



高分子长余辉发光材料研究进展

孙静, 马会利, 安众福, 黄维

引用本文:

孙静, 马会利, 安众福, 等. 高分子长余辉发光材料研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1490–1503.

SUN Jing, MA Hui-li, AN Zhong-fu, et al. Recent Development of Polymers with Long-lived Persistent Luminescence[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1490–1503.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200317>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

红外波段的长余辉发光

Long Persistent Luminescence in The Infrared

发光学报. 2018, 39(11): 1487–1495 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183911.1487>

室温快速液相沉淀法制备吡嗪四甲酸钐配合物及其光致发光性能研究

Room Temperature Synthesis of Samarium Pyrazine–2,3,5,6–tetracarboxylate Coordination Polymers via A Fast Precipitation Method and Their Luminescent Properties

发光学报. 2016, 37(8): 906–911 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163708.0906>

含噻二唑聚芴类白光聚合物的合成与发光性能研究

Synthesis and Luminescent Properties of Polyfluorene Containing Thiadiazole as White Light-emitting Polymer

发光学报. 2013, 34(12): 1567–1571 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133412.1567>

纳米纤维状Sr₃Al₂O₅Cl₂ : Eu²⁺, Tm³⁺的白色长余辉性能

White Long Persistent Phenomenon from Sr₃Al₂O₅Cl₂ : Eu²⁺, Tm³⁺ Nano-fiber

发光学报. 2017, 38(6): 697–701 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173806.0697>

CaSnO₃ : Tb³⁺绿色长余辉荧光粉的制备与发光性质的研究

Preparation and Luminescent Properties of Green Long Lasting CaSnO₃: Tb³⁺ Phosphor

发光学报. 2013, 34(1): 30–34 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133401.0030>

文章编号: 1000-7032(2020)12-1490-14

高分子长余辉发光材料研究进展

孙 静^{1,2}, 马会利³, 安众福^{3*}, 黄 维^{1*}

- (1. 西北工业大学 柔性电子研究院, 柔性电子前沿科学中心, 生物医学材料与工程研究院, 陕西 西安 710072;
2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;
3. 南京工业大学 先进材料研究院, 江苏 南京 211816)

摘要: 高分子长余辉发光材料具有无定态结构、可加工性能好、发光寿命长、成本低廉等优点,对拓展纯有机长余辉发光材料的应用具有重要意义。为了实现高分子发光材料的长余辉发射,当前主要是利用杂原子或者重原子的自旋轨道耦合作用,提高单/三线态激子间的系间窜越能力;高分子基质中的氢键、卤键、离子键等分子内和分子间相互作用为磷光基团提供刚性环境,抑制其三线态激子的非辐射跃迁和猝灭。基于此,本文综述了近年来高分子长余辉发光材料的研究进展,以及在未来发展过程中面临的机遇与挑战。

关键词: 高分子材料; 长余辉发光; 无定形态; 室温磷光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200317

Recent Development of Polymers with Long-lived Persistent Luminescence

SUN Jing^{1,2}, MA Hui-li³, AN Zhong-fu^{3*}, HUANG Wei^{1*}

- (1. *Frontiers Science Center for Flexible Electronics(FSCFE), Shaanxi Institute of Flexible Electronics(SIFE) & Shaanxi Institute of Bioiversity(NPU), Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;*
2. *Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*
3. *Key Laboratory of Flexible Electronics(KLOFE) & Institute of Advanced Materials(IAM), Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)*

* *Corresponding Authors, E-mail: iamzfan@njtech.edu.cn; iamwhuang@njtech.edu.cn*

Abstract: Polymers with long-lived persistent luminescence have exhibited the characteristics of amorphous structure, excellent process properties, long luminescence lifetime and low cost, which were important to develop the potential application for the pure organic long-lived persistent luminescent materials. In order to obtain the polymers with long-lived persistent luminescence, the current method was to utilize the spin-orbit coupling of heteroatom or heavy atom to improve the inter-system crossing channels of singlet and triplet excitons; and polymer matrix with intramolecular and intermolecular interactions of hydrogen bond, halogen bonding, ionic band and so on will provide the rigid environment for phosphorescent groups to restrain the non-radiative transition and quenching of triplet excitons. Based on these, this article reviewed the research progress of polymers with long-lived persistent luminescence in recent years, as well as put forward the opportunities and challenges in the future development process.

收稿日期: 2020-10-21; 修订日期: 2020-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(51673095, 21875104, 91833304, 91833302); 陕西省科学技术厅和西北工业大学联合资助项目(2020GXLH-Z-006); 江苏省杰出青年基金(BK20180037); 山西省自然科学基金(201901D211090)资助项目 Supported by National Natural Science Foundation of China(51673095, 21875104, 91833304, 91833302); Joint Research Funds of Department of Science & Technology of Shaanxi Province and Northwestern Polytechnical University(2020GXLH-Z-006); Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars of Jiangsu Province(BK20180037); Shanxi Natural Science Foundation Project(201901D211090)

Key words: polymer materials; persistent luminescence; amorphous state; room temperature phosphorescence

1 引 言

超长有机磷光材料, 又名有机长余辉发光材料, 因具有发光寿命长、斯托克斯位移大、结构易修饰等优点, 在照明显示、生物传感、数据加密、信息防伪、光学探测等领域备受关注。一般而言, 长余辉发光是指关闭激发光源后, 发光材料在人眼可识别的亮度下 (0.32 mcd/m^2) 仍然可以持续发光的一种发光现象, 发光持续时间通常大于 0.1 s 。目前, 有机长余辉发光材料多集中于小分子材料^[1-7], 大部分小分子材料需要在晶体条件下展示长余辉发光^[8-10]。但该类晶体结构稳定性和加工性相对较差, 不易于形成紧密堆积的薄膜, 这极大地限制了其实际应用^[11]。高分子发光材料具有优良的可加工性、热稳定性、柔性、无定型态等优点, 有效地避免了小分子晶体稳定性和可加工性能差的问题, 吸引了广大科研工作者的广泛关注。然而, 高分子的柔性结构不利于形成刚性环境, 外部环境中氧气和水汽等容易对三线态激子产生猝灭, 这使得高分子长余辉发光材料鲜有报道^[12-14]。如何设计和实现高效高分子长余辉发光材料是有机长余辉发光材料领域所面临的挑战之一。

目前, 高分子材料通过以下策略可以实现长余辉发光: (1) 在高分子基质中引入含有杂原子 (N、O、S 等) 或者重原子 (Br、I) 的功能基团, 提高材料自旋轨道耦合作用, 增强激子系间窜越能力^[15-19], 促进三线态激子的辐射跃迁发光; (2) 利用高分子基质分子内和分子间的相互作用为发光

基团构建刚性环境, 抑制发光基团运动, 从而降低其三线态激子的非辐射跃迁和猝灭 (图 1)。通过上述策略, 高分子长余辉发光材料的磷光效率和发光寿命均被有效提高。此外, 通过发色团的修饰改变, 余辉颜色可以覆盖整个可见光区域。鉴于高分子长余辉发光材料丰富的发光性质和优异的加工性能, 其在传感、数据加密等领域展现出潜在的应用前景。基于此, 本文综述了高分子长余辉发光材料的设计策略及其应用探索。

2 高分子长余辉发光材料的设计策略

高分子长余辉发光材料中刚性环境主要是利用分子内和分子间的范德华力、氢键、卤键、离子键等弱相互作用构建的, 在这种刚性环境下激子系间窜越能力得到提高、三线态激子非辐射跃迁和猝灭受到抑制, 因而高分子基质中需要引入大量羰基、羧基、羟基、氨基等基团, 如聚乳酸、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯等是比较常用的高分子基质^[20-22]。制备高分子长余辉发光材料主要通过两种方法: (1) 化学合成, 即利用化学键将磷光基团连接到高分子基质的主链或者侧链, 抑制发色基团运动。该类材料不仅结构稳定且具有优良的热稳定性能。(2) 物理掺杂, 即直接将磷光基团以混合的方式掺入高分子基质, 该方法简单易操作, 且发色团和高分子基质掺杂比例可调。两种方式制备的高分子长余辉发光材料均为无定形态结构, 有利于推广其在不同领域中的应用。

2.1 非掺杂体系的高分子长余辉发光材料

2.1.1 聚乳酸基质

聚乳酸分子中含有大量的羰基和羟基, 形成大量的氢键增强分子内和分子间的相互作用, 为发色团提供刚性环境, 作为高分子长余辉发光材料的基质被广泛应用。2007 年, Fraser 教授课题组对该类材料的长余辉发射性能进行了系统详细的研究。他们报道了一种聚乳酸 (PLA) 基质与二氟化硼二酮发色团构成的高分子长余辉发光材料 (高分子 1)^[23]。该高分子在固体脱氧的室温条件下展示出位于 509 nm 处的磷光发射峰, 这主要是由于聚乳酸基质提供的刚性环境抑制了三线态激子的非辐射跃迁。当移除照射光源后, 固体样

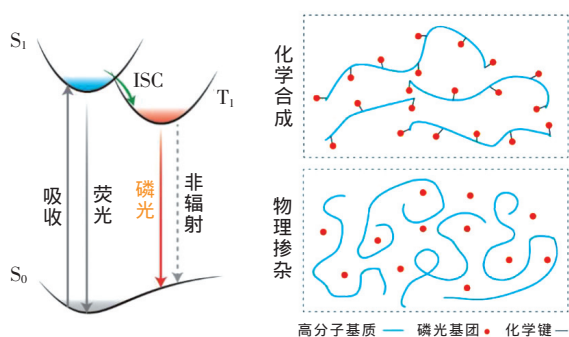


图 1 Jablonski 能级图与高分子长余辉发光材料模型
Fig. 1 Schematic illustration of Jablonski energy diagram and model of polymer materials with long-lived persistent luminescence

品依旧能维持 5 ~ 10 s 的发光时间。但是,当样品加热到玻璃化温度(52 °C)以上时长余辉现象消失,这是由于该温度破坏了材料的刚性环境,加快了三线态激子的非辐射跃迁和猝灭。在上述工作的基础上,该课题组分别对二氟化硼二酮衍生物及高分子基质进行了修饰,仍然可以得到室温磷光发射,但是却不一定能得到长余辉发射。2015 年,他们将卤素修饰的二氟化硼二酮引入到聚乳酸基质(高分子 **2** 和 **3**)中,发现卤素的引入可以有效地提高系间窜越通道,抑制非辐射跃迁^[24]。当引入 F 和 Cl 时,能够观测到高分子材料的绿色长余辉发射,寿命均超过 100 ms。但是当引入 Br 和 I 时,高分子材料的磷光寿命大大缩短,长余辉现象消失。另外,磷光峰也随着卤素相对原子质量的增大而红移。在该高分子体系中,随着分子量的增加,长余辉效果更好。该课题组进一步利用萘环修饰二氟化硼二酮磷光基团,以聚乳酸为基质,同样得到了具有长余辉发射性能的高分子材料(高分子 **4**)^[25],其磷光峰位于 545

nm 处,寿命长达 453 ms。该高分子在空气和氮气氛围中薄膜的发光光谱及其照片见图 2。当用萘环取代二氟化硼二酮中的两个苯环后,聚乳酸为基质(高分子 **5**),高分子 **5** ($M_n \approx 31.8$ ku)在薄膜状态下为绿色长余辉(509 nm),发光寿命为 156 ms。相比于单边萘环的高分子材料,磷光发射蓝移。由此可见,萘环的引入并没有影响该高分子材料的长余辉性能^[26]。通过上述研究发现,在以二氟化硼二酮衍生物为磷光基团的高分子材料中,引入重原子后,磷光寿命大大缩短,余辉消失。通过修饰高分子基质,如在聚乳酸分子片段嵌入其他高分子片段,同样可以获得较好的高分子长余辉发光材料。以聚己内酯和聚乳酸共聚作为基质、二氟化硼二酮衍生物作为磷光基团,通过化学键结合后(高分子 **6** 和 **7**)也可以实现绿色长余辉发射^[27]。不管在固体还是薄膜状态,提高分子量都会延长长余辉发光寿命。但是,薄膜态的寿命(154 ms)明显低于固体状态(266 ms),主要是由于高分子量的材料能够有效抑制电子振动

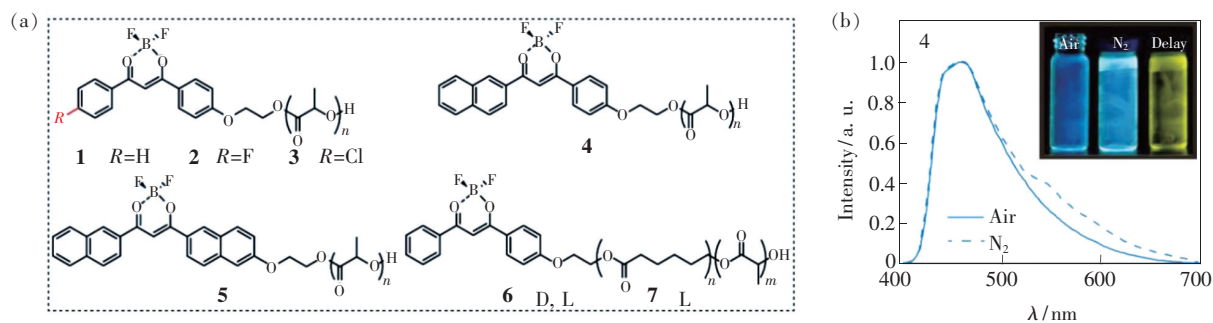


图 2 (a) 高分子 **1** ~ **7** 的分子结构式; (b) 高分子 **4** 在空气和氮气中的发光光谱(薄膜中的磷光照片)。

Fig. 2 (a) Molecular formula of polymer **1** - **7**. (b) Optical properties of polymer **4** under air and N₂, the inset was phosphorescent photographs in films.

耦合,使得三线态激子通过辐射跃迁发射余辉;而薄膜态的短余辉效果,可能是由于薄膜制备工艺、基片或者样品增强的三线态激子敏感性缩短了其发光寿命。PLA 不仅可以作为二氟化硼二酮衍生物的基质,也可以作为其他磷光基团的高分子基质。2016 年,张国庆教授课题组报道了一种以具有 π 共轭结构的 N-苯基-2,3-萘二甲酰亚胺基为磷光基团、聚乳酸为基质的高分子长余辉发光材料(高分子 **8**)^[28]。该材料在真空条件下(图 3)的磷光峰位于 510 nm 处,发光寿命为 1.12 s,磷光发光效率为 3.9%。这是由于分子内电荷转移态增强了系间窜越过程,而分子振动耦合对于从

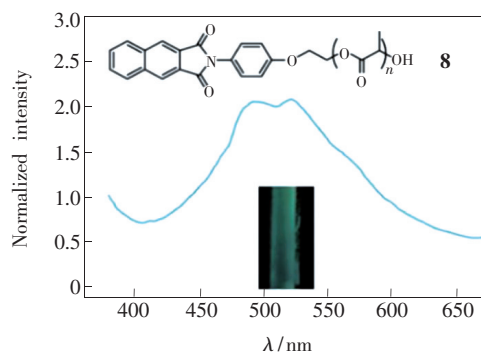


图 3 高分子 **8** 的分子结构式、磷光照片及其磷光光谱。
Fig. 3 Molecule formula, phosphorescence photograph and phosphorescence spectrum of polymer **8**.

$^3\pi-\pi^*$ 到基态 ($T_1 \rightarrow S_0$) 的跃迁没有太大的影响。

2.1.2 聚丙烯酰胺基质

聚丙烯酰胺是一种应用比较广泛的高分子材料,具有良好的水溶性,其中胺基的存在能够形成分子内和分子间的氢键相互作用,因而可以用作高分子长余辉发光材料的基质。2018年,马骧教授等利用聚丙烯酰胺作为基质,以含有羰基、羧基以及酯基等的苯环作为磷光基团,基质和磷光基团之间的分子内和分子间氢键能够构建有效的刚性环境,抑制

非辐射跃迁;而氮原子、氧原子中均含有孤对电子,促进了系间窜越,从而实现长余辉发光(高分子 **9** ~ **15**)^[29]。高分子 **9** 具有 4 s 的蓝色余辉(图 4(b)),位于 427 nm 处发光峰的发光寿命达到 537 ms,磷光效率高达 15.4%。利用该材料书写的“URTP”字样在干燥无荧光纸上不可见,利用 254 nm 紫外灯激发时有蓝色荧光,关闭后余辉效果肉眼可见。该类材料具有良好的水溶性,当纸张加湿后,氢键被破坏,长余辉消失,可用于文件加密(图 4(c))。

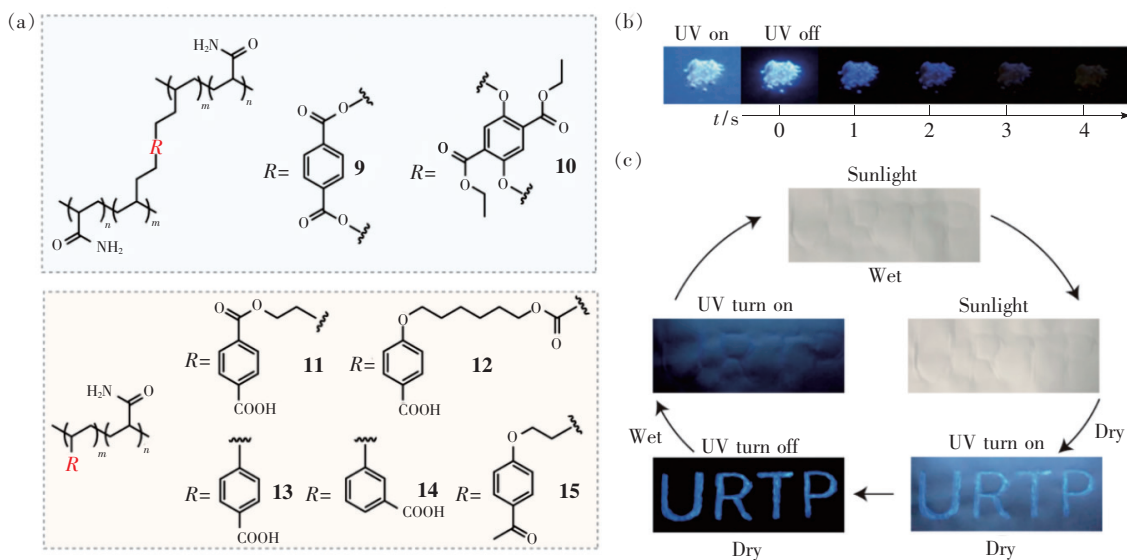


图 4 (a) 高分子 **9** ~ **15** 的分子结构式;高分子 **9** 的发光性能及应用;(b) 不同延迟时间的照片;(c) 数据加密应用。

Fig. 4 (a) Molecular formula of polymer **9** - **15**. The luminescent properties and application of polymer **9**: (b) photographs at different decay time, (c) application in the data encryption.

2.1.3 聚苯乙烯基质

聚苯乙烯是一种常用的有机脆性塑料,在日常生活中具有广泛的应用。通过分子结构修饰引入氢键作用,可制备高分子长余辉发光材料。2018年,Ogoshi 教授等在聚(苯乙烯)中引入磺酸基团(高分子 **16**)发现了长余辉发射现象(图 5(a))^[30]。高分子 **16** 中的磺酸基团含量和分子量大小对长余辉现象均有影响:(1)当磺酸基团的含量为 100%时,其长余辉寿命最长,而当其含量为 27%时,其发光寿命只有 57 ms(图 5(b));(2)在低分子量 $M_w = 1\ 200$ 时的发光寿命为 540 ms,在高分子量 $M_w = 2\ 116\ 000$ 时发光寿命达到 1.13 s。该类材料的长余辉发射主要是由于磺酸基团的引入增强了分子间的氢键作用,当磺酸基团的浓度低时分子间氢键数量较少,不利于刚性环境的形成。只有在磺酸基团的含量达到一定程度时,才能形成稳定的刚性环境,促进长余辉发光。但是,该类材料的整体发光

效率较低(7.7%),需要进一步完善。高分子薄膜在 365 nm 紫外灯激发时为蓝色荧光,关闭时具有绿色余辉。利用水在高分子薄膜上喷涂具有“KU”字样的模板,制备加密文件。处理后的高分子薄膜在紫外灯照射时依旧为蓝色荧光,关闭时高分子薄膜具有绿色余辉,而被水喷涂部分没有,从而显示出“KU”字样(图 5(c))。这主要是由于高分子薄膜经过水处理后,高分子中的磺酸基团产生的氢键被水和作用破坏,分子运动增强导致室温磷光的猝灭。相对于氢键作用,离子键具有更强的相互作用、各向同性和不饱和等特点,可以有效抑制分子振动和转动,降低三线态激子的非辐射跃迁速率^[31-33]。2019年,安众福教授等在聚(苯乙烯)磺酸高分子中利用离子键引入钠离子(高分子 **18**),通过离子键交联增强分子内和分子间相互作用,紫外灯(365 nm)照射时发出蓝色荧光,关闭时产生黄色长余辉发射,其最长寿命可以达到 894 ms(图 6(a))。

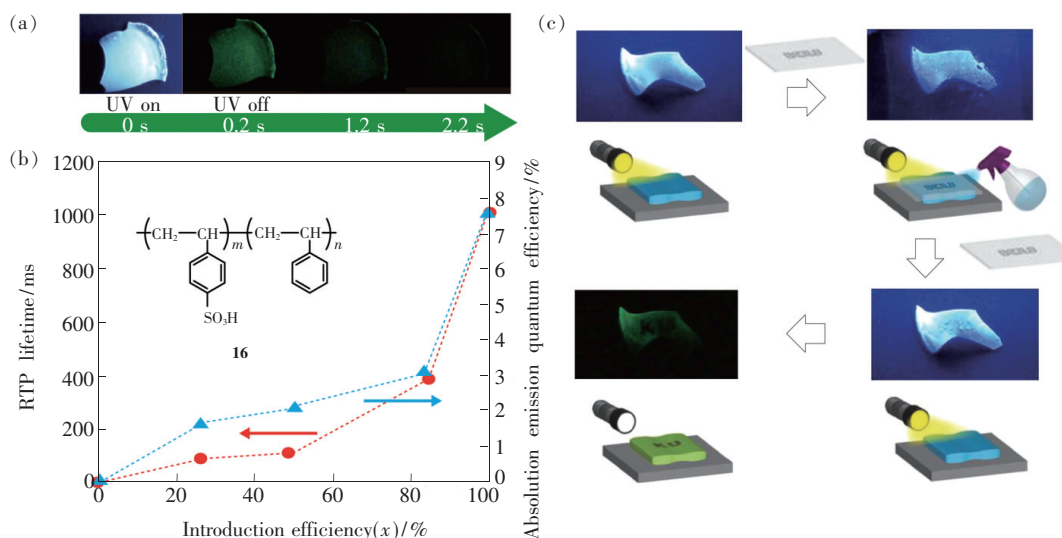


图 5 (a) 高分子 **16** 在紫外灯照射时和关闭后的照片; (b) 不同磺酸基团含量时, 样品的寿命和效率变化曲线; (c) 在数据加密中的应用。

Fig. 5 (a) Photographs of polymer **16** before and after excited by UV light. (b) Changing curves of RTP lifetime (red circles) and absolute emission quantum efficiency (blue triangles) with the different introduction ratio of sulfonic acid groups. (c) Application in the data encryption of polymer **16**.

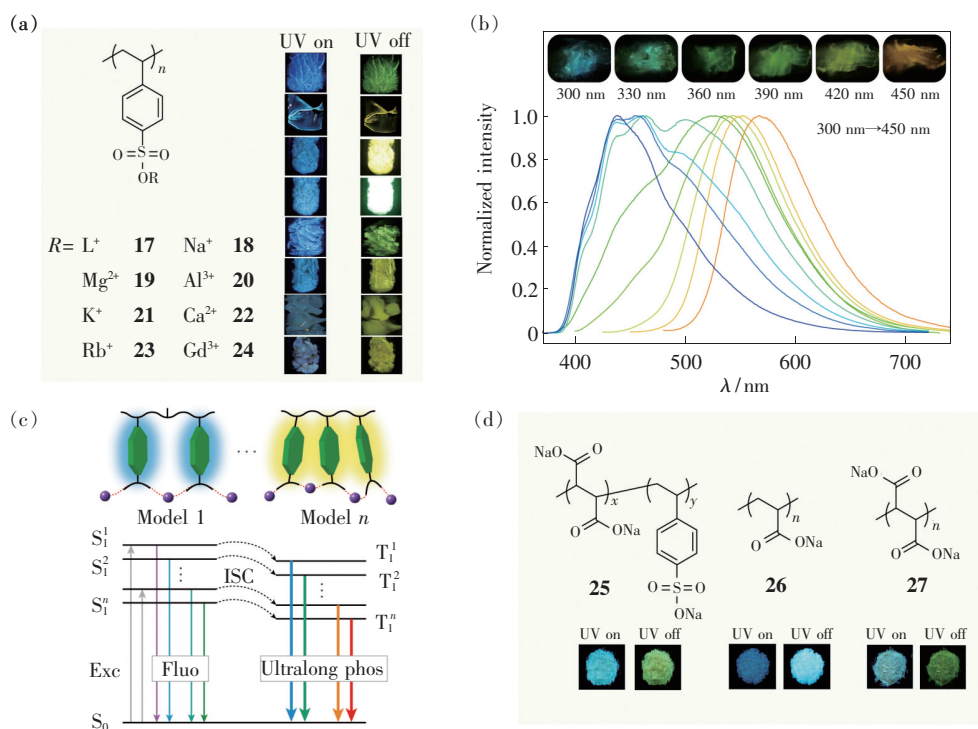


图 6 (a) 高分子 **17** ~ **24** 的分子结构式及其紫外灯照射前后的发光照片; (b) 高分子 **18** 随激发波长变化产生多色长余辉的磷光光谱 (插图为其余辉照片); (c) 发光机理; (d) 高分子 **25** ~ **27** 的分子结构式及其紫外灯照射前后的发光照片。

Fig. 6 (a) Molecular structure of polymer **17** - **24** and their photographs before and after excited by UV light. (b) Phosphorescence spectra (Inset: photographs of long-lived persistent luminescence). (c) Proposed mechanism for multicolor long afterglow as the excitation wavelength changed of polymer **18**. (d) Molecular structure of polymer **25** - **27** and their photographs before and after excited by UV light.

该材料的长余辉发射波长随激发波长的红移而红移(图 6(b)),通过 DFT 理论模拟发现在高分子聚集过程中相邻苯环存在不同的排布方式(图 6(c)),受温度影响分子链蠕动导致其聚集从模型 1 变成模型 n 引起了多通道磷光发射^[34]。同时钠离子可以用其他阳离子(Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Rb^+ 和 Gd^{3+})代替,所得到的高分子 **17** 和高分子 **19** ~ **20** 均可以实现长余辉发射。不同阳离子对发射波长影响不大,而其发光寿命随金属离子半径的增大而缩短,但是高离子电荷态有利于发光寿命的提高。利用离子键交联也可以使不含苯环的聚丙烯酸实现长余辉发射(高分子 **25** ~ **27**,图 6(d)),其中高分子 **26** 的发光寿命可以达到 2.1 s,这是因为羧酸发光基团在离子键作用下堆积更为紧密,有效地提高了其发光寿命。

2.1.4 聚丙烯酸基质

聚丙烯酸可作为增稠剂、分散剂、絮凝剂、胶粘剂和成膜剂等应用于工业生产中,这对于推广高分子长余辉发光材料的应用具有重要的研究意

义。其含有大量的羰基和羟基,材料具有可观的自旋轨道耦合作用和激子系间窜越能力,还能形成分子内和分子间的氢键作用构建刚性环境,为实现长余辉发射奠定了基础。2020 年,赵彦利教授及其合作者以聚丙烯酸为基质,通过羧酸基团连接引入不同发色团(如萘、联苯功能基团),设计合成了激发波长依赖的长余辉的高分子 **28** 和 **29**(图 7(a))。高分子 **28** 通过调控各单体的比例可以调节磷光效率和发光寿命,当萘、苯和丙烯酸的比例为 1:5:1 000 时,高分子具有最长发光寿命达 1.2 s;当萘、苯和丙烯酸的比例为 1:10:1 000 时,高分子具有最大磷光效率为 37.5%^[35]。受不同激发波长(254 ~ 470 nm)激发时,余辉颜色从蓝光区域转变到黄光区域(图 7(b)),分别为萘单体和苯单体的磷光发射峰。其多色发射性能可以应用于多层信息加密(图 7(c)),利用发光颜色和余辉颜色相近的材料书写加密信息“RNTUP”,在用 254 nm 激发波长激发时,显示信息为“RNTUP”;而用 365 nm 激发波长激发时,显示信息为“NTU”。

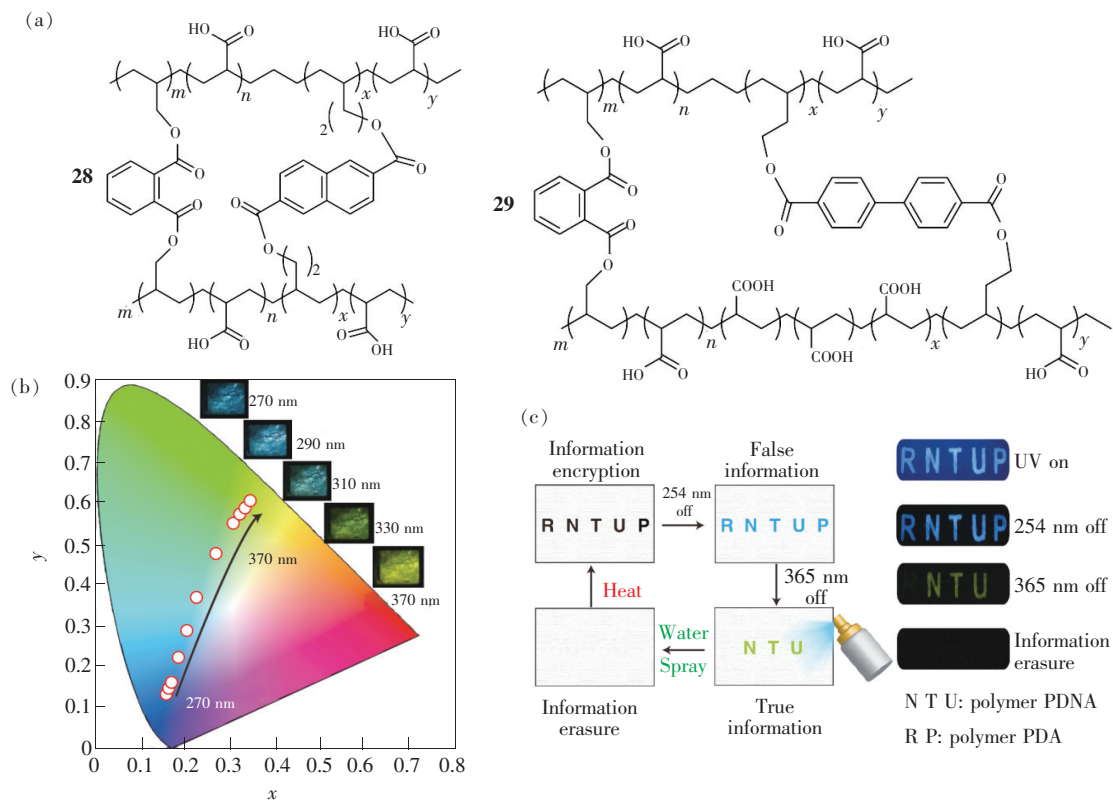


图 7 (a) 高分子 **28** ~ **29** 的分子结构式; (b) 高分子 **28** 长余辉的色坐标随激发波长变化图谱及其长余辉照片; (c) 多层信息加密。

Fig. 7 (a) Molecular structure of polymer **28** - **29**. CIE chromaticity diagram with various excitation wavelength (b) and multi-level information encryption (c) for polymer **28**.

2.1.5 聚 4-乙烯吡啶基质

聚 4-乙烯吡啶可用作纸张增强剂、纤维改性剂、橡胶改性剂、离子交换树脂原材料等,其吡啶基团可以通过离子化方式增强分子间相互作用,进而实现长余辉发射。2020 年,安众福教授等将聚 4-乙烯吡啶作为基质,利用亲核反应对吡啶基团进行离子化修饰后引入了磺酸基团,得到高分子 **30**(图 8(a))。高分子 **30** 在紫外灯照射时为蓝白光,紫外灯关闭后为绿色余辉,其发光寿命为 578 ms,磷光效率为 6.4%^[36]。该高分子的磷光发射峰展示出激发波长依赖特性,即发射波长随着激发波长的红移而红移,余辉颜色可以从蓝色过渡到红色(图 8(b)),覆盖了整个可见光区域。

这是由于高分子在聚集过程中,离子键作用使得发色团有序堆积,其堆积模型如图 8(c)所示。在聚集体中,随着发色团聚集个数的增加,激发态能级逐渐降低。为了验证离子键作用,研究人员利用离子键在聚 4-乙烯吡啶中引入卤素(Cl 和 Br)得到了高分子 **31** ~ **32**。这两种高分子也实现了长余辉发射,同时均具有激发波长依赖的多色余辉发光特性,随激发波长的增加余辉颜色可以从蓝色变为黄色。其发光寿命分别为 197 ms 和 437 ms,但是短于高分子 **30**。这是由于卤素离子的引入使分子中具有离子键相互作用,同时增强了分子的自旋轨道耦合作用,提高了三线态激子的辐射跃迁速率,发光寿命变短。

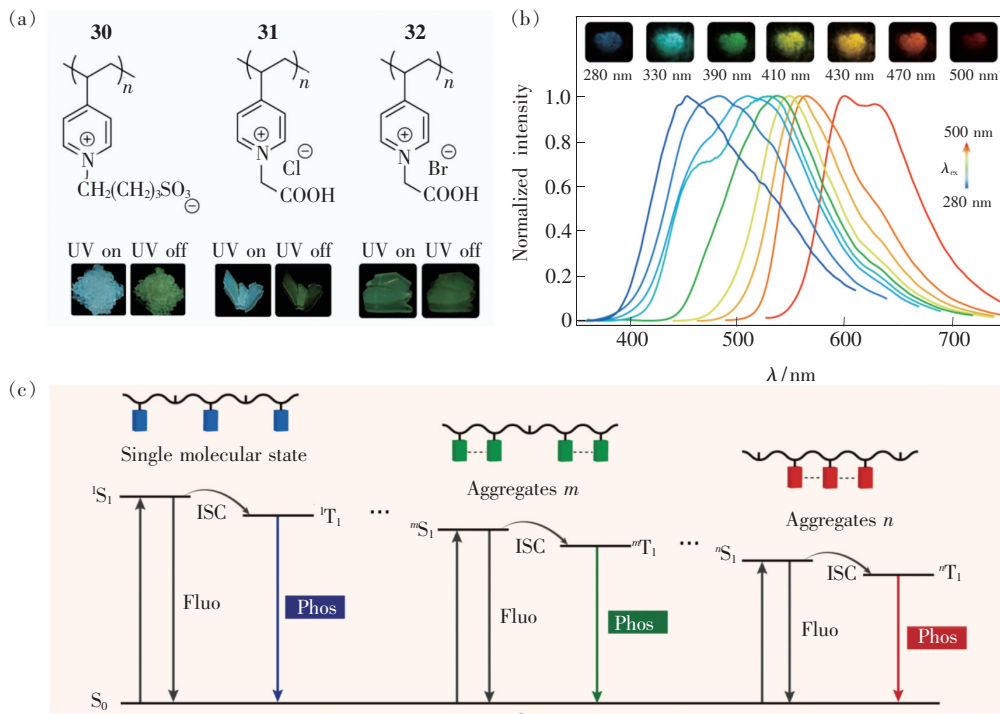


图 8 (a) 高分子 **30** ~ **32** 的分子结构式及其余辉照片;(b) 高分子 **30** 在 77 K 时随激发波长变化的磷光光谱及其余辉照片;(c) 激发波长依赖的多色余辉发光机理。

Fig. 8 (a) Molecular structure of polymer **30** – **32** and their photographs of long afterglow. (b) Excitation-dependent phosphorescence spectra of polymer **30** at 77 K. Insets show photographs of long afterglow. (c) Proposed mechanism of multicolor long afterglow at different excitation wavelengths.

综上所述,非掺杂高分子长余辉发光材料中高分子基质通过分子内和分子间相互作用为磷光基团构建了刚性环境,有效抑制了三线态激子的非辐射跃迁和猝灭,而高分子中的杂原子则提高材料的自旋轨道耦合作用和系间窜越能力,使得材料的长余辉性能(磷光效率和发光寿命)得到改善。利用化学键连接的磷光基团能够均匀分布

于高分子基质,在受热时分子链发生蠕动过程中磷光基团不会析出或者聚集;同时,该类材料具有良好的可加工性能、分子结构稳定、多色余辉等特点,有利于应用于制备多重防伪标志。但是,目前报道的高分子长余辉发光材料的磷光效率低,不利于其在氧气传感、文件加密等领域中的应用。因此,开发新型高效高分子长余辉发光材料具有

重要的应用前景。

2.2 掺杂体系的高分子长余辉发光材料

利用化学合成方法制备的非掺杂高分子长余辉发光材料, 合成工艺复杂, 提纯难度大, 而且发色团的比例不易精确控制。利用物理掺杂制备的高分子长余辉发光材料将磷光基团直接掺杂到刚性高分子基质(如聚乳酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯醇等)中, 掺杂比例易调控, 制备工艺简单。

2.2.1 聚乳酸基质

2012 年, Fraser 教授课题组将一系列二氟化硼二酮衍生物物理掺杂到聚乳酸基质中(高分子 **33** ~ **44**, 图 9(a)), 通过在二氟化硼二酮衍生物中的苯环上引入给体基团、 π 共轭结构或者卤

素^[37], 其磷光发射峰和发光寿命会产生相应的变化, 而磷光基团的掺杂比例也会影响长余辉寿命。含有甲氧基的高分子 **34** ~ **35** 和 **38** 发光寿命(400 ~ 500 ms)要分别短于不含甲氧基高分子 **33** 和 **37** 的寿命(580 ~ 620 ms); 当增加磷光基团含量时, 含有甲氧基给体的高分子 **34** ~ **35** 和 **38** 发光寿命缩短, 而不含甲氧基给体的高分子 **33** 和 **37** 的发光寿命变长。这说明甲氧基的引入以及其数量的增加会降低高分子的发光寿命。随后, 该课题组按照 1.3% 的含量掺入到 PLA(高分子 **37** 和 **39**)中, 其发光寿命分别为 813 ms 和 341 ms, 说明溴原子的引入能够降低高分子长余辉发光材料的发光寿命^[38]。进一步对二氟化硼二酮衍生物修饰后得到高分子 **40** ~ **44**, 通过给体取代基的修饰发

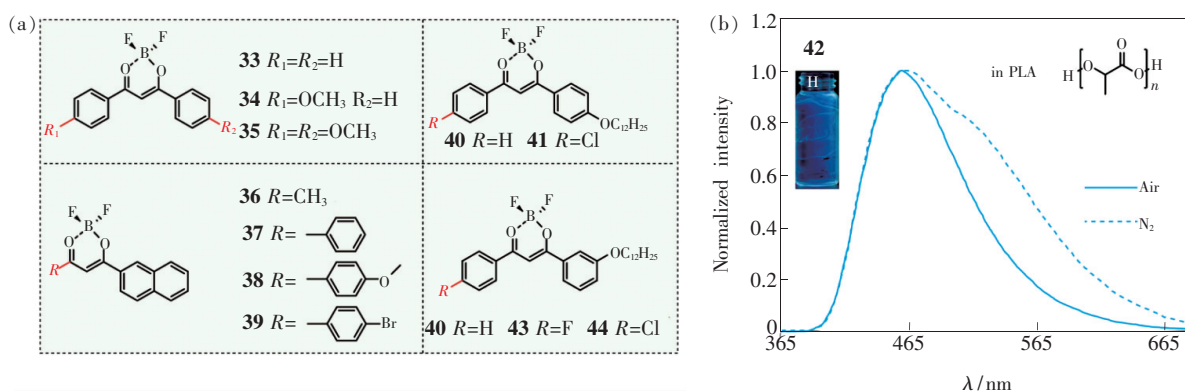


图 9 (a) 高分子 **33** ~ **44** 的分子结构式; (b) 高分子 **42** 掺杂在 PLA 中的发光性能及其照片。

Fig. 9 (a) Molecular formula of polymer **33** - **44**. (b) Photophysical properties and photograph of polymer **42** doped in PLA.

现, 间位取代高分子的发光寿命(180 ~ 340 ms)长于对位取代高分子的寿命(170 ~ 200 ms), 这是因为给体的取代位置会改变分子轨道能级及其与基质的相互作用方式。而 F 和 Cl 的引入会使该类高分子的发光寿命大大缩短^[39], 这是由于卤素的重原子效应提高了自旋轨道耦合作用。图 9(b)展示了高分子 **42** 在空气和氮气条件下的发光光谱, 说明其磷光峰对氧气比较敏感。

2.2.2 聚甲基丙烯酸甲酯基质

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在固体状态下可以形成有效的刚性环境, 常用于制备高分子磷光材料, 但是能够实现长余辉发射的材料却较少^[40-42]。张国庆教授等将具有电荷转移效应的磷光基团 2-(4-甲氧基)苯基-1H-苯并[DE]异喹啉-1,3(2H)-二酮(高分子 **45**)和 2-(3,4,5-三甲氧基)苯基-1H-苯并[DE]异喹啉-1,3(2H)-二酮(高分子 **46**)以 0.5% 的比例与 PMMA 制备成薄

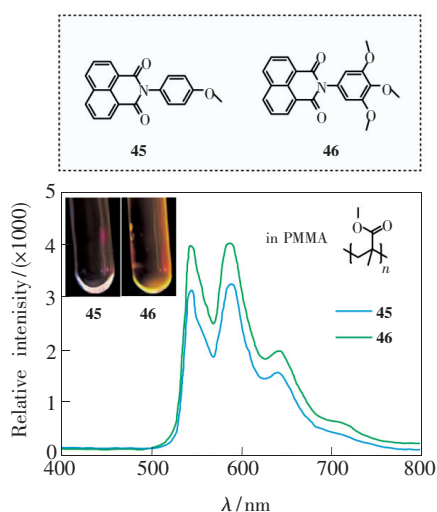


图 10 (a) 高分子 **45** ~ **46** 的分子结构式; (b) 两种高分子掺杂在 PMMA 中的发光性能及其照片。

Fig. 10 (a) Molecular formula of polymer **45** - **46**. (b) Photophysical properties and photographs of the two polymers doped in PMMA.

膜。图 10 显示两种高分子的磷光峰和发光寿命没有差异(541 nm, 0.23 s), 磷光效率变化较小(3.1% 和 3.9%), 说明磷光基团的电荷转移态对磷光峰的强度和发光寿命的影响小, 两种高分子的最低三线态激发态均为局域的 $\pi-\pi^*$ 激发^[28]。

2.2.3 聚乙烯醇基质

聚乙烯醇(PVA)在掺杂体系中可以给不同

的磷光基团提供刚性环境, 如具有 π 共轭结构的高分子 **47** ~ **52**, 其磷光基团本身具有一定的分子刚性, 而 PVA 能够进一步抑制分子转动和振动(图 11(a))。该类材料具有优异的长余辉发光性能(图 11(b) ~ (c)), 发光寿命均达到 200 ms 以上^[43]。其中高分子 **48** 发光寿命可以达到 1.21 s, 发光效率为 16%。但是对于具有扭曲结构的磷

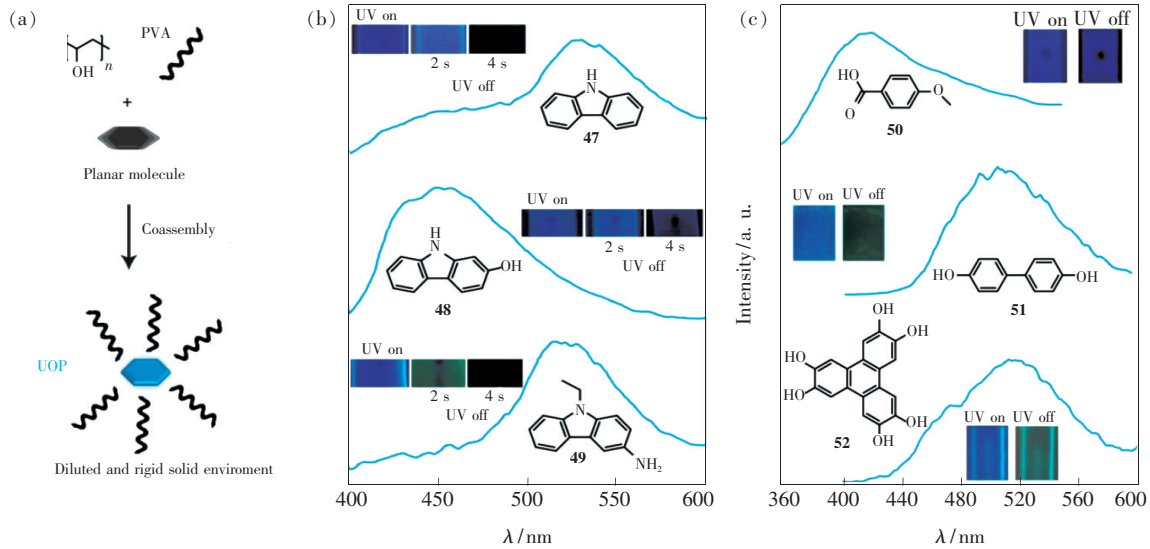


图 11 具有刚性平面结构的分子掺杂在 PVA 中的长余辉发光性能: (a) 掺杂抑制分子振动和转动示意图; (b) 高分子 **47** ~ **49** 掺杂后的磷光光谱及其长余辉照片; (c) 高分子 **50** ~ **52** 掺杂后的磷光光谱及其长余辉照片。

Fig. 11 Afterglow properties of molecules with rigid planar structure doped in PVA. (a) Schematic diagram of doped system restraining the vibration and rotation. (b) Afterglow photographs and phosphorescence spectra of polymer **47** - **49** doped in PVA. (c) Afterglow photographs and phosphorescence spectra of polymer **50** - **52** doped in PVA.

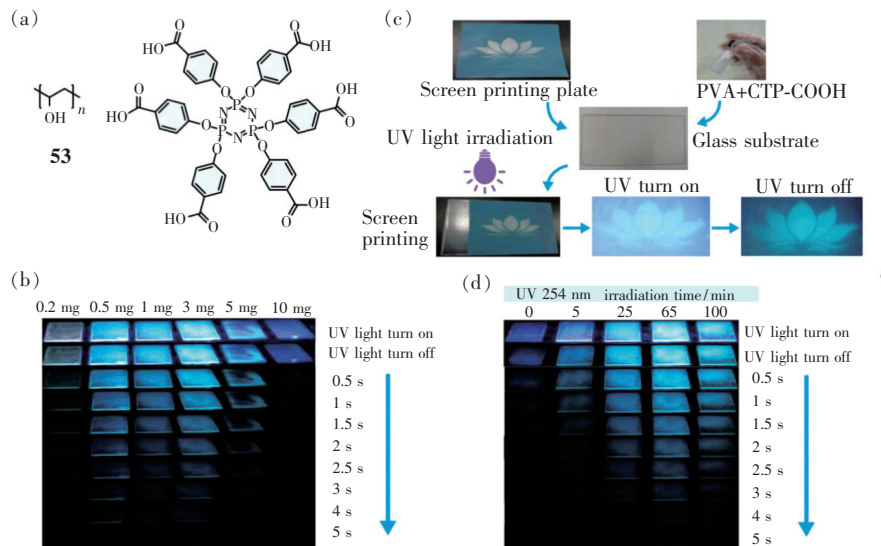


图 12 (a) 高分子 **53** 的分子结构式; (b) 不同掺杂浓度的余辉照片; (c) 数据加密制备流程; (d) 254 nm 紫外灯照射不同时间后的余辉照片。

Fig. 12 (a) Molecular formula of polymer **53**. (b) Photographs of afterglow in the different doped concentration. (c) Prepared process of the lotus flower for anti-counterfeiting technology. (d) Photographs of afterglow after excited by 254 nm UV light at different time.

光基团则不能很好地限制分子转动,因此不能实现高效长余辉发光。2018 年,赵彦利教授等以 PVA 作为刚性基质,六-(4-羧基-苯氧基)-环三磷腈为磷光基团,高分子 **53** (掺杂比例为 1%~3%) 具有最长的长余辉现象(图 12(b))。利用 254 nm 的紫外灯照射 65 min 后余辉时间延长(图 12(d))。1% 掺杂样品的发光寿命达到 0.75 s,发光效率达到 9.2%;而 3% 掺杂样品的发光寿命为 0.71 s,发光效率达到 11.2%^[44]。在该掺杂体系中,高分子基质中含有羟基、磷光基团含有羧基,有利于形成大量的交联键(C—O—C),增强了分子间相互作用,因而使得掺杂样品对温度特别敏感,可以用于温度(293~363 °C)传感器(图 12(c))。闫东鹏教授等利用 PVA 作为刚性基质,二苯并噻吩(DBT)作为磷光基团,以层层交叉的

方式掺杂(图 13, **54**)实现了 DBT 的长余辉发射,余辉时间为 3 s^[45]。所得到的(DBT/PVA)_n 薄膜对激发波长比较敏感,激发波长为 254 nm 时,磷光发射峰位于 428 nm 和 454 nm,具有不同层数的薄膜发光寿命分别在 291~373 ms 和 292~330 ms 范围内,余辉为天蓝色;激发波长为 365 nm 时,磷光发射峰位于 464 nm 和 527 nm,具有不同层数的薄膜发光寿命分别在 108.6~116.4 ms 和 102.8~109.3 ms 范围内,可以形成互补色白色余辉(图 13(b)~(c)),色坐标为(0.290, 0.311)。利用层层交叉的掺杂方式也可以为磷光基团提供良好的刚性环境,抑制三线态激子的非辐射跃迁和猝灭,并且随着层数的增多,两个磷光峰的长余辉发光寿命均延长,说明层数越多刚性环境越好。

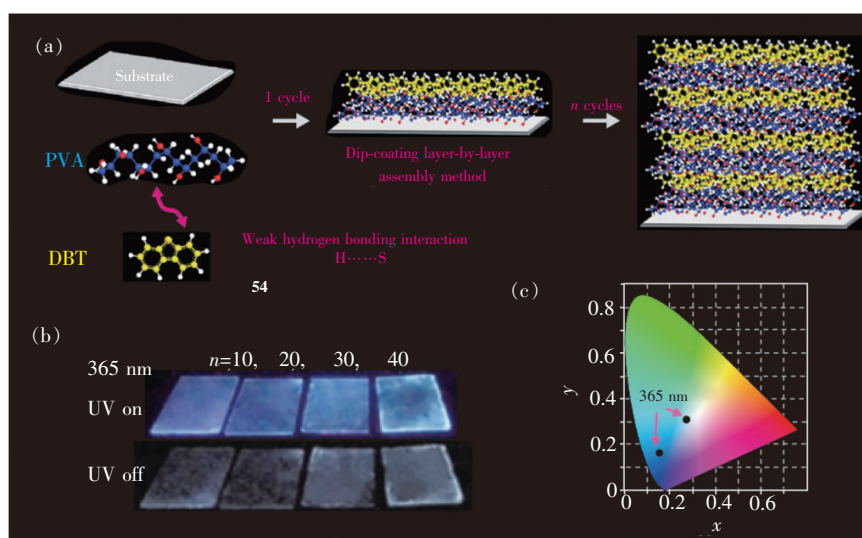


图 13 (a) 高分子 **54** 的掺杂工艺;(b) 掺杂体系在 365 nm 紫外灯照射前后的照片;(c) 365 nm 紫外灯照射前后的色坐标。

Fig. 13 (a) Doping process of polymer **54**. Photographs (b) and CIE coordinates (c) before and after excited by 365 nm UV lamp.

2.2.4 聚(亚芳基醚磷氧化物)基质

目前大部分高分子基质的主链为非芳香型,只有很少芳香型高分子主链能够实现磷光基团的长余辉发射。2018 年,Adachi 教授课题组报道了一种以高分子聚(亚芳基醚磷氧化物)受体材料为基质、N,N,N',N'-四甲基联苯胺(TMB)为小分子给体的掺杂型高分子长余辉发光材料(高分子 **55**)^[46]。该材料具有良好的柔性,弯曲后不会产生裂缝(图 14)。当 TMB 的含量为 1% 时,光致发光效率为 3%,发光时间可以持续 1 min,在柔性

器件中具有广阔的应用前景。

综上所述,利用物理掺杂工艺制备的高分子长余辉发光材料多为薄膜,制膜工艺对长余辉发光性能影响较大。这主要是由于磷光基团需要均匀分散到刚性高分子基质中,从而抑制其分子运动,实现长余辉发射。目前报道的小分子室温磷光材料可利用物理掺杂方法直接引入高分子基质,相比于非掺杂高分子长余辉发光材料种类相对丰富。但是,该方法制备的高分子长余辉发光材料在温度升高时高分子链会产生蠕动,分子间的

相互作用力减弱导致刚性环境被破坏;而磷光基团则容易出现聚集,引起三线态激子的猝灭,从而降低磷光效率和发光寿命。通过对高分子基质和

磷光基团的化学修饰,提高材料热稳定性能,进一步增强基质与磷光基团的相互作用,同时保证磷光基团在刚性高分子基质中均匀分散并保持结构

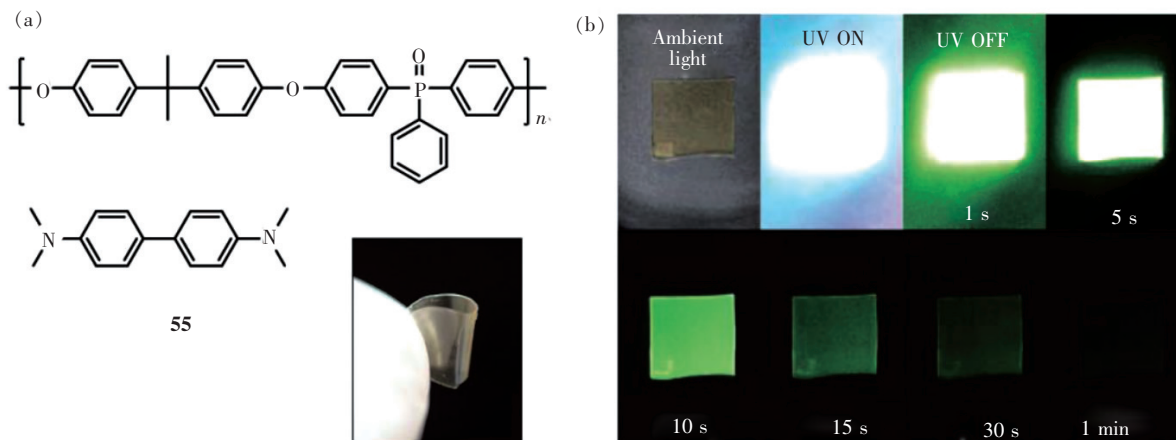


图 14 (a) 高分子 **55** 的分子结构式(其中插图为了柔性掺杂样品);(b) 长余辉性能照片。

Fig. 14 (a) Molecular formula (the inset was the flexible doped sample). (b) Photographs of afterglow performance of polymer **55**.

稳定性,对于制备高效长寿命高分子长余辉发光材料具有重要的研究意义。

3 结 论

利用化学修饰和物理掺杂制备的高分子长余辉发光材料,其高分子基质中分子内和分子间的相互作用为磷光发色团提供了刚性环境,有效抑制了三线态激子的非辐射跃迁和猝灭。长余辉发光性能主要受到磷光分子片段的种类和含量、高分子基质的种类及其分子量的大小和样品形态等因素的影响。高分子长余辉发光材料的结构设计着重于以下几个方面:(1) 选择含有 O、N、S 等元素的杂原子功能基团增强系间窜越通道,将这些具有优良长余辉性能的磷光基团利用化学键接到高分子基质;(2) 在高分子基质中引入胺基、羧基、羰基、羟基等基团,提高分子内和分子间的相互作用,为磷光基团提供良好的刚性环境,抑制三线态激子的非辐射跃迁和猝灭;(3) 在磷光片段或者基质中适当引入重原子提高自旋轨道耦合作用,促进三线态激子的辐射跃迁,提高磷光的发光

效率,不利于材料长余辉发光寿命的提高;(4) 调节高分子长余辉发光材料中磷光基团与高分子基质的投料比、平均分子量 (M_n) 和分散系数 (PDI),优化材料的长余辉发光性能。由此可见,实现高效、长寿命的高分子长余辉发光材料,需要协调分子内和分子间的相互作用、杂原子和重原子效应等,提高系间窜越能力,同时构建良好的刚性环境稳定三线态激子。

高分子长余辉发光材料受高分子基质的影响展示出无定型态特性,具有良好的可加工性、热稳定性、成本低廉等优势,有利于制备成不同状态的样品应用于不同领域。样品在薄膜状态下对氧气和温度比较敏感,可以应用于制备氧气或者温度传感。将其制备成纳米粒子应用于生物医学领域,扣除短寿命背景荧光的干扰;利用其水溶性和多色长余辉发光特性应用于多层信息加密和防伪。目前,进一步提升高分子长余辉发光材料的磷光效率和发光寿命是广大科研工作者面临的一个巨大挑战,也是一个重要的机遇,这对于拓展该类材料的应用至关重要。

参 考 文 献:

- [1] XU S, CHEN R F, ZHENG C, *et al.*. Excited state modulation for organic afterglow: materials and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(45): 9920-9940.

- [2] KABE R, ADACHI C. Organic long persistent luminescence [J]. *Nature*, 2017, 550(7676):384-387.
- [3] AN Z F, ZHENG C, TAO Y, *et al.*. Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(7):685-690.
- [4] HE Z K, ZHAO W, LAM J W Y, *et al.*. White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1):416-1-8.
- [5] HE Z H, GAO H Q, ZHANG S T, *et al.*. Achieving persistent, efficient, and robust room-temperature phosphorescence from pure organics for versatile applications [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31:1807222.
- [6] YANG Z, XU C, LI W L, *et al.*. Boosting the quantum efficiency of ultralong organic phosphorescence up to 52% *via* intramolecular halogen bonding [J]. *Angew. Chem.*, 2020, 132:17604-17608.
- [7] BIAN L F, SHI H F, WANG X, *et al.*. Simultaneously enhancing efficiency and lifetime of ultralong organic phosphorescence materials by molecular self-assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(34):10734-10739.
- [8] GU L, SHI H F, GU M X, *et al.*. Dynamic ultralong organic phosphorescence by photoactivation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(28):8425-8431.
- [9] CAI S Z, SHI H F, ZHANG Z Y, *et al.*. Hydrogen-bonded organic aromatic frameworks for ultralong phosphorescence by intralayer π - π interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(15):4005-4009.
- [10] GU L, SHI H F, BIAN L F, *et al.*. Colour-tunable ultra-long organic phosphorescence of a single-component molecular crystal [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(6):406-411.
- [11] KABE R, NOTSUKA N, YOSHIDA K, *et al.*. Afterglow organic light-emitting diode [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(4):655-660.
- [12] FANG M M, YANG J, LI Z. Recent advances in purely organic room temperature phosphorescence polymer [J]. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2019, 37(4):383-393.
- [13] GAN N, SHI H F, AN Z F, *et al.*. Recent advances in polymer-based metal-free room-temperature phosphorescent materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(51):1802657-1-24.
- [14] LI Q Q, TANG Y H, HU W P, *et al.*. Fluorescence of nonaromatic organic systems and room temperature phosphorescence of organic luminogens: the intrinsic principle and recent progress [J]. *Small*, 2018, 14(38):1801560-1-20.
- [15] CAI S Z, SHI H F, TIAN D, *et al.*. Enhancing ultralong organic phosphorescence by effective π -type halogen bonding [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(9):1705045.
- [16] TIAN S, MA H L, WANG X, *et al.*. Utilizing d- π bonds for ultralong organic phosphorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(20):6645-6649.
- [17] SHI H F, SONG L L, MA H L, *et al.*. Highly efficient ultralong organic phosphorescence through intramolecular-space heavy-atom effect [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(3):595-600.
- [18] TAO Y, CHEN R F, LI H H, *et al.*. Resonance-activated spin-flipping for efficient organic ultralong room-temperature phosphorescence [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(44):1803856.
- [19] ABE M, YAMAMOTO T. Synthesis and chemical properties of new soluble aromatic polyketones with cross π -conjugated systems [J]. *Synth. Met.*, 2006, 156(21-24):1390-1395.
- [20] LU X, FU H B. Enhanced room-temperature phosphorescence through intermolecular halogen/hydrogen bonding [J]. *Chem. Eur. J.*, 2019, 25(3):714-723.
- [21] FORNI A, LUCENTI E, BOTTA C, *et al.*. Metal free room temperature phosphorescence from molecular self-interactions in the solid state [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(17):4603-4626.
- [22] ZHANG Y F, WANG Y C, YU X S, *et al.*. Isophthalate-based room temperature phosphorescence: from small molecule to side-chain jacketed liquid crystalline polymer [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(6):2495-2503.
- [23] ZHANG G Q, CHEN J B, PAYNE S J, *et al.*. Multi-emissive difluoroboron dibenzoylmethane polylactide exhibiting intense fluorescence and oxygen-sensitive room-temperature phosphorescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(29):8942-8943.
- [24] DEROSA C A, KERR C, FAN Z Y, *et al.*. Tailoring oxygen sensitivity with halide substitution in difluoroboron dibenzoylmethane polylactide materials [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(42):23633-23643.
- [25] DEROSA C A, SEAMAN S A, MATHEW A S, *et al.*. Oxygen sensing difluoroboron β -diketonate polylactide materials with

- tunable dynamic ranges for wound imaging [J]. *ACS Sens.*, 2016,1(11):1366-1373.
- [26] DEROSA C A, SAMONINA-KOSICKA J, FAN Z Y, *et al.*. Oxygen sensing difluoroboron dinaphthoymethane polylactide [J]. *Macromolecules*, 2015,48(9):2967-2977.
- [27] ZHANG G Q, FIORE G L, ST CLAIR T L, *et al.*. Difluoroboron dibenzoylmethane PCL-PLA block copolymers: matrix effects on room temperature phosphorescence [J]. *Macromolecules*, 2009,42(8):3162-3169.
- [28] CHEN X F, XU C, WANG T, *et al.*. Versatile room-temperature-phosphorescent materials prepared from N-substituted naphthalimides: emission enhancement and chemical conjugation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(34): 9872-9876.
- [29] MA X, XU C, WANG J, *et al.*. Amorphous pure organic polymers for heavy-atom-free efficient room-temperature phosphorescence emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,130(34):11020-11024.
- [30] OGOSHI T, TSUCHIDA H, KAKUTA T, *et al.*. Ultralong room-temperature phosphorescence from amorphous polymer poly(styrene sulfonic acid) in air in the dry solid state [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018,28(16):1707369.
- [31] YONG G P, ZHANG Y M, SHE W L. Anion- π interactions in new electron-deficient π systems: the relevance to solid phosphorescent colors [J]. *CrystEngComm*, 2012,14(11):3923-3929.
- [32] CHENG Z C, SHI H F, MA H L, *et al.*. Ultralong phosphorescence from organic ionic crystals under ambient conditions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,57(3):678-682.
- [33] CHEN G L, GUO S D, FENG H, *et al.*. Anion-regulated transient and persistent phosphorescence and size-dependent ultralong afterglow of organic ionic crystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(46):14535-14542.
- [34] CAI S Z, MA H L, SHI H F, *et al.*. Enabling long-lived organic room temperature phosphorescence in polymers by subunit interlocking [J]. *Nat. Commun.*, 2019,10(1):4247-1-8.
- [35] GU L, WU H W, MA H L, *et al.*. Color-tunable ultralong organic room temperature phosphorescence from a multicomponent copolymer [J]. *Nat. Commun.*, 2020,11(1):944-1-8.
- [36] WANG H, SHI H F, YE W P, *et al.*. Amorphous ionic polymers with color-tunable ultralong organic phosphorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019,58(52):18776-18782.
- [37] XU S P, EVANS R E, LIU T D, *et al.*. Aromatic difluoroboron β -diketonate complexes: effects of π -conjugation and media on optical properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2013,52(7):3597-3610.
- [38] LIU T D, ZHANG G Q, EVANS R E, *et al.*. Phosphorescence tuning through heavy atom placement in unsymmetrical difluoroboron β -diketonate materials [J]. *Chem. Eur. J.*, 2018,24(8):1859-1869.
- [39] DALY M L, KERR C, DEROSA C A, *et al.*. Meta-alkoxy-substituted difluoroboron dibenzoylmethane complexes as environment-sensitive materials [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(37):32008-32017.
- [40] REINEKE S, SEIDLER N, YOST S R, *et al.*. Highly efficient, dual state emission from an organic semiconductor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013,103(9):93302.
- [41] MIENO H, KABE R, NOTSUKA N, *et al.*. Long-lived room-temperature phosphorescence of coronene in zeolitic imidazolate framework ZIF-8 [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016,4(7):1015-1021.
- [42] REINEKE S, BALDO M A. Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 4:3797-1-8.
- [43] WU H W, CHI W J, CHEN Z, *et al.*. Achieving amorphous ultralong room temperature phosphorescence by coassembling planar small organic molecules with polyvinyl alcohol [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(10):1807243-1-10.
- [44] SU Y, PHUA S Z F, LI Y B, *et al.*. Ultralong room temperature phosphorescence from amorphous organic materials toward confidential information encryption and decryption [J]. *Sci. Adv.*, 2018,4(5):eaas9732-1-11.
- [45] GAO R, FANG X Y, YAN D P. Direct white-light emitting room-temperature-phosphorescence thin films with tunable two-color polarized emission through orientational hydrogen-bonding layer-by-layer assembly [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(16):4444-4449.
- [46] LIN Z S, KABE R, NISHIMURA N, *et al.*. Organic long-persistent luminescence from a flexible and transparent doped polymer [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(45):1803713.



孙静(1987 -), 女, 山东潍坊人, 博士, 讲师, 2016 年于太原理工大学获得博士学位, 主要从事有机光电功能材料的研究。

E-mail: sumjing@tyut.edu.cn



安众福(1985 -), 男, 山东日照人, 博士, 教授, 2014 年于南京邮电大学获得博士学位, 主要从事有机长余辉材料与应用的研究。

E-mail: iamzfan@njtech.edu.cn



黄维(1963 -), 男, 河北唐山人, 博士, 教授, 中国科学院院士, 俄罗斯科学院外籍院士, 亚太材料科学院院士, 东盟工程与技术科学院外籍院士, 巴基斯坦科学院外籍院士, 1992 年于北京大学获得博士学位, 中国有机电子学和柔性电子学的主要奠基者。曾两次获得国家自然科学奖二等奖、三次获得高等学校科学研究优秀成果奖(科学技术)自然科学奖一等奖以及何梁何利基金“科学与技术进步奖”, 成果入围中国“高等学校十大科技进展”, 主要从事纳米材料与技术和有机电子与器件等的研究。

E-mail: iamwhuang@nwpu.edu.cn