

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.024

铕配合物及改性发光材料研究进展

朱敏志,李洁妤,廖亦晨,郑伟涛,韩小瑜

(浙江科技学院生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘要:综述了含铕配合物的合成,铕配合物的杂化聚合,包括物理混合掺杂、化学聚合掺杂,并对杂化的铕材料在复合材料上的应用做了主要介绍,对今后铕配合物在发光材料方面的应用作了展望。

关键词:铕配合物;杂化聚合;复合材料;发光材料

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0123-05

Research Progress in Europium Complexes and Modified Luminescent Materials

Zhu Minzhi, Li Jieyu, Liao Yichen, Zheng Weitao, Han Xiaoyu

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science & Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract : The synthesis of europium complexes as well as their hybrid polymerization were reviewed, including physical mixed doping and chemical polymer doping. The application of hybrid europium materials in composite materials was mainly introduced, and the future application of europium complexes in luminescent materials was also prospected.

Keywords : europium complexes ; hybrid polymerization ; hybrid materials ; luminescent material

稀土元素基于其独特的 4f 电子层结构,有着丰富新颖的空间拓扑结构和优异的理化性能。尽管稀土元素发现较迟,稀土化学的发展却十分迅速,因稀土元素与有机配体的配合物具有很强的亲和力,且在发光领域得到广泛的应用,如可调谐激光器、光通信放大器等^[1],利用某些稀土配位物的发光强度随温度而变化的性质制备对电磁场惰性的高灵敏度温度传感器、低毒的荧光探针及生物成像等材料^[2]。其中稀土元素铕(III)作为一种发光材料,其自身便可发射微弱的红色荧光,而在形成配合物后可极大改善其发光性能^[3]。

在发光材料领域,铕配合物在 LED 灯中的应用尤为广泛,特别是作为三基色中的高效红光部分,再与蓝、绿荧光粉进行混合后得到能在近紫外光下被激发的高效白光荧光粉^[4-5]。在近几年的研究中,越来越多的学者开始将稀土配合物与多孔基质、高分子树脂、塑料薄膜等材料进行杂化加工,制备出兼具有复合材料易加工和力学性能高等优点,又能发出稀土铕等特征荧光^[6]。笔者首先对现有的发光铕配合物的制备做了简单介绍,然后着重叙述物理法改性和化学法聚

合对其杂化的研究,最后阐述稀土铕在 LED 灯和发光塑料上的应用。

1 稀土铕配合物的合成

在近 50 年的研究中,人们已经发明了许多种稀土铕配合物的合成方法并对配合物的发光性能进行表征分析,对发光铕配合物的研究已经取得了较为成熟的制备工艺和性能优良的红光材料。其中将铕与有机配体进行配位得到的铕配合物成为了红色发光材料中的研究主流。自 1942 年 S. I. Weissman^[7]发现 β -二酮类铕配合物在吸收紫外光后会发出 Eu^{3+} 离子的特征荧光以来,稀土- β -二酮类配合物一直是人们研究的重点,而在近些年的发展中,引入了中性配体分子对配合物的修饰并对三元及多元配合物展开了研究^[3]。常用的第二配体有邻菲罗啉(Phen)、2,2'-联吡啶(Bipy)、三苯基氧化磷(TPPO)、乙酰丙酮(ACAC)等^[8-9]。

K. Binnemans 等^[10]将有机配体 Phen 修饰后引入体系,并加入配体噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)以增强 Eu^{3+} 离子的荧光性能,获得了共价键合的稀土配合物发光材料。

基金项目: 浙江科技学院青年科学基金项目(12019QN19),浙江科技学院青年英才项目(F702103H06)

通讯作者: 韩小瑜,博士,教授,主要从事有机催化及有机功能材料的合成与应用 E-mail: chemhanxy@zust.edu.cn

收稿日期: 2019-12-22

引用格式: 朱敏志,李洁妤,廖亦晨,等. 铕配合物及改性发光材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(2): 123-127.

Zhu Minzhi, Li Jieyu, Liao Yichen, et al. Research progress in europium complexes and modified luminescent materials[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 123-127.

Li Wenxian 等^[11]以苯乙酮羧甲基砒为配体合成的铈和铽的稀土发光配合物。结果发现,这两种二元配合物都能发出强烈的铈和铽离子的特征荧光,且两个配合物的荧光强度都较高。

Shao Guang 等^[12]用 CF_3 基团取代 β -二酮化合物,引入 Phen 作为辅助配体合成对应的铈的三元配合物,该配合物满足了苯环上的氟原子从配体到中心 Eu^{3+} 离子的高效能量传递。

王莹等^[13]以 TTA 和 TPPO 制备了铈的二元及三元稀土配合物。研究表明,第二配体的加入能有效地增强铈离子发光强度,配合物具有良好的发光性能,在紫外光激发下显示出 Eu^{3+} 的特征发射峰,发出很强的红色荧光。

吴胜男等^[14]利用对甲基苯甲酸 (PMBA)、对氯苯甲酸 (PCBA)、对溴苯甲酸 (PBrBA)、对氨基苯甲酸 (PABA) 为第一配体, Phen 为第二配体,采用溶剂热法合成了 4 种稀土铈离子的三元有机配合物,分析表明 4 种配合物具有较好的单色性,均能发出纯正的红光。

增强铈发光效应通常可引入适宜的第二配体,也可以加入第二种金属离子。由于稀土元素的结构与铈十分接近,离子间的能量传递相似,所以在铈的基础上引入第二稀土离子将有助于增强铈配合物的荧光效应并提高配合物中心离子的发光强度^[15-16]。

汪承日等^[17]以希夫碱 N,N' -双(3-甲氧基-水杨醛)-1,7-庚二胺与 N,N' -双(3-甲氧基-水杨醛)-1,9-壬二胺为配体合成出了 4 种含铈,镧离子的双核稀土配合物。结果表明,以希夫碱为配体有利于得到具有较好发光性能的稀土配合物,而且希夫碱配合物表现出在紫外可见区较好的吸收能量的能力,这有助于得到具有较好发光性能的稀土配合物。

吕玉光^[18]以 TTA 和 Phen 为配体,加入到 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的混合液中制备出了一种双核的稀土有机配合物,表征分析得该双核配合物的热稳定性和荧光强度与纯的铈配合物和铽配合物相比均较优;同时以 TTA 和 2-2'联吡啶(2-2'Dipy)为配体,加入到 Eu^{3+} 和 Re^{3+} 的混合物中,所制备的产品性质优于纯的稀土配合物。

黄山^[19]以二苯并噻吩和二苯并呋喃为原料,合成了数种含杂芳基的双 β -二酮类配体,研究不同配体和铈的二元及三元配合物的荧光性质。结果表明,三元配合物的荧光强度明显强于二元配合物;并将 La^{3+} , Gd^{3+} 和 Y^{3+} 三种非荧光稀土离子按一定比例掺杂到铈的配合物中,分析表明加入三种金属离子后的配合物存在共发光现象,总体上增强了发光强度。

李洪峰^[20]通过偶联三种常见双齿 β -二酮配体苯甲酰三氟丙酮 (BTFA)、二苯甲酰甲烷 (DBM) 和 TTA 合成了 3 种

四齿双 β -二酮配体,利用芳环间可自由旋转的 C—C 键使配体与氯化铈等多种稀土金属发生反应,最后生成了三种系列的稀土配合物。分析证实配合物确实具有双核三螺旋结构,因为三个配体中间隔基的影响使其与稀土离子的激发态能达到较好的匹配,并且螺旋结构限制的配合物的热振动降低了能量损失,提高了配合物的量子转化率和荧光寿命。

2 铈配合物的杂化聚合

铈的有机配合物虽然展现出卓越的发光性能,但是光、热稳定性较差,而稀土无机材料又难以加工成型,这些问题限制了稀土发光材料的进一步应用,所以为提高稀土配合物材料的光、热、化学稳定性和机械加工性能,近年来已经有许多研究开始将稀土配合物与其它基质进行杂化,如高分子基质材料,有机-无机杂化材料,无机基质材料等制成发光配合物杂化材料,对稀土配合物进行掺杂不仅可以改善稳定性差等缺陷,展现稀土特有的发光特性,而且为配合物和具有特殊分子结构的基质进行杂化、制备新型的功能性发光材料提供了发展方向。

2.1 物理混合掺杂

常用的物理混合法是通过溶液共混、熔融共混等将稀土配合物引入到无机或者有机基质中,得到掺杂的稀土荧光复合材料。因为将配合物引入基质中后可使杂化材料具备基质材料的基本特征,目前研究较多的无机基质有溶胶凝胶法制备的二氧化硅材料、有机硅改性硅酸盐及多孔材料等。

Zhang Jixi 等^[21]研究小组开发了一种简单的离子交换方法,将发光的稀土配合物 $[\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 负载在外表面具有苯基三乙氧基硅烷修饰的介孔二氧化硅 MCM-41 的孔道内。结果表明,修饰后的材料在能量转化效率、荧光寿命和热稳定性上都要优于原先的稀土配合物。

鞠曙光^[22]首先利用苯甲酸和三苯基氧磷为配体合成了配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{TPPO})_2$,再将其组装到介孔分子筛 (SBA-15) 中,研究结果表明介孔分子筛 (SBA-15) 为组装的稀土配合物提供了良好的刚性环境,所以组装后的配合物的发光稳定性与纯的配合物相比有很大的提高。

董能等^[23]利用有机硅烷偶联剂对 3,5-二氨基苯甲酸 (DABA) 处理,将配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 组装到有机骨架材料 (COF) 孔道中,获得一种含有稀土铈离子的多孔杂化发光材料,表征结果证明了该杂化材料的热稳定性和荧光效率比稀土小分子配合物均有显著提高。

溶胶-凝胶法在稀土发光材料的制备中应用时间较长,其具有反应条件温和、反应温度低、制备简单、所得材料的化学均匀性好等优点,且比其它方法更易得到粒径均匀、微观形貌可控的产物。利用无机和有机基质所合成的溶胶-凝胶杂化材料具有良好的热稳定性、机械稳定性、硬度较高、耐

刮伤性好等特点。

张梁等^[24]合成了一种新型双功能联吡啶类有机配体,继而利用共价嫁接法将二元铈配合物引入到 SiO_2 凝胶基质中,所得的产物不仅产量高,而且与一般的物理掺杂相比有更强的发光强度。

Feng Yu 等^[25]和 Feng Jing 等^[26]通过水解缩合硅烷化联吡啶并加入发光离子后制备出可发光的凝胶材料,他们把氧化铈和联吡啶共价结合到有机硅骨架上。研究表明,铈系氧化物能与离子液体中的羧基反应生成羧酸盐络合物和水,从而可以敏化铈离子和协同配体的发光效应,同时该混合物还具有较优的力学性能和加工性能、易于成型,在水中以及各种有机溶剂中有较好的稳定性。

秦绪明^[27]利用溶胶-凝胶法,以三价铈离子为配位原子,以 2-吡啶羧酸为第一配体、2-噻吩甲酰三氟丙酮为第二配体,将其固定在无机基质铈、铝网状结构中,制得一系列双配体稀土有机-无机杂化发光材料。所制备的杂化发光材料与单纯的 2-吡啶羧酸单配体稀土配合物相比具有更好的荧光性能。

2.2 化学聚合掺杂

“掺杂”是一种主要为物理混合的过程,主要是通过分子间作用力和氢键等较弱的相互作用力结合在一起,所以相容性差,容易发生相分离,出现浓度猝灭现象,影响材料的使用寿命等。利用化学键合法将配合物引入高分子聚合物基质中,解决了基质和配合物之间亲和度不好的难题,降低了产生相分离的可能性;而且有机高分子基质具有价格低廉、来源广泛、制备工艺简单等特点,更重要的是其具有良好的光、电、热稳定性和优异的力学性能,所以应用广泛;再者配合物能在高分子聚合物中分布均匀,不易产生团聚现象,从而减少了荧光猝灭的发生^[28-29];同时掺杂后稀土配合物可以获得聚合物基体质量轻、耐冲击性好及产品成型性好等特点,并解决了产品透明性不够等问题,成为现在的研究主流。根据合成的方法不同,聚合型稀土高分子荧光材料主要包括两种工艺:第一种是稀土离子直接与高分子聚合物基质进行配位反应,第二种是先制备有机的小分子稀土配合物,再与高分子单体共聚。

(1) 先聚合后配位。

这种工艺是先通过聚合反应合成出具有特定官能团的有机大分子配体,然后将稀土离子与合成的该大分子配体进行配位反应,完成后可再加上其它小分子配体进行配位反应,得到键合型稀土高分子荧光材料。一般来说,稀土元素会拥有较多空轨道,因此它们的配位数相对较多,但现阶段制备的二元、三元及四元配合物不能实现稀土离子的全部配位,所以让稀土离子先与其它基质发生配位,占据多余的空

轨道,随后再配合上其它小分子配体,此方法所制得的稀土高分子聚合物发光材料具有极好的稳定性^[24]。

Liu Dan 等^[30]合成了一种端羧基芳香族超支化聚酯(CHBPE)配体,并在 Phen 的协同配位下,与 Tb^{3+} 进行配位,得到一种能发特征绿光的大分子配合物,具有较高的单色光纯度和稳定性。

Zhai Yinfeng 等^[31]和朱亚楠等^[32]先合成一种硅氟丙烯酸酯共聚物,再分别引入 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 进行半连续乳液聚合反应,得到一种改性的大分子材料。荧光分析结果表明,该共聚物能发出良好的特征荧光,而且 Tb^{3+} 含量越多, Eu^{3+} 的发射光越强。

Liu Dan 等^[33]和徐存进等^[34]首先合成了含羧基的聚芳醚酮作为高分子配体备用,再以 Phen, 二苯甲酰甲烷(DBM), 8-羟基喹啉(HQ)作为小分子配体合成含 Eu^{3+} , Tb^{3+} 的配合物,再将该配合物与所制备的高分子配体键合杂化。结果表明,这些稀土配合物杂化材料都呈现较好的荧光性能,较好地避免了铈离子含量过高所引起的荧光淬灭现象。

(2) 先配位后聚合。

这种合成工艺是通过带有不饱和键的有机配体与稀土离子发生配位合成小分子稀土配合物,然后再与含有不饱和键的高分子单体共聚,获得键合型稀土高分子荧光材料。此法可以提高稀土配合物与高聚物单体之间的能量传递,起到敏化中心离子的作用,从而提高杂化材料的荧光性能。

高丽君等^[35]以对乙烯基苯甲酸为配体,稀土铈离子为中心离子,制备对乙烯基苯甲酸铈配合物,再将该配合物引入到聚氨酯(PUR)体系中,合成了铈掺杂的有机发光材料,研究表明,其荧光强度随着对乙烯基苯甲酸铈含量的增加而逐渐增大,且在较大范围内, PUR-Eu 材料都不会出现荧光淬灭现象。

宋燕等^[36]以 Phen 为配体,先与铈离子进行配位,再利用可逆加成和自由基聚合合法合成出了一种聚苯乙烯-聚 4-乙烯基吡啶两亲性嵌段共聚物,将其配位成具有核壳结构、含铈离子的键合型三元光致发光高分子配合物。结果表明,含共轭结构氮杂环的嵌段共聚物配体和 Phen 都对 Eu^{3+} 离子的荧光发光强度起到了明显的增强作用。

臧漫路等^[37]先制备了一种具有季磷酸盐功能化离子液体,使其与稀土铈离子配位形成稀土配合物,并将该配合物掺杂到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中制得了聚合物发光薄膜,热重分析表明,复合膜的热稳定性较好,紫外光下该高分子复合膜能发出强烈的铈的特征荧光,其强度随着铈配合物加入量的增加而增强,且在测定条件下无明显荧光淬灭现象。李运涛等^[38]以酒石酸为第一配体,以 Phen 作为第二配体,铈(Ⅲ)作为中心离子,合成出了一种铈-酒石酸-Phen

的三元配合物,再与具有活性基团—NCO的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应制备了键合型的PUR高分子发光薄膜。分析结果表明,该高分子聚合物材料具有荧光效果好,热稳定性高等特点。

3 发光材料的应用进展

3.1 稀土配合物在LED上的改性研究

LED作为一种新型的发光器件拥有能耗少、使用寿命长、绿色环保、体积小等优点,其中节能这个优点尤为突出^[39]。虽然LED等发光材料发展前景很好,但需克服的不足仍有许多,第一就是原料在制备上有着极大的不确定性,材料的加工、分装技术不成熟,容易造成分布不均而出现荧光淬灭和色纯度偏差等问题^[40]。第二个是发光效率有待提高,针对这点,已有较多学者进行了相关研究,将其分为三类^[41]:①提高发光负载介质如半导体芯片的量子转换效率;②提高原材料的发光效率;③提高封装材料的折光率。这三大不足是LED发展过程中亟待解决的难题。

朱超峰等^[42]利用熔体淬冷法在CaO-B₂O₃-SiO₂玻璃介质中加入了Tm³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺等稀土离子,得到了稀土离子单掺和共掺的硼硅酸盐发光玻璃。结果表明,在该发光玻璃具有良好的热稳定性、化学稳定性^[43],一定条件下可以取代传统封装工艺中的环氧树脂。

Zhang Xuejie等^[44]报道了Ce³⁺, Tb³⁺, Mn³⁺的掺杂铈铈硅酸盐玻璃,通过选择合适的波长和离子掺杂浓度可以获得强烈的白光发射。该发光玻璃具有良好的色纯度、热稳定性和化学稳定性,很大程度上解决了传统的分装材料环氧树脂高温易氧化、荧光粉混合不均、大功率照明时发热严重易老化的问题,而且玻璃拥有易加工、力学性能高等优势。

已有文献报道^[40]通过改变LED中的半导体晶体形状,大幅减小了该半导体材料与环氧树脂之间折光系数的差异,增大了分界面处的反射临界角,提高光子离开半导体基质的几率。结果显示,体系内的光子可以更大程度地散发出来,而不是在半导体晶体内被直接吸收,提高了半导体的光转换率。

3.2 发光塑料的合成研究

发光塑料是在高分子材料中加入能储存光能,且在较长时间内不用电就能放射出较强特定光亮的塑料或薄膜^[45]。发光塑料在光电通讯、光处理、信息传输、测控仪器等光电子领域应用广泛,其中无机半导体电致发光器件发展较快,特别是伴随全球信息高速公路的发展,将其作为信息终端显示器件而获得快速发展。

郑峰等^[46]以铝酸锶荧光粉(含Eu²⁺与Dy³⁺)、竹粉、聚乙烯等为原料,制得一种荧光复合材料,其产物具有竹塑复合材料力学性能高、易于加工、低碳环保等性能特点,同时兼

具稀土发光材料的荧光特性。探究了不同粒径大小的铝酸锶荧光粉对发光结果的影响,其结果对稀土荧光竹塑复合材料的开发应用具有重要意义。

曹帅^[47]以聚碳酸酯和稀土荧光材料为原料,制备出不同厚度的荧光复合材料,研究表明,该复合材料经过高温高压工艺后,发光配合物在介质中均匀分布,没有发生化学反应,表现出较好的稳定性;且光谱分析结果证明了其激发与发射光谱强度与其厚度成正比关系,为发光塑料的发展提供了一种新型方法。

G. Kaur等^[48]通过将稀土配合物Tb(DBM)₃Phen与利用聚乙烯醇-聚乙烯吡咯酮水凝胶(PVA-PVP)^[20]合成的塑料薄膜进行聚合反应,制得一种有良好力学性能、热稳定性和耐化学药品性的发光塑料,分析测试结果证明了复合材料的发光性能得到了大幅度的提高。

4 展望

现阶段对于LED等发光元件的利用更多的是停留在较大的实体化材料研究阶段,在未来的发展中,光电材料应向器件体积更小、发光光源更稳定的方向发展,如纳米能源、光微粒聚合等方面^[49]。目前还有一种较为热门的技术是表面等离子激元,其主要分为局域表面等离子激元和传播表面等离子激元^[50],其中局域表面等离子激元可将光场能量压缩在极为狭小的空间内,从而极大增强金属表面的局域光电场,对稀土发光领域的研究导向和改性方法具有重要意义。

参考文献

- [1] Biju S, et al. Inorganic Chemistry, 2006, 45(26):120-134.
- [2] 郝志刚,等. 山东化工, 2017, 46(24):73-74.
Hao Zhigang, et al. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(24):73-74.
- [3] 苏艳,等. 材料科学与工程学报, 2018, 36(2):324-330, 300.
Su Yan, et al. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(2):324-330, 300.
- [4] 于音. 白光LED用稀土离子掺杂荧光材料的制备及光谱性能研究[D]. 天津:南开大学, 2013.
Yu Yin. Preparation and spectral properties of rare earth ion-doped fluorescent materials for white LED[D]. Tianjin:Nankai University, 2013.
- [5] 刘佰全,等. 物理化学学报, 2015, 31(10):1823-1852.
Liu Baiquan, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(10):1823-1852.
- [6] 魏鹏程,等. 中国材料进展, 2018, 37(12):985-993.
Wei Pengcheng, et al. Materials China, 2018, 37(12):985-993.
- [7] Weissman S I. The Journal of Chemical Physics, 1942, 10(4):214-217.
- [8] 孙丽婷. 稀土水杨酸酯配合物的荧光特征及其传感应用[D]. 南昌:南昌大学, 2018.

- Sun Liting. Fluorescence characteristics of rare earth salicylate complexes and their sensing applications[D]. Nanchang:Nanchang University, 2018.
- [9] 莫尊理,等. 硅酸盐通报, 2014, 33(7):1677–1681.
Mo Zunli, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(7):1677–1681.
- [10] Binnemans K, et al. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(2):191–195.
- [11] Li Wenxian, et al. Luminescence, 2013, 28(3):302–307.
- [12] Shao Guang, et al. Sensors and Actuators B:Chemical, 2012, 173:692–697.
- [13] 王莹,等. 云南民族大学学报, 2016, 25(1):14–17.
Wang Ying, et al. Journal of Yunnan Nationalities University, 2016, 25(1):14–17.
- [14] 吴胜男,等. 光学学报, 2015, 35(1):313–320.
Wu Shengnan, et al. Acta Optica Sinica, 2015, 35(1):313–320.
- [15] 王昌正. 螺旋结构双 β -二酮稀土配合物的合成及发光性质研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2014.
Wang Changzheng. Synthesis and luminescent properties of rare earth complexes of double β -diketone with helical structure[D]. Harbin:Heilongjiang University, 2014.
- [16] Kumar B, et al. Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 187:75–81.
- [17] 汪承日,等. 中国稀土学报, 2017, 35(6):741–748.
Wang Chengri, et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2017, 35(6):741–748.
- [18] 吕玉光. 稀土有机发光材料制备及性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
Lyu Yuguang. Preparation and properties of rare earth organic luminescent materials[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2007.
- [19] 黄山. 杂芳桥连的双 β -二酮及其铈配合物的合成和发光性质的研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2013.
Huang Shan. Study on the synthesis and luminescence properties of double β -diketone and its europium complexes connected by fluorene bridge[D]. Xiangtan:Hunan University of Science and Technology, 2013.
- [20] 李洪峰. 芳环桥连双 β -二酮稀土配合物的合成及光致发光性质研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2012.
Li Hongfeng. Synthesis and photoluminescence properties of rare earth complexes of aromatic nucleus connected double β -diketone [D]. Harbin:Heilongjiang University, 2012.
- [21] Zhang Jixi, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(21):19064–19074.
- [22] 鞠曙光. 大学物理实验, 2014, 27(1):9–12.
Ju Shuguang. University Physics Experiment, 2014, 27(1):9–12.
- [23] 董能,等. 塑料工业, 2019, 47(S1):82–86.
Dong Neng, et al. China Plastics Industry, 2019, 47(S1):82–86.
- [24] 张梁,等. 生物化工, 2018, 4(3):102–104, 107.
Zhang Liang, et al. Biochemical Engineering, 2018, 4(3):102–104, 107.
- [25] Feng Yu, et al. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(5):972–975.
- [26] Feng Jing, et al. Chemical Society Reviews, 2013, 42(1):387–410.
- [27] 秦绪明. 基于钛/铝体系稀土有机无机杂化材料的制备及发光性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
Qin Xuming. Preparation and luminescent properties of rare earth organic-inorganic hybrid materials based on titanium / aluminum system[D]. Changchun:Jilin University, 2015.
- [28] 李栋信. 抗紫外白光稀土有机硅荧光粉的制备及其发光性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
Li Dongxin. Preparation and luminescence properties of uv-resistant rare earth organosilicate phosphors[D]. Taiyuan:Taiyuan University of Technology, 2018.
- [29] Wang Dongmei, et al. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(9):2279–2284.
- [30] Liu Dan, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(44):11620–11630.
- [31] Zhai Yinfeng, et al. Optical Materials, 2015, 45:161–166.
- [32] 朱亚楠,等. 化工新型材料, 2016, 44(11):100–102.
Zhu Yanan, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(11):100–102.
- [33] Liu Dan, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(8):2260–2268.
- [34] 徐存进,等. 中国稀土学报, 2015, 33(5):513–523.
Xu Cunjin, et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2015, 33(5):513–523.
- [35] 高丽君,等. 工程塑料应用, 2018, 46(3):40–43, 55.
Gao Lijun, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):40–43, 55.
- [36] 宋燕,等. 工程塑料应用, 2016, 44(2):1–6.
Song Yan, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):1–6.
- [37] 臧漫路,等. 宁波大学学报, 2016, 29(1):64–68.
Zang Manlu, et al. Journal of Ningbo University, 2016, 29(1):64–68.
- [38] 李运涛,等. 陕西科技大学学报, 2018, 36(6):76–81.
Li Yuntao, et al. Journal of Shanxi University of Science and Technology, 2018, 36(6):76–81.
- [39] 毛爱君. 白光LED用 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 掺杂的几种典型发光材料的制备及发光性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
Mao Aijun. Preparation and luminescent properties of several typical luminescent materials doped with Ce^{3+} and Eu^{2+} for white LED[D]. Lanzhou:Lanzhou University, 2019.
- [40] 谷鹏飞. 提升白光LED发光效率的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
Gu Pengfei. Study on improving the luminous efficiency of white LED[D]. Tianjin:Tianjin University, 2009.

- Wang Chunhong, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32 (2):444-450.
- [22] 葛世成. 塑料阻燃实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 254-258.
- Ge Shicheng. *Practical technology of plastic flame retardant*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:254-258.
- [23] 王永强. 阻燃材料及应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- Wang Yongqiang. *Flame retardant materials and application technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [24] Shumao L, et al. *Polymer International*, 2010, 59(2):242-248.
- [25] 王蛟, 等. 塑料, 2018(4):1-4.
- Wang Jiao, et al. *Plastics*, 2018(4):1-4.
- [26] Yu Tao, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 97:60-66.
- [27] 于涛, 李岩, 任杰. 阻燃级黄麻短纤维 / 聚乳酸复合材料的制备及性能研究 [C]//SAMPE China 2009 届天津分会暨中国国际先进材料与工艺技术学术研讨会. 天津: SAMPE 中国, 2009:8-17.
- Yu Tao, Li Yan, Ren Jie. *Preparation and properties of flame-retardant jute staple fiber / polylactic acid composites*[C]//SAMPE China Tianjin Branch Sampe China and China International Symposium on Advanced Materials and Process Technology, Tianjin : SAMPE China, 2009:8-17.
- [28] 杨舒宇, 等. 塑料科技, 2015, 43(1):69-73.
- Yang Shuyu, et al. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(1):69-73.
- [29] Jang J Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(5):2 434-2 438.
- [30] 凌启飞. 阻燃抑烟型竹纤维 / 聚乳酸复合材料制备及性能研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015:14-27.
- Ling Qifei. *Preparation and properties of flame retardant and smoke suppression bamboo fiber / polylactic acid composites* [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2015:14-27.
- [31] 庞锦英, 等. 塑料科技, 2018, 46(3):85-90.
- Pang Jinying, et al. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(3):85-90.
-
- (上接第 127 页)
- [41] 王官华. 用于白光 LED 的稀土掺杂发光玻璃的制备及发光性能的研究 [D]. 长沙: 湖南师范大学, 2018.
- Wang Guanhua. *Study on preparation and luminescence performance of rare earth doped luminescent glass for white LED* [D]. Changsha: Hunan Normal University, 2018.
- [42] 朱超峰, 等. 硅酸盐学报, 2007(10):1 401-1 405.
- Zhu Chaofeng, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007(10):1 401-1 405.
- [43] Alahraché S, et al. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(20):4 017-4 024.
- [44] Zhang Xuejie, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(4):2 709-2 717.
- [45] Yang Kun, et al. *Wool Textile Journal*, 2019, 47(7):84-87.
- [46] 郑峰, 等. 塑料科技, 2015, 43(12):34-38.
- Zheng Feng, et al. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(12):34-38.
- [47] 曹帅. 塑料工业, 2017, 45(3):119-122.
- Cao Shuai. *China Plastics Industry*, 2017, 45(3):119-122.
- [48] Kaur G, et al. *Optics Communications*, 2010, 283(18):3 441-3 447.
- [49] 朱旭鹏, 等. 物理学报, 2019, 68(14):153-172.
- Zhu Xupeng, et al. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(14):153-172.
- [50] 冯仕靓, 等. 物理学报, 2019, 68(14):181-195.
- Feng Shiliang, et al. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(14):181-195.