



面向世界科技前沿, 面向国家重大需求, 面向国民经济主战场, 率先实现科学技术跨越发展, 率先建成国家创新人才高地, 率先建成国家高水平科技智库, 率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院院办方针



首页 组织机构 科学研究 人才教育 学部与院士 资源条件 科学普及 党建与创新文化 信息公开 专题

搜索

首页 > 科研进展

## 福建物构所发现光致变色材料在电学中的新应用

文章来源: 福建物质结构研究所 发布时间: 2018-05-08 【字号: 小 中 大】

我要分享

光致变色材料具有在两个颜色、电子/分子结构不同的两个稳态之间可逆切换的特点, 它们已被用于油墨、化妆品、眼镜、汽车等行业, 并在分子开关、射线检测、光限束、生物成像、生物活性控制、液晶形貌控制、分子机器等多个方面展示了诱人的应用前景。中国科学院福建物质结构研究所郭国聪和王明盛研究团队, 在国家自然科学基金面上项目、中科院前沿重点项目和青促会优秀会员项目、福建省自然科学基金杰青滚动支持项目等资助下, 近年以无机-有机杂化光致变色材料为研究对象, 开展了系统的研究, 取得了系列成果 (Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3269; 2008, 47, 3565; 2008, 47, 4149; 2012, 51, 3432; 2014, 53, 9298; 2014, 53, 11529; 2017, 56, 7900; J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 10882; Chem. Commun., 2010, 46, 361, Feature article)。电子转移型光致变色材料在光照后容易发生电子转移, 生成稳定的电荷分离态。电子本身可以作为载流子, 因此电子密度的改变有望用于调制半导体的电学性质。近期, 该团队在光致变色材料的电学应用研究方面取得新的突破。

一、会变色的光吸收剂: 一种可以提高光吸收范围、电导、光电导、稳定性的结构设计新策略。

光吸收剂是太阳能电池的关键材料。从实用角度讲, 一种好的光吸收剂需要有宽的吸收带、长寿命的电荷分离态、高的电荷传输能力和高的稳定性。卤化铅钙钛矿太阳能电池具有很高的光电转化效率 (>22%), 但卤化铅光吸收剂 (如甲胺碘化铅) 在光、热、湿度环境下的弱稳定性仍然制约着其商业化应用。除了进一步提高铅卤钙钛矿材料稳定性之外, 发展新设计策略, 以探索能够满足这些条件的光吸收剂, 具有重要意义。

据文献报道, 电子转移型光致变色材料可以形成长寿命的电荷分离态和覆盖可见光区的特征吸收带, 且有机  $\pi$  共轭半导体获得电子后可以显著提升电导率。结构缺乏刚性是卤化铅钙钛矿稳定性差的一个重要原因。如果无机组份和有机组份以共价键相连, 那么材料的稳定性有望得到提升。基于此, 团队希望合成出一种无机-有机杂化卤化铅半导体, 其有机组份具有电子转移光致变色活性而可以形成与无机组份共价相连的有机半导体。很多例子表明, 阳离子- $\pi$  相互作用有利于形成有机半导体, 且羧基易与卤化铅配位成键。在这些想法的指导下, 团队设计合成了一种由半导体的无机纳米带与半导体的有机  $\pi$  聚集集体共价键连接而成的光致变色氯化铅半导体  $\{[\text{Pb}_3\text{Cl}_6(\text{CV})] \text{H}_2\text{O}\}_n$ 。该半导体具有很高的光、热、湿度稳定性, 发生电子转移型光致变色后, 吸收边从500 nm左右拓展到900 nm左右, 电导率增加高达3个数量级, 同时光电流也得到了明显提升。理论计算和实验数据表明电导率的增加来自于变色后有机  $\pi$  聚集集体间更强的电子耦合相互作用和价带顶端电子态密度的增加, 增强的光电流主要来自半导体的  $\pi$  聚集集体的贡献。该项工作获得光可切换半导体目前最高纪录的电导率光切换比, 首次通过光致电子转移实现光电流调控, 发展出可以提高光吸收剂稳定性的新方法, 对设计合成新的太阳能电池用光吸收剂具有借鉴意义。相关研究成果发表于《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 2805-2811, DOI: 10.1021/jacs.7b10101)。

二、可作为过温颜色指示器或自恢复保险丝的热致变色半导体: 一种可以实现遇热变色并降低电导率、降温处理又可以褪色并提升电导率的结构设计策略。

近年来, 在光、热、压力、磁场、电场等外部条件刺激下能响应的半导体引起了人们广泛的兴趣。它们不需要改变组成和结构就能调制电学性质, 可用作传感器和开关器件。如果一种半导体具有热可切换的双稳态, 也就是具有热致变色性能的话, 就可能产生新的应用。比如, 可以作为“过温颜色指示器”监控电路是否出现过载、短路或外部热源等情况。如果温度升高后导电性下降, 温度降低时导电性又增强, 则还可以作为“自恢复保险丝”。能满足以上条件的半导体鲜有报道。郭国聪和王明盛研究团队提出, 在半导体中引入一种受热后能改变颜色且能改变载流子浓度的热活性有机组份, 有望获得这种半导体。

该团队在前期工作中发现吡啶盐类化合物不仅具有光致变色性能还可能具有热致变色行为 (J Mater Chem C 2015, 3, 253)。文献还有例子表明吡啶盐类组份, 比如紫精离子, 在获得电子并把它定域后可以降低电导率。基于这些想法, 团队合成了一个含有甲基紫精离子  $\text{MV}^{2+}$  的三维开放框架溴化铅半导体,  $\{(\text{MV})_2[\text{Pb}_7\text{Br}_{18}]\}_n$ 。该半导体具有类钙钛矿结构, 热稳定性、湿稳定性都很好, 在220°C下加热, 发生溴化铅半导体框架到甲基紫精离子  $\text{MV}^{2+}$  的电子转移, 生成稳定自由基产物, 颜色也从黄色变到棕色。变色产物在空气中非常稳定, 但在比较低的温度, 如150°C, 加热下又能彻底褪色, 重新在220°C下加热又能再次变色。变

### 热点新闻

#### 中科院与国家开发投资集团签署...

中科院与恒大集团签约首批合作项目  
中科院分子科学科教融合卓越创新中心理...  
中科院党组重温习近平总书记重要讲话指...  
中科院党组学习贯彻习近平总书记对中央...  
中科院召开巡视整改“回头看”工作部署会

### 视频推荐

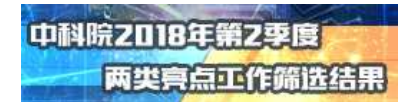


【新闻联播】“率先行动”计划 领跑科技体制改革

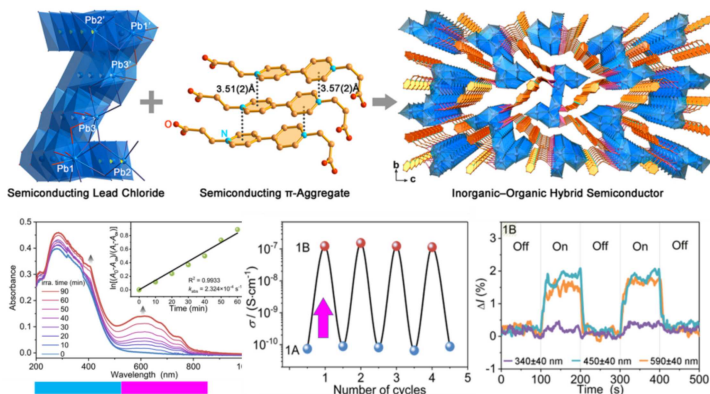


【辽宁卫视】“大连光源”二期项目启动

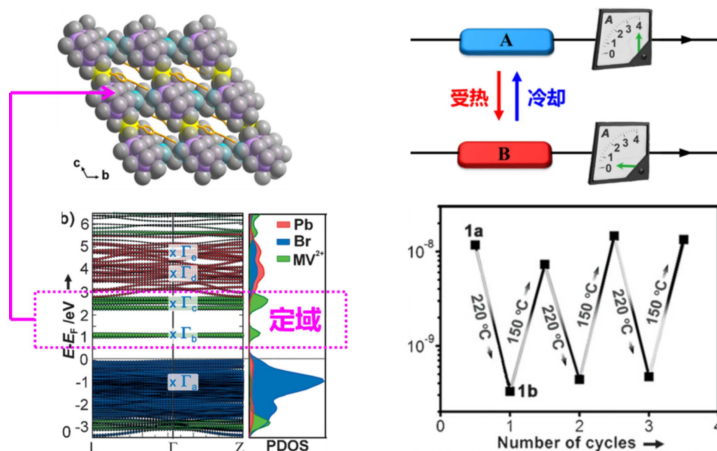
### 专题推荐



色后，该半导体的电导率下降了接近1个数量级。理论和谱学数据表明电导率下降主要源于电子被 $MV^{2+}$ 捕获后，与附近的空穴形成了束缚能力很强的Frenkel激子，使得半导体的载流子数显著减少。该工作提出热致变色半导体在电路过温指示、过载保护等方面的应用新思路，首次把电子转移型热致变色应用于半导体的电学控制，为调制半导体性能提供了一种新的物理手段。相关研究成果发表于《德国应用化学》(Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 554 - 558, DOI: 10.1002/anie.201610180)。



会变色的光吸收剂：一种可以提高光吸收范围、电导、光电导、稳定性的结构设计新策略



可作为过温颜色指示器或自恢复保险丝的热致变色半导体：一种可以实现遇热变色并降低电导率、降温处理又可以褪色并提升电导率的结构设计策略

(责任编辑：叶瑞优)

