

稀土铕有机配合物的研究进展及其应用

方蓉¹, 张达^{1,2}, 王正祥¹

(1.湖南工业大学, 湖南 株洲 412000; 2.株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412000)

摘要: **目的** 介绍稀土铕有机配合物的原理、分类、应用及其最新研究进展, 为高性能稀土铕配合物的研发提供一定的思路和依据。**方法** 通过查阅国内外学者近年来对稀土铕有机配合物的各种研究文献, 对稀土铕有机配合物的主配体种类及应用进行整理总结。**结果** 稀土铕有机配合物的主配体有四大类, 即 β -二酮类、羧酸及羧酸盐类、有机高分子类与超分子大环类, 该配合物主要应用于荧光材料、发光材料、磁性材料和生物等四大领域。**结论** 铕有机配合物的荧光性能良好, 且高分子类配合物易加工成型; 有机高分子类铕配合物可以结合 Eu^{3+} 和高分子的优点, 在提高其与聚合物材料相容性的前提下, 有望成为一种新型的功能材料。

关键词: 稀土; 铕; 配合物; 有机配体; 发光材料

中图分类号: O62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)17-0091-12

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.013

Research Progress and Application of Rare Earth Europium Complexes

FANG Rong¹, ZHANG Da^{1,2}, WANG Zheng-xiang¹

(1.School of Packaging and Engineering, Zhuzhou 412000, China;

2.Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

ABSTRACT: This paper aims to introduce the principle, classification and application as well as the latest research progress of rare earth europium organic complexes, and provide certain ideas and basis for the research and development of high performance rare earth europium complexes. By referring to the various research reports on rare earth europium organic complexes of scholar at home and abroad in recent years, the main ligand types and applications of rare earth europium organic complexes were sorted and summarized. There were four main types of rare earth europium organic complexes containing β -diketones, carboxylic acids and carboxylates, organic polymers and supramolecular macrocycles, and they were used in fluorescent materials, luminescent materials, magnetic materials and biology, respectively. Europium/organic polymer complexes can combine the advantages of Eu^{3+} which have excellent fluorescence performance and polymers with convenient processing and shaping ability, and it is expected to become a new functional material on the premise of improving compatibility with polymer materials.

KEY WORDS: rare earth; europium; complexes; organic ligands; luminescent materials

稀土元素具备 4f 电子亚层, 因此其能级跃迁十分丰富、原子磁矩大且自旋轨道耦合效应强, 拥有十

分优异的光、电、磁等性能^[1]。在众多稀土元素中, 由于 Eu^{3+} 的发射光谱 f-f 电子跃迁线状谱带尖锐, 能

收稿日期: 2019-12-15

基金项目: 湖南工业大学“双一流学科重点项目”(18A260)

作者简介: 方蓉(1993—)女, 硕士, 湖南工业大学硕士生, 主攻油墨涂料。

通信作者: 王正祥(1963—), 男, 博士, 湖南工业大学教授, 主要研究方向为油墨涂料。

够发射出高纯色光,且铈离子的发射光谱位置处于可见光波段范围内,因而具有独特的发光性能。具有独特发光特性的铈离子与各种有机配体结合,可制备出发光性能良好的发光材料,因此由铈制备的配合物引起了学者们浓厚的兴趣^[2-3]。 $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ 在稀土元素中发光强度较强, Eu^{3+} 基态电子跃迁为最低激发态时所需的能量频率处于可见光波长范围内,且由于稀土铈离子跃迁能量适中,因此与之相匹配的有机配体较多^[4-5]。 Eu^{3+} 跃迁为 f-f 禁阻跃迁,由于铈离子在紫外区光吸收弱、发光效率低,因此要使配体敏化稀土发光,通常需要引入吸收系数较大的有机配体。

由于铈稀土配合物的中心原子(铈离子)具有高色纯度、低激发能量以及较高的发光效率与吸收率等优点,因此稀土铈有机配合物在荧光材料、发光材料、磁性材料、荧光防伪、生物检测等领域具有较高的研究价值^[2-3]。

铈有机配合物研究兴起于 20 世纪 60 年代初,一经开发便快速得到应用和推广,且经过几十年发展,此技术已较为成熟,现已广泛应用于信息、医药、农业、新能源应用以及涂料工业等行业^[6]。

文中首先介绍稀土铈有机配合物的发光机理,再根据有机配体类别差异重点介绍 4 种稀土铈有机配合物的研究现状,然后简述目前稀土铈有机配合物在众多领域的应用,最后结合稀土铈有机配合物的研究现状,分析当下铈稀土有机配合物研究的不足,并指出其发展方向。

1 稀土铈有机配合物的发光机理

稀土铈有机配合物的发光机理分为光致发光原理和天线效应,前者阐明了配体的筛选条件,后者解释了配体与稀土离子配合的优点。

1.1 稀土铈有机配合物光致发光原理

经研究表明,稀土铈有机配合物产生荧光的过程大致为:在外界能量激发下,铈离子与主、辅配体形成的配合物中的有机主配体与辅助配体协同作用,将从外界吸收到的能量以分子内传递能量的方式转移给中心铈离子,因此铈有机配合物能够发射出比单态铈离子更强的特征荧光^[7]。配体向中心离子的能量传递示意图 1,其发光原理可简单表述为:有机配体首先在可见紫外光区吸收光能;然后配体中发生电子跃迁,即 $\pi \rightarrow \pi^*$,处于基态的电子能态开始由基态跃迁至最低激发单重态,即 $S_0 \rightarrow S_1$;之后三重态 T_1 中的能量开始逐渐转移至中心稀土铈离子,从而使稀土铈离子的基态电子被激发跃迁至激发态;最后当铈离子的高能态电子由激发态返回至基态时,其电子吸收的多余能量便以可见光方式辐射,即表现为人类肉眼可

识别的红色特征荧光^[8-10]。

如图 1 所示,当 T_1 的能量转移到 e 非辐射能级时,激发能量通过辐射到较低能级的形式弛豫到发射能级。在稀土离子能级中,虽然从 T_1 到 a, b, c, d 能级位置均有可能产生能量传递,但能量传递最高的应是与 T_1 匹配最佳的能级。

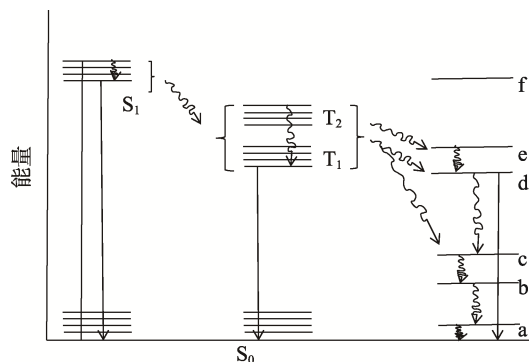


图 1 由配体向中心离子的能量传递示意
Fig.1 Schematic diagram of energy transfer from ligand to center ion

稀土配合物发光原则:配合物配体的三重态能级必须要高于发光中心 Eu^{3+} 的最低激发态能级,才能发生能量传递^[11];当配体的三重态能级远高于稀土离子的激发态能级时,能量不能有效进行传递^[12];当配体三重态能级与 Eu^{3+} 最低激发态能量差较小时,三重态的热去活化率大于稀土离子的能量传递效率,此时荧光发射强度由强变弱^[13]。

1.2 天线效应

Eu^{3+} 的基态与激发态电子构型均为 $4f^n$, $4f$ 电子在内层,被外层 s 轨道和 p 轨道屏蔽,其 f-f 跃迁不仅表现出了十分尖锐的线状谱带,而且具有相对较长的激发态寿命,因此稀土铈离子有着显著的发光优势^[14-15]。稀土离子与有机配体作用形成配合物,由于有机配体的种类较多,因此配体可选择范围也较广^[16]。由于有机配体具有较高的吸收系数,且分子内部的能量传递效率高,因此能够使配合物发出稀土离子的特征性荧光^[17]。这种稀土有机配合物的光发射存在很多优点,比如发光中心 Eu^{3+} 发光强度较高、色发光纯度好,有机化合物配体所需激发能量低,荧光发射效率高等,因此稀土离子与配体的相互作用相得益彰^[18],这类稀土有机配合物通过配体敏化稀土发光的效应被称之为天线效应。

在铈配合物光敏化过程当中,对于发光材料,三重态传能机制是一种最常见的、被人们广为接受的敏化发光方式^[19]。随着对荧光材料、发光材料的研究越来越广泛、越来越深入,大量研究表明,稀土铈有机配合物可能也存在单重态能量转移的方式。

2 稀土铈配合物的分类

稀土配合物具有较高的发射量子效率、非常窄的谱带和优异的荧光单色性，因此被深入研究^[20]。在稀土铈离子配合物的配位结构里，配体的种类有主配体和辅助配体之分，主配体有羧酸类和 β-二酮类等，辅助配体主要是中性物质，如菲咯啉、联吡啶、苯并咪唑及其取代衍生物。辅助配体在稀土铈配合物的光能量传输中虽不占据主导地位，但不同辅助配体在改变配合物稳定性和真空沉积性的同时，还会对稀土配合物合成荧光油墨的成膜性能、载体的传输性能和发光性能产生一定程度的影响。

由于配合物的发光性能主要由主配体决定，因此根据主配体的不同，可将稀土铈配合物分为四大类，即 β-二酮类、羧酸及羧酸盐类、有机高分子类和超分子大环类^[21]。

2.1 β-二酮类

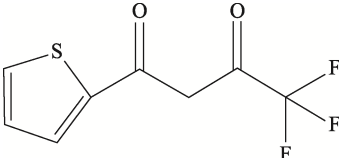
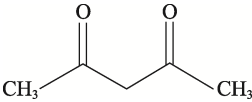
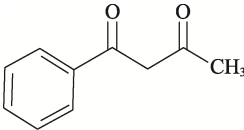
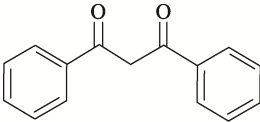
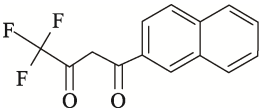
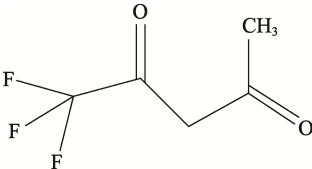
β-二酮类配体的分类见表 1。β-二酮类配体是学者们研究最早的一类配体，其优势是在作为主配体使用时，较容易与稀土铈离子发生配位反应，以及制备得到的铈配合物便于进行分子修饰，且与 Eu³⁺配合后

能形成稳定的六元环结构。以上优点使 β-二酮类配合物具有较好的热稳定性和较高的光能吸收系数，能够将能量高效地传递到 Eu³⁺发光中心，因此稀土铈配合物具备极高的发光效率，是制备稀土铈配合物的首选阴离子型配体^[22]。此外，有学者研究表明，当配体含有强电子给与体（噻吩、萘、苯、甲基）时，稀土铈配合物的发光效率显著提升。

张梁等^[23]先用 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲醇与异氰酸丙基三乙氧基硅烷（IPTS）反应合成了一种新型有机配体 bipy-Si，再以正硅酸乙酯（TEOS）、二苯甲酰基甲烷（DBM）、硝酸铈和 bipy-Si 为原料，采用溶胶-凝胶法制备了 Eu(DBM)₃bipy-SiO₂ 稀土铈有机发光配合物。研究表明，该凝胶发光材料热稳定性良好、化学组分分布均匀、表面光滑、发光性能优良。综上，研究者们可以通过改变有机配体种类和有机硅酸盐种类制备不同的前驱体，通过 Si—C 共价键的形式将稀土配合物嫁接到硅胶骨架上，制备出性能与结构优异的杂化发光材料，不过此方法不便于操作、产率较低，因此不适于广泛应用。

Yang 等^[24]用 1-(4-(1H-咪唑基)苯基)丁烷-1,3-二酮（HIPBD）与钐（Sm）、铈（Eu）、铽（Tb）、铒（Er）通过室温挥发和热溶剂法分别制备了 4 种含二甲基

表 1 β-二酮类配体的分类
Tab.1 Classification of β-dikedone ligands

β-二酮配体	常用代号	结构式	三重态能级/cm ⁻¹
α-噻吩甲酰三氟丙酮	HTTA		20 500
乙酰丙酮	AcAc		25 300
苯甲酰丙酮	BA		21 200
二苯甲酰甲烷	DBM		20 300
2-萘甲酰三氟丙酮	2-NTA		20 300
三氟乙酰丙酮			22 800

甲酰胺 (DMF) 配体与 4 种不含 DMF 配体的发光材料。结果表明,在近紫外区, HIPBD 有很强的紫外线吸收能力;在 4 种不同稀土元素制备的稀土有机配合物中,铕配合物的发光强度最高,温度和压力的升高会增加结构尺寸。咪唑基的引入虽然增加了电子密度,并使配合物的红光移入可见区,且热稳定性最好,可被用来制备 LED 荧光粉,也可用于光电发光领域的研究,但制备的荧光粉具有微弱毒性,不太符合环境发展的要求。

Chen 等^[25]先用 1,3-二苯基-1,3-丙二酮与 3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基异氰酸酯 (ICPTES) 制备了一种末端带硅氧烷的新型配体 DBM-Si (制备过程见图 2), 然后用 DBM-Si 与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成了配合物 $\text{Eu}(\text{DBM-Si})_3$, 最后用 Stober 法制备了表面富含羟基的二氧化硅微球, 并将 SiO_2 微球与配合物 $\text{Eu}(\text{DBM-Si})_3$ 反应合成了荧光标记的二氧化硅微球 $[\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{DBM-Si})_3]$ 。研究确定了制备 DBM-Si 的最佳实验条件: DBM 与 ICPTES 的摩尔比为 1:4, 反应时间为 6 h, 反应温度为 65 °C; $\text{Eu}(\text{DBM-Si})_3$ 的绝对量子产率为 11%; 制备的 $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{DBM-Si})_3$ 表面荧光标记均匀, 在 366 nm 的紫外光激发下, 在 610 nm 处发射出明亮的红光, 合成的材料在定量分析和荧光标记、生物成像或医学诊断领域具有潜在的应用前景。这种制备方法也存在一些缺陷, 即在一种末端带硅氧烷的新型配体 DBM-Si 的制备中, 反应过程容易受到影响, 二氧化硅微球表面的羟基容易与其他化学物质反应, 制备较为复杂。

Shen 等^[26]先用 1,3-二苯基-1,3-丙二酮、六水硝酸铕和 1-10-邻菲咯啉 (phen) 合成了铕有机配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$, 然后采用物理吸附法制备了 SiO_2 微球, 再用阳离子表面活性剂 (CTAB) 与二者反应合成了荧光微球 $[\text{SiO}_2\text{-CTAB-Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}]$ 。研究表明, 在 360 nm 的激发波长下, 荧光粉显示出强烈的红光发射峰, 荧光量子效率高达 59.8%; 当 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 粉末的质量分数从 7.0% 逐渐增加至 17.0% 时, 制备的微球荧光强度逐渐增强; 荧光微球耐碱性与热稳定性均良好, 荧光粉的性质和制备方法为其在光电器件, 生物成像和包装结构复合材料中的应用提供了重要依据, 因此在光电器件、生物成像和包装结构复合材料等领域有巨大的发展空间与应用潜力。

2.2 羧酸及羧酸盐类

这种类型的配合物主配体主要是指具有羧酸及分子结构中具有芳环的氨基酸化合物, 其在紫外区域具有较大的吸收系数。稀土羧酸类铕配合物的溶解度与发光强度虽没有 β -二酮类配合物优异, 但其与铕离子形成的配合物热稳定性远远优于 β -二酮类铕配合物, 因此被广泛应用于耐热型荧光材料的研发。最受研究者们青睐的羧酸类配体主要有芳香族羧酸类、杂环羧酸类、脂肪族羧酸类等^[27]。

林肖漪等^[28]用 2-(邻溴)苯基-4,5-咪唑二羧酸 ($o\text{-BrPhH}_2\text{IDC}$)、对苯二甲酸、硝酸铕通过热溶剂法制备了单晶 $(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}(o\text{-BrPhH}_2\text{IDC})_4]$ 。研究结果表明, 在乙腈和水的体积比为 3:4, 温度为 120 °C 时, 较易制得配合物 $(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}(o\text{-BrPhH}_2\text{IDC})_4]$ 的单晶产品; 在温度为 167 °C 时, 该单晶很稳定, 在紫外光激发下呈现出荧光 Eu^{3+} 特征峰, 且具有优异的发光特性; 该芳香取代的咪唑二羧酸类配体荧光寿命较长, 量子产率较高, 是良好的稀土离子敏化剂。

李维等^[29]先用 2,6 二甲基吡啶与高锰酸钾等反应得到了吡啶 2,6 二甲酸 (L_1)、吡啶 2,6 二甲酸酯二甲酯 (L_2)、N,N,N',N'-四乙基吡啶-2,6 二甲酰胺 (L_3)、2,6 二苯甲酰基吡啶 (L_4)、2,6-二(4-甲基苯甲酰基)吡啶 (L_5)、2,6-二(4-乙基苯甲酰基)吡啶 (L_6) 等 6 种配体, 然后用制得的 6 种配体分别与氯化铕的乙醇溶液反应得到 6 种二元稀土配合物, 最后使用 6 种配体分别与 1-10 邻菲罗啉和二苯甲酰甲烷制备了铕三元配合物。研究结果表明, 制备的二元配合物中热稳定性较好地有 $\text{Eu}(\text{L}_4)_2$, $\text{Eu}(\text{L}_5)_2$, $\text{Eu}(\text{L}_6)_2$; 6 种二元铕配合物在紫外光激发下, 均能发出红光, 三元配合物的特征峰在 620 nm 左右均出现发射峰; phen 系列的配合物荧光性能较 DBM 系列更好, 更适合做固体发光材料。综上所述的制备过程虽然比较简单, 但不够环保。

Kumar 等^[30]用自制的 2 种羧酸类配体 (2FCA 和 3FCA) 在酸性条件下制备了 2 种稀土铕配合物 $\text{Eu}(\text{III})\text{-2FCA}$ 和 $\text{Eu}(\text{III})\text{-3FCA}$, 其结构见图 3。研究结果表明, $\text{Eu}(\text{III})\text{-2FCA}$ 和 $\text{Eu}(\text{III})\text{-3FCA}$ 复合物的发光寿命几乎同为 118 μs , $\text{Eu}(\text{III})$ 与 2FCA 和 3FCA 在溶液中发生配位的反应比例均为 1:1, 2 种配体对 $\text{Eu}(\text{III})$ 发光的敏感度不同, 2FCA 配体的吸光度更高;

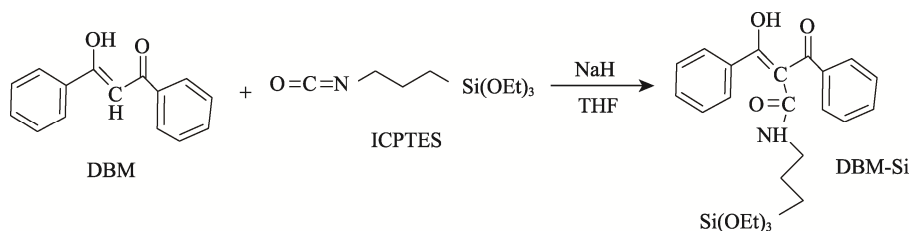


图 2 新型配体 DBM-Si 的制备过程
Fig.2 Preparation process of new ligand DBM-Si

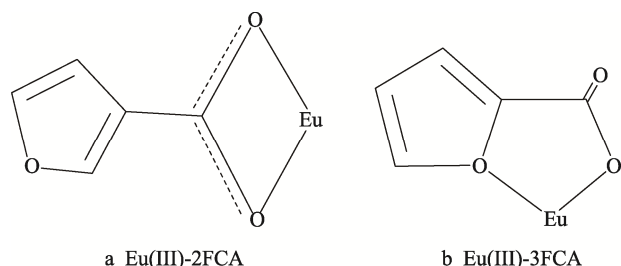


图 3 Eu(III)-2FCA 和 Eu(III)-3FCA 配体的结构
Fig.3 Structure of Eu(III)-2FCA and Eu(III)-2FCA ligands

在 UV 激发下, Eu(III)-2FCA 的发光强度比 Eu(III)-3FCA 更强。使用该制备方法时, 2 种配体对 Eu(III)发光的敏感度不同, 因此产物的配比不固定, 进而对配合物的发光具有很大影响。

Peretertov 等^[31]通过柠檬酸 (Cit)、邻氨基苯甲酸 (Antr)、苯甲酸 (Benz)、水杨酸 (Sal)、乙酰水杨酸 (Acsal) 和氟化改性 Eu(III)/Tb(III)纳米颗粒制备了 5 种羧酸类配合物。研究表明, 改性的氟化铕纳米颗粒在紫外光激发下, 发光强度由强到弱依次为 $\text{EuF}_3 \cdot \text{Benz}$, $\text{EuF}_3 \cdot \text{Sal}$, EuF_3 , $\text{EuF}_3 \cdot \text{Antr}$; 在邻氨基苯甲酸酯环境下, 发光完全猝灭。改性的氟化 Tb 纳米颗粒发光强度较铕配合物系列强; 用乙酰水杨酸改性的纳米颗粒发光强度比其他羧酸类配体高出许多倍, 也高于单个纳米颗粒和参考样品的发光强度, 其发光强度由强到弱为 $\text{TbF}_3 \cdot \text{AcSal}$, $\text{TbF}_3 \cdot \text{Cit}$, TbF_3 , $\text{TbF}_3 \cdot \text{Antr}$, 其中 $\text{TbF}_3 \cdot \text{AcSal}$ 的发光强度远高于其余 3 种; 在邻氨基苯甲酸酯环境中, 发光也被完全猝灭。由于乙酰水杨酸改性的氟化 Tb(II)纳米颗粒具有较高的耐腐蚀性和高发光特性, 因此可以用作发光活性剂。此外, 虽然可通过荧光猝灭作用进一步提高配合物的发光特性, 但纳米级别的颗粒难以制备。

2.3 有机高分子类

目前人们研究较多的有机高分子类铕配合物主要有高分子配位和小分子键合 2 种, 高分子配位主要是将高分子配体直接加入稀土化合物中进行配位; 小分子键合过程是先用含 $\text{C}=\text{C}$ 的小分子配体制备稀土铕配合物, 再利用双键聚合制备出高分子配合物^[32]。将高分子引入稀土配合物体系中, 可将稀土荧光配合物转换为功能材料, 这是一种新型的发展思路。离子态铕发光性能良好, 高分子易成型加工, 将两者结合

制备的有机高分子发光配合物可以兼具二者的优点, 因此具有广阔的发展前景。

徐存进等^[33]用 4-乙烯基吡啶 (4-VP) 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 合成了反应所需高分子有机配体 PMMAVP (制备过程见图 4), 然后用苯甲酰丙酮 (BA), PMMAVP 分别与氧化铕 (Eu_2O_3) 等制备了铕二元配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 和三元铕高分子配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{PMMAVP})$ 。研究表明, 在紫外光激发下, 由于引入的 PMMAVP 取代了体系中部分具有猝灭作用的配位水, 并增强了协同效应, 因此三元稀土铕有机高分子配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{PMMAVP})$ 的荧光强度是 $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 荧光强度的 2.2 倍。这种方法可制备稀土含量较高、荧光性能优异的键合型稀土高分子发光材料, 为功能性发光材料的制备提供了新的思路。键合型稀土高分子是通过化学反应制备, 反应过程虽较为复杂、不好控制, 且热稳定性较差, 但制备方法简单、荧光性能良好, 可以通过改变大分子配体中的配位基团数量调控稀土高分子中发光中心离子的含量。

陈萍虹等^[34]先用聚砜 (PSF) 与双齿席夫碱 (SB) 制备了具有双齿席夫碱功能的聚砜 (PSF-SB, 结构示意图见图 5), 然后用 PSF-SB、氧化铕和邻菲咯啉 (Phen) 制备了铕配合物 $\text{PSF}-(\text{SB})_3-\text{Eu}(\text{III})$ 与 $\text{PSF}-(\text{SB})_3-\text{Eu}(\text{III})-(\text{Phen})$ 。研究表明, 未配位时 PSF-SB 中的双齿席夫碱配基 SB 的荧光发射能力很强, 形成配位后的 SB 基团荧光强度虽然明显减弱, 但 $\text{PSF}-(\text{SB})_3-\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{PSF}-(\text{SB})_3-\text{Eu}(\text{III})-(\text{Phen})$ 在紫外激发下, 中心铕离子的荧光强度明显得到加强。由于配体 Phen 取代了部分具有猝灭作用的配位水, 因此协同效应增强, $\text{PSF}-(\text{SB})_3-\text{Eu}(\text{III})$ 的荧光强度比 $\text{PSF}-(\text{SB})_3-\text{Eu}(\text{III})-(\text{Phen})$ 的荧光强度弱。

Gu 等^[35]先用 3 种 β -二酮类 (β -diketonate) 配体 2-噻吩甲酰三氟丙酮 (tta)、乙酰六氟丙酮 (hfac)、乙酰三氟丙酮 (taa) 制备了 3 种铕配合物前驱体, 再用 2 种表面活性剂与正硅酸乙酯反应制备了 2 种 SiO_2 介孔材料 (SBA-15 和 SBA-16), 然后将 4-乙烯基吡啶 (VPD) 作为辅配体与前驱体在介孔材料中反应并引发乙烯基聚合, 制备出了新型材料 $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3\text{pvpd-SBA-15}$ 和 $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3\text{pvpd-SBA-16}$ 。研究表明, 这些新型材料在介孔结构中分布均匀; 其中铕与 tta 形成的配合物具有更高的能量转移

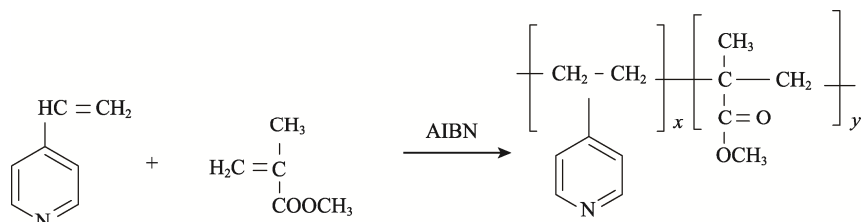


图 4 配体 PMMAVP 的制备过程
Fig.4 Preparation process of ligand PMMAVP

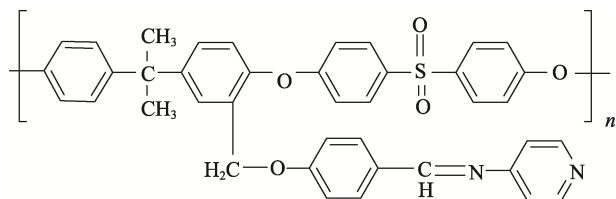


图5 配体 PSF-SB 的结构示意
Fig.5 Structure diagram of ligand PSF-SB

效率,且具有更长的寿命;SBA-16比SBA-15更适宜做无机杂化材料。稀土铕配合物在引入介孔材料的过程中容易溢出,因此需要过量的稀土配合物,价格较高。

2.4 超分子大环类

稀土超分子大环类配合物是由以大环为主,许多不同分子或者离子为客体组成的超分子^[36],通过氢键、静电力、分子间作用力和 π 作用力等方式连接。稀土超分子是现阶段光化学研究的前沿之一,研究报道较少。

东良正等^[37]用萘乙酸(NAA)和2,2'-联吡啶制备了双核稀土铕有机配合物 $[\text{Eu}(\text{NAA})_3(2,2'\text{-bipy})]$,通过分析表明,该双核稀土铕有机配合物的结构属于三斜晶系; Eu^{3+} ,3个分子萘乙酸NAA和一个2,2'-联吡啶配位形成了配合物,中心离子与配体构成了三维超分子结构,该配合物在紫外光下能发射出 Eu^{3+} 的特征红光。虽然萘乙酸稀土配合物的研究较多,但有关此类配合物晶体结构的报道较少,因此该制备方法对制备晶体结构型配合物具有借鉴意义。

Soares-Santos等^[38]先采用4-甲酰基苯并-15-冠-5、 C_{60} 与和N-甲基甘氨酸制备了4-甲酰基苯并-15-冠-5^[60]富勒咯烷(化合物1)。然后化合物1、乙酰丙酮分别与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3/\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 反应,分别生成超分子大环配合物 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2(\text{acac})]\text{C}_{77}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ [2-4]($\text{Ln}=\text{Eu}/\text{Tb}$)。研究表明,合成的1/4乙酰丙酮和 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 苯超分子加成物具有晶体结构,可以用作协调球的模型;在UV激发下,铕和铽形成的超分子大环配合物的发光性能良好。

3 稀土铕有机配合物的应用领域

由于镧系稀土元素钐、铕、铽与镱等在近紫外光下能够产生较强荧光,因此含这一类稀土的有机配合物有较高的研究价值,尤其是在UV激发下能够发射出红、绿、蓝荧光的稀土配合物,是研究开发热点^[39]。

3.1 荧光材料

将 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 稀土离子与含 β -二酮类配体、羧酸类配体、磺酸类配体制备成稀土有机高分子荧光材料,铕稀土配合物在UV激发下能够发射出613 nm

左右的红色荧光,铽稀土有机配合物在UV激发下发射出545 nm左右的绿色荧光。当稀土铕离子与含冠醚基的有机物形成稀土铕配合物时,其在紫外光照射下显示出蓝色荧光^[40],因此这一类荧光材料的应用比较广泛,可用作防伪油墨。防伪油墨顾名思义是一种具有防伪功能的特殊油墨,主要由色料、连结料和油墨助剂组成,其特殊之处在于油墨树脂连接材料中包含特殊的防伪材料^[41]。目前,光致发光荧光防伪油墨是防伪材料的主要类型之一。荧光防伪油墨虽在一般条件下与正常油墨无异,但其在紫外光的激发下可以产生特有的荧光并呈现出不同的颜色,从而起到防伪效果。由于紫外荧光防伪油墨具有合成简单、成本较低、检测容易、重现性很好等优点,一经推出就引起了相关领域学者的广泛关注,现已发展成为各国纸币、证券、商标的首选防伪油墨,被广泛应用于不同的领域,如荧光防伪油墨染料、颜料、增白剂、光氧化剂、涂料、生化分析、太阳能捕集器、防伪标记、药物示踪及激光、三基色荧光照明显示器件或彩色显示器件、发光涂料、光电显示器件等领域^[42]。

郭凌华等^[43]用醋酸铕水合物 $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{EtOH}$ 溶液,2,6-吡啶二甲酸等制备了吡啶二甲酸稀土铕有机配合物,将吡啶二甲酸稀土铕有机配合物加入油墨中,研究其荧光性能。结果表明,配合物的激发波长大约为365 nm,在紫外光激发下,发射波长约为617 nm。胶版油墨加入质量分数为3%~4%的稀土配合物时,该油墨打印图案的颜色接近吡啶二甲酸铕稀土配合物的荧光颜色,实现了稀土荧光油墨的应用,且对环境十分友好。

汤森进等^[44]以氧化铕作为主相,氧化铽为掺杂相,与苯甲酸钠、改性甲基苯并三氮唑(TTA)配合制备了稀土铕/铽配合物红色稀土荧光材料,并将其与分散剂倒入研磨机,研磨成红色荧光墨水。探究了配合物荧光材料的荧光强度与掺杂浓度、搅拌速度、pH值以及反应温度的关系。研究表明,当 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 的质量比为10:1时,荧光强度最强。制备该稀土配合物的最佳搅拌速度为240 r/min,最佳反应温度为35℃,最佳pH为7,此时制备的稀土配合物产率最高。用稀土配合物制备的红墨水在常态下打印出来的文字与图案是不可见的,但在365 nm的UV光激发下,墨水颜色呈现出明亮的红色,打印出来的文字匀称饱满且非常清晰,具有较高的分辨率,因此具有良好的防伪功能。综上,稀土配合物制备的荧光材料在荧光防伪领域具有广阔的应用前景。

Liu等^[45]以丙烯酸(AA)为第1配体,1,10-菲咯啉(Phen)为第2配体,与氧化铕合成了单核稀土铕配合物 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$;采用AA,Phen与氧化铕与氧化铽制备的双核稀土配合物 $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{AA})_3\text{Phen}$,通过溶液共混制备了醋酸三纤维素 $\text{TCA}/\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 和 $\text{TCA}/\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 复合材料。研究结果显示,

TCA/Eu_{0.5}Tb_{0.5}(AA)₃Phen 复合材料的发光强度明显强于 TCA/Eu(AA)₃Phen 复合材料, 这表明相对稳定和高效的能量转移过程仅受 TCA 基质的轻微影响。TCA/Eu_{0.5}Tb_{0.5}(AA)₃Phen 复合材料具有优良的发光特性, 可用作红色荧光材料。诸多学者对稀土铈配合物进行了研究, 通过引入稀土配合物来制备环保发光性能优异的荧光材料。

3.2 发光材料

稀土铈有机配合物在发光领域具有非常广阔的应用, 如照明、显示、显像以及放射医学影像等领域。由稀土铈有机配合物制备成的发光材料具有吸光能力强、转化率高、发射能力较强等优点^[46]。铈、铽稀土有机配合物的发光强度高、色纯度好、抗老化性好, 在光热条件下稳定, 且比较容易分散到多种有机溶剂中, 应用较广。

太阳光中含有一定的紫外线, 长期照射会对植物造成损害, 铈稀土发光材料可以降低这一影响。将制备好的铈稀土发光材料混入农用膜中, 利用稀土发光材料的紫外光能转化, 将阳光里的紫外线转化为有利于植物吸收的蓝光和红光^[47]。紫外光转化后既能降低紫外线对农作物的危害, 又能提高农作物对光的利用率, 对植物的光合作用有很大帮助, 甚至能够提高农作物产量^[48]。目前常用于农用薄膜的主要是由铈、钐、铽等几种稀土离子与芳香族有机羧酸、β-二酮类、有机高分子等配体所制备的稀土配合物^[49]。

Wu 等^[50]使用六水氯化铈 (EuCl₃·6H₂O)、六水氯化铽 (TbCl₃·6H₂O)、1-10-邻菲咯啉、对氨基苯甲酸 (pABA, C₇H₇NO₂) 与氢氧化钠溶液等, 通过搅拌制备了配合物 Eu(pABA)₃phen 和 Tb(pABA)₃phen。通过制备的配合物对 EAA 薄膜进行表面改性, EAA 膜表面上的羧基在五氯化磷溶液中转化为酰氯基团。然后, 通过酰胺化方法使 Eu(pABA)₃phen 和 Tb(pABA)₃phen 与 EAA 膜反应, 成功合成了 2 种新型 EAA-Eu(pABA)₃phen 与 EAA-Tb(pABA)₃phen 薄膜。研究表明, 通过表面改性成功制备了 2 种类型的新型荧光膜。这 2 种薄膜在 271 nm 和 273 nm 激发下分别能发出强烈的特征红光和绿光, 荧光寿命分别为 1.23 ms 和 1.22 ms。同时, 改性的 EAA 膜具有高的 *T_g* 值 (681 K, 684 K), 这 2 类透明荧光薄膜均具有优异的发光性能和热稳定性, 且改性膜的亲水性

也得到改善。这些研究结果表明稀土配合物改性薄膜具有良好的应用前景。

Simoes 等^[51]先用已合成的磷、钨态前体 (PW₁₁)、氧化铈、盐酸等成功制备了稀土铈配合物 Eu(PW₁₁)₂, 再以聚二甲基硅氧烷羟基氨基甲酸酯 (PDMSUr) 杂化骨架作为聚合物基质, Eu(PW₁₁)₂ 作为发光组分, 成功制备了能够在紫外线激发下产生白光且高度透明的自支撑杂化膜 PDMSUr-Eu(PW₁₁)₂。研究结果表明, 在紫外线 (395 nm) 激发下, PDMSUr-Eu(PW₁₁)₂ 和 Eu(PW₁₁)₂ 均表现出较强的特征光发射, Eu(PW₁₁)₂-PDMSUr 发光薄膜的发光强度低于粉末 Eu(PW₁₁)₂。通过将 CO₂ 固定在聚合物主链中而获得的绿色 PDMSUr 基质在制备具有所需力学和光学性能的材料中起着重要作用。此外, 当在混合基质中掺入 Eu(PW₁₁)₂ 时, 观察到荧光寿命从 1.5 ms 增加到 3 ms。获得的杂化膜在本质上是柔性的、自支撑的, 且在紫外线激发下会产生白光, 因此这种方法制备的杂化膜开辟了将 PHU (由二氧化碳衍生) 用作光电材料的新领域。

Zhang 等^[52]用 9-羟基菲、碘代苯 [(CF₃CO₂)₂IC₆H₅, BTI]、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 合成了 10-菲咯啉-5,6-二酮, 再将其与 4-羧基苯甲醛反应合成了配体 2-(4-羧基苯基)咪唑[4,5-f]-1,10-菲咯啉 (HNCP), 其合成过程见图 6。然后用 EuCl₃·6H₂O 与 HNCP 分别与苯-1,4-二羧酸 (1,4-H₂bdc)、5-二溴对苯二甲酸 (2,5-H₂Br₂bdc)、4,4'-联苯二羧酸 (4,4'-H₂bpdcc) 反应制备了稀土配合物 1 ([Eu(NCP)(1,4-H₂bdc)]_n)、配合物 2 ([Eu(NCP)(2,5-H₂Br₂bdc)]_n) 以及配合物 3 ([Eu(NCP)(4,4'-H₂bpdcc)]_n)。研究表明, 配合物 1—3 具有双核三维金属有机骨架, 具有不同的孔道、孔洞体积和共轭结构; 在 450 °C 下, 主骨架具有很高的热稳定; 室温下, 配合物 1—3 在可见区域显示出 Eu^{III} 离子特有的红色发光。配合物 1—3 的量子产率与荧光寿命分别为 (11%, 0.770 ms)、(4%, 0.414 ms) 和 (18%, 0.807 ms), 配合物 3 的量子产率与荧光寿命最高。在基于 Eu³⁺ 的 MOF 分子自组织系统中, HNCP 配体、二羧酸盐连接基对最终的结构和光致发光性能具有重要影响。同时, 还提出了一种新颖的设计来调整基于 MOF 的荧光材料, 对荧光材料的研究有重要意义。

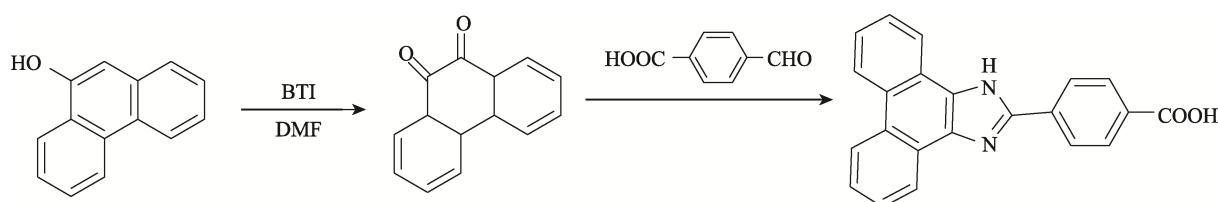


图 6 配体 HNCP 的合成过程
Fig.6 Synthesis of ligand HNCP

3.3 磁性材料

稀土资源丰富,大部分的稀土金属都具有顺磁性、高磁矩以及良好的磁学性质,且兼具稀土元素的优良发光性能^[53],因此稀土配合物可作为磁性材料广泛应用于日常生活中,例如电动汽车、电动自行车、先进医疗器械、耳机等制造业以及磁悬浮列车等领域。将稀土磁粉(加入合成树脂中,制成稀土有机高分子,这种稀土磁性材料磁性优良,有很好的应用前景^[54-55]。

Han 等^[56]用二对甲苯甲酰基-D-酒石酸($D-H_2DTTA$)配体与甲醇等制备了一种新的单核铕配合物 $[Eu(C_{20}H_{17}O_8)_3(CH_3OH)_3]_n$ 。研究表明,铕配合物会在三角空间群中发生结晶,展现出无限的一维链结构,并表现出源自 Eu^{3+} 离子的特征性红色发射带,色坐标 CIE 为 (0.63, 0.32),寿命为 0.394 ms。此外,此研究揭示了单离子磁行为;通过塞曼扰动将基态与激发态之间的自旋轨道耦合参数(λ)拟合为 360 cm^{-1} ,因此,可以将铕配合物视为手性光磁双功能材料。

Pires 等^[57]先用乙二胺四乙酸(EDTA)在一定条件下制备成乙二胺四乙酸 EDTA-DA。采用化学共沉淀法制备了磁铁矿纳米粒子(Fe_3O_4)颗粒。然后将配体苯甲酰丙酮(bzac)、乙酰丙酮(acac)、2-苯甲酰基三氟丙酮(tta)和二苯甲酰甲烷(dbm)分别添加到 EDTA-DA 溶液中,并将 Fe_3O_4 颗粒与 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 添加到反应混合物中,制备了含较高铕含量的双功能光磁材料 $[Fe_3O_4|SiO_2|EuN_3]$ (N 分别为 bzac, acac, tta, dbm, H_2O)。研究表明,经二氧化硅和有机基团涂覆后,磁铁矿颗粒的磁性基本没有改变,即 $[Fe_3O_4|SiO_2|EuN_3]$ 的磁性与普通磁铁矿颗粒的磁性相差不大。含有二酮体配体的混合磁系统在紫外激发下,会发射特征红光。此外,通过对杂化材料进行全面表征,发现了双功能性。综上,可以将制备发光磁性材料的实验思路应用于不同领域中新混合系统的开发,如镧系元素磁分离、光学标记等。

Wang 等^[58]通过传统方法用 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、苯甲酸与 1-10-邻菲咯啉制备了稀土铕配合物 $Eu(BA)_3phen$,并用制备好的 Fe_3O_4 -NPs 纳米粒子、 $Eu(BA)_3phen$ 与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备了磁性发光双功能复合纳米纤维 $[Fe_3O_4/Eu(BA)_3phen/PVP]$ 。研究表明,制备的 $Fe_3O_4/Eu(BA)_3phen/PVP$ 复合纳米纤维具有良好的纤维形态, Fe_3O_4 -NPs 均匀分散在纳米纤维中。在 274 nm 紫外光激发下,复合纳米纤维在 592 nm 和 616 nm 处显示出红色的发射峰, $Eu(BA)_3phen$ 与 PVP 的最佳质量分数为 15%。当添加更多的 Fe_3O_4 -NPs 时,复合纳米纤维的荧光强度降低。饱和磁化强度随 Fe_3O_4 -NPs 含量的增加而增加,表明可以通过调节 Fe_3O_4 -NPs 的含量来调节复合纳米纤维的磁性。新型的磁致发光双功能

$Fe_3O_4/Eu(BA)_3phen/PVP$ 复合纳米纤维在细胞分离、磁共振成像、药物/基因传递以及荧光免疫分析/成像等方面具有潜在的应用前景。

3.4 生物领域

稀土铕有机配合物在生物领域具有较广泛的应用,例如生物探针、生物可降解发光材料、荧光免疫分析以及放射医学影像等领域。稀土元素具有高灵敏以及高选择性,因此在利用荧光进行分析时,灵敏度会接近或达到极限(单原子或单分子的水平)。由稀土铕有机配合物制备成的发光材料具备吸光能力强、转化率高以及发射能力较强等优点,因而被广泛应用于生物领域。

Su 等^[59]通过采用氨基-邻菲咯啉(Phen- NH_2)、2-苯甲酰基三氟丙酮与 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 制备了稀土铕配合物 $Eu(TTA)_3phen-NH_2$,然后通过 $Eu(TTA)_3phen-NH_2$ 、多元醇、聚乙二醇和联苯甲烷二异氰酸酯(MDI)的共缩聚反应,成功合成了 $Eu-PUF-x$ ($x=0, 0.5, 1.5, 3, 5$)。以 $Eu(TTA)_3phen-NH_2$ 为探针分子,选择 PU 作为载体,并通过简单的一步共沉淀法制备了 Cu^{2+} 离子发光传感器。研究表明,添加 Cu^{2+} 后,来自 Eu^{3+} 的发射被选择性淬灭,且纯水中几乎没有其他金属离子的干扰,因此 $Eu-PUFs$ 是一种潜在的 Cu^{2+} 感测材料。通过洗涤数次乙二胺四乙酸(EDTA),可以将位于 617 nm 处 Eu^{3+} 的原始发光强度恢复到 84% 左右,这表明 $Eu-PUFs$ 的传感能力是高度可逆的。由于探针分子通过共价键连接体键合到 $Eu-PUFs$ 中,因此 $Eu-PUFs$ 传感器可多次用于(超过 20 次)纯水中 Cu^{2+} 的检测,且几乎不影响灵敏度,纯水中 Cu^{2+} 的检测限(LOD)较低。综上所述, $Eu-PUFs$ 是潜在的铜离子检测材料,将广泛用于分析和生物领域。

Xu 等^[60]用六水氯化铕 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 、2-苯甲酰基三氟丙酮(TTA)、4,7-二羟基-1,10-菲咯啉(Phen-OH)制备了稀土铕配合物 $Eu(TTA)_3phen-OH$ (结构示意图 7),然后通过六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)与聚酯二元醇 PEG-2000 之间发生反应制备了预聚体。随后是扩链,将 $Eu(TTA)_3phen-OH$ 添加到预聚物中作为扩链剂参与反应,产物通过 FPN 透析纯化,得到发光 PU 材料 $Eu(TTA)_3phen-PEG-2000FPNs$ 。研究结

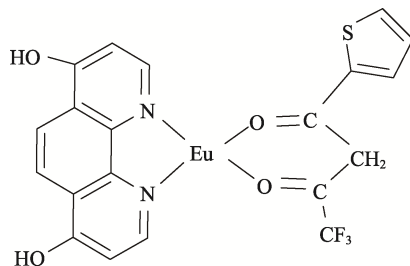


图7 稀土铕配合物 $Eu(TTA)_3phen-OH$ 的结构示意
Fig.7 Structure diagram of the rare earth europium complex $Eu(TTA)_3phen-OH$

果表明, 这些 PU 显示出了亲水性, 且可以在水溶液中组装成核-壳 FPN 并展示出较高的水分散性。生物学评估结果表明, $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen-PEG-2000FPNs}$ 具有理想的生物相容性和巨大的生物成像应用潜力, 因此, 期望学者们采用这种制造方法制备出可生物降解的发光探针。

4 结语

近年来, 经过科研人员的不懈努力, 稀土有机配合物已在一些领域得到实际应用。由于稀土配合物仍存在一些缺陷, 如荧光浓度猝灭、量子产率低、与某些聚合物材料相容性不佳等, 极大地限制了稀土配合物的应用范围, 因此铈配合物可以向提高量子产率、提高与聚合物材料相容性的方向发展。有机高分子类铈配合物也是一个新的发展方向, 这种配合物可以结合二者优点, 是一种新的功能材料。相信随着科研人员的不断探究, 稀土配合物的种类会越来越多, 性能也会越来越好, 应用领域也会越来越广泛。

参考文献:

- [1] 黄锐, 冯嘉春, 郑德. 稀土在稀土高分子工业中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 71—80.
HUANG Rui, FENG Jia-chun, ZHENG De. Application of Rare Earth in High Grade Rare Earth Industry[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009: 71—80.
- [2] 宫少峰. 铈稀土配合物的合成及其荧光性质的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2003: 9—12.
GONG Shao-feng. The Synthesis and Study of $\text{Eu}(\text{III})$ Rare Earth Complexes[D]. Jiangsu: Nanjing University of Technology, 2003: 9—12.
- [3] 季彩宏, 张萍, 韩萍芳. 稀土铈配合物红光材料的研究进展[J]. 化学通报, 2008(10): 746—754.
JI Cai-hong, ZHANG Ping, HAN Ping-fang. Progress of Study on Red Fluorescence Europium Complexes[J]. Chemistry Bulletin, 2008(10): 746—754.
- [4] 任晓明. 稀土铈、铽有机配合物的制备与性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2012: 8—12.
REN Xiao-ming. Study on the Preparation and Property of Rare Earth Europium, Terbium Organic Complexes[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2012: 8—12.
- [5] 张海军. 一些无机功能材料的合成、表征和性质研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2008: 4—10.
ZHANG Hai-jun. Studies on the Synthesis and Properties of Some Inorganic Functional Materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2008: 4—10.
- [6] 晋玉霞, 高洪岩, 左巍巍, 等. 一种新型稀土铈配合物的合成与表征[C]// 河南省化学会, 2014: 267.
JIN Yu-xia, GAO Hong-yan, ZUO Wei-wei, et al. Synthesis and Characterization of a New Europium Complex[C]// Henan Chemical Society, 2014: 267.
- [7] 白瑞春. 基于镧系铈配合物的荧光传感器[D]. 太原: 山西大学, 2013: 13—14.
BAI Rui-chun. The Fluorescent Sensors Based on Lanthanide $\text{Eu}(\text{III})$ [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2013: 13—14.
- [8] 邱凤仙, 史成亮, 陈丽琴, 等. 稀土铈/聚氨酯光致发光材料的合成与性能研究[J]. 化工新型材料, 2008(3): 34—35.
QIU Feng-xian, SHI Cheng-liang, CHEN Li-qin, et al. Synthesis and Properties of the Photoluminescence Material Containing Rare Earth Nd and Polyurethane[J]. New Chemical Materials, 2008(3): 34—35.
- [9] 付世荣. 新型铈配合物敏化发光研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2013: 1—40.
FU Shi-rong. Study on Sensitization and Luminescence of New Europium Complexes[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2013: 1—40.
- [10] 焦晨婕, 周燕芳, 章红飞, 等. 稀土有机配合物的研究进展及应用[J]. 江西化工, 2019(4): 61—65.
JIAO Chen-jie, ZHOU Yan-fang, ZHANG Hong-fei, et al. Research Progress and Application of Rare Earth Organic Complexes[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(4): 61—65.
- [11] 邹西赢, 张洪秀. 稀土有机配合物的设计合成及其应用前景[J]. 科技风, 2014(23): 76.
ZOU Xi-ying, ZHANG Hong-xiu. Design and Synthesis of Rare Earth Organic Complexes and Their Application Prospects[J]. Science and Technology Journal, 2014(23): 76.
- [12] 石晓明. 吡啶-2,6-二甲酸类多胺基多羧基衍生物及其稀土配合物的合成与荧光性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008: 6—11.
SHI Xiao-ming. Study on the Synthesis and Fluorescence Properties of Pyridine-2,6-diformic Acid Polyamine-group Carboxyl Derivatives and Their Rare Earth Complexes[D]. Changsha: Central South University, 2008: 6—11.
- [13] 王正祥. 稀土(铈、铽)荧光配合物及其荧光防伪油墨的制备、荧光性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004: 9—15.
WANG Zheng-xiang. Preparation and Fluorescent Properties of Rare Earth (Europium, Terbium) Fluorescent Complexes and Fluorescent Falsification-resistant Inks[J]. Changsha: Central South University, 2004: 9—15.
- [14] 高赛生态. 长链共轭 β -二酮类稀土配合物的合成及发光性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2010: 2—4.
GAOSAI Sheng-tai. Studies on Synthesis and Fluorescent Properties of Long Chain Conjugated β -diketone Rare Earth Ternary Complexes[D]. Hohhot: Inner Mongol University of Technology, 2010: 2—4.

- [15] 张晓. 几种稀土发光材料一维结构的合成、表征与发光性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012: 2—7.
ZHANG Xiao. One-dimensional Rare Earth Luminescent Materials Synthesis, Characterization and Properties[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012: 2—7.
- [16] 万倩, 杨小进, 曾少敏, 等. 高度支化聚芳酰胺/稀土铕(III)发光材料的合成及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(9): 20—23.
WAN Qian, YANG Xiao-jin, ZENG Shao-min, et al. Highly Branched Aromatic Polyamide/Rare Earth Europium(III), the Synthesis and Characterization of Luminescent Material[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2010, 26(9): 20—23.
- [17] 李媛媛, 闫涛, 王冬梅, 等. 稀土配合物的发光机理及其应用[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2005, 19(2): 113—119.
LI Yuan-yuan, YAN Tao, WANG Dong-mei, et al. Luminescence Mechanism and Application of Rare Earth Complexes[J]. Journal of University of Jinan (Science and Technology), 2005, 19(2): 113—119.
- [18] 刘红梅, 贾丹丹, 宋爱君, 等. 稀土金属配合物发光性能研究进展及应用[J]. 中国稀土学报, 2006(S2): 10—15.
LIU Hong-mei, JIA Dan-dan, SONG Ai-jun, et al. Research Progress and Application on Luminescence Properties of Rare Earth Metal Complexes[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006(S2): 10—15.
- [19] 薛富民, 程传格, 韩术鑫, 等. 可见光敏化铕发光配合物研究进展[J]. 山东科学, 2013, 26(2): 19—28.
XUE Fu-min, CHEN Chuan-ge, HAN Shu-xin, et al. Progress in Visible Photosensitized Europium Complexes[J]. Shandong Science, 2013, 26(2): 19—28.
- [20] 李伟. 稀土有机配合物掺杂凝胶薄膜的制备及其发光性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 6—10.
LI Wei. Preparation and Luminescent Properties of Rare Earth Organic Complex Doped Gel Films[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005: 6—10.
- [21] 周忠诚. 光致发光稀土(铕、铽)配合物的合成、荧光性能及理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002: 7—12.
ZHOU Zhong-cheng. Synthesis, Fluorescence Properties and Theoretical Study of Photoluminescent Rare Earth Complexes (Europium, Terbium)[D]. Changsha: Central South University, 2002: 7—12.
- [22] 刘煜. 铕配合物发光材料的设计合成及其性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2007: 4—13.
LIU Yu. Design and Synthesis of Europium Complexes and Study on Their Luminescent Properties[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2007: 4—13.
- [23] 张梁, 尹广婷, 郑美玲, 等. 新型铕配合物的凝胶杂化发光材料的合成及性能研究[J]. 生物化工, 2018, 4(3): 102—104.
ZHANG Liang, YIN Guang-ting, ZHENG Mei-ling, et al. Synthesis and Properties of Gel-hybrid Luminescent Materials with New Europium Complexes[J]. Biochemical Engineering, 2018, 4(3): 102—104.
- [24] YANG W, XIA J F, ZHOU G H, et al. Selective Non-enzymatic Total Bilirubin Detection in Serum Using Europium Complexes with Different β -diketone-derived Ligands as Luminescence Probes[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(25): 6459—6468.
- [25] CHEN K X, KANG M, LIU M, et al. Synthesis of Di-functional Ligand and Fluorescently Labeling SiO_2 Microspheres[J]. Optical Materials, 2018, 79: 464—469.
- [26] SHEN S M, KANG M, LU A, et al. Synthesis of Silica/Rare-earth Complex Hybrid Luminescence Materials with Cationic Surfactant and Their Photophysical Properties[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2019, 133: 79—84.
- [27] 邢志燕. 由多羧酸及氮杂环构筑的配位聚合物的合成、结构与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2017: 1—8.
XING Zhi-yan. Synthesis, Structure and Properties of Coordination Polymers Constructed from Polycarboxylic Acids and Azacyclic Nitrogen[D]. Taiyuan: North University of China, 2017: 1—8.
- [28] 林肖漪, 朱永朝, 孟祥茹. 咪唑二羧酸构筑的铕配合物的合成、晶体结构及发光性能[J]. 应用化学, 2018, 35(1): 82—88.
LIN Xiao-yi, ZHU Yong-chao, MENG Xiang-ru. Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties of Europium Complexes Constructed by Imidazole Dicarboxylic Acid[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2018, 35(1): 82—88.
- [29] 李维. 稀土铕离子-吡啶-2,6-二甲酸衍生物配合物的合成及性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016: 16—45.
LI Wei. Synthesis and Properties of Europium Ion-pyridine-2,6-dicarboxylic Acid Derivatives Complexes[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016: 16—45.
- [30] KUMAR S, MAJI S, RAMANATHAN N. Complexation of Eu(III) with Furan Monocarboxylates in Aqueous Medium at Variable Temperatures: Luminescence and Computational Studies[J]. Journal of Luminescence, 2019, 212: 83—91.
- [31] PERETEROV V A, KOLOKOLOV F A. Synthesis and Luminescent Properties of Terbium(III) and Europium(III) Fluoride Nanoparticles Modified with Aromatic Carboxylic Acids[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 63(5): 661—664.
- [32] 杨亚敏. 含铕配合物及其白光高分子荧光粉的制备与发光性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016: 4—9.

- YANG Ya-min. Preparation and Luminescent Properties of Europium Complex and Its White Light Polymer Phosphor[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016: 4—9.
- [33] 徐存进. 铕(III)-苯甲酰丙酮-聚(甲基丙烯酸甲酯-co-4-乙烯基吡啶)高分子配合物的合成与光致发光性能[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2019, 18(4): 337—342.
- XU Cun-jin. Europium(III) Benzoyl Acetone-poly (Methyl Methacrylate-co-4-vinyl Pyridine) in Polymer Synthesis and Photoluminescence Properties[J]. Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition), 2019, 18(4): 337—342.
- [34] 陈萍虹, 徐迪, 李延斌, 等. 双齿席夫碱配基功能化的聚砜与 Eu(III)离子所形成的高分子-稀土配合物的制备及其荧光发射特性[J]. 化学通报, 2015, 78(6): 558—564.
- CHEN Ping-hong, XU Di, LI Yan-bin, et al. Bidentate Schiff Base Ligands Functionalization of Polysulfone with Eu(III) Formed by Ion Polymer the Preparation of Rare Earth Complexes and Their Fluorescence Emission Properties[J]. Chemistry (Huaxue Tongbao), 2015, 78(6): 558—564.
- [35] GU Y J, YAN B, LI Y Y. Ternary Europium Mesoporous Polymeric Hybrid Materials Eu (β -diketonate)₃ pvpd-SBA-15(16): Host-guest Construction, Characterization and Photoluminescence[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 190: 36—44.
- [36] 张付力. 氮、氧协同配位的新型稀土配合物设计合成及发光性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010: 4—12.
- ZHANG Fu-li. Synthesis and Luminescent Study of Novel Lanthanide Complexes with N, O Synergistic Chelating Ligands[J]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010: 4—12.
- [37] 东良正, 郝甜甜, 刘珍叶, 等. 苯乙酸及 2,2'-联吡啶的铕(III)配合物的晶体结构与荧光性质[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2013, 32(4): 37—40.
- DONG Liang-zheng, HAO Tian-tian, LIU Zhen-ye, et al. Naphthalene Acetic Acid and 2,2'-alpyridine Europium Complexes (III) Crystal Structure and Fluorescence Properties[J]. Journal of Yanan University (Natural Science Edition), 2013, 32(4): 37—40.
- [38] SOARES-SANTOS P C R, TRINDADE T, TOME A C, et al. Lanthanide Compounds Containing a Benzo-15-crown-5 Derivatised 60 Fullerene and the Related Tb(H₂O)(3)(NO₃)(2)(acac)·C₁₄H₂₀O₅ Supramolecular Adduct[J]. New Journal of Chemistry, 2004, 28(11): 1352—1358.
- [39] 谈宏宇. 稀土配合物单体和含稀土配合物共聚物的合成、表征及其性质[D]. 南昌: 南昌大学, 2005: 7—11.
- TAN Hong-yu. The Synthesis Characterization and Properties of Rare Earth Complex Monomer and Co-polymer Containing Rare Earth Complexes[D]. Nanchang: Nanchang University, 2005: 7—11.
- [40] 王欣, 谭民裕. 稀土冠醚类配合物的研究——VII. 二价及三价铕氯化物与二环己基-24-冠-8 和二价及三价钐、铽氯化物与 18-冠-6 固体配合物的合成及性质[J]. 化学学报, 1984, 42(5): 434—440.
- WANG Xin, TAN Min-yu. The Research of Rare Earth Crown Ether Complexes-VII-Divalent and Trivalent Europium Chloride and Dicyclohexyl-24-crown-8 and Divalent and Trivalent Samarium. Synthesis and Properties of Ytterbium Chloride and 18-coronal-6 Solid Complexes[J]. Acta Chimica Sinica, 1984, 42(5): 434—440.
- [41] 李志杰. 常见的几种防伪油墨在防伪技术中的应用[J]. 广东印刷, 2009(1): 45—47.
- LI Zhi-jie. Several Common Anti-counterfeiting Ink in Anti-counterfeiting Technology[J]. Guangdong Printing, 2009(1): 45—47.
- [42] 徐海松. 颜色技术原理及在印染中的应用(十四)光电积分式测色仪器及荧光材料的颜色测量[J]. 印染, 2006(7): 40—43.
- XU Hai-song. Principle of Color Technology and Its Application in Printing and Dyeing Photoelectric Integral Color Measuring Instrument and Color Measurement of Fluorescent Materials[J]. Printing and Dyeing, 2006(7): 40—43.
- [43] 郭凌华, 龙浩, 姜慧娥, 等. 一种胶版防伪油墨稀土发光材料制备的研究及应用[J]. 包装工程, 2019, 40(13): 137—142.
- GUO Ling-hua, LONG Hao, JIANG Hui-e, et al. Preparation and Application of Rare Earth Luminescent Material for Printing Anti-counterfeiting[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(13): 137—142.
- [44] 汤森进, 周剑, 邹文. 红色稀土荧光材料的制备及其在喷墨打印领域的应用研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(3): 228—231.
- TANG Sen-jin, ZHOU Jian, ZOU Wen. Preparation of Red Rare Earth Fluorescent Material and Its Application in Inkjet Printing[J]. Mew Chemical Materials, 2018, 46(3): 228—231.
- [45] LIU X, ZHU J, NI H T, et al. Luminescent Properties of a Polymer Photoluminescent Composite Containing the Binuclear (Eu, Tb) Complex as an Emitter[J]. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, 2016, 55(1): 20—32.
- [46] 郭萌. 稀土掺杂铕有机配合物的制备及其荧光性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019: 7—11.
- GUO Meng. Preparation and Fluorescence Properties of Rare Earth Doped Europium Organic Complexes[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2019: 7—11.
- [47] 祝婕, 尹显洪, 冯宇, 等. 纳米配合物的制备及应用研究进展[J]. 化学通报, 2008(5): 343—349.
- ZHU Jie, YIN Xian-hong, FENG Yu, et al. Progress in Preparation and Application of Nano Complexes[J].

- Chemistry Bulletin, 2008(5): 343—349.
- [48] 陈仲清. 稀土多核高分子荧光配合物的制备及性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006: 11—14.
- CHEN Zhong-qing. Preparation and Properties of Fluorescent Polynucleus Complexes of Rare Earth with Polymers[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2006: 11—14.
- [49] 马居良, 倪惠琼, 章小兵. 稀土/高分子光致发光材料的研究现状和展望[J]. 安徽化工, 2007(1): 7—11.
- MA Ju-liang, NI Hui-qiong, ZHANG Xiao-bing. Industry Status and Developing Trend of Pesticide Adjuvant[J]. Anhui Chemical Industry, 2007(1): 7—11.
- [50] WU Y W, CHU Y, YU Z J, et al. Synthesis and Luminescent Properties of the Novel Poly (Ethylene-co-acrylic Acid) Films Based on Surface Modification with Lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) Complexes[J]. Optical Materials, 2017, 72: 436—441.
- [51] SIMOES M B, ULLAH S, HAZRA C, et al. Eco-friendly Polydimethylsiloxane-based Self-supporting Film Containing Europium-polyoxometalate: a Flexible Luminescent Material for White Light Generation[J]. Journal of Luminescence, 2018, 201: 384—389.
- [52] ZHANG S, YANG Y, XIA Z Q, et al. Eu-MOFs with 2-(4-Carboxyphenyl) Imidazo 4,5-f-1,10-phenanthroline and Ditopic Carboxylates as Coligands: Synthesis, Structure, High Thermostability, and Luminescence Properties[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(20): 10952—10963.
- [53] 朱灿灿. 基于 β -二酮配体的稀土配合物的合成及光、磁性能研究[D]. 郑州: 郑州轻工业学院, 2018: 47—64.
- ZHU Can-can. Study on the Synthesis, Luminescent and Magnetic Properties of the Lanthanide Complexes Based on β -diketone Ligands[J]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2018: 47—64.
- [54] 李雪芬. 含稀土的粘土高分子复合功能材料研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2006: 19—47.
- LI Xue-fen. Study on Functional Rare-earth Containing Polymer-clay Composites[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2006: 19—47.
- [55] 胡双锋, 黄尚宇, 周玲, 等. 磁学的发展与重要磁性材料的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2007(S3): 417—419.
- HU Shuang-feng, HUANG Shang-yu, ZHOU Ling, et al. The Development of Magnetism and the Application of Important Magnetic Materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007(S3): 417—419.
- [56] HAN M R, LI S D, MA L, et al. Luminescent and Magnetic Bifunctional Coordination Complex Based on a Chiral Tartaric Acid Derivative and Europium[J]. Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry, 2019(75): 1220—1227.
- [57] PIRES G P, COSTA I F, BRITO H F, et al. Luminescent and Magnetic Materials with a High Content of Eu^{3+} -EDTA Complexes[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(27): 10960—10968.
- [58] WANG L Y, GAI G Q, XIAO X F, et al. Fabrication of Magnetic-luminescent Bifunctional Composite Nanofibers via Facile Electrospinning[J]. Journal of Materials Science-materials in Electronics, 2014, 25(7): 3147—3153.
- [59] SU Y, ZHANG D, JIA P, et al. Bonded-luminescent Foam Based on Europium Complexes as a Reversible Copper Ions Sensor in Pure Water[J]. European Polymer Journal, 2019, 112: 461—465.
- [60] XU D Z, ZHOU X, HUANG Q, et al. Facile Fabrication of Biodegradable Lanthanide Ions Containing Fluorescent Polymeric Nanoparticles: Characterization, Optical Properties and Biological Imaging[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 207: 226—232.