

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室

工作简报

2021 年第 4 期

(总第 72 期)

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室编 2021 年 11 月 05 日

发光材料与器件国家重点实验室举办第十三期“发光明师讲堂”	. 1
发光材料与器件国家重点实验室开展 2021 级研究生新生培训会	.. 3
“光电学术讲座”第四十八讲开讲 6
发光材料与器件国家重点实验室主要研究进展介绍 9
I. 揭示并论证经典“给体-受体”型有机半导体的“开壳-自由基” 电子基态 9
II. 在溶液加工多孔薄膜中实现无阻碍的质子传输 14
6-10 月份境内外学者来国重室访问交流情况 20

发光材料与器件国家重点实验室举办第十三期“发光明师讲堂”

10月17日，发光材料与器件国家重点实验室举办第十三期“发光明师讲堂”，邀请中国工程院院士王琪老师，为师生做主题为“高分子材料高性能化的超分子科学方法”的学术报告。

此次报告由发光材料与器件国家重点实验室曹镛院士主持，曹镛院士对王琪院士的来访表示热烈的欢迎，简要介绍了王琪院士在分子材料和塑料加工等方面的研究和主要成就，并为王琪院士颁发“发光明师讲堂”纪念品。



曹镛院士为王琪院士颁发纪念品

在报告开始之前，王琪院士表达了对曹镛院士的感谢，对发光材料与器件国家重点实验室成立十周年表示衷心的祝贺。

在报告中，王琪院士从高分子材料的基本特征和超分子科学方法出发，介绍了其团队在分子间氢键复合、聚电解质分子复合和立体分子复合三个领域的研究历程、研究成果和产业化情况。接着，王琪院士就“塑料加工新装备新技术”进行了详细的分享和讲述，主要介绍了其团队在固相力化学加工、塑料管旋转挤出加工、微型加工、3D打印以及泡沫塑料制备和加工等领域的研究工作和成果。



王琪院士作报告

王琪院士丰硕的研究成果让在场的师生都赞叹不已。与会师生针对报告中各自关心的学术问题积极提问，王琪院士认真回答了与会师生的问题，并寄语同学们在未来的研究生活中要有够得着的梦想，敢于追梦。

王琪院士简介：

王琪，工学博士，四川大学教授，中国工程院院士，塑料加工工程专家，期刊“SusMat（可持续发展材料）”和“高分子材料科学与

工程”主编，中国塑料加工工业协会科技咨询委员会副主任，四川大学塑料先进制造加工平台首席科学家，等。曾任高分子材料工程国家重点实验室（四川大学）主任，四川大学“985工程”科技创新平台首席科学家，国际聚合物加工学会国际（中国）代表，等。

主要从事高分子材料加工新理论新技术新装备及环境友好高分子材料的研究和工程化应用。研究成果获国家技术发明奖二等奖2项，中国发明专利金奖1项，省部级特等奖1项、一等奖4项、二等奖3项等；发表学术期刊论文440余篇，获授权发明专利90余项；培养博士研究生58名，硕士研究生98名；获“何梁何利基金科学与技术创新奖”，“中国塑料行业杰出人物”等荣誉称号。

发光材料与器件国家重点实验室开展 2021 级研究生新生培训会

9月17日晚，发光材料与器件国家重点实验室在国重N308A报告厅举行2021级研究生新生培训会。此次培训会以“实验室安全”为主题，由实验室副主任陈焱老师主持，她寄语研究生，在今后的生活中要发扬科学创新的精神，增强安全和底线意识。



马於光教授讲座

实验室主任马於光教授代表实验室对新生的到来表示热烈的欢迎，向新生详细地介绍了国家重点实验室的情况，并围绕发光材料与器件国家重点实验室的基本情况、研究方向和人才培养等方面进行阐述。他指出研究生要具有潜心专研的能力，锲而不舍的精神，以及具有解决重大难题的能力。同时，他也寄语研究生，要努力学习、提高能力；拥有乐观的心态，快乐生活；学会创造生活、享受生活。

实验室技术人员张杰老师和王剑斌老师向新生解读化学实验室、物理实验室、超净室规章制度和注意事项。张杰老师列举了多个安全事故案例，分析事故发生的原因，详细向新生讲解实验室里可能面对的危害，以及实验室人员应遵守的规章条例及其责任。同时，向新生讲解在实验室的基本工作守则、化学品的危害和使用原则、特殊化学品购买和保管规定、化学药品泄露处理方法及个人防护。王剑斌老师

从超净室的基础知识出发，向新生讲解超净室的使用、进出人员管理条例以及实验的注意事项。同时，他还向新生讲解如何在国重公共测试平台预约测试。



秦安军教授讲座

实验室副主任秦安军教授为新生带来安全专题讲座，对实验室安全进行了系统、详细的归纳和讲解。秦安军教授从实验室常见安全事故及急救方法出发，引出高校实验室的特点、实验室常见安全事故类型及危害。接着，秦安军教授分析了一些实验室安全事故发生的原因，指出高校实验室安全工作的意义，提出制度建设是基础，抓落实是关键，降低实验室事故发生率是目的。同时，他还对实验室的消防安全，高温高压设备管理，易燃易爆、有毒性、腐蚀性等危险化学品管理等内容，对学生进行了全面培训，并向新生详细讲解火灾、中毒、触电等安全事故的应对方法以及化学废弃物的处置工作。此外，他还将香港高校安全工作与国内进行对比，希望同学们严格遵守实验室的规章制度，做好安全防护措施，提高实验室安全意识。

此次培训，不仅让 2021 级新生对发光材料与器件国家重点实验室有了更全面的了解，也让他们的对实验室的安全有了更深刻的认识，增强了新生对实验室的安全责任意识，有效提高对紧急突发事件的应变和处理能力，为创造安全健康的实验室提供了坚实的保障。

“光电学术讲座”第四十八讲开讲

10月29日（星期五）下午15:00，“光电学术讲座”第四十八讲在发光材料与器件国家重点实验室 N308 开讲。本次讲座由实验室何志才教授主持，华南理工大学胡志诚博士后、冯闯博士生分别为师生作学术报告。

胡志诚博士后作题为“水醇溶共轭聚合物在光催化制氢方面的应用”的报告。在报告中，胡志诚博士后介绍他们团队通过侧链修饰的方法获得了一系列新型共轭聚合物作为光催化剂，显著提高了共轭聚合物的光催化制氢效率。同时，还介绍了他们团队构筑了给/受体异质结用于光催化应用，实现了光催化制氢性能的极大提升。



胡志诚博士后作报告

冯闯博士生作题为“有机聚电解质界面层的微观作用机理研究”的报告。在报告中，冯闯博士介绍了如何通过第一性原理计算和实验表征开展有机电解质类界面材料（PFN 和 FPyBr）和电极间相互作用微观机理的研究，详细研究了电子传输层对电极的修饰的作用机理，对界面材料的设计以及应用有重要的参考价值。介绍他们团队提出的一种 Ag 诱导 PFN-Br 复合界面，并成功制备出了高效且稳定的倒装有机太阳能电池。



冯闯博士生作报告

发光材料与器件国家重点实验室主要研究进展介绍

I. 揭示并论证经典“给体-受体”型有机半导体的“开壳-自由基”电子基态

在过去的近 30 年，有机半导体基光电材料经历了长足的发展，在有机发光二极管（OLEDs）、有机光伏（OPVs）、有机场效应晶体管（OFETs）、有机光探测器（OPDs）等领域展示出良好的应用前景。其中，经典的“给体-受体”结构设计是实现窄带隙有机半导体的最为重要和有效的策略之一，这类“给体-受体”有机半导体具有优异的稳定性，被广泛应用于有机光电、热电、光热转换及荧光生物成像等众多前沿热门领域。关于有机半导体材料和器件的理论较为丰富，然而基于新原理开发新颖的有机光电材料是当前该领域的重点和热点。

开壳型自由基分子因其具有独特的物理化学性质，在有机电子学、光电、生物等多个领域具有潜在的应用场景。目前，大多数的开壳自由基材料基于多环芳烃、醌式对二甲苯醌等体系（如图 1a 所示），近百年来，基于这种体系的开壳自由基材料的合成方法和应用不断取得新突破，其电子基态绝大部分为“开壳-单线态基态”。

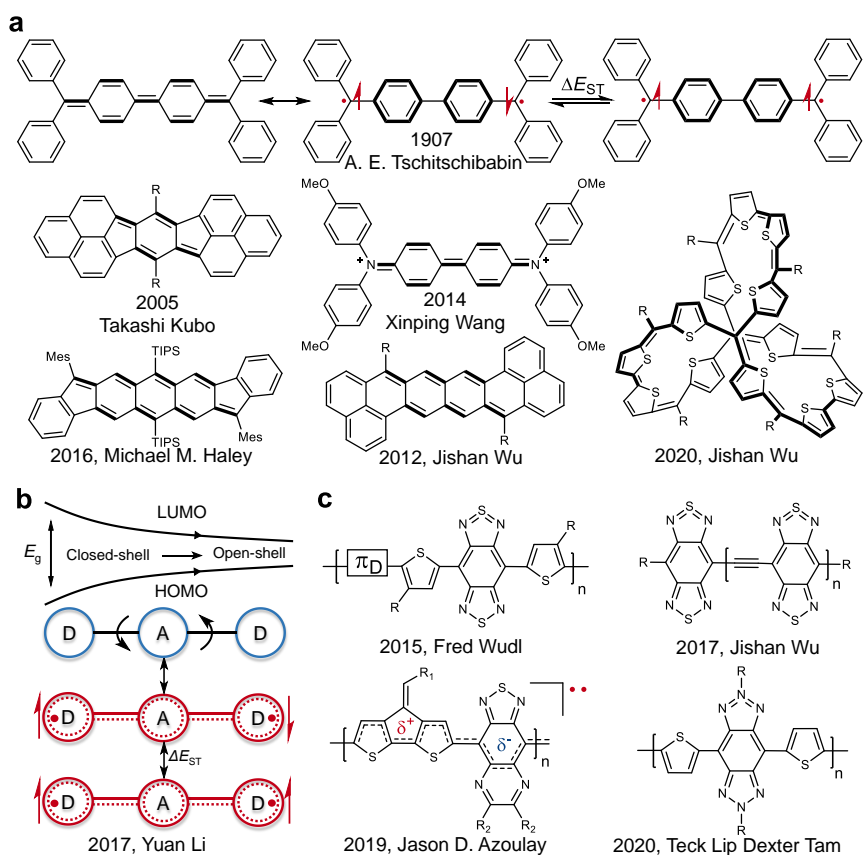


图 1 (a) 基于 Chichibabin 类的典型“开壳-双自由基”及其衍生物共振结构，(b) 李远课题组于 2017 年提出并报道的窄带隙“给体-受体”型设计的“开壳-单线态”基态，(c) “给体-受体”型的开壳-自由基聚合物

与源于 110 年前的“Chichibabin 自由基”及其衍生物体系（图 1a）所不同的是，2017 年，李远课题组报道了所有的窄带隙“给体-受体”型有机半导体普遍存在的本征“开壳-双自由基”基态 (*J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 8579–8588)，并提出了图 1b 中的“醌式-自由基”共振结构模型，揭示了其双自由基特征指数与分子的带隙、能级之间的关系。

如图 2 所示，研究者在近四年研究中，设计和合成了多个基于“给体-受体”结构的开壳型窄带隙有机半导体，此文选取以吡咯并吡咯二酮 (DPP)，萘二并噻二唑 (NT)，苯并噻二唑 (BT) 和苯并双噻二唑 (BBT) 等结构为吸电子单元构建了一系列共轭有机小分

子。通过调节给体、受体单元的给电性和吸电性强弱、以及共轭结构的平面性，实现了分子带隙的连续调控，并系统展开了对其“分子结构-电子基态-物化性质”关系的研究。

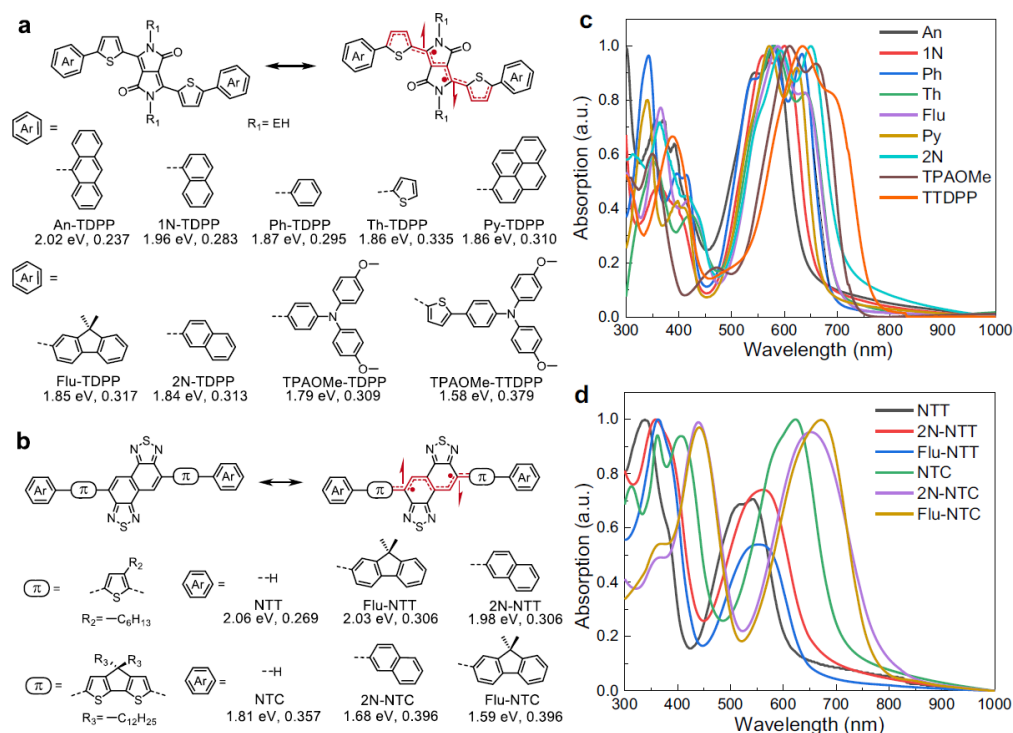


图 2 基于 DPP 和 NT 的分子结构和在薄膜下的“紫外-可见光-近红外”吸收光谱图

在此基础上，如图 3 所示，研究者利用变温核磁共振（NMR）、变温电子自旋共振（ESR）、超低温和高温超导量子干涉仪（SQUID）、单晶 X 射线衍射（图 4）、升华提纯实验，HPLC 纯度验证，同分异构体对照等 10 余种研究手段（见论文 Supporting information, SI），在实验上进行了论证。同时，借助经典自由基理论计算工具，双自由基特征指数（Diradical character index, y_0 ，见图 3c 及 SI）的计算表明这类有机半导体的 y_0 值可在 20% 至 40% 之间有效调控，继续增强 D-A 效应和共轭，可提升 y_0 值至 66.5%。同时，对基态的“单线态 (S_0)-热激发三线态 (T_1) 能级” (Singlet-triplet energy gap, Δ_{EST})、

NICS、ACID 等进行了计算，进一步佐证了其开壳结构。这一系列系统的研究工作提出了一种基于“给体-受体”结构的稳定窄带隙开壳双自由基的分子设计策略。

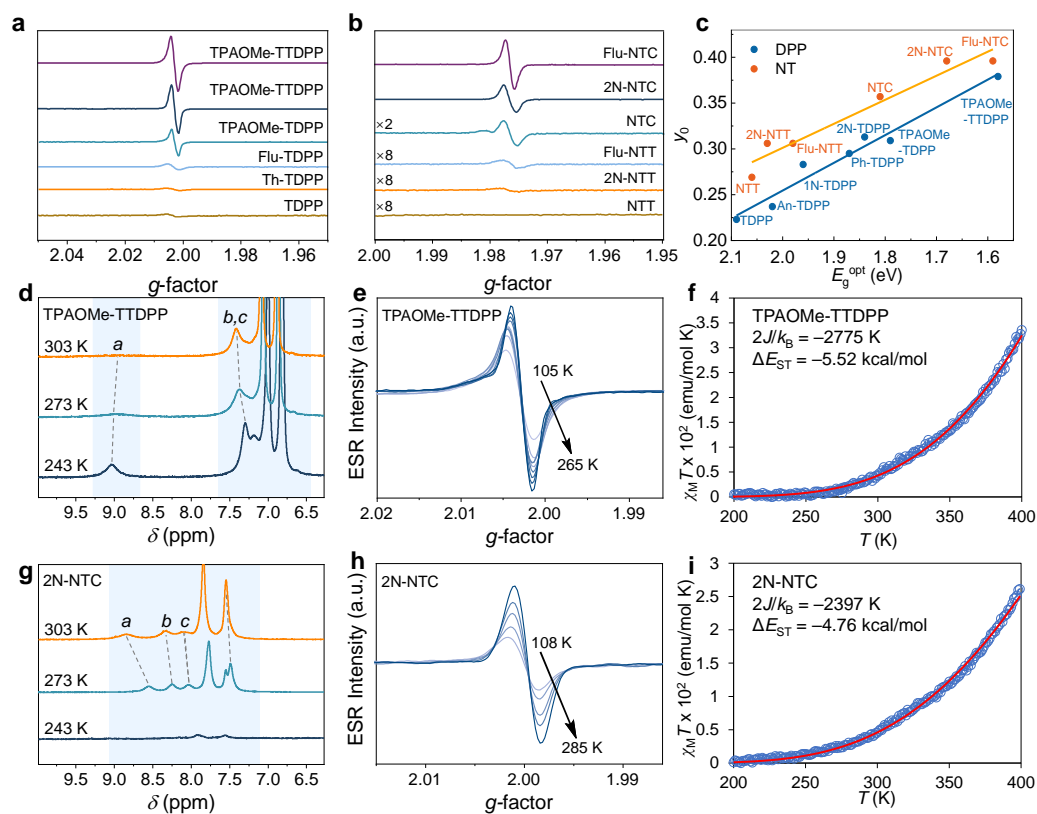


图 3 (a, b) 基于 DPP 和 NT 化合物的 ESR 谱图，(c) 双自由基特征指数-光学带隙的线性关系图，(d, g) 材料的变温 NMR 谱图，(e, h) 材料的变温 ESR 谱图，(f, i) 样品的 SQUID 谱图

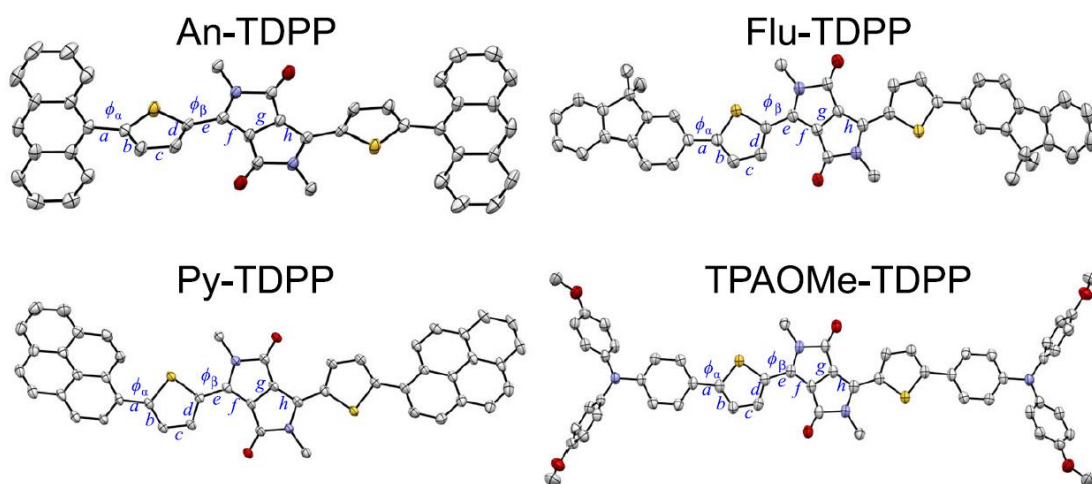


图 4 DPP 化合物的 X-射线单晶结构示意图

相关研究成果以“Evolution of the Electronic Structure in Open-Shell Donor-Acceptor Organic Semiconductors”为题于 2021 年 10 月 7 日在线发表在《自然 通讯》杂志 (*Nature Communications*, 2021, 12, 5889)。

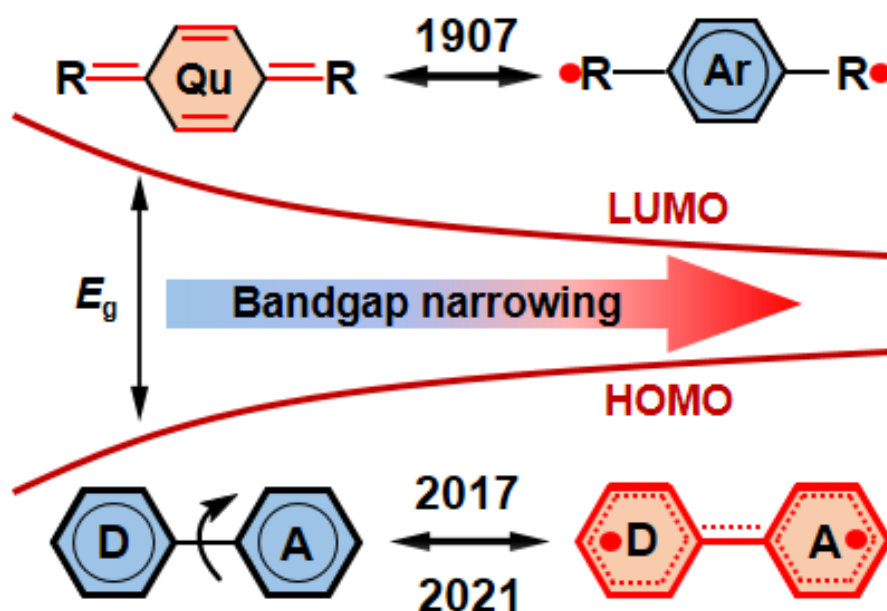


图 5 源于 1907 年的开壳-双自由基共振式 (上)；2017 年和 2021 年本研究小组报道的经典“给体-受体”型双自由基共振式 (下)

该论文第一单位为华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室与高分子光电材料与器件研究所，论文通讯作者为华南理工大学李远副教授、黄飞教授和密西西比州立大学 Neeraj Rai 副教授，第一作者为华南理工大学陈仲鑫博士。该项目得到国家重点研发项目 (2019YFA0705900)、国家自然科学基金面上项目 (51973063)、“广州市珠江科技新星” (201710010194)、“广东省科技创新特支计划青年拔尖人才”项目 (2019TQ05C890) 和广东省基础与应用基础研究重点项目 (2019B030302007) 等项目的资助。

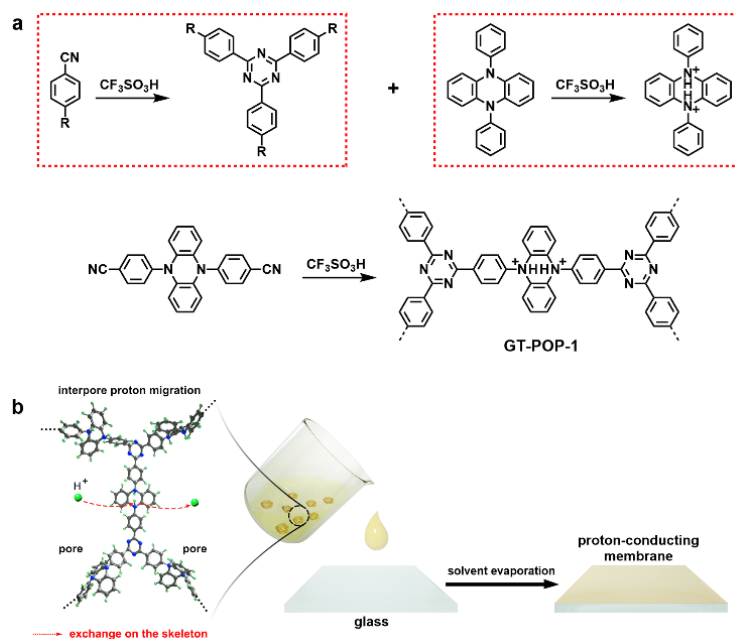
II. 在溶液加工多孔薄膜中实现无阻碍的质子传输

质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 作为重要的清洁可再生能源之一, 对降低温室气体排放量和减少对化石燃料的重度依赖至关重要。质子交换膜作为 PEMFCs 的核心元件, 主要扮演着传输电极两侧质子的角色, 很大程度上影响 PEMFCs 的性能。因此开发稳定的、高导电率的质子交换膜材料对燃料电池的发展具有非常重要的科学意义。具有高密度的孔隙率和高度有序的多孔材料如金属有机框架 (MOFs)、共价有机框架 (COFs) 等是候选的质子交换膜材料之一, 近年来基于 MOFs 和 COFs 的高质子导电材料被陆续报道出来。但由于多孔材料难加工的问题, 大部分多孔材料通过粉末压片的方式制备成样品, 其颗粒尺寸和晶界等问题极大的增加了器件中的接触电阻, 同时多孔材料的晶体取向使得多孔材料的导电具有各向异性, 妨碍了质子在各个方向的快速传输。

近日, 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室顾成研究员课题组报道了利用对二氢吩嗪基团原位质子化的策略来实现对多孔材料的溶液加工, 并制备了具有各向同性导电的多孔薄膜。作者以对二氢吩嗪腈类单体在三氟甲磺酸催化下三聚形成三嗪框架 GT-POP-1, 在此过程中, 二氢吩嗪作为质子的有效接受位点赋予聚合物骨架大量的正电荷, 使得 GT-POP-1 具备良好的分散性和溶液可加工性, 重要的是质子化的二氢吩嗪作为质子给体, 具有局域运动特征, 加速了质子在 GT-POP-1 骨架上的传递, 从而在 GT-POP-1 薄膜中构建无阻碍的

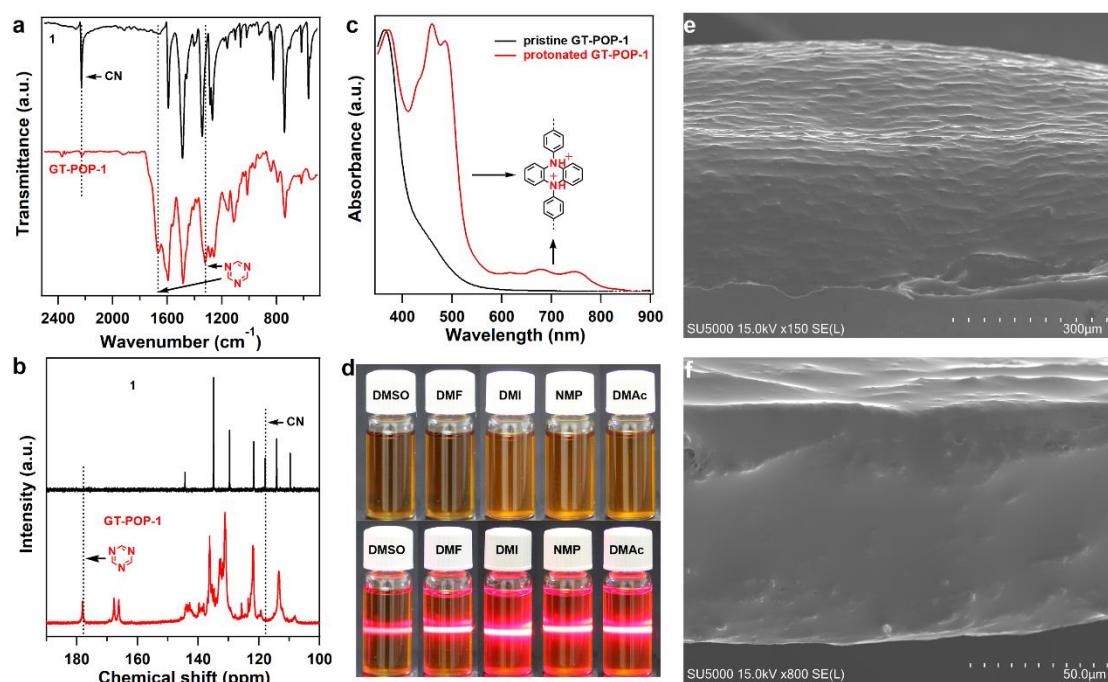
质子传输路径。

该工作利用原位质子化的策略制备了高溶解度，可溶液加工成膜的有机多孔材料，而且其骨架上官能团的局域运动可以有效地传输质子，为设计质子导电薄膜提供了新的思路。



图一，(a) GT-POP-1 的合成过程；(b) GT-POP-1 薄膜制备示意图。

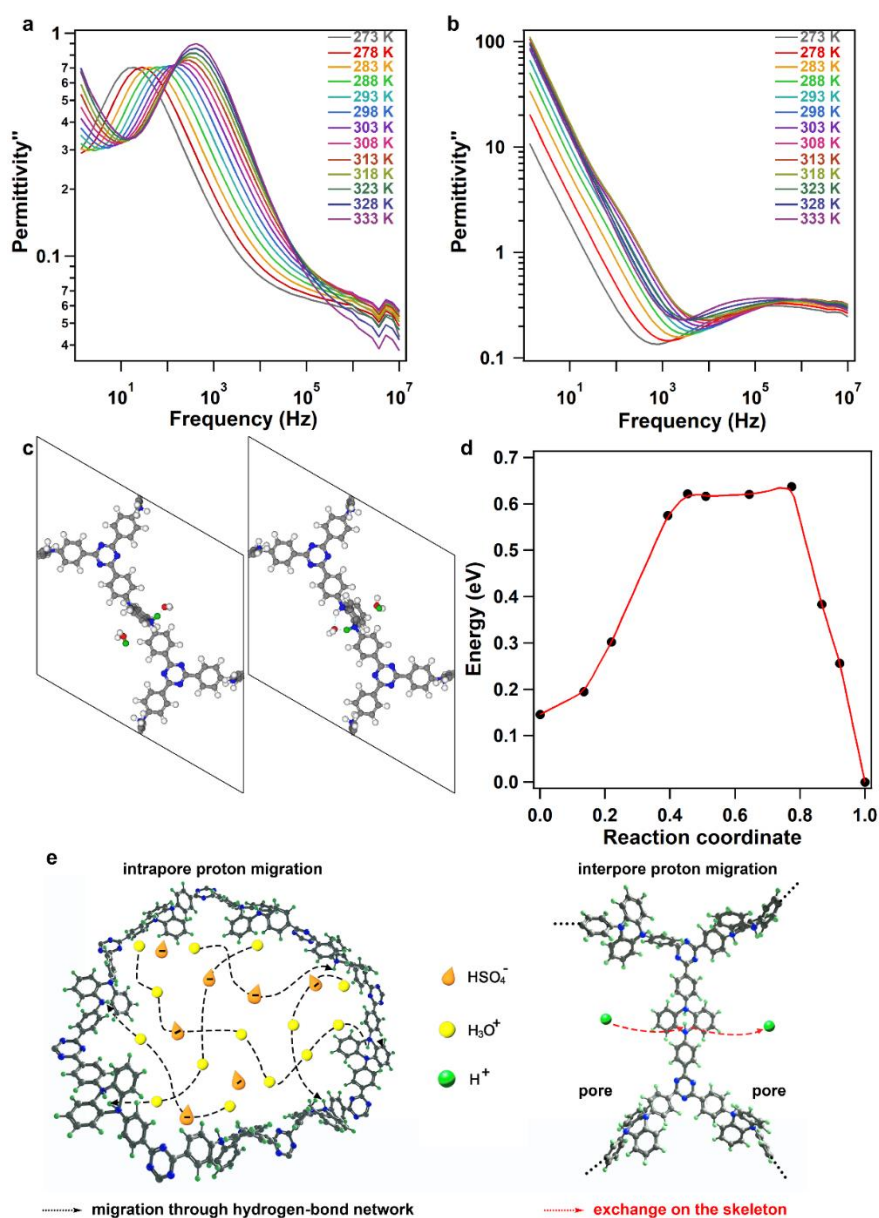
首先，作者利用单体 1 和三氟甲磺酸合成制备 GT-POP-1，氰基在三氟甲磺酸作用下催化聚合形成三嗪结构，同时二氢吩嗪中的氮有效的被酸质子化导致骨架中存在大量电荷，使得聚合物在三氟甲磺酸中形成透明墨绿色的溶胶，随后通过碱化处理，使得骨架再沉淀得到红褐色固体粉末 GT-POP-1。



图二，(a) GT-POP-1 和单体 1 的红外光谱图；(b) GT-POP-1 和单体 1 核磁共振碳谱图；(c) GT-POP-1 和质子化的 GT-POP-1 的紫外吸收光谱图；(d) GT-POP-1 的丁达尔效应图；(e) GT-POP-1 薄膜的上表面 SEM 图像；(f) GT-POP-1 薄膜的横截面 SEM 图像。

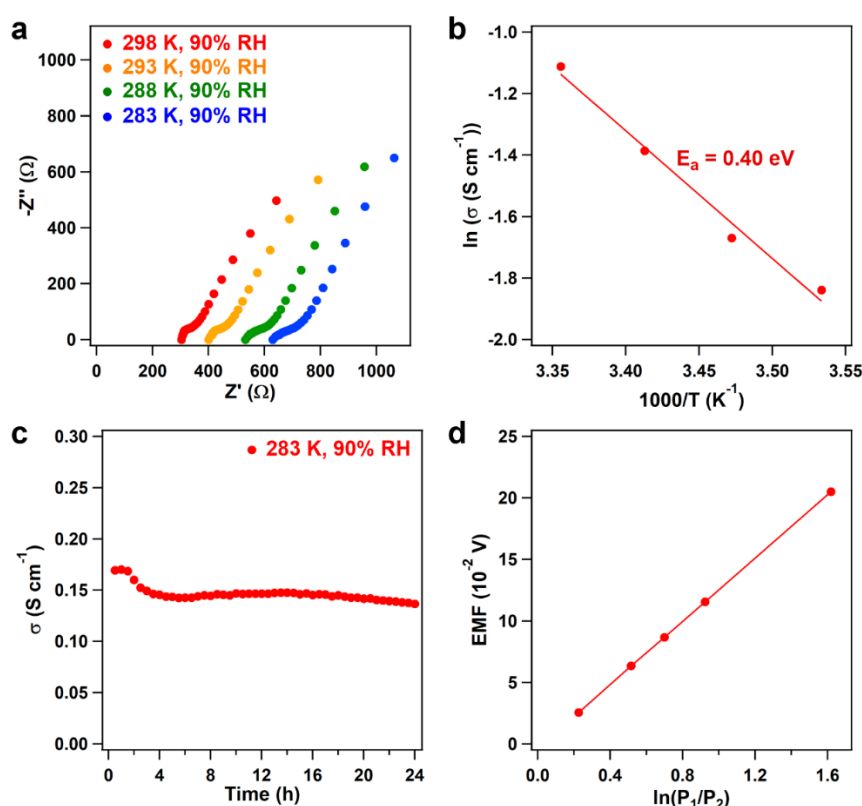
作者通过对 GT-POP-1 进行了一系列表征实验，来确认 GT-POP-1 结构。红外光谱（图 2a）、固体核磁（图 2b）和元素分析共同证明了结构的完整性。粉末衍射表明了 GT-POP-1 为无序结构。作者认为相比于晶态材料，无序结构更有利于制备均匀无取向的膜。紫外吸收光谱（图 2c）、电子自旋共振谱和紫外光电子能谱共同表征了 GT-POP-1 中的质子化二氢吩嗪结构。氮气无任何吸附而二氧化碳表现出较大的吸附量表明质子化的二氢吩嗪增加了 GT-POP-1 的极性。作者仅需简单摇晃几下玻璃瓶，便能很好的将 GT-POP-1 分散在一些高极性溶剂中（图 2d），形成澄清透明、无沉淀、溶液一样的溶胶，这是传统多孔材料分散液难以实现的。随着二氢吩嗪的质子化程度增加，GT-POP-1 分散度进一步得到提升，以 DMSO 为例，GT-POP-1 的分散度

达 16.7 mg mL^{-1} ，在 DMSO 和三氟甲磺酸（体积比为 1000:6）混合溶剂中，其分散度为 31.2 mg mL^{-1} 。随后作者将 GT-POP-1 置于含不同量硫酸的有机溶剂中制备质子化 GT-POP-1 的分散液，并通过滴涂法制备得到质子化薄膜。



图三，(a) GT-POP-1 介电损耗在测试温度下随频率的变化；(b) 质子化的 GT-POP-1 介电损耗在测试温度下随频率的变化；(c) 质子交换过程示意图；(d) DFT 计算得到的质子交换过程中涉及的能垒。(e) 质子在 GT-POP-1 孔内和孔间传导的示意图。

质子化的二氢吩嗪可以作为质子给体，导致了质子可以有效地在 GT-POP-1 骨架上进行动态交换。作者通过温度依赖的宽频介电谱详细的表征质子化的 GT-POP-1 骨架上质子交换过程。从温度依赖的介电损耗谱中确定介电损耗峰 β 与二氢吩嗪的构型变化相关。作者计算了 β 弛豫峰所需要的活化能为 0.61 eV，和接下来测得质子导电所需要的活化能 (0.40 eV) 接近，表明了质子交换是质子传导中的决速步骤。作者通过密度泛函理论计算得到质子交换穿越孔壁所需要的活化能为 0.62 eV，证明了该机制的可行性。由此作者提出薄膜中的质子传导机制为:GT-POP-1 孔内的质子沿着酸形成的氢键网络传递，当质子传递到孔壁时，在质子化的二氢吩嗪偶极浮动下，交换到二氢吩嗪上实现相邻孔壁的快速传输。



图四, (a) 质子化的 GT-POP-1 在 90% RH 不同温度下的 Nyquist 曲线; (b) 质子化的 GT-POP-1 在 90% RH 下的 Arrhenius 图; (c) 90% RH, 283 K 下, 质子化的

GT-POP-1 的导电率随时间变化曲线；(d) 质子化的电动势随氢分压的变化。

作者对质子化的 GT-POP-1 薄膜进行质子导电测试。在 25 ° C, 90% RH 测试条件下, 薄膜的质子导电率达到 0.30 S cm⁻¹, 明显超过文献报道的多孔材料。作者从电导率与温度相关图中计算得到质子化 GT-POP-1 的活化能为 0.40 eV。随后作者通过电动势测量法测定了氢离子迁移数, 高达 0.98 的迁移数表明了质子化 GT-POP-1 薄膜为单一的氢离子导体, 同时器件中不存在任何氢气和氧气的泄漏, 证明了薄膜不存在缺陷。

(另外, 由于二氢吩嗪具有较好的氧化还原活性, GT-POP-1 表现出优异的电化学储能性质, 基于 GT-POP-1 的超级电容器件在 0.2 mA cm⁻² 电流密度时的面积比容量达 97.1 mF cm⁻²。这部分工作早些时候已发表在 *J. Mater. Chem. A* 杂志 (*J. Mater. Chem. A* 2021, 9(8), 4984 - 4989) 上。)

该文章发表在近期 *Mater. Horizons* 杂志 (DOI: 10.1039/D1MH01147B), 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室作为第一完成单位, 文章的第一作者是博士生汤小辉, 共同第一作者为京都大学博士生 Nattapol Ma, 清华大学徐宏教授和华南理工大学博士后张环环, 通讯作者为京都大学北川进教授、堀毛悟史教授和顾成研究员。论文还得到华南理工大学软物质研究院殷盼超教授团队的大力支持; 该工作得到了国家自然科学基金、广东省自然科学基金、广东省基础与应用研究基础研究基金等青年项目的资助。

6-10 月份境内外学者来国重室访问交流情况

报告人	工作单位	职称	报告题目	时间
Maksym V. Kovalenko	苏黎世联邦理工学院	教授	Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Discovery to Superfluorescent Superlattices	6月16日 (线上)
金大勇	悉尼科技大学	教授	Advances in Highly Doped Upconversion Nanophotonic Systems	9月22日
刘川	中山大学	教授	基于非晶半导体的薄膜晶体管	9月30日
王琪	四川大学	教授	高分子材料高性能化的超分子科学方法	10月17日