

参赛队员姓名： 段贤泽、邓妙欣、廖鑫

中学： 广州市第六中学

省份： 广东省

国家/地区： 中国

指导教师姓名： 宋建陵、匡代彬

指导教师单位： 广州市第六中学、中山大学化学学院

论文题目： 卤化物钙钛矿材料的新法合成及发光应用研究

卤化物钙钛矿材料的新法合成及发光应用研究

广州市第六中学：段贤泽 邓妙欣 廖鑫

摘要

发光材料在固态照明、显示设备、X光探测以及荧光防伪领域有着非常重要的应用，可以说是与我们的生活息息相关。相较于传统稀土发光材料，卤化物钙钛矿发光材料具有缺陷密度低，发光效率高，色纯度好，可以低温合成以及元素储量丰富等优势。目前，大部分的金属卤化物发光材料是基于Pb元素所合成的，但是Pb元素存在毒性大，环境危害严重等问题^[1]。因此，本研究中，希望设计合成一种新型且非铅，并具有较高发光性能的材料。实验中，以带有共轭大分子的有机磷盐为配体，设计合成锰基金属卤化物发光材料。

本实验独创乙醇辅助研磨法，制备出一种新型的金属卤化物发光材料——(4-溴苄基)三苯基磷溴化锰。该方法的合成步骤简单，不需要使用有毒溶剂，可大批量生产。

这种新型的金属卤化物发光材料发光性能好，荧光发射峰位于522nm，为绿光发射，PLQY高达28%，激发条件也不苛刻，具有较大的商业化潜力。

该材料优于铅基金属卤化物发光单晶材料，该材料的平均发光寿命为286 μs，揭示其发光来源于d-d电子禁阻跃迁。

该材料用途广泛：（1）可以植入到聚合物中，这种聚合物薄膜非常均匀，并且具有柔性，有作为便携式和可穿戴设备的应用潜力；（2）这种柔性薄膜可以应用于X光成像，成像效果十分清晰；（3）可以制备成丝网印刷的浆料，印刷得到防伪荧光标签。

这是国内外首次合成该种金属卤化物材料，并把这种材料应用于X光成像和荧光防伪。

本研究有助于开发新型、无毒、具有高发光效率的材料，并简化合成方法，降低生产成本。

关键词：金属卤化物；发光材料；闪烁体；荧光防伪；X光成像

目录

一、选题背景.....	4
二、研究思路.....	6
三、研究过程.....	7
实验一.....	7
实验二.....	9
实验三.....	10
实验四.....	11
实验五.....	12
实验六.....	13
四、实验结果.....	14
五、项目特色.....	15
1. 新颖性.....	10
2. 先进性.....	11
3. 实用性.....	11
六、后续研究.....	16
六、参考文献.....	17
七、致谢.....	18

一、选题背景

夜幕下的广州，走在珠江两岸，远处广州塔上的灯光绚丽多彩，并伴随着各种颜色变换；来来往往的游船穿梭在江面上，形成一道道优美的风景线（图 1）。



图 1. 广州珠江两岸绚丽多彩的灯光秀

每每看到这美妙的一幕，一个大胆的想法便会在我的脑中浮现——这一个个小彩灯到底是怎么变得五颜六色的呢？恰逢暑假，我们学校的几个同学便来到了 ZS 大学化学学院，展开了研究。我们与光电能源材料课题组的老师和研究生们交流后得知，固态照明每年所消耗的能源大约占全球电力消耗的 20%。一直以来，人们在设计和使用电气设备时仅仅关注使用舒适度、经济效益等因素，对能源、环保等方面的因素考虑较少。随着我国经济社会的快速发展，各种高楼大厦、项目工程拔地而起，随之而来的是能源消耗日益加大，各项资源逐渐紧缺。所以急需发展高效的固态照明材料。高效的固态照明材料不但能够满足建筑电气照明和显色性的要求^[2]，同时能够节省电能，在保证良好照明质量的同时，降低资源的消耗。固态照明技术是将发光芯片与光转换发光粉进行组合，光转换效率高，将逐步取代传统的白炽灯照明光源。目前市场上的发光芯片产业已经成熟，光转换材料的性能将很大程度上影响固态照明器件的性能。另外发光材料不仅可以用于固态照明，医用 X 光成像便是利用 X 射线以及背板上的发光材料，使人体在发光材料制备成的背板上形成影像。在 CT 成像中，人体各个部位对 X 光的衰减程度不同，所以到达发光材料上的 X 射线的强度就有差异，也就形成黑白对比度不同的影像。

但是，目前大多数的发光材料是基于稀土发光材料。而稀土元素在超导、核工业、电子工业等高科技领域有着非常关键的作用，是一种非常重要的战略资源。^[3]指导老师告诉我们，目前金属卤化物钙钛矿材料有着诸如消光系数大，光电性能优异，成本较低，制备工艺简单，发光效率高等优点，是稀土发光材料非常有希望的替代者。钙钛矿的结构式如图 2 所示，钙钛矿是指一类组成结构为 ABX_3 的天然矿物质，其化学式 ABX_3 中的 A、B 均代表正价阳离子，其中 A 的尺寸半径较大，通常为 Cs^+ ， $CH_3NH_3^+$ 等离子，而 B 位为 Pb^{2+} ， Sn^{2+} 等金属离子；而 X 则代表

负价阴离子，三者共同组成稳定的钙钛矿结构。钙钛矿材料由于其优异性能，成为了当今材料学领域的热门。钙钛矿材料在发光领域的应用可追溯到1994年，Tsutsumi等^[4]就曾采用钙钛矿材料制备了电致发光器件，但其发光条件极其严苛，不仅要处于液氮低温环境当中，而且需要较高的启动电压，即使是在这样苛刻的操作条件下，它的发光效率也极低。到了2013年，J.H. Noh等^[5]通过调节I和Br的比例，实现了钙钛矿材料带隙在1.5—2.2 eV范围内进行调节。GE Eperon等^[6]于2014年发现了钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的带隙随着有机基团体积增大而减小的现象，因此他们获得了发光波长能够从540到820 nm进行调节的一系列材料。目前人们已经成功将钙钛矿材料制成的薄膜用于光电子器件，成功制备了发光波长覆盖紫外区到可见光区以及近红外光区的LED器件。虽然目前钙钛矿发光材料性能有了很大提高，但是大部分金属卤化物钙钛矿发光材料是基于Pb元素，毒性大，对人体和环境有非常大的毒性。首先，在神经系统方面，有文献报道当血铅浓度 $\geq 60 \mu\text{g/dl}$ 时，人体就会有明显的神经毒性表现，即使血铅浓度在 $20\text{--}40 \mu\text{g/dl}$ 时，人体也会出现与血铅浓度有关的认知状态改变。目前全世界由于各种各样的生产活动，平均每年向环境排放铅为500万吨。这些铅便会通过各种形式的转化，最后有相当一部分会被人类摄入到体内，从而危害人体健康^[7,8]。所以合成一些新型的非铅材料就显得尤为重要。^[9]而Mn(II)是一种非常优异的发光中心，通过改变金属中心的配位数，晶体场环境，可以将发光光谱从绿光区调到红光区。^[10]相比Pb基金属卤化物钙钛矿，Mn基金属卤化物材料往往可以获得更高的发光量子效率，稳定性也有所提升，同时能解决铅毒性的问题，且不含稀土元素，成本低廉。所以在本研究中，我们希望寻找一种简便的合成锰基金属卤化物钙钛矿发光材料的方式，探究材料的部分光学性质，并对其进行商业化应用可能性的探讨。

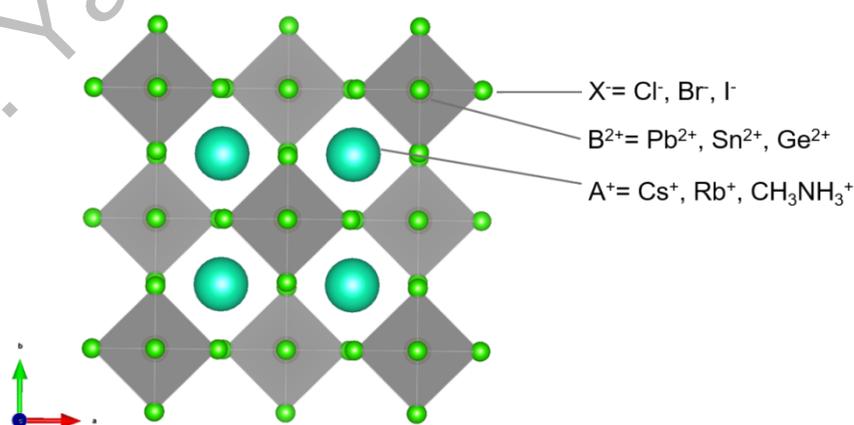


图2. 金属卤化物钙钛矿的晶体结构

二、研究思路

首先，查阅文献，了解金属卤化物发光材料的研究背景，文献报道所存在的不足。

其次。尝试用带有大共轭基团的有机分子作为配体，采用研磨法，乙醇环境中合成锰基金属溴化物，看看是否能合成出具有优异发光性能的材料。

接着，利用对比实验，探究乙醇溶剂在研磨过程中所起的作用。观察发光现象，并结合一些高端的表征手段对发光机理进行探究。

最后，将所合成的样品制备成为柔性薄膜，看是否能应用于柔性固态照明。由于样品中含有重原子 Br，尝试实验室级别的 X 光成像，拓宽材料应用范围。所合成的发光材料可以尝试制备成为浆料，利用丝网印刷技术印刷一些荧光防伪图案，应用于荧光防伪。

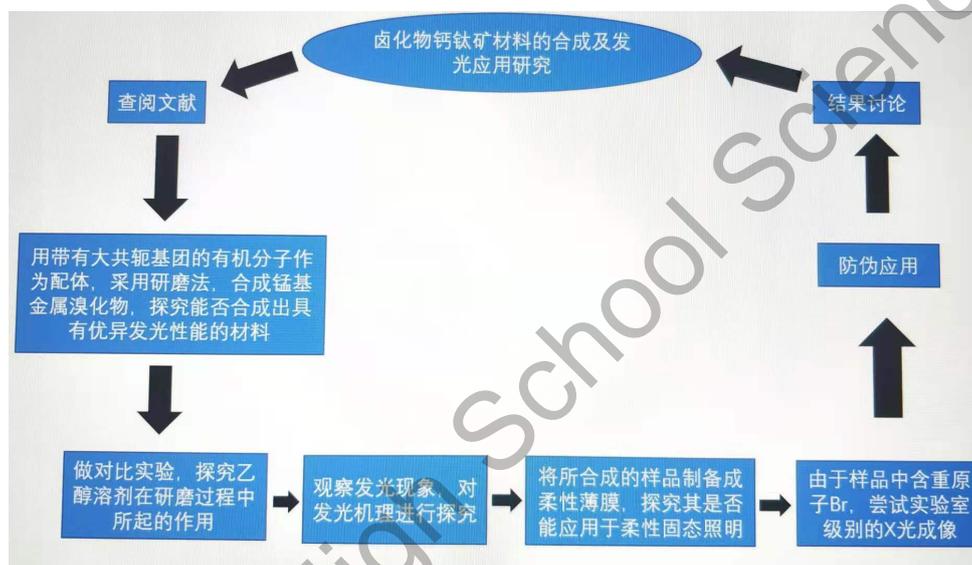


图 3. 研究思路

按照图 3 的研究思路，设计出以下实验。

实验内容	实验目的
实验一：合成锰基金属卤化物材料	初步尝试该配体研磨合成锰基金属卤化物，优化实验，探究乙醇溶剂在其中作用。
实验二：瞬态/稳态荧光光谱测试	探究材料的发光机理
实验三：合成 PDMS 固态柔性薄膜	探究该材料在柔性固态照明中的应用潜力
实验四：X 光成像	验证实验二中所合成的柔性薄膜是否可以用于 X 光成像
实验五：制备 LED 灯	将合成的粉末与 LED 芯片结合，制备 LED 器件
实验六：丝网印刷荧光图案	将所合成的发光样品应用于荧光防伪

三、研究过程

1. 材料

聚四氟乙烯模具（尺寸 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ），紫外芯片（波长 = 365 nm），塑料胶囊，金属弹簧，铅箱。

2. 试剂

无水溴化锰（II）（98%，阿拉丁试剂），（4-溴苄基）三苯基溴化磷（98%，阿拉丁试剂），溴化锰（II）四水合物（98%，阿拉丁试剂），PDMS（聚二甲基硅氧烷，Dow DOWSIL™ EI-1184），乙醇（A.R.，上海泰坦试剂）

3. 仪器

X 射线源（Aptech mini X2），烘箱（上海齐欣），万分之一分析天平（梅特勒，ME204），Miniflex600（日本理学），FS-5 荧光光谱仪（爱丁堡）。

实验一：研磨合成锰基金属卤化物

1. 研究思路

目前，金属卤化物的合成主要有以下几种方法：

（1）降温结晶法：将高温下的饱和溶液缓慢降至室温，析出晶体，但合成过程中需要使用大量有毒溶剂，例如 N, N-二甲基甲酰胺，二甲基亚砷以及 γ -丁内酯等，并且 γ -丁内酯已被我国纳入易制毒管制清单，环境和生物毒性大。

（2）抗溶剂蒸气辅助法：该方法是将原料溶解于一些良溶剂中，再采用乙醚、甲苯等不良溶剂辅助结晶，过程中也需要使用到高毒性的溶剂。

（3）氢卤酸中一锅法：合成过程需要使用到大量氢卤酸，价格昂贵，并且，酸性溶剂容易腐蚀设备。

学习了 Mn^{2+} 发光机理后我们知道， Mn^{2+} 自身对于光的吸收能力是比较弱的，需要结合一些吸光性能比较好的配体才能得到发光性能较好的发光材料。因此，选择了一种具有共轭结构的有机阳离子（4-溴苄基）三苯基溴化磷。

金属卤化物钙钛矿中，有机配体作为模板剂，可以非常简便地对所合成的金属卤化物结构进行调控。

2. 实验步骤

(1) **称量原料:** 如图 4. 所示, 称取 2 mmol (约 1024.44 mg) (4-溴苄基) 三苯基溴化磷与 1mmol (约 286.75mg) $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 将称得固体放入研钵中。

(2) **乙醇研磨:** 在上述研钵中加入 3ml 乙醇, 混合研磨。混合物在可见光下呈黄绿色, 在紫外线下发绿色荧光。观察现象, 比较混合前后用紫外线手电筒照射的现象。将研磨所得混合物放于烘箱中烘干, 观察现象。

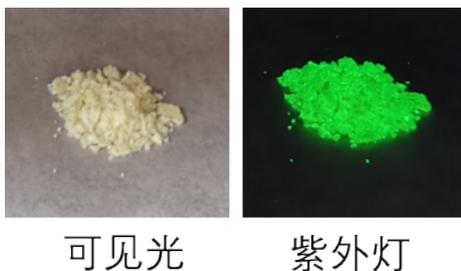
(3) **探究乙醇溶剂的作用:** 称取 2 mmol (约 1024.44 mg) (4-溴苄基) 三苯基溴化磷与 1 mmol (约 286.75 mg) $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 将称得固体放入研钵中混合研磨, 不加入乙醇。观察现象, 比较混合前后用紫外灯照射的现象。



图 4. 称量得到的原料

3. 结果分析

(4-溴苄基) 三苯基溴化磷与 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别为白色和粉红色粉末, 在紫外光激发下并不发光。但在有乙醇辅助研磨的情况下, 所得到的固体在可见光下呈黄绿色, 在紫外线下发出非常明亮的绿色荧光 (图 5.)。另外, 对比无乙醇溶剂的研磨实验, 研磨后, 混合物仍然为白色粉末, 如图 6. 所示, 在紫外光激发下, 仅有非常少的固体部分在发光。说明直接的固相研磨, 阳离子和 Mn 盐之间的反应速率较低, 需要少量乙醇溶剂作为反应介质, 再辅助以研磨, 可以使得反应进行得较为充分。



可见光

紫外灯

图 5. (4-溴苄基) 三苯基溴化磷、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和乙醇一起研磨得到的产物

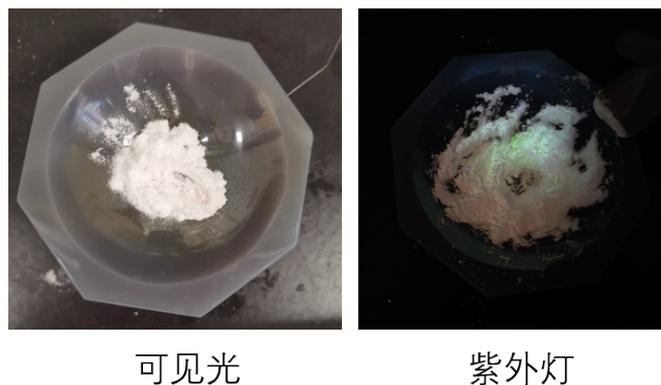


图 6. (4-溴苄基) 三苯基溴化磷和 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 研磨合成 (无乙醇) 的产物照片

实验二：瞬态/稳态荧光光谱测试

1. 研究思路

实验一中，得到了一种新的锰基金属卤化物材料，并且该材料具有比较明亮的绿光发射。查阅文献，了解到 Mn^{2+} 离子发光是有特征发光光谱的，并且可以根据瞬态荧光的寿命推测发光来源是否属于 Mn 离子 d-d 跃迁。结合瞬态荧光光谱和稳态荧光光谱对材料的发光机理进行表征。

2. 实验步骤

(1) **稳态荧光光谱测试**：利用爱丁堡公司生产的荧光光谱仪 FS-5 进行荧光光谱测试，固定激发波长为 365nm，加上滤光片 ($\lambda > 420\text{nm}$) 对激发光进行过滤，扫描发射光谱。同时，固定监测波长为 522nm，扫描激发光谱。

(2) **瞬态荧光光谱测试**：利用爱丁堡公司生产的瞬态荧光光谱仪 FLS980 收集材料的瞬态荧光寿命，采用微秒闪光灯作为光源，监测 522nm，微秒灯脉冲频率设置为 100 Hz，寿命收集范围为 2ms。

3. 结果分析

(1) 从稳态荧光光谱上看 (图 6a)，当固定激发波长为 365nm，发射光谱位于 522nm，我们查阅文献后发现，四配位的锰离子有特征绿光发射，初步分析发光来源于锰离子发光。当监测 522nm 处的发射，扫描得到激发谱，350-450nm 之间的吸收来自于 Mn^{2+} 离子的吸收，而 250-320nm 之间的带状吸收来自于共轭有机阳离子的吸收 (图 7b)。

(2) 结合瞬态荧光光谱，监测 522nm 处的动力学衰减过程，发现材料的发光在 2ms 内衰减完 (图 7c)。采用单指数拟合，得到该材料的平均寿命为 286 μs ，微秒级的寿命与 Mn^{2+} 离子 d-d 禁阻跃迁一致，进一步说明材料的发光来源于 d-d 跃迁。

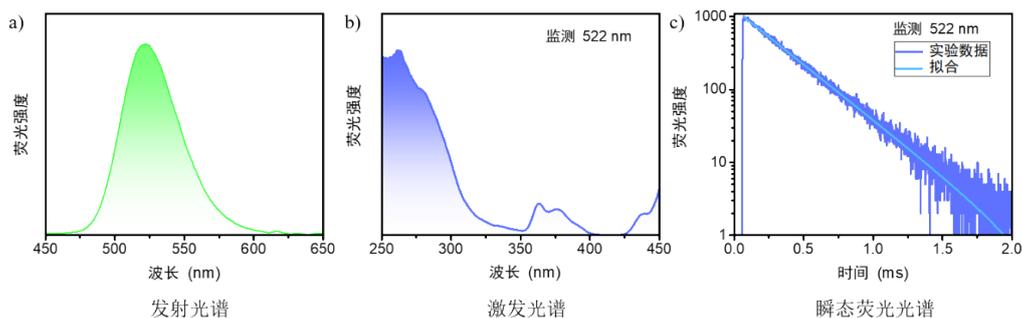


图 7. (4-溴苄基) 三苯基膦溴化锰的稳态和瞬态荧光光谱

实验三：固态柔性薄膜合成

1. 实验步骤

(1) **准备双组分 PDMS 封装胶**：将商业化购买得到的道康宁 184 双组分封装胶进行混合，其中预聚物 (A 组分) 5g，固化剂 (B 组分) 0.5g，两者进行充分混合。

(2) **制备前驱体**：称取实验一中乙醇辅助合成的固体 (4-溴苄基) 三苯基膦溴化锰 1g，研磨成为粉末，加到 (1) 中所制备的 PDMS 的 AB 组分混合液中，充分搅拌，如图 8. 所示。



图 8. 前驱体 (可见光, 左); 薄膜前驱体 (紫外光, 右)

(3) **固化**：将 (2) 中制备得到的前驱体倒入 10cm×10cm (单位：平方厘米) 的聚四氟乙烯模具中，放入 70°C 烘箱加热 3h 后，脱模 (图 9.)。

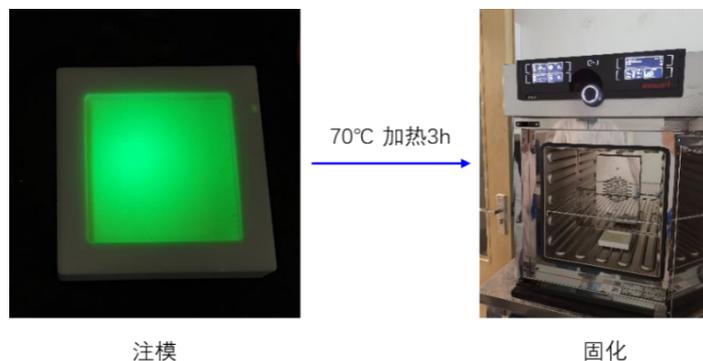


图 9. 薄膜固化过程

2. 结果分析

制备得到的 PDMS 和 锰基金属卤化物的混合物原本是液态的, 经过加热后, 固化剂使得 PDMS 的 A 组分预聚物发生交联, 因此, 锰基金属卤化物粉末也被包覆到 PDMS 中。如图 10. 所示, 所得到的薄膜均匀平整, 面积大, 并具有弹性, 在紫外线下发出绿色荧光。柔性薄膜可以非常方便地粘附到物体表面, 有作为便携式和可穿戴式设备的潜力。



图 10. 柔性薄膜展示

实验四：X 光成像

1. 实验步骤

- (1) **准备成像物体**: 将一个 1cm 长的弹簧装到塑料胶囊中。
- (2) **搭建成像装置**: 如图 11. 所示, 在铅箱中, 首先将射线源的位置固定并准直, 接着, 将待成像物体放置到射线源出光口, 以实验三中所合成的聚合物薄膜作为成像屏。
- (3) **拍摄成像结果**: 利用相机对所成像得到的物体进行拍照。

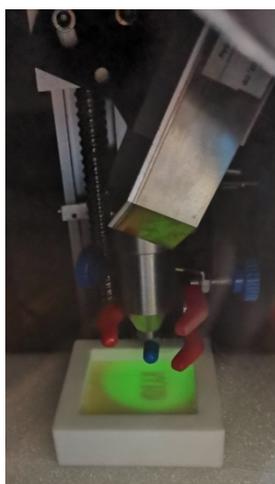


图 11. X 光成像装置图

2. 结果分析

为了初步探究合成的材料有没有作为 X 光成像材料的潜力, 先将粉末样品放置到 X 射线源

下方，结果发现，如图 12. 所示，当管电压和管电流分别为 50kV 和 50 μ A 时，材料在 X 射线激发下呈现出非常明亮的绿光发射，初步说明材料有作为 X 光成像应用的潜力。进一步地，将聚合物薄膜应用于平面 X 光成像，胶囊中的弹簧在可见光下并不能被肉眼看到，在 X 射线激发下，射线能够传统塑料外壳，却大部分被弹簧衰减，因此在聚合物上出现弹簧形状，轮廓清晰，成像结果如图 13 所示。



图 12. 粉末在 X 射线激发下的照片



图 13. X 光成像结果

实验五: 制备 LED 灯

1. 实验步骤

实验三和实验四展现了合成材料在柔性固态照明和 X 光成像中的应用潜力,除了以上应用,该发光材料还可以制备成为 LED 器件,可以应用到夜晚各种建筑物上的灯光秀中。

(1) 制备 LED 点胶所用的前驱体: 称取 (4-溴苄基) 三苯基膦溴化锰 0.25g, 充分研磨, 与道康宁 184 (A 组分) 2.5g, 固化剂 (B 组分) 0.25g, 充分混合后加入 (4-溴苄基) 三苯基膦溴化锰, 充分搅拌得到前驱体。

(2) 制备 LED 芯片: 将制备得到的前驱体滴到发光芯片上, 70°C 固化 3h, 制备得到 LED 器件。

2. 结果分析

目前来说, 商业化的紫外芯片已经可以进行大批量商业化生产, 价格低廉, 因此, 可以结合商业化的紫外光芯片与我们所合成的发光材料进行结合, 得到电致发光器件。如图 14 所示, 在 3V 的电压驱动下, 器件发出非常明亮的绿光, 可以把周围环境照亮。

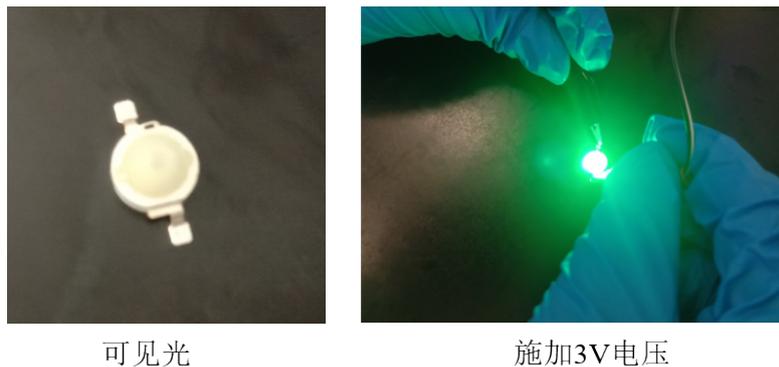


图 14. 制备得到的 LED 器件

实验六：丝网印刷制作荧光图案

1. 实验步骤

防伪是一项非常重要的技术，与我们的生活息息相关。例如，人民币上就有基于稀土元素发光材料的荧光涂层，在紫外光激发下会发出黄色荧光，居民身份证国徽面也有绿色荧光水印，加拿大的护照上有枫叶状的防伪图案。荧光防伪是将发光材料通过一定的方法印刷到产品表面，在光激发下会发出荧光，从而判断产品真伪，这种方法方便快捷，广泛应用于各种行业。在本研究中，将合成的发光材料通过丝网印刷到基底上制备荧光防伪图案。

(1) **丝网印刷浆料制备**：称取 (4-溴苄基) 三苯基膦溴化锰 0.25g，充分研磨，与道康宁 184 (A 组分) 2.5g，固化剂 (B 组分) 0.25g，充分混合后加入 (4-溴苄基) 三苯基膦溴化锰，充分搅拌得到前驱体。

(2) **丝网印刷**：在丝网印刷机上放一块玻璃板，随后放丝网印刷网板，用定位器定位，将浆料缓慢印刷至基底上。移开网板，得到丝网印刷的图案。

2. 结果分析

如图 15. 所示，丝网印刷得到的图案非常清晰，栩栩如生，在紫外灯激发下，发出明亮的绿光，说明该材料是有作为商业化防伪应用的潜力。

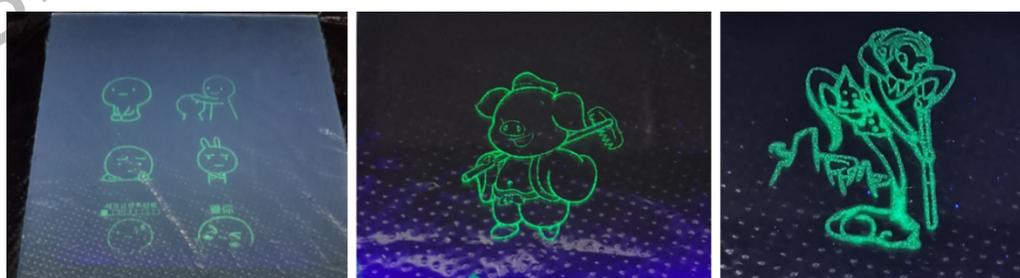


图 15. 丝网印刷图案 (紫外灯激发)

四、实验结果

(一) 完成了实验目标

实验内容	实验结果
实验一：合成锰基金属卤化物材料	(4-溴苄基)三苯基溴化磷与 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 有无乙醇均可反应，但是在有乙醇做研磨液的反应更充分，所得固体在紫外线下发绿色荧光
实验二：瞬态/稳态荧光光谱测试	特征的绿光发射与长的荧光寿命，说明材料发光来源于 Mn 离子的 d-d 跃迁
实验三：合成 PDMS 固态柔性薄膜	得到的薄膜均匀平整，并具有弹性，在紫外线下发出绿色荧光
实验四：X 光成像	模拟医用 X 光成像，将我们所合成的发光材料成功应用于 X 光成像
实验五：制备 LED 灯	将所合成的发光材料与商业化 LED 芯片相结合，得到 LED 电致发光器件
实验六：丝网印刷荧光图案	将所合成的发光材料制备成为浆料，通过丝网印刷得到荧光图案，可以应用于荧光防伪

(二) 取得了创新成果

1. 在研磨过程中，少量的乙醇能够起到作为反应介质的作用，加速原料反应。
2. 材料的发射光谱位于 522nm，是非常典型的 Mn^{2+} 离子发光的颜色，结合瞬态荧光光谱所得到的长寿命，可以推出该材料的发光机理为 Mn^{2+} 的 d-d 跃迁。
3. 该材料可以与柔性聚合物进行复合，得到大面积柔性薄膜，首先可以作为固态照明薄膜。另外，在医用的 X 光机中，所用到的成像材料也是发光材料，该材料在 X 射线成像中的应用潜力巨大。

(三) 完成了创新实践

1. 材料创新

相比目前文献已报道的材料，目前文献中报道的金属卤化物发光单晶大多数基于铅元素，且发光效率一直停留在 20% 以下的水平。本研究所合成的 (4-溴苄基)三苯基磷溴化锰不含铅元素，发光效率高达 28%，为绿光发射，可以作为固态照明器件三原色中的绿光组分进行使用。查阅国内外研究进展后，得知，我们所合成的材料在国内外均未见报道。材料中所含的元素主

要为 Mn 元素，地球中储量丰富，材料中不含有稀土元素，价格低廉。

2. 方法创新

在本研究中，创新性地采用简单的乙醇辅助研磨法合成了一种新型的有机-无机杂化锰基金属卤化物发光材料。样品合成过程仅仅是将原料置于研钵中，加入少量乙醇溶剂，研磨加速原料反应。合成过程符合绿色化学的要求，所用到的乙醇溶液绿色无毒，对环境没有毒害，易挥发；研磨法方法简便，有希望进行工业化大规模生产。

3. 应用创新

该发光材料应用广泛：将所合成的（4-溴苄基）三苯基磷溴化锰样品植入到聚二甲硅氧烷（PDMS）中，这是一种非常均匀且面积大的柔性薄膜。创新性地将其应用于 X 光成像，尝试了医用 X 光成像模拟实验。另外，荧光防伪在各行各业以及我们的日常生活中应用非常广泛，对国民经济、公民个人隐私保护以及维护知识产权所有者的应得利益等方面起着非常重要的作用。本研究将该材料通过丝网印刷工艺印刷到基底上，成本低廉，为商业化荧光防伪材料的设计提供了一定的借鉴意义。

4. 成果创新

（1）合成方法快捷：直接利用研磨法合成了一种新型的金属卤化物发光单晶，合成方法方便快捷。该方法也可以推广到其他金属卤化物钙钛矿材料的合成中，能耗低，可大批量合成。

（2）符合绿色化学：合成过程中不需要使用有毒溶剂，乙醇溶剂可再生，对环境无毒害，价格低廉。另外，选择使用 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为原料，价格相对无水 MnBr_2 便宜，成本进一步降低。

（3）应用领域广泛：多功能发光材料应用广泛，一直是国内外研究的一个热点。本研究所合成的材料可以应用于很多方面。在 X 光成像方面，所合成的材料可以制备为大面积柔性薄膜，X 光成像效果清晰，有作为医用 X 光成像材料的潜力。将该材料应用于荧光防伪时，所印刷出的图案在紫外光激发下十分清晰，印刷过程方便快捷，可以大批量快捷印刷。同样，该材料也可以制备成为 LED 器件，将可以应用于绚丽多彩的城市灯光秀中。

五、项目特色

（一）新颖性

本研究所合成的材料为一种新型发光材料，在国内外文献中均未有报道。

1. 金属卤化物材料具有丰富的衍生晶体结构和柔软晶格，导致其结构具有多样性和高度可塑性，

并且还有优良的光学特性，在光伏和光电领域的应用中表现出了显著的物理特性。

2. 对比类似特性的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ，它不含铅元素，无铅无毒，不会威胁人体健康，是一种新型无毒的发光材料。

3. 新法合成的材料发光效率高，具有高的光吸收系数，高的载流子迁移率，带隙可调等特点，有利于节约能源。

4. 采用研磨法制备，合成过程简单，不需要有毒溶剂，耗能不大，操作简易。该材料在创新的基础上，优化了实验条件。该材料结构稳定，便于制成柔性薄膜和荧光防伪标签。

（二）先进性

项目实施过程中，运用了各种高端设备，如稳态/瞬态荧光光谱仪，X射线源等。

1. 用稳态/瞬态荧光光谱仪爱丁堡 FS-5 和 FLS980 测试出样品发射光谱位于 522nm，与样品发射绿光一致，其吸收峰值位于紫外区。瞬态荧光光谱表征其发光机理和载流子动力学。

2. 用 X 射线源模拟医用 X 光成像，以样品为底板，用 X 射线照射内含金属弹簧的塑料胶囊，在样品板上观察现象。

（三）实用性

发光材料广泛应用于各行各业，我们每天都需要使用。而稀土发光材料储量有限，是我国重要的战略性资源。并且稀土发光材料制备成本较高，需要使用的能耗较大。而本研究所制备发光材料则避免了这些问题，不但能够满足建筑电气照明和显色性的要求，同时能够节省电能，在保证良好照明质量的同时，降低资源的消耗，可以更好地应用于发光二极管、场效应晶体管和光电探测以及荧光防伪等，经改造也能在太阳能电池中发挥极大作用。

六、后续研究

目前，我们初步完成了该材料的基础合成方法，能够在短时间内制备出少量样品。但样品的合成过程存在一些小问题。实验一：人工量取时存在误差较小，但在药品的转移和研磨过程中，可能会浪费一些药品，或使部分药品受到污染，影响样品合成后的性能。实验二：烘干后所得柔性薄膜粘性较大，容易发生形变，后续需要优化样品含量与聚合物的比例。

针对以上问题，我们仍需优化一下样品合成条件，探究多种不同的合成方法如溶液旋涂法、气相等。无论何种制备方法都以制备高纯度、缺陷少、高覆盖率、致密的样品薄膜为目的，改善不同层结构之间的光学接触，降低缺陷密度，满足它应用在发光器件的条件，使得发光层和封装薄膜等功能层进行结合并有效地运行。

目前,只是制备了少量样品用于光学性能研究,依据我们现在掌握的制备方法的易拓展性,可进一步发展研磨法等,掌握可控、批量化制备方案,这属于我们将来的研究方向之一。其次,目前的发光材料初步展示了LED、X射线成像和荧光防伪的潜力,接下需要进行器件集成,从材料制备到性能探究到器件应用,开展全链条的应用开发研究。

七、参考文献

- [1] 陈涛. 钙钛矿卤化物材料制备与光电性能研究[D]. 中国科学技术大学, 2020.
- [2] 张旭旭. 建筑电气节能环保技术的相关问题探讨[J]. 居舍, 2021(15):57-58.
- [3] 潘复生,周守则. 我国稀土铝合金的研究和应用(2)[J]. 轻合金加工技术(4期):11-15.
- [4] Tsutsumi, Naoto, Matsumoto, et al. Erratum: 'Nonlinear optical polymers with dipole moment aligned transverse to main chain'. [J]. Appl. Phys. Lett. 1996, 67, 2272.
- [5] Noh J H , Sang H I , Jin H H , et al. Noh, J. H. Im, S. H. Heo, J. H. Mandal, T. N. & Seok, S. I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. [J]. Nano Lett. 2013, 13, 1764-1769.
- [6] Eperon G E , Stranks S D , Menelaou C , et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7, 982-988.
- [7] 金海丽. 铅毒性的研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2004, 011(010):9-14.
- [8] 孙胜龙. 环境污染与生物变异[M]. 化学工业出版社, 2003.
- [9] Jun-Hua Wei, Jin-Feng Liao, Lei Zhou, Jian-Bin Luo, Xu-Dong Wang, Dai-Bin Kuang, Indium-antimony-halide single crystals for high-efficiency white-light emission and anti-counterfeiting. Sci. Adv. 2021, 7, eabg3989.
- [10] Jun-Hua Wei, Jin-Feng Liao, Xu-Dong Wang, Lei Zhou, Yong Jiang, Dai-Bin Kuang, All-Inorganic Lead-Free Heterometallic Cs₄MnBi₂Cl₁₂ Perovskite Single Crystal with Highly Efficient Orange Emission. [J] Matter 2020, 3, 892 - 903

八、致谢

1. 选题来源

夜幕下的广州，走在珠江两岸，远处广州塔上的灯光绚丽多彩，并伴随着各种颜色变换；来来往往的游船穿梭在江面上，形成一道道优美的风景线。

暑假，我们参加六中科创营，来到中山大学化学学院发光材料研究所研学。看到形形色色的发光材料，了解到各种不同的合成方法，引起我们极大的好奇。一直致力于钙钛矿发光材料研究的匡代彬教授课题组，为我们提供了实验场地和材料支持，希望设计合成一种新型且非铅，并具有较高发光性能的材料，并将这种材料应用到多个领域。

2. 研究背景

发光材料在固态照明、显示设备、X光探测以及荧光防伪领域有着非常重要的应用，可以说是与我们的生活息息相关。相较于传统稀土发光材料，卤化物钙钛矿发光材料具有缺陷密度低，发光效率高，色纯度好，可以低温合成以及元素储量丰富等优势。目前，大部分的金属卤化物发光材料是基于Pb元素所合成的，但是Pb元素存在毒性大，环境危害严重等问题。

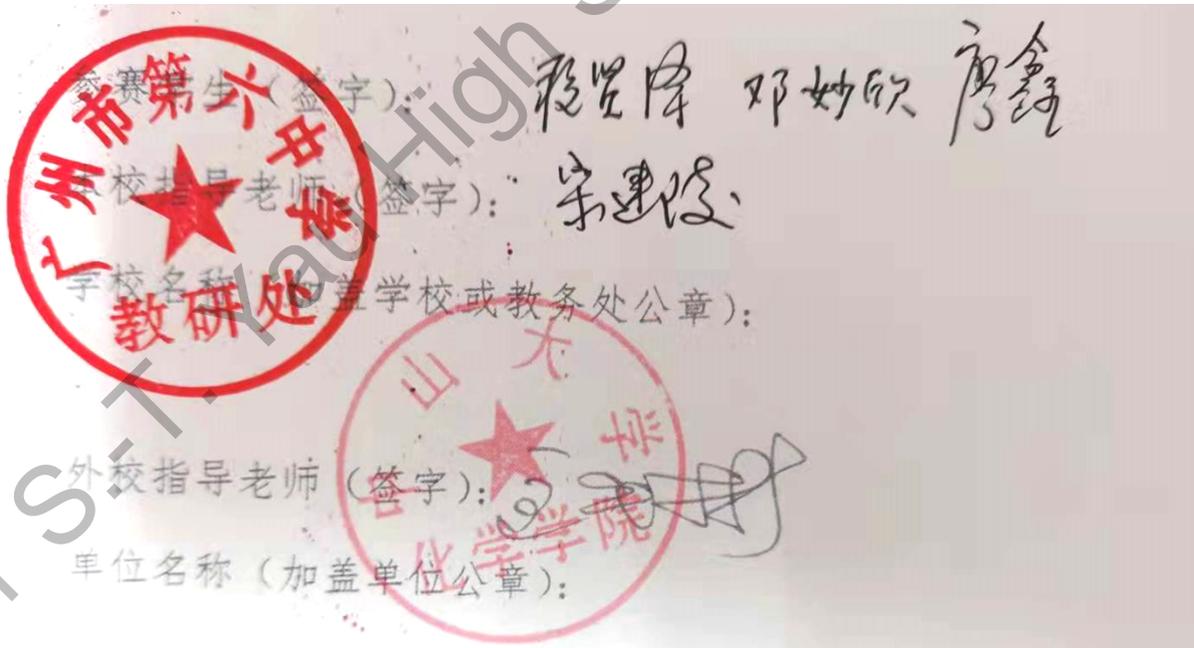
在课题组老师们的指导下，我们以带有共轭大分子的有机磷盐为配体，设计合成锰基金属卤化物发光材料（4-溴苄基）三苯基磷溴化锰，进行了多应用领域的研究：样品植入到聚二甲硅氧烷（PDMS）中，得到非常均匀且面积大的柔性薄膜，再创新性地将其应用于X光成像，通过丝网印刷工艺印刷到基底上，为商业化荧光防伪材料的设计提供了一定的借鉴。

丘成桐中学科学奖-学术诚信声明

本参赛团队郑重声明：

1. 参赛团队提交的参赛队员和指导老师信息完整且属实无误。
2. 所提交的研究报告是在指导老师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。
3. 尽本团队所知，除文中加以标注和致谢中所罗列的内容外，研究中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，不存在代写或其他违规行为。

以上，若有不实之处，本人愿意承担一切相关责任，并服从丘成桐中学科学奖组织委员会的裁决。



团队介绍

段贤泽

广州市六中高二（11）班学生

遇到问题善于思考，能够运用发散思维和逆向思维，尝试突破思维定势，找到解决问题的方法。实验设计时，能根据目的结合本质设计，但距离科学家的精妙还有一定差距，需要提高。在老师和科学家的帮助下，完成了实验的设计，逐渐克服了实验操作不熟练的困难，最终，实验取得了成功。

在本次科研活动中，主要负责文献综述、实验方案的设计、实验操作、论文的撰写与修改。

邓妙欣

广州市六中高二（11）班学生

学习兴趣浓厚、学习能力强，学习成绩优秀。遇上问题善于思考，找到解决问题的方法；实验设计能力较强，常常会通过触类旁通和类比推理，完善实验方案；看着使用说明书，能很快学会仪器设备的使用。

在本次科研活动中，主要负责实验过程的操作、实验现象的记录、总结。

廖鑫

广州市六中高一（2）班学生

从初中开始，喜欢探索科学的奥秘，在这次实验设计和实验探究过程中，学习到了很多科学实验的方法技巧。尽管为确保实验的科学性和准确性要一次次地再设计、再实验，但在实验中学习到了很多知识、学会了一些实验技能，体验到科学家那样科学发现的过程。

在本次科研活动中，主要负责实验操作、验数据处理，现象记录，修改论文。

指导老师

宋建陵

广州市六中，中学生物高级教师，华南师大生科院硕士生导师。本次创新研学活动中，指导学生阅读研究生论文以及科技前沿文章，确定科研选题方向，传授生物学科知识及培养创新实践能力；常规实验仪器、器材的使用，实验数据及现象的记录与分析；论文框架的确定，论文内容的修改完善。

广州市优秀教师、科技教育首席教师、广州市科技骨干教师培训班导师及班主任。多次评为“十佳优秀科技教师”、“全国优秀园丁”，兼任广州市青科教协会创造发明专委会副主任、广州市科普作家协会党支部书记。

致力于科技创新与学科教学的渗透与整合、特色学校与特色课程的策划与实施、科技创新为高考自主招生服务，为学校科技创新特色的形成以及评为“全国创新教育十佳学校”做出了贡献。带领团队多次策划和组织了省市科技教育竞赛活动，均取得圆满成功。

在国内核心刊物发表生物教学论文 26 篇，出版专著 8 部。本次创新研学活动中，指导学生参加“科技创新大赛”、“明小奖励活动”获得 68 项省及全国一、二等奖；指导学生参加过五届“丘成桐中学科学奖”，获得优胜奖两次、入围奖两次。

匡代彬

中山大学化学学院教授，博士生导师。六中科创营期间，承担对六中学生创新研学项目的专家指导，主要在协助确定选题、实验方案设计、提供专用实验室（含实验仪器设备、实验材料试剂等），指导这三位同学分析实验数据和现象，

帮助他们修改完善论文。

2011年入选教育部新世纪优秀人支持计划，2016年入选广东省“珠江学者”特聘教授。2014-2017连续4年均入选 Elsevier 中国高被引学者名单，2019年获广东省自然科学一等奖（第一完成人），入选科技部中青年科技创新领军人才。2020年入选国家高层次人才特殊支持计划科技创新领军人才。

主持了国家重点研发计划项目（课题负责人）、国家自然科学基金（国家基金委-广东联合基金重点项目、重大研究计划培育项目、面上项目）、教育部新世纪优秀人才支持计划、广东省基础与应用基础研究重点项目、广东省自然科学基金团队（核心成员）等项目。

主要围绕新能源材料与光电应用开展研究，从事微纳结构材料的设计、合成与光电性能研究，包括钙钛矿太阳能电池、发光、光/电催化分解水和 CO₂ 还原、以及可见光/X射线探测等方面的应用研究。在 *Chem, Nat. Commun., Sci. Adv., J. Am. Chem. Soc, Angew. Chem. Int. Ed, Adv. Mater.* 等国内外学术期刊上发表 SCI 收录论文 190 多篇，被引用 15000 多次，有 20 多篇论文入选 ESI 高引用论文。

本参赛团队声明所提交的论文是在指导老师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。尽本团队所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。若有不实之处，本人愿意承担一切相关责任。

参赛队员：

陈贤峰 邓妙欣 廖鑫

指导老师：

宋建波 王斌

2021年8月28日