



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108795417 A

(43)申请公布日 2018.11.13

(21)申请号 201710310448.7

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 中国计量大学

地址 310018 浙江省杭州市江干区下沙高教园区学源街258号

(72)发明人 柴文祥 朱秋梦 宋莉 魏钦华 秦来顺 郭驾宇 沈杭燕

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

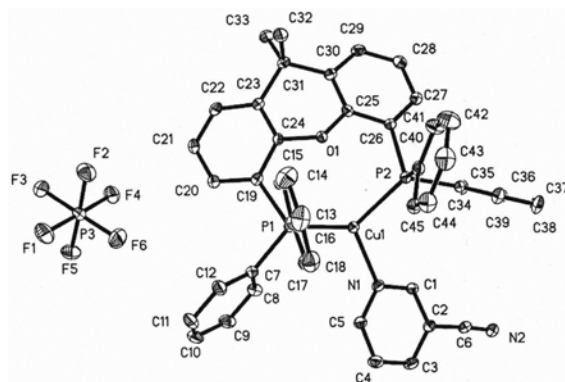
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

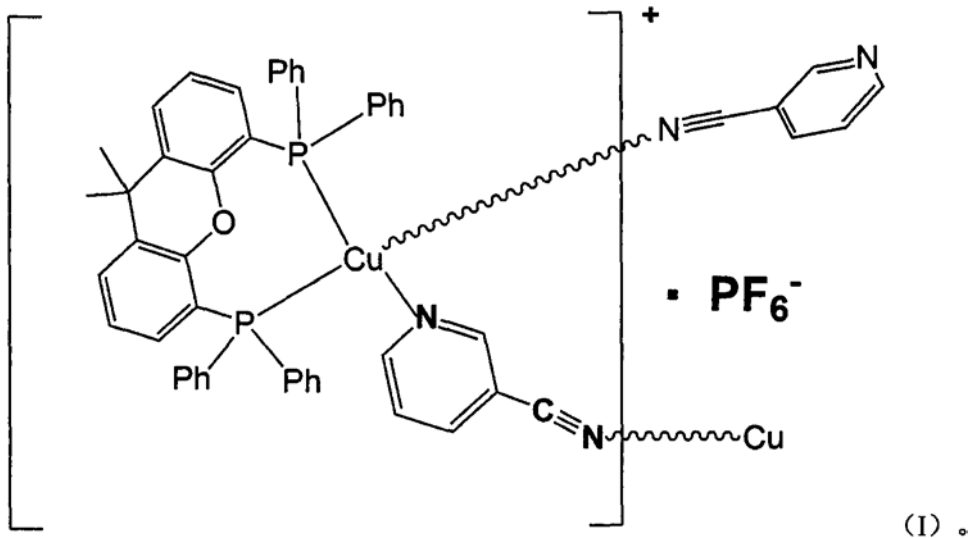
一种链式结构的亚铜配合物黄绿色磷光材料

(57)摘要

本发明公开了一种晶型的基于一维聚合链式结构的黄绿色磷光亚铜配合物发光材料及其制备方法。本发明的磷光配合物，由一价铜盐与配体配位组装得到，其分子结构为[Cu(Xantphos)(3-CNPy)]n(PF6)n，式中Xantphos为电中性双膦配体4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽，3-CNPy为含氮杂环配体3-氰基吡啶，n为高聚物结构的重复单元数，类似聚合度。所述配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Cu(CH3CN)4PF6与配体的乙腈/二氯甲烷溶液直接混合反应得到，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黄绿光磷光材料，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. 一种晶型的基于一维聚合链式结构的黄绿色磷光亚铜配合物发光材料,其特征在于:发光材料的结构式为 $[Cu(Xantphos)(3-CNPy)]_n(PF_6)_n$,式中Xantphos为电中性双膦配体4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽,3-CNPy为含氮杂环配体3-氰基吡啶,n为高聚物结构的重复单元数,类似聚合度;上述配合物磷光材料为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数为 $a=15.0438(7)\text{ \AA}$, $b=13.4200(5)\text{ \AA}$, $c=25.3937(9)\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.933(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=5033.6(3)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.512\text{g/cm}^3$,材料的晶体颜色为黄绿色;该发光材料结构表现为离子型配合物,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配体3-CNPy、Xantphos配位组装形成的一维聚合链式结构的配位阳离子;该配合物阳离子中亚铜离子采用 CuN_2P_2 四面体型配位模式,其中两个N分别来自于一个氮配体3-CNPy中的氰基和另一个3-CNPy中的吡啶基团,两个P来自于一个双齿螯合的膦配体Xantphos;其分子结构如式(I):



2. 根据权利要求1所述亚铜配合物黄绿色磷光材料的制备方法,其方法包括以下步骤:

- (1) 室温下将 $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ 粉末溶解在乙腈中;
- (2) 室温下将Xantphos粉末溶解在二氯甲烷中;
- (3) 将上述两种溶液混合,并搅拌使之充分反应,得到澄清溶液A;
- (4) 室温下将3-CNPy粉末溶解在乙腈中,再加入溶液A中混合搅拌,使之充分发生配位反应得溶液B;

(5) 将所得溶液B在室温下进行减压旋蒸,真空干燥,得到的黄绿色晶体即为发光材料产物;上述的三种反应物的摩尔比 $Cu(CH_3CN)_4PF_6:Xantphos:3-CNPy$ 为1:1:1。

3. 根据权利要求1所述亚铜配合物黄绿色磷光材料的应用,其特征在于所述发光材料的发光光谱呈现单峰特征,峰值发光波长为530nm,可作为黄绿光发射光致发光材料,或用作多层电致发光器件中的发光层发光材料。

一种链式结构的亚铜配合物黄绿色磷光材料

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] 当今的社会,随着全球科技革命的发展,电子计算机产业取得空前重大成就,传统的信息显示系统由于各种缺点已经满足不了人们日益的需求。人们开始寻找能够应对快速高效信息显示技术的需求的显示材料。经过大量研究发现,有机电致发光设备(OLED)在对比度、分辨率、能耗、发光效率和可挠曲性方面都具有优异表现,因此逐渐成为了研究和开发人员的新宠。目前,OLED已经在商业、通信、工作、交通等领域崭露头角。OLED高效的电光转换技术也将会成为最具竞争潜力的新一代照明技术,成为未来发光材料的重要发展方向。

[0003] 有机电致发光简称OEL,是由电能激发有机材料而发光的现象,而OLED就是其中最突出的代表。OLED是一种由多层有机薄膜结构形成的电致发光器件,它很容易制作而且只需要较低的驱动电压。OLED是一种高亮度、宽视觉、全固化的电致发光器件,它具有结构简单,成品率高、成本低,主动发光、响应速度快,分辨率高等优点;并且驱动电压低、全固态、非真空器件,具有抗振荡、耐低温性能,被认为是未来最有可能替代液晶显示器,世界各国和几大著名企业都已经投入了大量的研发力量。而在OLED的制备和优化中,发光材料的选择至关重要。

[0004] 历史上有关有机电致发光的报道最早应该是1963年,Pope等发现了电致发光,并用蒽单晶制备了有机发光器件。但是由于器件的发光现象需要在大于100V的电场电压条件下才能被观察到,而且量子效率也十分低下。当时人们无法解决这些问题,导致有机电致发光一直没有实质性的进展。到了1982年,Vincett等尝试采用真空沉积有机薄膜的制备方法首次获得了驱动电压低于30V的发光器件(Thin Solid Films,1982,94,171)。直到1987年,美国柯达公司的Tang等尝试采用真空蒸镀成膜法,设计将苯胺-TPD作为空穴传输层,同时将较强电子传输能力的配合物AlQ(8-羟基喹啉铝)作为发光层,发明了“三明治”式的有机发光二极管(Applied Physics Letters,1987,51,913.)。该器件取得了驱动电压小于10V,发光亮度高达 $1000\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$,发光效率 1.51lm/W 的开创性成果。这个突破性的进展,使得有机电致发光材料得以应用于实际,开始走上实现技术实用化和商业化的道路,推动这个领域发展成为近四十年来一个研究热点。继这之后1989年,发光材料被掺杂进发光层,结果得到了显示红、黄、蓝绿色的电致发光器件,这个研究结果表明了有机电致发光在多色显示方面具有巨大的潜力。1999年,马於光等将亚铜配合物作为发光材料引入OLED器件中,尝试通过配合物磷光材料提高OLED发光效率并降低成本(Advanced Materials 1999,11,852.)。虽然所得器件的PLQY值过低,材料的应用价值不大,但是由此开辟了亚铜配合物发光材料在OLED领域的应用。

[0005] 回顾OLED的发展史,为了制备高发光效率的OLED器件,人们合成并研究了大量的

过渡金属配合物,比如铱(Ir)、金(Au)、铂(Pt)等。到目前为止,基于磷光Ir配合物的OLED保持了最高的发光效率。但是铱在自然界中含量很低、且价格昂贵,严重阻碍了其商业化进展。因此,引入低成本的亚铜配合物磷光材料就成为了一个很好的解决方案,当然,前提是需要实现的高发光效率和稳定性等。归纳来说,相对于那些贵金属元素配合物,亚铜配合物主要有以下几个方面的优势:1、价格昂贵的贵金属,制约着商业化,而铜具有廉价、环保、无毒等优势;2、与铱配合物相同,亚铜配合物OLED的理论内量子效率可以达到100%;3、Cu(I)配合物的配位模式非常丰富,可以分别和2、3、4个配位原子配位,形成直线型、平面三角型、四面体结构的单核配合物以及一维、二维、三维等无线结构的多核配合物,亚铜配合物多样的化学结构决定了它具备丰富的光物理性质。因其在光物理和光化学方面的突出表现,亚铜配合物材料在电致发光领域的应用日益受到中外科学家和相关业界人士的重视。

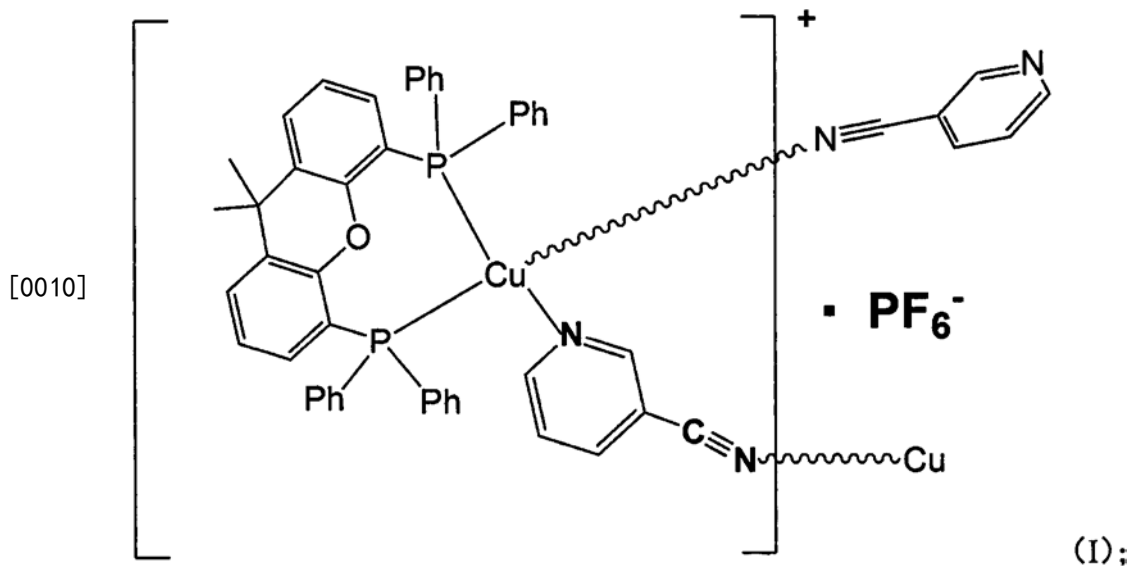
[0006] 目前在售的OEL用橙/黄色磷光材料都是贵金属铱和铂等的配合物,虽然性能上有较好的表现,但昂贵的价格也影响到OEL最终产品的推广应用和市场表现。而Cu(I)配合物作为橙/黄色磷光材料则由来已久,只是发光性能达不到需求,因此研发发光效率及热稳定性都好的Cu(I)配合物发光材料,对于发展OEL等相关产业都具有重要现实意义。

发明内容

[0007] 本发明内容的目的是提供一种一维聚合链式结构的黄绿色磷光亚铜配合物发光材料及其制备方法。通过亚铜离子与配体的溶液发生配位组装反应,方便且廉价地制备获得了发光性能和热稳定性良好的亚铜配合物发光材料,其黄绿色磷光发光强度大、热稳定性好,而且其发光衰减特性非常符合OLED器件对材料磷光发光寿命的要求,将其应用于OLED发光层材料有利于产品成本降低。

[0008] 本发明的技术方案之一,是提供一种新的一维聚合链式结构的黄绿色磷光亚铜配合物发光材料,由一价铜铜源 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 与配体依次发生配位组装聚合反应得到,其分子结构为 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPY})]_n(\text{PF}_6)_n$,式中Xantphos为电中性双膦配体4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽,3-CNPY为含氮杂环配体3-氰基吡啶,n为高聚物结构的重复单元数,类似聚合度。

[0009] 所述发光材料为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数为 $a=15.0438(7)\text{ \AA}$, $b=13.4200(5)\text{ \AA}$, $c=25.3937(9)\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.933(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=5033.6(3)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.512\text{g/cm}^3$,材料的晶体颜色为黄绿色;该发光材料结构表现为离子型配合物,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配体3-CNPY、Xantphos配位组装形成的一维聚合链式结构的配位阳离子;该配合物阳离子中亚铜离子采用 CuN_2P_2 四面体型配位模式,其中两个N分别来自于一个氮配体3-CNPY中的氰基和另一个3-CNPY中的吡啶基团,两个P来自于一个双齿螯合的膦配体Xantphos;其分子结构如式(I):



[0011] 所述发光材料应用于黄绿色磷光材料,该材料受到很宽波长范围(300-450nm)的紫外光或可见光的激发,都能发出很强的黄绿色光,其发光光谱呈现单峰特征,峰值发光波长为530nm,色坐标为(0.3442,0.5165),发光寿命为0.9微秒。

[0012] 本发明的技术方案之二,是提供一种一维聚合链式结构的黄绿色磷光亚铜配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 的制备方法。该制备方法是由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 与配体3-CNPy和Xantphos的乙腈/二氯甲烷溶液混合发生配位反应,最后析出得到晶体粉末的产物而实现。其具体实施方案分为五步骤:

[0013] (1) 室温下将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末溶解在乙腈中;

[0014] (2) 室温下将Xantphos粉末溶解在二氯甲烷中;

[0015] (3) 将所述两种溶液混合,并搅拌使之充分反应,得到澄清溶液A;

[0016] (4) 室温下将3-CNPy粉末溶解在乙腈中,再加入溶液A中混合搅拌,使之充分发生配位反应得溶液B;

[0017] (5) 将所得溶液B在室温下进行减压旋蒸,真空干燥,得到黄绿色晶体即为发光材料产物。

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

[0019] 本发明的有益效果首先是所提供的一种新型的一维聚合链式结构的黄绿色磷光亚铜配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$,其中引入的吡啶基团有利于分子激发态发光,金属Cu到配体的电荷跃迁(MLCT)的存在有效促进系间窜越,而大量苯环等基团的存在,以及双齿螯合的大位阻双膦配体Xantphos的存在,造成Cu(I)周围配体存在有效空间位阻,可抑制分子激发态的非辐射衰减,配体Xantphos为多芳环的配体,材料分子总体呈现一维聚合结构,这都大大增加了材料分子的刚性特征,因而该分子材料具有好的磷光发射性能。该配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,其次是制备一种新型的一维聚合链式结构的黄绿色磷光亚铜配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 的方法,具有工艺简便,所用设备简单,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. 磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 分子中不对称单元的单晶结构图。

[0022] 图2. 磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 分子在单胞内及其周边空间的堆积图。

[0023] 图3. 磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱图。

[0024] 图4. 磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 晶体样品在360纳米波长光激发下测定的光发射谱图。

[0025] 图5. 磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 晶体样品在405纳米波长光激发下测定的光发射谱图。

[0026] 图6. 磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 晶体样品在530纳米监控波长下测定的激发谱图。

具体实施方式

[0027] 本发明的实现过程和材料的性能由实施例说明：

[0028] 实施例1

[0029] 大量的磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 晶体样品的制备：称量0.037g (0.1mmol)的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$, 0.058g (0.1mmol)的Xantphos, 0.011g (0.1mmol)的3-CNPy; 分别用5ml的乙腈和二氯甲烷溶解后依次混合, 充分搅拌使之充分发生配位反应, 得到黄绿色澄清溶液; 将上述溶液在室温下减压旋蒸除去所有溶剂, 最终得到黄绿色晶体产物, 产率为91% (以Cu计算)。

[0030] 实施例2

[0031] 合成黄绿色磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 的单晶：称量0.037g (0.1mmol)的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$, 0.058g (0.1mmol)的Xantphos, 0.011g (0.1mmol)的3-CNPy; 分别用5ml的乙腈和二氯甲烷溶解后依次混合, 充分搅拌使之充分发生配位反应, 得到黄绿色澄清溶液; 过滤后, 在溶液上层覆盖正己烷促使产物结晶, 静置几天后有大量黄绿色针状晶体析出。挑选一颗0.49mm*0.36mm*0.30mm尺寸的黄绿色针状晶体用于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。

[0032] 对黄绿色磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(3\text{-CNPy})]_n(\text{PF}_6)_n$ 的纯相晶体样品进行了一些列性能测试。对本发明材料晶体进行了稳态荧光测试, 结果表明该材料在激发波长作用下, 能发射出强烈的黄绿色磷光, 色坐标值为(0.3442, 0.5165), 具体的激发光谱和发射光谱如附图4、附图5和附图6所示。而对该材料的瞬态荧光测试表明, 其发光寿命为0.9微秒, 属于磷光发射。可见, 该材料可应用于多种波长激发的黄绿色磷光材料, 也非常适合用于OLED发光层的黄绿色磷光材料。

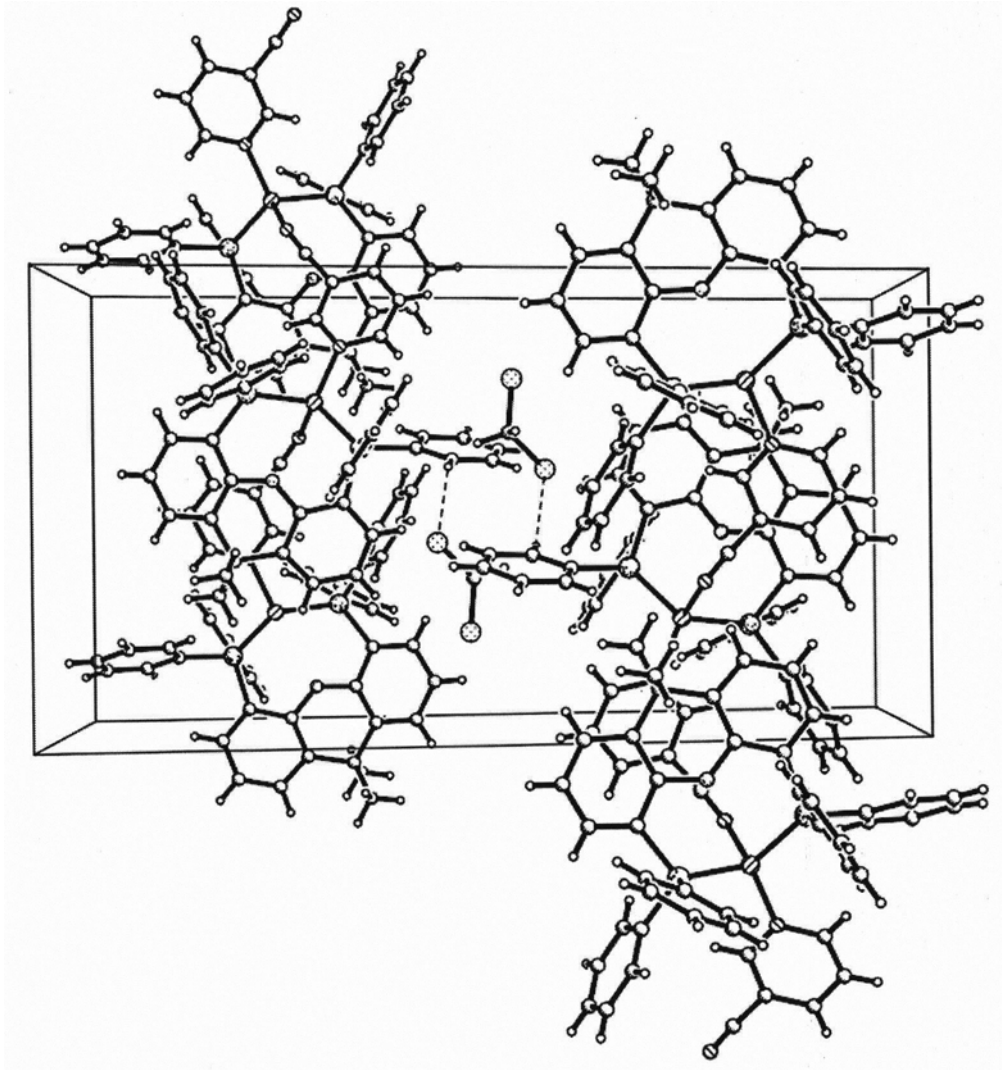


图2

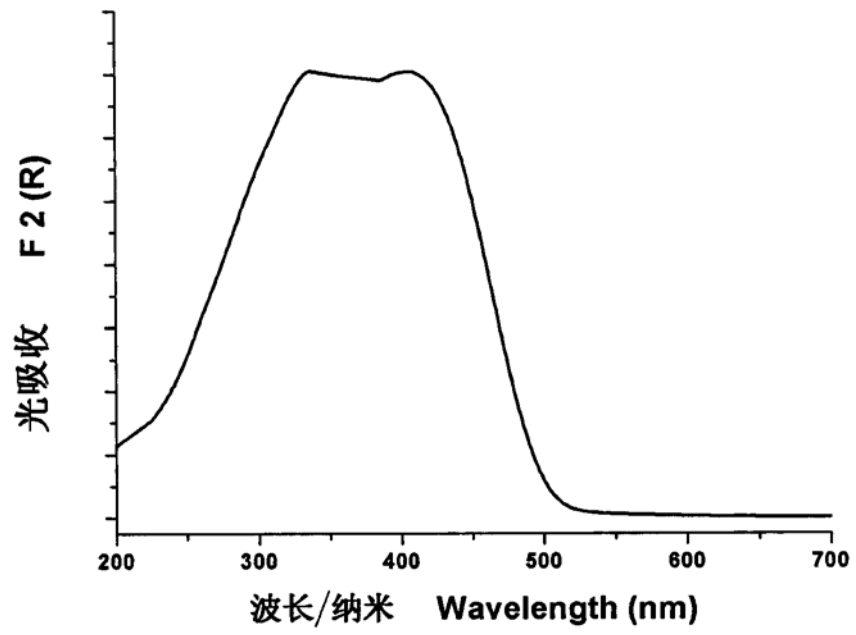


图3

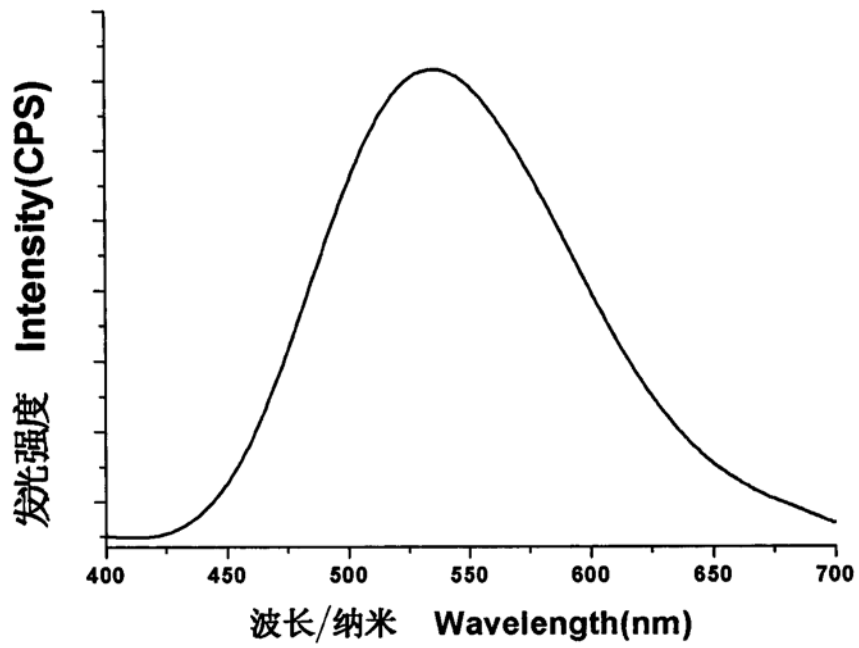


图4

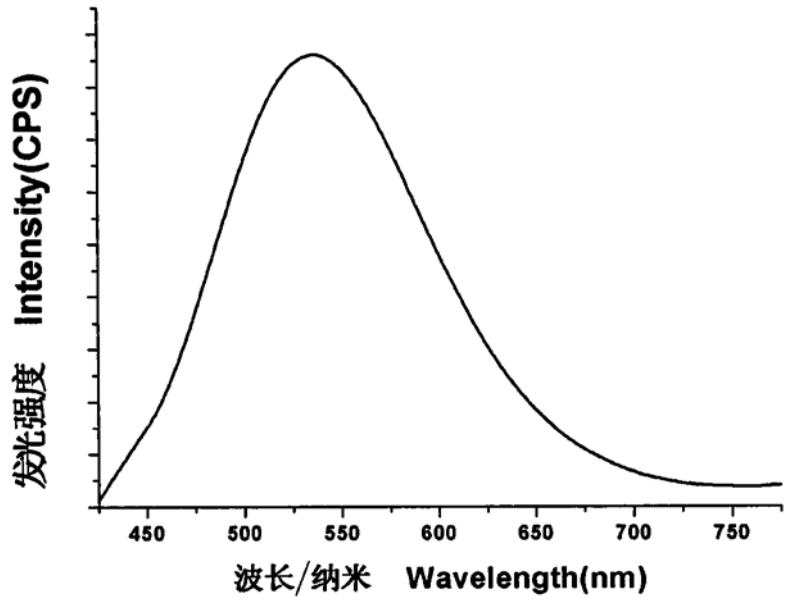


图5

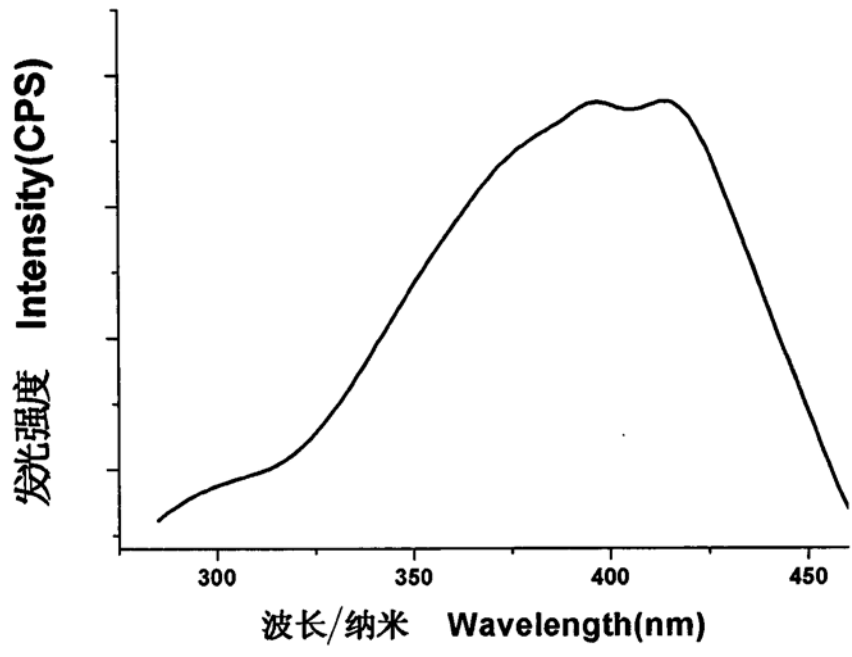


图6

专利名称(译)	一种链式结构的亚铜配合物黄绿色磷光材料		
公开(公告)号	CN108795417A	公开(公告)日	2018-11-13
申请号	CN2017110310448.7	申请日	2017-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
当前申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
[标]发明人	柴文祥 朱秋梦 宋莉 魏钦华 秦来顺 郭驾宇 沈杭燕		
发明人	柴文祥 朱秋梦 宋莉 魏钦华 秦来顺 郭驾宇 沈杭燕		
IPC分类号	C09K11/06 C08G83/00 H01L51/54		
CPC分类号	C08G83/008 C09K11/06 C09K2211/188 H01L51/0091		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种晶型的基于一维聚合链式结构的黄绿色磷光亚铜配合物发光材料及其制备方法。本发明的磷光配合物，由一价铜盐与配体配位组装得到，其分子结构为 $[Cu(Xantphos)(3-CNPy)]_n(PF_6)_n$ ，式中Xantphos为电中性双膦配体4, 5-双二苯基膦-9, 9-二甲基氧杂蒽，3-CNPy为含氮杂环配体3-氰基吡啶，n为高聚物结构的重复单元数，类似聚合度。所述配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 $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ 与配体的乙腈/二氯甲烷溶液直接混合反应得到，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黄绿光磷光材料，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。

