



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104910897 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201510353132. 7

(22) 申请日 2015. 06. 17

(71) 申请人 中国计量学院

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区学
源街 258 号

(72) 发明人 柴文祥 宋莉 洪明卫 邓德刚
赵士龙 陶晓栋 魏钦华 陈海潮

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 9/50(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

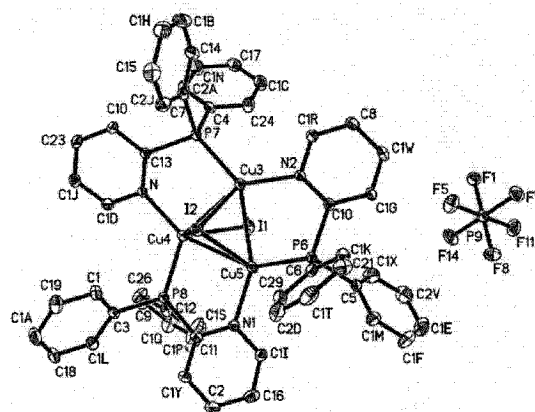
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

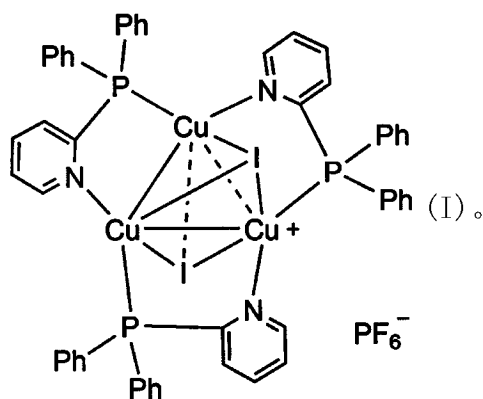
一种 Cu_3I_2 阳离子型亚铜簇合物绿色磷光材料

(57) 摘要

本发明公开了一种基于吡啶基膦配体的阳离子型三核碘化亚铜簇合物绿色磷光材料及其制备方法。本发明的磷光簇合物,由一价铜盐与配体络合得到,其分子结构为 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$,式中 DPPY 为电中性膦配体二苯基-2-吡啶基膦。所述簇合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点,而且具有高的热稳定性。该材料是由 CuI 的乙腈溶液和 DPPY、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 的二氯甲烷溶液分步混合反应得到,具有工艺简便、设备简单、原料易得且成本低等优点。该材料可作为光致发光绿光材料,也可用作多层有机材料组成的电致发光器件中的发光层磷光材料。



1. 一种基于吡啶基膦配体的阳离子型三核碘化亚铜簇合物绿色磷光材料, 其特征在于: 发光材料的结构式为 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$, 式中 DPPY 为电中性膦配体二苯基-2-吡啶基膦; 室温下该簇合物发光材料为单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数为 $a = 18.9310(13) \text{ \AA}$, $b = 12.4391(6) \text{ \AA}$, $c = 21.7800(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.012(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5078.8(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.804 \text{ g/cm}^3$, 晶体颜色为黄色; 该发光材料结构表现为离子型簇合物, 其中六氟磷酸根为抗衡阴离子, 而阳离子则是由亚铜离子和碘离子、配体 DPPY 络合形成的配位阳离子; 该配位阳离子中亚铜离子采用 CuI_2NP 四面体型配位模式, 其中一个 P 和一个 N 分别来自于两个双齿桥连配体 DPPY 中的 P 和吡啶基团, 而两个 I 则为两个 μ_3 桥连的碘离子; 正是由于这两个碘离子的 μ_3 桥连作用, 以及三个配体 DPPY 的 μ_2 桥连作用, 三个亚铜离子呈三角形结合形成了牢固的三核簇结构; 其分子结构如式 (I):



2. 根据权利要求 1 所述三核碘化亚铜簇合物绿色磷光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤:

- (1) 室温下将 CuI 粉末完全溶于乙腈中, 得到澄清溶液 A;
- (2) 室温下将 DPPY 粉末完全溶于二氯甲烷中, 得到澄清溶液 B;
- (3) 将溶液 B 加入溶液 A 中, 并搅拌使之完全反应, 得到黄色澄清溶液 C;
- (4) 往溶液 C 中加入含 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 的二氯甲烷溶液 D, 并搅拌使之完全反应;
- (5) 最后将反应所得黄色溶液在常温减压下旋蒸至干, 真空干燥, 得到晶状的黄色粉末产物。

3. 根据权利要求 2 所述三核碘化亚铜簇合物绿色磷光材料的制备方法, 其特征在于: 所述三种反应物的摩尔比 $\text{CuI} : \text{DPPY} : \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 为 2 : 3 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述三核碘化亚铜簇合物绿色磷光材料的应用, 其特征在于所述发光材料在 500nm 处有最大发射峰, 可作为光致发光材料, 或用作多层电致发光器件中的发光层发光材料。

一种 Cu_3I_2 阳离子型亚铜簇合物绿色磷光材料

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,涉及光致发光材料领域和电致发光材料领域,特别是涉及有机电致发光材料领域。

背景技术

[0002] 发光材料包括光致发光和电致发光两大类应用领域。光致发光是指物体受到外界光源的照射,从而获得能量产生激发并最终导致发光的现象。紫外辐射、可见光及红外辐射等均可引起光致发光。光致发光材料可用于荧光分析、交通标志、跟踪监测、农用工转换膜、核探测技术中的闪烁体、太阳能转换技术中的荧光集光器等方面。电致发光(electroluminescent,简称 EL),是指发光材料在电场作用下,受到电流和电场的激发而发光的现象,是一种将电能直接转换为光能的发光过程。具有这种性能的材料,可制作成电控发光器件,例如发光二极管(LED)、有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode,简称 OLED)和发光电化学池 LEC(Light-emitting Electrochemical Cell)。而 LED 和 OLED 两大类产品,在先进的平板显示和固态节能照明领域都具有非常诱人的应用前景,并且目前已经显示出了其良好的产业化发展势头。LEC 在固态节能照明领域也具有非常诱人的应用前景。

[0003] 能够产生电致发光的固体材料有很多种,主要包括无机半导体材料、有机小分子材料、高分子材料以及配合物小分子材料。由于 OLED 具有节能、轻薄、无眩光、无紫外线、无红外线、驱动电压低、响应时间短、低温特性好、发光效率高、制造工艺简单、全固态抗震性好、几乎没有可视角度的问题、能够在不同材质的基板上制造、可做成能弯曲的产品等众多优点,近年来备受科技界和产业界的瞩目。而随着社会的发展,OLED 技术已在(或将在)彩电、手机、各种显示器、各种照明用或装饰用灯具、飞机等军事装备的显示终端等领域得到越来越广泛的使用。能用于 OLED 的电致发光材料有荧光材料和磷光材料两种。由于电致发光过程产生 25% 的单重态激子和 75% 三重态激子的特征,而荧光材料只能利用单重态激子,磷光材料则能同时利用单重态激子和三重态激子而发光,因此磷光材料的研发显得尤为重要。

[0004] 磷光材料的研究和开发对象,一般都是金属-有机配合物小分子材料而不是有机小分子,原因在于纯有机分子在室温下磷光很弱,甚至根本不能检测出磷光发射。而配合物小分子材料能够方便地实现磷光发射,而且可以实现高效率的发光,也易于制备和纯化、易于制作成薄膜,因此是目前唯一一类实际用于 OLED 产品发光层的磷光材料。目前 OLED 产品所采用的磷光体为含铱、铕等贵金属的配合物,它们已经显示了较好的使用性能和市场表现。利用这些磷光材料,LEC 器件的性能也已经有了较好的表现。但是该类贵金属配合物存在成本昂贵,尤其是环境风险的问题。因此,目前针对贱金属 Cu(I) 配合物磷光材料的研发备受关注,Cu(I) 配合物很廉价、无环境风险,因此研究和开发新型的性能优良的 Cu(I) 配合物发光材料具有重大的意义和很好的市场应用前景。

[0005] 更具体地进行分析,目前在售的 OLED 用绿色磷光材料都是贵金属铱和铂等的配

合物,虽然它们在性能上已有较好的表现,但是其昂贵的价格也影响到 OLED 最终产品的推广应用和市场表现。而用 Cu(I) 配合物作为绿色磷光材料则由来已久 (N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, Top. Curr. Chem. 2007, 280, 69-115.), 这种廉价的 Cu(I) 配合物发光材料可由 Cu(I) 离子和合适的有机配体方便地制备,只是在 OLED 工作温度范围其发光强度尚达不到应用需求。因此开发新型廉价的 Cu(I) 配合物绿色磷光材料具有重大的实际应用价值。

发明内容

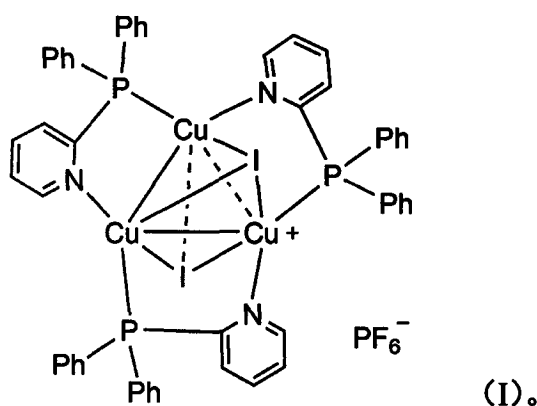
[0006] 本发明的目的是提供一种新的绿色磷光三核碘化亚铜配位簇合物材料及其制备方法。通过 Cu(I) 盐和有机配体的溶液配位反应,方便且廉价地制备获得了发光性能和热稳定性良好的 Cu(I) 配合物发光材料,其绿色磷光发光强度很大,而且其发光衰减特征非常符合 OLED 器件或 LEC 器件对材料磷光发光寿命的要求,将其应用于 OLED 或 LEC 器件发光层材料有利于产品成本的降低。

[0007] 本发明的技术方案之一,是提供一种新的绿色磷光三核碘化亚铜配位簇合物材料,由 Cu(I) 盐与配体进行配位反应得到,其分子结构为 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$; 式中 DPPY 为电中性磷配体二苯基-2-吡啶基磷。

[0008] 所述发光材料为单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数为

$a = 18.9310(13) \text{ \AA}$, $b = 12.4391(6) \text{ \AA}$, $c = 21.7800(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.012(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5078.8(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.804 \text{ g/cm}^3$, 晶体颜色为黄色; 该发光材料结构表现为离子型簇合物,其中六氟磷酸根为抗衡阴离子,而阳离子则是由亚铜离子和碘离子、配体 DPPY 络合形成的配位阳离子; 该配位阳离子中亚铜离子采用 CuI_2NP 四面体型配位模式,其中一个 P 和一个 N 分别来自于两个双齿桥连配体 DPPY 中的 P 和吡啶基团,而两个 I 则为两个 μ_3 桥连的碘离子; 正是由于这两个碘离子的 μ_3 桥连作用,以及三个配体 DPPY 的 μ_2 桥连作用,三个亚铜离子呈三角形结合形成了牢固的三核簇结构; 其分子结构如式 (I):

[0009]



[0010] 所述发光材料应用于绿光磷光材料,该材料受到很宽波长范围 (300-500nm) 的紫外光或可见光的激发,都能发出很强的绿色光,其最大发光波长为 500nm,色坐标值为 (0.2459, 0.4200), 发光寿命为 3 微秒。

[0011] 所述绿色磷光发光材料用作多层有机材料组成的电致发光器件中的发光层磷光材料。

[0012] 本发明的技术方案之二,是提供一种绿色磷光三核碘化亚铜簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 的制备方法。该制备方法是由 CuI 的乙腈溶液和 DPPY 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 的二氯甲烷溶液分步混合反应,最后旋蒸产生产物的晶体粉末而实现。其具体实施方案分为五个步骤:

[0013] (1) 室温下将 CuI 粉末完全溶于乙腈中,得到澄清溶液 A;

[0014] (2) 室温下将 DPPY 粉末完全溶于二氯甲烷中,得到澄清溶液 B;

[0015] (3) 将溶液 B 加入溶液 A 中,并搅拌使之完全反应,得到黄色澄清溶液 C;

[0016] (4) 往溶液 C 中加入含 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 的二氯甲烷溶液 D,并搅拌使之完全反应;

[0017] (5) 最后将反应所得黄色溶液在常温减压下旋蒸至干,真空干燥,得到晶状的黄色粉末产物。

[0018] 本发明的制备方法中,所述三种反应物的摩尔比 $\text{CuI} : \text{DPPY} : \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 为 2 : 3 : 1。

[0019] 本发明的有益效果首先是所提供的绿色磷光三核碘化亚铜簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$,其中引入刚性的吡啶基膦配体有利于分子激发态发光,碘离子的引入使得激发态的成分呈现金属 Cu 和卤素 I 到配体的电荷跃迁 $\{(M+X)\text{LCT}\}$ 的特征,能有效促进系间窜越,而桥基碘、桥基 DPPY 配体以及 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 有效的金属间相互作用的存在,使得该三核碘化亚铜簇合物结构具有特别大的刚性特征,能有效抑制分子激发态的结构畸变相关非辐射衰减过程,因而该簇合物材料具有好的磷光发射性能。该配位簇合物材料既具备廉价和易于纯化的优点,而且具有很好的溶解性和热稳定性,为发光材料的进一步应用提供了技术支持。

[0020] 本发明的有益效果,其次是制备绿色磷光三核碘化亚铜簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 的方法,具有工艺简便,所用设备简单,原料简单易得,生产成本低,可以在很短的时间内得到具有很高产率的产物等优点。

附图说明

[0021] 图 1. 磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 分子的单晶结构图。

[0022] 图 2. 磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 分子在单胞内及其周边空间的堆积图。

[0023] 图 3. 磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 的 X-射线粉末衍射图谱:(a) 为根据实施例 2 中单晶结构数据计算获得的图谱;(b) 为本发明实施例 1 中所得粉末的图谱。

[0024] 图 4. 磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 的热重分析曲线,横坐标表示温度,纵坐标表示重量百分数。

[0025] 图 5. 磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱图。

[0026] 图 6. 磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 微晶样品在 500 纳米监控波长下测定的激发图谱。

[0027] 图 7. 磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 微晶样品在 420 纳米波长光激发下测定的光发射图谱。

具体实施方式

[0028] 本发明的实现过程和材料的性能由实施例说明:

[0029] 实施例 1

[0030] 大量的磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 微晶样品的制备：称取 0.4mmol (76mg) CuI 溶于 20mL 乙腈溶液中，得到澄清溶液 A；再称取 0.6mmol (158mg) 的二苯基-2-吡啶磷 (DPPY) 溶于 10mL 二氯甲烷中，得到无色澄清溶液 B，将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中，搅拌完全反应后成为黄色澄清溶液 C；然后称取 0.2mmol (75mg) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ 溶于 10mL 二氯甲烷中，得到无色透明溶液 D；再将 D 缓慢地加入到上述混合溶液 C 中，室温下再搅拌使之充分反应，最后将所得黄色溶液过滤，并旋蒸除去所有溶剂，真空干燥，得到黄色晶体粉末即为产物，产率 95%（以 Cu 计）。

[0031] 实施例 2

[0032] 合成磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 的单晶：称取实施例 1 所得黄色晶体产物粉末 50mg，重新用 10mL 二氯甲烷完全溶解后过滤，在滤液上覆盖异丙醇促使产物结晶，静置数天后析出大量黄色片状晶体。挑选一颗 $0.48\text{mm} \times 0.23\text{mm} \times 0.17\text{mm}$ 尺寸的黄色晶体用于 X-射线单晶结构测试。该化合物的分子结构图示于附图 1，其晶胞堆积结构图示于附图 2。

[0033] 对磷光簇合物材料 $[(\text{Cu}_3\text{I}_2)(\text{DPPY})_3]\text{PF}_6$ 的纯相晶体样品进行了一系列性能测试。对本发明材料晶体进行了稳态荧光测试，结果表明该材料在不同的激发波长作用下，都能发射出强烈的绿色光，色坐标值为 (0.2459, 0.4200)，具体的激发光谱和发射光谱如附图 6 和附图 7 所示。而对该材料的瞬态荧光测试表明，其发光寿命为 3 微秒，属于磷光发射。可见，该材料可应用于多种波长激发的绿色磷光材料，也非常适合用于 OLED 或 LEC 器件发光层的绿色磷光材料。

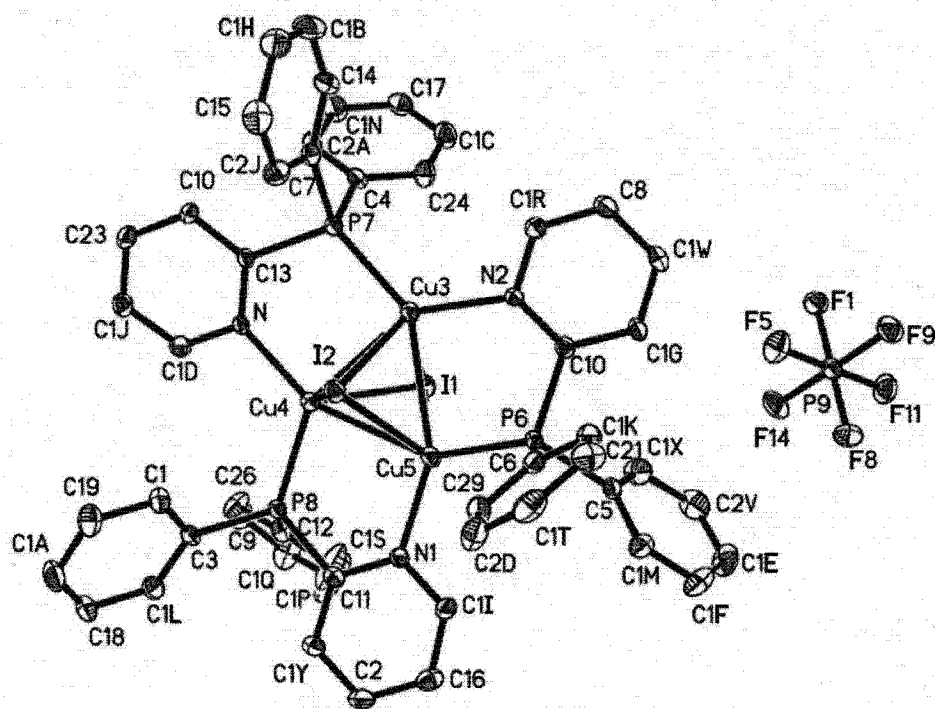


图 1

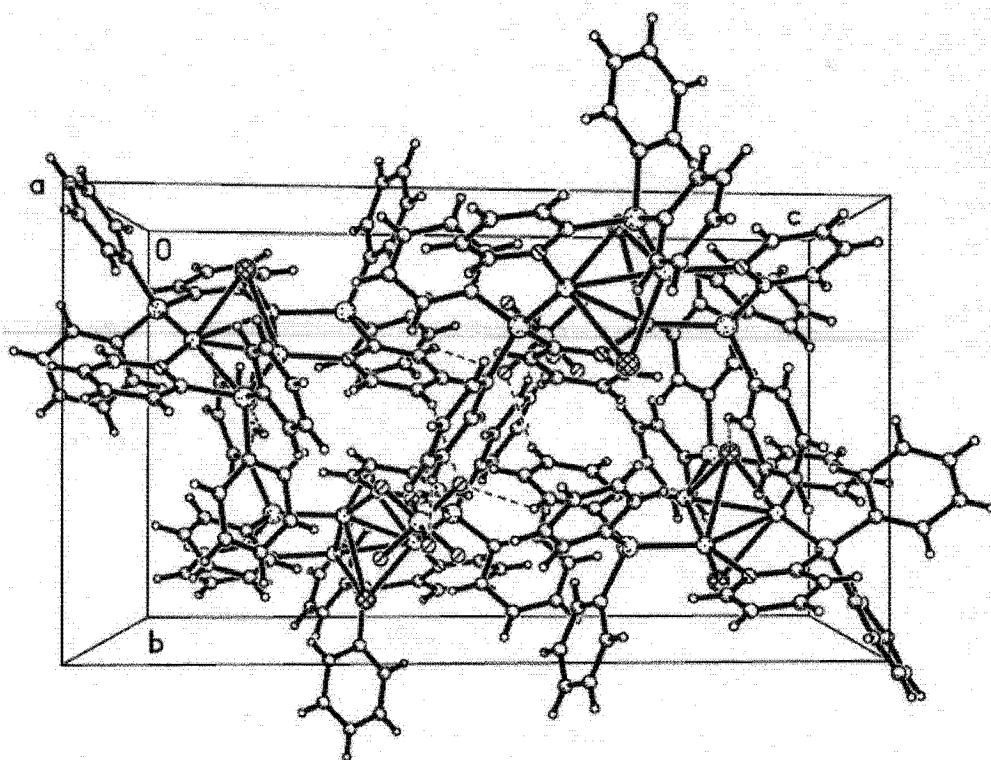


图 2

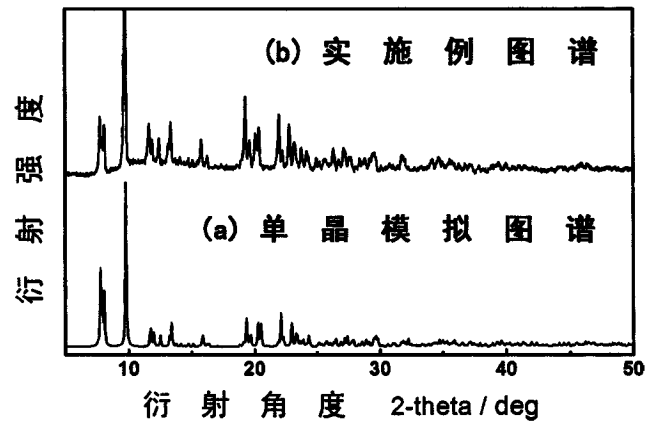


图 3

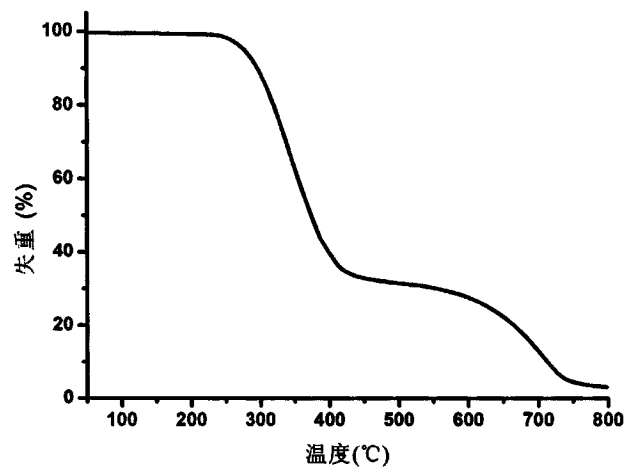


图 4

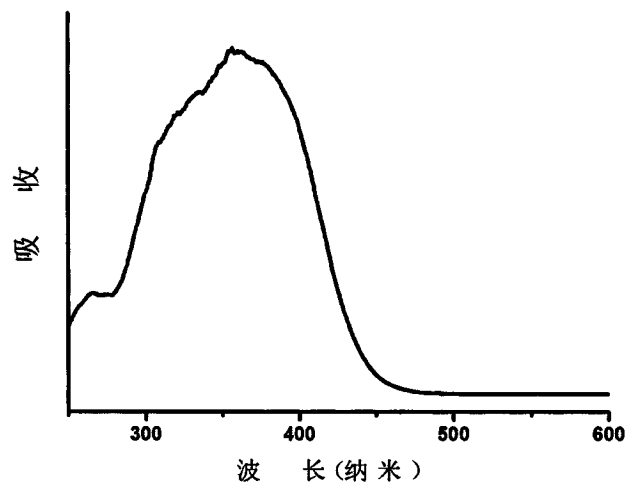


图 5

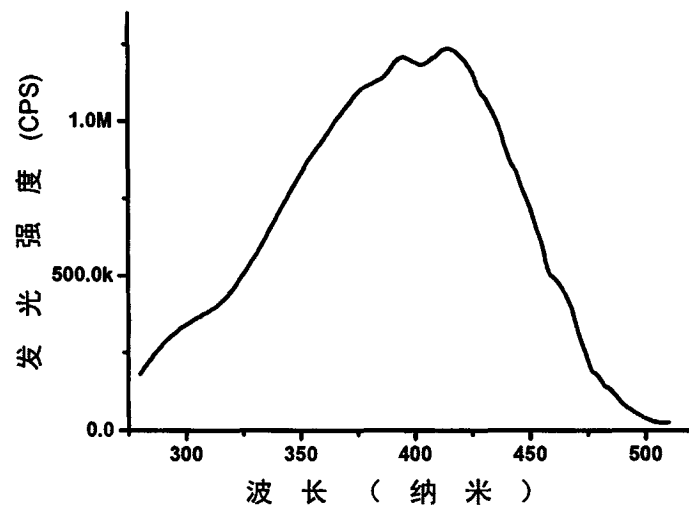


图 6

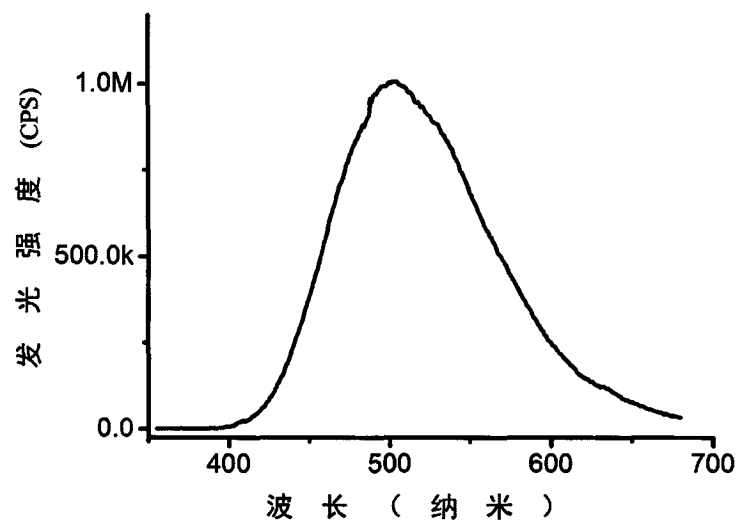


图 7

专利名称(译)	一种Cu ₃ I ₂ 阳离子型亚铜簇合物绿色磷光材料		
公开(公告)号	CN104910897A	公开(公告)日	2015-09-16
申请号	CN201510353132.7	申请日	2015-06-17
[标]申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
申请(专利权)人(译)	中国计量学院		
当前申请(专利权)人(译)	中国计量学院		
[标]发明人	柴文祥 宋莉 洪明卫 邓德刚 赵士龙 陶晓栋 魏钦华 陈海潮		
发明人	柴文祥 宋莉 洪明卫 邓德刚 赵士龙 陶晓栋 魏钦华 陈海潮		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/50 H01L51/54		
其他公开文献	CN104910897B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种基于吡啶基膦配体的阳离子型三核碘化亚铜簇合物绿色磷光材料及其制备方法。本发明的磷光簇合物，由一价铜盐与配体络合得到，其分子结构为[(Cu₃I₂)(DPPY)₃]PF₆，式中DPPY为电中性膦配体二苯基-2-吡啶基膦。所述簇合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点，而且具有高的热稳定性。该材料是由CuI的乙腈溶液和DPPY、Cu(CH₃CN)₄PF₆的二氯甲烷溶液分步混合反应得到，具有工艺简便、设备简单、原料易得且成本低等优点。该材料可作为光致发光绿光材料，也可用作多层有机材料组成的电致发光器件中的发光层磷光材料。

