刺激响应磷光材料在本科实验教学中的应用探究

李树珍 * 邢梦豪 刘宗泉 徐茜凡
河南工业大学化学化工学院 河南郑州 450001

摘 要：刺激响应室温磷光材料因为价格低廉和性能易调控等优势，在发光二极管、显示器、药物输送、数据加密及防伪、交通标识、生物成像等诸多领域受到广泛的关注。室温磷光材料通过有机共晶、主客体掺杂及分子自组装等方法可实现发射持久的磷光。其中，有机共晶策略因其具有灵活可调的独特优势，为创造新型智能材料提供了新的策略。本文基于超分子自组装设计原则，以 4– 羟基吡啶为主体，通过溶液挥发法，选取乙醇为溶剂和合适的化学计量比，与四氟对苯二甲腈进行自组装，实现其磷光性能和酸碱刺激响应性能。该实验操作简单，光学性能显著，能很好的激发学生的实验兴趣和探索欲望。

关键词：室温磷光；挥发法；有机共晶；酸碱响应

有机磷光材料因成本低廉、合成方便、长寿命、高量子产率等特点 [1]，在生物成像、光伏器件、显示与照明体系、传感器、防伪等领域有着广泛的应用前景 [2–5]，成为近期研究的热门领域。室温下磷光的产生取决于两点，即三重态激子的系间窜越过程和激子能够从最低三重激发态有效辐射跃迁回基态的能力。而不同的多重性的电子组态间的电偶极跃迁是禁阻的，但共晶不仅可以减少相应的非辐射失活途径，并可以保留其单一组分的性能，同时发挥协同效应，表现出单一组分没有的性质，因此，基于超分子自组装的室温磷光共晶材料成为现阶段研究热点。故构筑新型的室温磷光共晶材料，并使其能够在实际中得到广泛应用，是本实验研究努力的方向。本实验不仅有利于提高本科生对化学学科的学习兴趣和动手能力，并且还有利于培养学生的动脑能力和可持续发展的理念。

本实验采取方便简洁的溶液挥发法，使用乙醇为溶剂，以 4– 羟基吡啶为主体，采用多种客体化合物制备新型室温磷光共晶材料，并进行一系列物理表征，从而实现了共晶的磷光性能和酸碱刺激响应性能。主要从光物理性能和酸碱刺激响应性能两个方面来进行探究。对于共晶的光物理性能研究，采取一系列光物理性能的表征，并对表征数据进行分析整理。对于共晶的酸碱刺激响应性能研究，将共晶粉末置于酸性和碱性的环境中，在紫外灯照射下观察其荧光颜色变化。

1 实验目的

①了解晶体生长的各种方法及原理，并掌握溶剂挥发法的制备过程。

②了解粉末 XRD 及红外测试的原理，学会分析粉末 XRD 及红外测试的谱图分析。

③了解荧光光谱测试的过程，学会分析荧光光谱图。

④培养学生的实验动手能力和科研思维能力，践行完备的人才培养的要求。

2 实验原理

本实验以 4– 羟基吡啶为主要原料，四氟对苯二甲腈作为配体。两种材料均为苯环，存在一定的共轭作用；此外，配体材料还存在卤素元素 [6]，有利于共晶的形成。两种药品均可溶于无水乙醇，所以采用无水乙醇溶解挥发的挥发法制备共晶 [7–8]，挥发法制备共晶的液相法操作简单，合成便捷，价格低廉，是制备共晶的常用手段之一 [9]。

3 实验部分

3.1 试剂及仪器

3.1.1 试剂

表 1 实验试剂及规格

试剂及材料	规格	厂家
4– 羟基吡啶	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
四氟对苯二甲腈	≥ 98.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
无水乙醇	≥ 99.5%	成都市科隆化学品有限公司
盐酸	≥ 99.5%	成都市科隆化学品有限公司
氨水	≥ 99.5%	成都市科隆化学品有限公司
氨水	≥ 99.5%	成都市科隆化学品有限公司

3.1.2 仪器

表 2 仪器信息

仪器名称	型号	测试条件
电子天平	Mettler toledo	精确度达到 0.0001 g
粉末 X 射线衍射仪	Rigaku	测量角度范围：5–50°
傅里叶红外光谱仪	WQF–530	测量范围：4000–400 cm–1
稳态 / 瞬态荧光光谱仪	Edinburgh FLS–1000	测量范围：200–800 nm
显微镜	ZSA0950	测量范围：8–50 倍
电热鼓风干燥箱	101–0DB	控温范围：25–250 ℃
电热鼓风干燥箱	101–0DB	控温范围：25–250 ℃

3.2 反应步骤

使用电子天平称取化学计量比为 1:1 的 4– 羟基吡啶 A（0.00951 g）和四氟对苯二甲腈 B（0.0206 g）混合粉末放入 20 ml 石英瓶中，溶解于 10 ml 乙醇溶剂中，超声 30 min 使其混合均匀，在样品瓶上覆盖一层封口膜，扎适量的孔，放在 60℃电热鼓风干燥箱环境下，等待乙醇溶剂蒸发，使其自然结晶，最终得到紫外灯下呈淡青蓝色块状的晶体 AB, 有明显的室温磷光。

3.3 后处理步骤

溶液挥发完全后，通过使用注射针头从石英瓶中挑出样貌完整的晶体；可以通过显微镜来观测晶体的形貌结构，使用挑选出的晶体研磨后，进行粉末 XRD、傅里叶红外谱及稳态 – 瞬态荧光图谱分析，应用方面则是通过胶头吸管吸取未挥发的溶液，在称量纸上涂成”中国”，拍摄下酸熏和碱熏后的图片。

4 结果与讨论

4.1 粉末 XRD 图

从图 1 中的粉末 XRD 图像可知，通过观察主体 A 和客体 B 的衍射峰，可以发现这些衍射峰的形态尤为尖锐，且其衍射强度较显著，这一点充分表明主客体材料具有良好的结晶性和择优取向。另外，共晶 AB 的衍射并非主体 A 与客体 B 简单的峰值叠加，在衍射角 2Θ 为 10~15 之间有新的特征吸收峰出现，表明在共晶过程中形成了新的结构。

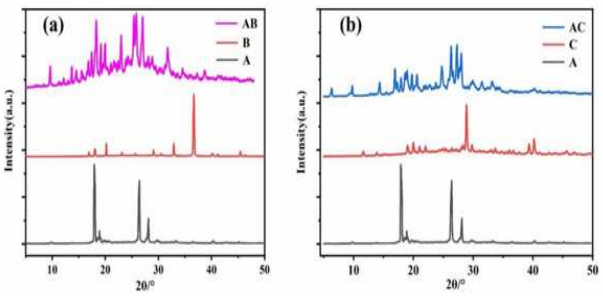

图 1 原料及共晶材料的 XRD 图

4.2 傅里叶红外谱图分析

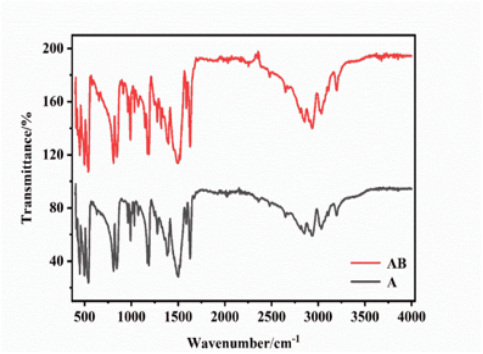

图 2 原料及共晶材料的傅里叶红外谱图

如图 2 所示的红外光谱，通过分析研磨后的 AB 粉末与原料主体 A 粉末的红外吸收光谱图变化，可以发现在 1000–1300 cm–1 区域处，样品 AB 出现特有的强峰，这一区域的强峰可能与四氟对苯二甲腈中的 C–F 键伸缩振动有关，表明四氟对苯二甲腈的加入明显改变了混合物 AB 的光谱特性。在 1500–1600 cm–1 区域处，样品 A 和 AB 都有峰，4– 羟基吡啶分子中的芳香环可能会在此区域显示 C=C 的伸缩振动，可能反映 N–H 的弯曲振动。在 3200–3400 cm–1 区域处，样品 A 和 AB 都有峰，这一区域的宽带可能是由 4– 羟基吡啶中的羟基（OH）伸缩振动引起的，表明羟基与氢键相互作用，导致这一宽波段的出现。

4.3 荧光谱图

通过荧光发射光谱图 3 可以看出，原料主体 A 的荧光呈现双峰发射的特点，峰位分别为 290 nm 和 361 nm，但两种荧光峰的强度呈现前强后弱的特点。客体 B 在 352 nm 处呈现较弱且宽的发射峰，因客体 B 本身不是强荧光材料，所以才显示出相对较弱的荧光强度。而共晶 AB 的荧光发射峰在 469 nm 处有非常强的荧光峰，且峰值相比于主体 A 和客体 B 更高，表明 AB 中存在显著的分子间相互作用，主要为氢键和电荷转移作用力导致荧光的显著增强。与物质 A 的 290 nm 处的荧光峰相比，AB 的荧光峰明显红移到 469 nm 处，这种红移一般表明 AB 中形成了新的发光中心。

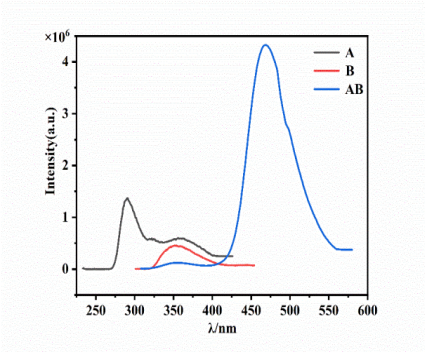

图 3 原料及共晶材料的荧光图

4.4 防伪应用

4.4.1 酸碱刺激响应

图 4 （a）溶液酸熏后的“中国”图例；（b）溶液碱熏后的“中国”图例

为了进一步探究晶体的酸碱刺激响应性能，在 365 nm 紫外灯下观察 AB 溶液在盐酸和氨水熏蒸下的荧光颜色变化，由图 4 中（a）和 (b) 对比可看出，在 365 nm 紫外灯照射下 AB 酸溶液的荧光颜色偏向于浅青蓝色，而之后用碱去刺激，荧光颜色更偏向于深蓝色且荧光强度明显增强。

4.4.2 室温磷光

图 5 (a) 365 nm 紫外灯照射；(b) 撤去 365 nm 紫外灯 0.5 s；(c) 撤去 365 nm 紫外灯 1 s；(d) 撤去 365 nm 紫外灯 1.5 s

另外，共晶 4– 羟基吡啶 – 四氟对苯二甲腈（AB）具有明显的磷光性能：将共晶 AB 置于黑暗的环境中，使用 365 nm 紫外灯照射后迅速移走光源，如图 4(a)–(d)，观察到明显的黄色磷光现象，且磷光能够持续大约 1.5 s 左右。

总之，以上刺激响应和磷光性能的实现有利于材料在防伪、信息加密及信息储存等领域进行应用。并且，此应用的探索有利于激发学生对实验的热爱。

5 实验教学实施及效果

室温磷光及酸碱刺激响应材料的制备及性能测试是创新性实验，本实验课时为 5 学时。

(1) 课前提前安排学生进行文献调研，课堂上进行系统性讲解室温磷光及刺激响应晶体材料的相关原理及应用前景，叮嘱学生实验所需的注意事项。

(2) 讲授实验流程，进行分组，两个学生为一组，学生自主配置按照实验步骤称取材料，并放烘箱特定温度下进行挥发，另一份放室温作对比；同时，学生学习粉末 X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪、稳态 / 瞬态荧光光谱仪的原理及操作流程。

(3) 待溶液挥发完毕，进行晶体收集和挑选，并在显微镜下观察记录晶体形貌和尺寸。

(4) 晶体研磨 30 分钟以后进行粉末 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、稳态 / 瞬态荧光光谱测试，最后进行数据收集处理及提交实验结果。

(5) 通过本实验学习，学生能够深入了解晶体生长过程的原理及晶体生长的方法，并熟练掌握分析化学仪器。此外，本实验能够满足学生对多彩晶体的好奇心，增加学生的知识渴求。

6 思考题

①晶体生长方法如何选择？

②材料的光学性能的表征方法有哪些？

③本实验用的是 365nm 的紫外灯，思考为什么用 365 nm 灯，而不是其他波段的紫外灯？

④室温磷光影响因素有哪些？

7 结语

本文采用溶液挥发法制备共晶 4– 羟基吡啶 – 四氟对苯二甲腈（AB），并对所获得的晶体 AB 进行性能评价，具有良好的磷光性能和酸碱刺激响应性能。在移除光源后，发现共晶 AB 具有明显的黄色余辉，以及共晶 AB 具有酸碱刺激响应性能，在防伪、信息储存、加密等领域有潜在应用。本实验实验内容充实，能够增强学生的参与感，并且探索性能时，涉及多种测试项目，能够增加学生的团队处理问题的方式，适合本科生综合仪器分析实验中推广。

参考文献：

[1] 徐永龙，徐宇，孔维丽，等．重原子效应触发纯有机室温磷光及其应用研究 [D]. 光谱学与光谱分析 ,2023,43(09),2910–2915.

[2]KENRY, CHEN C, LIU B, et.al. Enhancing the performance of pure organic room–temperature phosphorescent luminophores[J]. Nat. Commun,2019,10(1):2111.

[3] 刘林夕 . 高效长寿命纯有机磷光材料的设计合成及其性质研究 [D]. 山东 : 青岛科技大学 ,2020.

[4] 潘国翠 . 纯有机室温磷光晶体的聚集态结构调控及发光性能研究 [D]. 吉林 : 吉林大学 ,2023.

[5] 黄维 , 密保秀 , 高志强 . 有机电子学 [M]. 江苏 , 科学出版社 ,2011.

[6]Singh M, Liu K, Qu S, et al. Recent advances of cocrystals with room temperature phosphorescence[J]. Advanced Optical Materials,2021,9(10):2002197.

[7]Saha S, Mishra M K, Reddy C M, et al. From Molecules to Interactions to Crystal Engineering: Mechanical Properties of Organic Solids[J]. Acc Chem Res,2018,51(11):2957–2967.

[8]Spingler B, Schnidrig S, Todorova T, et al. Some thoughts about the single crystal growth of small molecules[J]. CrystEngComm,2012,14(3):751–757.

[9] 余盼盼 . 有机共晶的制备及其光电性能研究 [D]. 天津 , 天津大学 ,2021.

作者简介：李树珍（1990—）, 女 , 汉族，博士研究生，主要从事光电功能材料的制备及研究。

基金项目：国家自然科学基金资助项目(No. 22205057)，河南省科技厅重点研发与推广项目（No. 242102231075），河南工业大学青年骨干教师培养计划（No. 21421252）。