



同济大学 1907-2017  
Tongji University



同济博士论丛  
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

乔晓菲 闫冰 著

# 化学键组装多元稀土/无机/有机/高分子 杂化发光材料的研究

Investigation on the Chemical Bonding Assembly of  
Rare-earth / Inorganic / Organic / Polymeric  
Luminescence Hybrids



同济大学出版社  
TONGJI UNIVERSITY PRESS



同济博士论丛  
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

乔晓菲 闫冰 著

# 化学键组装多元稀土/无机/有机/高分子 杂化发光材料的研究

Investigation on the Chemical Bonding Assembly of  
Rare-earth / Inorganic / Organic / Polymeric  
Luminescence Hybrids



同济大学出版社  
TONGJI UNIVERSITY PRESS

## 内 容 提 要

本书着重对功能桥分子以及聚合物前驱体进行了设计和构筑。作者将配合物、无机基质和聚合物三者以三种接枝方式构筑于同一基元中,结合溶胶-凝胶技术制备出多元稀土/无机/有机/高分子杂化发光材料,并对其微结构、热稳定性以及光物理性质进行了研究。本书的研究结果对功能杂化材料的应用开发具有很大的参考价值,并且有望在今后的多功能器件的设计和生产方面得到广泛的应用。

本书可作为从事功能杂化材料研究的研发及工程技术人员的参考用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

化学键组装多元稀土/无机/有机/高分子杂化发光材料的研究 / 乔晓菲, 闫冰著. — 上海: 同济大学出版社, 2018.9

(同济博士论丛 / 伍江总主编)

ISBN 978-7-5608-7045-8

I. ①化… II. ①乔…②闫… III. ①化学键-组装-发光材料-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 103986 号

---

# 化学键组装多元稀土/无机/有机/高分子杂化发光材料的研究

乔晓菲 闫 冰 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 蒋卓文 助理编辑 翁 晗  
责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

---

出版发行 同济大学出版社 [www.tongjipress.com.cn](http://www.tongjipress.com.cn)

(地址: 上海市四平路 1239 号 邮编: 200092 电话: 021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 12.25

字 数 245 000

版 次 2018 年 9 月第 1 版 2018 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-7045-8



---

定 价 60.00 元

---

本书若有印装质量问题, 请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

# “同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强  
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

## “同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 丁晓强 | 万 钢 | 马卫民 | 马在田 | 马秋武 | 马建新 |
| 王 磊 | 王占山 | 王华忠 | 王国建 | 王洪伟 | 王雪峰 |
| 尤建新 | 甘礼华 | 左曙光 | 石来德 | 卢永毅 | 田 阳 |
| 白云霞 | 冯 俊 | 吕西林 | 朱合华 | 朱经浩 | 任 杰 |
| 任 浩 | 刘 春 | 刘玉擎 | 刘滨谊 | 闫 冰 | 关佶红 |
| 江景波 | 孙立军 | 孙继涛 | 严国泰 | 严海东 | 苏 强 |
| 李 杰 | 李 斌 | 李凤亭 | 李光耀 | 李宏强 | 李国正 |
| 李国强 | 李前裕 | 李振宇 | 李爱平 | 李理光 | 李新贵 |
| 李德华 | 杨 敏 | 杨东援 | 杨守业 | 杨晓光 | 肖汝诚 |
| 吴广明 | 吴长福 | 吴庆生 | 吴志强 | 吴承照 | 何品晶 |
| 何敏娟 | 何清华 | 汪世龙 | 汪光焘 | 沈明荣 | 宋小冬 |
| 张 旭 | 张亚雷 | 张庆贺 | 陈 鸿 | 陈小鸿 | 陈义汉 |
| 陈飞翔 | 陈以一 | 陈世鸣 | 陈艾荣 | 陈伟忠 | 陈志华 |
| 邵嘉裕 | 苗夺谦 | 林建平 | 周 苏 | 周 琪 | 郑军华 |
| 郑时龄 | 赵 民 | 赵由才 | 荆志成 | 钟再敏 | 施 骞 |
| 施卫星 | 施建刚 | 施惠生 | 祝 建 | 姚 熹 | 姚连璧 |

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 袁万城 | 莫天伟 | 夏四清 | 顾 明 | 顾祥林 | 钱梦騄 |
| 徐 政 | 徐 鉴 | 徐立鸿 | 徐亚伟 | 凌建明 | 高乃云 |
| 郭忠印 | 唐子来 | 閻耀保 | 黄一如 | 黄宏伟 | 黄茂松 |
| 戚正武 | 彭正龙 | 葛耀君 | 董德存 | 蒋昌俊 | 韩传峰 |
| 童小华 | 曾国荪 | 楼梦麟 | 路秉杰 | 蔡永洁 | 蔡克峰 |
| 薛 雷 | 霍佳震 |     |     |     |     |

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姍 蒋卓文

# 总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

# 论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版110余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017年5月

# 前言

由于单纯的稀土配合物具有难以克服的较差的光、热稳定性,荧光容易被水分子猝灭等缺点,因此,通过化学键将稀土配合物接枝到无机物基质或者具有优良透明性、延伸性以及易加工性的高分子材料基质上,制备出具有较好的光学性能和化学、热学稳定性的有机-无机杂化材料则成为目前研究的热点。本书在前人工作的基础上,着重对功能桥分子以及聚合物前驱体进行设计和构筑,将配合物、无机基质和聚合物三者以三种接枝方式构筑于同一个基元中,结合溶胶-凝胶技术制备出多元稀土/无机/有机/高分子发光杂化材料,并对其微结构、热稳定性及光物理性质进行了研究。本研究主要分为以下三个方面:

第一方面,设计和构筑化学改性的功能桥分子是制备多元稀土/无机/有机/高分子发光杂化材料的关键。本书选择了芳香羧酸类(对羟基苯甲酸、2-羟基-3-甲基-苯甲酸)、氮杂环类(2-羟基烟酸)、 $\beta$ -二酮类(噻吩甲酰三氟丙酮、 $\beta$ -萘甲酰三氟丙酮)和大环杯芳烃衍生物(四叔丁基溴丙氧基杯芳烃及其衍生物)等有机配体,采用羟基修饰路线进行化学改性,合成了一系列功能桥分子,并进一步通过配位和水解缩聚反应将它们引入无机/有机/聚合物杂化体系中,并研究了不同的配体结构对稀土离子发光性能和微观形貌的影响。

第二方面,含长碳链聚合物的引入,取代了材料中的水分子,降低了羟基振动引起的荧光猝灭效应;参与了能量的吸收和传递过程,对稀土离子的荧光起到了一定的敏化作用;聚合物自身具有的共轭刚性平面,对配合物的结构起了固定的作用,从而影响了最终材料的发光性能。本书是根据聚合物引入杂化体系方式的不同来选择聚合物的,可分为配位,水解缩聚和自由基加聚三种方式,选择了聚甲基丙烯酸(甲酯)类、聚乙烯基吡啶(吡咯烷酮)类以及丙烯酰胺、4-乙烯基苯硼酸、N-乙烯基苯邻二甲酰亚胺,反式-苯乙烯基乙酸等单体,制备了一系列发光性能良好的多元杂化材料,并研究了带有不同官能团的、以不同方式引入以及具有不同长度碳链的聚合物对杂化材料的发光性能、热稳定性以及微观形貌的影响。

第三方面,本书选择了在可见区域发红光的铕离子、发绿光的铽离子,在红外区发光的钕离子以及过渡系金属锌离子作为中心离子,制备多元杂化材料,并且研究了其发光性能、热稳定性以及微观形貌。

# 目 录

总序

论丛前言

前言

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 .....                    | 1  |
| 1.1 概述 .....                      | 1  |
| 1.2 无机/有机杂化材料研究进展 .....           | 2  |
| 1.2.1 无机/有机杂化材料的分类 .....          | 3  |
| 1.2.2 有机-杂化材料的制备方法 .....          | 4  |
| 1.2.3 无机/有机杂化材料的应用 .....          | 10 |
| 1.3 稀土有机配合物及无机/有机杂化发光材料研究进展 ..... | 13 |
| 1.3.1 稀土有机配合物的研究进展 .....          | 13 |
| 1.3.2 稀土杂化发光材料研究进展概述 .....        | 15 |
| 1.3.3 稀土杂化发光材料研究展望 .....          | 20 |
| 1.4 研究的主要内容和意义 .....              | 20 |
| 第 2 章 实验部分 .....                  | 22 |
| 2.1 实验思路和设计 .....                 | 22 |

|       |                                                                                              |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2   | 实验试剂及仪器 .....                                                                                | 22 |
| 2.3   | 主要表征和测试手段 .....                                                                              | 23 |
| 2.4   | 本书中改性桥分子和聚合物前驱体结构及其简写 .....                                                                  | 24 |
| <br>  |                                                                                              |    |
| 第3章   | 基于配位嫁接方式制备含氮杂环类、芳香羧酸类、 $\beta$ -二酮类、<br>杯芳烃衍生物类多元稀土/无机/有机/高分子杂化发光<br>体系 .....                | 26 |
| 3.1   | 引言 .....                                                                                     | 26 |
| 3.2   | 氮杂环类、芳香羧酸类、 $\beta$ -二酮类、杯芳烃衍生物类二元及三元<br>稀土/无机/有机/高分子杂化发光材料的制备 .....                         | 27 |
| 3.2.1 | 实验试剂及仪器 .....                                                                                | 27 |
| 3.2.2 | 合成路线 .....                                                                                   | 28 |
| 3.3   | 结果与讨论 .....                                                                                  | 34 |
| 3.3.1 | 基于2-羟基烟酸桥分子及稀土二元、三元杂化材料的<br>表征 .....                                                         | 34 |
| 3.3.2 | 基于对羟基苯甲酸桥分子及稀土二元、三元杂化材料的<br>表征 .....                                                         | 48 |
| 3.3.3 | 基于噻吩甲酰三氟丙酮桥分子及稀土三元杂化<br>材料的表征 .....                                                          | 60 |
| 3.3.4 | 基于 $\beta$ -萘甲酰三氟丙酮桥分子及稀土三元杂化材料的<br>表征 .....                                                 | 74 |
| 3.3.5 | 基于5,11,17,23-四叔丁基-25,27-二羟基-26,<br>28-溴丙氧基杯[4]芳烃桥分子及稀土二元、三元<br>杂化材料的表征 .....                 | 82 |
| 3.3.6 | 基于5,11,17,23-四叔丁基-25,27-二羟基-26-<br>(1-(9-腺嘌呤)-丙氧基)-28-溴丙氧基杯[4]<br>芳烃桥分子及稀土二元、三元杂化材料的表征 ..... | 95 |

|                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.4 本章小结 .....                                                                  | 105        |
| <b>第4章 基于共水解缩聚嫁接方式制备含芳香羧酸类和<math>\beta</math>-二酮类多元稀土/无机/有机/高分子杂化发光体系 .....</b> | <b>107</b> |
| 4.1 引言 .....                                                                    | 107        |
| 4.2 基于噻吩甲酰三氟丙酮桥分子及稀土二元、三元杂化发光材料的制备 .....                                        | 109        |
| 4.2.1 实验试剂及仪器 .....                                                             | 109        |
| 4.2.2 合成路线 .....                                                                | 109        |
| 4.2.3 基于噻吩甲酰三氟丙酮桥分子及多元稀土杂化材料的表征 .....                                           | 112        |
| 4.3 基于2-羟基-3-甲基-苯甲酸桥分子及稀土二元、三元杂化发光材料的制备 .....                                   | 123        |
| 4.3.1 实验试剂及仪器 .....                                                             | 123        |
| 4.3.2 合成路线 .....                                                                | 123        |
| 4.3.3 基于羟基修饰的芳香羧酸桥分子、聚乙二醇前驱体及杂化发光材料的表征 .....                                    | 125        |
| 4.4 本章小结 .....                                                                  | 137        |
| <b>第5章 基于自由基加聚嫁接方式制备含苯硼酸类、不饱和羧酸类多元稀土/无机/有机/高分子杂化发光体系 .....</b>                  | <b>138</b> |
| 5.1 引言 .....                                                                    | 138        |
| 5.2 基于反式-苯乙烯基乙酸和4-乙烯基苯硼酸多元稀土/无机/有机/高分子杂化发光材料的制备 .....                           | 139        |
| 5.2.1 实验试剂及仪器 .....                                                             | 139        |
| 5.2.2 合成路线 .....                                                                | 139        |
| 5.2.3 基于反式-苯乙烯基乙酸和4-乙烯基苯硼酸多元稀土/                                                 |            |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 无机/有机/高分子杂化发光材料的表征 ..... | 143 |
| 5.3 本章小结 .....           | 157 |
| 第 6 章 结论 .....           | 158 |
| 参考文献 .....               | 161 |
| 后记 .....                 | 179 |

# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 概 述

在当今这个经济飞速发展的社会,人类的日常生活与材料息息相关,人类是通过对光、声、电的感知来了解世界的,所以光学材料在人类生活中就显得非常重要。稀土元素具有特殊的电子层结构,因此表现出优异的光学性能<sup>[1,2]</sup>。我国具有丰富的稀土战略资源,产量和储量均位于世界首列,因此稀土发光材料的研究对整个国家和社会都有着非常重要的意义。目前稀土发光材料已经广泛地应用于照明设备、彩色电视机荧光屏、大屏幕彩色显示板、电脑显示器、X 射线增感屏、X 射线断层扫描(CT)医疗诊断技术和荧光免疫检测分析等诸多方面。此外,稀土发光材料在冶金、农业、医疗卫生、国防、市容建设和高能物理等领域也起着重要的作用。

随着科学技术的不断发展,单一组分的材料已经不能满足人们的各种需求,20 世纪 80 年代,“无机/有机杂化材料”的全新概念进入人们的视野。通过两种或多种材料在组成和结构的复合、杂化,达到功能的互补和优化,从而制备出各式各样性能优异的杂化材料。如今,在溶胶-凝胶技术上发展起来的无机/有机杂化材料已经成为介于有机聚合物与无机物之间的一