

混合稀土配合物白光材料：配体天线效应、异核设计与发光调控

王凯祥

兰州交通大学化学化工学院，甘肃 兰州

收稿日期：2026年7月29日；录用日期：2026年9月2日；发布日期：2026年9月11日

摘 要

混合稀土配合物白光材料因兼具稀土离子窄带发射、长荧光寿命和有机配体强光吸收等优势，成为固态照明与光学传感领域的研究热点。本文以“配体天线-异核设计-发光调控”三要素为框架，系统评述了该领域的最新进展。首先，阐明天线效应中配体三重态能级与稀土离子激发态能级的匹配原则，以及Eu³⁺/Tb³⁺间能量传递和浓度效应对发光色坐标的调控规律。其次，分类讨论离散型、掺杂型和MOF型异核稀土配合物的白光设计策略，指出掺杂型体系凭借连续可调的金属比例在色坐标精细调控方面优势突出，而稀土MOF则通过多组分协同实现高显色指数(CRI达88.7)的暖白光发射。再次，聚焦d-f异金属配合物的协同敏化机制，强调Zn²⁺/Cd²⁺配合物作为“干净”天线可有效避免d-d跃迁干扰，而Ir³⁺/Pt³⁺贵金属体系则通过MLCT态拓展激发窗口并提高量子产率(最高达59%)。随后，从配体功能化修饰、双配体协同和桥连工程三方面总结光谱工程策略，揭示辅助配体对能量传递路径的关键调控作用。在应用层面，评述了白光LED器件和比率温度传感(最大相对灵敏度7.94%·K⁻¹)的代表性成果。最后，指出固态量子效率低、热稳定性不足和规模化合成困难等挑战，并对AIE配体结合、机器学习辅助筛选及柔性集成等未来方向进行展望。

关键词

混合稀土配合物，白光发射，天线效应，能量传递，d-f异金属配合物，金属-有机框架

White-Light-Emitting Mixed Lanthanide Complexes: Ligand Antenna Effect, Heteronuclear Design, and Luminescence Tuning

Kaixiang Wang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

文章引用: 王凯祥. 混合稀土配合物白光材料：配体天线效应、异核设计与发光调控[J]. 有机化学研究, 2026, 14(3): 392-402. DOI: 10.12677/jocr.2026.143034

Abstract

White-light-emitting mixed lanthanide complexes, combining the narrow-band emission and long luminescence lifetimes of lanthanide ions with the strong light-harvesting ability of organic ligands, have emerged as promising materials for solid-state lighting and optical sensing. This review systematically evaluates recent advances in this field within the framework of “ligand antenna-heteronuclear design-luminescence regulation.” We first elucidate the energy matching principle between ligand triplet states and lanthanide excited states in the antenna effect, as well as the roles of $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ energy transfer and concentration effects in tuning emission chromaticity. Three categories of heteronuclear lanthanide complexes—discrete, doped, and MOF-based—are discussed, highlighting that doped systems enable precise color tuning through continuous metal-ratio adjustment, while lanthanide MOFs achieve warm white light with high color rendering index (CRI up to 88.7) via multicomponent synergy. The cooperative sensitization mechanism in d-f heterometallic complexes is then emphasized, where $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ complexes serve as “clean” antennas avoiding d-d transition interference, and $\text{Ir}^{3+}/\text{Pt}^{3+}$ noble-metal systems extend excitation windows and enhance quantum yields (up to 59%) through MLCT states. Spectral engineering strategies are summarized from ligand functionalization, dual-ligand synergy, and bridging ligand design, revealing the critical role of ancillary ligands in modulating energy transfer pathways. Representative applications in white LEDs and ratiometric temperature sensing (maximum relative sensitivity $7.94\% \cdot \text{K}^{-1}$) are reviewed. Finally, remaining challenges—low solid-state quantum efficiency, insufficient thermal stability, and scalable synthesis—are discussed, along with future directions including AIE ligand integration, machine-learning-assisted screening, and flexible device integration.

Keywords

Mixed Lanthanide Complexes, White-Light Emission, Antenna Effect, Energy Transfer, d-f Heterometallic Complexes, Metal-Organic Frameworks

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

白光发射材料在固态照明、显示技术和光学传感等领域具有不可替代的战略地位。在众多白光材料体系中，混合稀土配合物凭借稀土离子独特的 4f 电子跃迁所赋予的窄带发射、长荧光寿命和大 Stokes 位移等优势，成为构建高效、高色纯度白光发射材料的重要平台。然而，稀土离子的 f-f 跃迁本质上是禁阻的，摩尔吸光系数极低，难以通过直接激发实现有效发光。这一根本性挑战催生了“天线效应” (antenna effect) 概念的提出与发展——通过有机配体作为光捕获天线，将吸收的能量通过分子内能量转移传递给稀土离子，从而敏化其特征发光。

在白光发射的实现路径上，混合稀土配合物展现出独特的优势：通过在同一分子或材料体系中组合发射不同颜色光的稀土离子(如 Eu^{3+} 红光、 Tb^{3+} 绿光、 Dy^{3+} 黄光、 Tm^{3+} 蓝光等)，并借助配体向不同稀土离子的差异化能量传递，可以精确调控红绿蓝三基色发射的比例，从而实现色坐标可调的白光输出[1]。值得注意的是，基于镧系配位组装体的单组分白光材料在近期研究中取得了重要突破，其结构多样性和发

光可调性为白光发射材料的开发提供了广阔的设计空间[2]。此外，d 区过渡金属离子的引入为稀土发光敏化提供了全新的通道——金属到配体电荷转移(MLCT)激发态可以有效地将能量传递给稀土离子，拓展激发窗口并提高能量传递效率。

本文以“配体天线-异核设计-发光调控”三要素为框架，系统评估混合稀土配合物白光材料的研究进展：从有机配体的天线效应(β -二酮、羧酸、席夫碱等体系)到异核稀土间的能量传递机制，再到 d-f 异金属协同敏化策略，揭示不同设计策略在色坐标调控、量子效率提升和功能集成方面的优势与适用边界，以期为高性能白光稀土配合物的理性设计提供参考。

2. 稀土配合物的发光机制与天线效应

2.1. 配体天线效应：从吸收到敏化

稀土配合物发光的基础在于有机配体的天线效应，包含三个相互关联的步骤：配体吸收光子发生 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁、 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜越(ISC)、以及 $T_1 \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ 共振能级的能量传递。总体量子效率由每一步的量子产率共同决定，其中系间窜越效率和三重态能级位置是最关键的两个参数[1]。值得注意的是，配体的 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜越效率受 El-Sayed 规则支配——涉及 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的配体(如羰基化合物)通常具有更高的 ISC 速率常数，这解释了 β -二酮类配体在稀土敏化中的突出表现(图 1)。

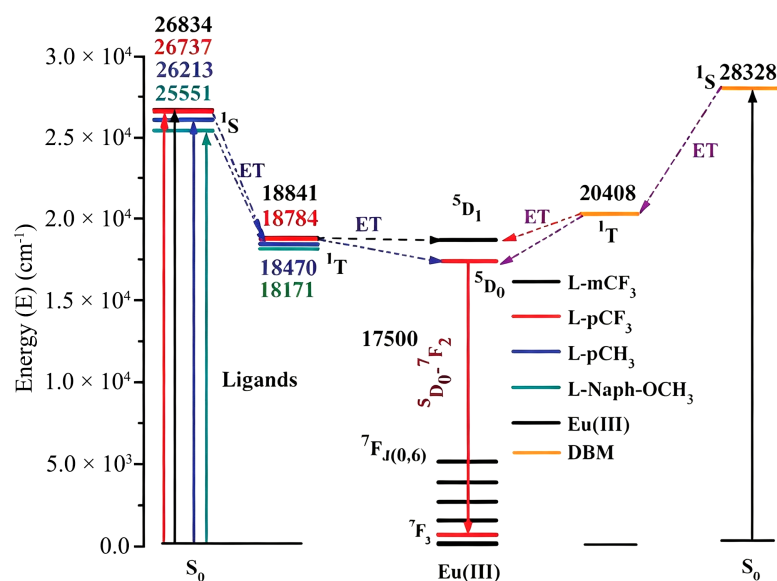


Figure 1. Schematic diagram of antenna effect principle [1]

图 1. 天线效应原理示意图[1]

实现高效天线效应需满足两个关键条件：其一，配体的三重态能级必须高于稀土离子接受能级，且能隙处于合适范围——能隙过大($\Delta E > 4000 \text{ cm}^{-1}$)则能量传递效率低，配体三重态倾向于以磷光或非辐射方式失活；能隙过小($\Delta E < 2000 \text{ cm}^{-1}$)则可能发生能量回传，使激发能通过非辐射弛豫耗散，最优窗口约为 $2000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ [3]。其二，配体与稀土离子之间需形成有效的电子耦合，这取决于配位构型、金属-配体距离以及配体的电子结构。 β -二酮类配体因其共轭体系大、三重态能级可调且与稀土离子配位能力强，成为研究最为广泛的天线配体之一。羧酸类配体则凭借其多样的配位模式和良好的热稳定性，在构建稀土配位聚合物方面独具优势[4]。席夫碱配体因具有可调的 N/O 配位位点和丰富的结构可设计性，近年来在异核配合物领域受到越来越多的关注[5]。

近期研究表明,通过精确调控天线配体的分子结构可以显著优化白光发射性能。例如,Rathee 等系统研究了辅助配体对混合稀土配合物白光发射的影响,发现辅助配体的引入可以有效调节能量传递路径,进而优化白光色坐标。Aggarwal 等则通过配体驱动调制策略,在 Dy^{3+} 三元配合物中实现了基于能量传递调控的白光发射。

配体取代基修饰是调控三重态能级的最直接手段,其实质在于通过取代基的电子效应改变配体前线分子轨道的能量。给电子基团(如 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)通过提升 HOMO 能级降低 HOMO-LUMO 能隙,使三重态能级红移;吸电子基团(如 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$)则通过降低 HOMO 能级增大能隙,导致三重态能级蓝移。实验研究表明,取代基效应可在 $\pm 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内调谐三重态能级,足以覆盖从 Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$, 约 $20,500\text{ cm}^{-1}$) 到 Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$, 约 $17,200\text{ cm}^{-1}$) 的能级差异[3]。在 β -二酮类配体中,氟代修饰(如六氟乙酰丙酮, hfac)具有多重效益:氟原子的强吸电子效应使配体三重态能级升高,适合与 Tb^{3+} 匹配,同时 C-F 键的高键能和低振动频率降低了非辐射弛豫速率。然而必须指出的是,氟代 β -二酮配合物在潮湿环境中的水解稳定性较差,这一缺陷在长期器件运行中可能成为可靠性瓶颈[1]。含氮杂环配体(如 2,2'-联吡啶 bpy 和 1,10-菲咯啉 phen)的三重态能级通常位于 $21,000\sim 23,000\text{ cm}^{-1}$ 范围,与 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级匹配良好,但与 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级之间能隙偏大($>4000\text{ cm}^{-1}$),导致能量传递效率受限。通过在 bpy/phen 骨架上引入共轭扩展基团(如苯基、噻吩基),可降低三重态能级,改善与 Eu^{3+} 的能级匹配[4]。

在异核稀土配合物中,单一配体天线往往难以同时高效敏化两种光谱特性差异显著的稀土离子。例如,与 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级匹配良好的配体,其对 Eu^{3+} 的敏化效率可能因能隙过大而显著降低,导致红光组分不足,宏观上表现为白光色坐标偏离黑体辐射轨迹。双配体策略通过在同一配合物中引入两种三重态能级不同的天线配体,分别选择性敏化不同的稀土离子,为解决这一问题提供了有效方案。

Salerno 等人报道了基于 Dy^{3+} 金属冠醚的单组分四色白光发射体系,通过调控冠醚配体上的发色团结构单元,在同一分子中实现了对 Dy^{3+} 多个发射通道(蓝光、黄光)的差异化敏化,为单分子白光发射提供了新的设计范式[6]。双配体体系中配体间能量传递的竞争与协同是影响白光质量的关键因素:当两种配体的三重态能级存在差异时,高能配体可能向低能配体发生能量传递(即配体间能量迁移),导致高能配体对目标稀土离子的敏化效率偏离预期。理想的设计要求两种配体的三重态能级分别位于两种稀土离子共振能级的最佳匹配窗口内,且配体间能量传递速率小于配体到各自目标稀土离子的能量传递速率[3]。从实用角度看,这一条件在实际体系中往往难以同时满足,因为配体间距离通常小于配体-稀土离子距离,能量迁移在动力学上具有竞争优势。因此,双配体策略的成功实施需要在分子设计层面精确控制各能量传递通道的相对速率,而非简单地将两种高性能天线配体堆积于同一配合物中。

上述三类天线配体在实用化方面各有瓶颈。 β -二酮类配体虽天线效率高,但其光化学稳定性差是公认短板——在持续紫外辐照下易发生光解,这一缺陷在长期器件运行中尤为致命。羧酸类配体热稳定性和化学稳定性优异,但其三重态能级普遍偏高,与 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级匹配度不足,导致敏化效率偏低。席夫碱类配体结构可调性最强,但其合成路线较长、产率偏低,制约了规模化应用。这一“效率-稳定性-合成可行性”的三角制约关系,是该领域配体设计面临的共性难题,迄今尚无单一配体类型能同时满足三方面要求。

2.2. 稀土离子间能量传递机制

在包含多种稀土离子的混合体系中,不同稀土离子之间可能发生能量传递,这既是实现白光发射的核心机制,也是调控发光颜色的关键手段。以 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的二元体系为例, Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级(约 $20,400\text{ cm}^{-1}$) 与 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1$ 能级(约 $19,000\text{ cm}^{-1}$) 之间存在良好的能级匹配, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递效率可高达 90% 以上。这种能量传递的强弱可以通过调整两种离子的比例、空间距离以及配体桥连方式来精确调控[7]。

在 f-f 异核体系中, 能量传递效率取决于两个核心因素: 供体与受体能级间的光谱重叠程度, 以及金属离子间的空间距离。Yang 等合成的多发射镧系有机配合物 $\text{Eu}_{0.12}\text{Tb}_{0.48}\text{Gd}_{0.40}\text{BTA}$ 在 325 nm 激发下实现了白光发射, CIE 色坐标达到(0.339, 0.334), 相关色温为 5176 K, 显色指数高达 88。这一结果表明, 通过 Gd^{3+} 共掺杂调控 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的能量传递效率, 是优化白光色度的有效策略。

桥连配体在此过程中扮演着关键角色——其共轭程度和长度直接决定了能量传递的机制和速率[8]。共轭桥连配体(如对苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸)通过其 π 共轭体系为 Dexter 交换机制提供了有效通道, π 轨道作为“分子导线”延伸了供体-受体之间的电子耦合, 使有效传递距离可达到 10~15 Å。Karmakar 等人报道了基于多羧酸配体的一维多孔配位聚合物, 通过共轭配体桥连实现了 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的高效能量传递, 获得了宽色域可调的白光发射[9]。非共轭桥连配体(如脂肪族二羧酸)则主要依赖 Förster 共振机制——由于非共轭配体阻断了电子耦合通道, Dexter 机制不再有效, 能量传递仅通过库仑相互作用实现。Förster 机制的有效距离较长(可达数十 Å), 但传递速率受光谱重叠度的限制更为显著[10]。桥连配体长度对能量传递效率的影响呈现非单调特征: 短距离时交换机制主导, 效率随距离增加指数衰减; 中等距离时 Förster 机制占主导, 效率与距离六次方成反比; 长距离时两种机制均失效。这一特征为通过配体长度调控能量传递速率提供了物理基础[11]。

2.3. 浓度效应对发光性能的调控

混合稀土配合物中不同稀土离子的浓度比是调控白光色坐标和色温的最直接手段。与无机荧光粉不同, 配合物中稀土离子的浓度比可通过合成过程中稀土盐的投料比精确控制, 且配体层的空间隔离效应可有效抑制浓度猝灭[12]。在稀土配合物中, 有机配体作为“隔离层”增加了稀土离子间的有效距离, 因此相比于无机荧光粉, 稀土配合物通常允许更高的激活离子浓度而不发生显著的浓度猝灭[13]。当两种稀土离子的离子半径差异较大时, 可能在结晶过程中发生分相, 导致色坐标空间不均匀性。此外, 浓度猝灭的机制在异核配合物中比同核体系更为复杂——两种稀土离子可能通过交叉弛豫相互猝灭, 例如 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 弛豫与 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 吸收在能量上匹配, 可能导致 Tb^{3+} 发射被 Eu^{3+} 猝灭而非有效敏化, 对白光发射中绿光与红光组分的平衡有重要影响。PXRD 和共聚焦 PL mapping 是表征离子分布均匀性的重要手段[14]。通过设计同构配合物体系, 利用共结晶策略可在分子水平上实现稀土离子的均匀混合[15]。需要指出的是, La^{3+} 等非发射稀土离子作为稀释剂引入后, 虽能通过增加离子间距抑制浓度猝灭使量子产率从 4% 提升至 26%, 但同时也削弱了敏化离子间的能量传递效率, 因此, 在抑制猝灭与保持敏化之间取得平衡是该策略的核心矛盾。

3. 异核稀土配合物的白光设计策略

3.1. 离散型异核稀土配合物

离散型异核稀土配合物指具有确定分子式和明确结构的多核配合物, 其中两个或多个不同稀土离子通过有机配体桥连在同一分子内。这类配合物的最大优势在于结构精确可控——稀土离子的种类、数目、空间排布均可通过配体设计进行原子级别的调控[16]。

Qian 等人报道了一系列基于三联吡啶配体的稀土配位聚合物, 通过精细调控 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 比例实现了全色域发光和直接白光发射, 其中配体 $\rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的级联能量传递路径是实现白光的关键[17]。

然而, 离散型配合物的实用化面临严峻挑战。其合成产率通常偏低(30%~60%), 同核副产物的分离需要精细的色谱或重结晶操作, 且溶液稳定性较差, 在极性溶剂中易发生金属离子交换或配体解离[2]。更重要的是, 这类配合物在固态下往往因分子间 π - π 堆积作用导致显著的浓度猝灭, 其固态量子产率通常

比溶液态低一个数量级以上。这意味着, 尽管离散型配合物在结构精确性和机理研究方面具有不可替代的价值, 但其在固态器件中的直接应用前景尚不明朗。该体系的未来突破可能依赖于将离散分子嵌入惰性聚合物基质或介孔宿主中, 以物理隔离方式抑制固态猝灭。

3.2. 掺杂型混合稀土配合物

掺杂型策略通过在一种同构稀土配合物的晶格中引入第二种稀土离子作为掺杂剂, 利用主客体能量传递实现白光发射。与离散型异核配合物相比, 其合成更为简便, 通常只需在合成过程中按目标比例混合两种稀土盐[17]。Li 等人报道了一种基于三稀土离子共掺杂的 MOF 单相白光荧光粉, 通过同时引入 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Dy^{3+} , 实现了色坐标接近标准白光(0.33, 0.33)的暖白光发射, 且该 MOF 在高温下仍保持良好的白光质量[18]。掺杂型配合物的关键挑战在于确保稀土离子在晶格中的均匀分布。Xu 等人通过共结晶策略, 在氟代配体体系中实现了 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 的均匀掺杂, 并通过 PXRD 和单晶结构分析证实了掺杂离子在晶格中的均匀分布[19]。双配体策略为掺杂型体系提供了额外的调控维度——通过引入两种三重态能级不同的天线配体, 分别选择性敏化不同的稀土离子。Feng 等人在 MOF 体系中利用混合配体策略实现了 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的差异化敏化, 获得了色坐标可调的白光发射[20]。

上述三种异核设计策略在结构精确性、制备简便性、发光可调性和固态稳定性等方面各有优劣, 需根据应用场景权衡取舍。离散型体系结构最精确、机理最明晰, 但固态猝灭严重、制备繁琐; 掺杂型体系制备最简单、色坐标连续可调范围最宽, 但面临相分离和浓度梯度风险; MOF 型体系三维有序结构最有利于抑制浓度猝灭和实现多功能集成, 但其热稳定性和溶剂稳定性高度依赖于配体-金属键的强度, 且框架塌缩是器件封装中不可忽视的风险因素。从应用导向来看, 掺杂型和 MOF 型在固态照明领域更具近期实用潜力, 而离散型配合物更适合作为模型体系用于能量传递机理的基础研究。

3.3. 稀土配位聚合物与 MOF 白光材料

金属有机框架和配位聚合物为混合稀土白光材料提供了独特的三维有序平台。与离散型配合物和掺杂型体系相比, MOF 配位聚合物平台的优势体现在三个方面: 框架结构可实现稀土离子的空间隔离和均匀分布, 有效抑制浓度猝灭; 有机配体作为刚性天线, 其三重态能级受框架限域效应的影响较小, 能量传递效率更稳定; 框架孔道可负载客体分子, 实现多刺激响应发光[20]。Igoa 等人在 MIL-53 型框架中同时引入 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} , 在单一激发波长下实现了高质量白光发射, 并发现 MOF 孔道中的客体溶剂分子对稀土离子的配位环境有显著影响[21]。后合成修饰(PSM)技术为 MOF 平台提供了灵活的稀土离子引入策略。Jena 等人利用缺陷工程 MOF 中未配位的羧酸位点, 通过后合成封装引入 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} , 实现了高效白光发射, 避免了传统一锅合成法中不同稀土离子对配体竞争配位的问题[22]。Ghazy 等人报道了利用原子/分子层沉积(ALD/MLD)技术制备多稀土对苯二甲酸薄膜, 通过在薄膜沉积过程中精确控制不同稀土源的交替脉冲次数, 实现了 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 比例在纳米尺度上的精确调控, 为稀土配合物白光材料在微型器件中的应用提供了新的制备途径[23]。此外, Yu 等人报道了一种基于 Eu-MOF 的多功能材料, 同时集成了白光发射、质子导电和气体选择性吸附性能, 展示了 MOF 平台在多功能集成方面的独特潜力[24]。

然而, MOF 基体系同样存在不容忽视的局限。其一, MOF 框架的热稳定性和溶剂稳定性高度依赖于配体-金属配位键的强度——羧酸类配体构筑的 MOF 在湿度环境中易发生水解, 导致框架塌缩和发光猝灭。其二, MOF 的溶剂热合成对温度、压力、溶剂配比和反应时间等参数极为敏感, 批次间重现性不佳, 严重制约了其规模化生产。其三, 客体分子(尤其是水分子)在 MOF 孔道中的吸附/脱附会引起稀土离子配位环境的动态变化, 导致发光色坐标在不同环境条件下发生漂移。这些因素共同构成了 MOF 基白光材料从实验室走向器件的核心障碍。

4. d-f 异金属配合物的协同发光

4.1. d 区金属配合物对稀土发光的敏化机制

d-f 异金属配合物将 d 区金属离子丰富的光物理性质与稀土离子的窄带发射相结合, 为白光发射提供了超越纯稀土配合物的调控维度。这类配合物通过 d 区金属配合物片段作为敏化天线, 将吸收范围扩展到可见光区, 同时利用 d 区金属离子的电荷转移激发态实现高效的能量传递, 克服了纯有机配体在长波长区域吸收截面不足的固有局限。

d 区金属配合物敏化稀土发光的核心机制涉及 MLCT (金属到配体电荷转移) 态、LLCT (配体到配体电荷转移) 态和 ^3LC (配体中心三重态) 的协同参与[25]。与纯有机配体天线效应相比, d 区金属配合物作为敏化剂具有三个显著优势: 激发态能量可通过改变辅助配体在大范围内调谐, 例如 Ru^{2+} 多吡啶配合物的 $^3\text{MLCT}$ 态能量可在约 $17,000\sim 22,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内调节; 第三周期过渡金属(如 Ir^{3+} 、 Pt^{2+}) 的重原子效应可增强自旋-轨道耦合, 提高系间窜越效率; d 区金属配合物的激发态寿命(纳秒至微秒)与稀土离子的激发态寿命(微秒至毫秒)在时间尺度上形成良好匹配[7]。Zakrzewski 等人通过三金属 d-d-f 组装体($\text{PtII/PdII} + \text{AuI/AgI} + \text{Eu}^{3+}$) 的研究, 揭示了 $d^8\sim d^{10}$ 异金属亲和相互作用产生的电荷转移态在 Eu^{3+} 敏化中的关键作用[7]。

然而, d-f 异金属体系的实用化面临着显著的成本-性能权衡。贵金属配合物(尤其是 Ir 和 Pt 体系)的合成需要苛刻的反应条件和复杂的纯化步骤, 其原料成本是普通有机配体的数百倍。从实用角度看, Zn-Ln 和 Cd-Ln 体系在成本控制方面具有明显优势, 但其敏化效率通常低于贵金属体系。因此, d-f 异金属白光材料的应用应聚焦于对成本不敏感的高附加值场景(如高端显示和生物成像), 而非大规模通用照明。

4.2. Zn-Ln 和 Cd-Ln 异金属配合物

Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的 d^{10} 电子构型排除了 d-d 跃迁, 使其配合物的发光完全来自 ^3LC 发射, 这使 Zn-Ln 和 Cd-Ln 体系成为 d-f 异金属配合物中最简洁的白光发射平台。Li 等人报道了一种 Zn-Eu 异金属 MOF, 利用 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸构建了 Zn^{2+} 和 Eu^{3+} 交替排列的三维框架, 其中配体 $\rightarrow \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 和配体 $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 两条能量传递路径共存, 前者通过 Zn^{2+} 配合物的 ^3LC 态作为中间体, 降低了能隙失配, 提高了总体敏化效率, 且该 MOF 展现出对叶酸和磺胺嘧啶的高选择性荧光传感能力[26]。在 Cd-Ln 体系中, Zhang 等人报道了一系列 Cd-Ln 杂核十核簇合物, 通过改变稀土离子的种类和比例, 实现了从蓝光到近红外的全色域发光[27]。Zn-Ln 体系的核心挑战在于能量传递效率的优化: Zn^{2+} 配合物的 ^3LC 态能量通常高于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 和 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级, 过大的能隙可能导致光谱重叠不足, 通过配体功能化修饰调节 ^3LC 态能量是提高敏化效率的关键策略[28]。

4.3. 贵金属-稀土(Ir-Ln, Pt-Ln)异金属体系

贵金属配合物(尤其是 Ir^{3+} 和 Pt^{2+} 配合物)具有更强的自旋-轨道耦合效应, 能够有效促进系间窜越, 使其三重态发射量子效率接近 100%。将贵金属配合物作为天线基团与稀土离子构筑异核体系, 可以充分利用贵金属配合物的高效光捕获能力和长寿命三重态激发态。

Ir-Ln 异核体系的研究近年来持续深入。蓝色发光 Ir(III)配合物通过含吡啶基吡啶单元的桥连配体与稀土离子形成异核二联体, 可实现 d $\rightarrow$ f 能量传递和白光发射。氟代多核 Ir(III)配合物也被报道具有白光发射特性。

Ir-Ln 异核体系的研究近年来持续深入。蓝色发光 Ir(III)配合物通过含吡啶基吡啶单元的桥连配体与稀土离子形成异核二联体, 可实现 d $\rightarrow$ f 能量传递和白光发射。氟代多核 Ir(III)配合物也被报道具有白光发射特性。贵金属-稀土异核配合物在电致发光器件中的应用尤其值得关注——贵金属配合物不仅作为

光捕获天线,还可同时充当空穴传输/电子传输的功能单元,有望简化器件结构并提高整体性能[29]。但必须指出,该体系高昂的原料成本和复杂的合成路线(多步柱色谱纯化)使其大规模应用在经济上尚不现实,其发展应聚焦于对成本容忍度较高的高端光电器件领域。

5. 配体设计与光谱工程

5.1. 天线配体的功能化修饰

配体取代基修饰是调控配体三重态能级的最直接手段,其核心原理在于通过取代基的电子效应改变配体前线分子轨道的能量。给电子基团(如 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)通过提升 HOMO 能级降低 HOMO-LUMO 能隙,使三重态能级红移;吸电子基团(如 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$)则通过降低 HOMO 能级增大能隙,导致三重态能级蓝移。

实验研究表明取代基效应可在 $\pm 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内调谐三重态能级,足以覆盖从 Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$, 约 $20,500\text{ cm}^{-1}$)到 Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$, 约 $17,200\text{ cm}^{-1}$)的能级差异[1]。在 β -二酮类配体中,氟代修饰(如六氟乙酰丙酮, hfac)具有多重效益:氟原子的强吸电子效应使配体三重态能级升高,适合与 Tb^{3+} 匹配,同时 C-F 键的高键能和低振动频率降低了非辐射弛豫速率,但氟代 β -二酮配合物在潮湿环境中的水解稳定性较差[5]。含氮杂环配体(如 2,2'-联吡啶 bpy 和 1,10-菲咯啉 phen)的三重态能级通常位于 $21,000\sim 23,000\text{ cm}^{-1}$ 范围,与 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级匹配良好,但可通过在 bpy/phen 骨架上引入共轭扩展基团改善与 Eu^{3+} 的能级匹配[4]。

然而,将上述性能指标置于与商业荧光粉的对比框架中,稀土配合物的差距便清晰显现。商业 YAG: Ce^{3+} 荧光粉的 PLQY 可达 90%以上,热稳定性优异(150°C 下发光强度保持率 $>90\%$),且已在白光 LED 产业中大规模应用超过二十年。相比之下,目前报道的混合稀土配合物白光材料的最高 PLQY (近 unity)仅为个别 Li-Ln 异金属 MOF 的特例,大多数体系的 PLQY 在 10%~40%范围,且热稳定性远不及 YAG: Ce^{3+} ——多数配合物在 100°C 下发光强度即下降至室温的 50%以下。更根本的差距在于工作寿命:商业 WLED 器件的 L70 寿命(光通量衰减至初始值 70%的时间)可达 50,000 小时以上,而稀土配合物基 WLED 器件的稳定运行时间通常仅数百小时,光漂白和热降解是主要失效模式。这表明,尽管稀土配合物在显色指数和色温可调性方面具有优势(YAG: Ce^{3+} 的 CRI 通常仅为 70~75,而稀土 MOF 可达 88 以上),但其 PLQY 和长期稳定性仍需根本性突破方能在通用照明领域与商业产品竞争。

5.2. 双配体/多配体协同敏化策略

在异核稀土配合物中,单一配体天线往往难以同时高效敏化两种光谱特性差异显著的稀土离子。例如,与 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级匹配良好的配体,其对 Eu^{3+} 的敏化效率可能因能隙过大而显著降低,导致红光组分不足。双配体策略通过在同一配合物中引入两种三重态能级不同的天线配体,分别选择性敏化不同的稀土离子,为解决这一问题提供了有效方案。

Salerno 等人报道了基于 Dy^{3+} 金属冠醚的单组分四色白光发射体系,通过调控冠醚配体上的发色团结构单元,在同一分子中实现了对 Dy^{3+} 多个发射通道的差异化敏化,为单分子白光发射提供了新的设计范式[6]。双配体体系中配体间能量传递的竞争与协同是影响白光质量的关键因素:当两种配体的三重态能级存在差异时,高能配体可能向低能配体发生能量传递,导致敏化效率偏离。理想的设计是两种配体的三重态能级分别位于两种稀土离子共振能级的最佳匹配窗口内,且配体间能量传递速率小于配体到稀土离子的能量传递速率[3]。

6. 挑战与展望

尽管混合稀土配合物白光材料经过近二十年的发展取得了显著进展,该领域仍面临若干亟待突破的

关键挑战。

大部分稀土配合物白光材料在溶液态具有可观的量子产率(通常 30%~60%),但固态下往往骤降至 10% 以下。这一落差的根源在于:固态中分子间 π - π 堆积和偶极-偶极相互作用打开了额外的非辐射弛豫通道,同时稀土离子间距离缩短加剧了交叉弛豫。克服这一瓶颈需要从分子设计源头入手——在配体中引入大体积取代基(如叔丁基、金刚烷基)以增加分子间距离,或将配合物共价接枝于惰性聚合物链上实现分子级隔离。AIE 配体策略亦值得关注,通过聚集诱导发光机制有望实现固态发光增强而非猝灭。

稀土配合物在器件工作温度(60°C~100°C)下的发光衰减是另一核心难题。配位键在热振动下的动态解离、配体与大气氧的光氧化反应,以及晶格溶剂分子的脱附,共同构成了稳定性问题的三重成因。近期研究中引入氟代配体以提高光化学稳定性、采用无溶剂配位结构消除溶剂脱附风险,以及将配合物封装于介孔二氧化硅或交联聚合物基质中,已在部分体系中取得有益效果,但这些策略通常以牺牲发光效率或加工性为代价。

从实验室克级合成到工业化百克级生产之间存在巨大鸿沟。大多数稀土配合物的合成路线涉及柱色谱纯化和重结晶,产率偏低,且不同批次间产物组成(尤其是掺杂型体系中稀土离子的实际比例)存在显著差异。机械化学合成(球磨法)和微波辅助合成有望简化制备流程,但其对产物结晶度和配位结构的可控性尚需验证。

展望未来,以下几个方向值得重点关注。第一, AIE 配体与稀土离子的结合有望从原理上解决固态浓度猝灭问题,实现高量子效率的固态白光发射。第二,机器学习辅助的配体筛选和发光性能预测将加速新型白光配合物的发现——通过构建配体结构-三重态能级-敏化效率数据库,可大幅缩短材料开发周期。第三,稀土配合物白光材料与柔性衬底的集成将拓展其在可穿戴设备和柔性显示领域的应用。

参考文献

- [1] Devi, R., Singh, K. and Vaidyanathan, S. (2020) Synergy in the Energy Transfer between Ligands and Eu III Ions in Molecular Europium Complexes: Single-Component White Light-Emitting Luminogens. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 8643-8653. <https://doi.org/10.1039/d0tc01360a>
- [2] Reddy, M.L.P. and Bejoymohandas, K.S. (2025) Single-Component White-Light-Emitting Materials Based on Lanthanide Coordination Assemblies. *Dalton Transactions*, **54**, 9441-9452. <https://doi.org/10.1039/D5DT00172B>
- [3] Ji, F., Shao, S., Li, Z., Wang, S., Chaudhuri, R., Guo, Z., *et al.* (2021) A Cyclic Peptide Antenna Ligand for Enhancing Terbium Luminescence. *The Analyst*, **146**, 3474-3481. <https://doi.org/10.1039/d1an00530h>
- [4] Salazar-Medina, A.J., Navarro, R.E., Santacruz-Ortega, H., Orozco-Valencia, A.U., López-Esquivel, R.I., Soberanes, Y., *et al.* (2024) Luminescence Properties of Eu³⁺ Complexes Based on Macrocyclic Ligands and Its Colorimetric Analysis for White Warm Phosphor. *Optical and Quantum Electronics*, **56**, Article No. 1064. <https://doi.org/10.1007/s11082-024-07013-2>
- [5] Chen, J., Xie, Z., Meng, L., Hu, Z., Kuang, X., Xie, Y., *et al.* (2020) Luminescence Tunable Europium and Samarium Complexes: Reversible on/off Switching and White-Light Emission. *Inorganic Chemistry*, **59**, 6963-6977. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00392>
- [6] Salerno, E.V., Eliseeva, S.V., Petoud, S. and Pecoraro, V.L. (2024) Tuning White Light Emission Using Single-Component Tetrachroic Dy³⁺ Metallacrowns: The Role of Chromophoric Building Blocks. *Chemical Science*, **15**, 8019-8030. <https://doi.org/10.1039/d4sc00389f>
- [7] Zakrzewski, J.J., Sieklucka, B. and Chorazy, S. (2020) Europium(III) Photoluminescence Governed by d⁸-d¹⁰ Heterometallophilic Interactions in Trimetallic Cyanido-Bridged Coordination Frameworks. *Inorganic Chemistry*, **59**, 1393-1404. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03114>
- [8] Wang, S., Sun, B., Sun, J., Hao, X., Li, X., Zhou, C., *et al.* (2022) Lanthanide Metal-Organic Frameworks Based on Planar Π -Conjugated Ligands for White Light Emission, Temperature and Chemical Sensing. *Dyes and Pigments*, **202**, Article ID: 110256. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110256>
- [9] Karmakar, S., Ghosh, A., Prasad, K., Rahimi, F.A., Rambabu, D., Haldar, R. and Maji, T.K. (2021) Multicolour Lanthanide(III) Porous 1D Coordination Polymers: Tunable Wide Spectrum Emission and Efficient Cu(II) Sensing. *Dalton Transactions*, **50**, 13002-13011. <https://doi.org/10.1039/D1DT01860D>

- [10] Chuasaard, T., Jittipiboonwat, P., Ngamjarujana, A., Yotnoi, B. and Rujiwattra, A. (2023) Lanthanide-Acetate-Phthalate Coordination Polymers: Energy Transfer, White Light Emission and Colorimetric Titration. *Journal of Solid State Chemistry*, **324**, Article ID: 124075. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124075>
- [11] Zhang, R., Zhu, L. and Yue, B. (2023) Luminescent Properties and Recent Progress in Applications of Lanthanide Metal-Organic Frameworks. *Chinese Chemical Letters*, **34**, Article ID: 108009. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2022.108009>
- [12] Einkauf, J.D., Rue, K.L., Ten Hoeve, H.A. and de Lill, D.T. (2018) Enhancing Luminescence in Lanthanide Coordination Polymers through Dilution of Emissive Centers. *Journal of Luminescence*, **197**, 412-417. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.045>
- [13] Li, Q., Qian, J., Zhou, J., Du, L. and Zhao, Q. (2020) Highly Chemically and Thermally Stable Lanthanide Coordination Polymers for Luminescent Probes and White Light Emitting Diodes. *CrystEngComm*, **22**, 2667-2674. <https://doi.org/10.1039/d0ce00228c>
- [14] Wei, M., Luo, L., Cui, R., Wang, X., Chen, J., Cai, Z., *et al.* (2022) Highly Luminescent and Stable Lanthanide Coordination Polymers Based 2-(3',4'-Dicarboxyphenoxy)-Benzoic Acid: Crystal Structure, Photoluminescence, White Light Emission and Fluorescence Sensing. *Dyes and Pigments*, **206**, Article ID: 110650. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110650>
- [15] Zhang, Y., Liu, B., Shen, Q., Wei, X., Zhou, Y., Zhang, Y., *et al.* (2020) Nucleotide-Based Green Synthesis of Lanthanide Coordination Polymers for Tunable White-Light Emission. *Green Processing and Synthesis*, **9**, 578-585. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0052>
- [16] Manzur, J., de Santana, R.C., Maia, L.J.Q., Vega, A. and Spodine, E. (2019) Tuning White Light Emission in Dinuclear Phenoxo Bridged Dy^{III} Complexes. *Inorganic Chemistry*, **58**, 10012-10018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01153>
- [17] Qian, J., Lu, H., Zheng, Z., Xu, M., Qian, Y., Zhang, Z., *et al.* (2021) Achieving Colour Tuneable and White-Light Luminescence in a Large Family of Dual-Emission Lanthanide Coordination Polymers. *Dalton Transactions*, **50**, 14325-14331. <https://doi.org/10.1039/d1dt01618k>
- [18] Li, H., Liu, H., Tao, X., Su, J., Ning, P., Xu, X., *et al.* (2018) Novel Single Component Tri-Rare-Earth Emitting MOF for Warm White Light LEDs. *Dalton Transactions*, **47**, 8427-8433. <https://doi.org/10.1039/c8dt01477a>
- [19] Yao, X., Wang, X., Han, Y., Yan, P., Li, Y. and Li, G. (2018) Structure, Color-Tunable Luminescence, and UV-vis/NIR Benzaldehyde Detection of Lanthanide Coordination Polymers Based on Two Fluorinated Ligands. *CrystEngComm*, **20**, 3335-3343. <https://doi.org/10.1039/c8ce00516h>
- [20] Zhang, F., Li, J., Zhao, Z., Wang, F., Pu, Y. and Cheng, H. (2019) Mixed-LnMOFs with Tunable Color and White Light Emission Together with Multi-Functional Fluorescence Detection. *Journal of Solid State Chemistry*, **280**, Article ID: 120972. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120972>
- [21] Igoa, F., Peinado, G., Suescun, L., Kremer, C. and Torres, J. (2019) Design of a White-Light Emitting Material Based on a Mixed-Lanthanide Metal Organic Framework. *Journal of Solid State Chemistry*, **279**, Article ID: 120925. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120925>
- [22] Jena, H.S., Kaczmarek, A.M., Krishnaraj, C., Feng, X., Vijayvergia, K., Yildirim, H., *et al.* (2019) White Light Emission Properties of Defect Engineered Metal—Organic Frameworks by Encapsulation of Eu³⁺ and Tb³⁺. *Crystal Growth & Design*, **19**, 6339-6350. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00824>
- [23] Ghazy, A., Lastusaari, M. and Karppinen, M. (2023) White-Light Emitting Multi-Lanthanide Terephthalate Thin Films by Atomic/Molecular Layer Deposition. *Journal of Materials Chemistry C*, **11**, 5331-5336. <https://doi.org/10.1039/d3tc00464c>
- [24] Yu, X., Ryadun, A.A., Kovalenko, K.A., Guselnikova, T.Y., Ponomareva, V.G., Potapov, A.S., *et al.* (2023) 4 in 1: Multifunctional Europium-Organic Frameworks with Luminescence Sensing Properties, White Light Emission, Proton Conductivity and Reverse Acetylene-Carbon Dioxide Adsorption Selectivity. *Dalton Transactions*, **52**, 8695-8703. <https://doi.org/10.1039/d3dt01323e>
- [25] Xu, H.-B., Chen, X.-L., Deng, J.-G., Deng, Z.-H., Huang, S.-L., Kurmoo, M. and Zeng, M.-H. (2018) Sensitized near Infrared Emission through Supramolecular d → f Energy Transfer within an Ionic Ru(II)-Er(III) Pair. *Dalton Transactions*, **47**, 2073-2078. <https://doi.org/10.1039/C7DT04041E>
- [26] Li, D., Jia, Y., Li, Z., Liu, L., Wu, N. and Hu, M. (2023) Identification of Folic Acid and Sulfaquinoxaline Using a Heterometallic Zn-Eu MOF as a Sensor. *Dalton Transactions*, **52**, 696-702. <https://doi.org/10.1039/D2DT03446H>
- [27] Zhang, G., Xia, X., Xia, L., Sun, F., Dong, J., Li, R., *et al.* (2021) A Series of New Hetero-Decanucleus Sandwich Cd-In Clusters Constructed from Open-Chain Ether Schiff Base and Niacin Ligands: Synthesis, Structure, Luminescence and Antioxidant Activity. *Inorganica Chimica Acta*, **522**, Article ID: 120371. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120371>
- [28] Liu, X., Yang, X., Ma, Y., Liu, J., Shi, D. and Niu, M. (2020) Construction of a Nano-Rectangular Zn(II)-Yb(III) Complex with Near-Infrared Luminescent Response towards Metal Ions. *Chinese Journal of Chemistry*, **38**, 1585-1588.

<https://doi.org/10.1002/cjoc.202000098>

- [29] Zou, X., Fei, B. and Li, G. (2020) Structural Effect on NIR Luminescence of Three Salen Type Heteropolynuclear 3d-4f Erbium Complexes. *Polyhedron*, **192**, Article ID: 114811. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114811>