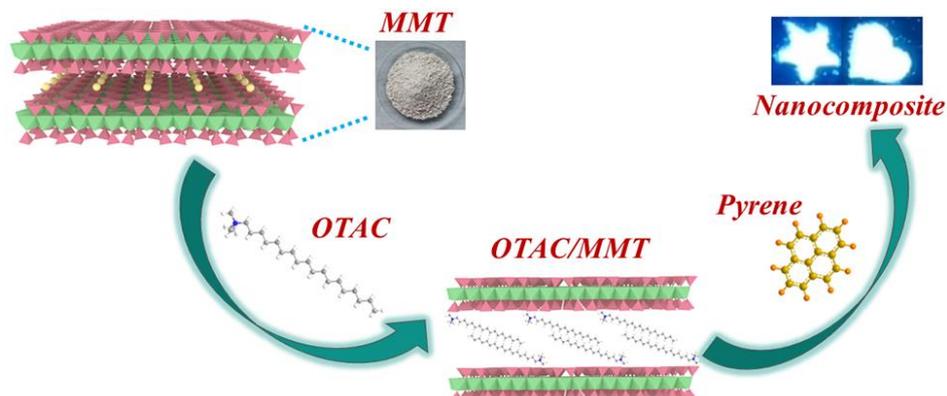


## 有机改性层状硅酸盐矿物调控疏水性颜料荧光性能的研究



### 【图文摘要】

使用十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)对蒙脱石(MMT)和锂皂石(SAP)进行有机改性, 通过芘(PYR)分子与有机改性蒙脱石和锂皂石的超分子共组装制备发光纳米复合材料。

### 【研究背景】

有机颜料是由芳香族、杂环芳香族或其他类型的分子或离子形成的, 具有复杂多变的分子结构和性质。与传统的无机荧光材料相比, 有机颜料具有光谱范围更广、柔韧性更好、易于大规模生产等优点, 芘是多环芳烃家族中的一员, 由四个苯环组成, 具有优异的荧光性能, 但是芘在强溶液和固相中表现出对 p-聚集和激基缔合物形成的高度偏好性, 由于大的平面共轭芳香体系, p-聚集体/激基缔合物的构建会导致荧光的猝灭。此外, 较差的光热稳定性和较差的溶解性进一步限制了其实际应用。因此, 开发一种高效的方法来制备高性能的芘基发光材料是非常必要的。

### 【成果简介】

针对上述科学问题, 我校“先进矿物材料”研究团队博士研究生丁俊杰在廖立兵教授的指导下, 采用表面活性剂十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)对蒙脱石(MMT)和锂皂石(SAP)进行有机改性, 通过芘(PYR)分子与有机改性蒙脱石和锂皂石超分子组装制备发光纳米复合材料(图1)。结果证实, 将芘与有机改性的 MMT 和 SAP 适当复合, 可以制备出不同发光性能的材料。芘与有机表面活性剂

的比例对发光纳米复合材料的发射光谱有显著影响。此外，在低芘浓度下，PYR@MMT 比 PYR@SAP 具有更高的  $I_E/I_M$  比值，这与 MMT 和 SAP 的八面体阳离子不同有关，MMT 的八面体阳离子主要为  $Al^{3+}$ ，而 SAP 中的八面体阳离子主要为  $Mg^{2+}$ 。与 PYR@MMT 相比，PYR@SAP 表现出更好的光化学活性，但蒙脱石资源丰富，价格低廉，更适合实际应用。与纯芘材料相比，纳米复合材料的热稳定性和光热稳定性显著提升。本研究设计和制备的纳米复合材料的优异性能可以进一步扩大发光有机分子在固态照明、传感器或光敏材料等领域中的应用。相关的研究成果发表在《Inorganic Chemistry》上。

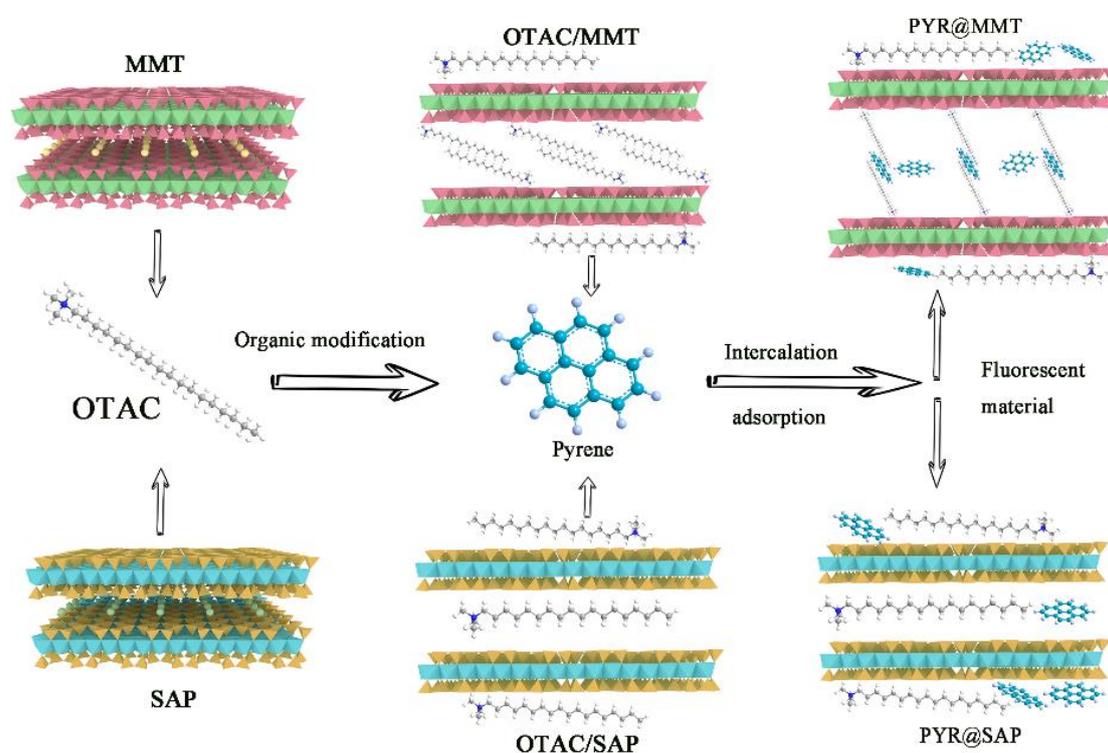


图 1 PYR@MMT 和 PYR@SAP 的合成机理图。MMT 的 Si-O 四面体(红色四面体)和 Al-O 八面体(绿色八面体)，SAP 的 Si-O 四面体(黄色四面体)和 Mg-O 八面体(蓝色八面体)。

## 【主要结论】

超分子共组装过程中，蒙脱石的八面体阳离子主要为  $Al^{3+}$ ，锂皂石的八面体阳离子为  $Mg^{2+}$ ，蒙脱石的 CEC 值 ( $140\text{mmol}/100\text{g}$ ) 也高于 SAP ( $90\text{mmol}/100\text{g}$ )，层电荷密度高时，烷基链重叠，赋予 OTAC/MMT 层更高的疏水性。对于 OTAC/SAP 样品，层间电荷密度低，层间空间和表面上的烷基链数量较少，但无论 PYR@MMT 或者 PYR@SAP 纳米复合材料，都具有比芘更高的热稳定性 (图 2)，对于不同含量的芘构建的有机矿物/芘纳米复合材料的荧光发射光谱，如图 3 所示，复合材料的光物理性质随芘含量的增加而变化，芘浓度较低的情况下，发射光谱同时显示出单体 ( $375\text{-}425\text{ nm}$ ) 和准分子 ( $470\text{ nm}$ ) 发射，而在较高芘浓度下仅显示出准分子带，准分子发射的光致发光强度与单体发射的比率 ( $I_E/I_M$ ) 提供了关于有机分子的分布状态和分子迁移率的信息，PYR@MMT 和 PYR@SAP 分别为 1.97 和 0.40，这表明反映出更多的芘分子以单体 (分离) 的形式存在于 PYR@SAP 中，对于 PYR@MMT，锚定在表面活性剂双分子层中芘分子具有足够的迁移率来扩散，并与其他芘分子相互作用以形成激基缔合物。MMT 和 SAP 具有层状结构，表现出良好的光热稳定性，可以有效地限制芘的热降解，本文也针对有机发光分子器件在实际应用中热稳定性低问题提供了一种新的思路和方法。

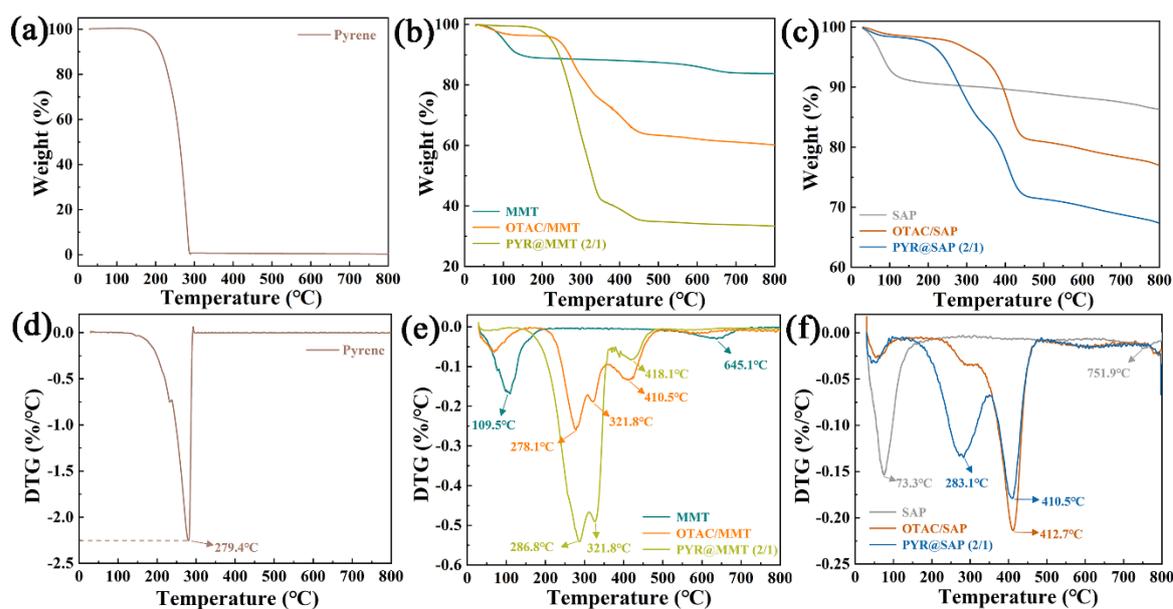


图 2. 纯芘、MMT、SAP、OTAC/MMT、OTAC/SAP、PYR@MMT 和 PYR@SAP 的 TGA (a-c) 和 DTG (d-f) 曲线

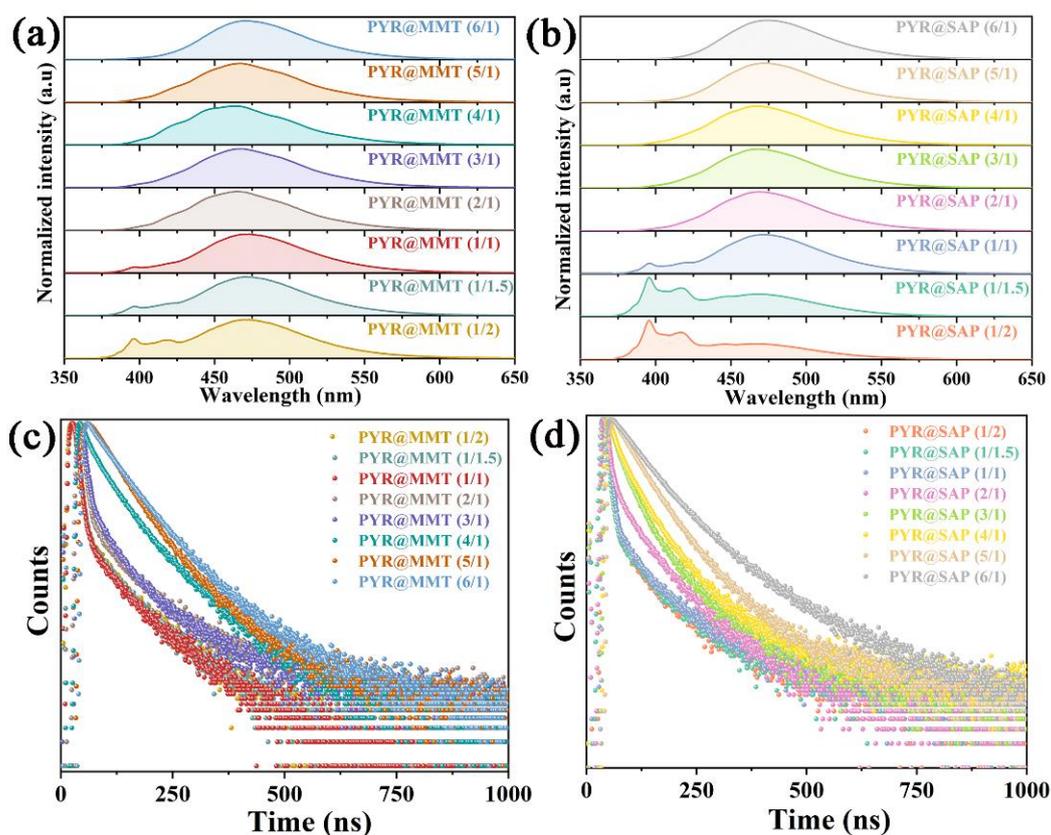


图 3. 激发波长为 320 nm 下, 不同吡掺杂浓度下 PYR@MMT 和 PYR@SAP 的荧光发射光谱(a, b)和荧光衰减曲线(c, d)

### 【论文链接】

Junjie Ding, Libing Liao\*, Pengfei Shuai, Qingfeng Guo, and Lefu Mei

Controlling the Fluorescence Behavior of Hydrophobic Pigments by Supramolecular Self-Assembling on Organic Layered Silicate Minerals. *Inorganic Chemistry* (2023).

原文链接: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03130>