

辅助配体对喹啉类铱配合物光电性能的影响

潘 森¹ 李思华² 程茂玲¹ 胡媛媛¹ 时 鹏¹

徐靖宇¹ 童碧海^{*1} 冯敏强^{*2} 张千峰^{*1}

(¹ 安徽工业大学冶金工程学院, 分子工程与应用化学研究中心,
冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 马鞍山 243002)

(² 苏州大学功能纳米与软物质研究院, 苏州大学纳米协同创新中心,
江苏省碳基功能材料重点实验室, 苏州 215123)

摘要: 合成了 2 种新的喹啉类铱配合物(dpci)₂Ir(paz)和(dpci)₂Ir(taz)(dpci=3,4-二苯基喹啉, pazH=5-(2'-吡啶基)-3-三氟甲基-吡唑, tazH=5-(2'-吡啶基)-3-三氟甲基-1,2,4-三唑), 通过核磁共振氢谱和氟谱及高分辨质谱对其结构进行了确定, 同时对其光电性能进行了表征。结果表明在聚甲基丙烯酸甲酯(1%, w/w)中(dpci)₂Ir(paz)和(dpci)₂Ir(taz)的发光波长分别为 616 和 612 nm, 相对参比铱配合物(dpci)₂Ir(pic)的波长(625 nm)有了较大蓝移, 发光量子效率也由 16.1%提高到了 51.9%和 32.5%。改进辅助配体后, 材料的稳定性明显提高, 使其能用蒸镀法制备有机电致发光器件。基于(dpci)₂Ir(paz)的器件发光为纯红光, CIE 色坐标为(0.66, 0.34), 最大亮度为 2 054 cd·m⁻², 最大电流效率为 8.5 cd·A⁻¹。基于(dpci)₂Ir(taz)的器件最大亮度为 2 931 cd·m⁻², 最大电流效率为 14.5 cd·A⁻¹。

关键词: 环金属铱(III)配合物; 苯基喹啉; 有机电致发光; 磷光; 辅助配体

中图分类号: O614.82·5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)04-0627-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.081

Effect of Ancillary Ligand on Photoelectric Properties of Cinnoline Iridium Complexes

PAN Miao¹ LI Si-Hua² CHENG Mao-Ling¹ HU Yuan-Yuan¹ SHI Peng¹

XU Jing-Yu¹ TONG Bi-Hai^{*1} FUNG Man-Keung^{*2} ZHANG Qian-Feng^{*1}

(¹Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education,
Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, School of Metallurgy Engineering,
Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China)

(²Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices, Institute of Functional Nano &
Soft Materials (FUNSOM) & Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and
Technology, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: Two new cyclometalated iridium(III) complex (dpci)₂Ir(paz) and (dpci)₂Ir(taz) (dpci=3,4-diphenylcinnoline, pazH=5-(2-pyridyl)-3-trifluoromethylpyrazole, tazH=5-trifluoromethyl-3-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazole), were successfully synthesized and characterized by NMR spectroscopy and high resolution mass spectrometry. The photoluminescence spectra of (dpci)₂Ir(paz) and (dpci)₂Ir(taz) in PMMA (1%, w/w) show emission maximum at 616 and 612 nm, which are blue shifted compared to that of reference complex (dpci)₂Ir(pic) (pic=picolate, 625 nm). The quantum yields of (dpci)₂Ir(paz) and (dpci)₂Ir(taz) are 51.9% and 32.5%, which are higher than that of (dpci)₂Ir(pic) (16.1%). After modification, the thermal stability of complexes are enhanced, and they can be used to prepare organic electroluminescent devices by evaporation method. OLED device using (dpci)₂Ir(paz) as dopant exhibited

收稿日期: 2017-10-31。收修改稿日期: 2017-12-19。

国家自然科学基金(No.21572001, 21372007, 61475106)和安徽省大学生创新创业训练项目(No.201710360152, 20171036015)资助。

*通信联系人。E-mail: tongbihai@163.com, mufung@suda.edu.cn, zhangqf@ahut.edu.cn

intense saturated red emission with CIE coordinates of (0.66, 0.34). The device has the best performance with a maximum external quantum efficiency of 2.7% and luminance efficiency of $8.5 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$. The maximum luminance was $2\,484 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$. The device based on $\text{Ir}(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{taz})$ exhibits the best efficiency. Its maximum external quantum efficiency is 5.5% and the corresponding efficiency is $14.5 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$. The maximum luminance is $2\,931 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.

Keywords: cyclometalated iridium(III) complex; phenylcinnoline; organic electroluminescence; phosphorescence; ancillary ligand

0 引言

有机电致发光二极管(OLEDs)具有自发光、低能耗等优点^[1],被誉为最有前景的下一代平板显示和固态照明技术,并已经在彩电、手机等行业崭露头角,因而吸引了越来越多的研究者的关注。磷光材料能利用所有单线态和三线态激子从而达到100%的内量子效率,是最高效的电致发光材料之一。磷光材料以铱配合物的研究最为广泛,其中的红光磷光材料作为实现白光器件的三基色材料之一,受制于能带定律以及窄的能隙^[2-3],其器件综合性能与绿色和蓝色铱配合物相比都有一定差距,发展较为缓慢,色纯度及效率都有很大的提升空间^[4]。

本文作者曾合成了苯基酞嗪类铱配合物 $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$,用其掺杂的橙红光 OLEDs^[5],器件的外量子效率达到 20.2%,接近了这类器件的理论值,是当时的同类器件的最高值。Mi 等^[6]通过量子化学计算证明,具有“C=N=N”结构配体的性能优于具有“C=N=CH”结构的配体,未参与配位的 N 原子周围没有 H 原子,所以配位的 N 和 Ir 之间位阻很小,N-Ir 很稳定,这就使得铱配合物具有很强的磷光发射。苯基噌啉可以看作是苯基酞嗪上苯并环位置异构后的杂环化合物,同样具有“C=N=N”结构,有望得到高效铱配合物发光材料。吕满庚课题组合成了 3-苯基噌啉的铱配合物 $\text{Ir}(\text{pci})_2(\text{pic})$ ^[7],并研究了其光物理性能,但未进行器件表征。本文作者合成了以 3,4-二苯基噌啉(dpci)为主配体,氨基二硫代甲酸酯为辅助配体的铱配合物^[8-10],该系列配合物作为磷光开启探针实现了对汞离子的选择性定量检测,检测限低至 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,且实现了汞离子和乙腈溶剂输入的“AND”逻辑门化学开关。但是用该主配体和吡啶甲酸辅助配体合成的铱配合物(dpci)₂Ir(pic)^[11]用于有机电致发光时波长为 650 nm,是深红光发射,且只能用旋涂法制备器件,限制了其应用,在此基础上,本文通过改变辅助配体来调节配合物的发光波长及升华性能,以期满足实用化的需要。

1 实验部分

1.1 试剂及主要设备

试剂为市售分析纯产品,使用前经过标准方法处理干燥。核磁由 BRUKER Avance III 400 型超导核磁共振谱仪测试;高分辨质谱由 AB Triple TOF 5600^{plus} 型质谱仪测试;紫外光谱由 Shimadzu UV-3150 型紫外可见分光光度计测试;荧光量子效率和寿命由 Edinburgh(FLS-920 型号)时间相关单光子计数荧光仪测试;荧光光谱由 Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计测试;氧化电位用循环伏安法测定,以二氯甲烷为溶剂, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六氟磷酸四正丁基胺为支持电解质,二茂铁为外标,玻碳电极为工作电极,铂片为对电极,KCl 饱和的银/氯化银为参比电极,CHI60A 型电化学工作站测定。OLED 器件采用蒸镀方式制备。真空度低于 $2.67 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。空穴注入和电子注入材料的蒸镀速率为 $0.02 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。阴极铝的蒸镀速率为 $0.7 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$,其余功能材料以 $0.2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率蒸镀。薄膜厚度由 Inficon 厚度测量仪检测,分辨率为 $0.001 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。器件的光谱(EL)、CIE 坐标、J-V 特性曲线、亮度等参数由 Photo Research PR 670 光度计配合 Keithley 2400 直流电源驱动器件测得。

1.2 配合物的合成

3,4-二苯基噌啉按课题组报道的方法合成^[11]。辅助配体 5-(2'-吡啶基)-3-三氟甲基-吡啶(pazH)和 5-(2'-吡啶基)-3-三氟甲基-1,2,4-三唑(tazH)按文献方法合成^[12]。(dpci)₂Ir(pic)按课题组之前报道方法合成^[11]。

铱配合物合成的条件为:将 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.70 g, 2 mmol)、dpci(1.41 g, 5 mmol)、乙氧基乙醇(12 mL)及水(4 mL)加入到 100 mL 圆底烧瓶中,125 °C 下氮气保护回流 24 h。反应完成后冷却,过滤沉淀。得到的二氯桥中间体沉淀直接进行下步反应。二氯桥中间体(1.58 g, 1 mmol), K_2CO_3 (1.38, 10 mmol),4 mmol 的辅助配体及 20 mL 的二氯甲烷混合后,氮气保护下 50 °C 反应 12 h。反应完成后减压蒸除溶剂。粗产物

用石油醚/二氯甲烷(1:1, V/V)作洗脱剂在硅胶柱上纯化,得到产品。

(dpci)₂Ir(paz): 暗红色固体, 产率: 62%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.85~7.96 (m, 4H), 7.50~7.71(m, 13H), 7.46(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.34~7.40(m, 3H), 7.17(s, 1H), 7.11(t, *J*=8.4 Hz, 1H), 6.76(t, *J*=6.8 Hz, 1H), 6.74(t, *J*=5.6 Hz, 1H), 6.55~6.50(m, 2H), 6.52(d, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.45(d, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.21(t, *J*=8.8 Hz, 2H)。¹⁹F NMR(376 MHz, CDCl₃) δ -59.49(s, 3F)。HRMS-ESI: *m/z*=968.227 3(Calcd. 968.230 1 for C₄₉H₃₂F₃N₇Ir [M+H⁺])。

(dpci)₂Ir(taz): 红色固体, 产率: 68%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.99(d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.89(t, *J*=5.6 Hz, 1H), 7.86(d, *J*=6.4 Hz, 1H), 7.49~7.68(m, 14H), 7.46(d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.41(d, *J*=6.8 Hz, 1H), 7.37(d, *J*=6.8 Hz, 2H), 7.14(t, *J*=5.6 Hz, 1H), 6.76(t, *J*=7.2 Hz, 1H), 6.70(t, *J*=8.8 Hz, 1H), 6.56(t, *J*=8.6 Hz, 1H), 6.51(t, *J*=11.2 Hz, 1H), 6.46(t, *J*=6.8 Hz, 2H), 6.25(d, *J*=5.6 Hz, 2H)。¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -62.76 (s, 3F)。HRMS-ESI: *m/z*=969.229 4 (Calcd. 968.225 3 for C₄₈H₃₁F₃N₈Ir [M+H⁺])

2 结果与讨论

产物的结构及合成路线如 Scheme 1 所示。配体与三氯化铱反应生成二氯桥中间体后分别用不同的辅助配体解离, 得到目标产物。解离反应比较

易于进行, 温度 50 ℃ 左右, 6 h 可以反应完全, 且产率在 60% 以上。

铱配合物在二氯甲烷(10⁻⁵ mol·L⁻¹)中的紫外可见吸收光谱如图 2 所示。从图中可以看出 3 种配合物的光谱比较相似, 320 nm 以下的强烈吸收带($\epsilon > 1.5 \times 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) 是典型的配体自旋允许的 ¹ π - π^* 跃迁。在 320~450 nm 附近的中等强度吸收带($\epsilon > 1.0 \times 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻¹), 可以归属为金属到配体的单线态电荷转移(¹MLCT)。而大于 450 nm 处的弱吸收带($\epsilon < 4 \times 10^3$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) 可以归属为自旋禁止的三线态金属到配体的电荷转移(³MLCT)^[13]。三种配合物在 320 nm 以上的吸收曲线, 按(dpci)₂Ir(pic)、(dpci)₂Ir(paz)和(dpci)₂Ir(taz)的顺序整体蓝移, 说明电子跃迁所需的能量依次增加。

由于磷光材料的发光对氧气比较敏感, 我们将这些材料以 1% 的质量浓度掺杂到聚甲基丙烯酸甲酯的薄膜中测试其发光性质, 以减少氧气的干扰。其发光光谱如图 3(a)所示, 从图中可以看出修饰后配合物波长被成功调节到短波方向。(dpci)₂Ir(pic)的发光波长最长为 625 nm, (dpci)₂Ir(paz)的次之为 616 nm, (dpci)₂Ir(taz)的最短, 为 612 nm。发光峰波长的大小顺序跟紫外吸收边波长的大小顺序一致, 原因是由于辅助配体的不同引起的。从吡啶甲酸(pic)到吡啶三氮唑(taz), 辅助配体的配位场强越来越强, 从而使配合物的能隙差越来越大, 发光波长蓝移。配合物的发光衰减曲线如图 3(b)所示, 3 个配合物在

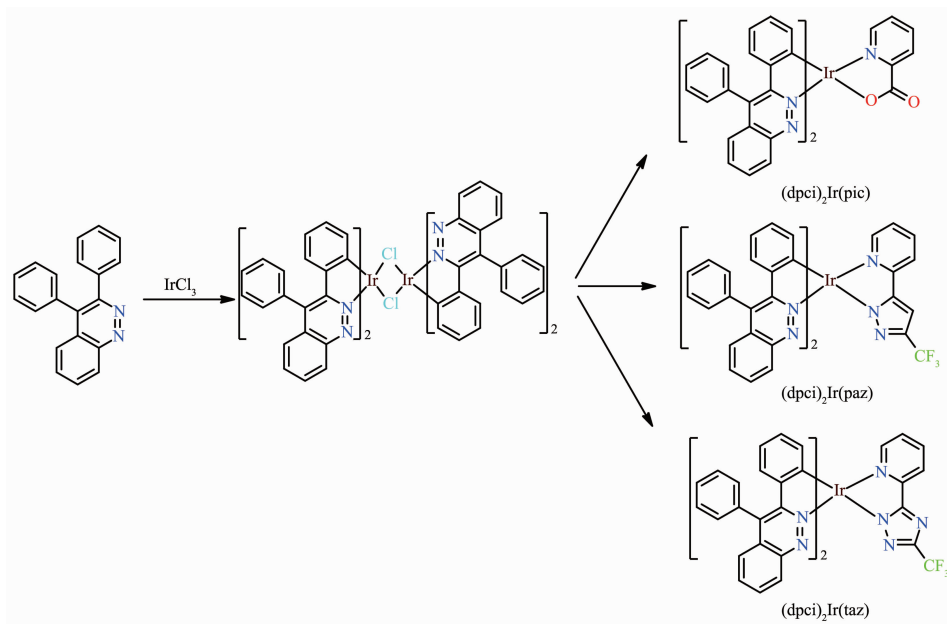


图1 铱配合物的结构及合成路线

Scheme 1 Structures and synthetic routes of iridium complexes

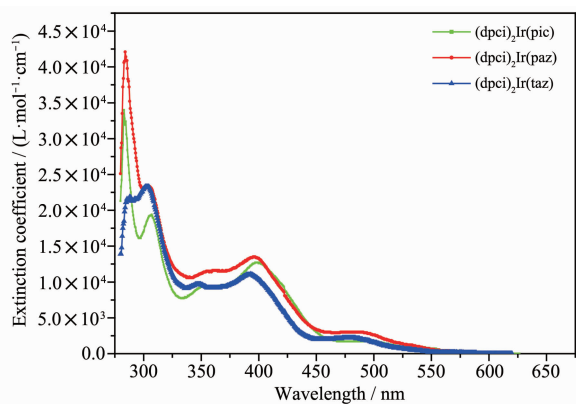
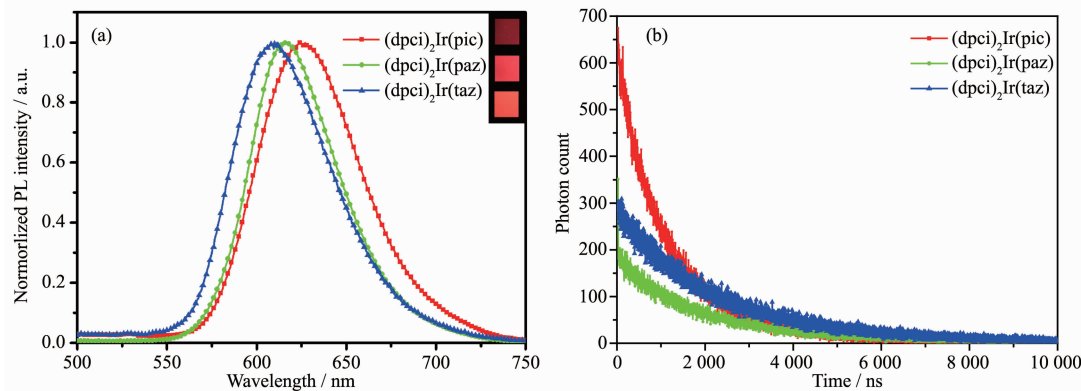


图 2 铱配合物在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱
Fig.2 UV-Vis absorption spectra of iridium complexes in CH_2Cl_2 solution

PMMA 膜中的发光都成单指数衰减,说明是单发光中心, $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{pic})$ 、 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{paz})$ 和 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{taz})$ 的磷光寿命分别为 1.149、1.844 和 2.168 μs ,而发光量子效率分别为 16.1%、51.9%和 32.5%(表 1)。发光寿命在微秒级表明属于磷光发光。 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{paz})$ 和 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{taz})$ 的发光效率相比 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{pic})$ 提高了 1~2 倍以上,表明辅助配体的改进对铱配合物的发光效率也

有明显改善,一方面是由于强配体场辅助配体能降低非辐射跃迁率;另一方面氮唑配体比羧酸配体的刚性更强,提高了发光效率,而且三氟甲基也有一定的位阻作用,能降低发光淬灭^[14]。

为了研究铱配合物的能级水平,通过循环伏安法测试了铱配合物的氧化电位(图 4)。从图中可以看出 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{pic})$ 相对于二茂铁的氧化电位为 587 mV, $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{paz})$ 和 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{taz})$ 的氧化电位比 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{pic}$ 的要高,分别为 634 和 712 mV。将其换算成前线轨道能级(表 1), $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{pic})$ 、 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{paz})$ 和 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{taz})$ 的 HOMO 能级分别为 -5.81、-5.90 和 -6.06 eV,呈逐渐降低的趋势,说明强场配体拉低了 HOMO 能级,与文献报道的规律一致^[13]。根据紫外吸收边计算得到的配合物 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{pic})$ 、 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{paz})$ 和 $(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{taz})$ 的能级差分别为 2.45、2.46 和 2.64 eV,呈逐渐增大的趋势。结合以上两类数据可以得到 LUMO 能级,从表 1 可以看出经过改进后的配合物 LUMO 能级都有所降低,但没有 HOMO 能级降低的明显,总的效果是能级差变大,发光蓝移,这跟前面发光光谱结果吻合,达到预期目标。



Inset: Photograph of the films under UV irradiation at 365 nm

图 3 (a) 铱配合物在 PMMA(1%, w/w)薄膜中的光致发光(PL)光谱; (b) 室温下配合物薄膜的瞬时光致发光衰减曲线
Fig.3 (a) PL spectra of the complexes in PMMA (1%, w/w) films; (b) Transient PL decay of the complexes in films at room temperature

表 1 铱配合物的光物理数据

Table 1 Photophysical properties for the iridium complexes

Complex	λ_{max}^a / nm	η^a / %	τ^a / μs	HOMO ^b / eV	LUMO ^c / eV	E_g^{opt} / eV
$(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{pic})$	625	16.1	1.149	-5.81	-3.36	2.45
$(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{paz})$	616	51.9	1.844	-5.90	-3.44	2.46
$(\text{dpci})_2\text{Ir}(\text{taz})$	612	32.5	2.168	-6.06	-3.42	2.64

^a Photoluminescence spectra, lifetime and quantum yields were recorded in PMMA at a concentration of 1%; ^b HOMO = -4.8 - E_{ox} . Oxidation potentials E_{ox} (mV) refers to $(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ where E_{pa} and E_{pc} are the anodic and cathodic peak potentials referenced to the Fc^+/Fc couple in CH_2Cl_2 ; ^c LUMO levels were calculated from HOMO and E_g^{opt} , and E_g^{opt} was estimated from the absorption edge.

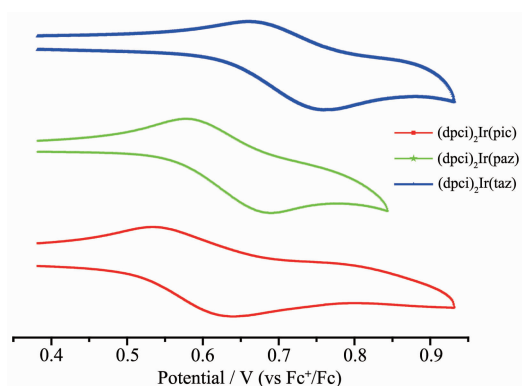


图4 铱配合物在二氯甲烷中的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of iridium complexes in CH_2Cl_2

为了研究铱配合物在 OLED 中的应用潜力,用蒸镀法制备了掺杂的电致磷光器件。器件结构为 ITO/HAT-CN(10 nm)/TAPC(35 nm) / TCTA(10 nm)/mCP:10% guest(20 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiQ(1 nm)/Al(120 nm)(图 5)。1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile(HAT-CN)和 di-(4-(*N,N*-ditolyl-amino)-phenyl) cyclohexane(TAPC)分别作为空穴注入材料和空穴传输材料。*N,N,N*-tris(4-(9-carbazolyl)phenyl) amine(TCTA)和 1,3,5-tri((3-pyridyl)-phen-3-yl)benzene (TmPyPB) 则分别作为电子阻挡材料和电子传输材料。而八羟基喹啉铝(LiQ)和铝分别作为电子注入传输材料和阴极。主体材料用 mCP,铱配合物作为客

体以 10%(w/w)浓度掺杂于其中。

配合物(dpci)₂Ir(pic)升华时变黑,未能制备出器件,因此只有(dpci)₂Ir(paz)和(dpci)₂Ir(taz)的器件数据,说明修饰后材料的升华性能有了很大提升。从器件的电致发光光谱来看(图 6),2 个器件的发光都是由铱配合物客体发光主宰,说明主体材料的能量都有效传递给了客体。(dpci)₂Ir(paz)的电致发光光谱为 632 nm,相对于 1%PMMA 膜中的发光红移了 16 nm,而(dpci)₂Ir(taz)的没有发生变化,还是在 612 nm,说明在高浓度下(dpci)₂Ir(paz)的聚集比较严重,而(dpci)₂Ir(taz)的聚集比较弱。2 个器件的开启电压都在 4.3 V 左右。基于(dpci)₂Ir(paz)的器件亮度随电压增加缓慢增加,12.8 V 时达到 2 054 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的最大亮度,其最大电流效率、功率效率和外量子效率分别为 8.5 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$,8.2 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 2.7%。外量子效率相对光致发光量子效率来说偏低,这可能是由于该材料在高浓度时发光淬灭严重引起的,从发光光谱明显红移也可以得到印证,因此该材料的器件还有很大的优化空间。CIE 色坐标为(0.66,0.34),接近美国电视系统委员会制定的标准红色(0.67,0.33)标准。基于(dpci)₂Ir(taz)的器件亮度随电压增加迅速增加,8.2 V 时达到 2 931 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的最大亮度,其最大电流效率、功率效率和外量子效率分别为 14.5 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$,10.1 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 5.5%。外量子效率与光致发光量子效率基本吻合,说明该器件制备得比较成功。CIE 色

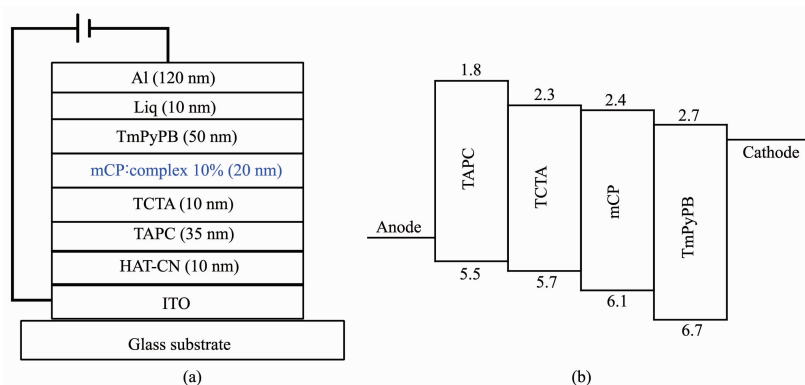


图5 器件的结构 (a)及相关化合物的能级水平 (b)

Fig.5 General structure for the devices (a) and energy level diagram of the relevant compounds (b)

表2 器件性能数据汇总

Table 2 Summary of device luminescence and efficiency data

Device (dopant)	$\lambda_{\text{EL,max}} / \text{nm}$	Turn-on voltage / V	Brightness / ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	Current efficiency / ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	Power efficiency / ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	EQE / %	CIE(x, y) coordinates
A ((dpci) ₂ Ir(paz))	632	4.3	2 054	8.5	8.2	2.7	0.66, 0.34
B ((dpci) ₂ Ir(taz))	612	4.3	2 931	14.5	10.1	5.5	0.64, 0.36

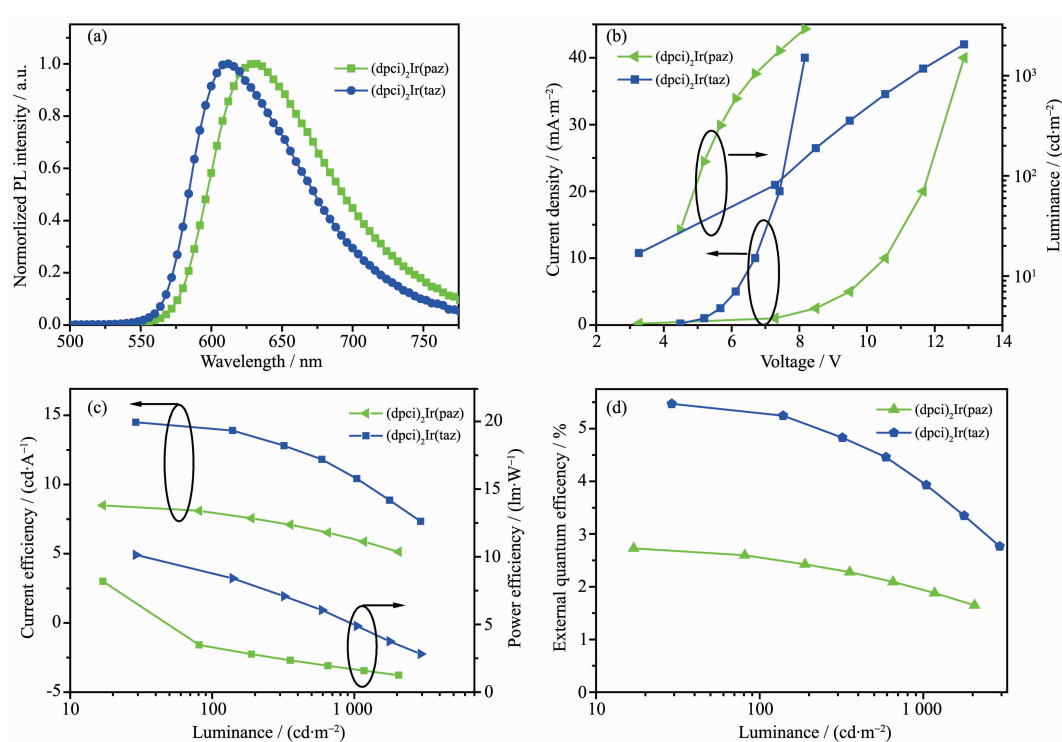


图 6 (a) 所有器件的 EL 光谱; (b) 电流密度-电压-亮度(J - V - L)曲线; (c) 功率效率及电流效率-亮度曲线; (d) 外量子效率-亮度曲线

Fig.6 (a) EL spectra of all devices; (b) Current density-voltage-luminance (J - V - L) characteristics; (c) Power efficiencies/luminance efficiencies vs luminance; (d) External quantum efficiency vs luminance

坐标为(0.64,0.36),为红光发射。

3 结 论

本文用强场辅助配体来合成苯基噁唑类铱配合物,合成了 2 个新的铱配合物,使铱配合物的发光波长从深红光调节到了纯红光,改善了材料的升华性能,提高了发光效率。以(dpci)₂Ir(taz)为掺杂磷光体的电致发光器件最大亮度为 2 931 cd·m⁻²,最大外量子效率为 5.5%。继续优化器件结构,材料(dpci)₂Ir(paz)的器件性能还有很大的提升空间。研究结果表明辅助配体在提高材料发光性能上有非常重要的作用。通过合理设计配体结构,噁唑类铱配合物有望作为高效纯红光材料应用于 OLEDs。

参考文献:

[1] Chi Y, Chou P T. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**:638-655
 [2] Kasha M, Rawls H R, El-Bayoumi M A. *Pure Appl. Chem.*, **1965**,**11**:371-392
 [3] Pieper J, Rtsch M, Trostmann I, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2011**,**115**:4042-4052
 [4] ZHAO Xue-Sen(赵学森), CUI Rong-Zhen(崔荣朕), LI Yun-

Hui(李云辉), et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), **2016**,**33**:1002-1008

[5] Tong B H, Mei Q B, Wang S J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**:1636-1639
 [6] Mi B X, Wang P F, Gao Z Q, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**: 339-343
 [7] Xu J, Yang C L, Tong B H, et al. *J. Fluoresc.*, **2013**,**23**:865-875
 [8] Tong B H, Mei Q B, Lu M G. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**,**391**: 15-19
 [9] Tong B H, Zhang M, Han Z, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2013**,**724**:180-185
 [10] Wu F H, Tong B H, Wei X W, et al. *Luminescence*, **2012**,**27**: 519-523
 [11] TONG Bi-Hai(童碧海), DONG Chao-Zhen(董超振), ZHANG Man(张曼), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(2):374-380
 [12] Chang S Y, Kavitha J, Li S W, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 137-146
 [13] Lee S H, Kim S O, Shin H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:14321-14328
 [14] Yeh S J, Wu M F, Chen C T, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**: 285-289