

## ◆特邀栏目◆

增强植物光合作用复合型稀土转光材料的制备及发光性能<sup>\*</sup>王 研<sup>1</sup>, 李翠翠<sup>1</sup>, 杨曦林<sup>2</sup>, 程立春<sup>3</sup>, 周丽娜<sup>4</sup>

(1. 广西农业职业技术大学, 广西南宁 530007; 2. 广西壮族自治区农业农村厅, 广西南宁 530022; 3. 山东东大塑业有限公司, 山东聊城 252000; 4. 吉林农业大学, 吉林长春 130000)

**摘要:**为提升可见光中红蓝光比例, 灵活匹配植物对不同光质的需求, 增强植物光合作用, 本研究采用适合工业生产的高温固相法制备  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$  稀土转光材料, 将其混合制备成稀土转光材料 XT-SZ, 并分析不同配比 XT-SZ 的发光性能。结果发现, 按质量比 1:1:1、2:1:1、2:2:1、4:2:1、6:4:1 这 5 种比例制备的 XT-SZ 保持了主要组分的物相结构, 未出现新的衍射峰, 表明混合过程对物相结构无显著影响。激发光谱与发射光谱分析结果表明, 上述 5 种比例制备的 XT-SZ 具有相似的发光特性, 但可以通过优化组分比例来进一步提升其发光性能。该材料的主发射峰主要位于约 450 nm(蓝光区)和 620 nm(红光区)两处, XT-SZ 主发射峰的红、蓝光相对强度比值与  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  配比, 整体呈现正相关性,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  的配比分别为 2:2:1 和 6:4:1 时, 红、蓝光相对强度比值增幅显著。在自然光原有红蓝光不变的基础上, XT-SZ 可同步减少对植物生长有害的紫外光和无效的绿光, 并将两者同时转化为植物生长所需的红、蓝光, 提升可促进植物光合作用的光合光子通量密度, 并可通过调整配比, 灵活实现 XT-SZ 的红、蓝光相对光强, 以满足植物生长对光质的不同需求。

**关键词:**光合作用; 稀土; 转光材料; 发光性能

中图分类号: S62 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2024)03-0593-11

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20240910.019

植物生存的物质基础是由光合作用制造出来的, 而光照是光合作用的关键因子。光照对作物的生长、形态建成、物质代谢以及基因表达均具有调控作用, 且改变光照也可以影响其他环境因子<sup>[1]</sup>。太阳光中的红光和蓝光可被叶绿素吸收并通过光合作用被转化为植物生长所需的营养物质<sup>[2]</sup>。其中红光有利于

植物体内糖含量的提升进而促进植物开花结果, 蓝光则有利于植物体内蛋白质含量的提升, 进而促进植物的茎叶生长<sup>[3-6]</sup>。添加转光材料的农膜可将紫外光和黄绿光转换为有利于植物光合作用的红蓝光, 进而提高植物对太阳光的利用率, 以达到促进植物早熟、提高作物品质的目的<sup>[7-9]</sup>。光功能膜使用灵活、节能环保

收稿日期: 2024-06-06

修回日期: 2024-07-24

\* 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2024KY1246)和广西农业职业技术大学科研项目(XKJ2306)资助。

## 【第一作者简介】

王 研(1981—), 男, 博士, 副教授, 主要从事农业设施设计与光环境控制研究, E-mail: wangyan\_19810607@163.com。

## 【引用本文】

王研, 李翠翠, 杨曦林, 等. 增强植物光合作用复合型稀土转光材料的制备及发光性能[J]. 广西科学, 2024, 31(3): 593-603.

WANG Y, LI C C, YANG X L, et al. Preparation and Luminescence Properties of Composite Rare Earth Light Conversion Materials for Enhancing Plant Photosynthesis [J]. Guangxi Sciences, 2024, 31(3): 593-603.

保, 已成为植物补光领域的研究热点。但目前研制的光功能膜仍存在与植物吸收光谱匹配度低、加工制备成本高等问题, 而转光材料的研发制备是解决问题的关键<sup>[10]</sup>。

前人研究发现, 稀土元素表现出丰富的、可跃迁的电子能级以及长寿命的激发态能级, 能级跃迁通道多达 20 万个, 能在紫外-可见-红外的光谱范围内产生跃迁吸收和发射, 可作为各种光谱发光材料中的发光中心离子<sup>[11]</sup>。稀土转光材料具有光吸收能力强、转换效率高、发射波长分布区域宽等优点<sup>[12-14]</sup>, 将其应用于植物生长领域的报道引起了许多学者的重视。稀土转光材料按其发光颜色主要分为红、绿、蓝 3 大类, 制备工艺成熟, 但单一性质的材料已不能满足人们的需求, 为此, 需要制备出功能复合、性能优异的复合材料。本研究采用加工成本低、适合大规模工业生产的高温固相法制备稀土转光材料  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  和  $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$ , 将其混合制备成稀土转光材料 XT-SZ, 并分析不同配比 XT-SZ 的发光性能, 拟为提升可见光中红蓝光比例、灵活匹配植物对不同光质需求、增强植物光合作用、降低转光材料加工制备成本提出新方案。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂及设备

氧化铕 ( $Eu_2O_3$ , 纯度 99%) 和氧化钇 ( $Y_2O_3$ , 纯度 99%), 萨恩化学技术(上海)有限公司; 氧化钡 ( $BaO$ , 纯度 99.5%)、氧化铝 ( $Al_2O_3$ , 纯度 99.9%)、氧化镁 ( $MgO$ , 纯度 98%)、二氧化硅 ( $SiO_2$ , 纯度 99.99%)、碳酸锶 ( $SrCO_3$ , 纯度 99%) 和碳酸钙 ( $CaCO_3$ , 纯度 99%), 上海跃龙新材料股份有限公司; 草酸 ( $C_2H_2O_4$ , 纯度 99.9%), 江苏彤晟化学试剂有限公司; 硝酸 ( $HNO_3$ , 纯度 98%), 杭州龙山化工有限公司; 硼酸 ( $H_3BO_3$ , 纯度 99.5%), 上海麦克林生化科技股份有限公司。

粉末 X 射线衍射仪 (Rigaku Rigaku Dmax 2400), 日本 Rigaku 公司; X 射线光电子能谱仪 (Thermo ESCALAB 250Xi), 苏州赛恩斯仪器有限公司; 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM; 型号 Hitachi Regulus 8100), 日本 Regulus 公司; 热分析仪 (PerkinElmer TGA4000), 美国 Perkin Elmer 公司; 动态光散射仪 (Litesizer DLS 700), 马尔文帕纳科有限公司; 荧光光谱仪 (F97 Pro), 上海棱光技术有限公司; 手提式紫外灯 (WFH-

204B), 杭州齐威仪器有限公司; 高速混合机 (SHR-200L), 张家港市鑫华荣精密机械厂; 坩埚, 湖南兴泰隆陶瓷有限公司; 真空气氛管式电炉, 天津中环电炉股份有限公司。

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 制备

根据文献<sup>[15-17]</sup>中的方法, 将  $Eu_2O_3$  和  $Y_2O_3$  按照摩尔比 9 : 1 的比例溶解于 55 g 浓  $HNO_3$  中, 加入 65 mL 浓度为 1.5 mol/L 的  $H_2C_2O_4$  作为沉淀剂, 获得稀土草酸前驱体。将前驱体放于管式炉中 1 300 °C 煅烧 3 h, 自然冷却到室温, 得到  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  固体粉末。

#### 1.2.2 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 制备

根据文献<sup>[18, 19]</sup>中的方法, 将 21.12 g  $Eu_2O_3$ 、13.34 g  $BaO$ 、9.65 g  $MgO$  和 6.76 g  $Al_2O_3$  放于研钵中充分研磨 1 h, 放于管式炉中 1 300 °C 煅烧 3 h, 制成  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  前驱体原料, 加入质量比 2%  $NH_4Cl$  助熔剂, 在  $N_2$  还原气氛 1 250—1 450 °C 二次烧结 2 h, 自然冷却到室温, 得到  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  粉末。

#### 1.2.3 $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$ 制备

将三氧化铝与二氧化硅以 2 : 1 的摩尔比例共混煅烧制得硅铝酸盐, 将 25 g 硅铝酸盐、8.2 g 碳酸锶、6.7 g 碳酸钙、10.55 g 氧化铕放入研钵中研磨 1 h, 再加入 5 g 硼酸, 混合后放于管式炉中 1 300 °C 煅烧 3 h, 自然冷却到室温, 制得  $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$  粉末。

#### 1.2.4 XT-SZ 制备

考虑不同稀土转光材料具有不同发光效率, 采用高混机将  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$  分别按照质量比 1 : 1 : 1、2 : 1 : 1、2 : 2 : 1、4 : 2 : 1、6 : 4 : 1 (分别以 XT-SZ1、XT-SZ2、XT-SZ3、XT-SZ4、XT-SZ5 表示) 混合制备成 XT-SZ。

### 1.3 测试方法

X 射线衍射 (XRD) 测试<sup>[20]</sup>: 将样品平铺于石英槽, 压片测试, 采用  $Cu-K\alpha$  射线 (波长 0.154 16 nm), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 0.02°/min, 测试范围 5°—90°。

X 射线光电子能谱学 (XPS) 测试: 将样品压成小片, 将待测样品台放入送样室抽真空, 将 Wait Object 设置为 20 s, 开启 X 射线枪, 窄谱 pass energy 是 30 eV (步长 0.1 eV), 全谱 pass energy 为 150 eV (步长 1.0 eV)。

荧光光谱测试:以氙灯为激发光源,配置 R928 光电倍增管,激发与发射光狭缝宽 5 nm,将转光材料溶于水,超声分散均匀后放入比色皿中,设定激发波长、起始波长和终止波长,获得相应荧光光谱。

TG (Thermal Gravity) 与 DTG (Differential Thermal Gravity) 测试:将样品均匀分布在样品盘上,实验在氮气流中进行,以 10 mL/min 的流速充氮气置换,并以 10 °C/min 的速率从 25 °C 升温至 800 °C,记录样品质量随温度变化的关系。

SEM 测试:将一小块双面胶带固定在铝制的短棒上,将样品粉末撒在短棒表面上并分散,测定样品的颗粒形状和表面特征,并使用 SEM 拍照,电压为 20 kV。

## 2 结果与分析

### 2.1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 性能

#### 2.1.1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 表征

利用 XRD 分析  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的晶型结构,结果如图 1(a)所示。将样品的 X 射线衍射图谱与标准卡片 (PDF # 74-0553) 比较,发现该图谱各个衍射峰峰形与标准卡片完全符合,并没有其他杂质峰出现,各个峰位和峰形都没有发生明显变化,晶面指数分别为 (211)、(222)、(400)、(440) 和 (622),可以确认其立方晶系的晶体结构,说明掺杂的  $Eu^{3+}$  已经完全进入到属于立方晶系的基质  $Y_2O_3$  晶格中,而且没有形成新的晶相。这可能是  $Eu^{3+}$  离子 (0.095 nm) 和  $Y^{3+}$  离子 (0.089 nm) 两者半径相差较小的原因,当  $Eu^{3+}$  占据  $Y_2O_3$  晶格中的位置后,没有对  $Y_2O_3$  晶格结构产生比较大的影响<sup>[21]</sup>。

$Y_2O_3:Eu^{3+}$  表面化学价态及组成的 XPS 分析结果如图 1(b)所示,结合能在 156.04 和 158.14 eV 处的峰,分别对应  $Y_2O_3$  基质材料的 Y 3d<sub>5/2</sub> 和 Y 3d<sub>3/2</sub> 两个原子轨道<sup>[22]</sup>,结合能在 528.71 eV 处的峰归属于 O 1s 轨道<sup>[23]</sup>,结合能在 284.80、1 133.59 eV 处的峰值分别对应 C 1s、Eu 3d 轨道。

#### 2.1.2 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 光学性质

如图 2(a)所示,通过反扫激发波长确定了红光稀土转光材料  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的最佳激发波长  $\lambda_{ex} = 365$

nm。以激发波长  $\lambda_{ex} = 365$  nm 为基准测试  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的发射光谱,由图 2(b)可以看出, $Y_2O_3:Eu^{3+}$  可在 618 nm 处发射出红光。荧光数据表明, $Y_2O_3:Eu^{3+}$  可以将太阳照射的紫外光转变成植物生长所需要的红光。如图 2(c)和图 2(d)所示,紫外灯照射下可观察到该稀土转光材料呈现可视化红色荧光,发射光谱数据计算结果显示,其 CIE 色度坐标位于红色区域。

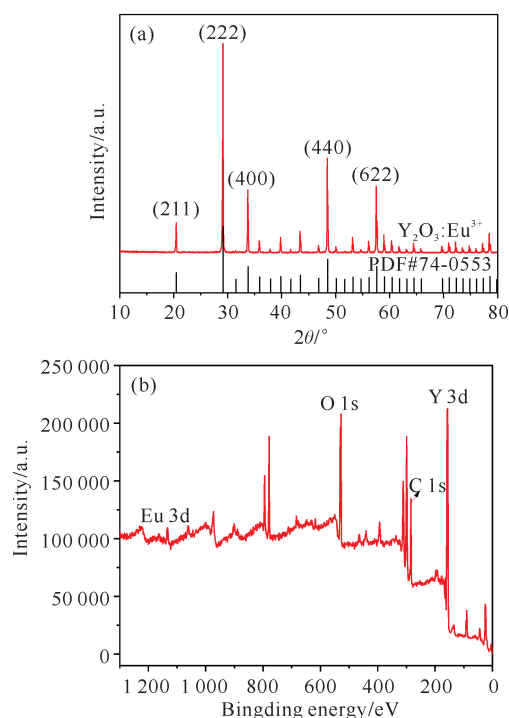


图 1  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的 XRD 图谱 (a) 和 XPS 全谱 (b)

Fig. 1 XRD spectrum (a) and XPS full spectrum (b) of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$

#### 2.1.3 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 热稳定性

农膜涂覆时需要 200 °C 的加工温度,因此,在农膜制备过程中转光材料的热稳定性也是衡量其是否可以应用于转光农膜的一个重要因素。氮气氛围下  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的热重分析结果如图 3 所示,通过 TG 和 DTG 数据可以看出  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的质量损失极小,且质量变化速率不变,在 0—800 °C 均保持良好的热稳定性,因此,转光农膜在农膜涂覆时可以保持良好的性能。

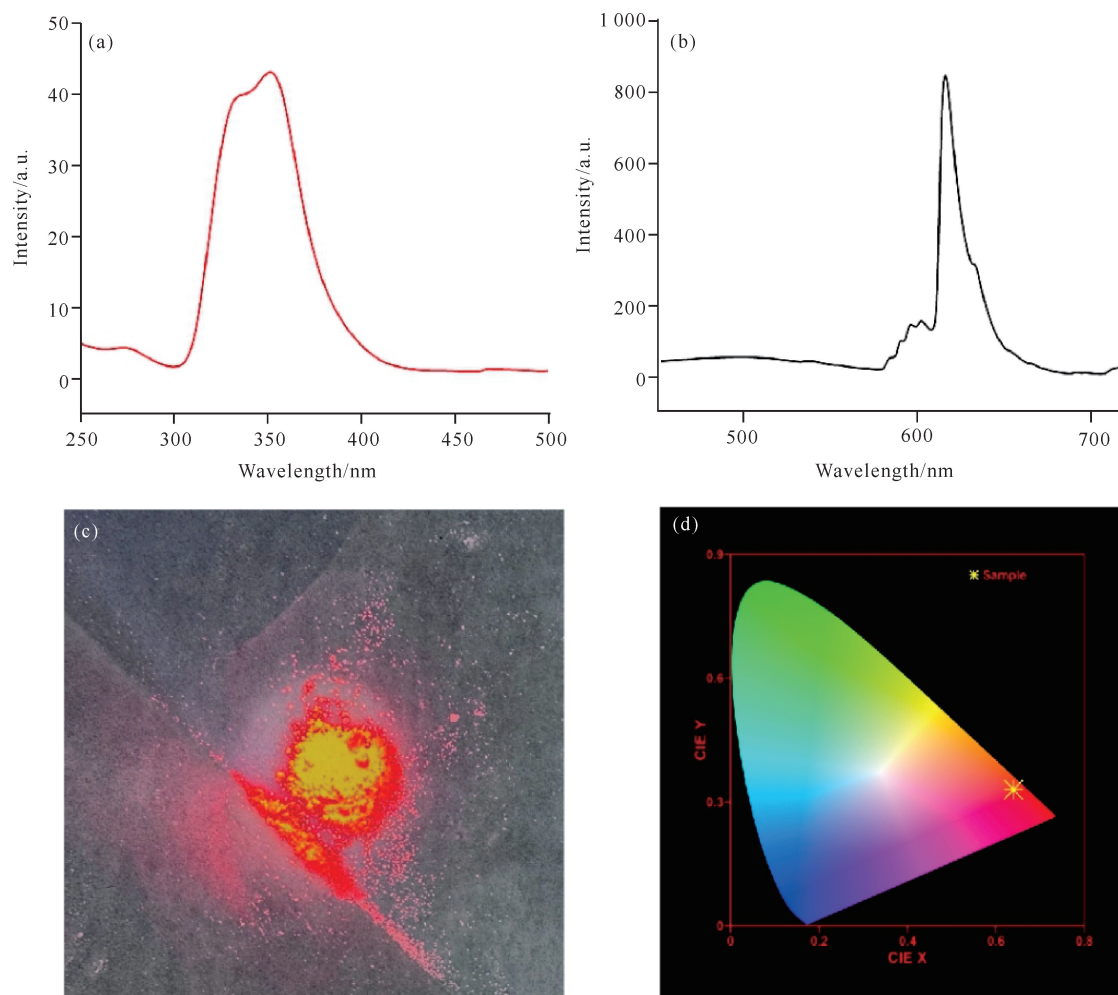


图2  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱(a)、发射光谱(b)、紫外灯照射下荧光图(c)和CIE图(d)

Fig. 2 Excitation spectrum (a), emission spectrum (b), fluorescence map under UV lamp irradiation (c) and CIE diagram (d) of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

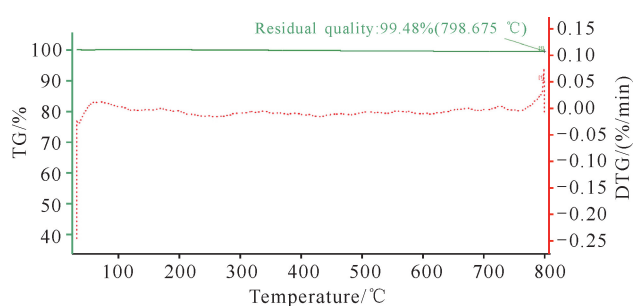


图3  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的热重分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetric curve of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

## 2.2 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 性能

### 2.2.1 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 表征

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  为六方最密堆积晶体,  $\text{Eu}^{2+}$  离子为中心离子, 取代位于镜面层中的  $\text{Ba}^{2+}$ 。利用 XRD 分析  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  粉末的晶型结构, 结果

如图 4(a) 所示, 图谱中清晰地显示了在  $18.80^\circ$ 、 $20.13^\circ$ 、 $31.94^\circ$ 、 $33.54^\circ$ 、 $35.76^\circ$ 、 $42.06^\circ$ 、 $44.28^\circ$  和  $66.48^\circ$  处有强衍射峰, 这些典型的特征峰分别对应 (101)、(102)、(110)、(114)、(107)、(205)、(208) 和 (220) 晶面,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  是主相, 但还有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  杂质峰, 可能是因为合成温度不够高所导致, 但影响不大, 衍射峰强度很强, 表明结晶性能趋好<sup>[24,25]</sup>。样品的体色为白色, 属于六方晶系, 其晶胞参数为  $a = 0.5612(6) \text{ nm}$ ,  $c = 2.2782(9) \text{ nm}$ ,  $V = 0.6205(2) \text{ nm}^3$ 。

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  的表面元素分布如图 4(b) 所示, 从 XPS 全谱中可以看出, 结合能在 74.15、101.85、284.8、780.56、1135.01、1303.87 eV 处分别对应于 Al 2p、Si 2p、C1s、Ba 3d、Eu 3d、Mg 1s。

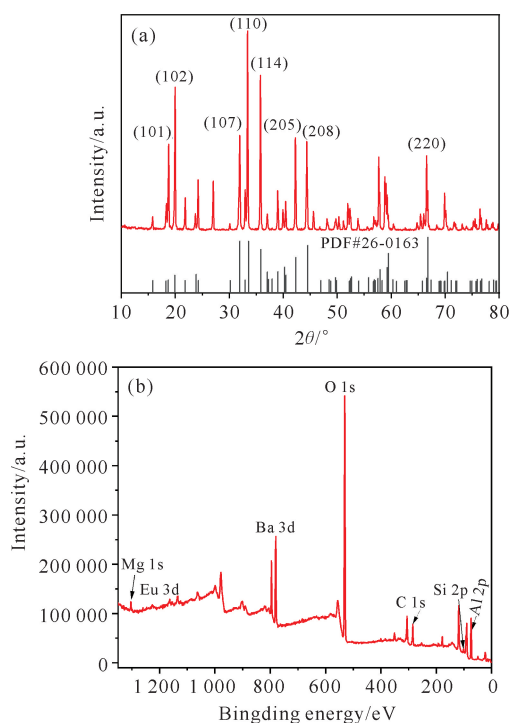


图4 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>的XRD图谱(a)和XPS全谱(b)

Fig. 4 XRD spectrum (a) and XPS full spectrum (b) of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>

### 2.2.2 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 光学性质

如图5(a)所示,通过反扫激发波长确定蓝光稀土转光材料 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的最佳激发波长  $\lambda_{ex}=340$  nm。以激发波长  $\lambda_{ex}=340$  nm 为基准测试 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的发射光谱,由图5(b)可以看到,发射光谱在 456 nm 处的荧光强度达到最大值, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 可以将太阳照射的紫外光转换为植物生长所需要的蓝光。如图5(c)和图5(d)所示,紫外灯照射下可观察到固体粉末呈现可视化蓝色荧光,发射光谱数据计算结果显示,其 CIE 色度坐标位于蓝色区域。

### 2.2.3 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 热稳定性

由热重分析曲线(图6)可以看出, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 在 800 °C 依然保持完好,几乎没有质量损失,质量变化速率很小,因此, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 在农膜涂覆时可以保持良好的性能。

## 2.3 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 性能

### 2.3.1 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 表征

利用 XRD 分析 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 固体粉末的晶型结构,结果如图7(a)所示,在 2 $\theta$  为 18°、25°、31°、34°、35° 处均有强衍射峰,可以看出 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 固体粉末制备成功。

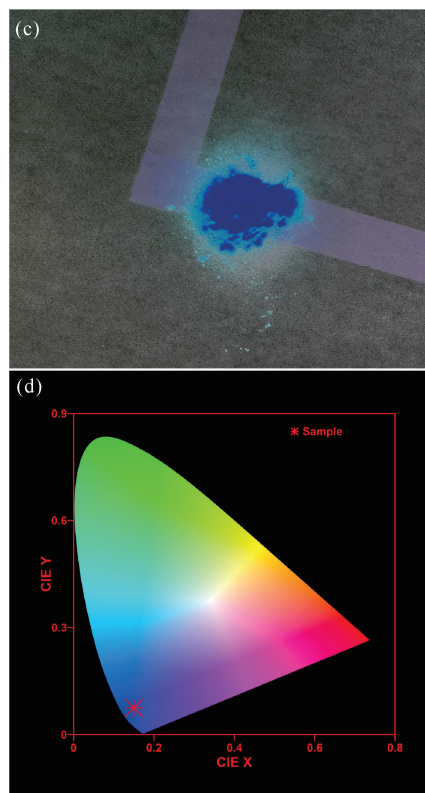
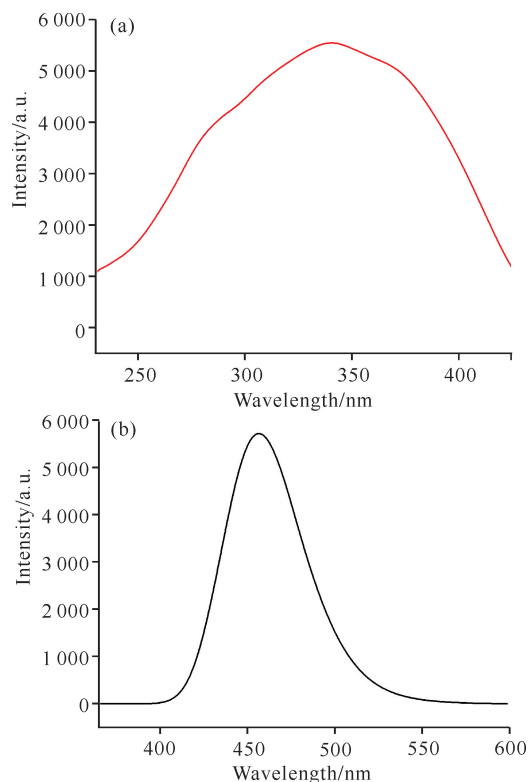
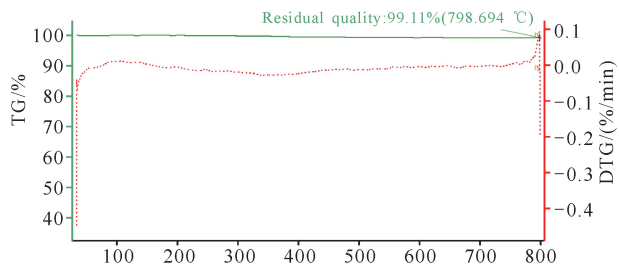
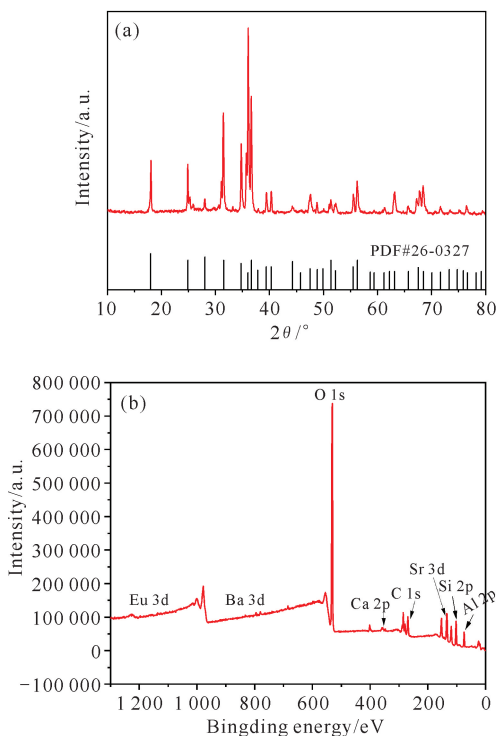


图5 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的激发光谱(a)、发射光谱(b)、紫外灯照射下的荧光图(c)和 CIE 图(d)

Fig. 5 Excitation spectrum (a), emission spectrum (b), fluorescence map under UV lamp irradiation (c) and CIE diagram (d) of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>

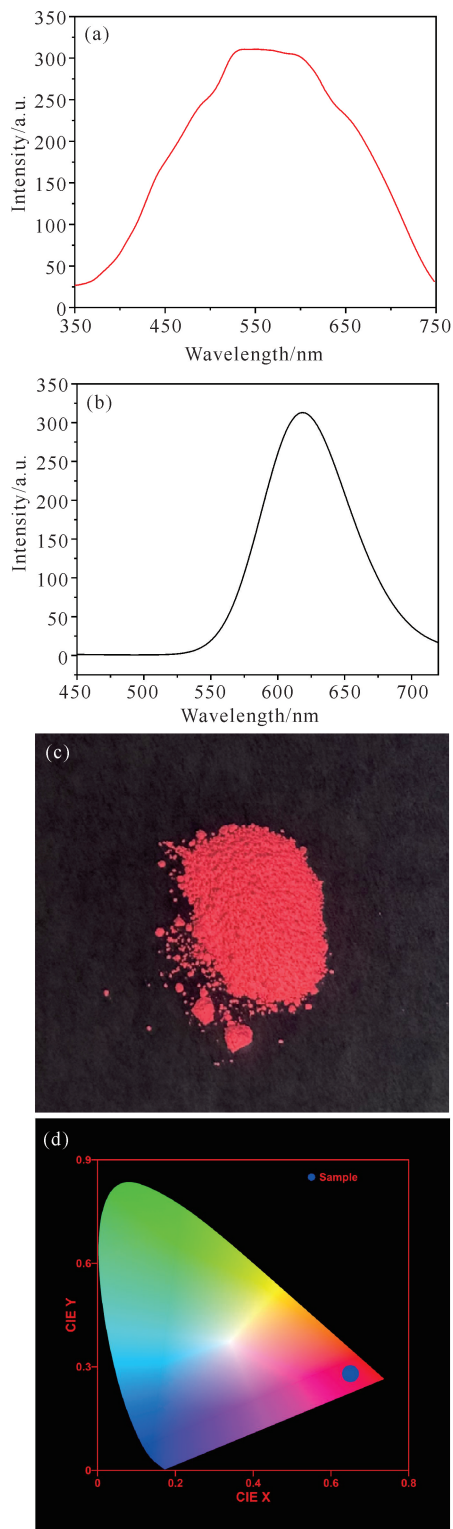
图6 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>的热重分析曲线Fig. 6 Thermogravimetric curve of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>

CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 表面的化学价态及组成如图 7(b) 所示, 从 XPS 全谱中可以看出, 结合能在 74.34、102.28、133.37、284.8、347.42、780.87 eV 的峰值分别对应 Al 2p、Si 2p、Sr 3d、C 1s、Ca 2p、Ba 3d。

图7 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>的XRD图谱(a)和XPS全谱(b)Fig. 7 XRD spectrum (a) and XPS full spectrum (b) of CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>

### 2.3.2 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 光学性质

CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 固体粉末通过自身 Eu<sup>2+</sup> 离子的跃迁发出荧光。如图 8(a) 所示, 通过反扫激发波长确定 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的最佳激发波长 λ<sub>ex</sub> = 540 nm。以激发波长 λ<sub>ex</sub> = 540 nm 为基准测试 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的发射光谱, 由图 8(b) 可知, 光谱在 620 nm 处荧光达到最大值, 发出红色荧光。如图 8(c)、(d) 所示, 绿光照射下可观察到 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:

图8 CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 激发光谱(a)、发射光谱(b)、紫外灯照射下的荧光图(c)和CIE图(d)Fig. 8 Excitation spectrum (a), emission spectrum (b), fluorescence map under UV lamp irradiation (c) and CIE diagram (d) of CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>

$\text{Eu}^{3+}$  固体粉末呈现红色荧光, 发射光谱数据计算结果显示, CIE 色度坐标位于红色区域, 但其饱和度和亮度均低于紫外灯照射下  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  呈现的红色荧光。

### 2.3.3 $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 热稳定性

由热重分析曲线(图 9)可知, 随着温度的升高,  $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  的质量损失有所变化, 到  $800^\circ\text{C}$  时, 质量损失为  $8.16\%$ 。而在  $0-800^\circ\text{C}$  温度内, 虽然  $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  有所塌陷, 但影响不大, 依旧可以在农膜涂覆时保持良好的性能。

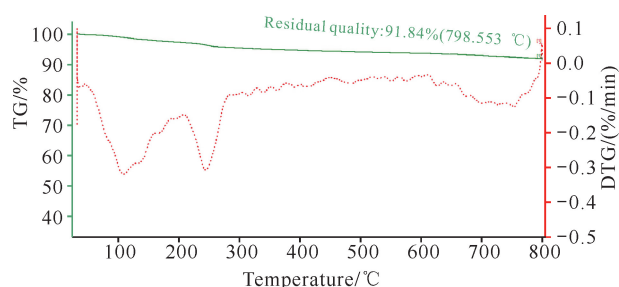


图 9  $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  热重分析曲线

Fig. 9 Thermogravimetric curve of  $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$

## 2.4 XT-SZ 性能

### 2.4.1 粒度分布

5 种比例配制下稀土转光材料 XT-SZ 的粒径分别分布在  $2.0-6.5$ 、 $2.0-8.0$ 、 $2.0-6.0$ 、 $2.0-7.0$ 、 $1.5-6.0\ \mu\text{m}$ , 平均粒径分别为  $(395 \pm 96)$ 、 $(455 \pm 133)$ 、 $(407 \pm 95)$ 、 $(441 \pm 136)$ 、 $(352 \pm 119)$  nm, 5 种比例配制的分散性良好(图 10)。

### 2.4.2 物相分析

不同配比稀土转光材料 XT-SZ 的 XRD 图谱如图 11 所示, 其特征峰与  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (PDF # 26-0163)、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (PDF # 74-0553) 的特征峰一致, 且存在属于  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CO}_3$  的衍射峰, 证明混合 XT-SZ 制备成功。位于  $29.2^\circ$ 、 $33.8^\circ$ 、 $48.5^\circ$ 、 $57.6^\circ$  的特征峰分别对应  $(222)$ 、 $(400)$ 、 $(440)$ 、 $(622)$  晶面, 衍射峰强, 峰形尖锐且对称, 说明 XT-SZ 的结晶度好, 尽管样品按照不同比例混合, 但是没有出现新的衍射峰。衍射峰位置出现轻微的偏移, 可能是  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  含量增多影响晶体内部的离子排布, 导致晶格常数发生变化, 引起晶体内部原子间距改变所致。

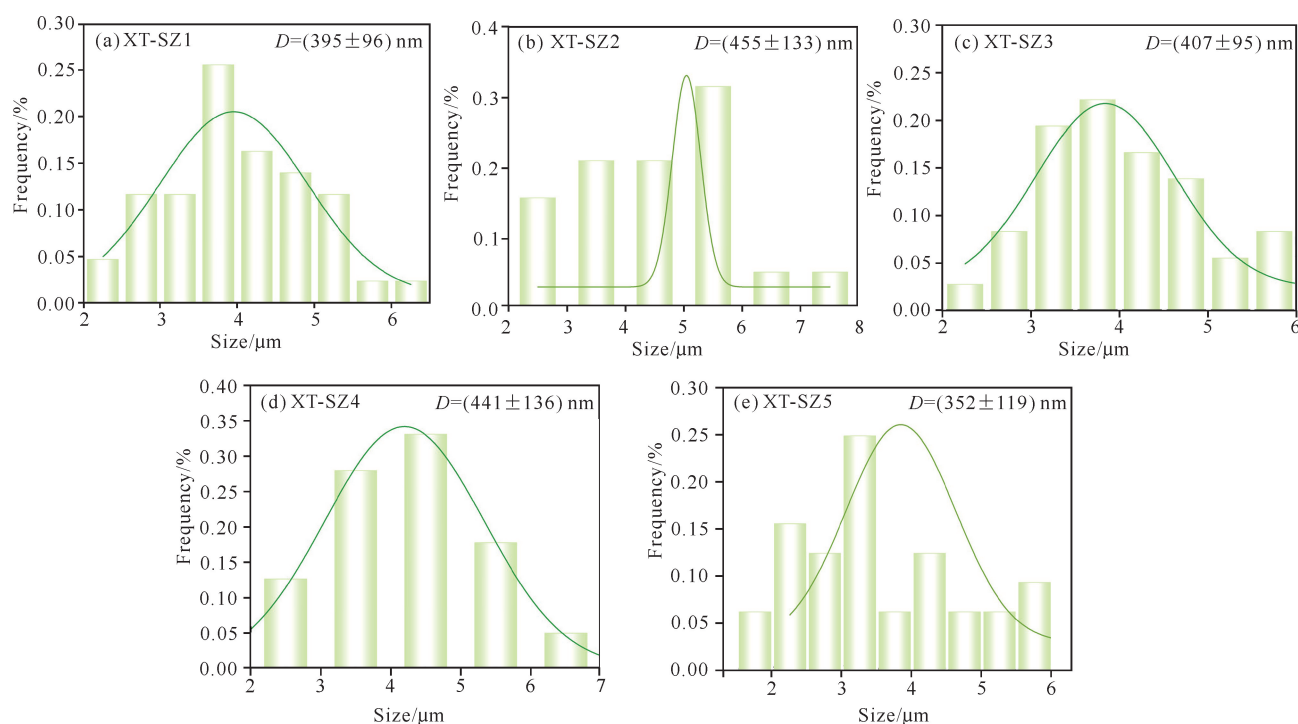


图 10 5 种比例配制下稀土转光材料 XT-SZ 的粒度分布

Fig. 10 Particle size distribution patterns of 5 XT-SZ light conversion materials

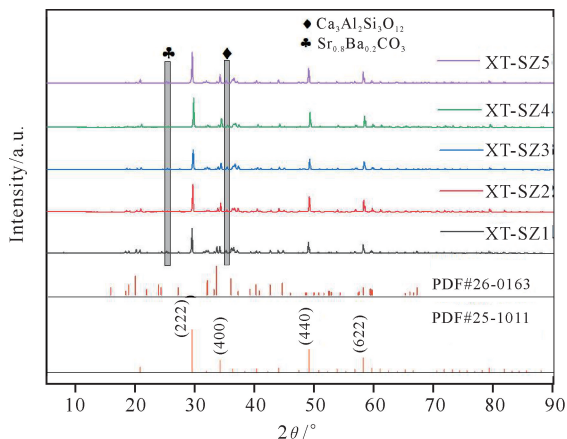


图 11 5 种比例配制下稀土转光材料 XT-SZ 的 XRD 图谱  
Fig. 11 XRD spectra of 5 XT-SZ light conversion materials

#### 2.4.3 形貌分析

5 种比例配制下 XT-SZ 的形貌如图 12 所示, 红光转光材料的发光团是  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , 为棒状结构, 随着  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  配比的增加, 棒状结构逐渐增多, 变得更加密集。

#### 2.4.4 激发与发射光谱分析

如图 13(a) 所示, 通过反扫激发波长确定最佳 XT-SZ 的最佳激发波长为  $\lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$ 。以激发波长  $\lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$  为基准测试 5 种比例配制 XT-SZ 的发射光谱, 结果如图 13(b) 所示, 5 种比例配制 XT-SZ 发射光谱的位置和形状基本一致, 均可分为两个部分: 400—500 nm 的蓝光和 580—660 nm 的红光。  $Eu^{2+}$  的  $4f^6 5d$  状态能量比  $4f^7$  组态激发态的能量低, 因此大多数  $Eu^{2+}$  激活的材料中都观察不到  $f-f$  跃迁, 而主要是观察到  $4f-5d$  跃迁。  $4f^7-4f^6 5d$  的跃迁是组态间的跃迁, 再加上  $5d$  能级易受到周围离子配位场以及基质结构的影响, 所以  $4f^7-4f^6 5d$  之间的跃迁较强。因此, 发射光谱位于 450 nm 左右的发射峰是由  $Eu^{2+}$  的激发态电子  $4f^6 5d$  跃迁到基态  $4f^7$  导致的, 发出  $Eu^{2+}$  的蓝色荧光, 其主发射峰位于约 450 nm 处。位于 620 nm 处的发射峰是由于能量从激发态 ( $^5D_0$ ) 到基态 ( $^7F_2$ ) 的转变, 能量的转移可以使  $Eu^{3+}$  敏感, 表现出固有  $Eu^{3+}$  的红色荧光发射。 XT-SZ1、XT-SZ2 和 XT-SZ4 均于 450 nm 处 (蓝光区) 表现出最强发射峰位, 于 620 nm 处 (红光区) 表现出次强发射峰, 红、蓝光相对强度比值分别约为 0.5、0.7、0.9。 XT-SZ3 和 XT-SZ5 于 620 nm 处 (红光区) 表

现出最强发射峰位, 于 450 nm 处 (蓝光区) 表现出次强发射峰, 红、蓝光相对强度比值分别约为 1.3 和 2.2。

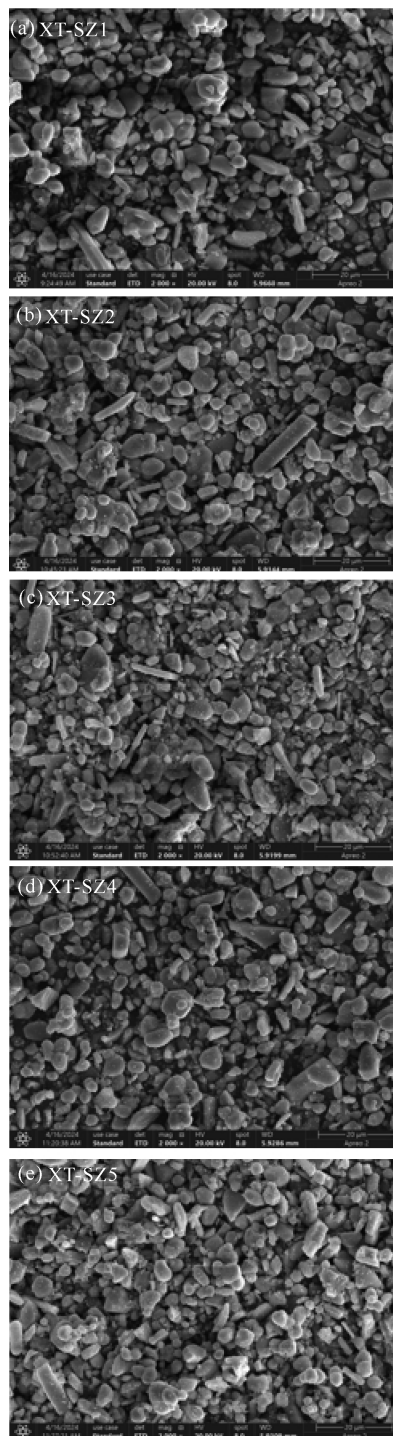


图 12 5 种比例配制下 XT-SZ 稀土转光材料 SEM 图像  
Fig. 12 SEM images of 5 XT-SZ light conversion materials



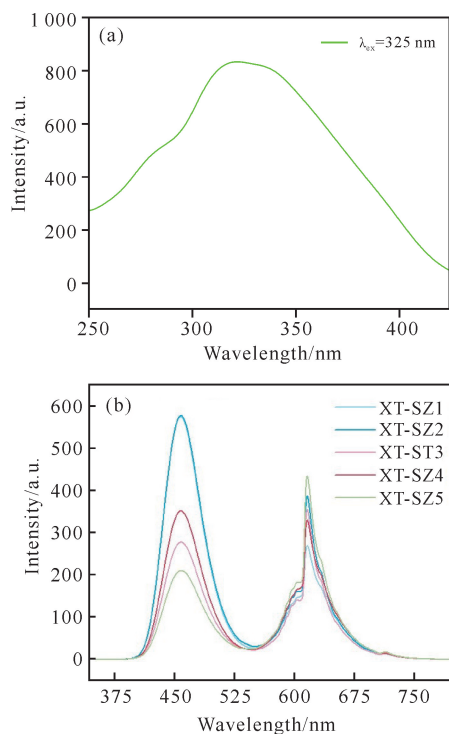


图 13 5 种比例配制 XT-SZ 激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 13 Excitation spectrum (a) and emission spectrum (b) of 5 XT-SZ

通过以上分析可以看出,随着  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  配比加大,XT-SZ 主发射峰的红、蓝光相对强度比值整体呈现正相关性, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  的配比分别为 2:2:1 和 6:4:1 时,红、蓝光相对强度比值增幅显著。这可能是由于这两种配比下,不同基质之间的能量传递变得更加有效, $Eu^{3+}$  离子的发光效率得到了提升,使得更多的能量被转化为红光。

### 3 结论

本研究主要采用适合工业生产的高温固相法制备稀土转光材料 XT-SZ。不同比例混合的 XT-SZ 保持了主要组分的物相结构,未出现新的衍射峰,表明混合过程对物相结构无显著影响。激发光谱和发射光谱分析结果表明,不同处理的 XT-SZ 具有相似的发光特性,但可以通过优化组分比例来进一步提升发光性能。XT-SZ 主发射峰位于约 450 nm(蓝光区)和 620 nm(红光区)两处,随着  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  配比加大,XT-SZ 主发射峰的红、蓝光相对强度比值整体呈现正相关性, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  的配比分别为 2:2:1 和 6:4:1 时,红、蓝光相对强度比值增幅显著。

本研究提出了混合  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 $CaSrAl_2SiO_7:Eu^{3+}$  稀土转光材料,进而制备成可将紫外光和绿光同时转为红、蓝光的稀土转光材料。在自然光原有红蓝光不变的基础上,XT-SZ 可同步减少对植物生长有害的紫外光和无效的绿光,并将两者同时转化为植物生长所需的红、蓝光,提升可促进植物光合作用的光合光子通量密度,并可通过调整配比,灵活实现 XT-SZ 的红、蓝光相对光强,以满足植物对光的不同需求。

### 参考文献

- [1] 孟力力,宋江峰,柏宗春,等. 远红光对生菜光合作用及叶绿素荧光特性的影响[J]. 江苏农业学报,2022,38(1):181-189.
- [2] 周明明,刘威,杨成祥,等. 多核稀土离子掺杂有机配合物转光剂的制备与应用[J]. 复合材料学报,2023,40(4):2131-2139.
- [3] LI Y D, JIN Q, YANG D S, et al. Molybdenum sulfide induce growth enhancement effect of rice (*Oryza sativa* L.) through regulating the synthesis of chlorophyll and the expression of aquaporin gene [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(16):4013-4021.
- [4] 冯迎春. 光转换膜在农业上的应用概述[J]. 西北植物学报, 2001(3):600-604.
- [5] 谢佐沐,蔡英健,余若莹,等. 不同光质补光对火龙果茎生理特性及开花结果的影响[J]. 广西植物, 2022, 42(2):191-198.
- [6] WONDRAKZEK L, BATENTSCHUK M, SCHMIDT M A, et al. Solar spectral conversion for improving the photosynthetic activity in algae reactors [J]. Nature Communications, 2013, 4(4):2047.
- [7] 黄绮颖. 新型农膜用铬酸盐红光转光剂的制备和表征[D]. 广州:华南农业大学,2018.
- [8] 廉世勋,李承志,吴振国,等. 农用转光剂及转光膜开发进展[J]. 中国塑料, 2000, 14(9):1-5.
- [9] 王丽颖,韩晓冬,孟婕,等. 转光薄膜对绿颜色蔬菜品质影响的研究[J]. 包装工程, 2015, 36(17):17-21, 29.
- [10] 邵佳丽,张聘丘,廉世勋,等. 设施作物光需求特性及光调控棚膜研究进展[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2021, 52(4):709-712.
- [11] 邹科. ZnO 纳米材料的铝、稀土元素掺杂及其光学和电学性能研究[D]. 济南:山东大学,2011.
- [12] 张旻澍,谢安,朱冬. 铈复合柔性发光薄膜的制备与光谱性能研究[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(2):168-172.
- [13] NACZYNSKI D J, STAFFORD J H, TÜRKCAN S, et al. Rare-earth-doped nanoparticles for short-wave infra-

- red fluorescence bioimaging and molecular targeting of  $\alpha_V\beta_3$ -expressing tumors [J]. *Molecular Imaging*, 2018, 17:1536012118799131.
- [14] WU W B, ZHANG Z B, DONG R Y, 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.
- [15] 曾冬铭, 舒万良, 史菲菲. 电沉积-烧结法制备  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  荧光薄膜的研究[J]. *感光科学与光化学*, 2006, 24(2):126-132.
- [16] POPOVICI E-J, MUREŞAN L, AMALIA H, et al. Synthesis and characterisation of europium activated yttrium oxide fine powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 434/435:809-812.
- [17] WU X C, TAO Y R, GAO F, et al. Preparation and photoluminescence of yttrium hydroxide and yttrium oxide doped with europium nanowires [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 277(1/2/3/4):643-649.
- [18] KIM D K, HWANG S H, KIM I G, et al. Low-temperature synthesis of fine  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  phosphor based on the solubility isotherms [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(5):1414-1421.
- [19] ZHANG J Y, ZHANG Z T, TANG Z L, et al. Luminescent properties of the  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{M}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Nd}, \text{Er}$ ) phosphor in the VUV region [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14:3005-3008.
- [20] 徐青文, 柯举仓, 李蕊, 等. 制备方法对  $\text{Cu}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  催化剂催化甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J/OL]. *低碳化学与化工*, 1-9(2024-07-04)[2024-07-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1807.TQ.20240702.1646.003.html>.
- [21] REKHA M, LAISHRAM K, GUPTA R K, et al. Energy-efficient green synthesis of  $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanopowder by microwave gel combustion [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(16):4252-4257.
- [22] GUO Y Y, WANG D Y, HE Y. Fabrication of highly porous  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}, \text{Yb}$  ceramic and its thermometric applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018(741):1158-1162.
- [23] JADHAV A P, PAWAR A, KIM C W, et al. Effect of different additives on the size control and emission properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles prepared through the coprecipitation method [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(38):16652-16657.
- [24] DOLLASE W A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the march model [J]. *Journal of Applied Crystallography* 1986, 19(4):267-272.
- [25] OSHIO S, KITAMURA K, SHIGETA T, et al. Firing technique for preparing a  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  phosphor with controlled particle shape and size [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(1):392-399.

## Preparation and Luminescence Properties of Composite Rare Earth Light Conversion Materials for Enhancing Plant Photosynthesis

WANG Yan<sup>1</sup>, LI Cuicui<sup>1</sup>, YANG Xilin<sup>2</sup>, CHENG Lichun<sup>3</sup>, ZHOU Lina<sup>4</sup>

(1. Guangxi Vocational University of Agriculture, Nanning, Guangxi, 530007, China; 2. Department of Agriculture and Rural Affairs of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning, Guangxi, 530022, China; 3. Shandong Dongda Plastic Co., Ltd., Liaocheng, Shandong, 252000, China; 4. Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin, 130000, China)

**Abstract:** To improve the ratio of red to blue light in visible light, flexibly match the needs of plants for different light quality, and enhance plant photosynthesis, this study used a high-temperature solid-phase method suitable for industrial production to prepare  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ , and  $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  rare earth light conversion materials, which were then mixed in different ratios to prepare XT-SZ light conversion materials. The luminescence properties of XT-SZ with different ratios were analyzed. The results showed that

XT-SZ light conversion materials prepared in five ratios of 1 : 1 : 1, 2 : 1 : 1, 2 : 2 : 1, 4 : 2 : 1, and 6 : 4 : 1 maintained the phase structure of the main components and did not show any new diffraction peaks, indicating that the mixing process had no significant effect on the phase structure. The excitation and emission spectra indicated that the XT-SZ materials prepared with the above five ratios had similar luminescence properties, while their luminescence performance could be further improved by optimizing the composition ratio. The main emission peaks of the XT-SZ materials were mainly located at about 450 nm (blue region) and 620 nm (red region). The relative intensity ratio of red to blue light in the main emission peak of XT-SZ materials was positively correlated with the  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  ratio. When  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ ,  $CaSrAl_2SiO_7 : Eu^{3+}$ , and  $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$  were mixed in the ratios of 2 : 2 : 1 and 6 : 4 : 1, respectively, the relative intensity ratio of red to blue light increased significantly. On the basis of maintaining the original red and blue light of natural light, XT-SZ rare earth light conversion materials could simultaneously reduce harmful ultraviolet light and ineffective green light for plant growth and convert them into the red and blue light required for plant growth, thus improving the photosynthetic quantum flux density that can promote plant photosynthesis. By adjustment of the ratio, the relative light intensity of red and blue light in XT-SZ can be flexibly achieved to meet the different needs of plant growth for light quality.

**Key words:** photosynthesis; rare earth; light conversion material; luminescence properties

责任编辑: 陆 雁



微信公众号投稿更便捷

联系电话: 0771-2503923

邮箱: gxkx@gxas.cn

投稿系统网址: <http://gxkx.ijournal.cn/gxkx/ch>