稀土配合物/聚合物白光材料的研究进展

王 军^{*,a} 李小成^a 初红涛^b 何进军^a 陈志娇^a^a 贵州师范大学化学与材料科学学院 贵阳 550001^b 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院 黑龙江齐齐哈尔 161006

摘要 由于良好的发光性能和显色性能, 光色可调的稀土配合物/聚合物白光材料近年来受到高度关注. 根据白光材料聚集状态以及配位聚集体中稀土离子种类的不同, 重点综述 2014~2018 年来稀土配合物/聚合物白光材料的研究进展, 展望了稀土配合物/聚合物白光材料的发展趋势.

关键词 稀土配合物/聚合物; 白光发射; 光色可调; 配位组装; 光学性能

Research Progress in the White Light-Emitting Lanthanide-Based Complex/Coordination Polymer Materials

Wang, Jun^{*,a} Li, Xiaocheng^a Chu, Hongtao^b He, Jinjun^a Chen, Zhijiao^a^a College of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001^b College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer, Heilongjiang 161006

Abstract Color-tunable and white light-emitting lanthanide-based complex/coordination polymer materials have attracted increasing interest recently due to the exceptional luminescent and chromogenic properties. Recent advances from 2014 to 2018 on white-light-emitting lanthanide-based materials are classifiedly highlighted in light of different aggregate states and lanthanide species in the coordination assemblies. The future advances in this field are also predicted.

Keywords lanthanide-based complex/coordination polymer; white light-emitting; color-tunable luminescence; coordination assembly; optical property

近年来, 由于在平板显示、发光二极管、照明、通信等领域的广泛应用, 光色可调的发光材料, 尤其是白光材料引起学术界以及产业界的高度关注^[1~5]. 白光二极管(WLED)作为新型的固态发光光源, 直接被认为是照明领域的又一次革新^[6], 但传统的含汞白光光源存在诸多的环境问题. 因此, 环境友好、高效节能的白光材料已成为国内外相关工作者的追求目标. 目前已报道的白光材料主要包括纳米材料^[7]、无机^[8]、有机^[9]以及有机配体敏化的无机-有机杂化白光材料^[10]等. 其中, 有机配体与稀土离子(Ln³⁺)经由配位驱动组装形成的单相稀土白光材料更是因为配体结构的多样性以及发光可预见性、热稳定性、良好的显色性能、高的色纯度以及简单的制备过程等优势而备受青睐^[5,11]. 另外, 稀土白光

材料较长的荧光寿命以及较大的 Stokes 位移使其在光学器件和光转化材料中具有较高的应用价值^[12], 与物理掺杂或其它白光材料相比, 能够通过控制光色不同的 Ln³⁺的掺杂量而使光色可调^[13], 而且此类材料往往具有温度、激发波长、溶剂等依赖性, 这为多刺激响应性智能白光材料的制备提供了依据, 尤其是基于 Ln³⁺的金属有机框架材料(LnOFs), 因为其独特的发光性能, 已成为多色发光以及白光发射的明星材料^[13,14].

Ln³⁺由于 4f 电子层的 f→f 跃迁(偶有 d→f 跃迁产生宽带发射^[15], 如 Ce³⁺)产生基于金属中心的窄带发射, 但这种禁阻跃迁使其在可见光区表现出较弱的吸收(摩尔吸光系数小于 10 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 因而 Ln³⁺发光能力较弱, 而有机配体因为具有良好的光吸收能力, 经由

* Corresponding author. E-mail: beyoundme@126.com

Received April 8, 2019; revised July 11, 2019; published online July 24, 2019.

Project supported by the Joint Funds of Science and Technology of Guizhou Province (No. [2015]7774), the Growth Project for Youth Science and Technology Talent of Education Department of Guizhou Province (No. [2016]141), the Science and Technology Project of Education Department of Heilongjiang Province (No. 12521607).

贵州省科技厅联合基金(No. [2015]7774)、贵州省教育厅青年科技人才成长项目(No. [2016]141)和黑龙江省教育厅科技(No. 12521607)资助项目.

“天线效应”^[16]能够敏化 Ln^{3+} 发光, 其实质是能量给(有机配体)受(Ln^{3+})体对之间的能量转移. 传统的从配体单重激发态(最低能级的 S_1)→三重激发态(最低能级的 T_1)→ Ln^{3+} 的能量转移敏化机制(图 1)认为^[17,18], 配体分子通过紫外辐射后从基态(S_0)跃迁至激发态, 并经由内部转换(IC)至最低能级激发态(S_1), 由 S_1 到 S_0 的辐射跃迁产生基于配体中心的荧光发射^[19], 而通过非辐射系间窜跃(ISC)后最低能级 T_1 , S_1 与 T_1 之间适当的能级差 ($\Delta E \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$)有利于传能速率和效率的提高^[5,20], 由 T_1 到 S_0 的辐射跃迁产生基于配体中心的磷光. 当配体 T_1 能级与 Ln^{3+} 最低发射能级相匹配时敏化 Ln^{3+} 发光, 如配体敏化 Eu^{3+} [$E(^5\text{D}_0) = 17500 \text{ cm}^{-1}$] 和 Tb^{3+} [$E(^5\text{D}_4) = 20500 \text{ cm}^{-1}$] 发光时, 能级差分别介于 $2500 \sim 3500$ 和 $2500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 两者间能级差太大往往表现出基于配体中心的荧光发射, 当能级差太小(甚至 T_1 能级小于 Ln^{3+} 最低发射能级)则发生从 Ln^{3+} 到配体的能量逆转移^[21]. 配体与 Ln^{3+} 间能量匹配程度以及敏化发光路径对稀土发光材料发光效率的影响机制称为“能量匹配原则”. 除此之外, 文献中已报道了 $\text{S}_1 \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ ^[2,22]、配体分子内电荷转移(ILCT)激发态或金属-配体电荷转移(MLCT)激发态→ Ln^{3+} ^[23,24]以及不同 Ln^{3+} 间(如 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$)^[25]的能量转移路径.

图 1 稀土(Eu^{3+} , Tb^{3+} , $\text{La}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$)配合物/聚合物能量吸收、转移和辐射过程示意图

Figure 1 Schematic representation of the energy adsorption, migration and emission process of the lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+} , $\text{La}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$) complexes

1 稀土白光材料的调制策略及配体结构调控对发光性能的影响

1.1 稀土白光材料的调制策略

众所周知, 理想白光的色坐标(CIE 坐标)为(0.33, 0.33), 相对色温(CCT)介于 $2500 \sim 6500 \text{ K}$ 之间, 显色指数(CRI)大于 80^[26], 通常由覆盖整个可见光区($400 \sim 700 \text{ nm}$)的二基色(蓝光和紫光)或三基色(红、绿、蓝)复合而

成, 此为白光调制的“光色互补”原则. 经由稀土配合物/聚合物调制白光时, 主要有以下三种调制策略: (1)对于异核稀土配合物/聚合物白光材料, 通常由配体中心的蓝光、 Eu^{3+} 的红光以及 Tb^{3+} 的绿光复合得到三色白光^[27,28]; (2)对于异多核稀土配合物/聚合物白光材料, 由于 $\text{La}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 较高的发射能级很难被敏化发光, 对应的配合物/聚合物表现出基于配体中心的蓝光发射, 当 $\text{La}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 配合物/聚合物进一步与 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 配位组装后, 同样能够调制得到三色白光^[29-33]. 相对而言, 多种稀土离子参与三色白光往往比单色或二色白光具有更高的色纯度和显色指数^[10,34], 但其调制成本较高; (3)对于单/同核稀土配合物/聚合物白光材料, 通常使用光色相同或相近的非稀土金属离子^[35]、有机荧光团替代 Ln^{3+} , 或直接利用配体的单体(蓝光发射)及其激基缔合物(绿光发射)以及稀土离子的红光(如 Eu^{3+} 和 Sm^{3+})调制白光^[36,37], 当然也可利用蓝光配体直接与多种光色的 Ln^{3+} (如 Sm^{3+} , Dy^{3+} 等)调制. 相对与异/异多核白光材料而言, 单/同核稀土配合物/聚合物白光材料调制成本较低, 但遗憾的是此类白光材料的报道相对较少^[2,5,38]. 正是因为“光色互补与能量匹配原则”的限制, 稀土白光材料具有普遍较低的发光效率, 光量子产率超过 30% 的此类白光材料鲜有报道^[3].

1.2 配体结构调控对发光性能的影响

经由稀土配合物/聚合物调制白光时, 首先应该考虑敏化配体的结构对发光性能的影响. 以“硬碱”O, N 为配位点的芳香 π 体系多齿配体(提供蓝光组分)在满足“硬酸” Ln^{3+} 配位数的同时, 一方面增加稀土配合物/聚合物的刚性, 有利于能量给受体对之间的能量转移^[13,39], 另一方面还能有效抑制溶剂参与配位, 消除因 O—H/N—H 等高能键的振动而造成的非辐射衰减^[40]. 如杜少武等^[41]利用吡啶二甲酸构筑的异多核稀土金属有机框架白光材料光量子产率高达 62%. 虽然, 配体刚性的增强在一定程度上能够提高白光量子产率^[14], 但同时由于配体 T_1 能级的降低而不利于能量转移^[42-44]. 为了从根本上解决“能量匹配原则”对发光效率的影响, 最有效的策略是配体通过结构调控突破传统的 T_1 能量转移敏化机制, 实现配体 S_1 敏化机制^[2,45]. 近期研究表明, ILCT 激发态同样能够敏化 Ln^{3+} 的发光, 如苏成勇课题组^[24]通过配体分子“推-拉”电子结构设计, 实现了配体 ILCT 激发态以及 T_1 激发态协同敏化 Dy^{3+} 发光, 从而调制得到光色可调的白光. 许辉课题组^[46]通过双齿膦氧配体与 Eu^{3+} 的配位组装构筑了一维链状配位聚合物电致红光膜材料, 由于链内有效的能量以及电荷转移, 红光量子产率高达 85%, 进而以此为涂层得到发光效率优异的 WLED.

其次, 应该考虑配体分子对稀土配合物/聚合物组装体组装模式的调控. 通过配体分子中多重组装位点的引入或将白光材料“固定”于凝胶或高分子膜材料的方法, 抑制配体激发态因溶剂间频繁碰撞和振动偶合产生的非辐射衰减^[47]. 如杨玉林等^[48]将吡啶-2,3-二甲酸与 Eu^{3+} , Gd^{3+} 以及 Tb^{3+} 的组装体与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 共掺杂, 得到光量子产率为 17.6% 的白光. 另外, 配体分子因 π - π 堆积而形成的不同聚集状态对发光性能存在截然不同的影响, 一方面要利用配体分子内/间电荷转移而对发光性能的改善作用. 如闫鹏飞等^[22]设计了 1,8-萘二酰亚胺功能化的配体, 进而利用配体的单体(蓝光发射)及其激基缔合物(绿光发射)与 Sm^{3+} (红光) 配位组装得到光量子产率为 11.9% 的白光材料. 与此同时, 也要防止因聚集态的形成导致配体荧光猝灭以及 Ln^{3+} 间不必要的能量传递^[13,49]. 相应地, 文献中通过液相外延生长技术^[50]、有机配体与高分子链共聚^[51]的方法以及 LnOFs 的独特结构^[13]达到不同发光体空间分离的目的. 鉴于文献[2]对白光材料的配位组装方法有详细的介绍, 在此不再赘述.

本文在简单介绍稀土配合物/聚合物白光材料的调控策略以及稀土发光性能的影响因素的基础上, 按其聚集状态分类, 重点综述白光溶液、白光凝胶、白光聚合物、白光稀土金属有机框架以及其它类基于稀土配合物/聚合物白光材料的研究现状, 并对此类白光材料的前景做出展望.

2 白光溶液

通过控制配体和不同 Ln^{3+} 间的化学计量比、溶剂的极性以及激发波长等方法研究稀土配位组装体在溶液状态下的发光行为, 进而调制白光. 由于溶剂对有机配体聚集态的影响, 导致配位组装体具有光色可调的性能.

Holten-Andersen 等^[52]以三联吡啶(L1)为敏化配体, 制备得到单色光发射的配合物 3L1-Ln ($\text{Ln}=\text{La}^{3+}$, Eu^{3+} , Tb^{3+}). 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ($V:V=6:4$) 的溶液中, La^{3+} , Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 与 L1 以 1:1:1:9 的物质的量比混合, 365 nm 激发下得到白光溶液, CIE 坐标为(0.34, 0.31). 基于 Ln-N 的动态非共价作用, 在 F^- 和 CN^- 的刺激响应下溶液光色从白光向蓝光转变(Eq. 2).

Gunnlaugsson 等^[49]设计的配体同时包含吡啶二甲酸及三联吡啶结构单元(L2), 其在甲醇溶液中具有蓝光发射, 浓度大于 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时由于配体分子间的 π - π 堆积导致荧光减弱. L2 与乙二胺四乙酸(EDTA) $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 配位组装形成异核稀土配合物 $\text{L2}[\text{Eu}(\text{EDTA})]_x[\text{Tb}(\text{EDTA})]_{3-x}$ (图2). 配合物的发光性能具有配体和 Ln^{3+} 浓度以及激发波长的响应性, 当 L2 浓度为 $25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 物质的量之比为 1:2, 激发波长为 265~270 nm 时, 得到色纯度较高的白光, CIE 坐标为(0.33, 0.34).

闫鹏飞等^[36]经由配体 L3 和 Sm^{3+} 的配位组装制备了组成为 $\text{Sm}_2(\text{L3})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 的单核配合物, 进而利用 L3 的

图2 $\text{L2-Ln}(\text{EDTA})_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) 的配位组装模式
Figure 2 Coordination assembly mode of $\text{L2-Ln}(\text{EDTA})_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$)

单体及其激基缔合物的双发射(430 和 510 nm)以及 Sm^{3+} 的特征发射调制得到白光溶液. 浓度为 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Sm}_2(\text{L3})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ 氯仿溶液在 360 nm 激发下, 白光 CIE 坐标为(0.38, 0.32), 量子产率为 0.48%; 而浓度为 $0.15 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 激发波长为 385 nm 时白光 CIE 坐标为(0.34, 0.32), 量子产率为 1.43%.

王苏宁课题组^[53]设计合成了芳基硼烷功能化的大环多胺类配体及其稀土配合物 **L4Eu**, **L4Tb**, **L5Eu** 和 **L5Tb**. 室温下, **L5Eu** 和 **L5Tb**(物质的量之比为 4:6)的甲醇溶液在 330 nm 激发下, 白光 CIE 坐标为(0.37, 0.30), 而 **L4Eu** 和 **L5Tb**(物质的量之比为 3:7)的混合体系在甲醇溶液中或 PMMA 掺杂下都可得到色纯度较高的白光发射, 其 CIE 坐标为(0.33, 0.32). 有趣的是白光溶液的光色具有温度和 F^- 的响应性.

Boddula 等^[54]以多功能辅助配体 **L6**(其中包含二苯胺、三苯胺、苄以及 1,10-邻二氮杂菲等结构单元)以及噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)配体构筑了 Eu^{3+} 的三元配合物 **L6-Eu(TTA)₃**(图 3). **L6** 的光色覆盖整个可见光区并在 517 nm 出现最大发射, 配合物的光色具有温度、溶剂和激发波长的响应性, 其中在甲苯溶液中, 380 nm 激发下得到 CIE 坐标为(0.34, 0.33)的白光, 量子产率为 15.3 %, CCT 为 5152 K. 该课题组^[12]利用相同的策略构筑了基于三苯胺功能化的咪唑并吡啶(**L7**)以及 TTA 的三元配合物 **L7-Eu(tta)₃**(图 4). 该配合物在氯仿溶液、固态和 PMMA 掺杂的薄膜材料中得到色纯度较差的白光发射, CIE 坐标分别为(0.38, 0.29), (0.32, 0.44)和(0.58, 0.30). 作者以 **L7-Eu(tta)₃** 与 PMMA(质量比为 3:10)的膜材料为涂层制备了 WLED, 白光色坐标为(0.30, 0.33).

Al-Rasbi 等^[37]通过 **H₂L8** 和 $\text{Eu}(\text{HFAC})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HFAC 为六氟乙酰丙酮)配位组装得到组成为 $[\text{Eu}_2(\text{L8})_4-$

图 3 配合物 **L6-Eu(TTA)₃** 的配位组装模式
Figure 3 Coordination assembly mode of **L6-Eu(TTA)₃**

图 4 配合物 **L7-Eu(TTA)₃** 的配位组装模式
Figure 4 Coordination assembly mode of **L7-Eu(TTA)₃**

(HFAC)](O_2CCF_3)的配合物, 其浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二氯甲烷溶液在 368 nm 激发下, 经由配体及其激基缔合物的双发射以及 Eu^{3+} 的红光复合得到白光, CIE 坐标为(0.35, 0.35). 配体 **H₂L9** 与等物质的量的 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 形成的异核稀土配合物 **EuTbL9(HL9)₃** 在 340 nm 激发下, 白光 CIE 坐标为(0.35, 0.33)^[44].

3 聚合物白光材料

目前文献中报道的稀土聚合物白光材料主要有两种不同的制备方法, 一是用配体功能化的高分子共聚物与 Ln^{3+} 配位组装; 二是经由配体与 Ln^{3+} 配位聚合得到聚合物材料, 包括金属簇和 LnOFs 材料. 由于 LnOFs 篇幅较多, 因而在后文单独介绍.

吕兴强等^[14]以乙烯苯基联二吡啶为能量给体, β -二酮为辅助配体, 分别制备得到 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 的异核配合物(分别发射红光和青色光). 两种配合物与咪唑经由自由基聚合得到聚合物 **L10-Eu-Gd**(图 5). 进而通过精确控制 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 浓度或改变激发波长的方法调制得到白光, CIE 坐标为(0.33, 0.33), 量子产率为 18.4%. 之后,

该课题组^[55]将 2-吡啶基苯并咪唑与 Ln^{3+} ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$) 的配合物经自由基聚合反应链接在甲基丙烯酸甲酯(MMA)上, 制备得到 1 白光聚合物材料 **L11-Eu-Tb-Gd**(图 6). 保持 MMA 与稀土配合物的物质的量之比为 200 : 1, 控制 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 的物质的量之分别为 1 : 7 : 4 和 1 : 7 : 8, 前者在 360 nm 激发下白光 CIE 坐标、CCT、CRI 以及量子产率分别为(0.35, 0.32), 4769 K, 85

和 9.6%; 后者在 345 nm 激发下白光对应的参数分别为 (0.32, 0.33)、5979 K、94 和 17.8%. 该课题组得到的白光材料与其它类似的白光聚合物材料^[56]相比, 具有更好的色纯度以及更高的发光效率.

苏成勇课题组^[51]首先合成了乙烯基苄基修饰的三脚架配体分子与 Ln^{3+} 的配合物, 进而将配合物与 MMA 共聚得到金属共聚物 **L12-Ln**(图 7), 作者认为这种金属

图 5 聚合物 **L10-Eu-Gd** 的配位组装模式

Figure 5 Coordination assembly mode of **L10-Eu-Gd** polymer

图 6 聚合物 **L11-Eu-Tb-Gd** 的配位组装模式

Figure 6 Coordination assembly mode of **L11-Eu-Tb-Gd** polymer

图 7 聚合物 **L12-Eu-Tb** 配位组装模式和蓝光配体 **L13** 及 **L14** 的结构示意图

Figure 7 Coordination assembly mode of **L12-Eu-Tb** polymer, and structures of blue light ligands **L13** and **L14**

共聚物的生成有利于配体 T_1 能级升高. 当 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 物质的量之比为 7:1 时, 270 nm 激发下白光 CIE 坐标为 (0.34, 0.34), 显色指数为 92, CCT 为 5325 K, 量子产率为 5.2%, Bettencourt-Dias 等^[57]经由蓝光配体 **L13** 和 **L14**(图 7)与 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂, 制备得到组成分别为 (**L13**) $\text{Eu}_{1.8}\text{Tb}_{28}$ 和 (**L14**) $\text{Eu}_{184}\text{Tb}_{106}$ 的聚合物材料, 270 nm 激发下白光 CIE 坐标分别为 (0.31, 0.33) 和 (0.38, 0.32).

李夏等^[33]利用配体 **H₂L15** 和 **L16** 与 La^{3+} 的配位组装得到二维网状聚合物, 400 nm 激发下表现出基于配体中心的蓝光发射. 而 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 共掺杂且物质的量之比为 18:2:80 的聚合物在 370 nm 激发下发射白光, CIE 坐标为 (0.33, 0.34), CRI 和 CCT 分别为 88 和 5658 K. 类似地, Liu 等^[58]首次以电化学沉积法制备了基于 **H₃L17** 与 Ln^{3+} 的配位聚合物薄膜材料. 当 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 物质的量之比为 10:1 时, 组成为 **L17**- $\text{Tb}_{10}\text{Eu}_1$ 的薄膜材料在 350 nm 激发下发射高纯度白光, 量子产率为 11.41%, CCT 为 5404 K. 该工作为白光薄膜材料的制备提供了一种新方法. 杨玉林等^[48]将吡啶-2,3-二甲酸 (**H₂L18**) 与 Ln^{3+} (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+}) 的配位聚合物掺杂到 PMMA 中制备得到发光薄膜材料. 当 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 物质的量之比为 0.92:0.04:0.04、稀土配位聚合物掺杂量为 4% 时, 285 nm 激发下得到 CIE 坐标为 (0.33, 0.35) 的白光, 荧光寿命为 1272.26 μs ($\lambda_{\text{em}}=615\text{ nm}$, Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 量子产率为 17.6%.

李志强等^[59]利用三脚架配体 **L19** 与 Ln^{3+} 以 2:3 的物质的量之比配位聚合得到光色可调的聚合物. 组成为 **L19**- $\text{Eu}_1\text{Tb}_{12}$ 的聚合物在 375 nm 激发下发射白光, CIE 坐标为 (0.33, 0.34). 研究表明, 激发波长对配体与 Ln^{3+} 之间的能量传递存在明显的影响, 当激发波长增大时, 能量传递效率降低.

闫鹏飞等^[22]利用 1,8-萘二酰亚胺的功能化合成了具有蓝绿光双发射的配体 **HL20** 和 **HL21**, 固态下两者发射波长覆盖 380~600 nm. 320 nm 激发下, 组成为 $[\text{Eu}(\text{L20})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的聚合物发射红光, 而组成为 $[\text{Eu}(\text{L21})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ 的聚合物得到 CIE 坐标为 (0.34, 0.31) 的白光. 值得说明的是, 白光量子产率 (11.9%) 高于作者报道的异多核配位聚合物白光材料^[60] 的对应值, 作者认为, 配体 S_1 激发态对 Eu^{3+} 的敏化发光使 **HL21** 的同核聚合物具有较好的发光效率.

郑发坤等^[61]通过水热法制备了基于蓝光配体 **H₃L22** 的光色可调的稀土聚合物材料, 其中组成为 $[\text{Sm}(\text{L22})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 的同核聚合物材料在 358 nm 激发下, 白光 CIE 坐标、CRI、CCT 以及量子产率分别为 (0.33, 0.31), 87, 5748 K 和 1.8%. 而 Eu^{3+} 与 Gd^{3+} 共掺杂且组成为 $[(\text{Eu}_{0.12}\text{Gd}_{0.88})(\text{L22})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 的聚合物材料在 360 nm 激发下得到理想的白光, 白光 CIE 坐标、CRI、CCT 以及量子产率分别为 (0.33, 0.33), 5489 K, 89 和 1.9%. 童明良等^[62]通过溶剂热法构筑了基于蓝光配体 **HL23** 的光色可调的金属簇, 组成为 $[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{L23})_4(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$. 335 nm 激发下白光 CIE 坐标为 (0.31, 0.32), 量子产率为 2%; 345 nm 激发下白光肉眼可见. 有趣的是, 金属簇还具有铁电性、磁性以及手性.

4 白光凝胶

凝胶媒介给能量给受体对之间提供一个合适的距离与偶极方向, 有利于两者之间的能量转移, 同时还能有效消除因溶剂造成的非辐射衰减^[47]. 根据能量给受体对之间是否配位而有两种凝胶形成机制. 一是小分子有机配体与 Ln^{3+} 通过配位组装, 由此形成的白光凝胶由于存在较多的非共价弱相互作用, 往往具有刺激响应性^[63]; 二是在凝胶基质中分别掺杂蓝光组分(芳香化合物)和 Ln^{3+} ^[64], 两者之间并没有直接配位. 鉴于文献^[47]已对 2017 年前的白光凝胶做了详细的介绍, 在此只综述 2017~2018 年的相关报道.

Maji 等^[63]以端基三联吡啶修饰的三脚架配体分子

L24 为凝胶因子, 在三氯甲烷和四氢呋喃的混合溶液中与 Ln^{3+} 配位组装得到金属凝胶. 当 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 物质的量之比为 2 : 1 时凝胶发射白光, CIE 坐标为(0.29, 0.29), 量子产率为21.7%. 由于 $\text{Ln}-\text{N}$ 之间的动态非共价作用, 在酸碱、超声以及热刺激响应下能够实现凝胶-溶胶之间的可逆转变.

Silva 等^[65]在亚氨基二乙酸(**L25**)凝胶因子中掺杂稀土氧化物得到超分子水凝胶. pH 为 9 的水溶液中, 当 **L25**、 Ln_2O_3 的浓度分别为 0.45, 0.075 mmol·L⁻¹, 微波辐射(100 W, 160 °C)下形成一系列白光凝胶, 组成分别为 **L25**- $\text{Eu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}$, **L25**- $\text{Gd}_{0.7}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.2}$, **L25**- $\text{Gd}_{0.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.1}$, **L25**- $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.15}$, 对应的 CIE 坐标依次为(0.34, 0.34), (0.34, 0.33), (0.33, 0.33)以及(0.34, 0.33).

Mahapatra 等^[66]在 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中分别通过配体 **L26** 和 **L27** 分子间的 $\pi-\pi$ 堆积以及氢键作用($\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}/\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$)构筑了超分子凝胶, 进而与 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 配位组装得到红光和绿光发射的金属凝胶. 当配体与 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 物质的量之比为 1 : 0.5 : 0.5 时调制得到近白光发射($\lambda_{\text{ex}}=285$ nm)的金属凝胶. 其中配体 **L26** 形成的白光凝胶 CIE 坐标为(0.31, 0.36), **L27** 对应的 CIE 坐标为(0.34, 0.36).

5 稀土金属有机框架白光材料

由于配体结构的多样性以及孔道尺寸可调的优势, LnOFs 材料无疑是调制白光最有潜力的多孔材料^[10]. 配体分子既是 LnOFs 材料的构筑模块也是 Ln^{3+} 的敏化基团, 其中配体与 Ln^{3+} 之间的配位作用以及配体分子间的氢键、 $\pi-\pi$ 堆积等弱相互作用都有助于 LnOFs 刚性的增强, 而被配体隔离的 Ln^{3+} 能够防止荧光的自猝灭^[13], 因而 LnOFs 白光材料普遍具有较好的热稳定性以及较高的光量子产率. LnOFs 白光材料目前主要有两种构筑方法, 一是通过多齿配体与不同光色的 Ln^{3+} 配位聚合; 二是通过 d-区金属框架(MOF)为主体材料封装不同光色的 Ln^{3+} 并经由 MLCT 激发态敏化发光^[62,67]. 通过 Ln^{3+} 嵌入量、激发波长以及温度等条件的调控, 使 LnOFs 光色可调并调制白光. 在此, 按照 LnOFs 中 Ln^{3+} 种类的不同, 分别介绍异多核和同核 LnOFs 白光材料.

5.1 异多核 LnOFs 白光材料

异多核 LnOFs 白光材料中存在两种及两种以上金属离子, 至少有一种为 Ln^{3+} , 最常见到的 Ln^{3+} 组合方式有 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{La}^{3+}$ (Gd^{3+}). 如张健等^[50]以 **H3L28** 与 Cu^{2+} 配位组装形成的三维 MOF 为主体材料, 经由液相外延生长技术封装稀土配合物 **Ln-3L29** ($[\text{Me}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cd}_{0.9365}\text{Eu}_{0.0370}\text{Tb}_{0.0265}(\text{L29})_3]$). 当 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 物质的量之比为 0.0131 : 0.830 : 0.157 时, 291 nm 激发下得到 CIE 坐标为(0.37, 0.38)的白光, 量子产率为 46.50%, CRI 和 CCT 分别是 82.8 和 5880 K. 虽然该工作为白光材料的制备提供了一种新方法, 但与未封装之前相比^[41], 量子产率明显减小.

王爻凹课题组^[31]利用配体 **L25** 构筑了 LnOFs 材料, 组成为 $\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$ 时, 365 nm 激发下可得到 CIE 坐标为(0.30, 0.38)的白光材料. 作者研究了组成为 $\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}-\text{Eu}_{0.9}$ 的 LnOF 材料在不同剂量紫外线(365 nm)辐射下对 CIE 坐标的影响, 其中辐射剂量为 4.590 mJ 时得到纯白光发射.

熊克才等^[68]将 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} 嵌入到配体 **H4L30** 的 *N,N*-二乙基甲酰胺(DEF)水溶液中得到组成为 $\text{Ln}(\text{HL30})(\text{H}_2\text{O})(\text{DEF})$ 的 LnOFs 材料. 通过调节三种

Ln^{3+} 的化学计量比、改变激发波长以及控制水热法合成温度的策略成功得到白光材料. Ln^{3+} 的组成为 $\text{Eu}_{0.0667}\text{Tb}_{0.0667}\text{Dy}_{0.8666}$, 激发波长为 336 nm 时, 白光色纯度与温度的变化相关. 温度为 100 和 50 K 时, CIE 坐标分别为 (0.32, 0.25) 和 (0.30, 0.32). 当 Ln^{3+} 的组成为 $\text{Eu}_{0.0666}\text{Tb}_{0.4667}\text{Dy}_{0.4667}$, 温度为 200 和 150 K 时, CIE 坐标分别为 (0.31, 0.25) 和 (0.30, 0.30). 可见, 在 Ln^{3+} 浓度或化学计量比一定时, 在合理的温度变化范围内, 温度的下降有利于白光色纯度的提高. 赵显等^[69]同样利用配体 $\text{H}_4\text{L30}$ 制备了 Eu, Dy 共掺杂的白光材料.

吴大雨等^[70]经由配体 **L31** 和 **L32** 与 Zn^{2+} 配位组装

图 8 **L31** 和 **L32** 与 Zn^{2+} 的组装模式以及 Zn-MOF 的平面 (2D+2D) 互穿结构片段

Figure 8 Assembly model between mixed ligands (**L31** and **L32**) and Zn^{2+} and the structural fragments of 2D+2D interpenetrated layers

构筑了二维平面互穿的 MOF (图 8). 以蓝光发射的 Zn-MOF 为主体框架, 封装 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 后形成发光可调的固态发光材料. 当 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 的物质的量之比为 47:9 时, 300 nm 激发下白光 CIE 坐标为 (0.33, 0.32), 但量子产率仅为 2.8%, 在水溶液中的荧光寿命为 463 μs ($\lambda_{\text{em}}=545$ nm, $\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$). 刘志亮等^[67]构筑了组成为 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L33})_{0.5}(\text{L34})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的蓝光 MOF 材料. MOF 孔道中未参与配位的羧基进一步与 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 配位, 控制 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 物质的量之比为 3:1 (实测值为 6.8:2.2) 时, 260 nm 激发下白光 CIE 坐标为 (0.34, 0.35), 量子产率仅为 1%, 在不同发射波长下的荧光寿命分别为 1.45 ms ($\lambda_{\text{em}}=545$ nm, $\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) 和 2.76 ms ($\lambda_{\text{em}}=618$ nm, $\text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). 臧双全等^[71]以配体 $\text{H}_3\text{L35}$ 与 Zn^{2+} 的 MOF 材料为主体框架, 封装 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 后得到白光材料, 当两者物质的量之比分别为 0.127:0.432 以及 0.183:0.408 时, 白光材料的 CIE 坐标分别为 (0.31, 0.34) 和 (0.34, 0.33), 白光量子产率分别为 7% 和 8%. Holdt^[72]、兰亚乾^[73]和孙福兴^[74]等课题组分别通过 Zn-MOF 主体材料封装 Ln^{3+} 的策略调制了白光.

杨玉林等^[75]通过 $\text{H}_2\text{L36}$ 分子间的氢键和 $\pi-\pi$ 堆积以及与硝酸铈的配位作用, 在水溶液中构筑了蓝光发射的 MOF, 进而与 $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 配位形成 LnOFs 材料. 研究表明, 随着 Eu^{3+} 浓度的增加 (0 到 $1.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), LnOFs 光色从蓝色转变为红色. 控制两种离子的掺杂量 ($\text{Dy}_{0.87}\text{Eu}_{0.13}$) 即可得到白光发射, CIE 坐标为 (0.33, 0.33). 在此过程中实现了对 Eu^{3+} 的快速高灵敏度的检测 (最低检出限为 $0.87 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 杜少武等^[76]利用组成为 $\text{Cd}_2\text{K}_4(\text{L18})_4$ 的蓝绿光 MOF 为主体框架, 通过 Eu^{3+} 掺杂量和激发波长的改变, 调制得到一系列白光材料.

侯磊等^[77]以共轭的 N,N' -二(3,5-二羧基苯基)草酰胺 (H_4L37) 为能量给体, 在 N,N' -二甲基乙酰胺(DMA)、乙腈和水的混合溶剂中与 Ln^{3+} 配位聚合构筑了三种组成为 $\{[Ln_2(L36)_{1.5}(DMA)_3(H_2O)] \cdot 5H_2O\}_n$ ($Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$) 的 LnOFs 材料. 当 $Eu^{3+}/Gd^{3+}/Tb^{3+}$ 共掺杂且物质的量之比为 0.0855 : 0.6285 : 0.2860 时, 390 nm 激发下得到 CIE 坐标为(0.34, 0.33)的白光, 量子产率为 22.4%, CCT 为 5219 K.

李夏等^[32,40,78-80]利用小分子配体($L16$, H_2L38 , $L39$, H_2L40 , H_2L41 , H_2L42 , $L43$, $L44$)制备了一系列异多核 LnOFs 白光材料. 最具代表性的是组成为 $Gd_{0.91}Eu_{0.05}Tb_{0.04}(L40)L16(L41)_{0.5}$ 的 LnOFs 材料, 其在 370 nm 激发下白光 CIE 坐标、CCT 以及 CRI 分别为(0.33, 0.34)、5454 K 和 84. 值得一提的是, 由于辅助配体 H_2L41 阻止了溶剂水分子对 Ln^{3+} 的竞争结合, 从而有效改善了发光效率(白光量子产率为 38.7%). 另外, 组成为 $[(Yb_{0.73}Tb_{0.25}Eu_{0.02})_2(L42)_2(L16)_2(L41)(H_2O)]$ 的 LnOF 材料在 355 nm 激发下, 上述相关参数依次为(0.35, 0.36), 4934 K, 89 和 20.4%.

Rodrigues 等^[81]通过配体 H_6L45 与 Ln^{3+} ($Eu^{3+}, Tb^{3+}, Gd^{3+}$) 的配位组装合成了三种发光材料, 进而利用逐层外延生长技术制备了 $EuTbGd$, $EuGdTb$, $GdEuTb$ 以及 $GdTbEu$ 四种 LnOFs 白光材料四种 LnOFs 白光材料, 分别在 361, 347, 378 和 360 nm 激发下, CIE 坐标依次为(0.34, 0.34), (0.34, 0.33), (0.34, 0.34)以及(0.33, 0.34).

张洪杰等^[82]经由配体 H_4L46 构筑了光色可调的三维 LnOF 材料, 其组成为 $[LnL46(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$. 当 Dy^{3+}/Eu^{3+} 或 Sm^{3+}/Dy^{3+} 分别与 Gd^{3+} 共掺杂且在 293 nm 激发下得到一系列近白光发射的材料, 色坐标显示色纯度并不是很好. 遗憾的是作者并没有详细考察白光 CCT、CRI 以及量子产率.

王莉等^[83]利用配体 H_2L47 构筑了一系列 LnOFs 材料, 晶体结构表明, 配体间的 $\pi-\pi$ 堆积以及配体与 Ln^{3+} 的配位组装使其形成一维双链结构. 当 $Eu^{3+}/Gd^{3+}/Tb^{3+}$ 共掺杂时, 365 nm 激发下均可得到近白光发射, 尤其是当物质的量之比为 0.25 : 0.50 : 0.25 时, 白光 CIE 坐标为(0.34, 0.33), 量子产率为 9.75%. 钱国栋等^[84]在 Gd^{3+} 与 H_2L47 的主体 MOF 中掺杂摩尔分数为 1.0% 和 2.5% 以及 1.5% 和 3.0% 的 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} , 330 nm 激发下 CIE 坐标分别为(0.34, 0.33)和(0.34, 0.34). 王莉等^[85]通过 H_2L48 构筑了组成为 $[(Eu_{0.0073}Tb_{0.0007}Gd_{0.992})_2(H_2O)_4(L48)_3] \cdot 2H_2O$ 的 LnOF 材料, 340 nm 激发下白光 CIE 坐标为(0.34, 0.33).

杜少武等^[86]报道了组成为 $[(Eu_{0.004}Tb_{0.046}Gd_{0.950})-(L49)(DMSO)_2] \cdot H_2O$ 的异多核 LnOF 材料. 研究表明, 其光色具有激发波长的响应性. 激发波长为 315 nm 时, 配体与 Ln^{3+} 之间有效的能量转移使其发射黄光; 而在 365 nm 激发下, 由于配体 S_1 与 T_1 激发态之间不能进行有效的系间窜跃, 因而 LnOF 只能发射基于配体中心的蓝光; 只有在 347 nm 激发时, LnOF 发射白光, CIE 坐标为(0.36, 0.32). 有趣的是, 通过改变激发波长的方法, 可实现光色从黄到白再到蓝光的可逆转变.

刘术侠等^[87]报道了组成为 $[\text{Ln}(\text{L50})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 LnOFs 材料. 当 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 的物质的量之比为 0.5 : 99.5 时, 365 nm 激发下白光量子产率高达 46.15%, CCT 为 5818 K, CIE 坐标为(0.33, 0.33). 另外, 当 $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 的物质的量之比为 0.6 : 0.1 : 0.3 时, 365 nm 激发下白光量子产率为 47.33%, CIE 坐标为(0.32, 0.32), CCT 为 6370 K.

闫冰等^[88]利用配体 $\text{H}_3\text{L51}$ 和 Al^{3+} 形成的多孔纳米微晶作为主体框架, 封装 Ln^{3+} 后得到纳米级的 LnOF 材料. 光学研究表明纳米微晶发射配体荧光(421 nm), 当掺杂 Eu^{3+} (质量分数为 1.25×10^{-7}) 后, 350 nm 激发下白光 CIE 坐标为(0.33, 0.25), 量子产率介于 15%~19%. 该课题组^[89]以类似的方法制备了基于配体 $\text{H}_2\text{L52}$ 和 Zr^{4+} 的 MOF 材料. 在此主体材料中封装 Eu^{3+} 离子后, 分别在 370, 380 以及 390 nm 激发下得到 CIE 坐标依次为 (0.43, 0.36), (0.34, 0.34) 和 (0.31, 0.33) 的白光. 另外, 该课题组^[90]在 $\text{H}_2\text{L52}$ 与 Al^{3+} 形成的 MOF 中封装 Eu^{3+} 及辅助配体 TTA 之后得到白光聚合物材料, 并以此为 LED 芯片涂层制备了 WLED, 光色与理想白光几乎相同. 白凤英等^[91]的近期工作同样证明, 白光可通过蓝光和红光调制而成.

张献明等^[27]报道了两种基于 $\text{H}_3\text{L53}$ 的异多核

LnOFs 材料, 组成为 $\text{Eu}_{0.045}\text{Tb}_{0.955}\text{L53}$ 时, 365 nm 激发下白光 CIE 坐标为(0.33, 0.32), 量子产率为 15%. 作者以此白光材料为涂层成功制备了以蓝光为光源的 WLED, CIE 坐标为(0.33, 0.34), CCT 以及 CRI 分别为 5733 K 和 73.4. 组成为 $\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.3}\text{L53}$ 的 LnOF 材料在 365 nm 激发下, 白光 CIE 坐标为(0.32, 0.33), 量子产率为 14.4%.

胡怀明等^[39]利用配体 HL54 和 $\text{H}_2\text{L55}$ 与 Ln^{3+} 配位组装得到光色可调的 LnOF 材料, 其中桥联配体 $\text{H}_2\text{L55}$ 的存在能够有效阻止水分子与稀土离子结合, 进而提高发光材料的发光效率. 在水热合成条件下, 精确控制反应酸度(pH=4)以及 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 的物质的量之比为 4 : 6 时, 405 nm 激发下白光 CIE 坐标为(0.32, 0.34), 量子产率为 6.03%. 有趣的是, 这种发光材料对温度具有很好的传感能力.

吴克琛等^[92]通过水热法构筑了基于 L56 、 $\text{H}_2\text{L42}$ 和 La^{3+} 的 LnOF 材料, 在 350~400 nm 激发下因蓝光和蓝光双发射而得到白光, 390 nm 激发下 CIE 坐标为(0.27, 0.32), CRI 为 71, CCT 为 10068 K, 370 nm 激发下量子产率为 11%. 当在这种主体框架中掺杂 Eu^{3+} (Eu/La 物质的量之比不超过 0.0016 : 1) 且在 390 nm 激发下, CRI, CCT 以及 CIE 坐标基本与理想白光的指标一致. 其中 Eu/La 物质的量之比为 0.001 : 1 时量子产率为 12%.

5.2 同核 LnOFs 白光材料

显然, 同核 LnOFs 白光材料中只存在一种金属离子且为 Ln^{3+} . 结合“光色互补原则”, 经由单/同核配合

物/聚合物调制白光时,白光通常由配体蓝绿光双发射^[22,36]与 Ln^{3+} 的红光或配体蓝光与 Ln^{3+} 的多种光色(或黄光)复合而成. Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 是单/同核稀土配合物/聚合物白光材料中最常用的 Ln^{3+} , 前者分别在 560(绿光)、598(黄光)和 640(红光)nm 处存在发射;而 Dy^{3+} 发射蓝光(480 nm)、黄光(573 nm)和红光(661 nm),但遗憾的是两者不符合“能量匹配原则”而很难被敏化发光^[5],导致白光量子产率较低.如李夏等^[80]基于 Sm^{3+} 的特征发射,构筑了组成为 $\{[\text{Sm}_2(\text{L49})_3(\text{L39})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的白光 LnOFs 材料,390 nm 激发下白光 CIE 坐标为(0.33, 0.32), CCT 和 CRI 分别为 5722 K 和 84,而白光量子产率并没有报道.另外,李光明等^[93]通过羧酸配体 $\text{H}_2\text{L57}$ 构筑了组成为 $\{[\text{Sm}(\text{L57})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 的二维 LnOF 材料,365 nm 激发下白光 CIE 坐标为(0.33, 0.33), CCT 为 5459 K,量子产率仅为 0.73%.经由配体 $\text{H}_2\text{L58}$ 与 Sm^{3+} 所构筑的 LnOF 材料在 400 nm 激发下仅得到近白光发射^[94], CIE 坐标为(0.31, 0.23).

闫冰等^[88]的工作突破了“光色互补原则”的限制,经由蓝光和 Eu^{3+} 红光调制白光,但白光色纯度相对较差.吴克琛等^[95]通过蓝绿光发射的共轭配体 $\text{H}_2\text{L59}$ 和 Eu^{3+} 的配位组装得到组成为 $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})(\text{HL59})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的二维 LnOF 材料,由于高能 O—H 键振动造成的非辐射衰减使其只表现出较弱的红光发射.当存在辅助配体 $\text{H}_2\text{L41}$ 时得到三维 LnOF 材料,组成为 $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{L41})0.5(\text{HL59})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 380 nm 激发下获得 CIE 坐标为(0.31, 0.35)的近白光发射,量子产率为 9.2%.

相对于 Sm^{3+} 而言, Dy^{3+} 具有更高的最低发射能级($^4\text{F}_{9/2}$, 21500 cm^{-1}),因此基于 Dy^{3+} 的单/同核稀土配合物/聚合物白光材料甚是少见.苏成勇等^[24]通过配体分子“推-拉”电子结构的设计,实现了配体分子内电荷转移激发态以及 T_1 激发态协同敏化 Dy^{3+} 发光,从而调制得到光色可调的白光.组成为 $[\text{Dy}(\text{L60})(\text{NO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的三维 LnOF 材料在激发波长为 265 或 290 nm 时,发射黄光;激发波长为 373 nm 时发射蓝光;激发波长为 365

nm 时得到 CIE 坐标为(0.33, 0.35)的白光.而组成为 $[\text{Pr}(\text{L61})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 LnOF 材料^[96]在 335 nm 激发下白光 CIE 坐标为(0.36, 0.35).配体 **L62** 的同核聚合物 $(\text{L62-Ln})^{[38]}$ 表现出二维网状或一维环链结合的结构. **L62-Pr** 和 **L62-Dy** 均有光色可调的发光行为,前者在 345 nm 激发下得到 CIE 坐标、CCT 以及 CRI 分别为(0.34, 0.30)、5468 K 以及 98 的白光;后者在 339 nm 激发下相应白光指标分别为(0.32, 0.33)、5461 K 以及 97.

鉴于篇幅问题,其它稀土白光材料的组成以及相关参数见表 1.

6 基于稀土配合物/聚合物的其它类型的稀土白光材料

冯嘉春等^[109]将表面乙烯化的碳点(CDs)经由自由基聚合嵌入到 PMMA 链上作为蓝光光源,稀土配合物 **L79Ln** ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ 和 Tb^{3+})分别与 PMMA 链上羰基氧原子进一步配位得到聚合物白光薄膜材料 **L79-Ln-PMMA-CDs**(图 9).当嵌入的 CDs、**L79Tb** 以及 **L79Eu** 质量分数分别为 0.2%、0.25% 和 0.00375% 时,400 nm 激发下得到 CIE 坐标为(0.31, 0.32)的白光,量子产率为 16.6%.

Holten-Andersen 等^[110]在 *N,N*-亚甲基双丙烯酸胺交联剂(MBAA)的存在下,通过甲基丙烯酸功能化的 CDs 与丙烯酸(AA)和丙烯酸(AAc)之间的自由基聚合制备得到超分子水凝胶 AA/AAc-CDs.在此水凝胶中依次引入 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 以及敏化配体三联吡啶后制备得到发光凝胶 AA/AAc-CDs-Ln(图 10).精确控制丙烯酸和功能化的 CDs 的质量比为 3 : 1、 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 物质的量之比分别为 1 : 1, 3 : 2 以及 2 : 1, 330 nm 激发下得到 CIE 坐标分别为(0.27, 0.35), (0.29, 0.34)以及(0.32, 0.33)的白光.研究表明,这种白光凝胶具有 pH 值、蒸汽(氯化氢、丙酮以及氨气)、过渡金属离子以及温度等多刺激响应性.类似地, Song 等^[111]以 Na_4EDTA 为碳源,水热法合成了表面羰基、羟基和氨基功能化的 CDs,当在其中掺杂 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 时可调制白光.

表1 稀土白光材料及其对应配体、 Ln^{3+} 的组成、激发波长(λ_{ex})、CIE坐标、CCT、CRI以及量子产率(Φ)^aTable 1 Summary of the ligands, Ln^{3+} composition, excitation wavelength (λ_{ex} /nm), CIE coordinates, correlated color temperature (CCT), color rendering index (CRI) and quantum yields (Φ) for the white-light-emitting lanthanide-based materials

Entry	配体	Ln^{3+} 的组成	λ_{ex} /nm	CIE (x, y)	CCT/K	CRI	Φ /%
1 ^[97]	H ₃ L28	(Bi _{0.9})Eu _{0.005} Tb _{0.095}	335	(0.33, 0.32)	—	—	—
2 ^[93]	H ₂ L57	Eu _{0.719} Dy _{0.281}	372	(0.33, 0.33)	5505	—	1.76
3 ^[93]	H ₂ L57	Eu _{0.103} Tb _{0.871} Gd _{0.026}	383	(0.33, 0.34)	5475	—	7.93
4 ^[98]	L62	Gd _{0.85} Eu _{0.06} Tb _{0.09}	365	(0.35, 0.35)	4833	73	—
5 ^[98]	L63	La _{0.8} Eu _{0.1} Tb _{0.1}	360	(0.35, 0.34)	4737	97	—
6 ^[98]	L63	La _{0.6} Dy _{0.2} Sm _{0.2}	335	(0.33, 0.32)	5226	97	—
7 ^[29]	H ₃ L64	La _{0.44} Eu _{0.10} Tb _{0.46}	345	(0.33, 0.33)	—	—	11.22
8 ^[29]	H ₃ L64	La _{0.66} Eu _{0.11} Tb _{0.23}	345	(0.32, 0.31)	—	—	2.85
9 ^[28]	H ₄ L65	Eu _{0.006} Tb _{0.009} Gd _{0.985}	380	(0.32, 0.33)	—	—	—
10 ^[99]	L16, H ₄ L66	Eu _{0.0167} Tb _{0.9833}	360	(0.32, 0.34)	—	—	—
11 ^[34]	H ₄ L67	Eu _{0.015} Tb _{0.035} Gd _{0.95}	340	(0.33, 0.34)	—	—	—
12 ^[20]	H ₄ L68	Eu _{0.10} Gd _{0.90}	350	(0.39, 0.38)	3872	—	7.6
13 ^[100]	HL69	Eu _{0.52} Tb _{0.392} Gd _{0.088}	375	(0.32, 0.34)	—	—	—
14 ^[101]	H ₂ L70	Eu _{0.0748} Tb _{0.9252}	380	(0.33, 0.33)	—	—	—
15 ^[102]	H ₃ L71	Eu _{0.04} Tb _{0.04} Gd _{0.92}	312	(0.33, 0.34)	—	—	—
16 ^[103]	H ₃ L72	Eu _{0.1388} Tb _{0.2504} Gd _{0.6108}	355	(0.32, 0.33)	6261	82	4.2
17 ^[104]	H ₃ L73	La _{0.73} Eu _{0.24} Tb _{0.03}	350	(0.33, 0.33)	—	—	—
18 ^[105]	H ₄ L74	Sm _{0.1} Tb _{0.04} Dy _{0.06}	389	(0.33, 0.35)	4444	86.7	19
19 ^[106]	H ₃ L75	(Pb ₂)Eu	400	(0.35, 0.34)	—	—	—
20 ^[107]	H ₂ L76	Sm _{0.2} Eu _{0.2} Tb _{0.6}	322	(0.33, 0.33)	—	—	—
21 ^[108]	H ₂ L77, H ₂ L78	Eu _{0.1} Tb _{0.9}	304	(0.30, 0.34)	—	—	—

^a — unreported.

图9 聚合物 L79-Ln-PMMA-CDs 的组装模式
Figure 9 Assembly model of L79-Ln-PMMA-CDs polymer

图10 白光水凝胶 AA/AAC-CDs-Ln 的组装模式及多刺激响应性
Figure 10 Assembly model of white luminescence hydrogel of AA/AAC-CDs-Ln and its multistimuli-responsibilities

7 结论及展望

近年来,通过科研工作者的不懈努力,稀土配合物/聚合物白光材料得到了长足发展.通过对不同类型稀土白光材料的分类综述,旨在重点介绍基于“蓝光和黄光二基色”和“蓝光、绿光和红光三基色”的白光调制原理、以及对应的稀土白光材料的制备方法.分类对比结果表明, Eu³⁺/Tb³⁺/La³⁺(Gd³⁺)共掺杂形成的异多核配合物/聚合物白光材料由于光色平衡而具有较好的发光效率以及显色性能.正因如此,异多核的 LnOFs 材料将在固态发光、全色显示以及 WLED 器件等领域具有更为广阔的应用前景.但遗憾的是,多种 Ln³⁺共掺杂的调制策略导致白光的调制成本较高.相应地,经由单/同核稀土配合物/聚合物调制白光时只需一种 Ln³⁺参与,但其发光效率和显色性能普遍较差,也就是说,在降低白光调制成本的同时却牺牲了光学性能.因此,较高的调制成本以及较差的光学性能是目前稀土配合物/聚合物白光材料面临的两大瓶颈问题,这已成为制约此类材料真

正走向应用的科学难题.

从根本上解决目前稀土白光材料存在的两大瓶颈问题,关键在于配体分子的结构调控.在配体分子的设计中应该兼顾配体与 Ln³⁺间“光色互补以及能量匹配原则”.首先,配体分子与 Ln³⁺适当的能级差既要保证有效的能量传递,同时还要部分保留基于配体中心的蓝光发射.其次,通过芳香 π -体系“推-拉”电子结构、激基缔合物等配体结构的设计,突破传统的从配体三重激发态能量转移敏化路径,实现配体多种激发态(如 S₁, ILCT, MLCT 等)对 Ln³⁺协同敏化发光.再次,通过配体分子中多重组装位点、辅助配体的引入以及凝胶化等策略调控组装体组装模式,避免因高能键的振动而造成的非辐射衰减.另外,借助于组装体特殊的构筑方式如外延生长法、有机配体与高分子链共聚的方法以及 LnOFs 的独特结构改善白光材料的光学性能以及光学品质.因此,如何调制光学性能以及显色性能优异的白光,将是单/同核稀土配合物/聚合物白光材料研究面临的挑战和机遇,发展并调控不同激发态能量转移敏化路径势必会

成为稀土白光材料新的研究方向.

References

- [1] Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273*, 76.
- [2] Pan, M.; Liao, W.-M.; Yin, S.-Y.; Sun, S.-S.; Su, C.-Y. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 8899.
- [3] Wang, M.-S.; Guo, G.-C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13194.
- [4] Wang, Z.; Wang, Z.; Lin, B.; Hu, X.; Wei, Y.; Zhang, C.; An, B.; Wang, C.; Lin, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35253.
- [5] Seethalakshmi, S.; Ramya, A. R.; Reddy, M. L. P.; Varughese, S. J. *Photochem. Photobiol. C* **2017**, *33*, 109.
- [6] Shang, M.; Li, C.; Lin, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1372.
- [7] Yin, W.; Bai, X.; Chen, P.; Zhang, X.; Su, L.; Ji, C.; Gao, H.; Song, H.; Yu, W. W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 43824.
- [8] Kang, X.; Song, S.; Wang, H.; Ling, D.; Lü, W. *ACS Omega* **2018**, *3*, 16714.
- [9] He, Z.; Zhao, W.; Lam, J. W. Y.; Peng, Q.; Ma, H.; Liang, G.; Shuai, Z.; Tang, B. Z. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 416.
- [10] Sun, C.-Y.; Wang, X.-L.; Zhang, X.; Qin, C.; Li, P.; Su, Z.-M.; Zhu, D.-X.; Shan, G.-G.; Shao, K.-Z.; Wu, H.; Li, J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 3717.
- [11] Liu, Y.; Pan, M.; Yang, Q.-Y.; Fu, L.; Li, K.; Wei, S.-C.; Su, C.-Y. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1954.
- [12] Singh, K.; Boddula, R.; Vaidyanathan, S. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9376.
- [13] Wu, J.; Zhang, H.; Du, S. J. *Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3364.
- [14] Zhang, Z.; He, Y.-N.; Liu, L.; Lü, X.-Q.; Zhu, X.-J.; Wong, W.-K.; Pan, M.; Su, C.-Y. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3713.
- [15] Zheng, X.-L.; Liu, Y.; Pan, M.; Lü, X.-Q.; Zhang, J.-Y.; Zhao, C.-Y.; Tong, Y.-X.; Su, C.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7399.
- [16] Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
- [17] Steemers, F. J.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; Vander Tol, E. B.; Verhoeven, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9408.
- [18] Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V. M.; Matachescu, C.; Rodriguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. J. *Lumin.* **1997**, *75*, 149.
- [19] Li, R.; Wang, T. *Chin. J. Lumin.* **2018**, *39*, 425 (in Chinese). (李焕荣, 王天任, 发光学报, **2018**, *39*, 425.)
- [20] Zhang, F.; Yan, P.; Li, H.; Zou, X.; Hou, G.; Li, G. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12574.
- [21] Barry, D. E.; Caffrey, D. F.; Gunnlaugsson, T. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3244.
- [22] Zhang, J.; Li, H.; Chen, P.; Sun, W.; Gao, T.; Yan, P. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1799.
- [23] Bünzli, J.-C. G. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293*~*294*, 19.
- [24] Yang, Q.-Y.; Wu, K.; Jiang, J.-J.; Hsu, C.-W.; Pan, M.; Lehn, J.-M.; Su, C.-Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7702.
- [25] Li, S.; Guo, N.; Liang, Q.-M.; Deng, H.-X. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2017**, *33*, 543 (in Chinese). (李硕, 郭宁, 梁启蒙, 邓虹雪, 无机化学学报, **2017**, *33*, 543.)
- [26] Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126.
- [27] Zhao, Y.-W.; Zhang, F.-Q.; Zhang, X.-M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24123.
- [28] Yang, Y.; Chen, L.; Jiang, F.; Yu, M.; Wan, X.; Zhang, B.; Hong, M. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1981.
- [29] An, Y.-Y.; Lu, L.-P.; Feng, S.-S.; Zhu, M.-L. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 2043.
- [30] Huang, J.-J.; Yu, J.-H.; Bai, F.-Q.; Xu, J.-Q. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 5353.
- [31] Li, X.; Wang, Y.; Xie, J.; Yin, X.; Silver, M. A.; Cai, Y.; Zhang, H.; Chen, L.; Bian, G.; Diwu, J.; Chai, Z.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8714.
- [32] Zhang, Y.-H.; Li, X.; Song, S.; Yang, H.-Y.; Ma, D.; Liu, Y.-H. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8390.
- [33] Cha, Y.-E.; Li, X.; Ma, D.; Huo, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2969.
- [34] Rong, J.; Zhang, W.; Bai, J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 103714.
- [35] Coppo, P.; Duati, M.; Kozhevnikov, V. N.; Hofstraat, J. W.; Cola, L. De. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1806.
- [36] Leng, J.; Li, H.; Chen, P.; Sun, W.; Gao, T.; Yan, P. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12228.
- [37] Al-Rasbi, N. K.; Adams, H.; Suliman, F. O. *Dyes Pigm.* **2014**, *104*, 83.
- [38] Liao, W.-M.; Li, C.-J.; Wu, X.; Zhang, J.-H.; Wang, Z.; Wang, H.-P.; Fan, Y.-N.; Pan, M.; Su, C.-Y. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3254.
- [39] An, R.; Zhao, H.; Hu, H.-M.; Wang, X.; Yang, M.-L.; Xue, G. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 871.
- [40] Ma, D.; Li, X.; Huo, R. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9073.
- [41] Zhang, H.; Shan, X.; Zhou, L.; Lin, P.; Li, R.; Ma, E.; Guo, X.; Du, S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 888.
- [42] Zhou, Y.; Zhang, H.-Y.; Zhang, Z.-Y.; Liu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7168.
- [43] Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2172.
- [44] Al-Bahri, A.; Al-Zakwani, A. S.; Al-Farsi, S. M.; Al-Rasbi, N. K. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 1393.
- [45] Liu, C.-L.; Zhang, R.-L.; Lin, C.-S.; Zhou, L.-P.; Cai, L.-X.; Kong, J.-T.; Yang, S.-Q.; Han, K.-L.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12474.
- [46] Xu, H.; Wang, J.; Wei, Y.; Xie, G.; Xue, Q.; Deng, Z.; Huang, W. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1893.
- [47] Yang, H.; Zhang, Y.; Li, Y.; Wang, J.; Li, X.; Song, J.; Zhang, B.; Feng, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1991 (in Chinese). (杨贺玮, 张宇哲, 李艳杰, 王京翔, 李小明, 宋健, 张宝, 冯亚青, 有机化学, **2017**, *37*, 1991.)
- [48] Chen, W.; Fan, R.; Zhang, H.; Dong, Y.; Wang, P.; Yang, Y. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4265.
- [49] Kotova, O.; Comby, S.; Lincheneau, C.; Gunnlaugsson, T. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3419.
- [50] Gu, Z.-G.; Chen, Z.; Fu, W.-Q.; Wang, F.; Zhang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 28585.
- [51] Feng, W.-X.; Yin, S.-Y.; Pan, M.; Wang, H.-P.; Fan, Y.-N.; Lü, X.-Q.; Su, C.-Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1742.
- [52] Chen, P.; Holten-Andersen, N. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1041.
- [53] Wang, S.; Wu, T.-Z.; Park, H.-J.; Peng, T.; Cao, L.-X.; Møllerup, S. K.; Yang, G.-Q.; Wang, N.; Peng, J.-B. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 1882.
- [54] Boddula, R.; Singh, K.; Giri, S.; Vaidyanathan, S. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10127.
- [55] Liu, L.; Fu, G.; Li, B.; Lü, X.; Wong, W.-K.; Jones, R. A. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 6762.
- [56] Zhang, A.; Sun, N.; Li, L.; Yang, Y.; Zhao, X.; Jia, H.; Liu, X.; Xu, B. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9933.
- [57] Tigaa, R. A.; Aerken, X.; Fuchs, A.; de Bettencourt-Dias, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5310.
- [58] Liu, H.; Chu, T.; Rao, Z.; Wang, S.; Yang, Y.; Wong, W.-T. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1545.
- [59] Wang, H.-Y.; Ding, Z.-J.; Li, Z.; Zhang, Y.; Li, H. *Colloid Polym. Sci.* **2018**, *296*, 53.
- [60] Feng, C.; Sun, J.-W.; Yan, P.-F.; Li, Y.-X.; Liu, T.-Q.; Sun, Q.-Y.; Li, G.-M. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4640.
- [61] Xiao, Y.; Wang, S.-H.; Zheng, F.-K.; Wu, M.-F.; Xu, J.; Liu, Z.-F.; Chen, J.; Lia, R.; Guo, G.-C. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 721.
- [62] Guo, P.-H.; Meng, Y.; Chen, Y.-C.; Li, Q.-W.; Wang, B.-Y.; Leng, J.-D.; Bao, D.-H.; Jia, J.-H.; Tong, M.-L.; *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8858.
- [63] Sutar, P.; Maji, T. K. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9417.
- [64] Kumar, P.; Soumya, S.; Prasad, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8068.
- [65] Silva, J. Y. R.; da Luz, L. L.; Mauricio, F. G. M.; Vasconcelos Alves, I. B.; Ferro, J. N. de S.; Barreto, E.; Júnior, S. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 16458.
- [66] Mahapatra, T. S.; Singh, H.; Maity, A.; Dey, A.; Pramanik, S. K.; Suresh, E.; Das, A. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9756.
- [67] Gao, X.; Chang, S.; Liu, H.; Liu, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**,

- 2837.
- [68] Gai, Y.; Guo, Q.; Xiong, K.; Jiang, F.; Li, C.; Li, X.; Chen, Y.; Zhu, C.; Huang, Q.; Yao, R.; Hong, M. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 940.
- [69] Fan, L.; Fan, W.; Li, B.; Zhao, X.; Zhang, X. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 10440.
- [70] Huang, W.; Pan, F.; Liu, Y.; Huang, S.; Li, Y.; Yong, J.; Li, Y.; Kirillov, A. M.; Wu, D. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6362.
- [71] Ma, M.-L.; Qin, J.-H.; Ji, C.; Xu, H.; Wang, R.; Li, B.-J.; Zang, S.-Q.; Hou, H.-W.; Batten, S. R. *J. Mater. Chem.* **2014**, *2*, 1085.
- [72] Mondal, S. S.; Behrens, K.; Matthes, P. R.; Schönfeld, F.; Nitsch, J.; Steffen, A.; Primus, P.-A.; Kumke, M. U.; Müller-Buschbaum, K.; Holdt, H.-J. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4623.
- [73] Xie, W.; Zhang, S.-R.; Du, D.-Y.; Qin, J.-S.; Bao, S.-J.; Li, J.; Su, Z.-M.; He, W.-W.; Fu, Q.; Lan, Y.-Q. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3290.
- [74] He, H.; Sun, F.; Borjigin, T.; Zhao, N.; Zhu, G. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3716.
- [75] Du, X.; Fan, R.; Qiang, L.; Wang, P.; Song, Y.; Xing, K.; Zheng, X.; Yang, Y. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2746.
- [76] Zhou, Z.; Li, Q.; Han, Y.; Xing, X.; Du, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 97831.
- [77] Li, X.-Y.; Shi, W.-J.; Wang, X.-Q.; Ma, L.-N.; Hou, L.; Wang, Y.-Y. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 4217.
- [78] Song, S.; Li, X.; Zhang, Y.-H.; Huo, R.; Ma, D. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5974.
- [79] Huo, R.; Li, X.; Ma, D. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3838.
- [80] Ma, D.; Huo, R.; Li, X. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6575.
- [81] da Luz, L. L.; F. B.; Viana, L.; Oliveira da Silva, G. C.; Gatto, C. C.; Fontes, A. M.; Malta, M.; Weber, I. T.; Rodrigues, M. O.; Júnior, S. A. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 6914.
- [82] Zhu, M.; Hao, Z.-M.; Song, X.-Z.; Meng, X.; Zhao, S.-N.; Song, S.-Y.; Zhang, H.-J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1912.
- [83] Jia, J.; Xu, J.; Wang, S.; Wang, P.; Gao, L.; Yu, M.; Fan, Y.; Wang, L. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6030.
- [84] Zhao, D.; Rao, X.; Yu, J.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G. *J. Solid State Chem.* **2015**, *230*, 287.
- [85] Shen, L.; Yang, L.; Fan, Y.; Wang, L.; Xu, J. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 9363.
- [86] Zhang, H.; Shan, X.; Ma, Z.; Zhou, L.; Zhang, M.; Lin, P.; Hu, S.; Ma, E.; Li R.; Du, S. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1367.
- [87] Tang, Q.; Liu, S.; Liu, Y.; He, D.; Miao, J.; Wang, X.; Ji, Y.; Zheng, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 289.
- [88] Zhou, Y.; Yan, B. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3456.
- [89] Zhou, Y.; Yan, B. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4063.
- [90] Lu, Y.; Yan, B. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15443.
- [91] Wang, Y.; Xing, S.-H.; Bai, F.-Y.; Xing, Y.-H.; Sun, L.-X. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12850.
- [92] Wei, Y.; Li, Q.; Sa, R.; Wu, K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1820.
- [93] Han, Y.; Yan, P.; Sun, J.; An, G.; Yao, X.; Li, Y.; Li, G. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4642.
- [94] Hao, J.; Yan, B. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6758.
- [95] Wei, Y.; Sa, R.; Wu, K. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18661.
- [96] Du, B.-B.; Zhu, Y.-X.; Pan, M.; Yue, M.-Q.; Hou, Y.-J.; Wu, K.; Zhang, L.-Y.; Chen, L.; Yin, S.-Y.; Fan, Y.-N.; Su, C.-Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12533.
- [97] Xu, L.; Xu, Y.; Li, X.; Wang, Z.; Sun, T.; Zhang, X. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16696.
- [98] Pan, M.; Du, B.-B.; Zhu, Y.-X.; Yue, M.-Q.; Wei, Z.-W.; Su, C.-Y. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 2440.
- [99] Liu, J.; Sun, W.; Liu, Z. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 25689.
- [100] Ramya, A. R.; Varughese, S.; Reddy, M. L. P. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10940.
- [101] Wu, L.-L.; Zhao, J.; Wang, H.; Wang, J. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4268.
- [102] Zhang, H.; Fan, R.; Dong, Y.; Chen, W.; Du, X.; Wang, P.; Yang, Y. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 3711.
- [103] Wang, W.; Wang, R.; Ge, Y.; Wu, B. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 42100.
- [104] Rong, J.; Zhang, W.; Bai, J. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7728.
- [105] Li, H.; Liu, H.-B.; Tao, X.-M.; Su, J.; Ning, P.-F.; Xu, X.-F.; Zhou, Y.; Gu, W.; Liu, X. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8427.
- [106] Yan, C.; Chen, L.; Pan, M.; Zhang, L.-Y.; Yin, S.-Y.; Zhu, Y.-X.; Wu, K.; Hou, Y.-J.; Su, C.-Y. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 3770.
- [107] Li, Y.; Li, S.; Yan, P.; Wang, X.; Yao, X.; An, G.; Li, G. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5067.
- [108] Park, J.; Oh, M. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8372.
- [109] Chen, B.; Feng, J. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7865.
- [110] Zhu, Q.; Zhang, L.; Vliet, K. V.; Miserez, A.; Holten-Andersen, N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 10409.
- [111] Zhang, T.; Zhai, Y.; Wang, H.; Zhu, J.; Xu, L.; Dong, B.; Song, H. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61468.

(Zhao, C.)