

苦心孤诣！南工大突破分子态高效蓝色室温磷光

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15359.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

苦心孤诣！南工大突破分子态高效蓝色室温磷光。最简单的分子实现最优异的磷光性能。南京工业大学黄维院士、安众福教授科研团队同新加坡国立大学刘小钢教授求新立异，大胆突进，提出发色团限域策略，历经千锤百炼，最终实现了分子态高效蓝色室温磷光。相关成果以Confining isolated chromophores for highly efficient blue phosphorescence为题，于2021年8月23日发表在国际知名期刊Nature Materials（《自然-材料》）上。

蓝光，作为光的三原色之一，是固态照明和全彩显示的核心组分，同时在生物医学、光通讯等领域也展现出广阔的应用前景。2014年诺贝尔物理学奖也颁给了高亮度蓝色发光二极管（LED）的三位发明者。目前，各种各样的蓝光材料被广泛研究开发，例如：无机荧光粉、金属配合物和热激活延迟荧光材料等。近年来，有机室温磷光材料受到了广泛关注，连续两年（2019和2020年）被中国科学院与科睿唯安联合发布《研究前沿》评选为化学与材料科学领域Top10热点前沿。促进单重态和三重态之间的系间窜越和抑制三重态激子的非辐射跃迁是实现纯有机室温磷光的关键。然而，三重态激子的耗散途径很多，如非辐射跃迁、延迟荧光、三重态-三重态湮灭、氧气水汽的猝灭等，这严重影响纯有机室温磷光性能的提升。近年来，人们发现晶体工程能够通过分子间的强相互作用，有效抑制三重态激子非辐射跃迁，并且因为其致密的分子堆积，可以减少氧气、水汽等对三重态激子的猝灭，是实现高效率室温磷光的有效途径。然而，在晶体聚集态下，分子间 $\pi-\pi$ 堆积容易导致三重态-三重态湮灭，大量耗散三重态激子，影响磷光效率的提升；并且 $\pi-\pi$ 堆积会使分子间共轭度增加，发光红移，难于实现蓝色磷光。如何构筑长寿命、高效率的蓝色室温磷光是无重原子有机磷光材料领域面临的挑战之一。

针对上述挑战，该团队基于对聚集态磷光的深入理解和对低温77K下溶液单分子态磷光现象的深度思考，基于强作用力的离子键，他们创造性地提出了发色团限域策略，成功构筑了具有分子态高效室温磷光的有机离子晶体材料（图1）。由于离子键不具有方向性和饱和性的特征，使得分子周围可以结合众多的抗衡离子，将发色团限域在一个刚性、孤立的环境中。同时，羧酸基团不仅可以形成离子键，而且还有利于促进激子的系间窜越，因此，他们选择以均苯四甲酸（PMA）这一多羧酸化合物为研究模型。

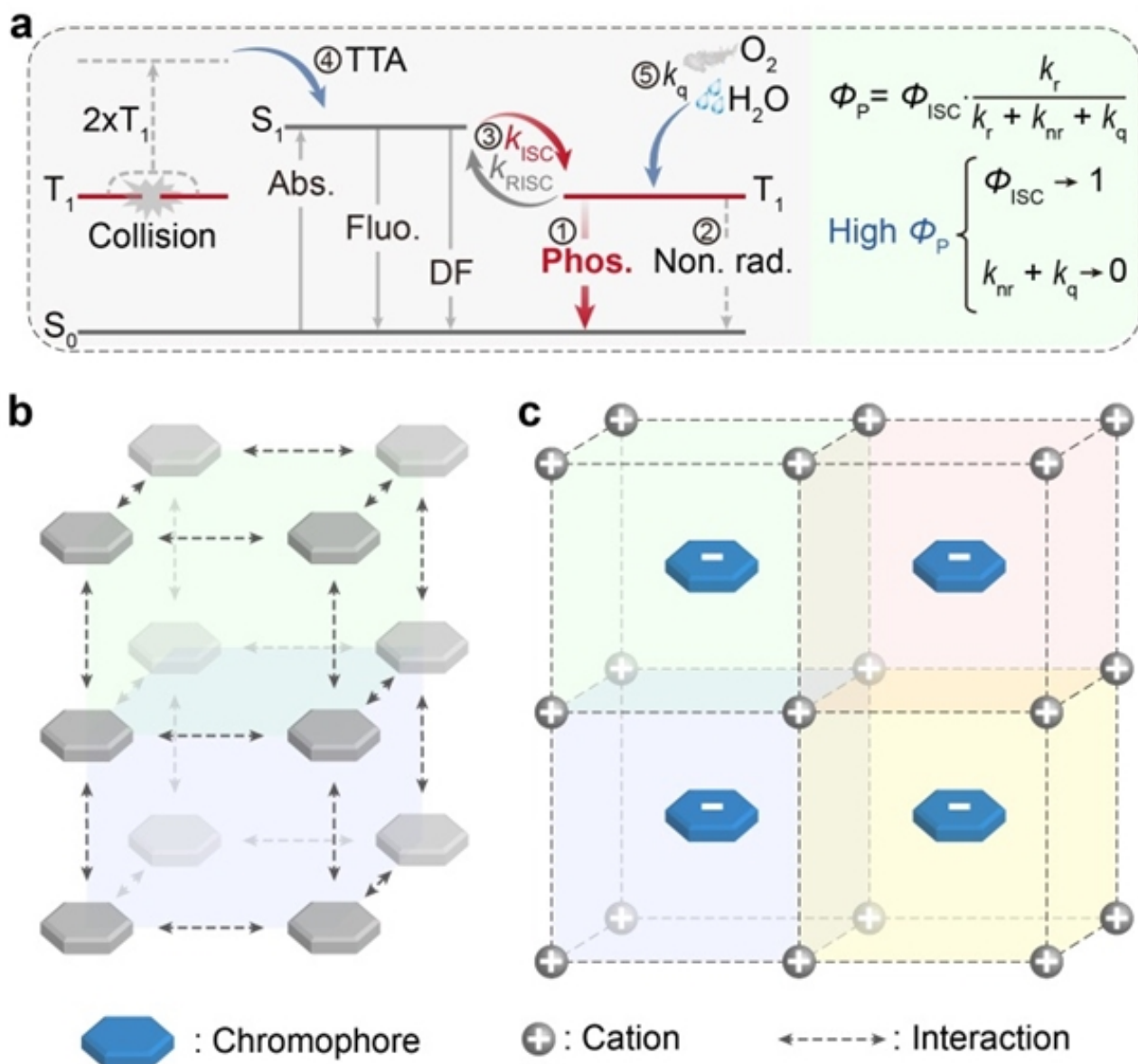


图1：高效蓝色磷光设计思路。a，三重态激子的不同耗散途径。b，基于 π - π 堆积和氢键等弱相互作用力的传统堆积模式。c，基于离子键实现的发色团限域模型。

基于此，该团队成功合成了均苯四甲酸四钠盐（TSP）的高效蓝色室温磷光离子晶体材料（图2）。光激发后，有机离子晶体TSP呈现明亮的蓝色长余辉现象，其寿命可达168.39 ms。研究发现稳态光致发光光谱和磷光光谱几乎完全重叠，仅在325 nm处出现一个极小的荧光峰。较大的磷光峰占比从侧面说明了其高效的磷光效率，磷光效率高达66.9%。

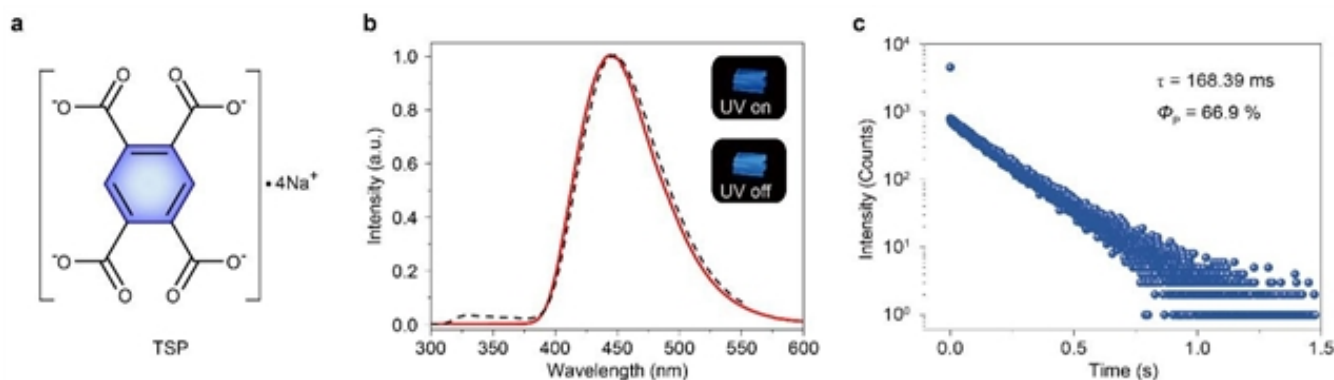


图2：TSP晶体的光物理性质。a，TSP的分子结构模型。b，TSP的稳态光致发光和磷光光谱。c，TSP的磷光寿命。

如此优异的室温磷光性能引起了该团队的注意和深入思考。为了深入理解发光机理，他们通过精心设计一系列的对照实验和单晶结构分析（图3）。比较PMA和TSP的低温稀溶液磷光光谱，他们发现离子晶体TSP拥有类似低温稀溶液单分子态磷光的性质。进一步，利用单晶分析确认，离子化的发色团被抗衡离子完全包围，如同孤立在一个笼子当中，与周围发色团完全隔离，限域在一个刚性、孤立的抗衡离子环境中。理论计算也辅助说明，离子化后的结构，其自旋轨道耦合常数得到了显著的提高，为实现高效磷光提供条件。

为了进一步证实他们的猜想，他们又合成了均苯四甲酸二钠盐（DSP），从侧面论证了刚性、孤立的分子态模式对磷光性能提升的重要性。研究表明：在离子晶体DSP中，由于发色团PMA的分子间堆积，离子晶体的磷光发光位置红移致530 nm处，且在391 nm处存在明显的TTA发射，为典型的聚集态发光。DSP的室温磷光效率仅为2.8%，磷光性能较差。单晶分析发现，发色团之间存在明显的 π - π 堆积，再次表明 π - π 堆积容易导致三重态-三重态湮灭，大量耗散三重态激子，不利于磷光性能提升，以及 π - π 堆积会使发色团共轭度增加，难于实现高效的分子态蓝色磷光。

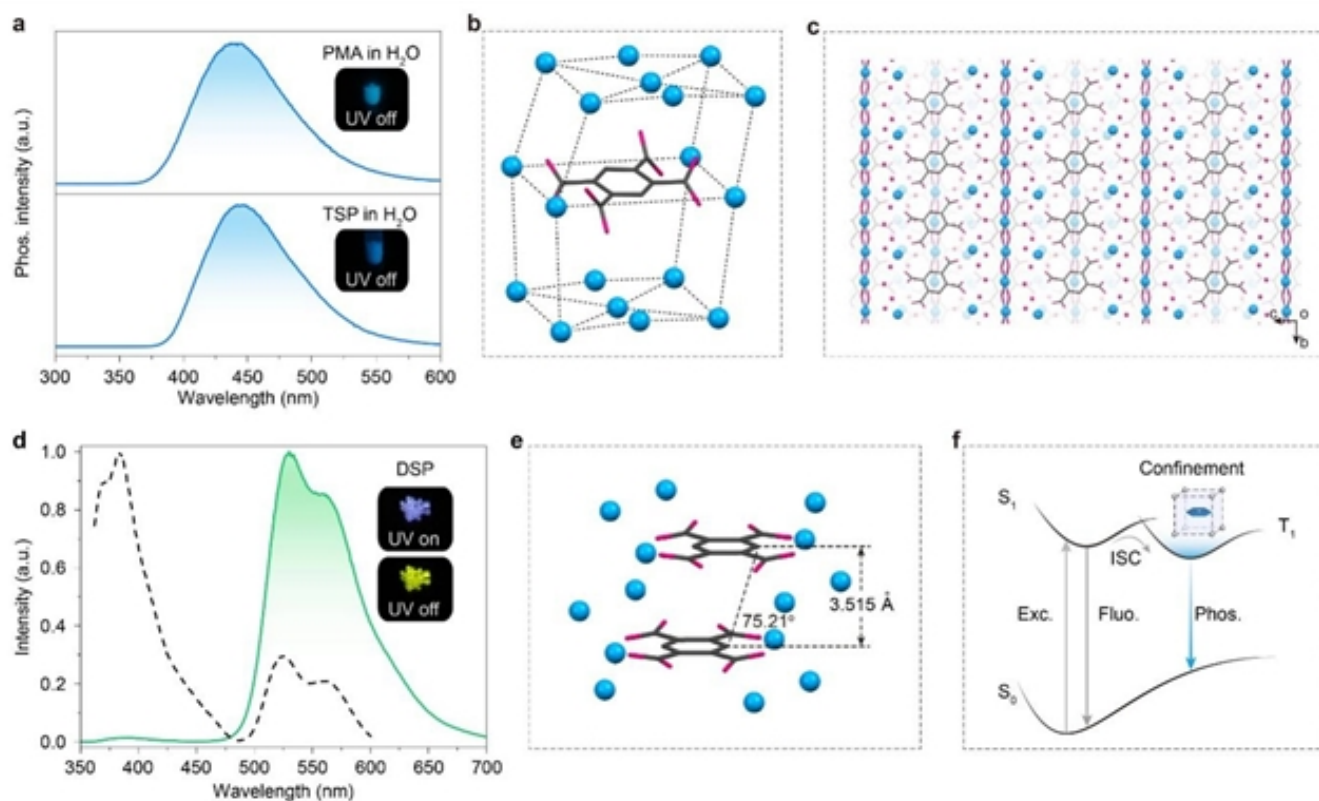


图3：高效蓝色磷光的机理探究。a，PMA和TSP在低温稀溶液状态下的磷光光谱。b，发色团离子所处的抗衡离子限域环境。c，TSP晶体的分子堆积。d，对比分子DSP的稳态光致发光和磷光光谱。e，DSP晶体的分子堆积。f，发色团限域策略实现高效蓝色磷光的机理图。

为了进一步验证发色团限域策略实现分子态高效室温磷光的普适性（图4），该团队调整抗衡离子和发色团单元，设计合成了5个蓝色磷光材料、2个绿色磷光材料和5个黄色磷光材料，均实现了长寿命、高效室温磷光。他们实现了高达96.5%的世界纪录级的蓝色室温磷光发光。

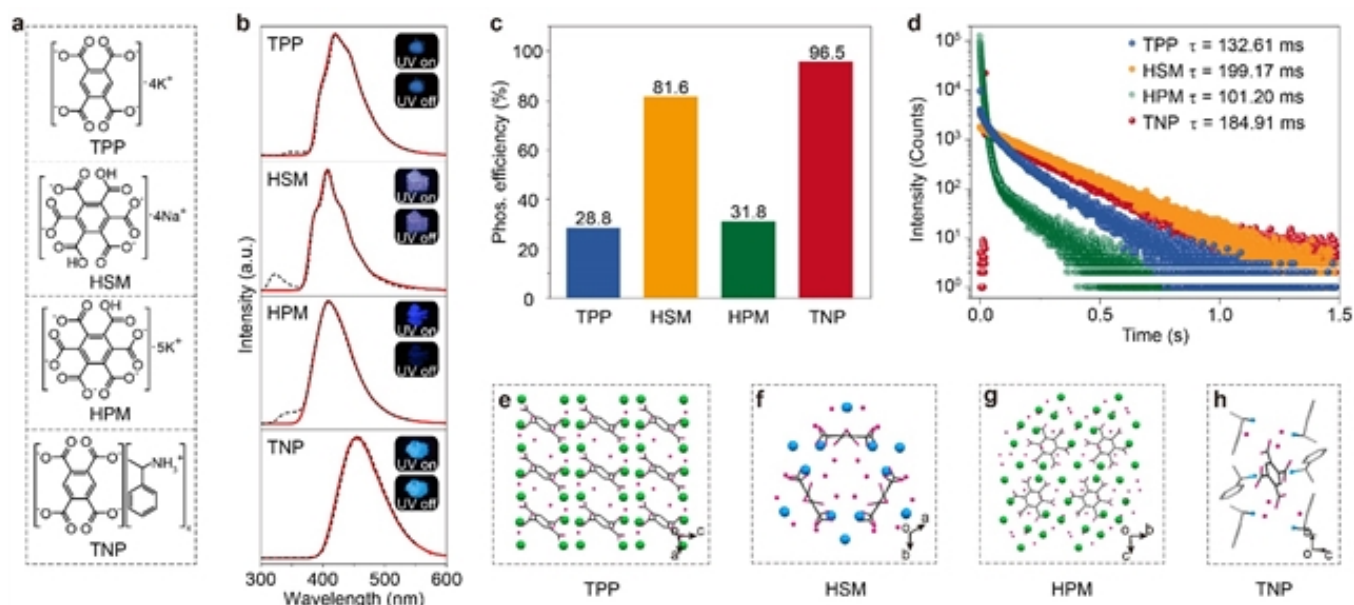


图4：设计策略的普适性验证。a，蓝色磷光拓展分子结构。b，有机离子晶体的稳态光致发光和磷光光谱。c，磷光量子效率。d，发光寿命曲线。e-f，有机离子晶体的分子堆积。

鉴于有机离子晶体的高效长余辉和水溶性特征，该团队基于离子晶体TSP制备了加密墨水，通过喷墨打印技术，实现了材料在数据安全方面的应用。普通日光下，不能显示加密信息，关掉光源后，呈现出Materials加密信息。基于该材料的优异的喷墨打印加工性能，他们打印了高精度的世界地图，进一步展示了该类材料在加密墨水方面的应用潜力。同时，由于这类离子化合物能够与指纹中的油脂等富羟基结构结合，该团队成功将其应用到了指纹识别中，其识别程度极高，甚至指纹中的呼吸孔均能成功识别。

值得一提的是，基于该类材料，他们设计并制备了余辉显示屏。通过电流驱动和系统控制，首次实现了材料在余辉显示领域的应用。如图5 f-h所示，在电流驱动下，不仅实现了0-9数字的余辉显示，而且实现了多重行进路径（AB）的示踪显示，以及雷达扫描的示踪显示。

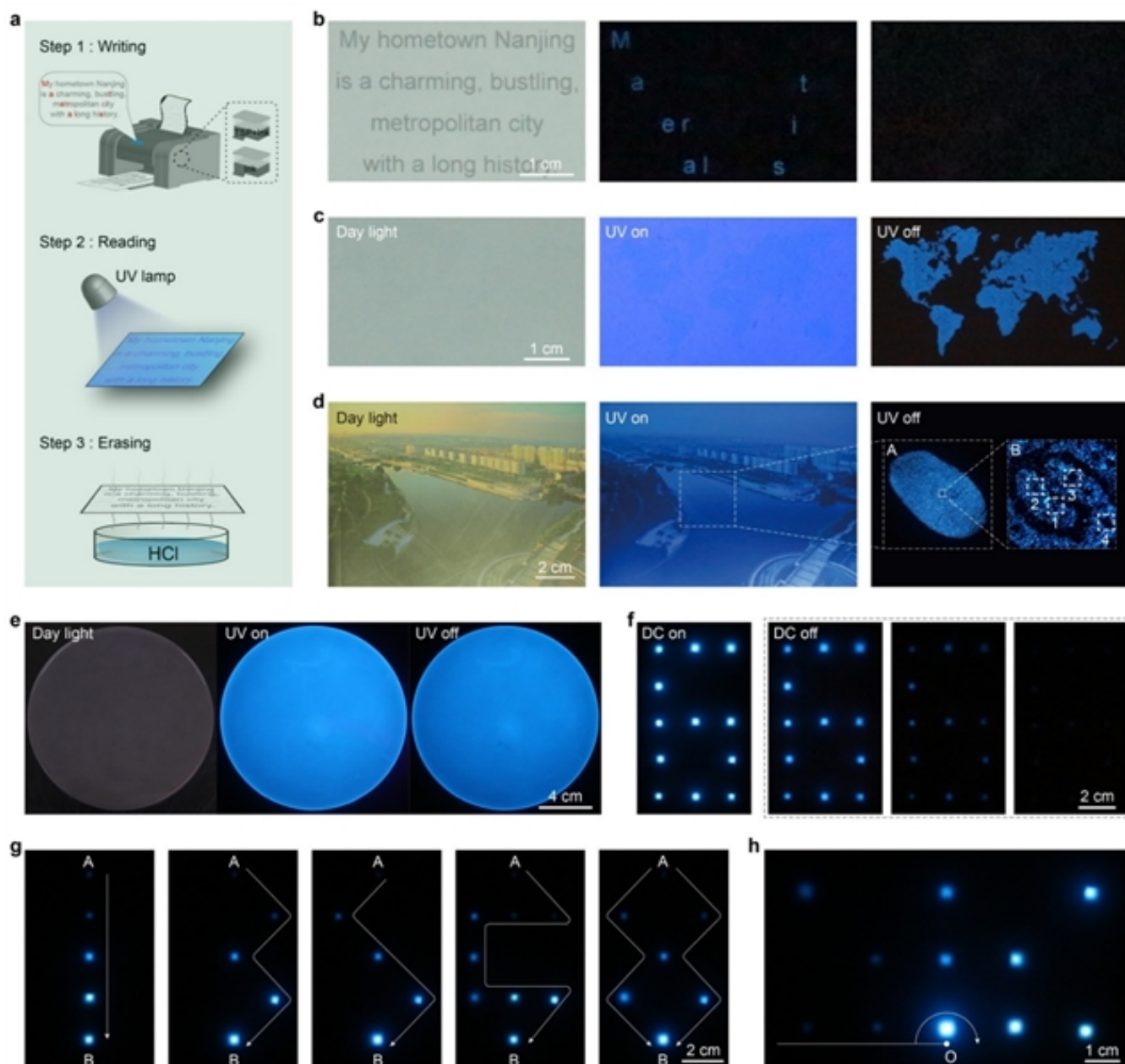


图5：高效蓝色磷光材料的信息加密、指纹识别和余辉显示器件的应用。a，喷墨打印实现加密应用的流程图。b，喷墨打印技术实现信息Materials的加密。c，复杂图案的清晰打印。d，指纹识别应用。e，均匀的TSP薄膜。f，余辉显示器件的数字显示。g，余辉显示器件的路径显示。h，余辉显示器件模拟雷达应用。

千锤百炼终成钢，从最简单的发光分子入手，通过对研究现象的深刻思考，到研究思路的推陈出新，再到研究态度的精益求精，最终实现室温磷光的高性能化和多功能应用。这对理解有机磷光材料分子结构、堆积方式与发光性能的关联机制具有重要意义，同时为纯有机室温磷光材料迈向新应用奠定了基础。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41563-021-01073-5>

作者：黄维等 来源：《自然-材料》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发