

福建物构所热响应荧光材料研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/5371.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！

福建物构所热响应荧光材料研究取得进展。针对特定的刺激可产生荧光转变行为的荧光材料又被称为荧光智能材料，在防伪技术、智能器件等领域有着重要的应用。相对于光、压力、化学刺激等，热刺激更容易在日常生活中得以实现，因此基于热刺激的智能材料的开发在防伪技术的发展中有着重要的意义。然而现有的热刺激响应型荧光材料的局限在于，它们在给定的温度范围内常常只能响应一次，导致所制备的防伪标签易于被伪造。因此如何通过合理的设计合成在给定的温度下可以进行多次荧光转变的材料，并将其应用于高水平防伪技术是一个难点。离子液体(ILs)是一类熔点大多低于100摄氏度的离子化合物，具有可忽略的蒸汽压和宽的液程等优点。近年来，含金属的离子液体引起了人们的广泛关注，因为其可以将离子液体的优点和金属的固有性质结合起来，从而得到具有特定功能的杂化材料。

为了获得新型热刺激响应材料，中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室研究员黄小荣领导的课题组设想采用具有柔性有机阳离子的离子液体，结合具有 ns^2 电子构型的主族Sb(II)离子对卤素X的配位构型多变的特点($[SbX_4]^-$ 、 $[SbX_5]^{2-}$ 和 $[SbX_6]^{3-}$)，通过外界刺激来调控X-与Sb(III)的配位数的变化，实现对杂化卤化物结构中阴离子的结构和阴阳离子之间的比例的调控，从而实现材料荧光随外界刺激的应变。基于此设想，他们将Sb与离子液体[Bzmim]Cl(1-苄基-3-甲基咪唑氯盐)结合，得到了无机-有机杂化金属卤化物 $[Bzmim]_n-3SbCl_n$ ($n = 6$ for 1 and 5 for 2)。其中 $[Bzmim]_3SbCl_6$ 具有绿光发射(量子产率87.5%)， $[Bzmim]_2SbCl_5$ 在不同波长光激发下具有红光和蓝光发射。有趣的是，离子液体[Bzmim]Cl可以在特定的刺激下在该体系两个结构中进行可逆的析出和插入，相应地实现红光和绿光的转换。由于两者熔点的明显差异(1的熔点为410K，2的熔点为348K)，当2熔化而荧光淬灭时，1仍然处于固体状态而产生荧光，在过量ILs存在的情况下，加热IL@2会发生荧光先淬灭，而后通过反应生成1而重新产生新的荧光的现象，从而得到新颖的“开-关-开”的荧光转变模式，这在热刺激响应型荧光材料中属于首次报道。而两个晶体之间存在的热力学结晶和动力学结晶过程的竞争，使得过量的ILs可以通过控制冷却过程来产生。此外，将这类材料和纸张结合起来，还可以实现“可重复书写荧光纸”的制备，该书写过程可以通过激光来完成，而无需像其他可重复书写纸张中那样需要使用墨水或者模板。上述结果发表在《德国应用化学》(Angewandte Chemie International Edition, DOI: 10.1002/anie.201903945)，文章的第一作者是王泽平。

近年来，在国家自然科学基金项目、“973”计划及副研究员胡冰主持的海西研究院春苗计划等的资助下，黄小荣课题组成功地将具有 ns^2 电子构型的主族金属离子Sb(III)、Bi(III)、Pb(II)、Te(IV)等引入到离子液体中，得到了一系列高性能的荧光材料；包括首次报道的具有高量子产率和白光发射的Sb基离子液体荧光材料(Chem. Commun. 2015, 51, 3094-3097)、由离子液体阳离子链上的旋转异构引起结构及荧光转变的Bi基离子液体荧光材料(Chem. Eur. J. 2017, 23, 15795-15804; Inorg. Chem. 2019, DOI:

10.1021/acs.inorgchem.9b00813)、具有高质子传导率以及光致发光性能的Pb基杂化材料(Dalton Trans., 2019, DOI: 10.1039/C9DT01139K)、具有半导体行为的Te基离子液体荧光材料(Inorg. Chem., 2018, 57, 5282-5291)等。

上图为化合物结构及热致荧光转变示意图;下图左为该材料在防伪中的应用示意图;右图为其在可复写荧光纸中的应用。

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