

窄谱带多重共振有机高分子荧光材料研究进展*

王一诺^{a,b} 邵世洋^{*,a,c} 王利祥^{*,a,b}^(a) 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)^(b) 中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)^(c) 海南大学材料科学与工程学院 海口 570228)

摘要 多重共振(Multiple Resonance, MR)结构荧光材料是由芳香稠环骨架以及嵌于骨架中的富电子原子和缺电子原子形成的分子内推拉电子体系, 由于激发态结构弛豫被刚性分子骨架所抑制而具有窄谱带发光的突出特征, 自报道以来引起国内外学者的广泛关注, 相继开发出高效率、高色纯度的蓝光、绿光 and 红光材料体系, 成为发展有机高分子荧光材料的重要研究方向. 本文从材料和器件角度, 综述了近年来窄谱带多重共振有机高分子荧光材料的研究进展, 围绕硼/氮共振结构、硼/氧(硫)共振结构、羰基/氮共振结构和吡啶并咪唑共振结构等主要材料体系, 总结和评述了元素组成、分子骨架和取代基修饰等因素对其发光特性及器件性能的影响规律, 同时分析和展望了多重共振有机高分子荧光材料未来发展面临的机遇和挑战.

关键词 多重共振; 窄谱带; 热活化延迟荧光; 有机发光二极管

Recent Advances in Multiple Resonance Organic/Polymer Fluorescent Materials with Narrowband Emission*

Wang, Yinuo^{a,b} Shao, Shiyang^{*,a,c} Wang, Lixiang^{*,a,b}^(a) Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)^(b) School of Applied Chemistry and Engineering, University of Sciences and Technology of China, Hefei 230026)^(c) School of Materials Sciences and Engineering, Hainan University, Haikou 570228)

Abstract Multiple resonance (MR) emitters can be considered as intramolecular push-pull electronic systems formed by embedding electron-deficient atoms and electron-rich atoms in polycyclic aromatic skeleton. Since the structural relaxation of excited state is suppressed by the rigid molecular skeleton, multiple resonance emitters exhibit the prominent feature of narrowband emission, which enables them to attract wide attention of researchers since its report. Up to now blue, green and red multiple resonance emitters with both high device efficiency and high color purity were developed, making them become an important research direction for organic/polymeric fluorescent materials. In this review, recent advances in narrowband multiple resonance emitters are summarized from the perspective of materials and devices, with focus on B/N-, B/O(S)-, C=O/N-containing and indolocarbazole-based multiple resonance emitters. The effects of elements composition, molecular framework and substituents on their luminescent characteristics and device performances are summarized. Meanwhile, opportunities and challenges for future development of multiple resonance emitters are analyzed and prospected.

Keywords multiple resonance; narrowband emission; thermally activated delayed fluorescence; organic light-emitting diode

1 引言

信息显示技术是人类在生产和生活过程中获取信息的重要手段, 社会的发展与科技的进步对显示设备提出了越来越高的要求. 相比液晶显示器, 有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)具有功耗低、响应

迅速、色彩饱和度高优势, 已发展成为新一代显示技术, 在智能手机、平板电脑和电视等电子产品中得到了实际应用^[1-4].

根据自旋统计理论, 在电致发光过程中, 载流子复合后产生 25% 的单线态激子和 75% 的三线态激子. 对于传统荧光材料来说, 三线态激子是跃迁禁阻的, 因此只

* Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

* E-mail: ssyang@hainanu.edu.cn, lixiang@ciac.ac.cn

Received April 29, 2023; published July 5, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52122309, 52073282 and 51833009), the Joint Project between National Natural Science Foundation of China and Russian Science Foundation (No. 52261135541), the CAS-Croucher Funding Scheme for Joint Laboratories, and the Start-up Scientific Research Foundation from Hainan University (No. KYQD(ZR)22174).

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家自然科学基金(No. 52122309、52073282 和 51833009)、国家自然科学基金委员会与俄罗斯科学基金会合作研究项目(No. 52261135541)、中科院-裘槎基金会联合实验室资助计划和海南大学科研基金(No. KYQD(ZR)22174)资助.

能利用单线态激子辐射跃迁发光,最大内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)仅为25%,导致器件发光效率较低^[5]. 磷光材料通过引入铱、铂等贵金属增强自旋轨道耦合(spin-orbital coupling, SOC)促进单线态激子与三线态激子之间的系间窜越(intersystem crossing, ISC),使得25%的单线态激子和75%的三线态激子均得到充分利用,从而实现100%的IQE^[6-7]. 然而,铱、铂等贵金属资源有限且成本较高,限制了磷光材料的大规模应用. 热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料具有较小的单-三线态能级差(single-triplet energy splitting, ΔE_{ST} < 0.3 eV),在无需使用贵金属的情况下,可通过热激活的反向系间窜越实现三线态激子到单线态激子的转化,进而实现100%的激子利用率^[8-15]. 通常来说,为了实现小的 ΔE_{ST} 以促进TADF效应,一般采用电子给体(donor, D)和电子受体(acceptor, A)单元形成扭曲的D-A结构. 然而,D-A结构具有较强的分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)特性,其单线激发态(singlet excited state, S_n)的振动弛豫较强,导致发光光谱的半峰宽(full width at half maximum, FWHM)较大(> 70 nm)^[16]. 2012年,国际电信联盟(International Telecommunication Union, ITU)定义了新一代广色域超高清显示标准 BT.2020,对高色纯度蓝、绿、红光材料的色坐标(Commission International de l'Éclairage, CIE)提出了标准,分别为(0.131, 0.046)、(0.170, 0.797)、(0.708, 0.292). 然而,传统D-A结构TADF材料通常难以满足超高清显示对高色纯度和广色域的要求.

多重共振(multiple resonance, MR)荧光材料是由芳香稠环骨架以及嵌于骨架中的富电子原子和缺电子原子形成的分子内推拉电子体系,不仅具有较小的 ΔE_{ST} 和典型的TADF效应,而且其激发态的结构弛豫被刚性分子骨架所抑制而具有窄谱带发光的突出特征,自报道以来引起国内外学者的广泛关注,相继开发出高效率、高色纯度的蓝光、绿光和红光材料体系,成为发展有机高分子荧光材料的重要研究方向^[17-22].

本文从材料和器件角度,综述了近年来窄谱带多重共振有机高分子荧光材料的研究进展,围绕硼/氮共振结构、硼/氧(硫)共振结构、羰基/氮共振结构和吡啶并咪唑共振结构等主要材料体系,总结和评述了元素组成、分子骨架和取代基修饰等因素对其发光特性及器件性能的影响规律,同时分析和展望了多重共振有机高分子荧光材料未来发展面临的机遇和挑战.

2 多重共振有机荧光材料的设计原则

多重共振有机荧光材料通常以稠环芳烃骨架为基础,通过引入具有相反共振效应的缺电子中心(如硼原子)和富电子中心(如氮/氧/硫原子等),诱导最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最

低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)在分子骨架中交替分布在不同原子上,其中HOMO主要分布在富电子原子及其邻位/对位碳原子上,LUMO主要分布在缺电子原子及其邻位/对位碳原子上,这种原子间的交替排布方式可以减小前线分子轨道的重叠积分并降低 ΔE_{ST} ,从而获得TADF性质. 同时,由于电子云在相邻原子上交替分布的特点,因此 S_0 与 S_1 态之间的跃迁以短程电荷转移为主要特征,这种短程电荷转移能够提高辐射跃迁速率,维持高的荧光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY),从而避免了传统D-A型TADF材料中HOMO与LUMO分离而导致PLQY降低的矛盾. 重要的是,与传统D-A型TADF材料相比,多重共振荧光材料的刚性稠环芳香结构限制了基态和激发态的结构弛豫,特别是电子云在分子骨架上交替排布使得相邻原子之间具有非键分子轨道的特征,从而抑制了分子骨架的伸缩振动,导致基态与激发态之间的结构改变很小,电子跃迁主要以0-0跃迁为主,而影响谱峰宽度的0-1、0-2等跃迁则被抑制,进而表现出窄谱带发射特性(图1).

根据嵌入到多环芳烃骨架的杂原子类型不同,目前多重共振有机荧光材料主要包括四种类型:(1)以硼为吸电子原子、氮为给电子原子的硼/氮多重共振荧光材料;(2)以硼为吸电子原子,氧或硫为给电子原子的硼/氧(硫)多重共振荧光材料;(3)以羰基为吸电子基团,氮为给电子原子的羰基/氮多重共振荧光材料;(4)以吡啶并咪唑为骨架的无受体型多重共振荧光材料(图2).

3 硼/氮多重共振有机荧光材料

硼/氮多重共振有机荧光材料中的硼原子因具有空的 $2p_z$ 轨道表现出缺电子特性^[23-25],氮原子因含有一对孤对电子而表现出富电子特性,通过将硼原子和氮原子以1,4-对位的方式交替嵌入到多环芳烃骨架,能够有效地产生多重共振效应. 通过对硼/氮多重共振骨架的中心核或外围进行化学修饰,能够对其发光特性进行有效调控. 例如,通过引入取代基调节推拉电子效应、改变稠合芳环的数目和位置、以及引入多个硼原子^[26],发展出了具有蓝光、绿光和红光发射的硼/氮多重共振有机荧光材料(图3).

3.1 蓝光硼/氮多重共振有机荧光材料

2016年,Hatakeyama等^[27]将一个硼原子和两个氮原子以1,4-对位的方式嵌入到多环芳烃骨架中,报道了窄谱带多重共振荧光材料DABNA-1(图3). 硼原子和氮原子相反的共振效应使HOMO和LUMO轨道在稠环骨架上交替排布,表现出非键分子轨道特征. 其在二氯甲烷溶液中的发光峰位于462 nm,FWHM_{PL}仅为33 nm,PLQY为89%. 同时,DABNA-1具有较小的 ΔE_{ST} (0.14 eV),表现出TADF效应. 基于DABNA-1组装的OLED器件具有深蓝光发射(λ_{EL} = 459 nm),FWHM_{EL}为28 nm,

最大外量子效率(the maximum external quantum efficiency, $EQE_{\max}$)为13.5%。王悦等^[28]采用咔唑(Cz)单元代替二苯胺单元,报道了天蓝光 MR-TADF 材料 **DtBuCzB**。咔唑单元的引入不仅增强了分子刚性,还扩展了其共轭程度,使得发射光谱红移到天蓝光区,其发光峰位于 481 nm, $FWHM_{EL}$ 为 22 nm, OLED 器件的 $EQE_{\max}$ 为 21.6%。段炼等^[29]在硼原子对位引入具有给电子能力的咔唑单元(**TCz-BN**),使得 PL 光谱蓝移至 477

nm, 同时其 $FWHM_{PL}$ 维持在 22 nm。基于 **TCz-BN** 组装的蓝光 OLED 的电致发光峰位于 474 nm, $FWHM_{EL}$ 为 34 nm, $EQE_{\max}$ 为 18.9%。2021 年, Yasuda 课题组^[30]报道了含有咪唑单元的硼/氮多重共振荧光材料 **γ -Cb-B**, 其在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L)的发光峰位于 460 nm, 与含有咔唑单元的对比化合物 **DtBuCzB**^[28]相比, 发光峰蓝移 21 nm。基于 **γ -Cb-B** 组装的 OLED 器件的发光峰位于 461 nm, $FWHM_{EL}$ 为 28 nm, $EQE_{\max}$ 为 19.0%。

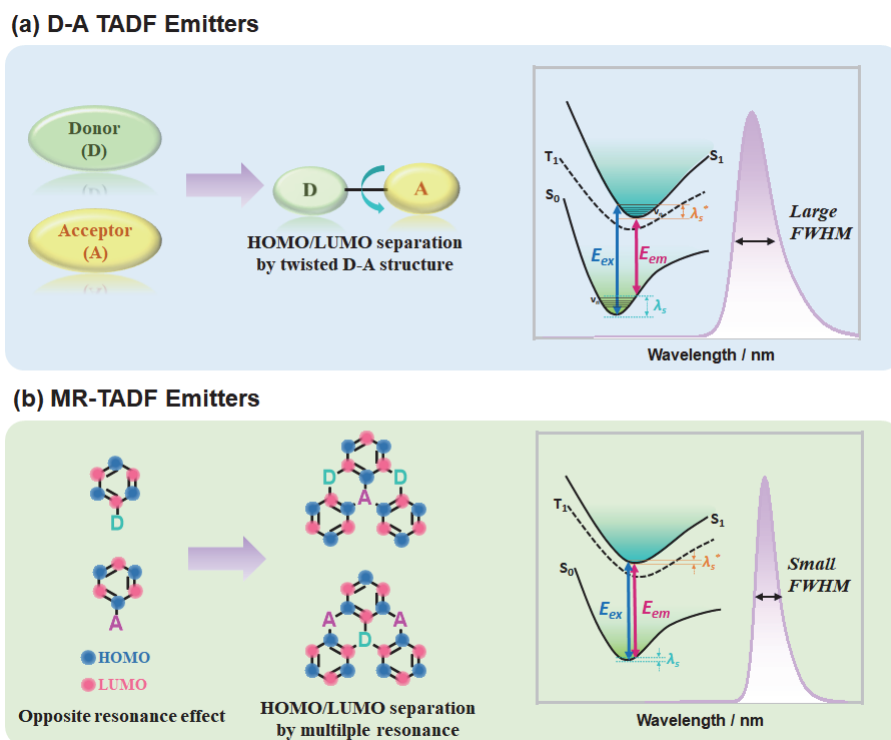


图 1 多重共振结构荧光材料及窄谱带发光示意图

Figure 1 Schematic diagram for multiple resonance emitters and their narrowband emissions

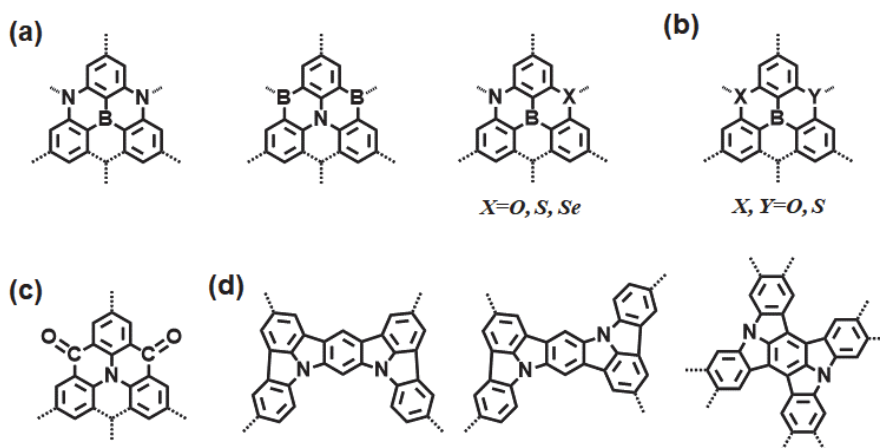


图 2 多重共振结构荧光材料分子骨架

Figure 2 Skeletons for multiple resonance emitters

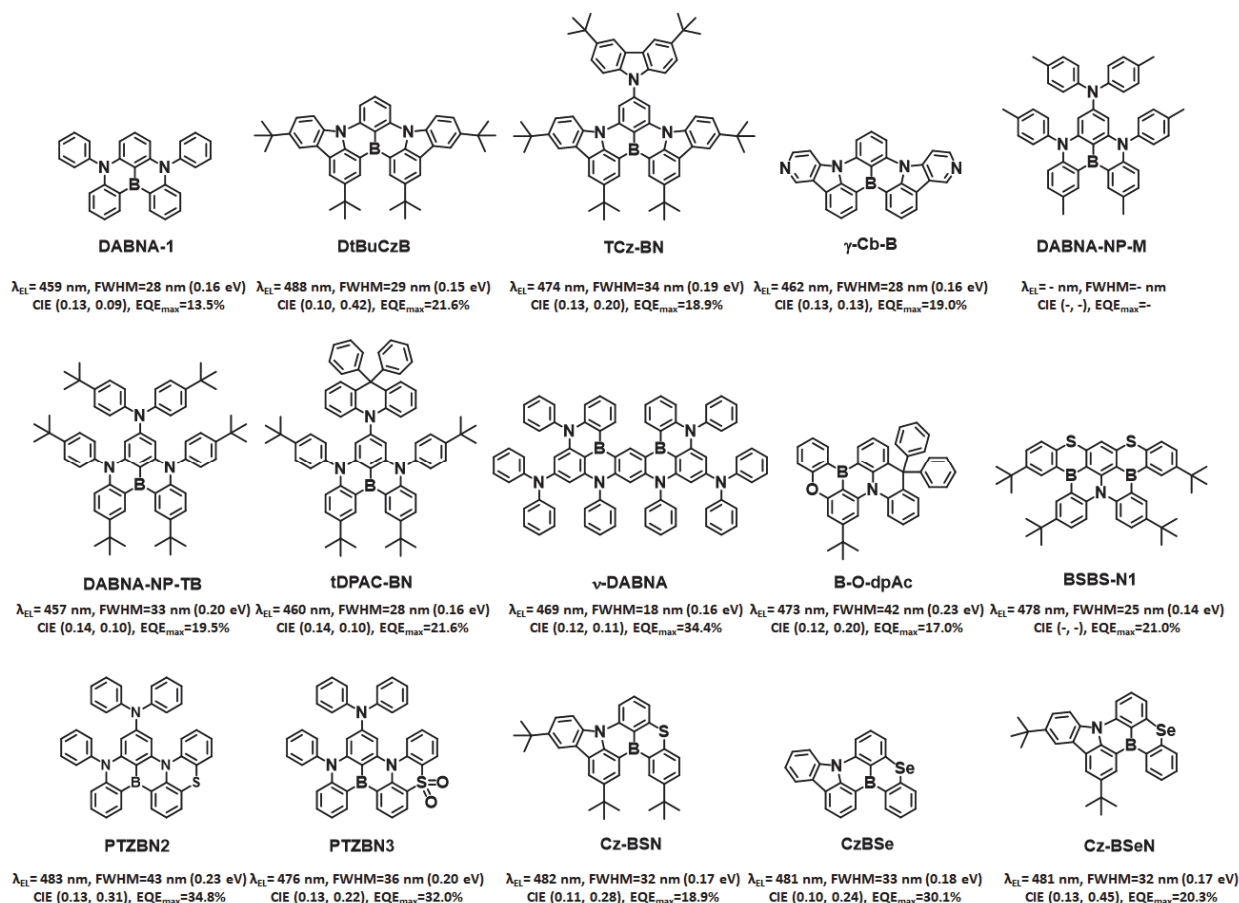


图3 蓝光硼/氮多重共振荧光材料及其电致发光峰位(λ_{EL})、半峰宽(FWHM)、色坐标(CIE)和最大外量子效率(EQE_{max})

Figure 3 Blue-emitting B/N-based multiple resonance emitters and their λ_{EL} , FWHM, CIE coordinate and EQE_{max}

Hatakeyama 等采用“一锅硼化法”^[31]合成了硼/氮多重共振荧光材料 **DABNA-NP-M** 和 **DABNA-NP-TB**^[32], 该方法只需一步反应即能够将硼原子引入多环芳烃骨架, 并且具有较好的区域选择性(图 3). **DABNA-NP-M** 和 **DABNA-NP-TB** 表现出深蓝光发射(λ_{PL} = 460/453 nm), $FWHM_{PL}$ 分别为 29 和 26 nm. 基于 **DABNA-NP-TB** 的 OLED 器件的 EQE_{max} 为 19.5%. 王磊等^[33]也采用一锅硼化法合成了硼/氮多重共振荧光材料 **tDPAC-BN**, 其在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L)表现出位于 454 nm 处的蓝光发射峰, $FWHM_{PL}$ 为 19 nm, OLED 器件的 EQE_{max} 为 21.6%.

Hatakeyama 等^[34]在多环芳烃骨架中同时引入两个硼原子和四个氮原子, 报道了深蓝光 MR-TADF 材料 **v-DABNA** (图 3). **v-DABNA** 具有很小的 ΔE_{ST} (0.017 eV) 和较高的 PLQY (Φ_{PL} = 82%), 并且具有非常窄的发射光谱, $FWHM_{PL}$ 仅为 14 nm. 基于 **v-DABNA** 组装的 OLED 器件表现出优异的窄谱带蓝光发射性能, 其电致发光峰位于 469 nm, $FWHM_{EL}$ 为 18 nm, EQE_{max} 达到 34.4%. Lee 等^[35]将氧原子引入硼/氮多重共振分子骨架中, 报道了蓝光 MR-TADF 材料 **B-O-dpAc**. 由于氧原子较氮原子给电子能力弱, 能够降低分子内推拉电子效应, 因此其发射光谱蓝移, 其在甲苯溶液(10^{-5} mol/L)中的发光峰

位于 433 nm, $FWHM_{PL}$ 为 28 nm.

Yasuda 等^[36]将硫(S)原子引入到硼/氮多重共振骨架, 设计合成了硼/硫/氮三元多重共振荧光材料 **BSBS-N1** (图 3), 目的在于利用硫原子的重原子效应促进 SOC, 加速反系间窜跃(reverse intersystem crossing, RISC)过程, 进而促进三线态激子的有效利用. 硫原子的引入不仅能够使 **BSBS-N1** 保持多重共振效应, 实现窄谱带蓝光发射(λ_{PL} = 473 nm, $FWHM_{PL}$ = 21 nm), 而且还能够将 k_{RISC} 提高至 1.9×10^6 s⁻¹. 杨楚罗等^[37]采用吩噻嗪和氧化吩噻嗪代替二苯胺单元, 报道了蓝光 MR-TADF 材料 **PTZBN2** 和 **PTZBN3**. 与 **PTZBN2** (λ_{PL} = 483 nm, $FWHM_{PL}$ = 41 nm)相比, 含有砷基的 **PTZBN3** 的 PL 光谱发生蓝移(λ_{PL} = 468 nm, $FWHM_{PL}$ = 30 nm). 以 **PTZBN2** 和 **PTZBN3** 组装的 OLED 器件的 EQE_{max} 分别达到 34.8%和 32.0%. 王利祥等结合硼/氮多重共振结构高 PLQY 以及硼/硫共振结构高反向系间窜越速率的优势, 设计合成了硼/硫/氮多重共振荧光材料 **Cz-BSN** 和 **DCz-BSN**^[38](图 3). 在甲苯溶液中, 二者均表现出窄谱带蓝光发射(λ_{PL} = 476/463 nm, $FWHM_{PL}$ = 24/26 nm)和高的 PLQY (82%~88%), 同时其 k_{RISC} 达到 1.0×10^5 s⁻¹, 较不含硫原子的对比化合物提升一个数量级. 基于 **Cz-BSN** 和 **DCz-BSN** 组装的蓝光 OLED 器件

的发光峰分别位于 482 和 473 nm, FWHM_{EL} 分别为 32 和 29 nm, EQE_{max} 分别为 18.9% 和 22.0%.

最近, Yasuda 等^[39]和王利祥等^[40]分别报道了含有硒(Se)原子的多重共振荧光材料 **CzBSe** 和 **Cz-BSeN**(图 3). 硒的重原子效应大大增强了单线态和三线态之间的 SOC, 促进了反向系间窜越, 使得 k_{RISC} 达到 10^8 s^{-1} 数量级. 基于 **CzBSe** 组装的 OLED 器件表现出窄谱带蓝光发射($\lambda_{\text{EL}}=477 \text{ nm}$, $\text{FWHM}_{\text{EL}}=33 \text{ nm}$), EQE_{max} 为 30.1%. 同时, 器件在高亮度下的效率滚降也得到了有效抑制, 在 $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度下仍能分别保持 23.4% 和 20.0% 的外量子效率.

3.2 绿光硼/氮多重共振有机荧光材料

多重共振有机荧光材料由于其非键分子轨道特征而通常表现出较宽带隙, 发射光谱往往位于蓝光区. 为了实现绿光发射, 王悦等^[28]在硼/氮多重共振分子骨架(**DtBuCzB**)的外围引入叔丁基苯基(*t*BuPh)来增大其共轭程度, 设计合成了窄谱带绿光材料 **DtBuPhCzB**. 相较于 **DtBuCzB**, *t*BuPh 基团的引入使 **DtBuPhCzB** 的发光光谱红移 48 nm, 其 OLED 器件的发光峰位于 508 nm, FWHM_{EL} 为 33 nm, EQE_{max} 为 25.5%. 他们还通过在硼/氮多重共振骨架中氮原子的对位引入咔唑单元, 报道了绿光 MR-TADF 材料 ***m*-Cz-BNCz**^[41](图 4). 与不含咔唑

单元的硼/氮多重共振骨架分子 **BNCz** 相比, ***m*-Cz-BNCz** 的 HOMO 轨道更加离域, 而 LUMO 轨道则几乎不受影响, 因而有效降低了能隙, 表现出绿光发射($\lambda_{\text{PL}}=519 \text{ nm}$, $\text{FWHM}_{\text{PL}}=38 \text{ nm}$). 基于 ***m*-Cz-BNCz** 组装的 OLED 器件的最大发射波长为 528 nm, FWHM_{EL} 为 45 nm, CIE 坐标为(0.26, 0.68), EQE_{max} 为 31.4%.

段炼等^[29]通过在硼/氮多重共振骨架中硼原子的对位引入具有拉电子性质的氟苯基团, 设计合成了绿光 MR-TADF 材料 **2F-BN**(图 4). 氟苯基团的引入能够增强受体强度, 有利于实现发射光谱的红移. 基于 **2F-BN** 组装的 OLED 器件的 EL 光谱位于 501 nm, FWHM_{EL} 为 40 nm, EQE_{max} 为 22.0%. 通过在硼原子对位引入 1,3,5-三嗪单元作为吸电子基团, 王悦等报道了绿光 MR-TADF 材料 **DtCzB-TPTRZ**^[42](图 4), 其 λ_{PL} 为 501 nm, FWHM_{PL} 为 27 nm, OLED 器件的 EQE_{max} 达到 30.6%. 段炼等^[43]还通过将氮杂芳环稠合到硼/氮多重共振骨架来扩展共轭程度, 报道了绿光 MR-TADF 材料 **AZA-BN**. **AZA-BN** 在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L)的发光峰位于 522 nm, FWHM_{PL} 为 28 nm, PLQY 达到 99.7%. 基于 **AZA-BN** 组装的 OLED 器件表现出窄谱带绿光发射, 其 EL 光谱的峰值位于 527 nm, FWHM_{EL} 为 30 nm, EQE_{max} 为 28.2%. 除了氮杂芳环, 通过稠合吡啶单元(**BN-ICz-1**^[44])和菲

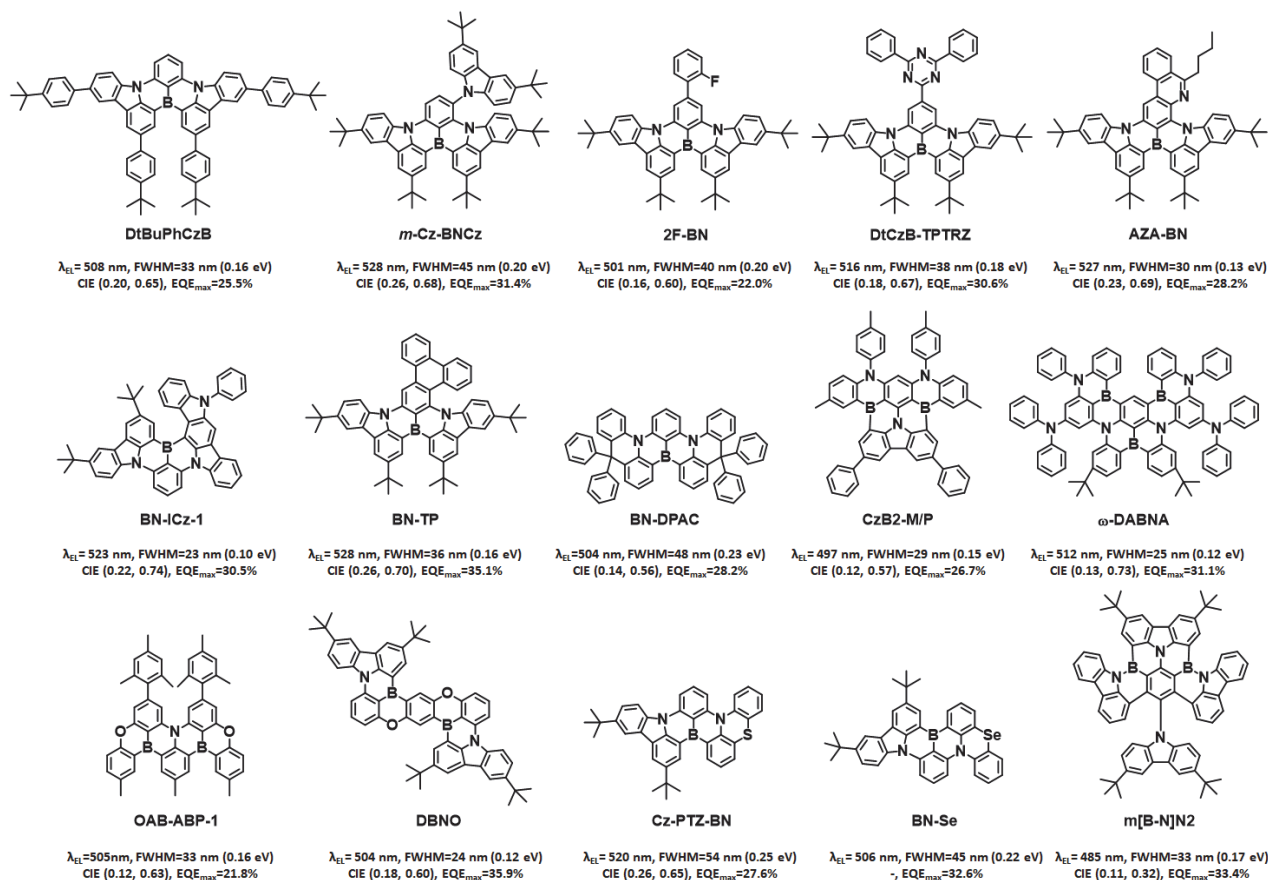


图 4 绿光硼/氮多重共振荧光材料及其电致发光峰位(λ_{EL})、半峰宽(FWHM)、色坐标(CIE)和最大外量子效率(EQE_{max})

Figure 4 Green-emitting B/N-based multiple resonance emitters and their λ_{EL} , FWHM, CIE coordinate and EQE_{max}

单元(**BN-TP**^[45])也能够扩展硼/氮多重共振骨架的共轭程度,从而实现绿光发射,其在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L)的发光峰为 521~523 nm, FWHM_{PL} 为 21~34 nm, PLQY 为 96%~99%。基于 **BN-ICz-1** 和 **BN-TP** 组装的 OLED 器件分别在 523 和 528 nm 处呈现绿光发射, FWHM_{EL} 分别为 23 和 36 nm, EQE_{max} 分别为 30.5% 和 35.1%。杨楚罗等通过将硼/氮多重共振骨架中的咔唑单元替换成 9,9-二苯基吡啶单元,报道了 MR-TADF 材料 **BN-DPAC**^[46](图 4), 由于苯基的引入使得前线轨道分布拓展至分子外围,实现了发射光谱的红移。基于 **BN-DPAC** 组装的 OLED 器件的发光峰位于 504 nm, FWHM_{EL} 为 48 nm, EQE_{max} 为 28.2%。

Hatakeyama 等^[32]采用“一锅硼化法”合成了含有两个硼原子的 MR-TADF 材料 **CzB2-M/P** (图 4)。通过在咔唑单元的 3,6-位引入两个苯环扩展共轭,获得了窄谱带绿光发射,其在薄膜状态下[1% (w)掺杂于 PMMA]的发光峰位于 504 nm, FWHM 为 39 nm。基于 **CzB2-M/P** 的 OLED 器件表现出高效的绿光发射, EQE_{max} 为 26.7%。随后,他们采用“连续硼化法”^[47]合成了具有类似于 ω 形分子骨架的 MR-TADF 材料 **ω -DABNA** (图 4)。 **ω -DABNA** 在甲苯溶液中表现出窄谱带绿光发射(λ_{PL} = 509 nm, FWHM_{PL} = 22 nm)。以 **ω -DABNA** 为掺杂剂组装的 OLED 器件的发射峰位于 512 nm, FWHM_{EL} 为 25 nm, EQE_{max} 为 31.1%, CIE 坐标为(0.13, 0.73)。同时,器件还表现出较低的效率滚降特性,在亮度为 1000 cd·m⁻² 时, EQE 维持在 29.4%。

通过在硼/氮多重共振骨架中引入氧族原子来增强分子内推拉电子效应,能够实现发光光谱红移,是发展绿光 MR-TADF 材料的有效途径。Hatakeyama 课题组报道了硼/氮/氧多重共振 MR-TADF 材料 **OAB-ABP-1**^[48](图 4), 其分子骨架包含两个互相位于间位的硼原子、两个氧原子和一个 N 原子。**OAB-ABP-1** 在薄膜态下[1% (w)掺杂于 PMMA]的发光峰位于 506 nm, FWHM 为 34 nm, PLQY 为 90%。基于 **OAB-ABP-1** 制备的溶液加工型 OLED 表现出绿光发射(λ_{EL} = 505 nm, FWHM = 33 nm), 其 EQE_{max} 为 21.8%, CIE 坐标为(0.12, 0.63)。王悦等^[49]通过将两个硼原子和两个氧原子引入到苯环对位形成“B- π -B”和“O- π -O”结构,报道了绿光 MR-TADF 材料 **DBNO** (图 4)。对位“B- π -B”和“O- π -O”的分子设计能够增强分子内电子推拉效应,使得发射光谱发生红移,其在甲苯溶液中的发光峰为 500 nm, FWHM_{PL} 仅为 19 nm, PLQY 为 96%。基于 **DBNO** 组装的 OLED 器件的 EQE_{max} 达到 35.9%。路萍等^[50]采用吩噻嗪代替硼/氮多重共振骨架中的咔唑单元,设计合成了绿光材料 **Cz-PTZ-BN** 和 **2Cz-PTZ-BN**。吩噻嗪单元中的硫原子可以增强 SOC 并加速 RISC 过程,使其具有较高的 k_{RISC} (1.0×10^5 s⁻¹)。同时,通过在多重共振骨架外围引入具有给电子性质的咔唑单元,能够提升 PLQY,

减弱分子间相互作用。**Cz-PTZ-BN** 和 **2Cz-PTZ-BN** 在甲苯溶液中的发光峰分别为 510 和 505 nm, FWHM_{PL} 分别为 37 和 38 nm, PLQY 为 91%~96%。基于 **2Cz-PTZ-BN** 制备的 OLED 器件能够在不使用敏化剂的情况下表现出优异的器件性能,其 EQE_{max} 为 32.8%, CIE 坐标为(0.24, 0.63)。杨楚罗等采用吩噻嗪代替咔唑单元,报道了含有硒原子的绿光多重共振荧光材料 **BN-Se**(图 4)^[51]。硒原子的重原子效应能够在不降低辐射跃迁速率的情况下促进 RISC 过程,使得 k_{RISC} 达到 1.6×10^6 s⁻¹。基于 **BN-Se** 的 OLED 器件表现出窄谱带绿光发射(λ_{EL} = 506 nm, FWHM_{EL} = 45 nm), 其 EQE_{max} 为 32.6%, 且在亮度为 1000 cd·m⁻² 时效率滚降仅为 1.3%。

最近,段炼等报道了含有 B—N 共价键的多重共振荧光材料 **m[B-N]N2**^[52]。B—N 共价键的引入避免了亲电硼化反应需要的苛刻条件,从而降低了合成难度,同时也为发展多重共振荧光材料提供了新的分子骨架。**m[B-N]N2** 在甲苯溶液中表现出窄谱带绿光发射,其发光峰位于 491 nm, FWHM_{PL} 为 34 nm。基于 **m[B-N]N2** 组装的 OLED 器件的 EQE_{max} 达到 33.4%, 并且其效率滚降得到了有效改善,即使在 1000 cd·cm⁻² 和 5000 cd·cm⁻² 的亮度下,外量子效率仍保持在 29.7% 和 24.7%。

3.3 黄光和红光硼/氮多重共振结构有机荧光材料

杨楚罗等在硼/氮多重共振骨架外围引入四个具有给电子能力的二苯胺单元,通过增强分子内推拉电子效应,报道了窄谱带黄光 MR-TADF 材料 **BN3**^[53](图 5)。**BN3** 在甲苯溶液中的发光峰位于 562 nm, FWHM_{PL} 为 30 nm。同时, **BN3** 还具有较快的 RISC 速率(k_{RISC} = 1.4×10^5 s⁻¹), 基于 **BN3** 组装的 OLED 器件的 EQE_{max} 为 24.7%, CIE 坐标为(0.47, 0.52)。郑佑轩等将两个硼原子和两个硫原子引入到苯环对位形成“B- π -B”和“S- π -S”结构,报道了黄光硼/硫/氮多重共振荧光材料 **DBSN**^[54](图 5)。在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L), **DBSN** 的发光峰位于 553 nm (FWHM_{PL} = 28 nm), 相较于含有氧原子的对比化合物 **DBNO** 红移 53 nm, 这主要归因于硫原子具有更强的给电子能力,能够形成更强的分子内推拉电子体系;同时,硫原子的重原子效应还增加了 SOC,加速了 RISC 过程, k_{RISC} 达到 1.9×10^5 s⁻¹。基于 **DBSN** 组装的 OLED 的发光峰位于 556 nm, FWHM_{EL} 为 43 nm, EQE_{max} 为 21.8%。

宾正杨等在硼/氮多重共振骨架中硼原子的对位引入氰基,同时在其间位引入两个咔唑单元,报道了橙光硼/氮多重共振荧光材料 **CNCz-BNCz**^[55](图 5)。氰基的引入能够增强受体的拉电子能力,咔唑的引入则增强了给体的推电子能力,使得分子内推拉电子效应增强,进而实现了发射光谱的红移。**CNCz-BNCz** 在甲苯溶液中的发光峰位于 581 nm, FWHM_{PL} 为 42 nm, 其薄膜态 PLQY 为 96%。基于 **CNCz-BNCz** 组装的 OLED 器件的

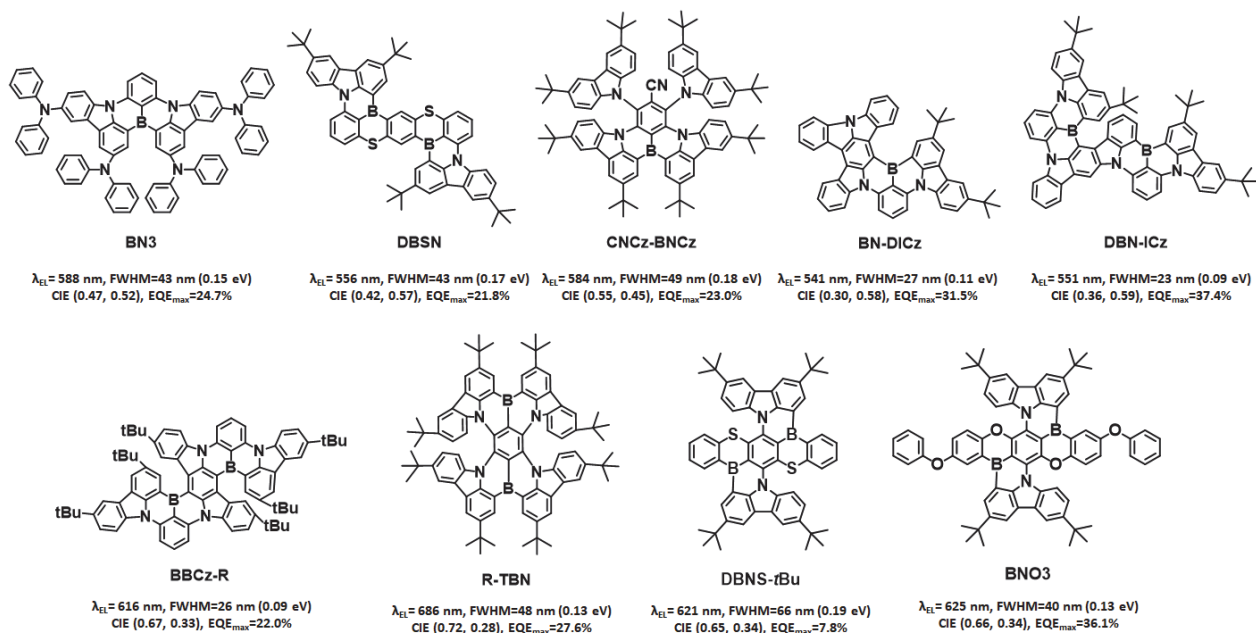


图5 黄光和红光硼/氮多重共振荧光材料及其电致发光峰位(λ_{EL})、半峰宽(FWHM)、色坐标(CIE)和最大外量子效率(EQE_{max})
Figure 5 Yellow- and red-emitting B/N-based multiple resonance emitters and their λ_{EL} , FWHM, CIE coordinate and EQE_{max}

EQE_{max} 为 33.7%, 并具有较高的效率滚降, 在 $100 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 亮度下 EQE 分别维持在 27.7% 和 16.4%。

Duan 等通过将硼/氮多重共振单元(BN-MR)耦合到吡啶和吡唑(ICz)骨架上, 合成了两个黄光 MR-TADF 材料 **BN-DICz** 和 **DBN-ICz**^[56](图 5)。与 **BN-ICz** 相比, **BN-DICz** 和 **DBN-ICz** 在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L)的 PL 光谱均发生了一定程度的红移(**BN-ICz**: 517 nm; **BN-DICz**: 533 nm; **DBN-ICz**: 542 nm), 同时其 $FWHM_{PL}$ 得到窄化(**BN-ICz**: 21 nm; **BN-DICz**: 20 nm; **DBN-ICz**: 18 nm)。基于 **DBN-ICz** 组装的 OLED 器件表现出窄谱带黄光发射($\lambda_{EL}=551 \text{ nm}$, $FWHM_{EL}=23 \text{ nm}$), 其 EQE_{max} 为 37.4%, CIE 坐标为(0.36, 0.59)。

2020 年, Yasuda 等^[26]报道了窄谱带红光 MR-TADF 材料 **BBCz-R** (图 5), 其分子骨架中含有两个位于苯环对位的硼原子和氮原子, 形成了“D- π -D”和“A- π -A”结构。这种结构不仅能够增强 ICT 作用, 实现红移光谱, 同时还保持了多重共振特性, 能够实现窄谱带发射。**BBCz-R** 在甲苯溶液中的发光峰位于 615 nm, $FWHM_{PL}$ 为 21 nm, PLQY 为 89%。基于 **BBCz-R** 的 OLED 器件表现出高效的窄谱带红光发射, λ_{EL} 为 616 nm, $FWHM_{EL}$ 为 49 nm, CIE 坐标为(0.67, 0.33), EQE_{max} 为 22.0%。段炼等^[57]在多重共振骨架中引入两个硼原子和四个氮原子形成两组“D- π -D”和一组“A- π -A”结构, 进一步增强了推拉电子效应, 其发光峰红移至深红光区($\lambda_{PL}=692 \text{ nm}$), $FWHM_{PL}$ 为 38 nm。基于 **R-TBN** 组装的敏化 OLED 器件表现出窄谱带红光发射($\lambda_{EL}=686 \text{ nm}$, $FWHM_{EL}=48 \text{ nm}$), EQE_{max} 为 27.6%。

王利祥等^[58]将两个硫原子引入硼/氮多重共振骨架

形成 B- π -B、N- π -N 和 S- π -S 结构, 设计合成了红光 MR-TADF 材料 **DBNS** 和 **DBNS-tBu**, 其在二氯甲烷溶液中(10^{-5} mol/L)的发光峰位为 631/641 nm, $FWHM_{PL}$ 为 40、39 nm。同时, 得益于硫原子的重原子效应, 二者均具有较高的 $k_{RISC}(2.1/2.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1})$, 能够有效促进三线态激子的转化与利用。采用 **DBNS-tBu** 为掺杂剂组装的溶液加工型红光 OLED 器件的发光峰位于 621 nm, EQE_{max} 为 7.8%。杨楚罗等将两个硼原子、两个氮原子和两个氧原子同时引入多重共振骨架中, 设计合成了 MR-TADF 材料 **BNO1-3**^[59](图 5), 其在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L)表现出窄谱带红光发射($\lambda_{PL}=616 \text{ nm}$, $FWHM_{PL}=33 \text{ nm}$)和很高的 PLQY(96%)。以 **BNO3** 为掺杂剂组装的 OLED 器件的发光峰为 625 nm, $FWHM_{EL}$ 为 40 nm, EQE_{max} 为 36.1%。

4 硼/氧(硫)多重共振结构有机荧光材料

除了氮原子作为富电子原子之外, 氧原子和硫原子由于具有两对孤电子对, 也能够作为富电子原子与硼原子形成多重共振结构。2015 年, Hatakeyama 课题组报道了硼/氧多重共振荧光材料 **2a~2d**^[60](图 6)。**2a** 在二氯甲烷溶液中(10^{-5} mol/L)的发光峰位于 398 nm, $FWHM_{PL}$ 为 34 nm。通过在 **2a** 外围不同位点引入两个苯基(Ph), 设计合成了 **2b~2d**。相较于 **2a**, **2b~2d** 的 PL 光谱发生了不同程度的红移($\lambda_{PL}=410\sim436 \text{ nm}$)。通过在 **2a** 外围引入甲苯和甲基联苯作为位阻基团, 设计合成了窄谱带紫光发射的荧光材料 **DOBNA-OAr**^[34](图 6), 其发光峰位于 388 nm, $FWHM_{PL}$ 为 48 nm。采用 **DOBNA-OAr** 作为蓝光 OLED 器件的主体, 获得了 34.4% 的 EQE_{max} 。2019

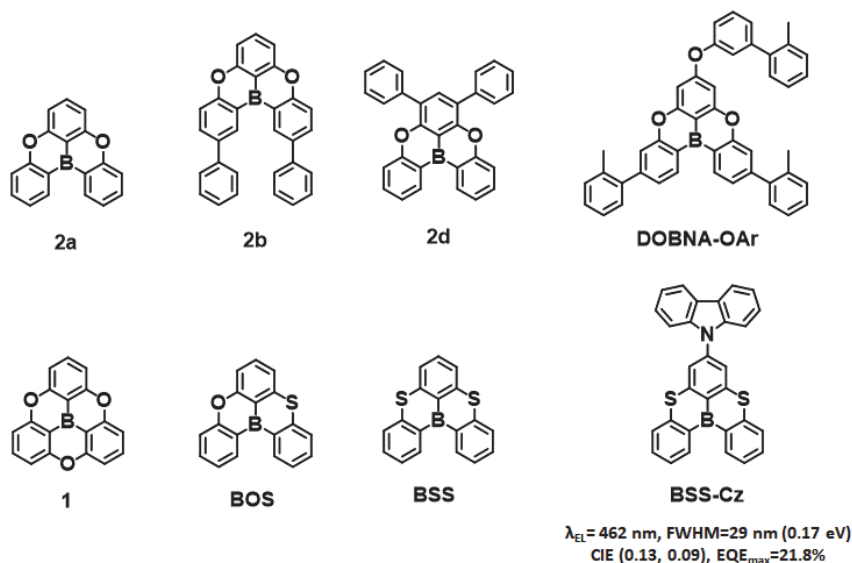


图6 硼/氧(硫)多重共振荧光材料及其电致发光峰位(λ_{EL})、半峰宽(FWHM)、色坐标(CIE)和最大外量子效率(EQE_{max})
Figure 6 B/O(S)-based multiple resonance emitters and their λ_{EL} , FWHM, CIE coordinate and EQE_{max} .

年, Oi 课题组^[61]报道了含有一个硼原子和三个氧原子的多环芳烃 **1** (图 6), 其在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L)的 PL 光谱的峰值位于 386 nm, FWHM_{PL} 为 48 nm, 但其荧光衰减曲线仅表现为纳秒尺度的单组分荧光发射, 没有 TADF 效应。

2021 年, 王利祥课题组^[62]采用硫原子作为富电子原子, 硼原子作为缺电子原子, 设计合成了硼/硫多重共振荧光材料 **BOS** 和 **BSS** (图 6)。硫原子的引入主要有两方面的作用: 一是硫原子具有比氧原子更强的给电子能力, 能够将发射光谱红移至可见光区(434~457 nm); 二是硫原子具有重原子效应, 能够增强 SOC, 加速 RISC 过程, 有利于提高 k_{RISC} 。通过在硼原子对位引入不同芳胺基团(9,9-二甲基吡啶、9,9-二苯基吡啶、二苯胺和咔唑单元), 开发了四种硼/硫多重共振荧光材料 **BSS-Ac**、**BSS-SpAc**、**BSS-PA**、**BSS-Cz**^[63], 并揭示了芳胺基团在调控激发态特性方面的作用。随着芳胺基团给电子能力减弱和 HOMO 能级降低, 其发光行为从给体到 **BSS** 骨架的长程 CT 态发光转变为 **BSS** 骨架自身的短程共振 CT 态发光, 使得发光光谱窄化(λ_{PL} 从 105 nm 减小至 28 nm)。其中, 含有咔唑单元的 **BSS-Cz** 表现出窄谱带蓝光发射, 其电致发光峰位于 462 nm, FWHM_{EL} 为 29 nm, CIE 坐标为(0.13, 0.09), EQE_{max} 为 21.8%。

5 羰基/氮多重共振有机荧光材料

羰基具有一定的拉电子能力, 表现出与氮原子相反的共振效应, 通过将羰基和氮原子嵌入到多环芳烃骨架, 发展出了羰基/氮多重共振有机荧光材料。2019 年, 蒋佐权等^[64]报道了含有两个羰基和一个氮原子的羰基/氮多重共振荧光材料 **QAO** (图 7), 其甲苯溶液表现出窄谱带蓝光发射($\lambda_{\text{PL}} = 466 \text{ nm}$, $\text{FWHM}_{\text{PL}} = 32 \text{ nm}$), PLQY

为 72%, ΔE_{ST} 为 0.18 eV, 具有较强的 TADF 效应, 延迟荧光寿命为 93.3 μs 。基于 **QAO** 组装的 OLED 器件的发光峰位于 468 nm, FWHM_{EL} 为 39 nm, EQE_{max} 为 19.4%。通过在 **QAO** 骨架中引入碳作为桥连原子, 报道了多重共振荧光材料 **DQAO**^[65] (图 7)。与不含碳桥连原子的 **QAO** 相比, **DQAO** 的发光峰有所红移(472 nm), FWHM_{EL} 为 34 nm, EQE_{max} 为 15.2%。通过引入氧和硫代替碳作为桥连原子(**OQAO** 和 **SQAO**), 能够进一步将光谱红移至绿光和黄光区。其中, **OQAO** 在甲苯溶液中的发光峰位于 520 nm, FWHM_{PL} 为 36 nm, 而 **SQAO** 的发光峰位于 552 nm, FWHM_{PL} 增加至 54 nm。基于 **OQAO** 和 **SQAO** 组装的 OLED 器件的 EQE_{max} 分别为 20.3% 和 17.8%。

张晓宏等^[66]通过在羰基/氮多重共振骨架中 N 原子对位引入叔丁基咔唑单元, 设计合成了多重共振荧光材料 **QAD-2Cz** (图 7)。咔唑单元的引入使得其发光光谱红移至绿光区($\lambda_{\text{PL}} = 530 \text{ nm}$, $\text{FWHM}_{\text{PL}} = 56 \text{ nm}$), OLED 器件的 EQE_{max} 为 27.3%。Zysman-Colman 等^[67]将两个羰基/氮多重共振单元通过单键连接形成二聚体, 报道了 MR-TADF 材料 **DDiKTa** (图 7)。与羰基/氮多重共振单元相比, **DDiKTa** 具有更大的共轭骨架, 能够使得光谱红移, 其 OLED 器件的发光峰位于 500 nm, FWHM_{EL} 为 59 nm, EQE_{max} 为 19.0%。

Yasuda 等^[68]采用顺式噻吡啶酮为分子骨架, 报道了含有两个氮原子和两/四个羰基的蓝光 MR-TADF 材料 **QA-1** 和 **QA-2**。与含有两个羰基的 **QA-1** ($\lambda_{\text{PL}} = 434 \text{ nm}$, $\text{FWHM}_{\text{PL}} = 31 \text{ nm}$) 相比, 含有四个羰基的 **QA-2** 发射峰发生红移, 半峰宽更窄($\lambda_{\text{PL}} = 444 \text{ nm}$, $\text{FWHM}_{\text{PL}} = 22 \text{ nm}$)。基于 **QA-1** 和 **QA-2** 的 OLED 器件表现出窄谱带蓝光发射, 其电致发光峰分别位于 455 和 463 nm,

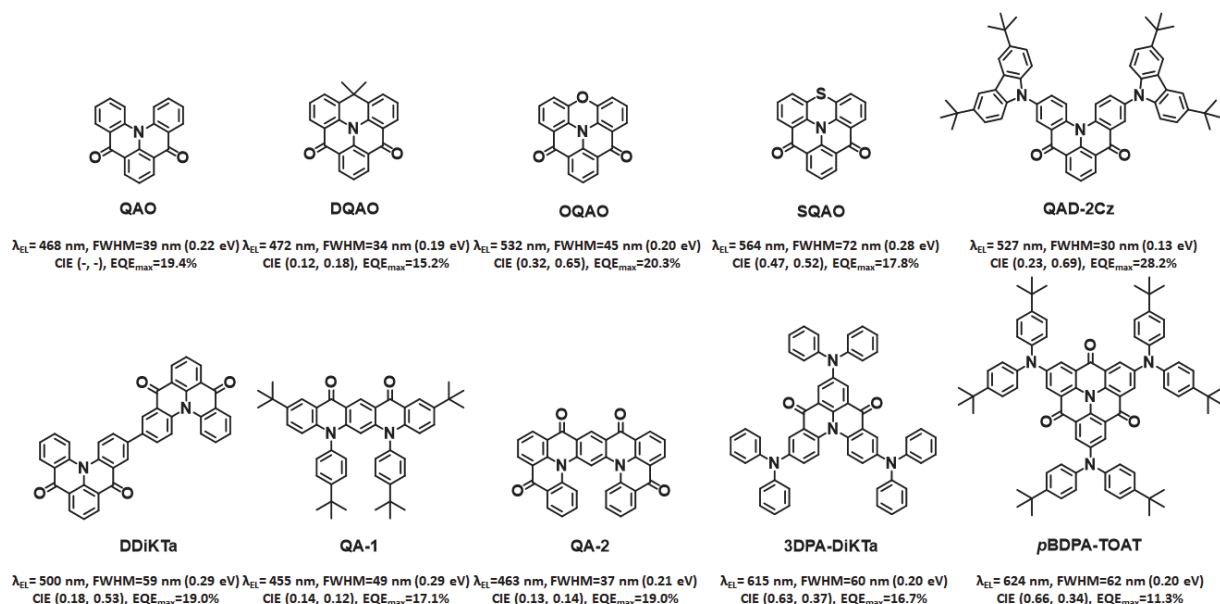


图7 羰基/氮多重共振荧光材料及其电致发光峰位(λ_{EL})、半峰宽(FWHM)、色坐标(CIE)和最大外量子效率(EQE_{max})

Figure 7 Carbonyl/nitrogen-based multiple resonance emitters and their λ_{EL} , FWHM, CIE coordinate and EQE_{max}

FWHM_{EL} 为 49 和 37 nm, EQE_{max} 分别为 17.1% 和 19.0%。Zysman-Colman 等和张晓宏等在 QAO 外围分别引入三个三苯胺(TPA)单元, 报道了多重共振荧光材料 3DPA-DiKTa^[69]和 pBDPA-TOAT^[70], 其甲苯溶液发光峰分别位于 597 和 603 nm, FWHM_{PL} 为 47~48 nm, OLED 器件的 EQE_{max} 分别为 16.7% 和 11.3%。

6 吡啶并咪唑类多重共振有机荧光材料

不同于硼/氮和羰基/氮等多重共振荧光材料同时含有相反共振效应的富电子原子和缺电子原子, 最近发展的吡啶并咪唑类多重共振荧光材料中仅含有氮原子为富电子原子, 而没有缺电子原子, 尽管如此, 氮原子仍然能够诱导 HOMO 和 LUMO 交替分布在相邻原子上, 表现出多重共振效应和窄谱带发射特征。2020 年, Lee 等^[71]报道了含有两个稠并咪唑[3,2,1-jk]咪唑(IDCz)单元, 且两个氮原子位于间位的荧光材料 tDIDCz, 其中氮原子能够诱导 HOMO 和 LUMO 交替排布在咪唑并咪唑分子骨架上, 产生多重共振效应, 其溶液态发光峰位于 393 nm, FWHM_{PL} 为 20 nm, 但是 tDIDCz 的 ΔE_{ST} 较大(0.44 eV), 没有表现出 TADF 效应。通过改变两个 IDCz 单元的稠并方式, 使得两个氮原子从间位排列变成对位排列, 报道了两个吡啶并咪唑类多重共振荧光材料 tBiSiCz 和 tPBisICz^[72](图 8)。与 tDIDCz 相比, tBiSiCz 和 tPBisICz 的 ΔE_{ST} 降低(0.27~0.29 eV), 呈现出 TADF 效应。同时, 其光谱发生红移, 发光峰位于 436、445 nm, FWHM_{PL} 维持在 22、27 nm, PLQY 分别为 95% 和 91%。基于 tBiSiCz 和 tPBisICz 组装的 OLED 器件的 EQE_{max} 分别为 15.1% 和 23.1%, CIE 坐标分别为(0.16, 0.05)和(0.15, 0.05), 满足 BT.2020 标准对蓝光的要求。

通过将一个 ICz 单元与两个咪唑(Cz)单元进行稠合, 报道了含有三稠并咪唑并咪唑分子骨架的多重共振荧光材料 t3IDCz 和 p3IDCz^[73], 中心氮原子与两侧氮原子互相位于对位, 表现出窄谱带蓝光发射(λ_{PL} =470/470 nm, FWHM_{PL}=27/25 nm), PLQY 分别达到 92% 和 100%, 且均具有 TADF 效应。基于 t3IDCz 和 p3IDCz 的 OLED 器件的 EQE_{max} 分别为 30.9% 和 33.8%, CIE 坐标分别为(0.12, 0.16)和(0.11, 0.19)。

段炼等通过在咪唑并咪唑多重共振分子骨架 DBICZ 外围稠合不同芳环(蔡和范), 设计合成了咪唑并咪唑多重共振荧光材料 α -NAICZ 和 α -EtNAICZ^[74](图 8)。稠并芳环的引入一方面扩展了其共轭程度, 能够实现长波长发射; 另一方面维持了多重共振结构的非键轨道特性, 从而维持窄谱带发射。与不含稠并芳环的 DBICZ 相比, 含有蔡和范单元的 α -NAICZ 和 α -EtNAICZ 的发射光谱发生了不同程度的红移, 其在二氯甲烷溶液中的发光峰分别位于 610 和 633 nm, FWHM_{EL} 为 38 和 56 nm, OLED 器件的 EQE_{max} 分别为 18.2% 和 12.9%。

7 多重共振结构高分子荧光材料

高分子荧光材料具有优良的溶液加工性能, 是发展溶液加工型 OLED 器件的重要材料体系之一。与小分子荧光材料类似, 传统基于 D-A 结构的高分子荧光材料也面临着发光光谱较宽和色纯度偏低的问题^[75-77], 限制了其在超高清显示中的应用。2021 年, 王利祥等^[62]采用硼/硫多重共振荧光染料 BSS 作为发光单元, 将其引入非共轭聚苯乙烯(PS)和聚(N-乙基苯基吡啶)(PAC)侧链, 报道了具有窄谱带发光特征的多重共振高分子荧光材料

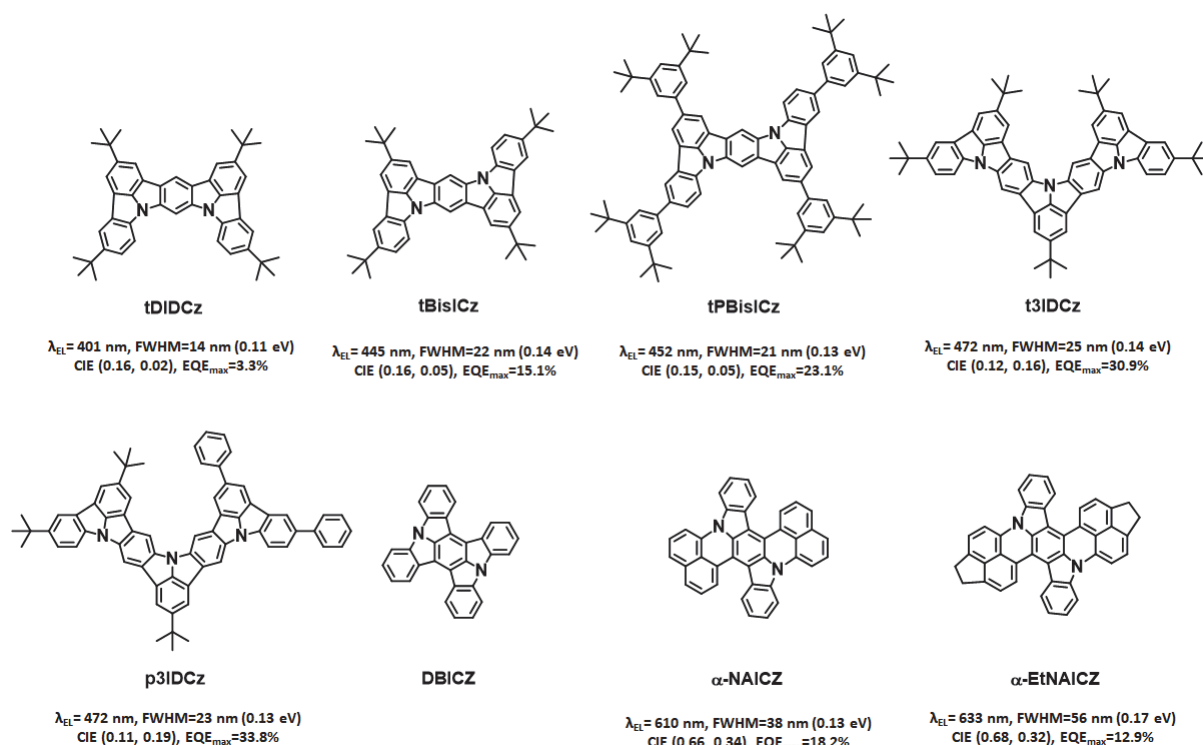


图8 吲哚并咔唑类多重共振荧光材料及其电致发光峰位(λ_{EL})、半峰宽(FWHM)、色坐标(CIE)和最大外量子效率(EQE_{max})

Figure 8 Indolocarbazole-based multiple resonance emitters and their λ_{EL} , FWHM, CIE coordinate and EQE_{max}

PS-BSS 和 PAc-BSS (图9). 在甲苯溶液中(10^{-5} mol/L), PS-BSS 和 PAc-BSS 均表现出窄谱带蓝光发射(λ_{PL} = 456/455 nm, $FWHM_{PL}$ = 30/30 nm), 且具有 TADF 效应, 延迟荧光组分寿命为 67.0~71.9 μ s. 采用 PAc-BSS 为发光层组装的溶液加工型 OLED 器件的发光峰位于 458 nm, $FWHM_{EL}$ 为 31 nm, CIE 坐标为(0.16, 0.12), EQE_{max} 为 13.1%.

杨楚罗课题组^[78]将硼/氮多重共振荧光染料接枝到聚(3,6-咔唑)(PCz)的侧链, 设计合成了高分子 PCzBN1~PCzBN5 (图9), 目的是结合硼/氮多重共振荧光染料高色纯度的特点和聚(3,6-咔唑)高三线态能级和良好电子传输能力的优势. 随着染料含量逐渐提升, 从主体到染料的 Förster 共振能量转移逐渐增强, 当含量为 5%时, 发生了完全能量转移, 表现出窄谱带发光.

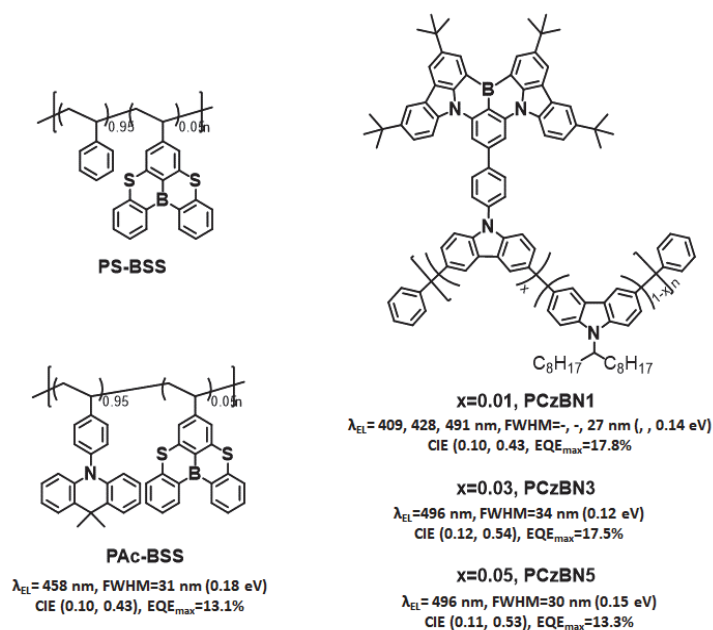


图9 多重共振高分子荧光材料及其电致发光峰位(λ_{EL})、半峰宽(FWHM)、色坐标(CIE)和最大外量子效率(EQE_{max})

Figure 9 Multiple resonance polymer fluorescent materials and their λ_{EL} , FWHM, CIE coordinate and EQE_{max}

基于 PCzBN3 组装的溶液加工型 OLED 表现出最佳的器件性能, 其发光峰位于 496 nm, FWHM_{EL} 为 34 nm, EQE_{max} 为 17.5%.

8 总结与展望

综上所述, 多重共振有机高分子荧光材料由于具有窄的半峰宽(FWHM < 40 nm)和高荧光量子效率, 在发展超高清 OLED 显示技术方面具有很大的应用潜力, 近年来受到了国内外研究者的广泛关注, 不仅相继开发出发光波长能够覆盖整个可见光区的蓝光、绿光和红光材料体系, 而且衍生出一系列代表目前有机荧光材料最高器件效率(外量子效率超过 40%^[79])的明星分子, 成为发展有机高分子荧光材料的重要研究方向.

尽管如此, 多重共振有机高分子荧光材料的发展还存在着一些亟需解决的挑战. 首先, 大多数多重共振结构荧光材料都是通过亲电硼化策略合成, 往往需要在强碱、高温以及无水无氧的条件下进行, 反应条件苛刻且产率较低, 不仅制约了材料的规模制备, 而且限制了分子结构的多样性; 其次, 多重共振荧光材料目前主要集中在蓝光和绿光体系, 而具有长波长发射特性的黄光和红光材料相对匮乏, 且随着发光波长变长面临半峰宽增加的问题; 再者, 多重共振荧光材料的反向系间窜跃速率往往较低, 激发态寿命较长, 导致器件在高亮度下出现严重的效率滚降, 不利于其实际应用. 未来多重共振荧光材料的发展值得从如下几个方面加以关注. 一是无硼多重共振结构(如吡啶并咪唑类多重共振结构), 这类结构不仅在合成上避免了硼化反应条件的使用, 而且在关键发光性能(FWHM、PLQY)方面能够与硼/氮多重共振结构相媲美, 特别是基于双吡啶并咪唑分子骨架的多重共振荧光材料其 FWHM 达到 13 nm^[80], 是目前报道的具有最窄电致发光光谱的多重共振荧光材料. 二是含有 D- π -D 和 A- π -A 结构的多重共振荧光材料, 能够通过形成强的分子内推拉电子体系大幅度红移光谱, 是发展窄谱带黄光和红光材料的有效途径. 三是含有重原子的多重共振荧光材料, 重原子的引入大大增强了旋轨耦合效应, 有效提高了反向系间窜越速率, 能够加快三线态激子到单线态激子的转化与利用, 为降低器件在高亮度下的效率滚降提供了实施途径.

总之, 多重共振荧光材料的研究面临着挑战与发展机遇, 值得研究人员围绕材料设计与器件组装开展持续研究, 相信随着材料结构的不断优化和器件工艺的持续改善, 多重共振荧光材料必将成为未来有机电致发光材料的代表性体系, 能够为新一代超高清显示器件提供材料保障.

作者简介



王一诺, 中国科学院长春应用化学研究所(中国科学技术大学应用化学与工程学院)在读博士研究生. 主要研究方向为有机光电功能材料的合成化学与 OLED 性能研究.



邵世洋, 海南大学材料科学与工程学院教授, 博士研究生导师. 2006 年本科毕业于武汉大学. 2012 年毕业于中国科学院长春应用化学研究所, 获博士学位. 2012 至 2022 年于中国科学院长春应用化学研究所担任助理研究员/副研究员, 2022 年加入海南大学工作. 获中国科学院优秀博士学位论文(2013), 入选中国科学院青年创新促进会会员(2015), 获中国科学院青年创新促进会优秀会员(2019)和国家自然科学基金优秀青年科学基金资助(2021). 主要从事有机高分子发光材料的合成化学与性能研究.



王利祥, 中国科学院长春应用化学研究所研究员, 博士研究生导师. 1984 年本科毕业于黑龙江大学. 1989 年博士毕业于中国科学院长春应用化学研究所. 1994 年至 1997 年依次担任德国马普高分子研究所“洪堡”学者、美国麻省大学 Amherst 分校高分子科学与工程系担任访问学者. 1993 年至今, 任职于中国科学院长春应用化学研究所. 国家杰出青年基金获得者(1997 年), 科技部 973 项目首席科学家, 中组部万人计划科技创新领军人才. 获国家自然科学奖二等奖 1 项(2009 年)、吉林省科学技术进步一等奖 2 项(2007 和 2012 年). 发表学术论文 380 余篇, 获权中国发明专利 50 项, 美国发明专利 1 项. 目前担任中国化学会有机固体专业委员会副主任委员、《Chin. J. Polym. Sci.》和《化学学报》副主编、《高分子学报》《应用化学》和《化学进展》编委. 长期从事光电功能高分子的合成化学与性能研究.

References

- [1] Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Brase, S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2005630.
- [2] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [3] Burroughes, J.; Bradley, D.; Brown, A.; Marks, R.; Mackay, K.; Friend, R.; Burns, P.; Holmes, A. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [4] Wang, Y.; Han, M.; Huang, D.; Liu, X.; Hou, L. *Imaging Sci. Photochem.* **2021**, *39*, 1 (in Chinese). (王亚丽, 韩美英, 黄达, 刘贤豪, 侯丽新, 影像科学与光化学, **2021**, *39*, 1.)
- [5] Jankus, V.; Data, P.; Graves, D.; McGuinness, C.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6178.
- [6] Baldo, M.; O'Brien, D.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M.; Forrest, S. *Nature* **1998**, *395*, 151.
- [7] Xiao, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Luo, J.; Kong, S.; Gong, Q.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926.
- [8] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [9] Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931.
- [10] Im, Y.; Kim, M.; Cho, Y. J.; Seo, J.-A.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1946.
- [11] Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444.
- [12] Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915.
- [13] Cai, X.; Su, S.-J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802558.
- [14] Liu, Y.; Li, C.; Ren, Z.; Yan, S.; Bryce, M. R. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18020.
- [15] Nakanotani, H.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 938.
- [16] Madayanad, S. M.; Hall, D.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908677.
- [17] Kothavale, S. S.; Lee, J. Y. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000922.
- [18] Teng, J.-M.; Wang, Y.-F.; Chen, C.-F. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 11340.
- [19] Ha, J. M.; Hur, S. H.; Pathak, A.; Jeong, J.-E.; Woo, H. Y. *NPG Asia Mater.* **2021**, *13*, 53.
- [20] Han, J.; Chen, Y.; Li, N.; Huang, Z.; Yang, C. *Aggregate* **2022**, *3*, e182.
- [21] Kim, H. J.; Yasuda, T. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2201714.
- [22] Ma, P.; Han, C.; Xu, H. *J. Eng. Heilongjiang Univ.* **2021**, *12*, 63 (in Chinese). (马鹏, 韩春苗, 许辉, 黑龙江大学学报, **2021**, *12*, 63.)
- [23] Ji, L.; Griesbeck, S.; Marder, T. B. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 846.
- [24] Grotthuss, E.; John, A.; Kaese, T.; Wagner, M. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 37.
- [25] Li, D.; Zhang, H.; Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416.
- [26] Yang, M.; Park, I. S.; Yasuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19468.
- [27] Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777.
- [28] Xu, Y.; Cheng, Z.; Li, Z.; Liang, B.; Wang, J.; Wei, J.; Zhang, Z.; Wang, Y. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 1902142.
- [29] Zhang, Y.; Zhang, D.; Wei, J.; Liu, Z.; Lu, Y.; Duan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 16912.
- [30] Yang, M.; Shikita, S.; Min, H.; Park, I. S.; Shibata, H.; Amanokura, N.; Yasuda, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23142.
- [31] Matsui, K.; Oda, S.; Yoshiura, K.; Nakajima, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1195.
- [32] Oda, S.; Kumano, W.; Hama, T.; Kawasumi, R.; Yoshiura, K.; Hatakeyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2882.
- [33] Wang, Y.; Di, K.; Duan, Y.; Guo, R.; Lian, L.; Zhang, W.; Wang, L. *Chem. Eng. J.* **2022**, *431*, 133221.
- [34] Kondo, Y.; Yoshiura, K.; Kitera, S.; Nishi, H.; Oda, S.; Gotoh, H.; Sasada, Y.; Yanai, M.; Hatakeyama, T. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 678.
- [35] Park, J.; Lim, J.; Lee, J. H.; Jang, B.; Han, J. H.; Yoon, S. S.; Lee, J. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 45798.
- [36] Nagata, M.; Min, H.; Watanabe, E.; Fukumoto, H.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Agou, T.; Yasuda, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 20280.
- [37] Hua, T.; Miao, J.; Xia, H.; Huang, Z.; Cao, X.; Li, N.; Yang, C. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2201032.
- [38] Li, Q.; Wu, Y.; Wang, X.; Yang, Q.; Hu, J.; Zhong, R.; Shao, S.; Wang, L. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104214.
- [39] Park, I. S.; Min, H.; Yasuda, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205684.
- [40] Li, Q.; Wu, Y.; Yang, Q.; Wang, S.; Shao, S.; Wang, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 49995.
- [41] Xu, Y.; Li, C.; Li, Z.; Wang, J.; Xue, J.; Wang, Q.; Cai, X.; Wang, Y. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 2065.
- [42] Xu, Y.; Li, C.; Li, Z.; Wang, Q.; Cai, X.; Wei, J.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 17442.
- [43] Zhang, Y.; Zhang, D.; Wei, J.; Hong, X.; Lu, Y.; Hu, D.; Li, G.; Liu, Z.; Chen, Y.; Duan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 17499.
- [44] Zhang, Y.; Li, G.; Wang, L.; Huang, T.; Wei, J.; Meng, G.; Wang, X.; Zeng, X.; Zhang, D.; Duan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202380.
- [45] Xu, Y.; Wang, Q.; Wei, J.; Peng, X.; Xue, J.; Wang, Z.; Su, S. J.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204652.
- [46] Jiang, P.; Zhan, L.; Cao, X.; Lv, X.; Gong, S.; Chen, Z.; Zhou, C.; Huang, Z.; Ni, F.; Zou, Y.; Yang, C. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100825.
- [47] Uemura, S.; Oda, S.; Hayakawa, M.; Kawasumi, R.; Ikeda, N.; Lee, Y.-T.; Chan, C.-Y.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C.; Hatakeyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *145*, 1505.
- [48] Ikeda, N.; Oda, S.; Matsumoto, R.; Yoshioka, M.; Fukushima, D.; Yoshiura, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e2004072.
- [49] Cai, X.; Xue, J.; Li, C.; Liang, B.; Ying, A.; Tan, Y.; Gong, S.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200337.
- [50] Liu, F.; Cheng, Z.; Jiang, Y.; Gao, L.; Liu, H.; Liu, H.; Feng, Z.; Lu, P.; Yang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116927.
- [51] Cao, X.; Pan, K.; Miao, J.; Lv, X.; Huang, Z.; Ni, F.; Yin, X.; Wei, Y.; Yang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22976.
- [52] Meng, G.; Dai, H.; Huang, T.; Wei, J.; Zhou, J.; Li, X.; Wang, X.; Hong, X.; Yin, C.; Zeng, X.; Zhang, Y.; Yang, D.; Ma, D.; Li, G.; Zhang, D.; Duan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207293.
- [53] Qi, Y.; Ning, W.; Zou, Y.; Cao, X.; Gong, S.; Yang, C. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2102017.
- [54] Luo, X. F.; Ni, H. X.; Lv, A. Q.; Yao, X. K.; Ma, H. L.; Zheng, Y. X. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2200504.
- [55] Liu, Y.; Xiao, X.; Ran, Y.; Bin, Z.; You, J. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9408.
- [56] Zhang, Y.; Wei, J.; Wang, L.; Huang, T.; Meng, G.; Wang, X.; Zeng, X.; Du, M.; Fan, T.; Yin, C.; Zhang, D.; Duan, L. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, e2209396.
- [57] Zhang, Y.; Zhang, D.; Huang, T.; Gillett, A. J.; Liu, Y.; Hu, D.; Cui, L.; Bin, Z.; Li, G.; Wei, J.; Duan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 20498.
- [58] Wang, Y.; Zhang, K.; Chen, F.; Wang, X.; Yang, Q.; Wang, S.; Shao, S.; Wang, L. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2671.
- [59] Zou, Y.; Hu, J.; Yu, M.; Miao, J.; Xie, Z.; Qiu, Y.; Cao, X.; Yang, C. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2201442.
- [60] Hirai, H.; Nakajima, K.; Nakatsuka, S.; Shiren, K.; Ni, J.; Nomura, S.; Ikuta, T.; Hatakeyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13581.
- [61] Kitamoto, Y.; Suzuki, K.; Miyata, Y.; Kita, H.; Funaki, K.; Oi, S. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7098.
- [62] Chen, F.; Zhao, L.; Wang, X.; Yang, Q.; Li, W.; Tian, H.; Shao, S.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 547.
- [63] Chang, Y.; Wu, Y.; Wang, X.; Li, W.; Yang, Q.; Wang, S.; Shao, S.; Wang, L. *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138545.
- [64] Yuan, Y.; Tang, X.; Du, X. Y.; Hu, Y.; Yu, Y. J.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S.; Lee, S. T. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801536.
- [65] Zou, S. N.; Peng, C. C.; Yang, S. Y.; Qu, Y. K.; Yu, Y. J.; Chen, X.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 958.
- [66] Huang, F.; Wang, K.; Shi, Y. Z.; Fan, X. C.; Zhang, X.; Yu, J.; Lee, C. S.; Zhang, X. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 36089.
- [67] Sun, D.; Suresh, S. M.; Hall, D.; Zhang, M.; Si, C.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Olivier, Y.; Zhang, X.; Zysman-Colman, E. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 2018.
- [68] Min, H.; Park, I. S.; Yasuda, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 7643.
- [69] Wu, S.; Kumar Gupta, A.; Yoshida, K.; Gong, J.; Hall, D.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202213697.
- [70] Fan, X. C.; Wang, K.; Shi, Y. Z.; Chen, J. X.; Huang, F.; Wang, H.; Hu, Y. N.; Tsuchiya, Y.; Ou, X. M.; Yu, J.; Adachi, C.; Zhang, X. H. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2101789.
- [71] Lee, H. L.; Chung, W. J.; Lee, J. Y. *Small* **2020**, *16*, e1907569.

- [72] Patil, V. V.; Lee, H. L.; Kim, I.; Lee, K. H.; Chung, W. J.; Kim, J.; Park, S.; Choi, H.; Son, W. J.; Jeon, S. O.; Lee, J. Y. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2101137.
- [73] Lee, H.; Jeon, S.; Kim, I.; Kim, S.; Lim, J.; Kim, J.; Park, S.; Chwae, J.; Son, W.; Choi, H.; Lee, J. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2202464.
- [74] Zeng, X.; Wang, X.; Zhang, Y.; Meng, G.; Wei, J.; Liu, Z.; Jia, X.; Li, G.; Duan, L.; Zhang, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, 202117181.
- [75] Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Komiyama, H.; Lee, J.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4019.
- [76] Ren, Z.; Nobuyasu, R. S.; Dias, F. B.; Monkman, A. P.; Yan, S.; Bryce, M. R. *Macromolecules* **2016**, *49*, 5452.
- [77] Xie, G.; Luo, J.; Huang, M.; Chen, T.; Wu, K.; Gong, S.; Yang, C. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604223.
- [78] Wang, T.; Zou, Y.; Huang, Z.; Li, N.; Miao, J.; Yang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, 202211172.
- [79] Hu, Y.; Miao, J.; Zhong, C.; Zeng, Y.; Gong, S.; Cao, X.; Zhou, X.; Gu, Y.; Yang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302478.
- [80] Liu, T.; Cheng, C.; Lou, W.; Deng, C.; Liu, J.; Wang, D.; Tsuboi, T.; Zhang, Q. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 7799.
- (Cheng, F.)