

三重态湮灭光子上转换体系聚合物基质的研究

钟嘉敏, 籍少敏*, 梁亮*

(广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 三重态-三重态湮灭(TTA)上转换是一种通过多光子机制将低能量光波向高能量光波转换的技术, 在太阳能电池、光催化、生物成像、防伪等领域具有潜在的应用前景。传统的 TTA 上转换一般在无氧溶液中发生, 使得其应用领域严重受限。近几年固态 TTA 上转换发光材料的发展引起了研究者的关注, 该文从 TTA 上转换体系聚合物基质的状态以及 TTA 体系在聚合物中的分散形式出发, 总结了近十年 TTA 上转换体系在聚合物基质中的研究进展。

关键词: 三重态-三重态湮灭; 上转换; 聚合物; 基质

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)09-1150-05

Study of Triplet - Triplet Annihilation Based Upconversion in Polymer Matrix

ZHONG Jia-min, JI Shao-min*, LIANG Liang*

(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Triplet-triplet annihilation(TTA) upconversion is a technique converting low-energy photos into high-energy photos by a multi-photon mechanism. The TTA based upconversion has a broad application prospect in solar cells, photocatalytic, anti-counterfeiting and bioimaging, etc. The traditional TTA-based upconversion mainly occurs in anaerobic solution, which may significantly limit its applications. Recently, the development of TTA upconversion in solid state has attracted much attention. And the development over the past ten years of solid-state TTA upconversion in polymer matrix from the state of polymer and the dispersion mode of TTA system is summarized in this review.

Key words: triplet-triplet annihilation; upconversion; polymer; matrix

光子上转换是一种通过多光子机制将长波辐射转换成短波辐射, 从而实现低能量光波向高能量光波转换的技术。与双光子吸收和稀土上转换相比, 基于三重态-三重态湮灭(Triplet-triplet-annihilation, TTA)的上转换技术, 具有上转换效率高、所需激发光能量低($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 级)、激发与发射波长方便可调等优点^[1-3]。在光动力治疗、生物成像、光催化、太阳能电池等领域具有广泛的应用价值^[4-12]。

基于 TTA 的上转换主要由两部分组成: 能量供体(三重态光敏剂)与能量受体(发射体)。其上转换发光机理是: 首先, 三重态光敏剂吸收长波长的光, 通过系间窜越达到其三重激发态, 并通过三重态-三重态能量转移(Triplet-triplet energy transfer, TTET)过程将能量传递给能量受体, 能量受体获得能量后到达其三重激发态, 然后相互碰撞发生 TTA 到达其单重激发态, 最后发射出短波长的光。三重态光敏剂(能量供体)主要选用易产生三重激发态的光敏剂, 例如过渡金属配合物、重元素修饰的纯有机光敏剂以及其他新型光敏剂等^[1-3, 11-20], 本研究小组前期通过调控过渡金属配合物以及纯有机三重态敏化剂的激发态, 获得了高效的上转换效率^[11-14]; 能量受体多选用具有较高荧光量子产率的稠环芳烃, 例如芘、9, 10-二苯基蒽(DPA)^[1]等。

在 TTA 上转换发光过程中, TTET 与 TTA 过程属于 Dexter 传递机制^[4], 要求分子间距小于 1 nm, 以使分子轨道有重叠, 从而发生电子交换过程。另外, 由于氧气会猝灭三重激发态, 因此绝大多数 TTA 上转换体系的基质多选择低粘度的无氧有机溶剂, 这是因为低粘度有机溶剂中三重态激子的扩散

收稿日期: 2019-04-02; 修回日期: 2019-04-22

基金项目: 广东省青年珠江学者项目(2016)

* 通讯作者: 籍少敏, 博士, 副教授, 研究方向: 有机发光材料、发光分子探针等, E-mail: smji@gdut.edu.cn

梁亮, 硕士, 教授, 研究方向: 紫外光固化新材料、水性涂料与胶黏剂等精细化工产品的开发与研究, E-mail: liangl@gdut.edu.cn

速度快, 分子碰撞几率高, 易实现高效上转换。但溶液环境为上转换的应用带来了严重的局限性。因此近几年 TTA 上转换的研究热点主要集中于固态 TTA 上转换发光材料的研究方面。

在固态 TTA 上转换发光材料的研究中, 聚合物由于透明度高、隔氧效果好等优点引起了 TTA 上转换发光材料研究者的注意, 近几年一系列以聚合物为基质的固态 TTA 上转换发光材料被报道^[21-31]。但聚合物流动性较差, 三重态光敏剂与受体分子在聚合物中扩散受限导致上转换发光效率较低。本文基于聚合物流动性对上转换发光效率的影响, 总结了近几年以聚合物为基质的 TTA 上转换发光材料的相关研究进展。

1 以聚合物为基质的 TTA 上转换研究

近几年以聚合物为基质的 TTA 上转换发光材料的研究开始引起广泛的关注, 研究发现聚合物材料所处的力学状态影响 TTA 上转换发光效率。玻璃化转变温度(Glass transition temperature, T_g)是聚合物高弹态(橡胶态)和玻璃态之间的转变温度, 在玻璃化温度以下, 聚合物处于玻璃态, 分子链和链段运动受限, 流动性较差; 在玻璃化温度以上, 分子链虽不能移动, 但是链段开始运动, 表现出高弹性质, 流动性增强。以下重点介绍 TTA 上转换体系在橡胶态聚合物基质与玻璃态聚合物基质中的研究进展。

1.1 橡胶态聚合物基质中的 TTA 上转换研究

橡胶态的聚合物, 一般 T_g 较低, 室温条件下处于高弹体状态, 具有一定的流动性。在这类聚合物基质中, 三重态光敏剂与受体分子的扩散速率较好, 两者间的 TTET 与 TTA 可以得到有效改善, 进而获得高效的上转换效率。

热塑性聚氨酯弹性体, 常温下处于橡胶态, 市售可见不同 T_g 的聚氨酯工业树脂。此类物质由于其良好的机械加工性能和高的透明度, 在 TTA 上转换体系聚合物固载中被首先研究报道。如 2009 年 Castellano 课题组选取 Texin 270 ($T_g = 273$ K)、Texin 285 ($T_g = 241$ K) 和 Tecoflex EG-80A ($T_g = 203$ K) 一系列具有不同 T_g 的聚氨酯固载 TTA 上转换体系, 此类聚氨酯虽然 T_g 相对较高, 在室温条件下为橡胶态, 但其流动性较差, 导致上转换发光效率较低($< 1\%$)。通过将测试温度提升至 $350 \sim 420$ K, 其上转换发光效率获得有效提升^[21]。2012 年该课题组将光敏剂和受体固载于具有较低 T_g 值的橡胶态聚氨酯前驱体(Clear Flex 50)中, 获得了高达 20% 的上转换效率, 激发功率阈值约为 $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[22]。

此外, 对聚合物支链进行修饰, 通过引入长的烷基链有效降低聚合物的 T_g , 提高其流动性, 可有效促进光敏剂与受体在聚合物基质中的扩散速率, 进而提高上转换发光效率。2016 年 Monguzzi 等^[23]通过修饰聚丙烯酸酯支链, 将 T_g 从 270 K 降至 211 K, 获得了高达 21% 的上转换效率。

橡胶态聚合物的玻璃化转变温度越低, 其在室温下的流动性越高, 但该条件下氧气的渗透性增加, 进而导致三重态激发态的猝灭率提高, 因此聚合物的流动性与隔氧性存在矛盾。在提高聚合物流动性的基础上保持较好的隔氧性是 TTA 上转换体系基质选择首要考虑的因素。德国 Wurm 课题组合成了一系列超支化不饱和磷酸酯聚合物, 该聚合物具有较低的玻璃化温度($T_g < 188$ K), 并且磷原子和 $C=C$ 双键可捕获体系中的氧分子, 对氧分子具有清除作用。该课题组将光敏剂四苯基苯并卟啉钆与受体炔基钆固载于该聚合物, 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激发强度下, 获得了 1.2% 的上转换量子效率, 并能够在持续激发下维持至少 1 000 s 的发光稳定性^[24]。

以上结果表明橡胶态聚合物作为基质材料, 流动性较好, 可通过调控 T_g 有效增加光敏剂与受体分子在聚合物中的扩散速率, 进而在低功率激光激发下获得高效的上转换发光效率。但较低的 T_g 导致聚合物隔氧性能较差, 使得三重激发态猝灭几率提高, 严重影响上转换发光效率, 并且光稳定性降低。

1.2 玻璃态聚合物基质中的 TTA 上转换研究

玻璃态聚合物的 T_g 较高, 室温下一般处于玻璃态。该类聚合物隔氧效果较好, 可有效保护三重激发态, 但流动性较差, 使得三重态光敏剂与受体分子的扩散速率受限, 导致上转换效率较低(低于 5%)。

在玻璃态聚合物中, 醋酸纤维素(AC)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的透明度较高, 可用作 TTA 上转换体系的固载基质。Monguzzi 课题组以玻璃态醋酸纤维素($T_g = 340$ K)为基质, 在低功率激光激发下即获得了上转换发光, 但效率仅为 0.02%^[25]。Dinnocenzo 课题组使用 PMMA ($T_g = 378$ K) 成功在玻璃

化温度更高的树脂基质中实现了 TTA 上转换, 但上转换效率仅为 0.000 2%^[26]。为了改善上转换效率, Simon 课题组采用高温熔融混合骤冷压制成型的方法, 一方面提高了光敏剂和受体分子在聚合物中的浓度, 另一方面利用骤冷成型, 避免了降温过程导致的相分离, 将以 PMMA 为基质的 TTA 上转换体系的发光效率提高至 0.02%^[27]。

Richards 课题组通过在聚砜树脂中引入不同碳数的烯烃进行 1:1 共聚, 获得的聚烯砜树脂($T_g > 307$ K)的透明度接近 100%。特殊树脂结构的链段, 不仅提高了受体花的溶解度(该聚烯砜树脂对受体花的溶解度是 PMMA^[27]的 10 倍以上), 而且其高的 T_g 赋予聚合物优异的隔氧性能, 最终获得了 2.1% 的上转换发光效率^[28]。

德国 Turshatov 课题组将光敏剂四苯基苯并卟啉钿与受体氟硼吡咯(Bodipy)包覆于纳米胶囊内, 然后以聚乙烯醇(PVA, $T_g = 353$ K)为基质, 通过静电纺丝技术对纳米胶囊进行固载化, 该类方法既保持了光敏剂与受体的溶液环境, 又实现了上转换体系的固载化^[29]。

2017 年 Weder 课题组制备了纳米多孔结构的水性丙烯酸聚合物($T_g \approx 323$ K), 光敏剂和受体溶液以纳米液滴形式分散于聚合物多孔结构中, 实现了接近 100% 的 TTET 和 TTA 效率, 获得高达 15% 的上转换发光效率^[30]。这是玻璃态聚合物基质中 TTA 上转换最高效率的报道。实质上, 该研究的基质为特种溶剂, 固态基质只作为封装起保护作用, 但该聚合物透光性只有 78%, 若能通过合理的分子结构修饰提高透光率, 可以进一步提高上转换发光效率。

玻璃态聚合物隔氧效果好, 但较低的流动性对光敏剂与受体分子的扩散造成的阻碍是影响其上转换效率的主要因素。目前选用玻璃态聚合物作为基质时, 上转换体系发光效率的改善主要通过提高光敏剂和受体浓度达到, 但对发光效率的改善并不明显。然而选用玻璃态聚合物作为 TTA 上转换体系固载基质, 更具有实际的应用价值, 因此如何提高玻璃态聚合物基质 TTA 固态上转换发光效率将是未来要解决的难题之一。

1.3 TTA 体系在聚合物基质中的分散形式研究

光敏剂与受体在聚合物基质中的分散主要分为物理掺杂、纳米胶囊包覆和化学键合 3 种方式, 分散形式对上转换效率的影响较大。上述橡胶态与玻璃态聚合物基质中 TTA 上转换的研究主要采用的是物理掺杂方法; 纳米胶囊包覆是将光敏剂与受体溶于有机溶剂后包覆于聚合物纳米胶囊中; 化学键合是将光敏剂或受体通过化学键与聚合物结合在一起, 以减小光敏剂与受体或受体与受体分子间的距离, 进而提高 TTET 与 TTA 效率, 但实际上光敏剂和受体之间的距离非常难以把控。

在纳米胶囊包覆方面, 主要选用聚合物或者硅胶纳米胶囊对 TTA 上转换体系进行包覆^[31-42]。美国 Ji-Hwan Kang 课题组将八乙基卟啉钿(PdOEP)和 9, 10-二苯基蒽(DPA)包覆于水溶性聚合物胶囊内, 并应用于半导体光催化^[31]。苏州科技大学王筱梅课题组将 TTA 上转换有机体系分散于水中, 通过加入表面活性剂获得了水包油胶束, 该研究中光敏剂与受体分散在胶束内部, 获得了高达 33.12% 的上转换效率, 并成功用于光解水制氢^[34]。复旦大学李富友教授课题组选用硅胶纳米胶囊对 TTA 上转换体系进行包覆, 并成功用于生物成像(图 1), 避免了生物背景荧光的影响, 提高了信噪比^[9, 35-40]。该类方法实现了 TTA 上转换体系的一体化, 并有效隔绝了氧气的干扰, 一般多用于溶液体系。德国 Turshatov 课题组进一步将聚合物包覆的 TTA 上转换纳米胶囊通过静电纺丝技术进行固载化^[30], 获得了固态上转换发光材料。

Kelly 课题组将光敏剂(三联吡啶钿, M)为核心的二臂和六臂星形聚合物和受体(二苯基蒽, X)连接在光敏剂臂型的支链上(结构式见图 2)^[43], 并尝试通过星形聚合物拉近 TTET 和 TTA 能量传递的距离, 促进分子内能量的转移。但得到的聚合物与未聚合前的单体相比, 上转换效率反而降低。

PMMA 具有极高的透明度和良好的机械性能, 在光学器件的研究中一直备受青睐。为进一步提高受体浓度, Simon 课题组将受体(二苯基蒽)链接在甲基丙烯酸甲酯单体上(结构式见图 3A), 通过调控单体的比例, 得到一系列不同受体含量(8%~72%, 质量分数)的聚合物^[44], 但其上转换效果并未得到显著提高。2015 年, 该课题组将光敏剂(卟啉钿)与受体(二苯基蒽)同时链接在甲基丙烯酸甲酯单体上, 通过调控光敏剂与受体单体的比例, 获得一系列共混聚合物(结构式见图 3B)^[45], 但其 TTA 上转换效率仍较低。

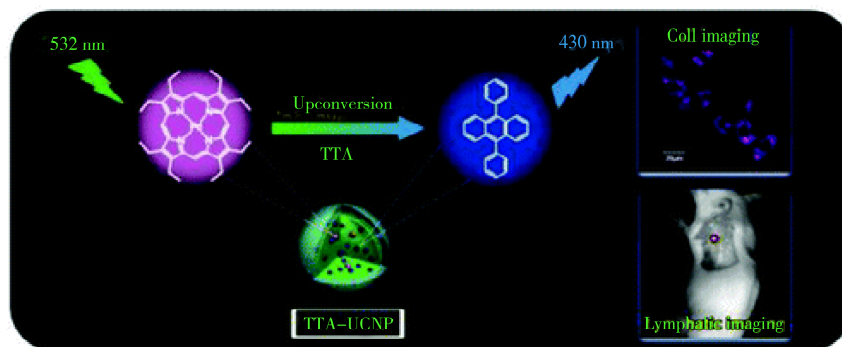


图1 TTA上转换纳米粒子的结构示意图以及在细胞成像与小鼠成像上的应用^[9]
Fig. 1 Schematic representation of the TTA up-conversion nanoparticles (UCNP) and the applications in cell imaging and lymphatic imaging^[9]

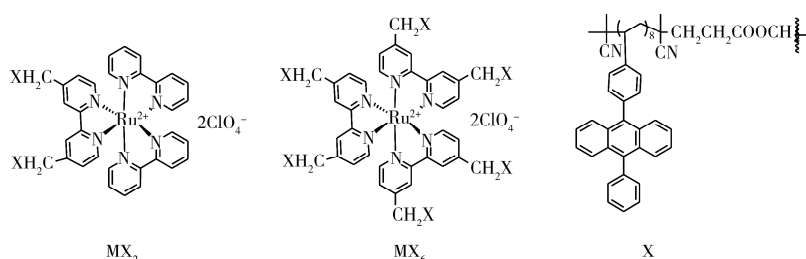


图2 以光敏剂为核(M)的二、六臂(X)星型聚合物的结构^[44]
Fig. 2 Structure of two-arm and six-arm star polymers with photosensitizer as core^[44]

上述研究显示, 将光敏剂和受体分子通过化学键合方式连接到聚合物上, 并不能有效提高上转换发光效率, 反而比物理掺杂效率更低, 主要原因有以下两方面: 一方面, 化学键合虽可有效提高光敏剂与受体分子之间的 TTET 效率, 但严重限制了光敏剂与受体分子的自由运动, 导致 TTA 效率较低; 另一方面, 由于受体分子的发射和光敏剂吸收存在重叠, 导致能量受体与光敏剂分子间的能量逆转移现象, 进而导致 TTA 上转换发光效率降低^[44-45]。

2 总结与展望

TTA 上转换技术由于所需激发光能量低、激发与发射波长方便可调, 在生物成像、光动力治疗、太阳能电池、光催化、防伪等领域具有广阔的应用前景。橡胶态聚合物流动性较好, 光敏剂与受体在其中的扩散速率较高, 是目前上转换效率最高的固态上转换材料, 但光稳定性依然是限制其应用的一大难题; 玻璃态聚合物隔氧效果较好, 光稳定性有所提升, 但光敏剂与受体扩散速率受限, 导致基于此类聚合物基质的上转换体系发光效率较低。另外, TTA 体系在聚合物基质中的分散形式对上转换发光效率影响较大, 目前性能优异的上转换体系主要通过物理掺杂实现。在现有基础上, 进一步研究固态基质中三重态湮灭上转换能量传递的机制, 设计合成高效稳定的三重态湮灭固态上转换发光材料, 将是该领域未来研究的重点。

参考文献:

- [1] Zhao J Z, Ji S M, Guo H M. *RSC Adv.*, **2011**, 1: 937-950.
- [2] Zhao J Z, Xu K J, Yang W B, Wang Z J, Zhong F F. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(24): 8904-8939.
- [3] Wu W H, Guo S, Zhao J Z. *Sci. China: Chem.*, **2012**, (10): 1381-1398.
- [4] Zou W Q, Visser C, Maduro J A, Pshenichnikov M S, Hummelen J C. *Nat. Photonics*, **2012**, 6: 560.

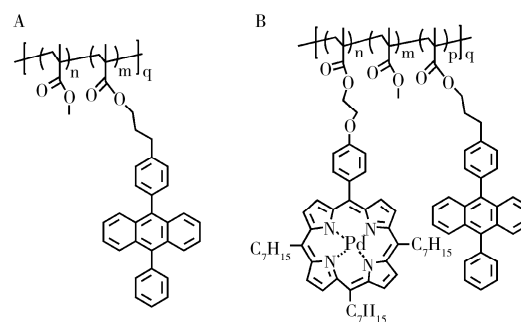


图3 受体和光敏剂键合在丙烯酸树脂上^[45-46]
Fig. 3 Acceptor and photosensitizer bonded to acrylic resin^[45-46]
A. methyl methacrylate, B. polymer blend

- [5] Lin Y L, Koch M, Brigeman A N, Freeman D M E, Zhao L F, Bronstein H, Giebink N C, Scholes G D, Rand B P. *Energy Environ. Sci.*, **2017**, 10: 1465 – 1475.
- [6] Dilbeck T, Hanson K. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9(19): 5810 – 5821.
- [7] Huang L, Zhao Y, Zhang H, Huang K, Yang J Y, Han G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(46): 14400 – 14404.
- [8] Khnayzer R S, Blumhoff J, Harrington J A, Deng F, Castellano F N. *Chem. Commun.*, **2012**, 48(2): 209 – 211.
- [9] Liu Q, Yang T S, Feng W, Li F Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(11): 5390 – 5397.
- [10] Schulze T F, Schmidt T W. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8(1): 103 – 125.
- [11] Ji S M, Guo H M, Wu W T, Wu W H, Zhao J Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50: 8283 – 8286.
- [12] Ji S M, Wu W T, Wu W H, Guo H M, Zhao J Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50: 1626 – 1629.
- [13] Ji S M, Wu W T, Zhao J Z, Guo H M, Wu W H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 19: 3183 – 3190.
- [14] Lou Z R, Hou Y Q, Chen K P, Zhao J Z, Ji S M, Zhong F F, Dede Y, Dick B. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122(1): 185 – 193.
- [15] Wu W T, Wu W H, Ji S M, Guo H M, Zhao J Z. *Dalton Trans.*, **2011**, 40: 5953 – 5963.
- [16] Wu W T, Huang D D, Yi X Y, Zhao J Z. *Dyes Pigments*, **2013**, 96: 220 – 231.
- [17] Wu W T, Guo H M, Wu W H, Ji S M, Zhao J Z. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50: 11446 – 11460.
- [18] Wu W T, Wu X Y, Zhao J Z, Wu M B. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3: 2291 – 2301.
- [19] Wu X Y, Wu W T, Cui X N, Zhao J Z, Wu M B. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4: 2843 – 2853.
- [20] Wu W T, Zhao J Z, Wu W H, Chen Y. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 713: 189 – 196.
- [21] Singhrachford T N, Lott J, Weder C, Castellano F N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(33): 12007 – 12014.
- [22] Kim J H, Deng F, Castellano F N, Kim J H. *Chem. Mater.*, **2012**, 24(12): 2250 – 2252.
- [23] Monguzzi A, Mauri M, Bianchi A, Dibbanti M K, Simonutti R, Meinardi F. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(5): 2609 – 2614.
- [24] Marsico F, Turshatov A, Pekoz R, Avlasevich Y, Wagner M, Weber K, Donadio D, Landfester K, Balushev S, Wurm F R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(31): 11057 – 11064.
- [25] Monguzzi A, Tubino R, Meinardi F. *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113(7): 1171 – 1174.
- [26] Merkel P B, Dinnocenzo J P. *J. Lumin.*, **2009**, 129(3): 303 – 306.
- [27] Lee S H, Lott J R, Simon Y C, Weder C. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1(33): 5142 – 5248.
- [28] Turshatov A, Busko D, Kiseleva N, Grage S L, Howard I A, Richards B S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(9): 8280 – 8286.
- [29] Wohnhaas C, Friedemann K, Busko D, Landfester K, Balushev S, Crespy D, Turshatov A. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(5): 446 – 450.
- [30] Vadrucci R, Monguzzi A, Saenz F, Wilts B D, Simon Y C, Weder C. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(41): 1702992.
- [31] Kang J H, Reichmanis E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(47): 11841 – 11844.
- [32] Kim J H, Kim J H. *ACS Photonics*, **2015**, 2: 633 – 638.
- [33] Kim J H, Kim J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134: 17478 – 17481.
- [34] Ye C, Wang B, Hao R, Wang X, Ding P, Tao X, Chen Z, Liang Z, Zhou Y. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2: 8507 – 8514.
- [35] Liu Q, Yin B, Yang T S, Yang Y C, Shen Z, Yao P, Li F Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135: 5029 – 5037.
- [36] Xu M, Zou X M, Su Q Q, Yuan W, Cao C, Wang Q H, Zhu X J, Feng W, Li F Y. *Nat. Commun.*, **2018**, 9: 2698.
- [37] Zhou J, Liu Q, Feng W, Sun Y, Li F Y. *Chem. Rev.*, **2015**, 115: 395 – 465.
- [38] Liu Q, Xu M, Yang T S, Tian B, Zhang X L, Li F Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10: 9883 – 9888.
- [39] Zhu X J, Su Q Q, Feng W, Li F Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46: 1025 – 1039.
- [40] Li Z H, Yuan H, Yuan W, Su Q Q, Li F Y. *Coordin. Chem. Rev.*, **2018**, 354: 155 – 168.
- [41] Kim J H, Deng F, Castellano F N, Kim J H. *ACS Photonics*, **2014**, 1: 382 – 388.
- [42] Wohnhaas C, Mailänder V, Dröge M, Filatov M A, Busko D, Avlasevich Y, Balushev S, Miteva T, Landfester K, Turshatov A. *Macromol. Biosci.*, **2013**, 13: 1422 – 1430.
- [43] Boutin P C, Ghiggino K P, Kelly T L, Steer R P. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4(23): 4113 – 4118.
- [44] Lee S H, Ayer M A, Vadrucci R, Weder C, Simon Y C. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(24): 6898 – 6904.
- [45] Lee S H, Thevenaz D C, Weder C, Simon Y C. *J. Polym. Chem.*, **2015**, 53(14): 1629 – 1639.

(责任编辑: 盛文彦)