

文章编号: 1000-7032(2014)12-1410-06

## Sm(TTA)<sub>3</sub>Phen 的微波超声法制备及性能研究

袁雅琼, 陶 静, 倪亚茹\*, 朱 成, 陆春华, 许仲梓  
(南京工业大学材料科学与工程学院 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 采用微波-超声协同法, 在不同反应时间下制得了相对结晶度好、颗粒尺寸均一、形貌规则的稀土有机配合物 Sm(TTA)<sub>3</sub>Phen。采用红外光谱仪、X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、荧光光谱仪对配合物进行了性能表征, 并讨论了反应时间对其相对结晶度、粉体颗粒形貌尺寸、荧光性能的影响及其相互关系。结果表明: 采用微波超声法反应能得到结晶度较好的 Sm(TTA)<sub>3</sub>Phen 配合物。最佳反应时间为 4 h, 此时可得到形貌规则、尺寸均一(约为 5 μm)的三斜相厚片状的配合物粉体, 具有较高的相对结晶度(约为 72%)且荧光强度较高。在放置 90 d 后, 样品溶液的荧光强度有所下降, 且相对结晶度较高的样品荧光衰减较小。

**关键词:** 微波; 超声; 稀土有机配合物; Sm(TTA)<sub>3</sub>Phen

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143512.1410

## Highly-crystalline and Uniform Morphology Sm(TTA)<sub>3</sub>Phen via Microwave-ultrasound

YUAN Ya-qiong, TAO Jing, NI Ya-ru\*, ZHU Cheng, LU Chun-hua, XU Zhong-zi  
(State Key Laboratory of Materials-orient Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering,  
Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)  
\* Corresponding Author, E-mail: nyr@njtech.edu.cn

**Abstract:** Highly crystallized Sm(TTA)<sub>3</sub>Phen with small size and uniform morphology was prepared by a rapid and efficient microwave-ultrasound technology. Frontier FT-IR/FIR spectrometer (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FSEM), and photoluminescence (PL) spectra were employed to characterize the samples. The relationships among reaction time, relative crystallinity, particle morphology and fluorescence properties were discussed. The results indicate that the highly crystalline Sm(TTA)<sub>3</sub>Phen can be successfully synthesized by microwave-ultrasound method. The optimum reaction time is 4 h for typical triclinic crystal powder with size of 5 μm, which has 72% highly-crystalline and good luminescence property. When the samples were tested after 90 d, the fluorescence decayed. The higher the crystallinity is, the less fluorescence decreases.

**Key words:** microwave; ultrasound; rare earth organic complex; Sm(TTA)<sub>3</sub>Phen

### 1 引 言

微波法、超声法作为高效、清洁、环保、绿色的

合成手段, 成为近年来研究的热点。1986 年, Gedye<sup>[1]</sup>将微波法应用于有机化学合成中, 由于其具有体加热、选择性加热、成核生长速率快、产

收稿日期: 2014-08-28; 修订日期: 2014-10-16

基金项目: 江苏省高校自然科学研究重大项目(10KJA430016); 国家自然科学基金(20901040/B0111); 江苏高校优势学科建设工程(PADP); 江苏省普通高校研究生科研创新计划(CXLX11\_0355); 江苏省博士后科研资助计划(1302096C)资助项目

率高、能耗少、副产物少等特点<sup>[24]</sup>,在无机、有机合成、提纯、分析化学、催化、生物制药等方面得到广泛的应用<sup>[5-8]</sup>。超声化学法由于超声的空化作用能实现合成过程中介质的均匀混合,加速界面的传质、传热效率,消除局部浓度不匀,进而提高反应速度和产量<sup>[9-11]</sup>;尤其是空化气泡在爆炸瞬间产生的局部高压高温环境、急速冷却等作用,能诱导形成新相,对团聚体还可以起到剪切作用。这些特点决定了超声法在超细粉体材料制备中具有独特的应用前景<sup>[12-13]</sup>。

微波-超声协同作用,可以将微波致热、非致热效应和超声的空化、高速剪切搅拌等特点结合在一起,通过调节微波和超声的参数以及本征反应的条件,在材料合成和加工过程中提供额外的反应推动力,得到更优于单微波、单超声作用的效果<sup>[14-15]</sup>。虽然目前对于微波-超声协同反应的作用机理还没有确切的表述<sup>[16]</sup>,但是近几年微波-超声协同合成得到了研究人员越来越多的关注。从报道的结果来看,微波-超声协同作用的结果不仅使整个反应的能耗减少、产率增加,而且对控制合成产物的形貌尺寸也有较大影响<sup>[17-18]</sup>。

稀土有机配合物具有一般化合物所无法比拟的光谱性质,可产生丰富的辐射吸收同时发射几乎全光谱段的电磁辐射。 $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  稀土有机配合物具有荧光性能优异、制备方法简单、原料廉价易得等优点,在印刷防伪、光转换农业薄膜、光敏传感器、医学生物成像、荧光探伤等领域有广泛的应用。本文采用微波-超声协同的方法,通过调节不同反应时间制备得到了结晶程度好、颗粒尺寸较小、形貌均一、分散性较好(较传统水浴共沉淀法)的稀土有机配合物  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  (MSTP),对其相对结晶度、粉体颗粒形貌尺寸、荧光性能等进行了表征,讨论了反应时间对其相对结晶度与粉体颗粒形貌及发光强度的影响,及其相互关系。

## 2 实 验

### 2.1 试剂及仪器

实验中使用的试剂主要有六水合氯化钐( $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%, 北京泛德辰科技有限公司)、 $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA, AR, 南开精细化工实验厂)、1,10-菲罗啉(Phen, 99%, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、氢氧化钠(NaOH,

99.0%, 西陇化工股份有限公司)和乙醇(99.7%, 无锡市亚盛化工有限公司)。

微波-超声组合反应系统型号为 XO-SM500, 南京先欧仪器制造有限公司产品。pH 计型号为 PHS-3C, 上海精密科学仪器有限公司产品。蠕动泵型号为 BT100-2J, 保定兰格公司产品。

### 2.2 MSTP 的合成

按  $n(\text{Sm}^{3+}):n(\text{HTTA}):n(\text{Phen}) = 1:3:1$  的化学计量比,准确称取各药品溶于乙醇中,总体积为 180 mL。反应时,按照 HTTA、 $\text{SmCl}_3$ 、Phen 的次序,由蠕动泵(100 r/min)依次加入反应容器内,最后加入适量碱调节  $\text{pH} = 5 \sim 6$  (有大量白色沉淀析出)。整个反应过程中,需保证微波和超声(1.5 s, 1 s)的连续工作。微波-超声反应仪器参数设置为:微波功率 500 W;超声功率 520 W (13%);反应温度  $60\text{ }^\circ\text{C} (\pm 1.5\text{ }^\circ\text{C})$ ;反应时间分别为 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h(样品编号为 MSTP-T1 ~ T8)。反应结束后,经 3 次乙醇洗涤、3 次蒸馏水洗涤后放入真空烘箱在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干,收集粉末以备测试。

### 2.3 MSTP 的结构及性能表征

配合物的结构通过红外光谱仪(Frontier FT-IR/FIR, PerkinElmer)分析,测试范围为  $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,以 KBr 为参比物,压片测试。配合物的晶体结构通过 X 射线衍射仪(XRD, D/max-III, Rigaku)来分析,辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$ ,扫描速度为  $5(^\circ)/\text{min}$ ,扫描范围为  $5^\circ \sim 50^\circ$ 。通过场发射扫描电子显微镜(FSEM, Hitachi S-4800, 加速电压 10 kV)来观察样品的微观形貌及尺寸,为提高样品导电性,样品表面均用 JFC-1600 型离子溅射仪进行喷金处理。配合物的荧光光谱由荧光光谱仪(Horiba Jobin Yvon FL3-221)来测试,狭缝宽度为 10/10 nm,激发波长为 360 nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外光谱分析

图 1 为制得的 MSTP 样品的红外光谱。HTTA 在配位后,原来由  $-\text{CF}_3$  和噻吩环造成的  $\text{C}=\text{O}$  振动吸收峰的分裂峰向低频位移动到了  $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ ,配体烯醇式的吸收峰也分别向低波数方向移动到了  $1\ 508\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 186\text{ cm}^{-1}$ 。这是由于 HTTA 以烯醇式的形式与  $\text{Sm}^{3+}$  进行配位,其氧原子参与了配位,而原来的  $\text{C}=\text{O}$  被  $\text{C}-\text{O}-\text{Sm}$  和

C=O...Sm 的共振结构减弱,键的常数减小。配体 Phen 在形成配合物后,其具有孤电子对的氮原子与  $\text{Sm}^{3+}$  形成配位,C=N 伸缩振动峰向低波数方向移动到了  $1\,602\text{ cm}^{-1}$ ,C—H 弯曲振动峰也向低频位移到了  $847\text{ cm}^{-1}$  和  $719\text{ cm}^{-1}$ 。而此时在  $582\text{ cm}^{-1}$  处出现的 Sm—O 伸缩振动峰,表明  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  的配位结构已经形成。

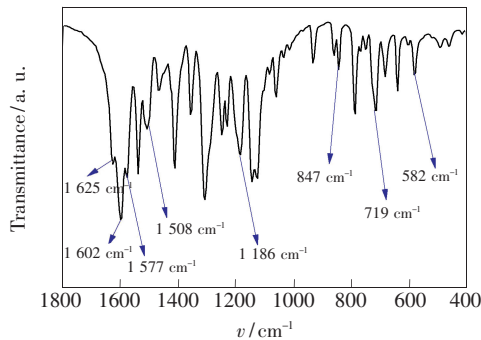


图 1 微波超声法制备的 MSTP 的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of MSTP synthesized via microwave-ultrasound method

### 3.2 XRD 分析

对不同时间微波-超声法制备的 MSTP 进行了粉末 XRD 测试,并与参考文献[19]报道的  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  的 XRD 数据进行了对比,如图 2(a)

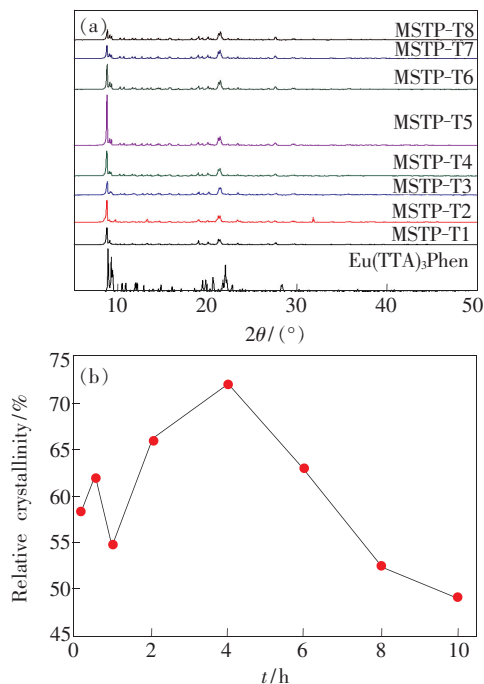


图 2 (a) 不同时间制备的 MSTP 的粉末 XRD 图谱;(b) 相对结晶度与反应时间的关系。

Fig. 2 (a) XRD patterns of MSTP samples with different reaction time. (b) Relative crystallinity vs. reaction time.

所示。MSTP-T1 ~ T8 在  $8.8^\circ$  和  $21^\circ$  附近有明显的衍射峰,分别为主次强衍射峰。样品的衍射峰位置与文献[19]报道的  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  的 XRD 图相同,表明二者具有相同的晶体结构。另外,与文献[19]报道的  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  相比,微波超声法制得的 MSTP 的基线比较平稳,衍射峰的半高宽普遍较窄且峰形高而锐,说明其结晶程度较好。图 2(b) 为计算得到的相对结晶度与反应时间的关系。随着反应时间的延长,配合物结晶度逐渐提高。当反应时间为 4 h (MSTP-T5) 时,配合物相对结晶度最高,约为 72%,之后继续延长反应时间,相对结晶度反而下降。这可能是因为反应时间过长,晶体内部的缺陷增加而导致的。

### 3.3 形貌尺寸分析

采用场发射扫描电镜(FSEM)对不同时间制得的 MSTP 干燥粉体进行了表征,如图 3 所示。

随着反应时间的增加,配合物 MSTP-T1、T2、T3 (反应时间 10, 30, 60 min) 的粉体颗粒逐渐增大,颗粒尺寸差也逐渐增大。MSTP-T1 的粉体颗粒较细碎,没有固定形貌,尺寸在几百纳米到  $1\text{ }\mu\text{m}$  之间。MSTP-T2 的粉体颗粒大小不均,大颗粒为尺寸为  $5\sim 8\text{ }\mu\text{m}$  的厚块状,小颗粒较细碎且富集在大颗粒表面,大小约为  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。在奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)作用下,MSTP-T3 的粉体较前两个样有明显的长大,约为  $20\text{ }\mu\text{m}$ ,是典型的三斜相晶体,小颗粒减少并粘附在大颗粒表面生长,约为  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。继续延长反应时间至 2 h 和 4 h (MSTP-T4、T5),配合物粉体颗粒的形貌越来越规整,颗粒尺寸差逐渐减小,熟化作用使配合物颗粒尺寸逐步趋于一致。反应时间为 4 h 时,粉体颗粒均为厚片状,尺寸均一,尺寸约为  $5\text{ }\mu\text{m}$ 。继续延长反应时间至 6, 8, 10 h (MSTP-T6、T7、T8),配合物颗粒又重新回到破碎细小、无固定形貌状态然后逐渐生长完善。从局部放大图中可以看到,大颗粒形貌尺寸与 4 h 时得到的粉体颗粒(MSTP-T5)无明显区别。

结合各样品的 XRD 和相对结晶度分析可知,在较短反应时间(10, 30 min) 结晶析出的颗粒尺寸的大小反映了晶种和小晶粒的生长情况,与相对结晶度一致;反应 1 h 时,小颗粒溶解,在大颗粒表面富集并快速生长,晶体内部生长不完全,出现晶体缺陷和空洞,颗粒尺寸虽增加,但是结晶度却下降;继续延长反应时间,晶粒经历溶解-



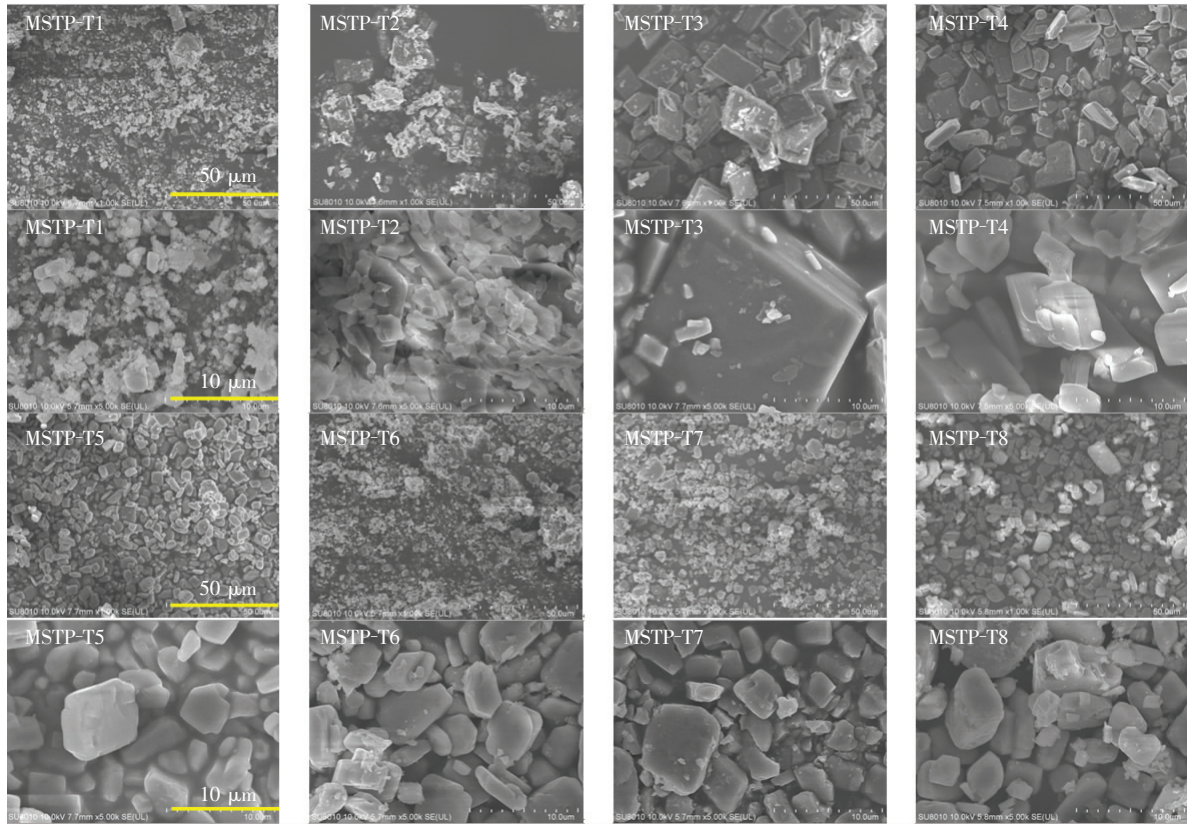


图 3 不同时间制备的  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  粉体的 FSEM 图像

Fig. 3 FSEM images of  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  samples with different reaction time

再生长过程, 晶体内部缺陷减少, 相对结晶度提高; 当反应时间为 4 h (MSTP-T5) 时, 反应到达平衡状态, 大小颗粒形貌、尺寸趋于一致, 相对结晶度达到最高值 72%; 之后继续延长反应时间, 重溶再结晶现象再次出现, 反而使晶体内部形成缺陷的几率增加, 相对结晶度再次下降。

### 3.4 荧光光谱

对不同时间微波超声法制得的 MSTP 进行了

溶液荧光测试。称取 0.04 g 粉体溶于 20 mL DMF 中, 滴入比色皿中测试, 并在 90 d 后再次测试, 两次测得的激发和发射图谱分别如图 4 和图 5 所示。

从图 4 可以看出, 各样品的激发和发射光谱基本一致。该体系的 Stocks 位移较大, 降低了配合物发光时自吸收的几率。MSTP 在 562, 598, 643 nm 处有较强的发射, 分别对应于  $\text{Sm}^{3+}$

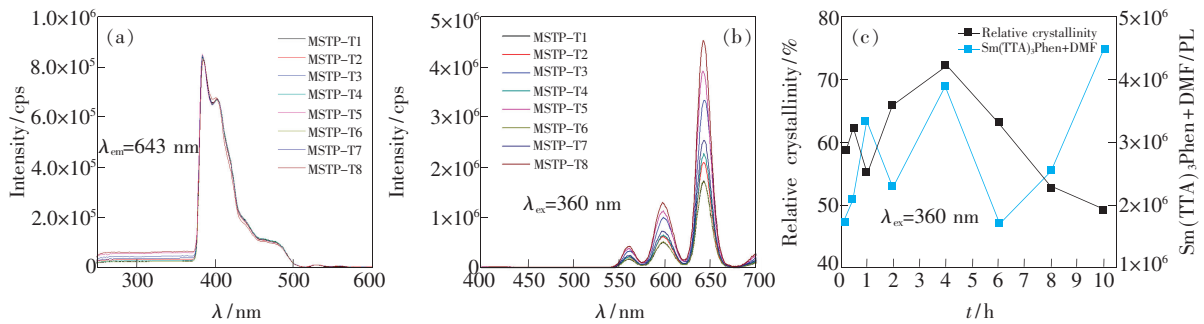


图 4 MSTP 粉体溶于 DMF 溶液的激发光谱 ( $\lambda_{em} = 643 \text{ nm}$ ) (a)、发射光谱 ( $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ ) (b) 以及各样品的最强发射峰 (360 nm) 的强度对比图 (c)。

Fig. 4 Excitation spectra ( $\lambda_{em} = 643 \text{ nm}$ ) (a), emission spectra ( $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ ) (b), and comparison of the strongest emission peak intensity (360 nm) (c) of MSTP powder dissolved in DMF, respectively.

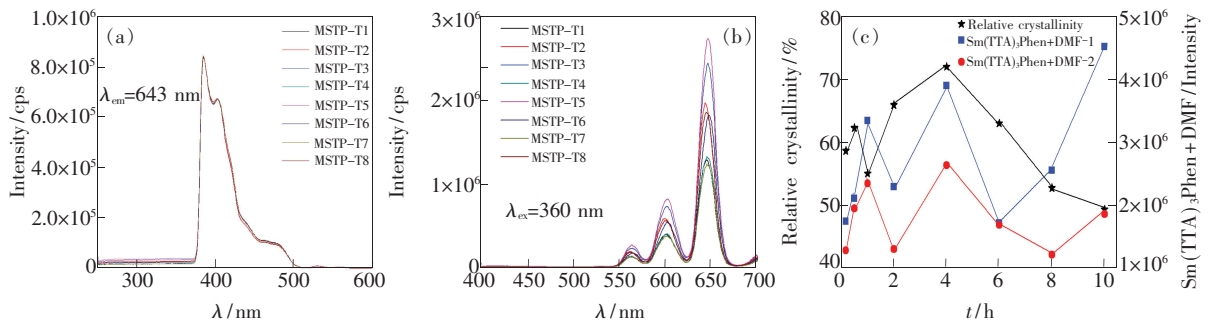


图 5 90 d 后测试的 MSTP 粉体溶于 DMF 溶液的激发光谱( $\lambda_{em} = 643 \text{ nm}$ ) (a)、发射光谱( $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ ) (b) 以及各样品的最强发射峰 (643 nm) 的强度对比图 (c)。

Fig. 5 Excitation spectra ( $\lambda_{em} = 643 \text{ nm}$ ) (a), emission spectra ( $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ ) (b), and comparison of the strongest emission peak intensity (643 nm) (c) of MSTP powder dissolved in DMF, respectively. Tested after 90 d.

的 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 跃迁, 其中 643 nm 处荧光强度最高。

图 4(c) 为各样品在 643 nm 处的发光强度和其相对结晶度与反应时间的关系曲线。结合其粉体的形貌、尺寸发现: 在较短的反应时间 (10, 30 min) 内, 体系处于成核和晶粒初步长大阶段, 沉淀析出的颗粒尺寸的大小与其相对结晶度一致, 反映了晶种生长、小晶粒尺寸及结晶情况。此时荧光强度随结晶度和颗粒尺寸的增大而增大。反应时间为 1 h 时, 由于伴随反应过程中的奥斯特瓦尔德熟化作用, 晶粒逐渐长大的同时小颗粒溶解并富集在颗粒表面生长, 大颗粒尺寸急剧增大, 晶粒生长不完全, 虽然整体颗粒尺寸增加, 但结晶度却下降, 而此时体系中大颗粒占绝对优势, 荧光强度较高, 溶液荧光反映了大颗粒的荧光行为。延长反应时间至 2 h 和 4 h, 晶粒经历溶解-再生长作用, 生长充分, 内部缺陷减少, 相对结晶度逐渐增大, 荧光发射随相对结晶度的增加而增强。反应时间为 4 h 时, 反应达到平衡状态, 熟化作用使配合物颗粒形貌、尺寸逐步趋于一致 (5  $\mu\text{m}$  的厚片状颗粒), 相对结晶度最高 (72%), 样品的荧光强度也高于之前的样品。之后再延长反应时间至 6, 8, 10 h, 重溶-再结晶现象再次出现, 过长的反应时间使结晶体内部形成缺陷的几率增加, 相对结晶度一再下降, 但粉体中大颗粒逐渐增多, 至反应时间为 10 h 时, 溶液的荧光又达到较高的强度。

90 d 后, 采用相同的条件对溶液样品再次进

行荧光测试, 结果如图 5 所示。各样品的荧光强度较第一次测试都有所下降, 大尺寸颗粒样品荧光强度的下降更为明显, 即大颗粒溶解或部分溶解后, 荧光强度下降较为明显。MSTP-T3、T4、T5 的荧光强度较第一次下降了 30% ~ 43%。而 MSTP-T7、T8 由于相对结晶度较差 (< 30%), 其荧光强度仅为第一次测得的 47% 和 40%。由此, 相对结晶度较高的样品的荧光衰减较小。

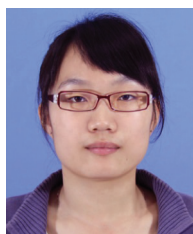
## 4 结 论

采用微波-超声协同法, 通过调节不同反应时间制备得到了相对结晶度好、颗粒尺寸较小、形貌均一的稀土有机配合物  $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{Phen}$  (MSTP)。随着反应时间的延长, 配合物反应是一个结晶-重溶-再结晶的过程。在较短的反应时间内, 配合物处于晶粒生长初步阶段, 相对结晶度不高, 粉体颗粒尺寸较小, 荧光强度较低。延长反应时间, 晶粒生长逐渐完善, 熟化作用使配合物粉体形貌、尺寸逐渐趋于均一, 荧光强度逐渐增大; 反应时间为 4 h 时, 相对结晶度达到最大的 72%, 此时粉体为均一的三斜相厚片状, 尺寸约为 5  $\mu\text{m}$ , 样品的荧光强度较高。继续延长反应时间, 出现重溶-再结晶现象, 再结晶时晶体内部生长不完全, 相对结晶度下降, 荧光性能随粉体中大尺寸颗粒的增多而逐渐增强。样品溶液放置 90 d 后, 其荧光强度有所下降, 且相对结晶度较高样品的荧光衰减较小。

## 参 考 文 献:

[ 1 ] Gedye R, Smith F, Westaway K, *et al.* The use of microwave-ovens for rapid organic-synthesis [J]. *Tetrahedron Lett.*,

- 1986, 27(3):279-282.
- [ 2 ] Xiao J D, Qiu L G, Yuan Y P, *et al.* Ultrafast microwave-enhanced ionothermal synthesis of luminescent crystalline polyimide nanosheets for highly selective sensing of chromium ions [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, 29(2013):128-130.
- [ 3 ] Zou Z, Lin K, Chen L, *et al.* Ultrafast synthesis and characterization of carbonated hydroxyapatite nanopowders *via* sonochemistry-assisted microwave process [J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2012, 19(6):1174-1179.
- [ 4 ] Dudley G B, Stiegman A E, Rosana M R. Correspondence on microwave effects in organic synthesis [J]. *Angew. Chem.*, 2013, 52(31):7918-7923.
- [ 5 ] Sabouni R, Kazemian H, Rohani S. Carbon dioxide adsorption in microwave-synthesized metal organic framework CPM-5: Equilibrium and kinetics study [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, 175(2013):85-91.
- [ 6 ] Liang T, Qian J C, Yuan Y, *et al.* Synthesis of mesoporous hydroxyapatite nanoparticles using a template-free sonochemistry-assisted microwave method [J]. *J. Mater. Sci.*, 2013, 48(15):5334-5341.
- [ 7 ] Liang W, Babarao R, D'Alessandro D M. Microwave-assisted solvothermal synthesis and optical properties of tagged MIL-140A metal-organic frameworks [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(22):12878-12880.
- [ 8 ] Pang Q, Tan L Q, Han J P, *et al.* Preparation and photoluminescence characteristics of nanorods  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtained by microemulsion-microwave method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(2):233-238 (in Chinese).
- [ 9 ] Gouvêa D P, Bareño V D O, Bosenbecker J, *et al.* Ultrasonics promoted synthesis of thiazolidinones from 2-aminopyridine and 2-picolilamine [J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2012, 19:1127-1131.
- [ 10 ] Gordon J, Kazemian H, Rohani S. Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, 162:36-43.
- [ 11 ] Zhou W M, Zhang H J, Wu N, *et al.* Preparation of  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  pearlescent pigments with fluorescent by ultrasonic-assisted dispersion [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(5):578-584 (in Chinese).
- [ 12 ] Bang J H, Suslick K S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(10):1039-1059.
- [ 13 ] Leonelli C, Mason T J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry [J]. *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intensific.*, 2010, 49(9):885-900.
- [ 14 ] Shen X F. Combining microwave and ultrasound irradiation for rapid synthesis of nanowires: A case study on  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$  [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2009, 84(12):1811-1817.
- [ 15 ] Feng H D, Ying X L, Peng Y Q, *et al.*  $\text{FeCl}_3$ -promoted synthesis of 1,3,4-thiadiazoles under combined microwave and ultrasound irradiation in water [J]. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2012, 144(5):681-686.
- [ 16 ] Cravotto G, Cintas P. The combined use of microwaves and ultrasound: Improved tools in process chemistry and organic synthesis [J]. *Chem.*, 2007, 13(7):1902-1909.
- [ 17 ] Hu J, Wang Q. Ultrasound and microwave coassisted synthesis and luminescent properties of ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) phosphors [J]. *J. Chem.*, 2013, 2013:1-6.
- [ 18 ] Bu Y F, Zhong Q, Tan W Y, *et al.* Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte *via* ultrasound-microwave assisted sol-gel method [J]. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 2013, 16(6):2058-2062.
- [ 19 ] Hu M L, Huang Z Y, Cheng Y Q, *et al.* Crystal structure and fluorescence spectrum of the complex  $[\text{Eu}(\text{III})(\text{TTA})_3(\text{phen})]$  [J]. *Chin. J. Chem.* (化学学报), 1999, 17(6):637-643 (in Chinese).



袁雅琼(1989 -),女,江苏昆山人,硕士研究生,2012年于南京工业大学获得学士学位,主要从事稀土有机配合物的制备及性能方面的研究。

E-mail: yuanyaqiong@njtech.edu.cn



倪亚茹(1979 -),女,江苏海门人,副教授,硕士生导师,2006年于南京工业大学获得博士学位,主要从事光致发光材料的合成与应用、纳米材料的合成、光学玻璃的制备与微结构分析、光催化材料的合成与应用等方面的研究。

E-mail: nyr@njtech.edu.cn