

RARE EARTH ORGANIC-INORGANIC
HYBRID LUMINESCENT MATERIALS

稀土有机-无机 杂化发光材料

张洪杰 牛春吉 冯婧 著



科学出版社

稀土有机-无机杂化发光材料

张洪杰 牛春吉 冯 婧 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一部稀土有机-无机杂化材料方面的学术专著,总结了作者团队多年来在该领域所取得的科研成果,同时也介绍了国内外相关研究进展。全书共分12章。第1章绪论,介绍杂化材料的研究意义、定义、分类、特点以及稀土有机-无机杂化材料研究的发展历程等;第2章稀土离子的光谱性质,介绍稀土离子的能级、电子跃迁形式、发光特点等;第3章发光稀土配合物,介绍稀土离子的配位化学特点及几类主要的发光稀土配合物等;第4章至第12章按杂化材料的种类分别介绍稀土配合物介孔杂化发光材料、稀土配合物大孔杂化材料、稀土配合物高分子杂化材料、稀土配合物多功能杂化材料、稀土配合物凝胶杂化发光材料、稀土配合物凝胶薄膜、稀土配合物自组装膜、稀土配合物LB膜、其他稀土杂化发光材料共9类稀土有机-无机杂化材料的制备及性能等。

本书内容丰富、全面,且极具创新性、先进性和系统性,可供从事化学、材料科学、稀土科技等方面研究、教学、生产的人员参考,也可作为相关专业的研究生、高年级本科生的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

稀土有机-无机杂化发光材料 / 张洪杰,牛春吉,冯婧著. —北京:科学出版社,2014.6

ISBN 978-7-03-040610-1

I. 稀… II. ①张…②牛…③冯… III. 稀土化合物-杂化-发光材料
IV. TB39

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第097416号

责任编辑:顾英利 张 星 / 责任校对:张凤琴
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年6月第一版 开本:720×1000 1/16

2014年6月第一次印刷 印张:26 3/4 插页:2

字数:526 000

定价:128.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

我国稀土资源丰富,且品种齐全。稀土元素具有独特的 4f 亚层电子结构,稀土激光和发光材料的优良性能均源于 4f 电子在其不同能级的跃迁(f-f 和 f-d 跃迁)。这些跃迁对光子能量的吸收与发射可以发生在真空紫外(VUV)-紫外(UV)-可见-近红外等很宽的光谱区,稀土光学材料在广阔的电磁波频谱中都获得了重要的应用。因此,稀土是巨大的发光和激光材料宝库。

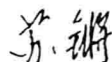
目前,在可见光区的稀土材料已广泛用于照明和显示,包括稀土节能荧光灯、稀土白光 LED、液晶显示屏内的冷阴极荧光灯或 LED 背光源、长余辉夜光安全标志及正在研发的 OLED 等,许多都已成为人们每天接触的日用品。稀土的光学温度传感器可用于超高速飞行物表面温度分布的成像以及高速旋转物温度的非接触测量。在近红外和中红外区,稀土已成为制备红外激光器、光纤与光波导放大器的重要新材料,在光通信、激光加工、测距、制导、激光核聚变等军用和民用领域已发挥了十分重要的作用。在紫外和真空紫外光区,稀土紫外发光材料可用于复印灯、光疗灯和无汞荧光灯的环保照明。在更高能区的射线和粒子的探测中,稀土发光材料作为探测 β 射线、 γ 射线和 X 射线的固体剂量器和闪烁晶体,用于航空、航天、安检的设备以及正电子发射断层成像的 PET 等检查癌症的医疗设备。通过稀土发光材料的上转换或下转换,有望提高太阳能电池的效率。利用上转换的特性,稀土可用于生物荧光探针和免疫分析,并有可能通过上转换的途径探索可见光区的激光器和光制冷。由此可见,稀土光学材料的应用十分广泛。

21 世纪是光子学、光子技术和光子产业的时代,稀土在光的产生、调制、传输、记录、存储和探测等光学产业链的各个环节发挥着不可替代的作用。杂化材料是继单组分材料、复合材料、梯度材料之后的第四代材料。这部著作所介绍的有机-无机杂化发光材料的研究属化学、物理学、高分子科学和材料科学等多学科的交叉前沿领域。杂化材料可将高分子中的聚合等化学反应和无机化学中的溶胶-凝胶过程及介观物理等巧妙地结合起来,同时利用化学键把无机物和有机物相连接,实现分子水平、纳米尺度复合或形成互穿网络,把稀土离子具有优异的发光性能及高聚物具有易加工成型等优良性能成功地集于一体,从而得到多功能发光材料。稀土有机-无机杂化发光材料在激光、信息传输、显示及国防军工领域具有广阔的应用前景。

这部专著总结了作者多年来从事稀土有机-无机杂化发光材料研究所取得的丰硕研究成果,同时介绍了这一热门研究领域的最新研究进展和发展前景,并列出

了重要的参考文献以便读者查阅。这部专著的出版,将会为从事此领域科研、教学、生产的相关人员提供创新的研究思路,并且对希望迅速了解稀土有机-无机杂化发光材料国内外研究和发展状况的人员也具有重要参考价值。相信这部专著的出版将对我国新型稀土发光材料研究与应用的发展起到有益的作用。

中国科学院院士
中山大学教授
中国科学院长春应用化学研究所研究员



2014年2月于广州

前 言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,也是人类物质文明与社会进步的重要标志之一。在世界经济和科学技术腾飞的 21 世纪,材料科学与化学的互促发展将人类的物质文明推向一个崭新的阶段。在各种材料竞相涌现的今天,材料领域的新型材料——有机-无机杂化材料是继单组分材料、复合材料和梯度材料之后的第四代材料。有机-无机杂化材料利用无机相和有机相之间的作用力,实现了分子水平、纳米尺度复合或形成互穿网络,兼具两类材料的优点,在固体染料激光、平板显示、信息传输、光电开关及航空航天等高科技领域显示了广阔的应用前景。我国是稀土大国,稀土储量和产量均居世界第一。稀土有机-无机杂化材料的研究将进一步拓宽稀土的应用领域,这对于将我国的稀土资源优势转化为技术和经济优势具有十分重要的意义。

近年来作者研究组在国家科学技术部、国家自然科学基金委员会以及中国科学院的强有力的资助下,围绕稀土有机-无机杂化材料这一国际热点研究进行了卓有成效的工作,取得了一批高水平创新性研究成果。相关成果得到了国际学术界同行的公认和赞誉,并且纷纷采用作者研究组的方法和技术开展研究工作,在本研究领域的迅速发展发挥了重要的推动作用。作者研究组的研究成果多次获奖,特别是 2011 年获国家自然科学基金二等奖。材料研究的迅速发展迫切需要高水平的反映其最新进展的专著出版,期待本书的出版能对提高我国有机-无机杂化材料的基础理论和研究水平有所贡献。

本书是总结作者多年来从事稀土有机-无机杂化材料研究所取得的研究成果的专著,同时也介绍了国内外相关研究进展。全书共分 12 章。第 1 章绪论,介绍杂化材料的研究意义、定义、分类、特点以及稀土有机-无机杂化材料研究的发展历程等;第 2 章稀土离子的光谱性质,介绍稀土离子的能级、电子跃迁形式、发光特点等;第 3 章发光稀土配合物,介绍稀土离子的配位化学特点及几类主要的发光稀土配合物等;第 4 章至第 12 章按杂化材料的种类分别介绍稀土配合物介孔杂化发光材料、稀土配合物大孔杂化材料、稀土配合物高分子杂化材料、稀土配合物多功能杂化材料、稀土配合物凝胶杂化发光材料、稀土配合物凝胶薄膜、稀土配合物自组装膜、稀土配合物 LB 膜、其他稀土杂化发光材料共 9 类稀土有机-无机杂化材料的制备及性能等。

饮水还须思源。正是由于国家科学技术部、国家自然科学基金委员会以及中国科学院的宝贵资助才使稀土有机-无机杂化材料的研究取得突破性进展,并由此

促使本书的问世。借此机会向国家科学技术部、国家自然科学基金委员会以及中国科学院谨致诚挚的谢意。科学出版社高质量的编辑、出版工作保证了本书的顺利出版。在本书的撰写、编辑、出版过程中,科学出版社的同志给予了多方指导和帮助,这使作者受益匪浅,在此表示由衷的感谢。还要感谢为稀土有机-无机杂化材料研究做出贡献的作者研究组的成员(含曾经工作过的成员),特别要感谢范伟强、孙丽宁、党颂、符连社、李斌和郭献敏博士完成了大量插图的修改和绘制等工作。最后感谢在本书的撰写、编辑、出版过程中所有做出有益工作的同事。

本书内容前沿性突出,有的尚处于研讨中,加之作者水平有限和时间仓促,因此尽管作者已经付出了颇为艰辛的努力,书中纰漏之处仍然在所难免。对此,作者深表歉意,并竭诚欢迎读者批评指正。

作 者

2014年2月于长春

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 有机-无机杂化材料的特点和分类	2
1.2.1 有机-无机杂化材料的特点	2
1.2.2 有机-无机杂化材料的分类	2
1.3 稀土有机-无机杂化材料研究的发展历程	3
1.3.1 物理杂化向化学杂化的转变	3
1.3.2 单一功能的杂化材料向多功能杂化材料的转变	4
1.3.3 单一基质向多样化基质的转变	6
1.4 基质	7
1.4.1 凝胶材料	7
1.4.2 介孔材料	8
1.4.3 大孔材料	9
1.4.4 高分子材料	9
1.4.5 其他基质材料	10
1.5 稀土有机-无机杂化材料的表征方法	10
1.5.1 X 射线粉末衍射	11
1.5.2 单晶 X 射线衍射	11
1.5.3 扫描电子显微镜和透射电子显微镜	11
1.5.4 固体 ²⁹ Si 核磁共振	11
1.5.5 氮气吸附/脱附等温线	12
1.5.6 磷光光谱、荧光光谱和荧光寿命	13
1.5.7 磁滞回线和零场冷/场冷曲线	13
1.6 小结	14
参考文献	14
第 2 章 稀土离子的光谱性质	19
2.1 稀土元素概述	19
2.2 稀土离子的价态	20

2.3	三价稀土离子的能级	21
2.4	稀土离子电子跃迁形式	22
2.4.1	稀土离子的 f-f 电子跃迁	22
2.4.2	稀土离子的 f-d 电子跃迁	23
2.4.3	稀土离子的电荷迁移带	23
2.5	稀土离子的发光特点	24
2.6	f-f 跃迁的谱线强度	25
2.6.1	超灵敏跃迁	25
2.6.2	Judd-Ofelt 理论	26
2.7	谱线位移	30
2.8	谱线劈裂	30
	参考文献	31
第3章	发光稀土配合物	33
3.1	概述	33
3.2	稀土离子的配位化学性质	34
3.2.1	稀土离子形成的配位键的特性	34
3.2.2	稀土离子的半径	34
3.2.3	稀土离子的配位原子	35
3.2.4	稀土离子的配位数	35
3.2.5	稀土配合物的结构	36
3.2.6	稀土离子与水分子的作用	36
3.3	稀土配合物的发光	36
3.3.1	有关稀土配合物发光的基本概念	36
3.3.2	有机化合物的发光	38
3.3.3	稀土配合物的荧光发射	43
3.3.4	稀土配合物的发光机理	45
3.3.5	稀土配合物发光的影响因素	47
3.3.6	增强稀土配合物荧光发射的途径	49
3.3.7	稀土配合物的近红外发光	50
3.4	几类主要的发光稀土配合物	50
3.4.1	稀土 β -二酮配合物	51
3.4.2	稀土羧酸配合物	54
3.4.3	稀土高分子配合物	56
3.4.4	低价稀土配合物	57
3.4.5	近红外发光稀土配合物	57

3.5 发光稀土配合物的应用研究	59
3.5.1 农业方面	59
3.5.2 防伪和装潢方面	59
3.5.3 生命科学方面	60
3.5.4 分析方面	61
3.5.5 光通信和激光方面	61
3.5.6 有机电致发光方面	62
参考文献	62
第4章 稀土配合物介孔杂化发光材料	65
4.1 概述	65
4.2 稀土配合物介孔杂化发光材料的基质材料	70
4.2.1 介孔材料	70
4.2.2 周期性介孔有机硅材料	83
4.3 稀土配合物介孔杂化发光材料的制备方法	91
4.3.1 浸渍法	91
4.3.2 离子交换法	95
4.3.3 共价键嫁接法	99
4.4 以 SBA-15 为基质的杂化发光材料	108
4.4.1 引言	108
4.4.2 发射红光的杂化材料	109
4.4.3 发射绿光的杂化材料	120
4.4.4 稀土配合物杂化近红外发光材料	124
4.5 以 MCM-41 为基质的杂化发光材料	139
4.5.1 引言	139
4.5.2 浸渍法制备的稀土配合物杂化发光材料	140
4.5.3 离子交换法制备的稀土配合物杂化发光材料	147
4.5.4 共价键嫁接法制备的稀土配合物杂化发光材料	151
4.6 以周期性介孔材料为基质的杂化发光材料	157
4.6.1 引言	157
4.6.2 TbDPS-PMO 样品的制备	158
4.6.3 基质材料 DPS-PMO 的结构	158
4.6.4 TbDPS-PMO 样品的荧光光谱	161
参考文献	163
第5章 稀土配合物大孔杂化材料	172
5.1 概述	172

5.2	大孔材料	173
5.2.1	大孔材料的定义	173
5.2.2	大孔材料的合成	174
5.2.3	大孔材料的分类	177
5.2.4	大孔材料的特性	178
5.2.5	大孔材料的化学修饰	179
5.3	铈与二苯甲酰甲烷、邻菲罗啉三元配合物大孔杂化材料	179
5.3.1	铈三元配合物大孔杂化材料样品的制备	180
5.3.2	铈三元配合物大孔杂化材料样品的形态及大孔结构	181
5.3.3	铈三元配合物大孔杂化材料样品的发光和磁性	183
5.4	共价键嫁接稀土(Eu、Tb)配合物的大孔杂化发光材料	187
5.4.1	铈和铽对氨基苯甲酸配合物大孔杂化发光材料样品的制备	188
5.4.2	铈和铽对氨基苯甲酸配合物大孔杂化发光材料样品的结构	189
5.4.3	铈和铽对氨基苯甲酸配合物大孔杂化发光材料样品的激发和发射光谱	191
5.5	小结	194
	参考文献	195
第6章	稀土配合物高分子杂化材料	199
6.1	概述	199
6.2	无机簇改性高分子材料	200
6.2.1	以硅氧簇为构筑单元的无机簇改性高分子材料	200
6.2.2	以锡氧簇为构筑单元的无机簇改性高分子材料	201
6.2.3	以过渡金属氧簇为构筑单元的无机簇改性高分子材料	202
6.2.4	以多酸为构筑单元的无机簇改性高分子材料	204
6.3	铈配合物高分子杂化发光材料	204
6.3.1	引言	204
6.3.2	杂化材料样品的制备	205
6.3.3	杂化材料样品的红外光谱和核磁共振谱	206
6.3.4	杂化材料样品的固体紫外-可见漫反射光谱	207
6.3.5	杂化材料样品的激发光谱	208
6.3.6	杂化材料样品的发射光谱	209
6.4	稀土配合物高分子杂化近红外发光材料	213
6.4.1	杂化材料样品的制备	213
6.4.2	杂化材料样品的结构特点	214
6.4.3	杂化材料样品的固体紫外-可见漫反射光谱	215

6.4.4 杂化材料样品的激发光谱和发射光谱	216
6.4.5 杂化材料样品的荧光寿命	220
6.5 小结	220
参考文献	221
第7章 稀土配合物多功能杂化材料	227
7.1 概述	227
7.2 以磁性二氧化硅纳米球为基质的稀土配合物杂化磁光双功能材料	228
7.2.1 可见荧光发射的稀土配合物杂化磁光双功能材料	228
7.2.2 近红外荧光发射的稀土配合物杂化磁光双功能材料	237
7.3 以磁性介孔纳米球为基质的铈配合物杂化磁光双功能材料	242
7.3.1 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ phen- Fe_3O_4 @MM 样品的制备	243
7.3.2 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ phen- Fe_3O_4 @MM 样品的形貌以及结构	244
7.3.3 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ phen- Fe_3O_4 @MM 样品的磁性	247
7.3.4 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ phen- Fe_3O_4 @MM 样品的发光	248
7.3.5 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ phen- Fe_3O_4 @MM 样品磁光性能的直观显示	249
7.4 小结	249
参考文献	250
第8章 稀土配合物凝胶杂化发光材料	254
8.1 概述	254
8.1.1 有机染料的凝胶杂化发光材料	254
8.1.2 稀土离子的凝胶杂化发光材料	255
8.1.3 稀土配合物的凝胶杂化发光材料	256
8.2 溶胶和凝胶的简介	258
8.2.1 溶胶	258
8.2.2 凝胶	259
8.3 溶胶-凝胶技术	260
8.3.1 溶胶-凝胶技术的基本原理	260
8.3.2 溶胶-凝胶技术的工艺流程	261
8.3.3 溶胶-凝胶技术的特点	262
8.4 稀土配合物凝胶杂化发光材料的制备方法	262
8.4.1 预掺杂法	262
8.4.2 后掺杂法	263
8.4.3 原位合成法	263
8.4.4 共价键嫁接法	264

8.5	稀土配合物凝胶杂化近红外发光材料	265
8.5.1	共价键嫁接稀土($L_n = Er, Nd, Yb, Sm$)配合物凝胶杂化近红外发光材料	265
8.5.2	钛配合物凝胶杂化近红外发光材料	279
8.6	铕配合物凝胶杂化发光材料	290
8.6.1	引言	290
8.6.2	$Eu(DBM-Si)_3(H_2O)_2-GEL$ 和 $Eu(DBM-OH)_3(H_2O)_2/GEL$ 样品的制备	291
8.6.3	$Eu(DBM-Si)_3(H_2O)_2-GEL$ 和 $Eu(DBM-OH)_3(H_2O)_2/GEL$ 样品的形貌	293
8.6.4	$Eu(DBM-Si)_3(H_2O)_2-GEL$ 和 $Eu(DBM-OH)_3(H_2O)_2/GEL$ 样品的结构	294
8.6.5	$Eu(DBM-Si)_3(H_2O)_2-GEL$ 和 $Eu(DBM-OH)_3(H_2O)_2/GEL$ 样品的红外光谱	294
8.6.6	$Eu(DBM-Si)_3(H_2O)_2-GEL$ 和 $Eu(DBM-OH)_3(H_2O)_2/GEL$ 样品中的天线效应	295
8.6.7	$Eu(DBM-Si)_3(H_2O)_2-GEL$ 和 $Eu(DBM-OH)_3(H_2O)_2/GEL$ 样品的发射光谱	297
8.6.8	$Eu(DBM-Si)_3(H_2O)_2-GEL$ 和 $Eu(DBM-OH)_3(H_2O)_2/GEL$ 样品的荧光光谱参数	298
8.7	铽配合物凝胶杂化发光材料	300
8.7.1	引言	300
8.7.2	$Tb(Tfacac)_3phen/GGET$ 和 $Tb(Tfacac)_3phen/GET$ 样品的制备	301
8.7.3	$Tb(Tfacac)_3phen/GGET$ 和 $Tb(Tfacac)_3phen/GET$ 样品的光谱	302
8.7.4	改性凝胶基质对杂化材料中配合物浓度猝灭的抑制作用	304
8.7.5	样品的荧光寿命	305
8.8	小结	306
	参考文献	307
第9章	稀土配合物凝胶薄膜	312
9.1	概述	312
9.2	稀土杂多化合物的聚酯凝胶薄膜	313
9.2.1	稀土杂多化合物的聚酯凝胶薄膜样品的制备	314
9.2.2	稀土杂多化合物的聚酯凝胶薄膜样品的紫外光谱	315
9.2.3	稀土杂多化合物的聚酯凝胶薄膜样品的激发光谱和发射光谱	316
9.2.4	稀土杂多化合物的聚酯凝胶薄膜样品的荧光寿命	323

9.3 共价键嫁接铽配合物的凝胶薄膜	323
9.3.1 铽配合物凝胶薄膜样品的制备	325
9.3.2 TbDPS-凝胶薄膜样品的结构特点	325
9.3.3 TbDPS-凝胶薄膜样品的紫外-可见吸收光谱	326
9.3.4 TbDPS-凝胶薄膜样品的激发光谱	327
9.3.5 TbDPS-凝胶薄膜样品的发射光谱	328
9.3.6 TbDPS-凝胶薄膜样品的荧光寿命	329
9.4 掺杂铈配合物的改性凝胶薄膜	329
9.4.1 Eu(TTA) ₃ phen/改性凝胶薄膜样品的制备	330
9.4.2 Eu(TTA) ₃ phen/改性凝胶薄膜样品的激发光谱	331
9.4.3 Eu(TTA) ₃ phen/改性凝胶薄膜样品的发射光谱	331
9.5 小结	331
参考文献	333
第10章 稀土配合物自组装膜	335
10.1 概述	335
10.1.1 自组装技术	335
10.1.2 自组装膜的应用研究	336
10.1.3 稀土配合物自组装膜的研究进展	337
10.2 1:10型稀土杂多化合物自组装膜的制备及发光性能	338
10.2.1 1:10型稀土杂多化合物自组装膜样品的制备	339
10.2.2 EuW ₁₀ /APS自组装膜样品的光谱	339
10.2.3 DyW ₁₀ /APS自组装膜样品的激发光谱和发射光谱	342
10.2.4 1:10型稀土杂多化合物自组装膜样品的荧光寿命	344
10.3 铈杂多化合物/聚合物自组装多层膜的制备及发光性能	344
10.3.1 铈杂多化合物/聚合物自组装多层膜样品的制备	345
10.3.2 EuSiW ₁₁ /PAA/APS自组装多层膜样品的紫外吸收光谱	345
10.3.3 EuSiW ₁₁ /PAA/APS自组装多层膜样品的形貌	346
10.3.4 EuSiW ₁₁ /PAA/APS自组装多层膜样品的激发光谱	347
10.3.5 EuSiW ₁₁ /PAA/APS自组装多层膜样品的发射光谱	349
10.3.6 EuSiW ₁₁ /PAA/APS自组装多层膜样品的荧光寿命	350
10.4 小结	350
参考文献	351
第11章 稀土配合物LB膜	353
11.1 概述	353
11.1.1 LB膜技术	353

11.1.2	稀土配合物 LB 膜的研究进展	355
11.2	铽苯甲酸衍生物配合物 LB 膜	357
11.2.1	铽苯甲酸衍生物配合物 LB 膜样品的制备	358
11.2.2	铽苯甲酸衍生物配合物 LB 膜样品的表面压-面积等温线	358
11.2.3	铽苯甲酸衍生物配合物 LB 膜样品的形貌与结构	359
11.2.4	铽苯甲酸衍生物配合物 LB 膜样品的光谱	360
11.2.5	铽苯甲酸衍生物配合物 LB 膜样品的荧光寿命	362
11.3	系列稀土邻苯二甲酸单酯配合物 LB 膜	362
11.3.1	系列稀土邻苯二甲酸单酯配合物 LB 膜样品的成膜性能	362
11.3.2	系列稀土邻苯二甲酸单酯配合物 LB 膜样品的结构	363
11.3.3	系列稀土邻苯二甲酸单酯配合物 LB 膜样品的红外光谱及紫外吸收光谱	364
11.3.4	系列稀土邻苯二甲酸单酯配合物 LB 膜样品的发光	365
11.3.5	Tb ³⁺ 邻苯二甲酸单酯配合物 LB 膜样品的荧光寿命	367
11.3.6	组合 LB 膜的发光	368
11.4	系列稀土杂多化合物杂化 LB 膜	368
11.4.1	稀土杂多化合物杂化 LB 膜样品的制备	369
11.4.2	稀土杂多化合物杂化 LB 膜样品的形貌	369
11.4.3	稀土杂多化合物杂化 LB 膜样品的特性	371
11.5	小结	376
	参考文献	377
第 12 章	其他稀土杂化发光材料	381
12.1	稀土配合物插层发光材料	381
12.1.1	层状化合物	382
12.1.2	Eu(DBM) ₃ phen/ α -ZrP 和 Tb(acac) ₃ phen/ α -ZrP 样品的制备	383
12.1.3	Eu(DBM) ₃ phen/ α -ZrP 和 Tb(acac) ₃ phen/ α -ZrP 样品的结构	384
12.1.4	Eu(DBM) ₃ phen/ α -ZrP 和 Tb(acac) ₃ phen/ α -ZrP 样品的紫外-可见吸收光谱	385
12.1.5	Eu(DBM) ₃ phen/ α -ZrP 和 Tb(acac) ₃ phen/ α -ZrP 样品的激发光谱和发射光谱	386
12.1.6	插层发光材料的基质 α -磷酸氢锆对稀土发光的作用	387
12.2	稀土配合物/聚合物透明发光树脂	389
12.2.1	引言	389
12.2.2	稀土配合物/聚合物透明发光树脂样品的制备方法	390
12.2.3	稀土配合物/聚合物透明发光树脂样品的性能	390

12.3 掺杂 Eu^{3+} 的一维多孔二氧化锡纳米材料	394
12.3.1 引言	394
12.3.2 基质材料二氧化锡简介	395
12.3.3 样品的制备	396
12.3.4 前驱体 Ph_3SnOH 的形貌和结构	397
12.3.5 多孔 SnO_2 纳米棒样品的形貌和结构	397
12.3.6 多孔 $\text{SnO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米棒样品的形貌、结构和光谱	400
12.4 小结	404
参考文献	405
索引	409
彩图	

第 1 章 绪 论

1.1 概 述

当今世界经济的繁荣和科学技术的发展以信息科学、生命科学和材料科学为三大支柱。材料是一切技术发展的物质基础,也是人类进化的重要里程碑。特别是材料科学的发展与化学的发展相互促进,更显示出巨大的生命力。随着科学技术的发展,具有单一功能的材料已不能满足人们的需要,复合化、低维化及智能化是现代材料发展的趋势。通过将单一功能的两种或多种材料的功能复合,使其性能互补和优化,可以制备出性能更加优异的杂化材料,这是当前材料领域的研究热点之一。

有机-无机杂化材料自 20 世纪 80 年代问世以来,引起了人们的极大关注。有机-无机杂化材料利用无机相和有机相之间的作用力,实现了有机材料和无机材料的分子水平或纳米水平复合,将有机材料和无机材料的优势集于一体,从而获得了具有优异性能的新材料。这种将无机材料与有机材料在分子或纳米水平上杂化的研究已成为无机化学、高分子科学及材料科学交叉的前沿领域。杂化材料可以充分体现各组分的优势,它是继单组分材料、复合材料(两种物质复合而成,有明显的界面,相区尺寸在微米级以上)、梯度材料(两种物质的组分呈梯度变化,没有明显的相界面)之后的第四代新材料。

我国稀土储量丰富、矿藏分布广、所含稀土元素种类齐全,为稀土新材料研究提供了得天独厚的资源。稀土元素因其独特的 4f 亚层电子结构,表现出丰富的光、电、磁、催化等性质,被誉为“新材料的宝库”。在稀土功能材料的研究中,稀土发光材料是一个研究最为广泛、最为重要的领域。稀土有机-无机杂化发光材料是稀土发光材料的一个重要分支,其研究是将稀土有机配合物与一定的基质材料组装而形成杂化材料。稀土有机配合物发射量子效率高、发光性能好,但它的弱点是光学、热学及化学稳定性较差,因而限制了其在很多领域的实际应用。然而,基质材料大多具有良好的光学、热学和化学稳定性,尤其是凝胶、介孔材料和高分子材料等主体基质材料不仅具有良好的光学、热学和化学稳定性,而且能明显改变客体分子(稀土有机配合物)或离子的化学微环境,从而影响客体分子或离子的发光性能。因此,将二者复合是改善稀土有机配合物的光学、热学、化学稳定性及荧光性能,进而开发新型稀土有机-无机杂化发光材料的新途径。这对于提升我国高技术