稀土荧光粉,然后对 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉进行了筛分,用混色机称量荧光粉和 LDPE 颗粒,并充分混合,然后加入混合料(质量分数 11%)的硅酮光扩散器,并将混合料置于双螺杆挤出机中造粒,将荧光 LDPE 颗粒置入 100 °C 烘箱中,以去除水分,利用吹膜机得到了光转换薄膜,该膜具有良好的光学性能。然而,这些物理性质的制备方法存在分散不均、易发生荧光淬灭等问题,在一定程度上影响了稀土高分子的荧光强度^[20]。

2.2 键合型稀土高分子

将稀土离子通过化学键的形式键合在分子链上,是制备稀土高分子材料的另一种方法。这种化学方法在一定程度上能够改善掺杂型稀土高分子中稀土化合物与基体亲和性小、相容性差、力学性能不理想、材料透明性低等缺点^[21]。该合成方式分为 3 种,

一是在高分子链段上直接键合稀土离子;二是先合成可聚合型配位稀土离子单体,然后进行均聚、共聚、缩聚等反应,再制备成稀土发光材料;三是稀土离子、高分子及小分子配体共混物一起发生配位作用。

20 世纪末,Okamoto 等^[22]将稀土离子直接键合在分子链上,把稀土高分子材料的研究推向高潮。张丹丹^[23]以 Tb^{3+} 为中心稀土离子,分别选用乙醛/氨基吡啶型双齿席夫碱配基功能化聚砜 PSF-AMA 和 PSF-AOA (见图3)为高分子配体,合成了稀土配合物 $\text{PSF}-(\text{AOA})_3-\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{PSF}-(\text{AMA})_3-\text{Tb}^{3+}$ 。这种合成方式因高分子的空间位阻较大,会使配位数减少,导致稀土离子的占比较高,离子的相互作用增强,容易导致荧光淬灭。

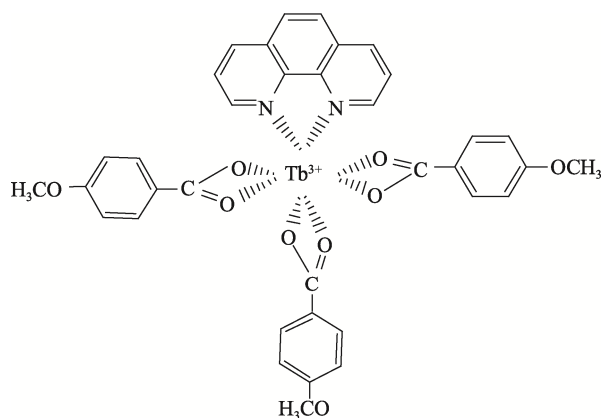
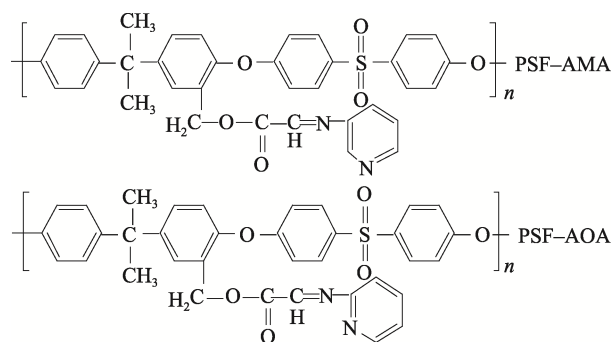
图2 稀土配合物 $\text{Tb}(\text{POA})_3\text{phen}$ 结构Fig.2 Structure of rare earth complex $\text{Tb}(\text{POA})_3\text{phen}$ 

图3 高分子配体 PSF-AMA 和 PSF-AOA 结构

Fig.3 Structure of PSF-AMA and PSF-AOA ligands

针对采用稀土离子单体通过均聚、共聚、缩聚等反应制备稀土发光材料的方法,孟婕等^[24]先合成了铕配合物 $\text{Eu}(\text{AA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$, 再与经过偶氮二异丁腈引发后的甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行了共聚反应,制备出性能优异的键合型稀土高分子材料 $\text{Eu}(\text{AA})(\text{TTA})_2\text{Phen-co-PMMA}$ (见图4)。由于配位数和离子占比都得到有效控制,所以这种合成方式较为理想。

针对采用稀土离子、高分子配体和小分子配体共混物进行配位作用的方法,王浩源^[25]以 Eu^{3+} 为中心离子,以单硬脂酸单衣康酸甘油二酯 (GI) 和单月桂酸二乙醇酰胺单衣康酸甘油二酯 (LI) 为第 1 配体,以邻菲罗啉 (Phen) 为第 2 配体,合成了 2 种稀土络合物,包括 $\text{Eu}(\text{GI})_3\text{Phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{LI})_3\text{Phen}$,之后用这 2 种稀土络合物制备了 $\text{LLDPE-g-Eu}(\text{GI})_3\text{Phen}$ 和 $\text{LLDPE-g-Eu}(\text{LI})_3\text{Phen}$ 2 种薄膜。郑创等^[26]先用 N-乙烯基甲酰胺 (PVAm) 和丙烯酸胺经共聚反应,生成了水溶性高分子配体聚乙烯胺,再以 1,10-邻菲咯啉为小分子配体,与 Eu^{3+} 进行配位,合成了稀土配合物 $\text{Eu}(\text{PVAm})_3\text{phen}$ (见图 5)。在该合成方式中,稀土离子更偏向与小分子配位,虽不易控制,但应用最广。

3 稀土高分子的应用

稀土高分子材料能够有效解决稀土无机材料加工难、成本高、稀土有机小分子配合物稳定性差等问题^[3],为荧光材料开辟了新的道路,并灵活应用于多个领域。

3.1 农用塑料薄膜

最典型、已获得应用的是稀土配合物光转换农用塑料薄膜,这种光转换膜能将阳光中不利于植物生长的紫外光转换成有利于植物进行光合作用的红光、橙光等,从而促进植物的生长。

20 世纪末,有学者研究了掺杂铕配合物的聚氯乙烯塑料薄膜和聚乙烯塑料薄膜,这些薄膜可以制成光转换农用大棚膜,以促进农作物的增产,其效果明显优于普通农用膜。景慧等^[27-28]研发了稀土双反红/蓝转光农用膜和稀土单反红光转光农用膜,并应用于西葫芦和牛心菜基地棚膜上,与普通农用膜进行对比发现,转光膜能明显提高农作物的光合作用强度、地温和棚温,从而提高了作物的产量和质量。李承志等^[29]采用共沉淀的方法,在 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 中掺杂敏化稀土离子 Gd^{3+} ,制备了 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 农用转光剂,其相对发光强度提高了 1.9 倍,产品的成本降低了 26%。Yu 等^[30]将稀土铕与不同的有机配体结合,得到了 2 种稀土转化剂—— $\text{Eu}(\text{DBM})_4\text{CPC}$ 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$,并将其与聚乳酸和聚己二酸丁二醇酯结合,成功地制备了 2 种转化膜。该薄膜不仅具有优异的光转换能力和较高的颜色纯度,还改善了共混物的熔体流动性能和黏度。目前,这种农用塑料薄膜大多采用掺杂的方式,将配合物引入高分子基质中。相较于掺杂型光转换膜,合成键合型光转换膜能够解决稀土配合物在农用膜中转光材料不稳定、容易发生表面迁移等问题,是农用塑料薄膜发展的趋势。

3.2 防伪油墨

因稀土荧光高分子具有发射窄带光谱、色纯度高、独特的特性,可将其作为荧光剂加入油墨连接料中,制备出高档荧光防伪油墨。在紫外灯的照射下,荧光防伪油墨的颜色会发生变化,从而达到防伪的目的。

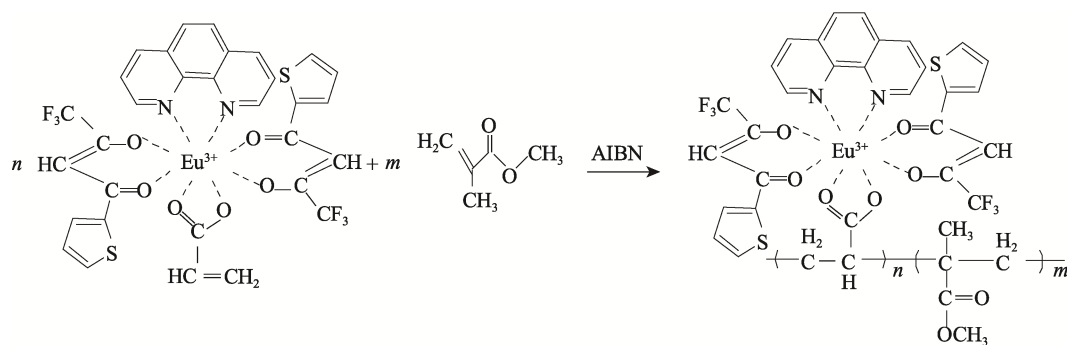


图 4 $\text{Eu}(\text{AA})(\text{TTA})_2\text{Phen-co-PMMA}$ 合成过程
Fig.4 Synthesis process of $\text{Eu}(\text{AA})(\text{TTA})_2\text{Phen-co-PMMA}$

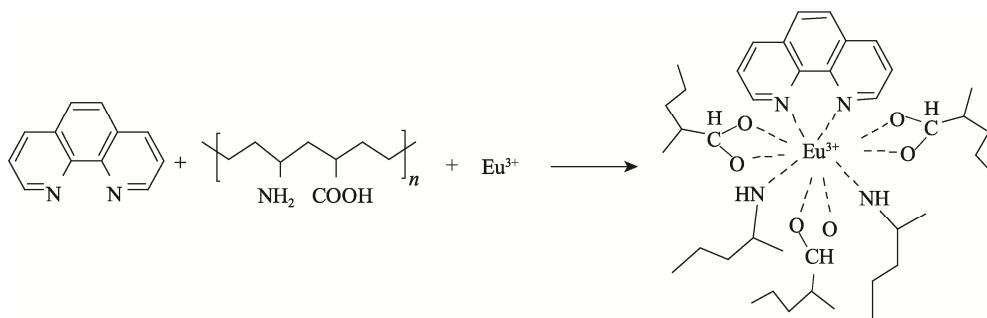


图 5 $\text{Eu}(\text{PVAm})_3\text{phen}$ 合成过程
Fig.5 Synthesis process of $\text{Eu}(\text{PVAm})_3\text{phen}$

早在1938年便有荧光油墨的报道,并因其具有良好的防伪特征而得到快速发展。田君、尹敬群^[31]合成了2种稀土配合物—— $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Y})(\text{TTA})_3\text{phen}$,并将这2种稀土配合物分别加入印刷油墨中,制得了稀土紫外荧光防伪油墨。魏俊青等^[32]合成了稀土配合物—— $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{Phen}$,并将其作为荧光剂制成了荧光防伪油墨,并对所制备油墨进行了印刷适性的测试表征,结果表明,该防伪油墨满足国家标准的要求。郭凌华等^[33]使用稀土荧光剂制备了一种胶版防伪油墨稀土发光材料,相较于有机荧光油墨,该防伪油墨符合当前经济发展的环保要求,也有利于环境保护。目前,防伪油墨还存在荧光材料在油墨中分布不够均匀的情况,通过物理方法混合其颜料和连结料,如若能将二者通过化学反应形成均一稳定的聚合物,或许可以解决该问题。

3.3 夜光纤维

稀土夜光纤维^[34-36]是以纺丝原料为基体,采用长余辉稀土铝酸盐发光材料经特种纺丝制成的具有夜光性的蓄光型材料,它大多以掺杂的方式在分子基体中制备。由于稀土夜光纤维具有发光特性和安全性,因此可以应用于多个领域^[37],如夜间生产作业、水下作业、防伪等。

Yan等^[38]将稀土铝酸锶引入聚对苯二甲酸乙二酯体系中,合成了一种稀土夜光纤维,该纤维表现出较好的光学性能和余辉衰减性能,可用于夜间生产作业。Binyasee等^[39]研究了不同稀土掺杂铝酸盐纳米颗粒含量的新型环氧树脂(E)/CNW纳米复合涂层,在低碳钢表面涂覆环氧纤维素纳米晶须-稀土掺杂铝酸盐纳米颗粒(E-CNW-REA)涂层。该涂层具有较好的抗腐性和防水性,并且其磷光性能十分优越。Peng等^[40]在偶联剂的作用下将改性发光材料与MMA进行原位乳液聚合反应,合成了具有相互作用激烈的PMMA/稀土发光材料。该复合材料具有优越的发光性能,在水中具有良好的稳定性,有望在水下作业领域发挥作用。Hua等^[41]创造了一种基于 $\text{Sr}_2\text{YSbO}_6\text{:Eu}$ 磷酸聚二甲基硅氧烷(PDMS)防伪薄膜的新方法,与传统防伪技术相比,所制备的磷酸盐-PDMS防伪薄膜具有环保、物理化学性能稳定、操作方便等优点,有望应用于高水平防伪器件。夜光纤维具有优异的光学特性,它已应用于多个领域,可见低成本、多元化光色的夜光纤维将是今后研究的主要方向之一。

3.4 荧光探针

在荧光探针^[42]方面,稀土高分子发光材料主要应用于金属离子的检测、生物细胞成像、生物医学、时间分辨荧光免疫等。

张磊等^[43]制备了一种稀土配合物 Tb-GMP-ct-

DNA,利用重金属汞离子与 ct-DNA 的结合,以及与配体鸟苷酸(GMP)的相互作用,使得荧光猝灭,形成了“turn-on-off”类型稀土荧光探针,可检测重金属汞离子。LIU等^[44]制备了一种新型多层核壳结构的MPEG-b-PMAA- $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 纳米粒子,处于最外层的MPEG具有优良的生物相容性,可以降低 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 纳米粒子的细胞毒性,处于内层的PMAA使 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 纳米粒子具有较好的水分散性,从而在癌细胞及非癌细胞观察中表现出优异的荧光强度,在细胞成像领域中拥有广阔的应用前景。杨丽娜^[45]制备了2种稀土配合物—— $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTFA})(\text{TPPO})_3$,通过对聚苯乙烯微球制备工艺进行羧基化改良,合成了稳定性好、荧光强度高、微球表面易功能化的聚苯乙烯荧光微球。实验证明,该微球适用于人绒毛促性腺激素(HCG)检测,且检测结果稳定,具有可商业化生产前景。谢东琴等^[46]巧妙地利用共发光技术在 $\text{Eu}^{3+}\text{-TTA-phen-Triton X-100}$ 体系中加入 Lu^{3+} ,由于铈和镨配合物的共荧光效应,与普通时间分辨荧光免疫法相比,该共荧光时间分辨荧光免疫体系的荧光效应明显增强,检测结果灵敏、有效,可用于检测水产养殖病原菌及其他病原菌。在今后的研究中,有必要合成出在水环境下具有出色荧光性能的稀土荧光探针。同样,合成出具有多重检测功能的稀土荧光探针也是未来的发展趋势之一。

3.5 太阳能电池

太阳能电池^[47]对可见光有很强的吸收能力,但对能量较高的紫外光却吸收得较少。光致发光稀土材料能将红外和紫外光转换为可被太阳能电池直接利用的可见光或近红外光,因此扩大了光的响应范围。

檀满林等^[48]在非晶硅太阳能电池下转换的发光层上涂覆 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ 及聚甲基丙烯酸甲酯溶液的混合浆料,与不含发光层的太阳能电池相比,其短路电流密度得到明显提高,太阳能电池的光电转换效率也从9.40%分别提高至9.89%和10.15%。Gavriluta等^[49]使用 β -二酮基Eu(III)配合物作为铜铟镓硒化物太阳能电池的降档剂,将配合物嵌入聚合物基质,并沉积在太阳能电池上,在300~400 nm内短路电流密度(J_{sc})得到了提高,转换效率也提高了0.8%。Kataoka等^[50]使用了铜系化合物来提高硅太阳能电池的耐用性和效率,经过发射光谱对聚甲基丙烯酸甲酯(或乙烯-醋酸乙烯共聚物)薄膜的发射性能进行表征,首次将PMMA-ST-Eu和PMMA-TF-Eu用于太阳能密封膜。稀土荧光材料的光学性能在太阳能电池应用中发挥了重要的作用,未来,太阳能电池领域的研究或将致力于合理选择稀土发光材料来提高太阳能电池的光电转换效率上。

4 结语

经过对比发现,键合型稀土高分子一般拥有比掺杂型稀土高分子更加突出的光学性能和力学性能,是近年来的研究趋势。稀土高分子主要应用于农用塑料薄膜、防伪油墨、夜光纤维、荧光探针、太阳能电池等方面,受到了科研工作人员们的青睐,继续开展稀土高分子的应用研究具有学术研究及实际应用的意义。目前,稀土高分子在生活实际中的应用越来越多,但其更深层次和更广泛应用的开拓仍然存在不足,需要继续做更多的研究工作,相信在不久的将来会有性能更优异的稀土高分子材料出现。

参考文献:

- [1] LI Jing-xi, SUN Cheng-jun, JIANG Feng-hua, et al. Distribution Pattern and Geochemical Analysis of Rare Earth Elements in Deep-Ocean Sediments[J]. Journal of Oceanology and Limnology, 2021, 39(1): 79-88.
- [2] FU Yao, LOU Lian-xin, HU Xi-meng. Study on Speciation Chemical Analysis of Rare Earth Elements in Soil Based on Green Environmental Technology[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 632(2): 22-35.
- [3] 肖尊宏. 对丙烯酰氧基苯甲酸的合成及其铕配合物的发光性能[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2019, 37(5): 9-12.
XIAO Zun-hong. Synthesis of P-Propylene Acyl Oxygen Benzoic Acid and Its Luminescence Properties of Eu(PABA)(DBM)₂Phen[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2019, 37(5): 9-12.
- [4] 燕来, 赵永亮, 安晓萍. 稀土配合物发光材料的研究及应用[J]. 内蒙古石油化工, 2002, 28(2): 5-8.
YAN Lai, ZHAO Yong-liang, AN Xiao-ping. Research and Application of Rare Earth Complex Luminescent Materials[J]. Inner Mongolian Petrochemical Industry, 2002, 28(2): 5-8.
- [5] ZHU Qi, LIU Juan-juan, LI Xiao-dong, et al. Grafting Organic Antenna onto Rare Earth Hydroxynitrate Nanosheets for Excitation-dependent and Greatly Enhanced Photoluminescence by Multi-Modal Energy Transfer[J]. Applied Surface Science, 2019, 489: 142-148.
- [6] 梁宇. 基于铕(III)配位聚合物的天线效应在药物分析中的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2021: 14-35.
LIANG Yu. Research on the Application of Antenna Effect Based on Europium (III) Coordination Polymer Particles in Pharmaceutical Analysis[D]. Chongqing: Southwest University, 2021: 14-35.
- [7] XU Hong-yi, YU Wen-jing, PAN Kai, et al. Confinement and Antenna Effect for Ultrasmall Y₂O₃:Eu³⁺ Nanocrystals Supported by MOF with Enhanced Near-UV Light Absorption Thereby Enhanced Luminescence and Excellently Multifunctional Applications[J]. Nano Research, 2021, 14(3): 720-729.
- [8] HASEGAWA Y, KITAGAWA Y, NAKANISHI T. Effective Photosensitized, Electrosensitized, and Mechanosensitized Luminescence of Lanthanide Complexes[J]. NPG Asia Materials, 2018, 10(4): 52-70.
- [9] 胡继明, 陈观铨, 曾云鄂. 稀土配合物的发光机理和荧光分析特性研究(I)——钐、铈、铽和镱配合物的发光机理[J]. 高等学校化学学报, 1990, 11(8): 817-821.
HU Ji-ming, CHEN Guan-quan, ZENG Yun-e. Studies on Luminescent Mechanism and Fluorescent Properties of Rare Earth Complexes (I)—The Luminescent Mechanism of the Complexes of Samarium, Europium, Terbium and Dysprosium[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1990, 11(8): 817-821.
- [10] ZHAO Xue-hui, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, et al. Syntheses and Cofluorescence of Complexes of Eu(III)/Y(III) with Terephthalic Acid, 2-Thenoyltrifluoroacetone and Triocetylphosphine Oxide[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(3): 6.
- [11] WU Ping, MA Qian-li, YU Wen-sheng, et al. Suppressed Energy Transfer between Different Rare Earth Ions to Obtain Enhanced and Tuned Fluorescence by Using Janus Nanofibers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(24): 7615-7621.
- [12] 杨景和, 朱贵云, 黄德兴. 稀土元素共发光效应的研究——铈-镧-2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)-邻菲罗啉(Phen)-Triton X-100 荧光体系及其分析应用[J]. 化学试剂, 1988, 10(4): 249-250.
YANG Jing-he, ZHU Gui-yun, HUANG De-xing. Studies on Columinescence Effect of Rare Earths—The Columinescence Effect of Eu-Lu-TTA-Phenanthroline-Triton X-100 System and Its Analytical Application[J]. Chemical Reagents, 1988, 10(4): 249-250.
- [13] 杨景和, 朱贵云, 张博. 稀土元素共发光效应的研究——铈-钪-2-噻吩甲酰三氟丙酮-邻菲罗啉-表面活性剂荧光体系及其分析应用[J]. 分析化学, 1988, 16(1): 29-33.
YANG Jing-he, ZHU Gui-yun, ZHANG Bo. Columinescence Effect of Rare Earths—The Columinescence Effect of Eu-Gd-TTA-Phenanthroline-Triton X-100 Sys-

- tem and Its Application[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1988, 16(1): 29-33.
- [14] 樊国栋, 郭萌. 钇掺杂的铕三元配合物的制备及其性能研究[J]. 应用化工, 2018, 47(11): 2394-2397.
FAN Guo-dong, GUO Meng. Preparation and Properties of Yttrium Doped Europium Ternary Complex[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(11): 2394-2397.
- [15] 唐娟. 稀土掺杂铕配合物的制备及其温敏漆性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2020: 22-40.
TANG Juan. Preparation of Rare Earth Doped Europium Complexes and Properties of Temperature Sensitive Paints[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020: 22-40.
- [16] 周立明. 基于聚氨酯丙烯酸酯大单体的透明稀土高分子材料的构筑及其性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2009: 36-58.
ZHOU Li-ming. Construction and Properties of Transparent Rare Earth Polymer Based on Macromonomer of Polyurethane Acrylate[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2009: 36-58.
- [17] 付贵茂, 潘顾鑫, 吴晓彤, 等. Eu^{3+} 掺杂的聚偏氟乙烯/聚氨酯多功能复合纤维的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8): 154-164.
FU Gui-mao, PAN Gu-xin, WU Xiao-tong, et al. Preparation and Properties of Eu^{3+} Doped Polyvinylidene Fluoride/Polyurethane Multifunctional Composite Fibers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(8): 154-164.
- [18] 吴越文. 乙烯丙烯酸共聚物荧光薄膜的制备及其性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2019: 15-56.
WU Yue-wen. Preparation and Properties of Luminescent Poly(Ethylene-Co-Acrylic Acid) Films[D]. Suzhou: Soochow University, 2019: 15-56.
- [19] WU Wei-bin, ZHANG Zhen-bang, DONG Ri-yue, et al. Characterization and Properties of a $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -based Light-conversion Agricultural Film[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(5): 539-545.
- [20] 王冬梅, 林权, 张俊虎, 等. 含稀土光学树脂的制备和性能研究[J]. 发光学报, 2003, 24(4): 325-334.
WANG Dong-mei, LIN Quan, ZHANG Jun-hu, et al. Synthesis and Properties Studies of Optical Resins Containing Rare Earth[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2003, 24(4): 325-334.
- [21] 徐存进. 铕(III)-苯甲酰丙酮-聚(甲基丙烯酸甲酯-co-4-乙烯基吡啶)高分子配合物的合成与光致发光性能[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2019, 18(4): 337-342.
XU Cun-jin. Synthesis and Luminescence Properties of a $\text{Eu}(\text{III})$ Complex with Benzoylacetone and Poly(Methyl Methacrylate-Co-4-Vinyl Pyridine)[J]. Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition), 2019, 18(4): 337-342.
- [22] 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 B-diketone Ligand[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1980, 25(9): 2007-2017.
- [23] 张丹丹. 不同结构的席夫碱型高分子-稀土配合物的设计与制备及其光致发光性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2018: 18-30.
ZHANG Dan-dan. Design and Preparation of Different Structures of Schiff Base Type Polymer-Rare Earth Complexes and Study on the Photoluminescence Properties of the Complexes[D]. Taiyuan: North University of China, 2018: 18-30.
- [24] 孟婕, 解润, 王丹丹, 等. 铕高分子荧光材料的合成及性能研究[J]. 数字印刷, 2020(2): 83-89.
MENG Jie, XIE Run, WANG Dan-dan, et al. Synthesis and Properties of Europium Polymer Fluorescent Materials[J]. Digital Printing, 2020(2): 83-89.
- [25] 王浩源. 稀土络合物/聚乙烯功能膜的制备及性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2020: 11-35.
WANG Hao-yuan. Study on Preparation and Properties of Rare Earth Complex/Polyethylene Functional Films[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020: 11-35.
- [26] 郑创, 郑果林, 刘帅, 等. 稀土铕高分子荧光配合物的制备及性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(4): 24-30.
ZHENG Chuang, ZHENG Guo-lin, LIU Shuai, et al. Preparation and Properties of Rare Earth Europium Polymer Fluorescent Complexes[J]. Materials Science and Technology, 2020, 28(4): 24-30.
- [27] 景慧, 张玲玲, 路红霞, 等. 稀土转光农膜对促进蔬菜牛心菜提质增效的研究与应用[J]. 内蒙古科技与经济, 2020(5): 80-81.
JING Hui, ZHANG Ling-ling, LU Hong-xia, et al. Research and Application of Rare Earth Light Conversion Plastic Film on Improving the Quality and Efficiency of Vegetables-Niuxincail[J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2020(5): 80-81.
- [28] 景慧, 闫宝宝, 路红霞, 等. 稀土转光农膜对促进蔬菜西葫芦提质增效的研究与应用[J]. 内蒙古科技与经济, 2020(6): 79-80.
JING Hui, YAN Bao-bao, LU Hong-xia, et al. Research

- and Application of Rare Earth Light Conversion Agricultural Film to Improve the Quality and Efficiency of Vegetable Zucchini[J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2020(6): 79-80.
- [29] 李承志, 雷春华, 李其华. 新型稀土农用转光剂(Eu, Gd)(C₁₅H₁₁O₂)₃Phen 的合成及性质[J]. 化学工程师, 2019, 33(3): 10-12.
- LI Cheng-zhi, LEI Chun-hua, LI Qi-hua. Synthesis and Character of New Rare Earth Agricultural Light Conversion agents(Eu,Gd)(C₁₅H₁₁O₂)₃Phen[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(3): 10-12.
- [30] YU Yin-lei, XU Peng-fei, JIA Shi-ling, et al. Exploring Polylactide/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)/ Rare Earth Complexes Biodegradable Light Conversion Agricultural Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 127: 210-221.
- [31] 田君, 尹敬群. 稀土紫外荧光防伪油墨的制备[J]. 精细化工, 1999, 16(2): 31-32.
- TIAN Jun, YIN Jing-qun. Preparation of Rare Earth Fluorescent Falsification-Resistant Ink[J]. Fine Chemicals, 1999, 16(2): 31-32.
- [32] 魏俊青, 孙诚, 黄利强. 稀土铕配合物在荧光防伪油墨中的应用[J]. 天津科技大学学报, 2012, 27(4): 36-39.
- WEI Jun-qing, SUN Cheng, HUANG Li-qiang. Application of Rare Earth Europium Complexes in Fluorescent Falsification-Resistant Ink[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2012, 27(4): 36-39.
- [33] 郭凌华, 龙浩, 姜慧娥, 等. 一种胶版防伪油墨稀土发光材料制备的研究及应用[J]. 包装工程, 2019, 40(13): 137-142.
- GUO Ling-hua, LONG Hao, JIANG Hui-e, et al. Preparation and Application of Rare Earth Luminescent Material for Printing Anti-Counterfeiting[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(13): 137-142.
- [34] 芦博慧, 魏新, 朱亚楠, 等. 稀土夜光纤维光色的研究与进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(12): 210-214.
- LU Bo-hui, WEI Xin, ZHU Ya-nan, et al. Research and Development on Light Color Property of Rare Earth Luminous Fiber[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(12): 210-214.
- [35] LI Jing, TANG Si-si, GE Ming-qiao, et al. Preparation and Photochromic Properties of Phosphomolybdic Acid/Rare Earth Strontium Aluminate Luminous Fiber[J]. Materials Research Express, 2020, 7(8): 085501.
- [36] SKHAKOVA L D, MILOVICH F O, LIPATOV D S, et al. Analysis of Elemental Distributions and Phase Separation in Rare-Earth-Doped Silica-Based Fiber Preforms and Optical Fibers[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 554: 120616.
- [37] 滕越, 徐云, 李世宇, 等. 稀土夜光纤维发展概况及前景探讨[J]. 针织工业, 2021(10): 20-23.
- TENG Yue, XU Yun, LI Shi-yu, et al. Development Survey and Prospect Discussion on Rare Earth Luminous Fiber[J]. Knitting Industries, 2021(10): 20-23.
- [38] YAN Bing, QIAO Xiao-fei. Rare-Earth/Inorganic/ Organic Polymeric Hybrid Materials: Molecular Assembly, Regular Microstructure and Photoluminescence[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(43): 12362-12374.
- [39] BINYASEEN A M, BAYAZEED A, YAL-NAMI S, et al. Development of Epoxy/Rice Straw-Based Cellulose Nanowhiskers Composite Smart Coating Immobilized with Rare-Earth Doped Aluminate: Photoluminescence and Anticorrosion Properties for Sustainability[J]. Ceramics International, 2022, 48(4): 4841-4850.
- [40] PENG Lei-lei, LUO Yong-yue, DAN Yi, et al. The Study of Preparation and Luminescence of Polymethyl Methacrylate/Rare Earth Composite Luminescent Materials[J]. Colloid and Polymer Science, 2006, 285(2): 153-160.
- [41] HUA Yong-bin, YU J S. Dual-functional Platforms Toward Field Emission Displays and Novel Anti-Counterfeiting Strategy Based on Rare-Earth Activated Materials[J]. Ceramics International, 2021, 47(13): 18003-18011.
- [42] ASTORINO P, PIZZUL E, BARCELO D, et al. Ecology of Oxidative Stress in the Danube Barbel (*Barbus Balcanicus*) from a Winegrowing District: Effects of Water Parameters, Trace and Rare Earth Elements on Biochemical Biomarkers[J]. Science of the Total Environment, 2021, 772: 145034.
- [43] 张磊, 许森, 赵雅梦, 等. 稀土配位聚合物荧光探针的制备及其对痕量汞离子的检测[J]. 分析测试学报, 2020, 39(12): 1527-1532.
- ZHANG Lei, XU Sen, ZHAO Ya-meng, et al. Preparation of a Fluorescent Probe Based on Terbium Coordination Polymers and Its Detection on Trace Mercury Ions[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(12): 1527-1532.
- [44] LIU Yue, LI Xiao-shuang, HU Jia, et al. Fabrication of MPEG-*b*-PMAA Capped YVO₄:Eu Nanoparticles with Biocompatibility for Cell Imaging[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2015, 136: 721-728.
- [45] 杨丽娜. 基于稀土铕配合物掺杂聚苯乙烯荧光微球的

- 制备及在生物标记方面的应用[D]. 南京: 东南大学, 2020: 21-47.
- YANG Li-na. Preparation of Polystyrene Fluorescent Microspheres Based on Rare Earth Eu Complex and Application in Biological Labeling[D]. Nanjing: Southeast University, 2020: 21-47.
- [46] 谢东琴, 冯建军, 郭松林, 等. 镧铈共发光时间分辨荧光免疫法检测嗜水气单胞菌[J]. 分析试验室, 2021, 40(3): 286-290.
- XIE Dong-qin, FENG Jian-jun, GUO Song-lin, et al. Detection of Aeromonas Hydrophila by Eu/Lu Co-luminescence Time-Resolved Fluoroimmunoassay[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(3): 286-290.
- [47] MENG Rang-wei, HE Zhi-yuan, LUO Xuan-hui, et al. Wide Spectral Response Perovskite Solar Cells Mixed with $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}@\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ Core-Shell Rare Earth Nanoparticles[J]. Optical Materials, 2021, 119: 111326.
- [48] 檀满林, 尚旭冉, 马清, 等. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ 下转换发光特性及其太阳能电池应用研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(10): 1110-1116.
- TAN Man-lin, SHANG Xu-ran, MA Qing, et al. Down-conversion Photoluminescence Properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ Core-Shell Structures for Solar Cell Applications[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(10): 1110-1116.
- [49] GAVRILUTA A, FIX T, NONAT A, et al. Tuning the Chemical Properties of Europium Complexes as Downshifting Agents for Copper Indium Gallium Selenide Solar Cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(27): 14031-14040.
- [50] KATAOKA H, NAKANISHI T, OMAGARI S, et al. Drastically Improved Durability and Efficiency of Silicon Solar Cells Using Hyper-Stable Lanthanide Coordination Polymer Beads[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2016, 89(1): 103-109.

责任编辑: 彭颀