

本文创新点如下：

1. *****
2. *****

[(Epy)₂] [MnBr₂I₂] 配合物的合成、晶体结构及 发光性能

(题目应简明、准确，不宜用缩略词，一般不超过 25 个字，2 号小标宋)

刘大^{1,2}, 宋强^{3,4}, 苏纪豪^{1,2,4}, 许小婉³

(准确书写作者姓名，按对论文贡献大小排序，4 号楷体)

(1.中国科学院上海硅酸盐研究所，上海 200050; 2.中国科学院大学材料与光电研究中心，北京 100049; 3.南京航空航天大学航天学院，南京 211106)

(准确书写单位名称，高校准确到二级学院，后附城市名和单位所在地区邮编，多个单位按顺序 1, 2... 标出，6 号书宋)

摘要 (小 5 黑)： (小 5 书宋，单倍行距) 室温下，以 N-乙基吡啶碘盐(Epy)I 和四水溴化锰(MnBr₂ · 4H₂O)为原料合成了一种零维发光材料 [(Epy)₂] [MnBr₂I₂]。对该配合物进行元素含量分析、红外光谱、单晶 X 射线衍射、粉末 X 射线衍射、紫外可见吸收光谱、光致发光光谱及 X 射线激发发射光谱等测试。单晶 X 射线衍射结果表明：配合物为单斜晶系，C2/c 空间群，中心离子 Mn(II)为四面体构型，晶胞参数为 $a=2.825\ 5(6)$ nm, $b=0.839\ 71(17)$ nm, $c=1.836\ 0(4)$ nm。在 332 nm 紫外光激发下，配合物发出 528 nm 的绿光，对应于四面体 Mn(II)配合物的 ⁴T₁(G)→⁶A₁ 特征辐射跃迁，荧光寿命为 58.85 μs，荧光量子产率为 58.29%。X 射线激发光谱表明配合物发光强度较高，具有 X 射线荧光性能。

(摘要应包括合成方法、分析测试手段、主要测试结果和结论、研究意义等，篇幅 300~500 字)

关键词： 锰(II)配合物；离子液体；晶体结构；荧光寿命；量子产率；发光性能

(关键词 5~8 个，应能准确反映文章主要内容，按照重要性顺序排列)

收稿日期：

基金项目(6 号黑体)： (6 号书宋) 国家自然科学基金(20183356);上海市科技创新重点项目 (Y74ZC5152G)

(写明相关基金规范的中文全称及批号)

作者简介：刘大(1993—)，男，山东省人，博士研究生。E-mail:121075@qq.com

通信作者：许小婉，博士，教授。E-mail:xu-bianji@163.com

中图分类号: O641

Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties of [(Epy)₂] [MnBr₂I₂] Complex

(英文题目实词首字母大写, 4号 Times New Roman)

LIU Da^{1,2,3}, SONG Qiang^{3,4}, SU Jihao^{1,2,4}, XU Xiaowan³

(英文作者姓名, 5号, Times New Roman)

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Astronautics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

(英文单位名称一般从小到大, 中英文对照书写, 小5号 Times New Roman)

Abstract: (5号, Times New Roman, 单倍行距) A zero dimensional luminescent material [(Epy)₂] [MnBr₂I₂] was synthesized using N-ethylpyridine iodized salt (Epy)I and manganese bromide tetrahydrate (MnBr₂ · 4H₂O) as raw material at room temperature. The complex was characterized by element content analysis, infrared spectrum, single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction, UV visible absorption spectrum, photoluminescence spectrum X-ray excitation emission spectrum and so on. The single crystal X-ray diffraction results show that the complex is monoclinic, space group of C2/c, and the central Mn(II) has a tetrahedron configuration. The crystal cell parameters are $a=2.8255(6)$ nm, $b=0.83971(17)$ nm, and $c=1.8360(4)$ nm. Under the UV light ($\lambda_{ex}=332$ nm), the complex emits green light at 528 nm, corresponding to the tetrahedron Mn(II) complex of ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ radiation characteristics of the transition. Moreover, the fluorescence lifetime is 58.85 μ s and the corresponding fluorescence quantum yield is 58.29%. X-ray excitation spectrum shows that the complex has high luminescence intensity, and it has certain X-ray fluorescence properties.

(英文摘要180词以上, 尽量使用被动语态, 对实验过程描述采用过去时, 对结论描述采用一般现在时, 可在中文摘要基础上扩充, 但必须涵盖中文摘要内容)

Key words: manganese(II) complex; ionic liquid; crystal structure; fluorescence lifetime; quantum yield; luminescence performance (注意关键词用单数形式)

0 引言 (一级标题, 4号, 中文仿宋、英文 Times New Roman 字体)

(正文, 5号, 中文宋体、英文 Times New Roman 字体, 单倍行距)

近年来, Mn(II)配合物因具有高的量子产率、宽的发射频率, 在照明、通信、数据存储和平板显示等领域具有巨大应用潜力而受到广泛关注。Mn(II)配合物在不同配体或不同晶体场中能够发射出从绿色到深红色的荧光^[1-2], 如四配位(四面体型)的Mn(II)主发绿色的光, 六配位(八面体型)的Mn(II)发红色/黄色系列的光^[3-4]。

基于卤化类离子液体制备高性能的有机-无机杂化发光材料的研究越来越受到关注。目前, 国内外有许多研究者利用不同的离子液体基质和无机锰盐得到多种锰配合物, 如(pyrrolidinium)MnBr₃^[2]、[(MIM)₂] [MnBr₄]^[1]、MAPb_{0.1}Mn_{0.9}Br_{0.2}Cl_{2.8}^[5]、(Bz(Me)₃N)₂MnI₄^[6], 它们的量子产率分别达到 28.5%、5.54%、11%和 33%, 相对来说量子产率较低, 难以用于商业化应用。因此, 制备出高发射效率的发光材料很有必

要。与稀土掺杂的传统发光材料不同,过渡金属离子完全占据了配合物中金属离子的晶格位点,其量子产率不会受浓度猝灭的影响^[7]。另外, Xu^[8]、Hardhienata^[9]等分别报道了一种基于有机卤化锰的高效环保X射线闪烁体,为研究用于X射线探测的无铅杂化钙钛矿材料提供了方向。

(引言部分需涉及并包含研究背景、国内外进展与不足、研究创新点及研究意义等要素)

.....

1 实验

1.1 试剂与仪器 (二级标题, 5号, 黑体)

试剂: 2,6-双(2-吡嗪基)吡啶-4-对苯甲酸, MnCl_2 , 所用原料均为分析纯,未经进一步处理直接使用。

仪器: 元素分析使用Perkin-Elmer 240C型元素分析仪测定; 红外光谱使用Bruker Vector22FT-IR光谱仪测定, KBr压片; 热重分析(TGA)在TGA V5.1A Dupont 2100热重分析仪上进行, 氮气气氛, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围从室温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$; 粉末X射线衍射(PXRD)在Bruker D8 Advance衍射仪上测定, 测试激发源为Cu K_α 辐射, X射线管工作电压为* kV, 电流为* mA, 扫描角度范围为 $5^\circ \sim 60^\circ$, 扫描步幅为 0.02°

(仪器介绍应明确设备名称、型号、厂家以及关键测试参数等)

1.2 配合物 $[(\text{Epy})_2][\text{MnBr}_2\text{I}_2]$ 的合成

准确称取 $[\text{Epy}]\text{I}$ 、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 原料, 按2:1的比例进行混合, 置于25 mL的烧杯中。将烧杯放入 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中加热以除去混合物中的结晶水。室温下加20 mL乙腈溶解, 在烧杯口覆上保鲜膜, 搅拌30 min, 过滤得到棕色透明溶液, 覆上保鲜膜(扎孔), 放入温度为 $7\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱保鲜层缓慢挥发, 7 d后有棕黄色块状晶体 $[(\text{Epy})_2][\text{MnBr}_2\text{I}_2]$ 析出。

理论计算得出 $[(\text{Epy})_2][\text{MnBr}_2\text{I}_2]$ 中的C、H、N含量分别为24.55%, 2.94%, 4.09%; PE-2400(II)元素分析仪实测C、H、N含量分别为24.43%, 3.02%, 4.09%。通过HitachiS-4800能谱仪测试得到配合物的EDS图谱, 如图1所示, 能谱分析各元素摩尔百分比为: C: 58.12%, Mn: 6.49%, Br: 14.51%, I: 14.89%。图2为红外光谱, 光谱呈现的主要特征峰有 $3425\text{ cm}^{-1}(\text{w})$, $3054\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ 、 $1629\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $1483\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $1313\text{ cm}^{-1}(\text{m})$, $1173\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $1051\text{ cm}^{-1}(\text{m})$, $782\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $683\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 。其中 683 cm^{-1} 处的吸收峰为吡啶环的面外弯曲振动^[10], $1500 \sim 1675\text{ cm}^{-1}$ 为C=N和C=C两键伸缩振动^[11]。

(用简洁明确的语言对配合物的合成过程及简单的测试表征结果进行介绍)

1.3 晶体结构测定与解析

配合物晶体结构数据采用RigakuRaxis-Rapid X射线单晶衍射仪得到, 以石墨单色化的Mo $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.71073\text{ \AA}$)在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时使用 ω -scan技术收集。用SAINT程序积分, 同时使用Lorentz和polarization校正, 将校正后的衍射数据导入SHELXS-2016/6程序中解析晶体结构, 并在SHELXL-2016/6程序中进行晶体结构精修^[12-13]。以傅立叶差值定出非氢原子的坐标, 并以各向异性热参数用全矩阵最小二乘法对其进行修正, 氢原子坐标只参与结构因子计算, 不参与修正。

(数据解析和结构精修方法需要详细介绍)

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构分析

对尺寸为 $0.540\text{ mm} \times 0.470\text{ mm} \times 0.280\text{ mm}$ 的晶体样品进行单晶X射线衍射分析。表1为 $[(\text{Epy})_2][\text{MnBr}_2\text{I}_2]$ 的晶体结构数据, 表2为其主要的键长和键角数据, 表3为其氢键数据。

表1 配合物的晶体结构数据

Table 1 Data of crystal structure

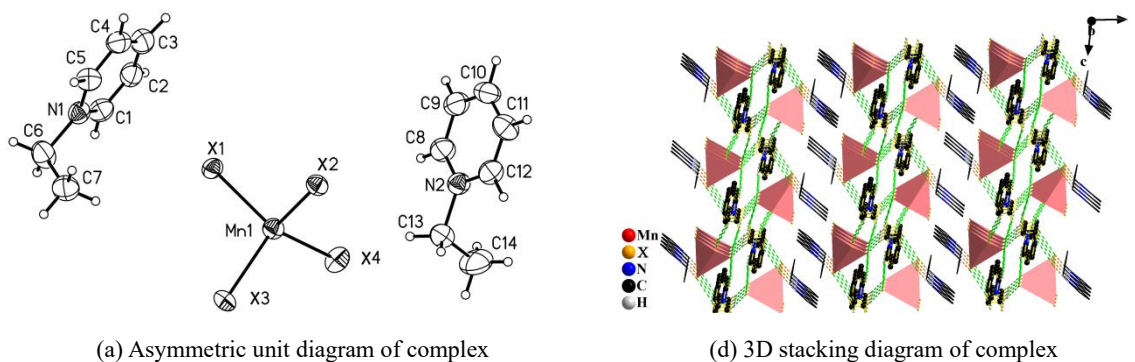
Complex	C ₁₄ H ₂₀ Br ₂ I ₂ MnN ₂
Formula weight	590.86
<i>T</i> /K	293
Crystal system	Monoclinic
Crystal size/mm	0.540×0.470×0.280
Space-group	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)
<i>a</i> /nm	2.825 5(6)
<i>b</i> /nm	0.839 71(17)
<i>c</i> /nm	1.836 0(4)
α (°)	90
β (°)	97.46(3)
γ (°)	90
<i>V</i> /nm ³	4.319 22(16)
<i>Z</i>	8
<i>D_c</i> /(g·cm ⁻³)	1.817
<i>F</i> (000)	2264
θ range/(°)	3.317 ≤ θ ≤ 25.019
Range of <i>h, k, l</i>	-33 +30, ± 9, ± 21
Collected reflections	16 496
Unique reflections	3 805
Data/restraints/parameters	2264/0/191
Absorption correction /mm ⁻¹	8.008
<i>R</i> _{int}	0.0927
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.067 8, <i>wR</i> ₂ = 0.179 7
<i>R</i> [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.106 9, <i>wR</i> ₂ = 0.222 7
Goodness of fit	1.079
Largest diff. peak and hole/(e·nm ⁻³)	969 and -1 196
CCDC/ICSD	1992713

表 2 C₁₄H₂₀Br₂I₂MnN₂ 主要的键长(nm)和键角数据(°)Table 2 Data of main bond lengths (nm) and bond angles(°) of C₁₄H₂₀Br₂I₂MnN₂

Bond	Length/nm	Bond	Angle/(°)
Mn1-X4	2.543 8(19)	X4-Mn1-X3	110.44(7)
Mn1-X2	2.599 8(17)	X4-Mn1-X1	113.02(7)
Mn1-X3	2.611 0(2)	X2-Mn1-X1	109.03(6)
Mn1-X1	2.620 0(19)	X3-Mn1-X1	108.83(7)

(表格：三线表，表头中英文对照，数据表格用英文表示，以文字表达为主的总结分类表格可用中文。)

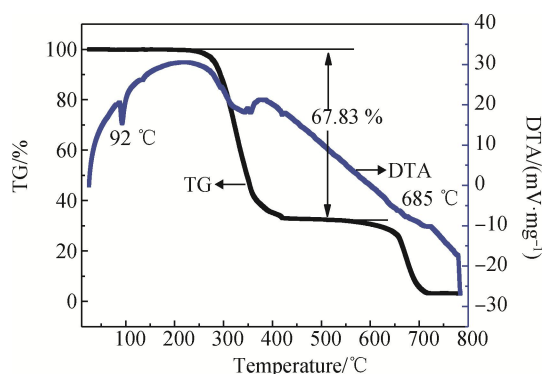
由单晶 X 射线衍射分析数据可知, [(Epy)₂][MnBr₂I₂] 配合物属于单斜晶系, 空间群。晶胞参数为 $a=2.825$ 5(6) nm, $b=0.839$ 71(17) nm, $c=1.836$ 0(4) nm, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=97.46(3)^\circ$, $Z=8$, $V=4.319$ 22(16) nm³。由图 1(a)可知.....

图1 [(Epy)₂][MnBr₂I₂]配合物的 (a) 结构及 (b) 堆积图Fig.1 (a) Structure and (b) accumulation diagram of [(Epy)₂][MnBr₂I₂] complex

(原子结构图: 需清楚地标注每个原子所代表含义; 原子堆积图: 需清楚地标注坐标系位置和原子类型)

2.2 热稳定性分析

在氮气气氛保护下得到的配合物 TG-DTA 热稳定性分析曲线如图 2 所示。以 10 °C/min 升温速率将配合物从 20 °C 加热到 800 °C。从 TG 曲线可以看出, 配合物从 260 °C 处开始失重, 至 420 °C 时为第一失重阶段, 失重率为 67.83%, 分析原因是化合物中...的分解所致, 与理论值....。从 DTA 曲线中可以发现在 92 °C 处有一个吸收峰, 判断该温度为配合物的熔点.....配合物具有较好的热稳定性。

图2 [(Epy)₂][MnBr₂I₂]配合物的 TG/DTA 图谱Fig.2 TG/DTA patterns of [(Epy)₂][MnBr₂I₂] complex

(曲线图: 建议用 Origin、Photoshop 制图。)

四周边框闭合, 纵、横坐标由物理量名称(或符号(斜体))、单位(均用英文标注)、物理量与单位之间用斜线隔开。刻度线组成, 刻度线向内。

图题中、英文对照。

如有多幅图, 用 (a), (b).....排序, 通栏最多放三幅图, 图框高 4cm 为宜。

(显微图片要求参看附录 2 “关于图片”)

2.3 荧光寿命与量子产率

.....

3 结 论

本文利用***方法合成了一种发光型锰(II)配合物材料。配合物在紫外灯和X射线激发下得到了锰离子的特征发光谱, 光学测试结果表明配合物具有较好的荧光量子产率和较强的发光强度, 且在X射线激发下表现出良好的X射线荧光性能.....。

参 考 文 献 (5号, 黑体)

(小5号, 中文字宋, 英文 Times New Roman, 所有标点符号均为半角, 逗号、点号与冒号后有一个空格)

[1] 徐兰兰, 孙丛婷, 薛冬峰. 稀土闪烁晶体研究进展[J]. 中国科学: 技术科学, 2016, 46(7): 657-673.

XU L L, SUN C T, XUE D F, et al. Recent advances in rare earth scintillation crystals[J]. Scientia Sinica: Technologica, 2016, 46(7): 657-673(in Chinese).

[2] MOSZYŃSKI M, LUDZIEJEWSKI T, WOLSKI D, et al. Properties of the YAG:Ce scintillator[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1994, 345(3): 461-467.

[3] SU J Y, ZHANG X Y, LI X , et al. Synthesis and luminescence properties of Yb³⁺, Tm³⁺ and Ho³⁺ co-doped SrGd₂(WO₄)₂(MoO₄)₂ nano-crystal [J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(2): 1051-1059.

[4]

(中文参考文献, 需要中英文对照书写)

(英文参考文献, 注意作者姓名大写(姓全写, 名缩写第一个字母), 篇名首字母大写。)

(文献作者大于三个时只出现前三作者, 后用等。)

具体格式: 参考文献按在正文中出现的先后排序, 序号用数字加方括号表示(如: [1]、[2]、……), 标在参考文献引文的右上角。参考文献列于文后, 每一参考文献条目的最后均以“.”结束。常见参考文献著录格式如附录1所示。

附录 1

表 1 常见参考文献著录格式

文献类型标志	主要文献类别	著录格式与示例
M	普通图书	[序号]作者. 书名: 其他书名信息[M]. 版本项. 出版地: 出版者, 出版年: 引文起止页码. 示例: [1]孙慧修, 郝以琼, 龙腾锐. 排水工程: 上册[M]. 4版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 39.
D	学位论文	[序号]作者. 论文题名[D]. 单位所在城市: 学校或科研单位名称, 写作年份: 引文起止页码. 示例: [6]杨奇竹. 乳化 SBS 改性沥青及其微表处技术研究[D]. 广州: 广州大学, 2004: 5-7.
J	期刊析出文章	[序号]作者. 文献题名[J]. 刊名, 年, 卷(期): 引文起止页码. 示例: [8]王明杰, 于媛, 张吴, 等. 污水排放与水源污染的探讨[J]. 市政技术, 2003, 21(6): 361-363.
S	技术标准	[序号]主要责任者(主要起草或主编单位). 标准编号标准名称[S]. 出版地: 出版者, 出版年. 示例: [12]北京市政建设集团有限责任公司. CJJ 2—2008 城市桥梁工程施工与质量验收规范[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
P	专利文献	[序号]专利所有者. 专利题名: 专利国别, 专利号[P]. 公告或公开年-月-日. 示例: [12]山东华瑞道路材料技术有限公司. MAC 沥青改性剂(干粉): 中国, ZL02148759.6 [P]. 2008-09-24.
DB/OL	联机网上数据库	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[DB/OL]. (发表或更新日期)[引用日期]. 获取和访问途径. 示例: [16]魏成勇. 浅议施工索赔事件中索赔报告的撰写[DB/OL]. (2011-05-08)[2011-08-30]. http://wenku.baidu.com/view/7bffb81555270722192ef7f8.html?from=related
EB/OL	网上电子公告	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[EB/OL]. (发表或更新日期)[引用日期]. 获取和访问途径. 示例: [17]衡水中通路桥工程有限公司. 桥面防水层施工应用实践[EB/OL]. [2011-08-06]. http://www.luqiaogc.com/about.html .
J/OL	网上期刊	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[J/OL]. 刊名, 年, 卷(期): 引文起止页码(发表日期)[引用日期]. 获取和访问途径. 示例: [18]叶静怡. 工程索赔管理工作主要问题的探讨[J/OL]. 浙江造价信息, 2011(8): 26 (2011-08-30)[2011-08-18]. http://www.zzj.net/qikan/index.php?func=listAll .
M/CD	光盘图书	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[M/CD]. 出版地: 出版者, 出版年: 引文起止页码. 示例: [19]万锦坤. 中国大学学报论文文摘(1983-1993): 英文版[M/CD]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1996: 8.

附录 2

关于图片

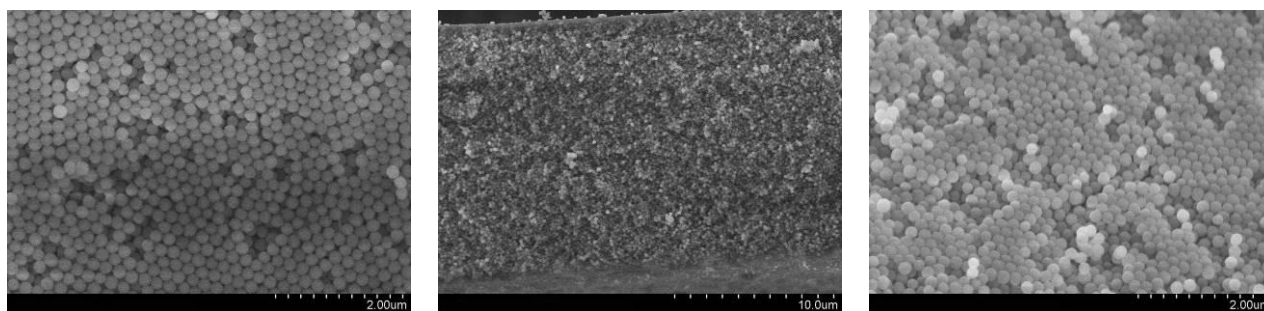
纸质期刊为黑白印刷，电子版可承载彩色图片。若文中图片为彩色，需确保黑白印刷后清晰，不同曲线或元素要素间区分度高，若为浅色线条请加深颜色，尽量少使用亮绿色。不要在正文中出现对图表进行相关彩色的描述（红色线条，蓝色区域等），尽量使用符号区分描述彩色线条和区域（比如：a、b 区域，c、d 线等）

1 曲线图

建议用 Origin、Photoshop 制图。图内纵、横坐标由物理量名称(或符号(斜体))、单位(均用英文标注)部分组成。图注中、英文对照。如有多幅图，用 (a)，(b)……排序，通栏最多放三个图，图框高 4cm 为宜（长宽保持原比例拉伸图片，图片不要变形）。坐标轴标尺向内，如图 1，2 所示。

2 照片图

照片分辨率应不小于 300 线，直接插入 Word 文件中。图高 4cm 为宜（长宽保持原比例拉伸图片，图片不要变形），通栏最多放三幅图，图注中、英文对照，如有多幅，用 (a)，(b)，…排序。如图 7 所示。



(a) SiC:CB=90:10

(b) SiC:CB=85:15

(c) SiC:CB=70:30

图 7 不同碳化硅/炭黑比例的 35vol%料浆冷冻后坯体表面形貌

Fig.7 Morphology of green bodies formed by freeze-casting of 35vol% solid loading with different SiC/C ratio