



自然科学基金项目进展专栏

评述

物理无机化学专辑

稀土配合物杂化发光材料的组装及光物理性质研究进展

徐君^{①②}, 刘伟生^①, 唐瑜^{①*}^① 甘肃省有色金属化学与资源利用重点实验室; 功能有机分子化学国家重点实验室; 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000^② 河南理工大学物理化学学院, 焦作 454000

*通讯作者, E-mail: tangyu@lzu.edu.cn

收稿日期: 2013-04-19; 接受日期: 2013-06-14; 网络版发表日期: 2013-09-02

doi: 10.1360/032013-136

摘要 稀土配合物兼具无机物稳定性好以及有机物荧光量子效率高的优点, 而且具有可设计性, 制备简便, 容易修饰, 荧光性质优异(发射谱带窄、色纯度高、荧光寿命长、量子产率高以及发射光谱范围覆盖可见和近红外光区等). 但配合物的光、热、化学稳定性和机械加工性能相对较差, 因而限制了其在很多领域中的实际应用. 近年来的研究表明, 将稀土配合物引入到各种基质材料中可以改善其稳定性及机械加工性能, 并对其光物理性质产生调制作用. 根据基质材料的不同, 杂化材料可分为无机基质、无机/有机复合基质及有机基质杂化材料. 本文综述了这些不同基质稀土配合物杂化发光材料的研究进展, 探讨了主客体间相互作用对杂化材料光物理性质及稳定性的影响, 为实现稀土配合物杂化发光材料在光学器件领域(LED 照明、光纤、光学放大器及激光等)及生命分析领域的应用提供了重要的理论依据.

关键词稀土配合物
基质
杂化材料
组装
光物理性质

1 引言

三价镧系离子具有特殊的[Xe]4f⁰⁻¹⁴型电子构型, 内层的4f轨道可以被外层的5s和5p轨道有效屏蔽, 使其f-f跃迁呈现出尖锐的线状光谱, 且具有激发态寿命长及Stokes位移较大的特点. 4f电子的不同排布产生了不同的能级, 使稀土离子具有丰富多样的能级和谱线, 可吸收和发射从紫外、可见到近红外光区多种波长的电磁辐射, 是发光材料的理想激活离子^[1-4]. 例如, 发射位于可见光区的稀土离子Eu(III)和Tb(III)在显示、发光二极管(LED)照明及细胞成像领域有着广泛的应用^[5, 6]; 由于Yb(III)的近红外光能更有效地穿透人体组织并减少伤害, 有望应用于医学诊断方面^[7-9]; 而稀土离子Er(III)的近红外发光可以应用于

光学信号放大^[10]; Nd(III)可被应用于激光系统(图1). 然而, 稀土离子的f-f跃迁是禁阻跃迁, 导致稀土离子的摩尔消光系数小、发光效率低. 为了增强稀土离子的发光, 科学家们筛选出很多具有较强吸收的有机配体, 通过激发, 它们可将激发态能量通过无辐射跃迁的形式传递给中心稀土离子, 从而敏化稀土离子发光(天线效应, antenna effect)^[11]. 有关分子中能量传递的机理, 一直是光致发光配合物研究的热点. 尽管科研工作者提出了各种观点, 但大多数认为, 其能量传递机理为: 配体先发生 $\pi^* \leftarrow \pi$ 吸收, 处于基态的电子被激发到第一激发单重态的能级, 即由S₀单重态到S₁单重态, 再经过系间窜越到最低激发三重态T₁, 接着由T₁向稀土离子振动能级进行能量转移, 稀土离子的基态电子受激发跃迁到激发态, 当电子

由激发态能级回到基态时,发出该稀土离子的特征荧光.常见的有机配体有 β -二酮、芳香羧酸、含有酰胺基团的化合物以及含有联吡啶、邻菲罗啉的杂环化合物等.稀土配合物作为一种高效的光转换分子器件(LCMDs),能将有机配体宽吸收带有效传能的特点与稀土离子激发态能级跃迁的优点结合起来,同时具有丰富的分子设计性、稳定的配位环境和协同的天线效应,荧光寿命长,具有相对固定的线状发射光谱;但配合物的光、热、化学稳定性和机械加工性能相对较差,因而限制了其在很多领域的实际应用.近年来的研究表明,将稀土配合物引入到各种基质材料中形成稀土配合物杂化发光材料,可以改善它们的稳定性及机械加工性能,并对其光物理性质产生调制作用^[12-15].根据基质材料的不同,杂化材料可分为无机基质、有机基质及无机/有机复合基质的杂化材料.这些杂化材料往往既具有主体基质良好的稳定性和机械加工性能,又具有稀土配合物独特的发光性能,在光学器件及生命分析领域具有很高的应用价值.

β -二酮配体是稀土配合物中最常用的一类二齿配体,在碱性条件下可脱去质子,以烯醇式与稀土离子配位形成环状结构螯合物. Binnemans 等^[16]将 β -二酮配体 2-噻吩甲酰三氟丙酮(Htta)与稀土 Eu(III)离子以 4:1 的比例掺杂到离子液体体系中,得到了配合物 [HMIM][Eu(tta)₄]. 研究表明, Eu(III)被四个 β -二酮配

酰胺型配体也能很好地结合稀土离子, 通过天线效应敏化中心离子达到增强荧光的目的. 在与金属离子配位时, 酰胺型配体通常能够表现出特有的配位选择性和新颖的配位结构. 研究表明, 形成配合物的过程中, 中心离子的半径、抗衡阴离子以及配体的末端基对配合物的结构和荧光性质均有影响^[21-24]. 在阴离子对配合物结构和荧光性质的影响研究中, 本课题组^[22]创新性地提出了阴离子协同能量传递效应, 认为在有机阴离子存在下, 配合物中存在多条能量传递通道, 从而有效地增强了配合物的荧光强度(图 2); 在配体的末端基效应研究中, 以末端基为苄基和萘甲基的三足体 2,2',2''-胺三乙酰苄胺和 2,2',2''-胺三乙酰萘胺为配体, 组装出单核配合物, 并首次以配体的末端基调控实现了对不同稀土离子的敏化作用, DFT 计算表明, 末端基改变了三足体的 LUMO 能级, 实现了对不同稀土离子的敏化作用^[24].

稀土配合物杂化发光材料是指将客体分子稀土有机配合物负载到主体基质中而得到的杂化材料,具有单色性好、发光效率高的优点. 其发射光谱范围覆盖紫外、可见到红外光区,且光、热及化学稳定性

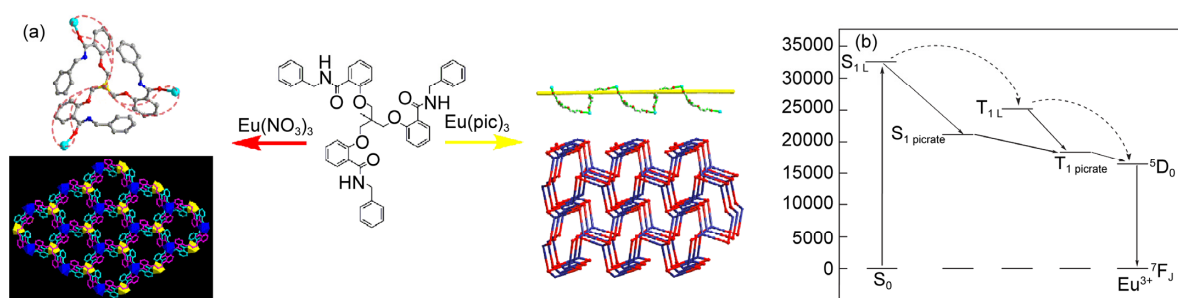


图2 阴离子对稀土配合物结构影响(a)及协同能量传递效应示意图(b)^[22]

好,在发光器件、防伪、转光农膜、化学传感器及生命分析等领域具有重要的应用价值^[11-14]。该材料可根据基质组成的不同分为3类:无机基质的杂化材料、无机/有机复合基质的杂化材料和有机基质的杂化材料。

3.1 无机基质的稀土配合物杂化发光材料

在稀土配合物杂化发光材料中,最常见的是无机基质的杂化发光材料。迄今为止,人们已将稀土配合物吸附、掺杂或接枝于无机硅胶、固体层状、孔状基质及金属纳米颗粒基质材料中,从而使稀土配合物的光、热和化学稳定性得到了提高,光物理性质得到了改善,极大地拓展了稀土配合物杂化发光材料的应用范围。

3.1.1 二氧化硅溶胶凝胶基质的杂化发光材料

溶胶-凝胶(sol-gel)法^[25, 26]是20世纪80年代兴起的一类制备材料的“软化学”合成技术。因其具有化学与热稳定性好的特点,且反应条件温和,对实验设备要求简单,在合成多功能材料方面有很大的潜力。溶胶-凝胶法的常见原料为四乙氧基硅烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS)或四甲氧基硅烷($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, TMOS)。在溶剂分子作用下,将具有高化学活性的硅烷均匀混合,经过一系列的水解-缩聚反应,形成稳定透明的溶胶预水解液,通过溶剂挥发过程最终得到凝胶材料。酸或碱(如 HCl 或 NH_4OH)的加入可促进硅烷的水解。Matthews 和 Knobbe^[27]首次将稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 包埋到了溶胶-凝胶基质中,并在该过程中添加一定量的 DMF,预防了溶胶在干燥过程中的龟裂。由于凝胶玻璃体表面的硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$)以及预水解液溶剂分子(水分子)对稀土离子荧光有淬灭作用,因此科研工作者多采用配位点饱和的稀土三元配合物作为客体分子,在掺入到主体溶胶-凝胶基质的过程中

能有效阻止溶剂分子进入稀土离子的配位内界,降低非辐射跃迁,以提高稀土配合物杂化材料的荧光强度。由于稀土配合物在酸性条件下不稳定,张洪杰课题组^[28]用一锅法将稀土离子 $\text{Ho}(\text{III})$ 、 $\text{Tm}(\text{III})$ 、 Hta 以及第二配体原位掺杂到了溶胶-凝胶预水解液中。实验证明,在制备溶胶-凝胶玻璃体的同时原位生成了具有近红外发光性能的三元稀土配合物,并用 Judd-Ofelt 理论讨论了凝胶材料中 $\text{Ho}(\text{III})$ 的辐射跃迁性质。闫冰等^[29]将三元配合物 $\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{phen})$ 和 $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen})$ 掺入溶胶-凝胶玻璃体中发现,杂化材料的荧光寿命较配合物有所提高。除了可以用第二配体对稀土离子进行屏蔽,科研工作者们还采用了配位点较多的环多胺类配体^[30]使稀土离子配位点饱和。Quici 等^[31]以环多胺配体 $\text{Tb}(\text{III})$ 配合物为客体分子合成的溶胶-凝胶发光薄膜量子产率高达 45%。

然而,直接在溶胶中物理掺杂稀土配合物仍存在一定缺陷。例如,由于稀土配合物在溶胶-凝胶体系中溶解度较小,当达到一定浓度时配合物在基质中不能均匀分散,导致聚集和结晶现象出现,且由高浓度导致的荧光猝灭现象较为严重。研究表明,通过共价键作用将稀土配合物接枝于溶胶-凝胶体系中可有效解决上述问题。因此,近年来在凝胶基质中以共价键引入稀土配合物的研究受到广泛的关注。Armelaio 等^[32]通过共价接枝的方法将环多胺类配体 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Tb}(\text{III})$ 的配合物接枝于 SiO_2 溶胶-凝胶薄膜中,通过改变薄膜中两种稀土离子配合物的含量,得到了一系列发射不同颜色(红、橙、黄、绿)荧光的薄膜(图 3)。

在共价接枝型溶胶-凝胶杂化材料的合成中,原位合成法最为常见。首先,将配体共价结合到硅烷上,形成带配位基团的有机硅烷,之后在适当的条件下将其与稀土盐或二元稀土配合物混合,从而得到

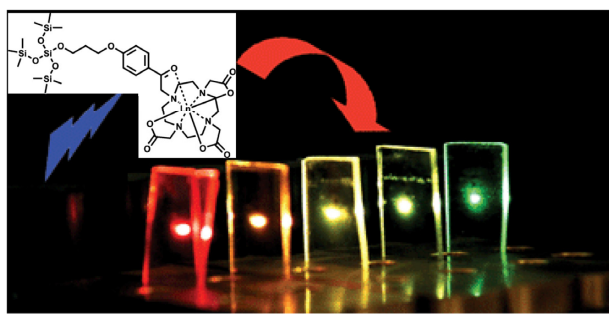


图 3 溶胶-凝胶技术制备的含大环类配体 Eu(III)和 Tb(III)配合物 SiO₂ 薄膜的发光示意图^[32]

共价接枝型的溶胶网络结构. 异氰酸酯基三乙氧基硅烷(ICPTES)是一种常用的可修饰配体的有机硅烷. 由于异氰酸酯基可以在无水无氧的情况下与活泼氢反应, 因此, 很多带有活泼氢的配体均可以对其进行改性. 张洪杰课题组^[33, 34]采用 5-氨基邻菲罗啉及邻羟基二苯甲酰基甲烷等对 ICPTES 进行修饰(图 4), 之后通过溶胶-凝胶过程得到了一系列高效发光的稀土杂化材料, 并对这些体系进行了详细的研究.

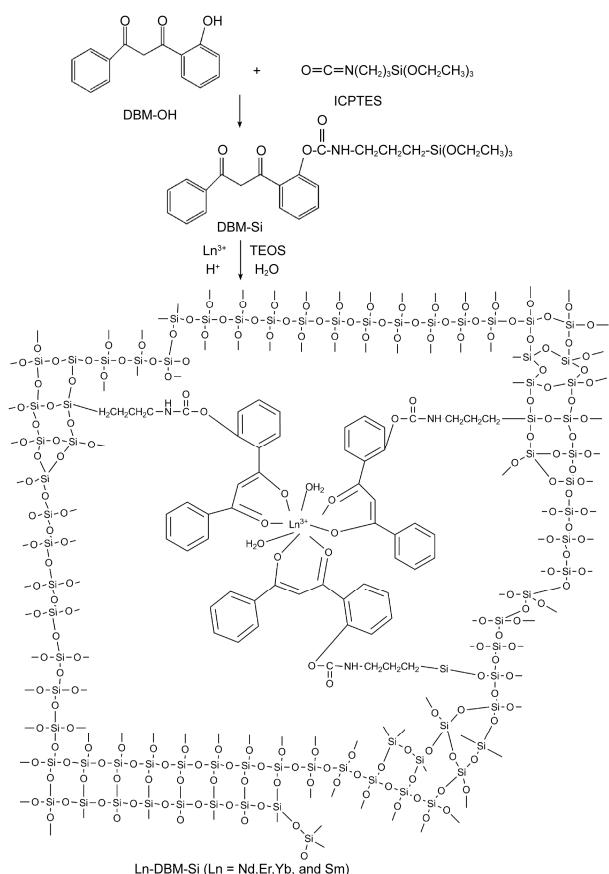


图 4 Ln-DBM-Si 杂化材料合成路线图^[34]

本课题组^[35]通过 ICP-TES 对实验室设计合成的带有苯环、甲基及三氟甲基末端基的酰胺型 β -二酮配体进行硅烷化修饰, 并通过加入一定量的稀土盐, 组装出一系列发射红色和绿色荧光的稀土配合物溶胶-凝胶杂化材料(图 5). 实验发现, 配体以苯环为末端基的杂化材料具有更加有效的分子内能量传递效率、更长的荧光寿命以及更高的量子产率, 从而推测, 一个稳定的共轭体系的存在为能量转移过程提供了有利条件.

利用溶胶-凝胶技术还可以合成纳米尺寸的稀土配合物杂化材料. 李庆阁等^[36]用反相微乳液法制备了含稀土 Eu(III)、Tb(III)配合物的共价型 SiO₂ 纳米颗粒(图 6). 用环己烷和水为两相溶剂、正辛醇为助乳化剂、Triton 100 为乳化剂合成反相微乳液, 之后将配体修饰过的氨基丙基三甲氧基硅烷、稀土离子及反相微乳液注入 TEOS 和 NH₄OH 组成的溶胶中. 通过调节稀土 Eu(III)和 Tb(III)离子的含量得到了发射不同荧光的材料. 由于杂化材料的荧光发射量子产率高, 且热稳定性强, 有望广泛应用于时间分辨免疫荧光分析领域.

3.1.2 层状结构无机基质的杂化发光材料

近年来, 国内外科人员采用多种途径对层状杂化材料进行研究, 并制备出具有各种特殊功能的插层杂化材料(图 7)^[37].

对于具有层状结构的基质, 一般情况下, 层板内存在强的共价键作用, 而层板之间则存在着弱的相互作用力(范德华力或静电力). 基于层状基质的结构特点, 稀土配合物分子或离子可以在不改变其层板结构的前提下, 通过与层板间离子的交换而插入层板中, 得到具有较高稳定性及荧光性质的稀土配合物-无机层状基质的杂化发光材料. 常用的层状结构基质除了石墨外, 还包括蒙脱土(montmorillonite)、层状双氢氧化物(水滑石, LDHs)和高岭土等.

蒙脱土是一类产量丰富的天然黏土矿物, 表现为层状硅酸盐结构. 由于其片层带有负电荷, 需靠游离于层间的 Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺等阳离子进行电荷平衡. 这些阳离子的存在使得蒙脱土易与稀土离子或稀土配阳离子进行离子交换, 从而得到稀土插层杂化材料. 例如, 可以通过离子交换使 Tb(III)替换黏土中钠离子后, 在气相条件下引入有机配体 bipy^[38], 也可以将配阳离子 [Eu(bipy)₃]³⁺^[39]、[Eu(bipyO₂)₄Cl₂]⁺和

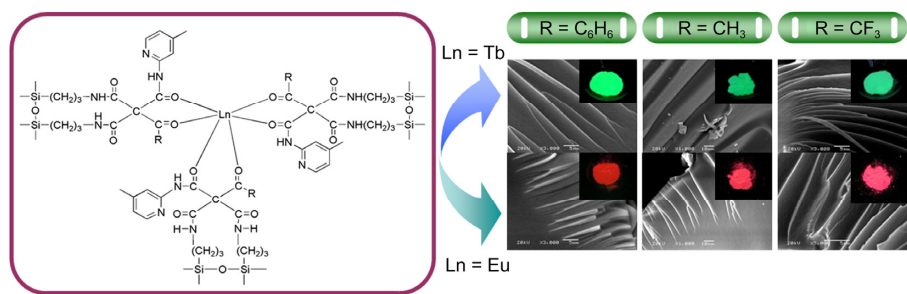


图 5 稀土杂化材料的组装及其在 365 nm 紫外灯照射下的扫描电镜图片^[35]

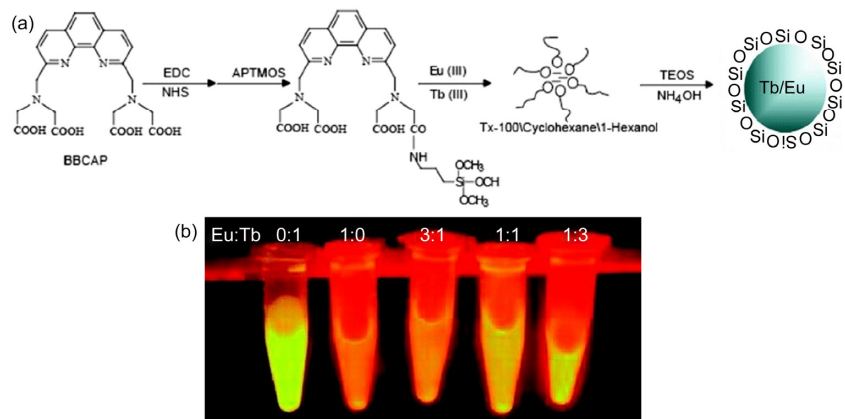


图 6 反向微乳液法制备的 SiO_2 纳米颗粒(a)及紫外灯下含不同比例稀土盐时的发光照片(b)^[36]

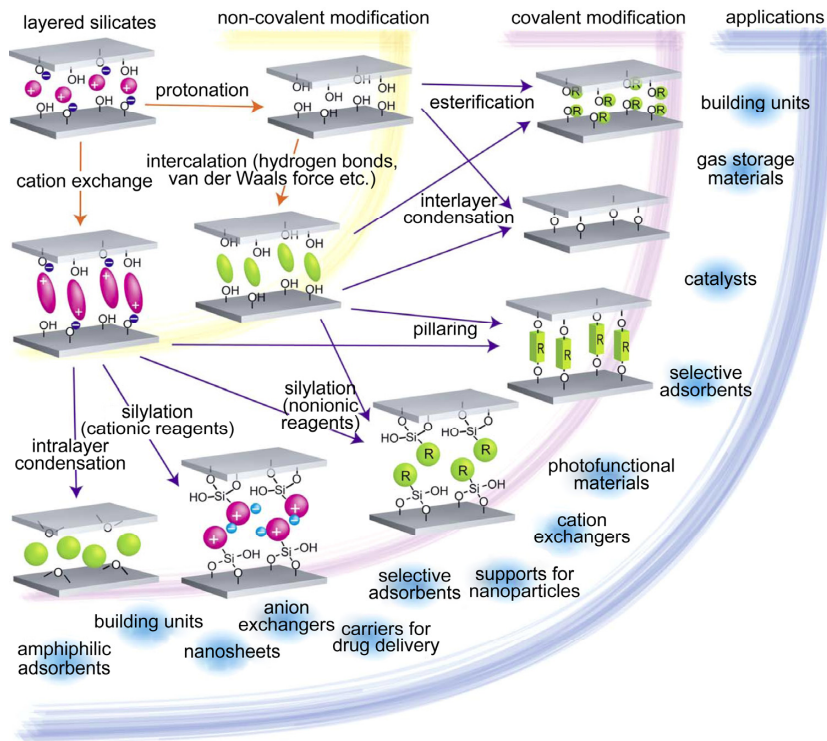


图 7 共价和非共价修饰的层状材料示意图^[37]

$[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}$ [40] 通过离子交换插层组装到层状黏土中得到杂化发光材料。

常见的阴离子型层状结构基质主要是水滑石材料, 其层状主体骨架有带正电的单元, 层间存在可自由移动的阴离子用来平衡电荷。Xu 等 [41] 通过简单的一步共沉淀法将 Tb(III) 掺入 LDHs 的水镁石八面体晶格层板上, 然后再将阴离子配体 4-联苯乙酸根(BPA⁻) 通过离子交换引入水滑石层板间形成稀土配合物杂化插层材料(图 8(a)). 荧光分析证明, 配体能够充分地能量传递给位于层板晶格中的稀土 Tb(III), 且量子产率达 14%~22%, 荧光寿命长达 1.3 ms. 研究发现, 通过调节层板晶格中 Tb(III) 的含量, 杂化材料实现了从蓝色荧光到绿色荧光的转换(图 8(b)).

以往文献报道中, 稀土配合物多数通过离子交换过程插入到层状化合物的层板间。de Faria 等 [42] 通过共价接枝的方式将稀土配合物引入到高岭土的层板间(图 9)。首先将吡啶甲酸配体共价接枝到层板上, 再引入 Tb(III) 使其和甲酸配体配位, 并用一个 β -二酮类配体作为第二配体, 在层板间得到了一个稀土三元配合物。与配合物相比, 层状接枝材料表现出了更强的绿光荧光发射, 为稀土层状接枝荧光材料的设计及应用提供了新思路。

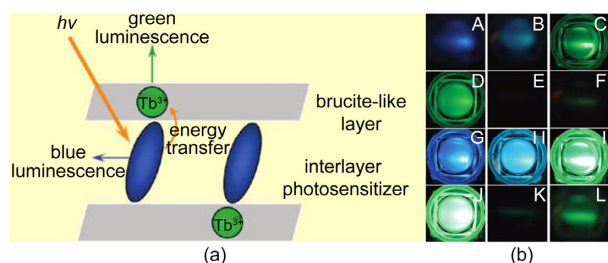


图 8 Tb(III)掺杂的水滑石插层杂化发光材料的制备(a)及改变 Tb(III)含量使插层材料实现蓝到绿荧光发射调节示意图(b) [41]

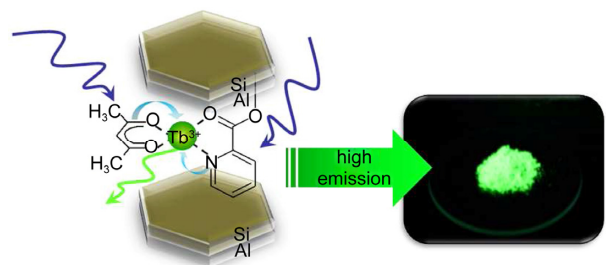


图 9 Tb(III)配合物共价接枝到高岭土层板上的模拟示意图 [42]

3.1.3 孔状基质的杂化发光材料

根据 IUPAC 的分类标准, 孔状基质材料可根据孔道大小的不同分为微孔基质材料(孔道尺寸范围在 2 nm 以下)、介孔基质材料(孔道尺寸在 2~50 nm 之间)以及大孔基质材料(孔道尺寸在 50 nm 以上) [43]. 沸石是含有铝硅酸盐结晶的一种微孔材料, 其化学通式可表示为 $\text{M}^{n+}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Wada 等 [44] 通过离子交换将 Eu(III) 和 Tb(III) 掺入 X 型沸石中, 之后引入有机配体苯甲酮(bzp)或 4-乙酰基联苯(acbp). 有机配体作为天线将吸收的部分能量传递给稀土离子, 使其发射出或红或绿的特征荧光。由于受到孔壁的限制作用, 配体能量传递不完全, 仍可显示自身的蓝色荧光发射。根据三基色原理, 改变沸石中稀土离子、配体的含量以及激发波长和温度, 作者得到了包括白光在内的全发光荧光材料(图 10)。

凹凸棒石(atta)是一类内部有许多大小不均孔道和空腔的天然微孔材料。本课题组 [45] 对凹凸棒石提纯后进行有机改性, 以配体交换法合成出首例将稀土配合物共价接枝于黏土基质的杂化材料(图 11)。研究发现, 三元配合物存在于黏土表面, 并没有进入其不均一的孔道中。同时, 还比较了以同样方法接枝到介孔材料 MCM-41 和微孔材料 ZSM-5 上的配合物形式及其荧光性质, 发现 MCM-41 中还存在大量二元配合物 $\text{Eu}(\text{tta})_3$; 而 ZSM-5 孔道较小, 使配合物分解后负载到了孔道中。所以, 以凹凸棒石为基质的杂

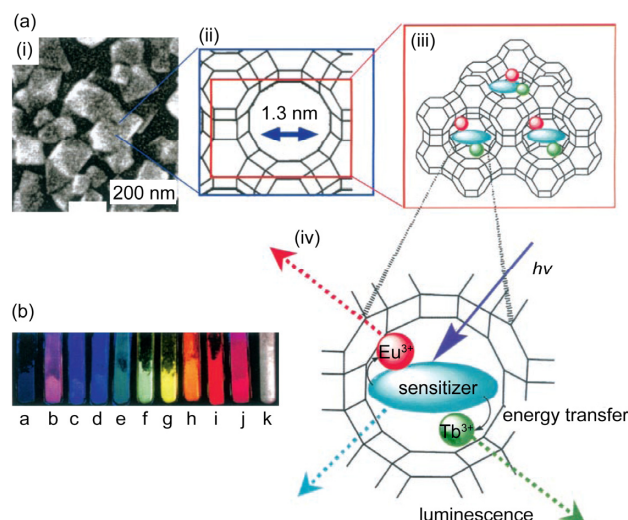


图 10 X 型沸石中稀土配合物的组装(a)及全发光材料的发光示意图(b) [44]

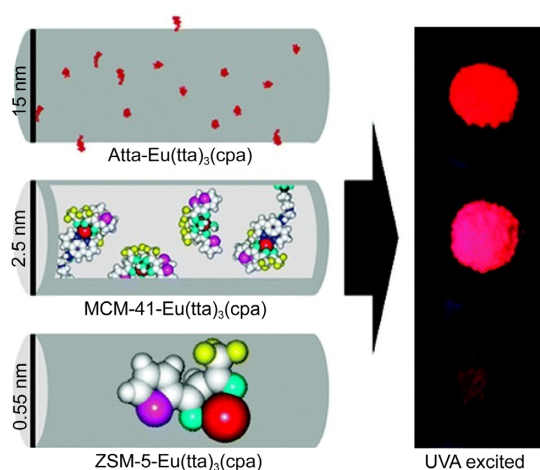


图 11 3 种基质负载的稀土配合物的微结构及荧光照片^[45]

化材料拥有更加优异的光物理性质. 在此基础上, 本课题组^[46]选用能在水中稳定存在的稀土配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, 并通过配体交换反应将其固载于凹凸棒石表面, 组装出新型可见光激发的稀土配合物杂化发光材料(图 12). 通过对其生物成像及细胞毒性实验分析, 发现该类材料的毒性很小, 有望应用于细胞成像及生物标记等领域.

由于介孔基质孔径较大, 可容纳完整的稀土配合物. 研究表明, 将稀土配合物分子 $\text{Eu}(\text{tta})_3$ 掺杂于介孔分子筛模板剂中^[47], 得到的杂化材料荧光寿命与配合物在乙醇溶液中的寿命基本相同.

Bae 等^[48]将混有模板剂、有机硅烷类前驱体、有机配体以及 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Tb}(\text{III})$ 的混合物以“一锅法”的形式通过水解-缩聚合成介孔稀土配合物杂化材料(图 13). 研究发现, 在合成介孔分子筛的过程中稀土配合物被包覆到了其中. 在室温条件下, 通过调节稀

土离子、配体的含量以及激发波长, 得到了一系列高量子产率的全发光(白、红、橙、黄、绿、蓝或紫)荧光材料, 为全发光显示屏、指示标、背光灯等光致发光材料的设计及合成提供了理论依据.

然而, 采用物理掺杂的方法将稀土配合物引入到介孔基质中容易引起配合物的泄漏. 因此, 科学家们考虑采用接枝的方法将稀土配合物固定到介孔基质的孔道中. 张洪杰课题组^[49]将 5-氨基邻菲罗啉固载于 SBA-15 介孔基质中, 随后通过配体交换反应将铕的 β -二酮配合物($\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)负载到介孔基质中, 得到 SBA-15-phen- $\text{Eu}(\text{tta})_3$ 介孔杂化材料(图 14), 该材料发光性质明显优于 $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物. 闫冰等^[50]在模板剂 P123 的作用下将 β -二酮修饰过的烷氧基硅烷和 TEOS 混合, 合成出了 β -二酮配体衍生化的 SBA-15 介孔材料, 这种材料与 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2,2'-联吡啶反应, 得到了类似于三元配合物的杂化材料 $\text{Eu}(\text{NTA-SBA-15})_3(\text{bpy})$, 其量子产率明显高于配合物 $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{bpy})$ 的量子产率. Carlos 等^[51]将带有酯基的吡啶基吡啶衍生物与表面氨基化的介孔材料 MCM-41 反应, 使其接枝到介孔基质中(图 15). 之后加入二元的稀土 β -二酮配合物 $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与其发生配体交换反应, 进而固载于孔道中. 通过理论计算得出材料中 $\text{Eu}(\text{III})$ 的配位数为 8, 其在孔道中的配位结构和铕的三元配合物结构相似, 并表现出铕配合物良好的发光性质.

本课题组^[52]以介孔材料 MCM-41 和 SBA-15 为基质, 将一系列新型喹啉-酰胺型配体通过形成 Schiff 碱键的形式共价接枝于孔道内部, 组装出介孔分子筛稀土配合物杂化发光材料(图 16). 研究发现, 同种配合物在孔径较大的 SBA-15 基质中表现出更高

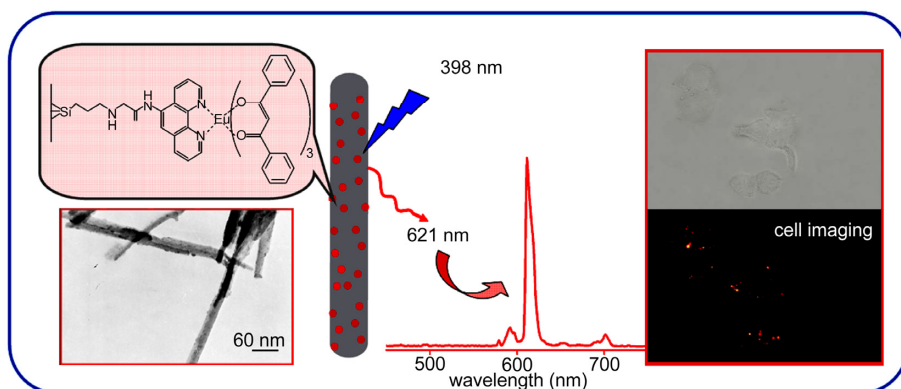
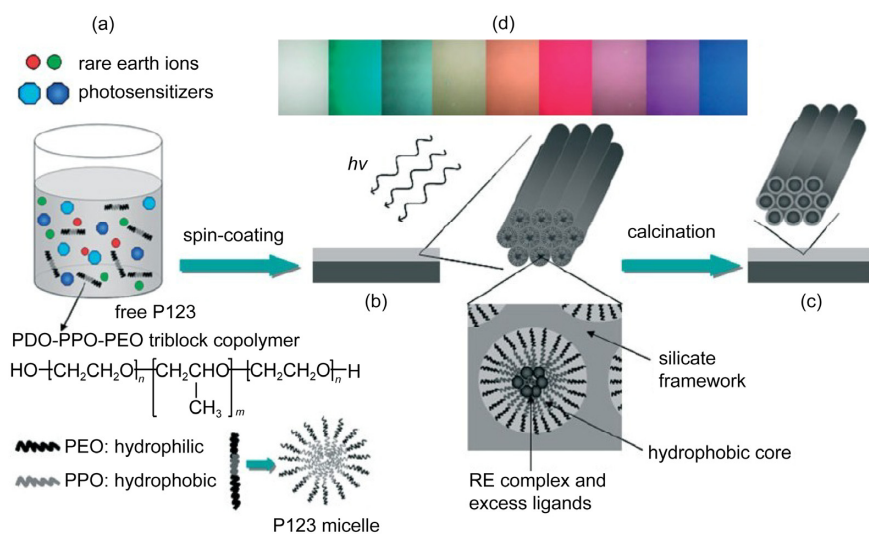
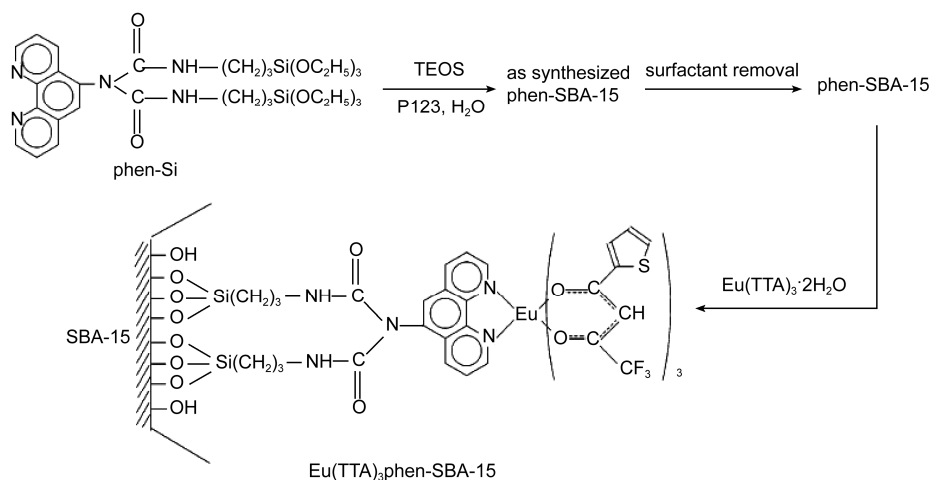
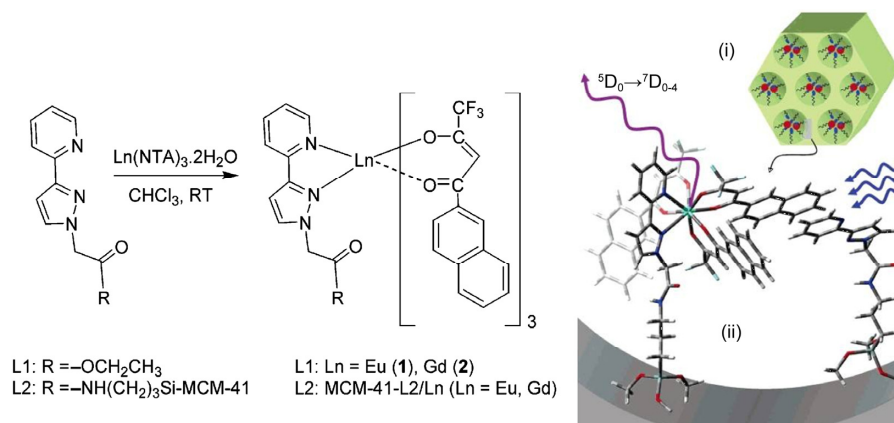


图 12 凹凸棒基质负载稀土配合物的结构、荧光及细胞成像示意图^[46]

图 13 介孔分子筛稀土配合物杂化材料的组装及通过调节稀土离子、配体的含量以及激发波长得到的一系列全发光荧光材料^[48]图 14 $\text{Eu(TTA)}_3\text{phen-SBA-15}$ 杂化材料的合成路线及结构示意图^[49]图 15 介孔基质中稀土三元配合物的合成^[51]

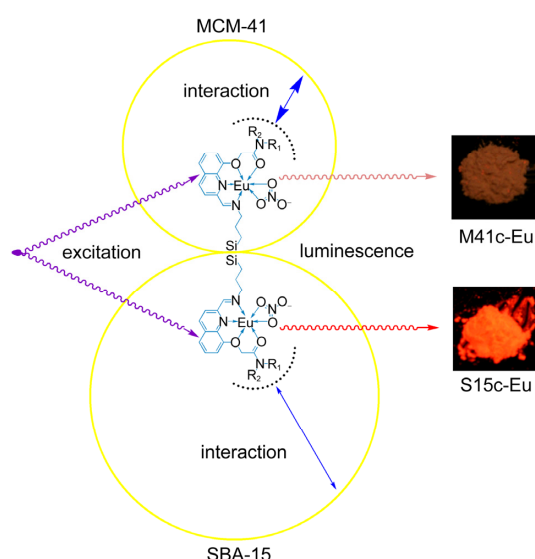


图 16 基质孔道空间限制作用下稀土配合物发光示意图^[52]

的荧光强度、更长的荧光寿命和更大的量子产率。推测这些现象与基质孔道的空间限制作用有关,小孔道导致非辐射跃迁增强。

3.1.4 金属纳米颗粒基质的杂化发光材料

纳米材料具有表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,使其产生了独特的光、电、磁性质及催化活性。由于纳米尺度的金属材料具备许多块体材料没有的优越性质,金属纳米颗粒近年来广受关注。随着金、银等金属纳米颗粒表面增强拉曼散射效应、荧光效应的推广,金属纳米颗粒已经广泛应用于生物传感器、化学传感器、催化、信息存储、太阳能电池及靶向药物输运等领域^[53~55]。Walters 等^[56]将带

有巯基(-SH)基团的二乙烯三胺五乙酸(DTPA)衍生物接枝到纳米银颗粒表面,并通过加入 Gd(III)盐制得稀土配合物@Ag 杂化材料,有望应用于核磁共振成像领域。Thomas 等^[57]报道了将巯基修饰的 2,2'-联吡啶衍生物与纳米金颗粒作用的杂化材料,通过加入稀土盐,组装出了含 Eu(III)/Tb(III)配合物纳米金颗粒(图 17)。研究表明, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的加入可因同晶取代而使杂化材料的荧光猝灭,而 Na^+ 和 K^+ 对材料的荧光没有影响,该材料有望用作金属阳离子荧光传感器。

由于纳米 Fe_3O_4 粒子具有高的磁饱和强度且在生物医疗方面有广泛的应用前景,但对荧光有一定的猝灭作用,科研工作者通常通过表面包覆一层氧化物或形成有机聚合物的方法对纳米颗粒进行修饰,并为进一步功能化做准备。Hur 等^[58]将 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸通过氢键连接于包覆 SiO_2 层的纳米 Fe_3O_4 颗粒上,通过加入 $EuCl_3$ 或者 $TbCl_3$ 合成出带有磁性的稀土配合物发光材料。张洪杰课题组^[59]则用 Stöber 法对纳米 Fe_3O_4 粒子进行逐层修饰,并将 Tb(III)配合物键入其中,得到了兼有良好发光性质和磁学性质的双功能磁性发光纳米 Fe_3O_4 颗粒(图 18)。

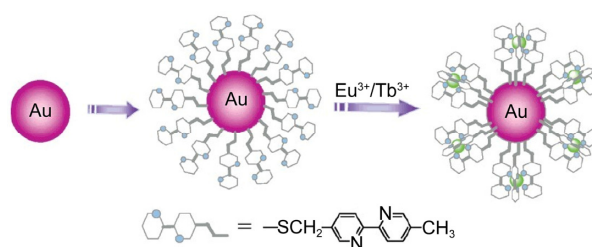


图 17 纳米金颗粒负载的稀土配合物^[57]

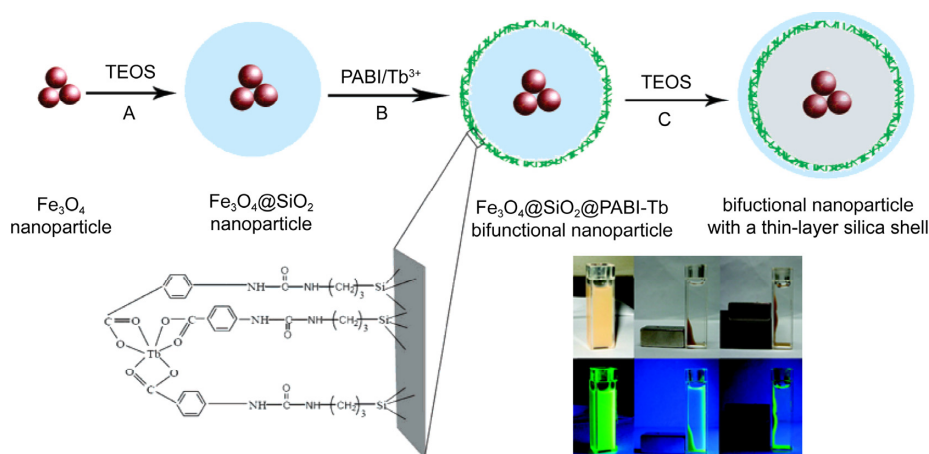


图 18 $Fe_3O_4@SiO_2@PABI-Tb$ 双功能磁性-发光纳米颗粒合成路线图及其性质^[59]

汪宝堆等^[60]设计合成了有机聚合物包覆的能靶向识别癌细胞的稀土磁性发光纳米 Fe_3O_4 颗粒(图 19). 首先用聚乙二醇(PEG)的衍生物对纳米 Fe_3O_4 颗粒进行修饰, 使其保持良好的生物相容性和稳定性, 之后通过接枝具有强螯合性的 DTPA 衍生物与 Tb(III) 进行配位, 得到具有良好发光性能的稀土磁性纳米 Fe_3O_4 颗粒. 为了能够靶向性识别癌细胞, 在体系中引入叶酸衍生物, 并成功实现了对 HeLa 细胞的识别.

3.2 无机/有机复合基质的稀土配合物杂化发光材料

用传统溶胶-凝胶法制得的凝胶机械强度弱, 在干燥过程中很容易出现龟裂, 而且有机配合物在无机溶胶-凝胶中的掺杂量也较低. 为了克服这些缺点, 人们将聚合物引入无机基质, 使得无机相与有机相形成互穿网络, 得到了具有较好力学性能的无机/有机复合基质的杂化材料. Chuai 等^[61]通过溶胶-凝胶法将稀土配合物 $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ 掺杂到 $\text{SiO}_2/\text{PEG400}$ 复合基质中, 制得 $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3@ \text{SiO}_2/\text{PEG400}$ 杂化材料. 该材料不仅保留了稀土配合物优良的发光性能, 且机械加工性能得到改善.

除了采用无机凝胶基质外, Bonifazi 等^[62]还设计合成了以碳纳米管为无机基质, 以高分子聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为有机基质的稀土配合物复合基质杂化材料(图 20). 首先将 β -二酮配合物 $\text{Eu}(\text{nta})_4^-$ 通过静电作用键合到以二代聚酰胺树状(PAMAM)官能团化的碳纳米管表面, 之后通过溶剂铸造技术将上述材料掺杂到大量的 PMMA 基质中铸造成型. 研究表明, 即使在配合物浓度极低的情况下, 这种无机/有机复合基质杂化材料同样显示出优越的荧光性质, 且具备良好的机械加工性能.

张洪杰课题组^[63]将带有乙烯基的十二锡簇合物 ($\text{Sn}_{12}\text{Cluster}$) 及三元稀土配合物与聚合物单体 MMA 混合, 通过加入引发剂引发单体聚合, 得到了稀土配合物接枝的 PMMA-co-Sn_{12} 簇合物杂化材料(图 21). 与单纯的 PMMA 基质相比, PMMA-co-Sn_{12} 簇合物复合基质有更宽的吸收谱带, 意味着其可更加有效地防止稀土离子的荧光猝灭, 从而有效地提高了杂化材料的荧光寿命.

考虑到稀土离子的高配位数特点, 带有配位基团的高分子也可以作为第二配体引入到键合了稀土配合物的无机材料中形成三元配合物型的无机/有机杂化材料. 闫冰等^[64]在接枝有二酮配体的介孔

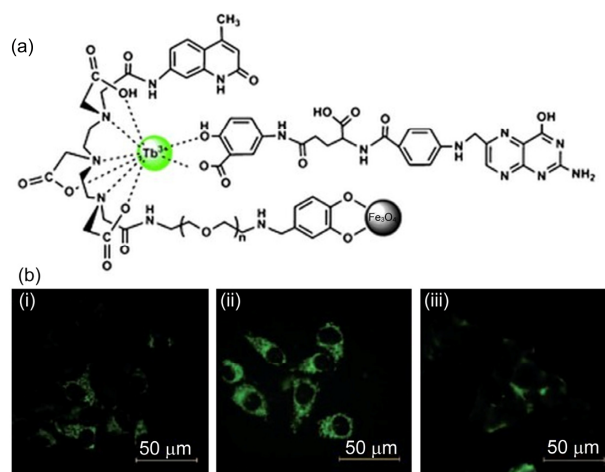


图 19 稀土 Tb(III) 配合物接枝的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的合成 (a) 及靶向识别 HeLa 细胞示意图 (b)^[60]

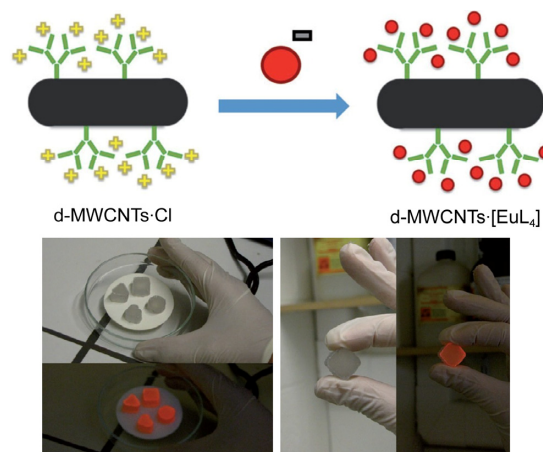
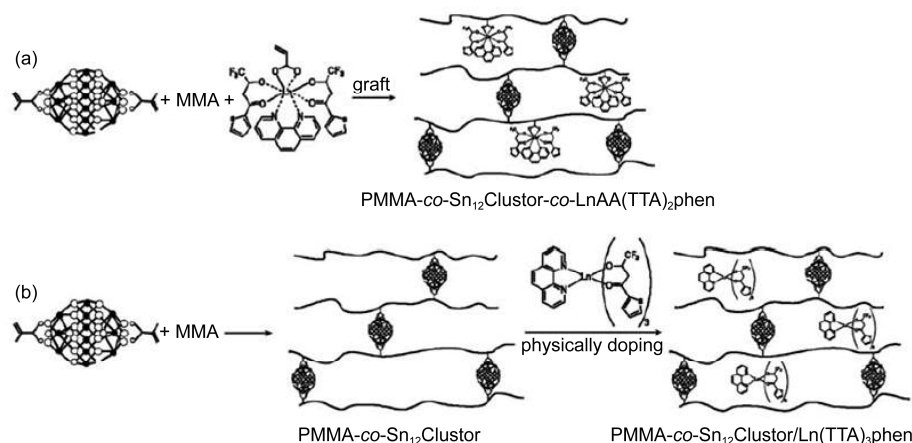
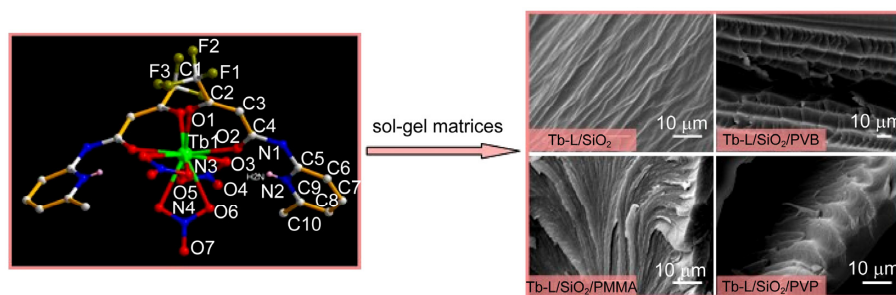


图 20 碳纳米管/PMMA 复合基质的稀土发光器件的组装^[62]

SBA-15 中掺杂了稀土盐及聚合物 PMMA, 得到了三元 $\text{Ln}(\text{TTA-SBA-15})\text{PMMA}$ 无机/有机复合基质杂化材料. 透射电镜分析得知, 在加入高分子前后, 介孔分子筛始终保持着高度有序的孔道结构. 在形成三元配合物后, 杂化材料的荧光强度、量子产率、荧光寿命均较二元杂化材料有明显提高. 高分子 PMMA 参与了配位, 并屏蔽了由溶剂分子而导致的稀土配合物荧光猝灭. 本课题组^[20, 65]将羧酸配体 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物及酰胺型 β -二酮配体硝酸铽配合物掺杂到无机溶胶-凝胶基质中, 并进一步复合有机基质 PVB、PVP 及 PMMA (图 22) 形成杂化材料. 研究发现, 高分子的加入不仅可以改善杂化材料的机械加工性能, 还可以通过配位作用及对稀土配合物的隔离和保护作

图 21 稀土配合物接枝的 PMMA-co-Sn_{12} 簇合物杂化材料的组装示意图^[63]图 22 Tb(III) 配合物无机/有机复合基质杂化材料的合成示意图及扫描电镜图^[65]

用对材料的光物理性质进行调节, 不同高分子由于带有不同的官能团, 对杂化材料性能所起的作用也存在一定差异.

3.3 有机基质的稀土配合物杂化发光材料

以有机高分子为基质的杂化材料由于具有良好的成膜性、可加工性、透光性且可通过与稀土配合物以弱键或共价键相结合的方式起到对稀土配合物的保护作用, 因而受到了研究者的广泛青睐. 较常见的有机高分子基质有聚甲基丙烯酸酯(PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯基吡啶(PVK)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚氨酯(PU)、聚酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚酰亚胺(PI)和环氧树脂(EP)等.

20 世纪 60 年代, Wolff 和 Pressley^[66]最早将稀土配合物 $\text{Eu(tta)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 掺入高分子 PMMA 基质中, 得到具有良好机械加工性能及荧光性质的杂化发光材料. 直到 20 世纪 90 年代, 该类材料在 LED、光学倍增器件及波导材料等领域的潜在应用才引起人们的

关注. Brito 课题组^[67]将稀土配合物 $\text{Eu(tta)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb(acac)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 共同掺杂于有机高分子基质 PMMA 中(图 23). 研究发现, 在不同的激发条件下, 薄膜材料显示出了不同的荧光, 且 $\text{Tb(acac)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 也可作为敏化 $\text{Eu(tta)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发光的基团, 推测高分子量的 PMMA 可使给体 $\text{Tb(acac)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与受体 $\text{Eu(tta)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在基质中更加靠近, 且 PMMA 中的羰基参与了配位, 使体系能进行更有效的分子间能量传递和更高的量子产率.

PVP 是一种具有良好机械加工性能及水溶性的高分子基质, 其存在可以有效地提高稀土离子的超灵敏跃迁^[68]. 本课题组^[19]采用一个新型质子敏感的酰胺型 β -二酮配体作为敏化剂, 通过添加固定含量的稀土 Eu(III) 和 Tb(III) 离子以及高分子 PVP 组装出高分子基质的稀土杂化发光材料, 并首次通过改变杂化前驱体中 OH^- 的浓度以及激发波长, 组装出一系列包含白光发射在内的全发光荧光薄膜材料(图 24). 而在传统的多色发光材料中, 荧光的调控是通过改变配体以及稀土离子的含量来实现的. 为了分

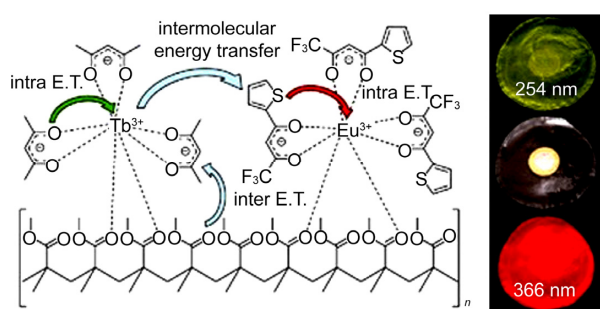


图 23 掺杂稀土配合物 $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 PMMA 发光薄膜^[67]

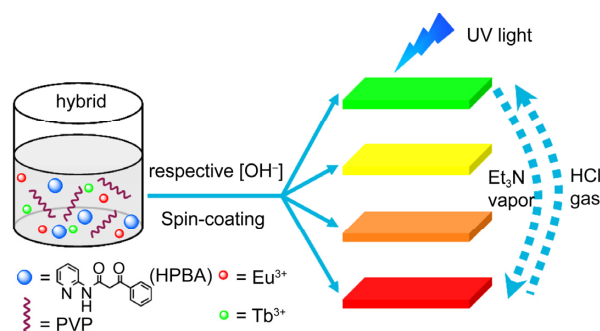


图 24 杂化薄膜的合成及调色过程方案^[19]

析脱质子前后荧光发生变化的根源, 我们对材料中分子内以及分子间的能量传递进行了详细探讨. 这种多色发光材料的组装方法为全发光荧光材料的设计提供了一条新途径. 同时, 我们发现, 这种薄膜对酸碱气体也有荧光响应. 由于它具有良好的稳定性、可循环性以及快响应性, 有望应用于酸碱气体检测的荧光传感器.

Sun 等^[69]将具有近红外发光性能的铒配合物 $\text{Er}(\text{acac})_3\text{Phen}$ 掺入到含有一定量 PVK 的二氯乙烷溶液中, 采用旋涂法制备 $\text{Er}(\text{acac})_3\text{Phen}/\text{PVK}$ 薄膜, 并组装出电致发光器件 $\text{ITO}:\text{PVK}/\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen}):\text{Li}/\text{Ag}$. 该器件能发射出 $1.54 \mu\text{m}$ 的近红外光, 归属为铒离子的 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁. 由于其在光纤中的能量损失小, 可用于光纤通信等领域.

为了拓宽高分子基质杂化材料的应用, 宋宏伟等^[70]将三元稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 掺杂入到 PS、PVP 以及 PMMA 等有机聚合物基质中, 用静电纺丝法(图 25)得到的杂化纤维热稳定性明显优于纯 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物. 值得注意的是, Eu/PS 杂化材料的光稳定性随辐照时间的增长而增强, 这可能是由 PS 基质在合成过程中产生的缺陷在光照作用下消失产生

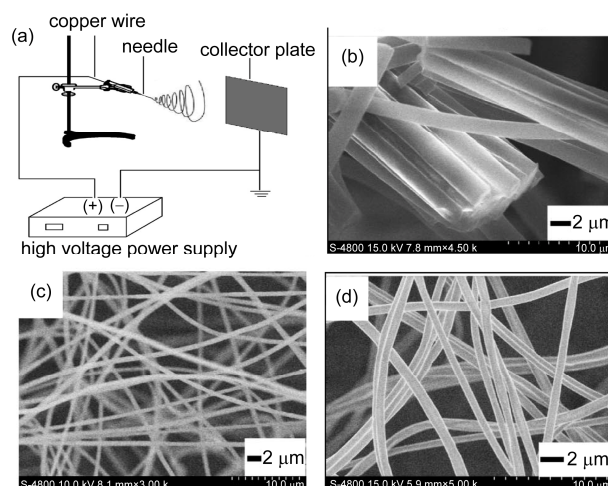


图 25 静电纺丝法示意图(a)及杂化材料的扫描电镜(SEM)照片. (b) Eu/PMMA ; (c) Eu/PS ; (d) Eu/PVP ^[70]

的. 总之, 这些杂化纤维在平面涂层的 LED 等方面有广阔的应用前景.

PMMA 是一种透明性好且成膜性、机械加工性好的基质材料. 然而, PMMA 具有易碎、易吸水等缺点. 所以, 科研工作者常将其与其他聚合物混合, 其中 PC 和 PMMA 的混合最为常见. 这主要因为 PC 具有很多优异的性能, 如出色的可塑性、不易吸水、高的玻璃化温度等. Bento 等^[71]将 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 掺杂到 PC/PMMA 的混合基质中得到混合基质的杂化发光材料. 研究结果表明, 在混合基质中, 杂化材料的寿命与配合物相比有了显著提升, 且随着 PC 与 PMMA 比例的变化有所变化, 推测是由于高分子基质参与了配位的作用.

4 结论与展望

近年来, 稀土配合物杂化发光材料逐渐成为材料科学领域的研究热点. 通过与无机基质、有机基质或无机/有机复合基质的杂化, 稀土配合物的稳定性及机械加工性能得到明显的改善, 所得杂化材料兼有客体稀土配合物与主体基质的特性, 并能通过二者的功能复合, 实现性能的互补与优化. 如何进一步增强稀土配合物杂化发光材料的荧光强度、调制其发光性能、改善其生物相容性, 最终实现稀土配合物的器件化以及生物医学应用是当前稀土配合物杂化发光材料研究中的重点问题. 在已有工作基础上, 进一

步开展具有良好敏化能力的有机配体的设计合成、性能优异的新型纳米尺度稀土配合物杂化发光材料及发光器件的设计组装、杂化材料结构与性能之间构效关系的深入研究以及仿生学手段的应用将是解决这

些问题的关键所在。随着人们对稀土配合物杂化发光材料结构与性能的深入研究及开发应用,它势必会成为一种性能优异的新型材料,广泛应用于光学器件及生物医学等领域。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21071068, 20931003)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0902)和兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2012-k08, lzujbky-2011-17)资助,特此一并致谢。

参考文献

- 1 D'Aléo A, Pointillart F, Ouahab L, Andraud C, Maury O. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. *Coord Chem Rev*, 2012, 256: 1604–1620
- 2 Eliseeva SV, Bünzli JCG. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 189–227
- 3 Bünzli JCG. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Acc Chem Res*, 2005, 39: 53–61
- 4 Moore EG, Samuel APS, Raymond KN. From antenna to assay: Lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 542–552
- 5 Moore EG, Xu J, Jocher CJ, Werner EJ, Raymond KN. “Cymothoe sangaris”: An extremely stable and highly luminescent 1,2-hydroxypyridinonate chelate of Eu(III). *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 10648–10649
- 6 Liu W, Jiao T, Li Y, Liu Q, Tan M, Wang H, Wang L. Lanthanide coordination polymers and their Ag⁺-modulated fluorescence. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2280–2281
- 7 Mancino G, Ferguson AJ, Beeby A, Long NJ, Jones TS. Dramatic increases in the lifetime of the Er³⁺ ion in a molecular complex using a perfluorinated imidodiphosphinate sensitizing ligand. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 524–525
- 8 Chen B, Yang Y, Zapata F, Qian G, Luo Y, Zhang J, Lobkovsky EB. Enhanced near-infrared-luminescence in an erbium tetrafluoroterephthalate framework. *Inorg Chem*, 2006, 45: 8882–8886
- 9 Sénéchal-David K, Pope SJA, Quinn S, Faulkner S, Gunnlaugsson T. Sensitized near-infrared lanthanide luminescence from Nd(III)- and Yb(III)-based cyclen-ruthenium coordination conjugates. *Inorg Chem*, 2006, 45: 10040–10042
- 10 Slooff LH, Polman A, Wolbers MPO, van Veggel FCJM, Reinhoudt DN, Hofstraat JW. Optical properties of erbium-doped organic polydentate cage complexes. *J Appl Phys*, 1998, 83: 497–503
- 11 Lehn JM. Perspectives in supramolecular chemistry—From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angew Chem Int Ed*, 1990, 29: 1304–1319
- 12 Feng J, Zhang HJ. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: A review. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 387–410
- 13 Yan B. Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials. *RSC Adv*, 2012, 2: 9304–9324
- 14 Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem Rev*, 2009, 109: 4283–4374
- 15 Carlos LD, Ferreira RAS, de Zea Bermudez V, Ribeiro SJL. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future. *Adv Mater*, 2008, 20: 1–26
- 16 Nockemann P, Beurer E, Driesen K, Deun RV, Hecke KV, Meervelt LV, Binnemans K. Photostability of a highly luminescent europium bis-diketonate complex in imidazolium ionic liquids. *Chem Commun*, 2005: 4354–4356
- 17 Xu L, Ma YF, Tang KZ, Tang Y, Liu WS, Tan MY. Preparation, characterization and photophysical properties of highly luminescent terbium complexes incorporated into SiO₂/polymer hybrid material. *J Fluoresc*, 2008, 18: 685–693
- 18 Xu J, Ma YF, Liu WS, Tang Y. Preparation, crystal structures and luminescent properties of terbium and europium complexes with a new amino-alkenone type ligand. *J Fluoresc*, 2011, 21: 35–42
- 19 Xu J, Jia L, Jin NZ, Ma YF, Liu X, Wu WY, Liu WS, Tang Y, Zhou F. Fixed-component lanthanide-hybrid-fabricated full-color photoluminescent films as vapoluminescent sensors. *Chem Eur J*, 2013, 19: 4556–4562
- 20 Huang XG, Wang Q, Yan XH, Xu J, Liu WS, Wang Q, Tang Y. Encapsulating a ternary europium complex in a silica/polymer hybrid matrix for high performance luminescence application. *J Phys Chem C*, 2011, 15: 2332–2340
- 21 Yan XH, Li YF, Wang Q, Huang XG, Zhang Y, Gao CJ, Liu WS, Tang Y, Zhang HR, Shao YL. Two- to one-dimensional: Radii dependent self-assembly crystal structures and luminescent properties of lanthanide coordination polymers with an amide type semirigid bridging ligand. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 4205–4212
- 22 Yan XH, Cai ZH, Yi CL, Liu WS, Tan MY, Tang Y. Anion-induced structures and luminescent properties of chiral lanthanide-organic

- frameworks assembled by an achiral tripodal ligand. *Inorg Chem*, 2011, 50: 2346–2353
- 23 Yan XH, Yan ZZ, Zhang Y, Liu WS, Tang Y, Tan MY. Anions make the difference: Conversion from zero- to one-dimensional structures and luminescent properties of lanthanide-based complexes. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14: 4989–4996
 - 24 Wang Q, Tang K, Jin X, Huang X, Liu W, Yao X, Tang Y. Lanthanide complexes assembled from two flexible amide-type tripodal ligands: Terminal groups effect on photoluminescence behavior. *Dalton Trans*, 2012, 41: 3431–3438
 - 25 Hench LL, West JK. The sol-gel process. *Chem Rev*, 1990, 90: 33–72
 - 26 Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, 1989
 - 27 Matthews LR, Knobbe ET. Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials. *Chem Mater*, 1993, 5: 1697–1700
 - 28 Dang S, Sun LN, Zhang HJ, Guo XM, Li ZF, Feng J, Guo HD, Guo ZY. Near-infrared luminescence from sol-gel materials doped with holmium(III) and thulium(III) complexes. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 13240–13247
 - 29 Yan B, Zhang HJ, Wang SB, Ni JZ. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method. *Mater Chem Phys*, 1997, 51: 92–96
 - 30 Morita M, Rau D, Kai T. Luminescence and circularly polarized luminescence of macrocyclic Eu(III) and Tb(III) complexes embedded in xerogel and sol-gel SiO₂ glasses. *J Lumin*, 2002, 100: 97–106
 - 31 Quici S, Scalera C, Cavazzini M, Accorsi G, Bolognesi M, Armelao L, Bottaro G. Highly photoluminescent silica layers doped with efficient Eu(III) and Tb(III) antenna complexes. *Chem Mater*, 2009, 21: 2941–2949
 - 32 Armelao L, Bottaro G, Quici S, Cavazzini M, Raffo MC, Barigelli F, Accorsi G. Photophysical properties and tunable colour changes of silica single layers doped with lanthanide(III). *Chem Commun*, 2007, 43: 2911–2913
 - 33 Feng J, Zhang HJ, Yu JB, Wang C, Sun LN, Shi WD. Novel multifunctional nanocomposites: Magnetic mesoporous silica nanospheres covalently bonded with near-infrared luminescent lanthanide complexes. *Langmuir*, 2010, 26: 3596–3600
 - 34 Guo XM, Guo HD, Fu LS, Carlos LD, Ferreira RAS, Sun LN, Deng RP, Zhang HJ. Novel near-infrared luminescent hybrid materials covalently linking with lanthanide [Nd(III), Er(III), Yb(III), and Sm(III)] complexes via a primary β -diketone ligand: Synthesis and photophysical studies. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 12538–12545
 - 35 Xu J, Ma YF, Liu X, Huang XG, Tian H, Liu WS, Tang Y. Novel lanthanide hybrid functional materials for high performance luminescence application: The relationship between structures and photophysical behaviors. *Mater Chem Phys*, 2012, 136: 112–119
 - 36 Zhang H, Xu Y, Yang W, Li QG. Dual-lanthanide-chelated silica nanoparticles as labels for highly sensitive time-resolved fluorometry. *Chem Mater*, 2007, 19: 5875–5881
 - 37 Takahashi N, Kuroda K. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces. *J Mater Chem*, 2011, 21: 14336–14353
 - 38 Lezhnina M, Benavente E, Bentlage M, Echevarria Y, Klumpp E, Kynast U. Luminescent hybrid material based on a clay mineral. *Chem Mater*, 2007, 19: 1098–1102
 - 39 Sanchez A, Echeverria Y, Torres CMS, Gonzalez G, Benavente E. Intercalation of europium (III) species into bentonite. *Mater Res Bull*, 2006, 41: 1185–1191
 - 40 Jiang W, Tang Y, Liu WS, Tan MY. Europium(III) complexes were intercalated into the interlayer spacing of montmorillonite clay. *Chin J Inorg Chem*, 2006, 22: 2235–2242
 - 41 Gunawan P, Xu R. Lanthanide-doped layered double hydroxides intercalated with sensitizing anions: Efficient energy transfer between host and guest layers. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 17206–17214
 - 42 de Faria EH, Nassar EJ, Ciuffi KJ, Vicente MA, Trujillano R, Rives V. New highly luminescent hybrid materials: Terbium pyridine-picolinate covalently grafted on kaolinite. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 1311–1318
 - 43 徐如人, 庞文琴等. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004
 - 44 Wada Y, Sato M, Tsukahara Y. Fine control of red-green-blue photoluminescence in zeolites incorporated with rare-earth ions and a photosensitizer. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 1925–1928
 - 45 Ma Y, Wang H, Liu W, Wang Q, Xu J, Tang Y. Microstructure, luminescence and stability of a europium complex covalently bonded to an attapulgite clay. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 14139–14145
 - 46 Xu J, Sun ZH, Jia L, Li B, Zhao L, Liu X, Ma YF, Tian H, Wang Q, Liu WS, Tang Y. Visible light sensitized attapulgite-based lanthanide composites: Microstructure, photophysical behaviour and biological application. *Dalton Trans*, 2011, 40: 12909–12916
 - 47 Yao YF, Zhang MS, Shi JX, Gong ML, Zhang HJ, Yang YS. Encapsulation of Eu(TTA)₃ into MCM-41 mesoporous molecular sieve by sol gel method. *J Rare Earths*, 2000, 18: 186–189

- 48 Zhao D, Seo S, Bae B. Full-color mesophase silicate thin film phosphors incorporated with rare earth ions and photosensitizers. *Adv Mater*, 2007, 19: 3473–3479
- 49 Peng CY, Zhang HJ, Yu JB, Meng QG, Fu LS, Li HR, Sun LN, Guo XM. Synthesis, characterization, and luminescence properties of the ternary europium complex covalently bonded to mesoporous SBA-15. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 15278–15287
- 50 Li Y, Yan B, Yang H. Construction, characterization, and photoluminescence of mesoporous hybrids containing europium (III) complexes covalently bonded to SBA-15 directly functionalized by modified beta-diketone. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3959–3968
- 51 Gago S, Fernandes JA, Rainho JP, Sa Ferreira, RA, Pillinger M, Valente AA, Santos TM, Carlos LD, Ribeiro-Claro PJA, Goncalves IS. Highly luminescent tris(β -diketonate)europium(III) complexes immobilized in a functionalized mesoporous silica. *Chem Mater*, 2005, 17: 5077–5084
- 52 Wang H, Ma Y, Tian H, Tang N, Wang Q, Liu W, Tang Y. Novel europium complexes covalently bonded to MCM-41 and SBA-15: The spatial confinement effects on photoluminescence behaviors. *Dalton Trans*, 2010, 39: 7485–7492
- 53 Kerbellec N, Catala L, Daiguebonne C, Gloter A, Stephan O, Bünzli JC, Guillou O, Mallah T. Luminescent coordination nanoparticles. *New J Chem*, 2008, 32: 584–587
- 54 Lewis DJ, Day TM, Macpherson JV, Pikramenou Z. Luminescent nanobeads: Attachment of surface reactive Eu(III) complexes to gold nanoparticles. *Chem Commun*, 2006, 42: 1433–1435
- 55 Steve C, Thorfinnur G. Luminescent lanthanide-functionalized gold nanoparticles: Exploiting the interaction with bovine serum albumin for potential sensing applications. *ACS Nano*, 2011, 5: 7184–7197
- 56 Siddiqui TS, Jani A, Williams F, Muller RN, Elst LV, Laurent S, Yao F, Wadghiri YZ, Walters MA. Lanthanide complexes on Ag nanoparticles: Designing contrast agents for magnetic resonance imaging. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 337: 88–96
- 57 Ipe BI, Yoosaf K, Thomas KG. Functionalized gold nanoparticles as phosphorescent nanomaterials and sensors. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1907–1913
- 58 Choi JK, Kim JC, Lee YK, Kim IS, Park YK, Hur NH. Fabrication of silica-coated magnetic nanoparticles with highly photoluminescent lanthanide probes. *Chem Commun*, 2007, 43: 1644–1646
- 59 Yu SY, Zhang HJ, Yu JB, Wang C, Sun LN, Shi WD. Bifunctional magnetic-optical nanocomposites: Grafting lanthanide complex onto core-shell magnetic silica nanoarchitecture. *Langmuir*, 2007, 23: 7836–7840
- 60 Wang BD, Hai J, Wang Q, Li TR, Yang ZY. Coupling of luminescent terbium complexes to Fe_3O_4 nanoparticles for imaging applications. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3063–3066
- 61 Chuai XH, Zhang HJ, Li FS, Wang SB, Zhou GZ. Luminescence properties of $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3$ doped in sol-gel-derived SiO_2 -PEG matrix. *Mater Lett*, 2000, 46: 244–247
- 62 Maggini L, Toma FM, Feruglio L, Malicka JM, Ros TD, Armaroli N, Prato M, Bonifazi D. Luminescent blooming of dendronic carbon nanotubes through ion-pairing interactions with an Eu^{III} complex. *Chem Eur J*, 2012, 18: 5889–5897
- 63 Fan WQ, Feng J, Song SY, Lei YQ, Zheng GL, Zhang HJ. Synthesis and optical properties of europium-complex-doped inorganic/organic hybrid materials built from oxo-hydroxo organotin nano building blocks. *Chem Eur J*, 2010, 16: 1903–1910
- 64 Li YJ, Yan B. Lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+})/ β -diketone modified mesoporous SBA-15/organic polymer hybrids: Chemically bonded construction, physical characterization, and photophysical properties. *Inorg Chem*, 2009, 48: 8276–8285
- 65 Xu J, Ma YF, Jia L, Huang XG, Deng ZM, Liu WS, Tang Y. Assembly, stabilities, and photophysical behaviors of highly efficient luminescent materials fabricated from a terbium complex doped silica/polymer hybrids. *Mater Chem Phys*, 2012, 133: 78–86
- 66 Wolff NE, Pressley RJ. Optical maser action in an Eu^{3+} -containing organic matrix. Optical maser action in Eu^{3+} -containing organic matrix. *Appl Phys Lett*, 1963, 2: 152–154
- 67 Kai J, Felinto MCFC, Nunes LAO, Malta OL, Brito HF. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide- β -diketonate complexes. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3796–3802
- 68 Li Q, Li T, Wu JG. Luminescence of europium(III) and terbium(III) complexes incorporated in poly(vinylpyrrolidone) matrix. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 12293–12296
- 69 Sun RG, Wang YZ, Zheng QB. 1.54 μm infrared photoluminescence and electroluminescence from an erbium organic compound. *J Appl Phys*, 2000, 87: 7589–7591
- 70 Zhang H, Song HW, Dong B, Han LL, Pan GH, Bai X, Fan LB, Lu SZ, Zhao HF, Wang F. Electrospinning preparation and luminescence properties of europium complex/polymer composite fibers. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 9155–9162
- 71 Velasco DS, de Moura AP, Medina AN, Baesso ML, Rubira AF, Cremona M, Bento AC. Preparation, characterization, and spectroscopic properties of PC/PMMA doped blends: Study of the effect of rare-earth doping on luminescence, quenching rate, and lifetime enhancement. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 5657–5660

Research progress on the assembly and photophysical properties of hybrid luminescent materials based on rare earth complexes

XU Jun^{1,2}, LIU WeiSheng¹, TANG Yu^{1*}

1 Key Laboratory of Nonferrous Metal Chemistry and Resources Utilization of Gansu Province; State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry; College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

2 Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

*Corresponding author (email: tangyu@lzu.edu.cn)

Abstract: The rare earth complexes have a few good features, which combine the good stabilities of inorganic component with high luminescence quantum efficiencies of organic component. Meanwhile, they can be designed and easy synthesized, and have excellent photoluminescent properties, such as sharp emission spectra for high color purity, broad emission bands covering the visible to near infrared region, a wide range of lifetimes, and high luminescence quantum efficiencies. However, the factors such as poor stabilities under high temperature or moisture conditions and low mechanical strength limit their practical use. In order to circumvent these drawbacks, rare earth complexes have been incorporated into the matrices to constitute hybrid materials. The solid matrices could be divided into inorganic, organic and inorganic/organic mixed matrices. Herein, the research progresses of different matrices based lanthanide hybrid materials have been reviewed. The effects of the host-guest interactions on the photophysical behaviors and stabilities of the hybrid materials have also been discussed.

Keywords: rare earth complex, matrix, hybrid material, assembly, photophysical property