

钙钛矿 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -硫醚扩链聚氨酯双色荧光 转变材料的制备与性能

雷易辉, 许泽军*, 张道洪

(中南民族大学 a. 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室; b. 超支化聚合物合成与应用技术湖北省
工程研究中心, 武汉 430074)

摘要 铜基卤化物钙钛矿是环保发光二极管中铅基卤化物钙钛矿的良好替代品, 但是通常受到耐用性和加工性能差的影响. 以水热法制备了 Sb^{3+} 掺杂铜基钙钛矿 ($\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 利用硫醚扩链聚氨酯 (DPU) 对其进行封装制备了钙钛矿聚合物双色荧光转变材料 ($\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$). 通过傅里叶红外光谱 (FT-IR)、核磁共振氢谱 (^1H NMR)、X 射线衍射 (XRD) 等技术对其结构进行了表征. 通过 XRD 证实了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构被完整的保留在 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 薄膜中. 结果表明: $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物材料具有良好的橘色荧光发射和优异的荧光量子产率, 并且通过控制结晶水的解离可以实现双重色态荧光转变. $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 双色转变发光弹性体表现出优异的荧光性能和弹性行为, 使其能够动态监视和灵活显示, 可以应用在感应传感器和刺激响应材料.

关键词 铜基卤化物钙钛矿; 聚氨酯弹性体; 荧光聚合物材料; 双色荧光转变

中图分类号 O631.1 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)06-0754-09

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250603

Preparation and properties of perovskite $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -thioether chain extended polyurethane dual-color fluorescent transition materials

LEI Yihui, XU Zejun*, ZHANG Daohong

(South-Central Minzu University, a. Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education;
b. Hubei R&D Center of Hyperbranched Polymers Synthesis and Applications, Wuhan 430074, China)

Abstract Indium-based halide perovskites represent a promising alternative to lead-based halide perovskites in environmentally friendly light-emitting diodes. However, they are often affected by poor durability and processability. Sb^{3+} doped indium based perovskite ($\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was prepared by hydrothermal method, and a polymer coated perovskite bicolor fluorescence transition material ($\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$) was prepared by encapsulating with thioether chain extended polyurethane (DPU). The structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (^1H NMR), and X-ray diffraction (XRD). XRD confirmed that the structure of $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was fully retained in $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ thin film. The results indicated that the composite thin film exhibited good orange fluorescence emission and excellent fluorescence quantum yield. Furthermore, dual color fluorescence transition could be achieved by controlling the dissociation of crystalline water. $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ polymer composites exhibited excellent fluorescence and elastomeric behavior, making them suitable for stress sensors and stimuli-responsive materials for dynamic monitoring and flexible display.

Keywords indium-based halide perovskite; polyurethane elastomer; fluorescent polymer material; dual-colour fluorescent transition

收稿日期 2024-05-11

* 通信作者 许泽军(1987-), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 超支化聚合物、荧光材料, E-mail: 345366713@qq.com

基金项目 湖北省自然科学基金资助项目(2024AFB697); 中南民族大学校级教研资助项目(JYX21049); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZQ23038, CZD24001)

卤化铅钙钛矿由于其独特的电子和光学特性,在发光二极管(LEDs)^[1]、太阳能电池^[2]柔性全彩显示器^[3]、感应传感器^[4]和刺激响应材料^[5]中的应用受到了极大的关注,但其铅致环境毒性问题也不容忽视.无铅金属卤化物钙钛矿是一类晶体结构可调的新型绿色材料^[6],包括 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ^[7]和 Cs_4SnBr_6 ^[8]等.由于其出色的光学特性,全无机无铅钙钛矿金属卤化物引起了人们对光电子学相当大的兴趣,这些无铅的金属卤化物可以同时解决钙钛矿的毒性和不稳定性^[9].因此,全无机无铅钙钛矿被公认为是一类新的光电材料^[10]和铅基材料的良好替代品^[11],可以用于各种领域.

离子掺杂是一种微调无铅钙钛矿中电子、光学和金属卤化物的磁性的有效策略^[12-15].最近,金属离子如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 等都可以作为金属卤化物的有效的掺杂剂^[16-17],适当掺杂后的钙钛矿表现出非常优异的荧光发射.例如,在 Cs_2SnCl_6 和 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中掺杂了 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 和 Te^{4+} 离子^[18],具有优异的荧光量子产率和热稳定性,尽管光致发光的起源在金属离子掺杂的金属卤化物仍然难以捉摸,但金属离子的发光已经在各种无机材料中得到了很好的证实.CHENG等报告了一种通过 Sb^{3+} 掺杂来定制 $\text{A}_2\text{InX}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 A_3InX_6 ($\text{A}=\text{Cs}$, Rb ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br)晶体光学特性的策略,通过控制阳离子和八面体单元,这些钢基卤化物实现了可调 Sb^{3+} 发射,荧光量子产率高达91.8%^[11].掺杂后的钙钛矿对湿度和热量表现出卓越的稳定性,这种复合材料在固态照明方面显示出巨大的潜力^[19].钢基卤化物钙钛矿是下一代荧光粉和发射器件的理想选择,因为它们具有无毒和避免氧化的能力^[20].然而,钙钛矿粉体材料不利于加工的缺点限制了其扩展应用.

为了改进这些缺陷,采用聚合物包覆钙钛矿制备钙钛矿-聚合物复合材料,聚合物网络包覆可以为钙钛矿提供三维且更加致密的基质保护作用,为钙钛矿材料提供力学性能和加工性能制备新型的荧光转变材料.新型荧光转变材料可以通过外界刺激响应实现荧光色态转变,可以应用于防伪涂层,以及刺激响应材料.本文以水热法制备了 Sb^{3+} 掺杂钢基钙钛矿($\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$),利用硫醚扩链聚氨酯(DPU)对其进行封装制备钙钛矿聚合物双色荧光转变材料($\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$).通过FT-IR、 ^1H NMR、XRD等技术对其结构进行了表征.详细研究了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 薄膜的力学性能,不同湿度下双色荧光转变,以及水下自修复性能.

$\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 双色转变发光弹性体表现出优异的荧光性能和弹性行为,使其能够动态监视和灵活显示,可以应用在感应传感器和刺激响应材料.

1 实验部分

1.1 材料和仪器

溴化铯(99%,上海迈瑞尔化学技术有限公司);99%溴化铟、97%醋酸铋(上海波尔化学试剂有限公司);40%氢溴酸、 $\geq 99\%$ 乙醇、 $\geq 99\%$ 丙酮(国药集团化学试剂有限公司);99%异佛尔酮二异氰酸酯、99%聚四氢呋喃、99%二月桂酸二丁基锡、99.5%双(4-羟基苯基)二硫醚(上海迈瑞尔化学技术有限公司).

(1)红外光谱:使用原位红外光谱仪(Vertex 470,德国Bruker)进行测试,采用ATR反射模式,扫描范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,测试样品为端NCO预聚体与硫醚扩链聚氨酯.

(2)核磁共振波谱:使用核磁共振波谱仪(AVANCE III HD 600MHz,德国Bruker)进行测试,扫描次数为64,测试样品为硫醚扩链聚氨酯.

(3)X-射线衍射:使用X-射线衍射仪(Bruker-D8,德国Bruker)进行测试,采用精细慢扫,电流40 mA、电压40 kV、步长 0.02° 、扫描范围: $5^\circ\sim 90^\circ$.测试样品为 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体、 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 薄膜、去除结晶水 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 薄膜、60%大气湿度下捕捉结晶水 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 薄膜.

(4)荧光光谱:使用固态荧光光谱仪(F-7000,日本HITACHI)进行测试,激发波长为365 nm,扫描范围:380~700 nm.测试样品为6种不同比例 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体、六种不同比例 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 薄膜、去除结晶水 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 薄膜、60%大气湿度下捕捉结晶水 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 薄膜.

(5)力学性能:使用万能材料试验机(INSTON 5966型,美国TA)按照GB/T 528—2009测试,拉伸速率为 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,每组样条测量5次取平均值.测试样品为5种不同 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 含量下 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜.

1.2 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 钙钛矿晶体的合成

$\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 钙钛矿晶体参考文献方法合成^[11].将溴化铯、溴化铟和醋酸铋按照表1中的比例混合,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下将混合物完全溶解在10 mL氢溴酸和4 mL去离子水的混合溶液中,制备钙钛矿

前驱体溶液.将前驱体溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内罐中,并将内罐放置在反应釜内.将反应釜至于加热烘箱中,在 130 °C 条件下恒温 1 h 后,以 8 °C·h⁻¹ 的冷却速度逐渐降至室温促进结晶.将反应釜内的钙钛矿晶体取出,用丙酮洗涤反应所得晶体,去除附着在晶体表面的杂质和副产物,最终得到淡黄色 Sb-Cs₂InBr₅·H₂O 晶体.根据表 1 的配方,成功制备了 6 种不同 Sb 掺杂量的 Sb-Cs₂InBr₅·H₂O 晶体.

1.3 硫醚扩链聚氨酯(DPU)的合成

DPU 的合成路线如图 1,投料配比见表 2.称取 10 g 的聚四氢呋喃置于一个 50 mL 的三口烧瓶中,在 110 °C 的加热条件下,使用减压法对聚四氢呋喃进行 2 h 的脱水处理.当烧瓶内的温度降低至 60 °C,加入 2.02 g 的异佛尔酮二异氰酸酯、0.02 g 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)以及适量的丙酮.恒定

表 1 添加不同含量醋酸铋的 Sb-Cs₂InBr₅·H₂O 制备配方
Tab. 1 Preparation formula of Sb-Cs₂InBr₅·H₂O with different content of Sb(CH₃COO)₃

$m(\text{CsBr})/\text{g}$	$m(\text{InBr}_3)/\text{g}$	$m[\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]/\text{g}$	$V(\text{HBr})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$
0.43	0.32	0.003	10	4
0.43	0.32	0.0045	10	4
0.43	0.32	0.006	10	4
0.43	0.32	0.0075	10	4
0.43	0.32	0.009	10	4
0.43	0.32	0.0105	10	4

的搅拌下,在 60 °C 的温度下反应 3 h,生成聚氨酯预聚体溶液.在持续搅拌的条件下,加入 0.25 g 的双(4-羟苯基)二硫醚,60 °C 反应 8 h,得到所需聚氨酯黏体材料.最后,将反应所得的产物置于一个 45 °C 的真空烘箱中进行干燥处理获得纯净的 DPU 聚氨酯材料.

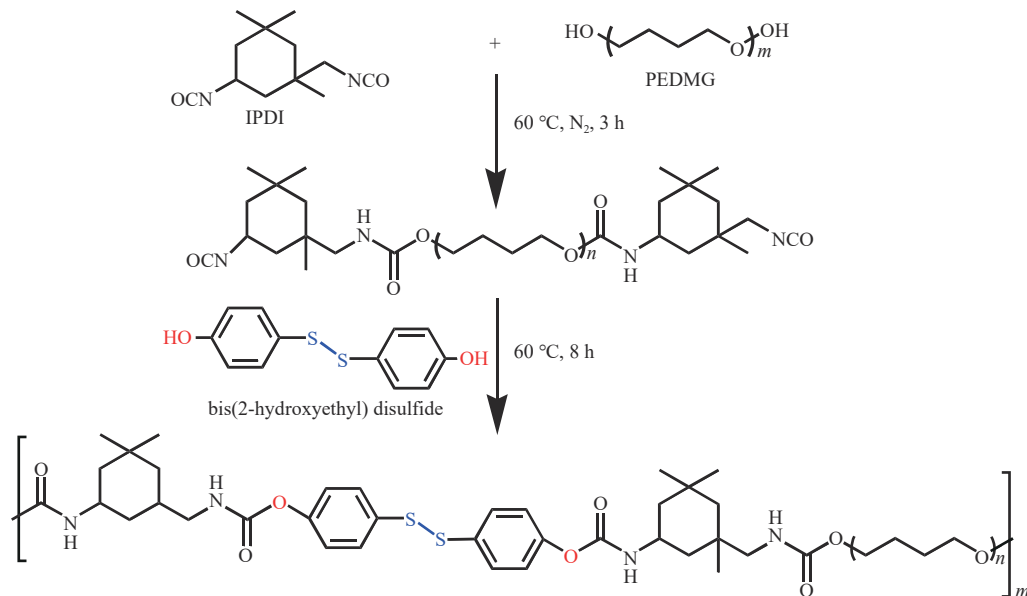


图 1 DPU 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of DPU

表 2 DPU 的投料配比

Tab. 2 Raw material formula of DPU

样品	$n(\text{异佛尔酮二异氰酸酯})/\text{mmol}$	$n(\text{聚四氢呋喃})/\text{mmol}$	$n[\text{双}(4\text{-羟苯基})\text{二硫醚}]/\text{mmol}$
DPU-1	10	9.5	0.5
DPU-2	10	9.0	1.0
DPU-3	10	8.5	1.5
DPU-4	10	8.0	2.0
DPU-5	10	7.5	2.5

1.4 Sb-Cs₂InBr₅·H₂O@DPU 薄膜的合成

称取 0.8 g 的 Sb-Cs₂InBr₅·H₂O 晶体,并将其置于研钵中进行细致的研磨至粉末.向研钵中加入 10 g 的 DPU 聚氨酯黏体,将 Sb-Cs₂InBr₅·H₂O 粉末与 DPU 聚氨酯黏体研磨混合均匀.将混合均匀的 Sb-Cs₂InBr₅·

H₂O@DPU 黏体平铺在尺寸为 10 mm × 10 mm × 0.2 mm 的聚四氟乙烯模具中.将铺有 Sb-Cs₂InBr₅·H₂O@DPU 聚四氟乙烯模具置于真空烘箱中,在室温条件下负压去除混合过程中产生的多余气泡,得到均匀且无气泡的 Sb-Cs₂InBr₅·H₂O@DPU 复合材料.按照相同

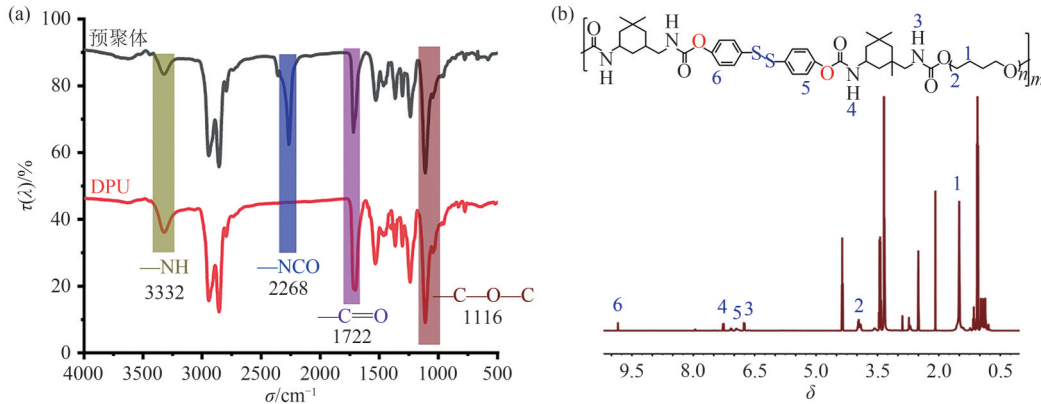
方法,根据加入 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体含量的不同,制备一系列 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@$ DPU薄膜。

2 结果与讨论

2.1 DPU的结构表征

采用红外光谱对聚四氢呋喃与异佛尔二异氰酸酯合成的PU预聚体和DPU聚氨酯样品进行了详细的表征,结果见图2。图2(a)展示了这两种材料的红外谱图,可以清晰地观察到它们之间的显著差异。在PU预聚体的红外谱图中,可以看到位于 1722 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。同时,在 1116 cm^{-1} 处出现的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰。在 3332 cm^{-1} 处,观察到了 $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲振动吸收峰。在 3000 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, 1500 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩

振动峰。在DPU样品的红外谱图中, $2260\sim 2280\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有出现 NCO 基团的不对称伸缩振动吸收峰^[21]。表明双(4-羟基苯基)二硫醚与PU预聚体已经完全反应,生成了目标产物DPU,谱图中也没有其他结构的杂峰出现,说明成功合成DPU。图2(b)为DPU的核磁氢谱图,可以观察到化学位移在1.4与3.9为聚四氢呋喃上的亚甲基氢质子($\text{H}_{a,b}$);化学位移在6.7为异氰酸酯与双羟基二硫醚相接后亚胺氢质子(H_c);7.4为异氰酸酯与聚四氢呋喃相接后亚胺氢质子(H_d);化学位移在7.8为二硫醚苯环上的氢质子(H_e)。氢原子的化学位移与图谱中的峰值位置呈现出一致性证明了DPU的成功合成。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz , $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.84 (s, 8H), 7.26 (s, 17H), 7.07 (s, 18H), 6.91 (s, 5H), 6.76 (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 19H), 3.96 (s, 73H), 1.56~1.53 (m, 45H)。



(a) PU 预聚体和DPU的红外光谱图;(b) DPU的核磁氢谱图

图2 DPU的谱图

Fig. 2 Spectra of DPU

为了探究双(4-羟基苯基)二硫醚的最佳添加比例,制备了5种不同比例的DPU薄膜,通过对不同比例DPU薄膜的力学性能,确定双(4-羟基苯基)二硫醚的最佳添加比例,结果见图3。如图3所示:随着双(4-羟基苯基)二硫醚含量的增加,薄膜力学强度上升,断裂伸长率下降,当双(4-羟基苯基)二硫醚含量达到2 mmol时,DPU的力学强度达14.30 MPa,断裂伸长率为450%。继续提高双(4-羟基苯基)二硫醚含量,薄膜强度与断裂伸长率变化不大,综合以上结果,确定2 mmol为双(4-羟基苯基)二硫醚的最佳添加比例。

2.2 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@$ DPU的结构表征

采用XRD对 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构和 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@$ DPU薄膜进行了详细表征,结果见图4。图4(a)展示了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@$ DPU薄膜的XRD衍射图谱,通过与标准样品比

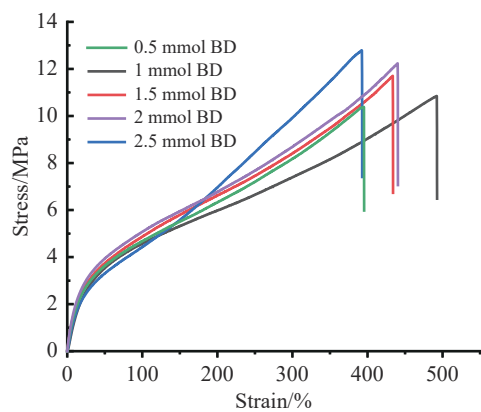


图3 不同BD含量下DPU的应力应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of DPU under different BD contents

对^[16-17],发现 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体衍射峰与标准样品高度一致,表明 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体具有很高的纯度。此外,在 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@$ DPU复合材料的光谱中,也观察到了与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体相同的衍射

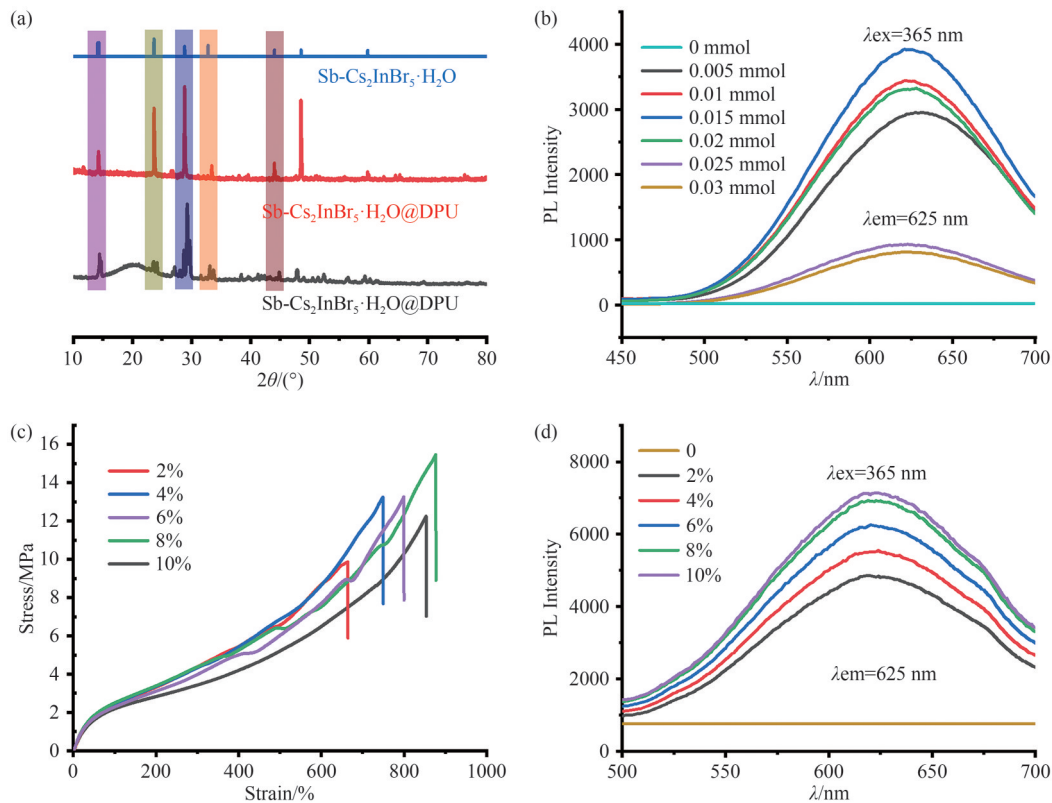
峰.说明成功将 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 封装在了DPU基体中,且在这个过程中并未破坏其原有的晶体结构,成功制备出一种新型的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物材料.然而,在 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物材料中,衍射峰的强度相对于纯 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体有所减弱.这可能是由于DPU的掺入与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 形成了氢键聚合物网络所致.这种氢键相互作用可能导致了晶体结构的轻微畸变,从而影响了衍射峰的强度.

2.3 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 的荧光性能

探讨了醋酸铋添加含量对 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体荧光强度的影响,通过测试不同 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体添加含量的荧光强度进行分析,结果见图4.图4(b)显示,随着醋酸铋添加含量的增加, $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体的荧光强度呈现出先增强后减弱的趋势.当醋酸铋的含量增加到0.02 mmol时, $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 单晶展现出最强的荧光发射.然而,当醋酸铋的含量继

续增加时,荧光发射却出现了明显的减弱现象.结果表明醋酸铋的最佳添加比例为0.002 mmol.为了更好地了解 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 添加含量对 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜力学性能的影响,探究了2%、4%、6%、8%、10% 5个不同质量比的力学强度.不同比例下的应力-应变曲线如图4(c)所示,其中8wt%的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜表现出最大的拉伸强度(15.44 MPa)和最高的断裂伸长率(877%).

图4(d)展示了不同比例 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜的荧光光谱.所有薄膜在625 nm波长处都有清晰的荧光吸收峰,随着 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 含量的增加,聚合物膜的荧光强度逐渐增强.当 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的含量超过8%时,荧光强度的增长速度明显减弱.说明 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 含量已达到饱和状态,继续添加 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 意义不大.从经济效益和聚合物膜的力学性能、加工性能等实际因素出发,确定 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的最佳添加比为8%.



(a) $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 的X射线衍射光谱图;(b) 不同比例醋酸铋的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体荧光光谱图;
(c) 不同 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 含量下 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜的应力-应变曲线;(d) 荧光光谱图

图4 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜的性能

Fig. 4 Properties of $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ -polymer films

通过荧光寿命和荧光量子产率的测量,对 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体和 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 的荧光性能进行了深入的探讨,结果见表3.如表3所示: $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的荧光量子产率为86%,加入DPU

进行封装后, $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 的量子产率显为18.89%.

通过时间分辨PL光谱测量了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}@DPU$ 的平均PL寿命 τ_1 和 τ_2 (图5).

表 3 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 发光量子产率和荧光寿命

Tab. 3 Photoluminescence quantum yields and fluorescence lifetime of $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$

指标	样品	
	$\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$
PLQYs/%	86.00	18.89
τ_1/ns	3.12	151.87
τ_2/ns	6.80	1592.92
A_1	102.35	22.84
A_2	79.25	146.68
$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$	5.43	157.91

注: $A = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$, $\tau_{\text{avg}} = (A_1 \times \tau_1^2 + A_2 \times \tau_2^2) / (A_1 \times \tau_1 + A_2 \times \tau_2)$.

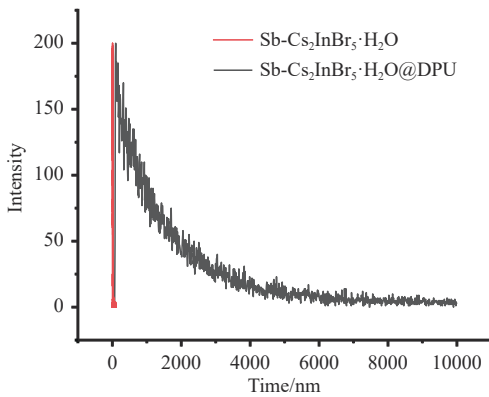
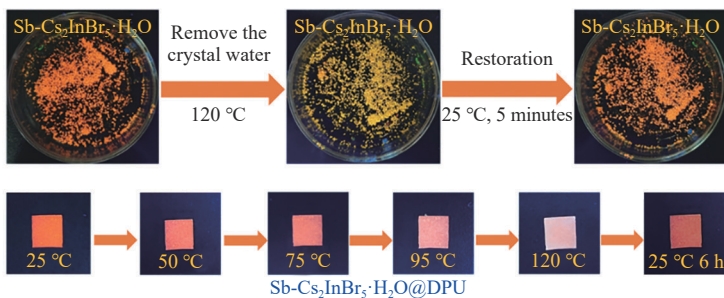


图 5 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 的荧光寿命光谱图
Fig. 5 Fluorescence lifetime spectrogram of $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$

这些寿命值可以帮助理解材料内部的光物理过程, 如内在重组和表面缺陷等. 从测量结果来看, 对于 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$, τ_1 分别为 3.12、151.87 ns, 而 τ_2 分别为 6.80、1592.92 ns. 在 DPU 的包覆下, 复合材料的表面缺陷得到了有效的减少, 所以 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 的 τ_2 值比 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 τ_2 值要长得多. 利用 DPU 对 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(a)



(a) $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜的双色荧光转变图;

(b) $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜双色荧光转变的荧光光谱图

图 6 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜的荧光性能

Fig. 6 Fluorescence properties of $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ -polymer films

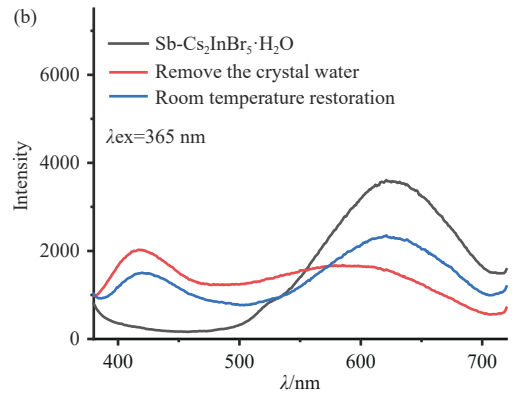
晶体进行封装, 虽然量子产率有所下降, 但是为 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体提供三维且更加致密的基质保护作用, 减少了表面缺陷的同时也提供了力学加工性能.

2.4 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 双色荧光转变

$\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体在 365 UV 照射下呈现橘红黄荧光的特性[图 6(a)]. 为了进一步探究其荧光性质与温度之间的关系, 特别是在湿热条件下的变化情况, 对 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行了系统的实验. 当外界湿度保持在 60% 时, $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体在 120 °C 的加热条件下失去结晶水后, 其荧光颜色发生了显著的变化, 橘红色荧光转变为淡黄色. 当这些失去结晶水的晶体重新暴露在空气中时, 它们又能迅速地与空气中的水分结合, 从而使荧光颜色恢复到原始的橘红色. 这表明 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体具有显著的水响应性, 其荧光性质可以在水合态和脱水态之间进行可逆的转变.

充分利用 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对水的敏感性特性, 进一步探讨了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜在水响应性方面的表现. 结果表明: 通过精确控制聚合物薄膜中结晶水的解离, 可以实现 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜双重荧光色态转变. 当温度升高至 50 °C 时, $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜中的结晶水开始部分解离, 与之相对应的是, 聚合物薄膜的橘黄色荧光逐渐转变为橘红色. 随着温度的继续升高, 到达 95 °C 时, 聚合物薄膜的荧光颜色变得越来越淡, 表明已经有大量的结晶水从薄膜中解离出来. 最终, 当温度达到 120 °C 时, 聚合物薄膜中的结晶水完全解离, 橘红色的荧光也随之消失[图 6(a)]. 将这些完全去除结晶水的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜置于室温条件下 6 h 后, 它们又能与大气中

(b)



(a) $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜的双色荧光转变图;

(b) $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜双色荧光转变的荧光光谱图

图 6 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ 聚合物薄膜的荧光性能

Fig. 6 Fluorescence properties of $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}@DPU$ -polymer films

的水分重新结合,从而使荧光颜色重新恢复到橘红色,荧光强度也随之提高[图 6(b)],说明 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜具有显著的水响应性.通过精确控制结晶水的去留,有望开发出具有更高性能和更广泛应用前景的新型材料.

进一步研究了不同大气湿度对 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜捕捉结晶水效率的影响.通过一系列精细的实验,发现大气湿度的变化对聚合物薄膜的荧光回复状态产生了显著的影响.如图 7 所示:去除结晶水的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜的橘黄色荧光变淡,在不同大气湿度下呈现不同的荧光色态.当大气湿度低于 60% 时,聚合物薄膜的荧光色态变化微弱,当大气湿度高于 60% 时,聚合物薄膜与空气中的水分结合荧光转变为橘红色,展现出了明显的荧光双重色态转变特性.随着湿度的增加,聚合物薄膜的橘红色荧光颜色逐渐加深.由于 DPU 的封装作用与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形成了氢键聚合物网络,在这种氢键聚合物网络的作用下,使得荧光颜色的转变过程更加温和可控,更有利于进行实时监测.

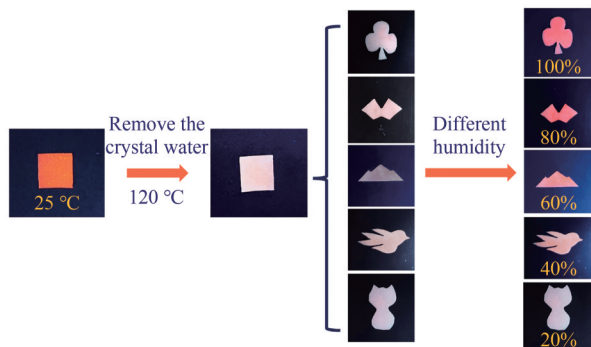


图 7 不同湿度条件下 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜的荧光恢复

Fig. 7 Fluorescence recovery of $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ polymer films under different humidity conditions

探讨了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜在不同含量结晶水下的荧光变化机理,采用了 XRD 技术对原始的薄膜、高温条件下完全去除结晶水的薄膜、去除结晶水后室温自动回复的薄膜进行了表征.通过对比分析图 8 中的数据,可以清楚地观察到:在高温条件下除去 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜的结晶水后,其 $2\theta=29^\circ$ 的 XRD 衍射峰的强度出现了明显的下降,表明 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体结构在失去结晶水的情况下产生了部分解离,与此同时聚合物薄膜的荧光颜色也从橘黄色转变为浅色甚至接近无色,如图 7 所示.当这些去除结晶水的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜在室温条件下与大气中的水重新结合后, XRD 衍射峰强出现了增强的趋势.这表明伴随结晶水的结合与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 内部大量氢键的作用下,部分分解的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 开始重新结晶.这一过程导致了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜的荧光颜色恢复为橘红色,但这一恢复过程只有在大气湿度不低于 60% 的条件下才能顺利进行.如果大气湿度低于 60%,由于 DPU 的包封作用对水分具有一定的阻隔效果, $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜的荧光变化将变得不再明显.

$\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜在室温条件下与大气中的水重新结合后, XRD 衍射峰强出现了增强的趋势.这表明伴随结晶水的结合与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 内部大量氢键的作用下,部分分解的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 开始重新结晶.这一过程导致了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜的荧光颜色恢复为橘红色,但这一恢复过程只有在大气湿度不低于 60% 的条件下才能顺利进行.如果大气湿度低于 60%,由于 DPU 的包封作用对水分具有一定的阻隔效果, $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜的荧光变化将变得不再明显.

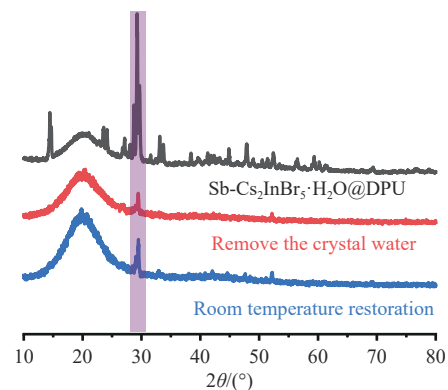


图 8 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜在不同结晶水含量下的 X 射线衍射谱图

Fig. 8 XRD spectra of $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ at different crystalline water content conditions

2.5 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 水下自愈合性能

除了优异的力学性能和可控的双重荧光色态转变外, $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜在水相中还展现出了卓越的自愈合性能.为了探究 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜的自愈合能力,将薄膜切成两段[图 9(a)],并将剪开的界面在水相中紧密贴合,

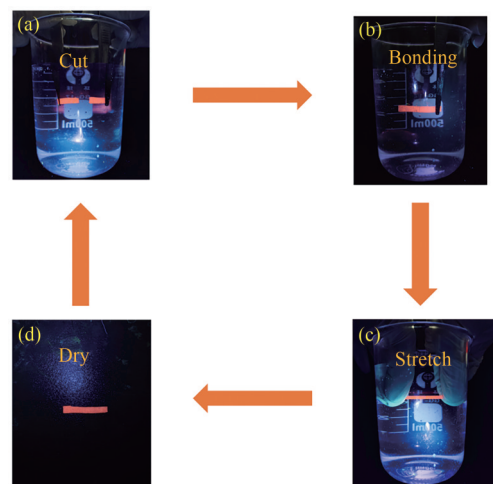


图 9 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ 聚合物薄膜水下自愈合

Fig. 9 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O@DPU}$ films self-healing under water

利用在水相中 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 聚合物薄膜的动态氢键相互作用,使剪断聚合物薄膜重新自愈[图9(b)].在30min内两段剪断的薄膜可以重新愈合,在拉伸过程中不会出现断裂现象[图9(c)].将自愈后的聚合物薄膜进行干燥后,其性能并没有发生改变[图9(d)],并且这一自愈过程可以多次重复实现.基于这些发现,表明 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 聚合物薄膜在室温下具有良好的弹性、机械强度和自愈性的平衡,使其成为多种应用场景的理想选择.

3 结语

利用硫醚扩链聚氨酯(DPU)对 Sb^{3+} 掺杂钢基钙钛矿晶体($\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$)进行封装,制备钙钛矿聚合物双色荧光转变材料($\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU).通过FT-IR、 ^1H NMR、XRD、SEM等技术对其结构进行了表征.通过测试不同比例的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 聚合物薄膜的力学强度和荧光强度,确定 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的最佳添加比例为8%,聚合物薄膜的拉伸强度为15.44 MPa,断裂伸长率为877%.XRD表征证实了 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的结构被完整的保留在 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 聚合物薄膜中.在高温条件下除去 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 聚合物薄膜的结晶水后,其XRD特征峰的强度出现了明显的下降.表明 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构在失去结晶水的情况下产生了部分分解,与此同时,聚合物薄膜的荧光颜色也从橘黄色转变为浅色甚至接近无色.当大气湿度高于60%,去除结晶水的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 聚合物薄膜在室温条件下与大气中的水重新结合后,随结晶水的结合与 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 内部大量氢键的作用下,部分分解的 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 开始重新结晶,同时 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 聚合物薄膜的荧光颜色恢复为橘红色.由于 $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 内部的氢键聚合物网络,聚合物薄膜可以在水下实现循环自修复. $\text{Sb-Cs}_2\text{InBr}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ @DPU 双色转变发光弹性体表现出优异的荧光性能和弹性行为,使其能够动态监视和灵活显示,可以应用在感应传感器和刺激响应材料.

参 考 文 献

- [1] YANG S J, WANG K, LUO Y, et al. Two-factor phase separations in mixed-halide quasi-2D perovskite LEDs: Dimensionality and halide segregations [J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(9): 3693-3701.
- [2] LIN P Y, LOGANATHAN A, RAIFUKU I, et al. Pseudo-halide perovskite solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(28): 2100818.
- [3] PAN A, ZHOU Y, ZHAO C, et al. Luminescent and ultrastable perovskite-acrylate based elastomers with excellent stretchability and self-healing capability for flexible backlight display [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133590.
- [4] XIA M, YUAN J H, LUO J, et al. Two-dimensional perovskites as sensitive strain sensors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(11): 3814-3820.
- [5] GAO F F, LI X, QIN Y, et al. Dual-stimuli-responsive photoluminescence of enantiomeric two-dimensional lead halide perovskites [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(23): 2100003.
- [6] NOEL N K, STRANKS S D, ABATE A, et al. Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(9): 3061-3068.
- [7] LIU P, LIU Y, ZHANG S, et al. Lead-free $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ single crystals for high performance narrowband photodetector [J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(21): 2001072.
- [8] CHIARA R, CIFTICI Y O, QUELOZ V I E, et al. Green-emitting lead-free Cs_3SnBr_6 zero-dimensional perovskite nanocrystals with improved air stability [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(3): 618-623.
- [9] ANTHONY A M, PANDIAN M K, PANDURANGAN P, et al. Zero- and one-dimensional lead-free perovskites for photoelectrochemical applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(26): 29735-29743.
- [10] XIAO Z, SONG Z, YAN Y. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives [J]. Advanced Materials, 2019, 31(47): e1803792.
- [11] CHENG X, LI R, ZHENG W, et al. Tailoring the broadband emission in all-inorganic lead-free 0D in-based halides through Sb^{3+} doping [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(24): 2100434.
- [12] HAN P, LUO C, YANG S, et al. All-inorganic lead-free 0D perovskites by a doping strategy to achieve a PLQY boost from <2% to 90 [J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2020, 59(31): 12709-12713.
- [13] SHAO H, WU X, ZHU J, et al. Mn^{2+} ions doped lead-free zero-dimensional K_3SbCl_6 perovskite nanocrystals towards white light emitting diodes [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127415.

- [14] 顾婉莹, 曾毅成, 李红博. 铅基卤化物钙钛矿纳米晶掺杂研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(10): 769-778.
- [15] 陈洁, 简哲, 王立瑾, 等. CsPbX₃钙钛矿纳米晶中 Mn(II)离子的可控掺杂及其发光性能研究[J]. 发光学报, 2024, 45(2): 185-194.
- [16] JING Y, LIU Y, JIANG X, et al. Sb³⁺ dopant and halogen substitution triggered highly efficient and tunable emission in lead-free metal halide single crystals [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(12): 5327-5334.
- [17] BENIN B M, MCCALL K M, WÖRLE M, et al. The Rb₇Bi_{3-3x}Sb_{3x}Cl₁₆ family: A fully inorganic solid solution with room-temperature luminescent members [J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2020, 59(34): 14490-14497.
- [18] TAN Z, LI J, ZHANG C, et al. Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs₂SnCl₆ perovskite variant: Photoluminescence induced by impurity doping [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(29): 1801131.
- [19] ZHOU B, LIU Z, LI H, et al. Highly efficient white-light emission triggered by Sb³⁺ dopant in indium-based double perovskites [J]. Advanced Photonics Research, 2021, 2(12): 2100143.
- [20] HAN P, ZHOU W, ZHENG D, et al. Lead-free all-inorganic indium chloride perovskite variant nanocrystals for efficient luminescence [J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(1): 2101344.
- [21] 韩浩然, 刘欣, 许泽军, 等. 水性超支化聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成与性能[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2024, 43(3): 289-294.

(责编&校对 刘钊)