



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106497552 B

(45)授权公告日 2018.12.11

(21)申请号 201610931711.X

C01B 32/15(2017.01)

(22)申请日 2016.10.31

B82Y 20/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B82Y 40/00(2011.01)

申请公布号 CN 106497552 A

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(43)申请公布日 2017.03.15

C09D 5/22(2006.01)

(73)专利权人 清华大学

审查员 周思

地址 100084 北京市海淀区清华园北京

100084-82信箱

专利权人 中晟国际能源有限公司

(72)发明人 周明 李奇军

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

公司 11002

代理人 李相雨

(51)Int.Cl.

C09K 11/07(2006.01)

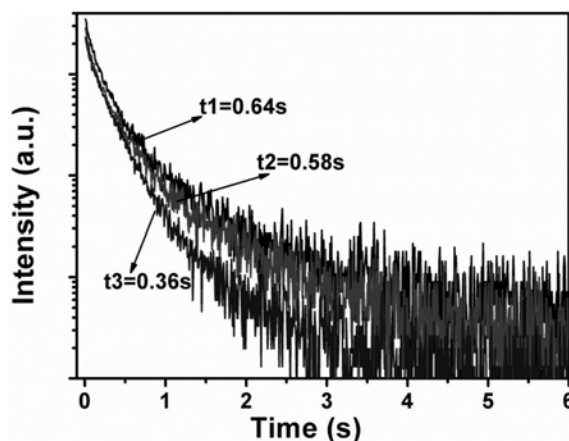
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于发光材料技术领域,具体涉及一种纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用。所述制备方法包括以下步骤:S1、将富含N元素和O元素的碳量子点与缩二脲按1:40~40000的质量比混合溶解在水或乙醇中,搅拌均匀得到反应混合液;S2、将步骤S1所得反应混合液进行过滤,将所得滤过物依次经干燥和研磨,即得。本发明所述方法,原料纯有机、价格低廉、环境友好,合成方法简单、常温常压下即可操作,适合大规模生产;所制备的纯有机室温磷光材料安全绿色环保,衰减寿命长,衰减时间可达数秒,在发光器件、磷光涂料或防伪等方面具有重要的推广应用价值。



1. 一种纯有机室温磷光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将富含N元素和O元素的碳量子点与缩二脲按1:40~40000的质量比混合溶解在水或乙醇中,搅拌均匀得到反应混合液;

S2、将步骤S1所得反应混合液进行过滤,将所得滤过物依次经干燥和研磨,即得。

2. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述碳量子点中N元素的质量分数为10%~25%;和/或,所述碳量子点中O元素的质量分数为10%~25%。

3. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述碳量子点是以叶酸为原料制备而成。

4. 根据权利要求3所述方法,其特征在于,所述碳量子点以叶酸为原料,由包括如下步骤的方法制备而成:

S11、将叶酸溶解在去离子水中,充分搅拌,得到混合溶液,所述叶酸与去离子水的质量比为1:50~150;

S12、将步骤S11所得混合溶液在150~300℃下反应1~3小时,得到初始溶液;

S13、将步骤S12所得初始溶液进行离心,取上层清液,并将所述清液干燥,即得。

5. 根据权利要求4所述方法,其特征在于,

步骤S13中所述离心的方式为:在转速3000~10000转/分钟下,离心5~30分钟;

和/或,步骤S13中所述干燥的方式为:冷冻干燥12~96小时。

6. 根据权利要求5所述方法,其特征在于,步骤S13中所述离心的方式为:在转速8000~10000转/分钟下,离心10~30分钟。

7. 根据权利要求5所述方法,其特征在于,步骤S13中所述干燥的方式为:冷冻干燥60~80小时。

8. 根据权利要求1~7任一项所述方法,其特征在于,

步骤S1中所述碳量子点与缩二脲的质量比为1:260~4000;

和/或,步骤S1中所述水或乙醇的质量为缩二脲质量的10~12倍。

9. 根据权利要求1~7任一项所述方法,其特征在于,

步骤S2中所述干燥方式为烘干,且烘干温度为25~100℃,烘干时间为12~48小时;

或,步骤S2中所述干燥方式为冻干,且冻干温度为-45~-55℃,冻干时间为24~48小时。

10. 一种权利要求1~9任一项所述方法制备的纯有机室温磷光材料。

11. 权利要求10所述纯有机室温磷光材料的应用。

12. 根据权利要求11所述应用,其特征在于,所述纯有机室温磷光材料在发光器件、磷光涂料或防伪方面的应用。

一种纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,具体涉及一种纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 磷光材料是指激发光照射停止后仍能发光,并持续一段时间的材料,相对于荧光材料具有较长的衰减寿命,因此在防伪,信息加密和显示领域有着重要的应用价值。纯有机室温磷光材料不含重金属在室温条件下就能观察到磷光现象,相比于有机金属磷光材料,价格低廉、安全无毒有着广泛的应用前景。然而纯有机室温磷光材料非常稀缺,现有的制备方法均不适合大规模制备,制备过程繁琐、复杂通常需要反复分离、提纯;合成条件严格、苛刻,通常需要高温、高压、无氧、无水条件;合成过程中使用有毒、易挥发的有机溶剂,这严重限制了磷光材料的大规模应用。此外,为了防止氧气对磷光的淬灭,通常是将发光分子分散到特定形状的基质中(PVA,PMMA,PVP)制备纯有机磷光材料,特定的形状极大的限制了磷光材料的应用。

[0003] 碳量子点因具有良好的水溶性、稳定性、低毒性、耐光漂白以及很好的生物相容性,有望替代有机染料和多含重金属的半导体量子点在生物成像与传感、荧光图案构建、编码学以及光电器件中的应用。基于碳量子的复合材料作为感光材料正被广泛的应用于照明与显示。目前,对于碳量子的复合材料研究和应用绝大多数是基于荧光性能的,对于磷光方面鲜有涉及。以价格低廉的碳量子点为原料制备纯有机室温磷光材料有着广阔的应用前景。现有技术中还没有基于碳量子点在常温下大规模制备纯有机室温磷光材料的方法。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种纯有机室温磷光材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0005] S1、将富含N元素和O元素的碳量子点与缩二脲按1:40~40000的质量比混合溶解在水或乙醇中,搅拌均匀得到反应混合液;

[0006] S2、将步骤S1所得反应混合液进行过滤,将所得滤过物依次经干燥和研磨,即得。

[0007] 本发明所述乙醇为商业用的无水乙醇,其乙醇含量 $\geq 99.7\%$ 。

[0008] 本发明所述方法,以缩二脲和富含N元素和O元素的碳量子点为原料,所述原料纯有机、价格低廉、环境友好,合成方法简单、常温常压下即可操作,适合大批量生产;本发明所述方法以缩二脲为分散基质,通过氢键结合将富含N、O元素的碳量子点均匀吸附在缩二脲表面,氢键作用有效抑制了富含N、O元素的碳量子点的三重态非辐射跃迁,实现了长寿命的磷光发射,衰减时间可达数秒。所制备的纯有机室温磷光材料安全绿色环保,衰减寿命长。

[0009] 本发明所述方法,所述碳量子点中N元素的质量分数为10%~25%;和/或,所述碳量子点中O元素的质量分数为10%~25%。

[0010] 本发明所述方法,所述碳量子点是以叶酸为原料,优选由包括如下步骤的方法制备而成:

[0011] S11、将叶酸溶解在去离子水中,充分搅拌,得到混合溶液,所述叶酸与去离子水的质量比为1:50~150;

[0012] S12、将步骤S11所得混合溶液在150~300℃下反应1~3小时,得到初始溶液;

[0013] S13、将步骤S12所得初始溶液进行离心,取上层清液,并将所述清液干燥,即得。

[0014] 采用以叶酸为原料制备碳量子点的优势在于:叶酸分子富含氨基和羧基,易自聚合形成富含N和O的碳量子点,此外以叶酸为原料制备的碳量子点通常也富含含氮杂环和含氧功能团,这有利于单线态到三重态的系间跨越,有利于磷光的发射。

[0015] 进一步的,上述步骤S13中所述离心的方式为:在转速3000~10000转/分钟下,离心5~30分钟;优选的,在转速8000~10000转/分钟下,离心10~30分钟;上述步骤S13中所述干燥的方式为:冷冻干燥12~96小时,优选60~80小时。

[0016] 本发明所述方法,步骤S1中所述碳量子点与缩二脲的质量比为1:260~4000;并可进一步优选为以下几种方案:1:260~4000,1:40~260,1:300~800,1:850~4000;上述碳量子点与缩二脲的质量比的优选方案,在促进二者更好地发挥相互作用的同时,也取得了更好的经济效益。

[0017] 本发明所述方法,步骤S1中所述水或乙醇的质量为缩二脲质量的10~12倍。

[0018] 本发明所述方法,步骤S1中所述搅拌温度为室温,搅拌时间优选2~12小时。

[0019] 本发明所述方法,步骤S2中所述干燥方式为烘干,且烘干温度为25~100℃,烘干时间为12~48小时;或,步骤S2中所述干燥方式为冻干,且冻干温度为-45~-55℃,冻干时间为24~48小时。

[0020] 本发明还提供了一种上述方法制备的纯有机室温磷光材料。

[0021] 本发明还提供了一种所述纯有机室温磷光材料的应用,优选在发光器件、磷光涂料或防伪方面的应用。

[0022] 本发明的上述技术方案具有以下有益效果:本发明所述方法,原料纯有机、价格低廉、环境友好,合成方法简单、常温常压下即可操作,适合大规模生产;所制备的纯有机室温磷光材料安全绿色环保,衰减寿命长,衰减时间可达数秒,在发光器件、磷光涂料或防伪等方面具有重要的推广应用价值。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例4所述纯有机室温磷光材料制备方法示意图;

[0024] 图2为本发明实施例1制备的纯有机室温磷光材料在不同激发波长(即图中箭头指示方向)下,荧光的发射光谱(2a)和磷光的发射光谱(2b);

[0025] 图3为本发明实施例1~3(即图中箭头指示方向)下碳量子点与缩二脲在不同质量比下制备的纯有机室温磷光材料光谱图,图3a为280nm激发波长下的荧光发射光谱,图3b为280nm激发波长下的磷光发射光谱,图3c为激发波长为280nm、发射波长为490nm且在室温空气下的磷光寿命衰减光谱,t₁、t₂、t₃分别为实施例1、2、3制备的纯有机室温磷光材料的平均磷光寿命;

[0026] 图4为本发明实施例4制备的纯有机室温磷光材料光谱图,图4a为280nm激发波长

下的荧光和磷光发射光谱,图4b为激发波长为280nm、发射波长为490nm且在室温空气下的磷光寿命衰减光谱,t为实施例4制备的纯有机室温磷光材料的平均磷光寿命。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图和实施例对本发明的实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明,但不能用来限制本发明的范围。本具体实施方式中所涉及到的原料均为商购获得,并且无需提纯处理。

[0028] 下述实施例中的碳量子点均为如下方法所制得的碳量子点,即以叶酸为原料,经如下步骤制备而成的碳量子点:

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例提供了一种纯有机室温磷光材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0031] (1) 将1g叶酸溶解在100ml的去离子水中,充分搅拌10分钟,得到混合溶液;

[0032] (2) 将步骤(1)所得混合溶液置于200ml的聚四氟乙烯高压反应釜中,在260℃下加热2小时,得到初始溶液;

[0033] (3) 将步骤(2)所得初始溶液在转速9500转/分钟,离心20分钟,去除下层的黑色沉淀,取上层棕黄色清液,并将上层棕黄色清液冷冻干燥72小时,即得到黑色富含N、O元素的碳量子点粉末,然后将所述碳量子点粉末配成5mg/ml的碳量子点水溶液;经检测,该碳量子点中C、N、O的质量分数分别为63.76%、22.96%和13.28%,表明该碳量子点表面含有大量的N元素和O元素;

[0034] (4) 取100μl步骤(3)所得碳量子点水溶液与2g缩二脲混合溶解在20ml水中,并在室温下搅拌10小时,得到反应混合液;

[0035] (5) 将步骤(4)所得反应混合液经定性滤纸过滤,以分离掉未吸附到缩二脲表面的碳量子点,所得滤过物置于真空冻干机内在零下50℃下冻干48小时,然后充分研磨,即得所述纯有机室温磷光材料。

[0036] 实施例2

[0037] 本实施例提供了一种纯有机室温磷光材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0038] (1) 将1g叶酸溶解在100ml的去离子水中,充分搅拌10分钟,得到混合溶液;

[0039] (2) 将步骤(1)所得混合溶液置于200ml的聚四氟乙烯高压反应釜中,在260℃下加热2小时,得到初始溶液;

[0040] (3) 将步骤(2)所得初始溶液在转速9500转/分钟,离心20分钟,去除下层的黑色沉淀,取上层棕黄色清液,并将上层棕黄色清液冷冻干燥72小时,即得到黑色富含N、O元素的碳量子点粉末,然后将所述碳量子点粉末配成5mg/ml的碳量子点水溶液;

[0041] (4) 取500μl步骤(3)所得碳量子点水溶液与2g缩二脲混合溶解在20ml水中,并在室温下搅拌10小时,得到反应混合液;

[0042] (5) 将步骤(4)所得反应混合液经定性滤纸过滤,以分离掉未吸附到缩二脲表面的碳量子点,所得滤过物置于真空冻干机内在零下50℃下冻干48小时,然后充分研磨,即得所述纯有机室温磷光材料。

[0043] 实施例3

[0044] 本实施例提供了一种纯有机室温磷光材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0045] (1) 将1g叶酸溶解在100ml的去离子水中,充分搅拌10分钟,得到混合溶液;

[0046] (2) 将步骤(1)所得混合溶液置于200ml的聚四氟乙烯高压反应釜中,在260℃下加热2小时,得到初始溶液;

[0047] (3) 将步骤(2)所得初始溶液在转速9500转/分钟,离心20分钟,去除下层的黑色沉淀,取上层棕黄色清液,并将上层棕黄色清液冷冻干燥72小时,即得到黑色富含N、O元素的碳量子点粉末,然后将所述碳量子点粉末配成5mg/ml的碳量子点水溶液;

[0048] (4) 取1500μl步骤(3)所得碳量子点水溶液与2g缩二脲混合溶解在20ml水中,并在室温下搅拌10小时,得到反应混合液;

[0049] (5) 将步骤(4)所得反应混合液经定性滤纸过滤,以分离掉未吸附到缩二脲表面的碳量子点,所得滤过物置于真空冻干机内在零下50℃下冻干48小时,然后充分研磨,即得所述纯有机室温磷光材料。

[0050] 实施例4

[0051] 本实施例提供了一种纯有机室温磷光材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0052] S1、取500μl实施例1所述碳量子点水溶液与2g缩二脲混合溶解在20ml乙醇中,并在室温下搅拌10小时,得到反应混合液;

[0053] S2、将步骤S1所得反应混合液经定性滤纸过滤,以分离掉未吸附到缩二脲表面的碳量子点,所得滤过物置于电热鼓风烘箱内在50℃下烘干48小时,然后充分研磨,即得所述纯有机室温磷光材料。

[0054] 实施例5

[0055] 本实施例提供了一种纯有机室温磷光材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0056] (1) 将1g叶酸溶解在100ml的去离子水中,充分搅拌10分钟,得到混合溶液;

[0057] (2) 将步骤(1)所得混合溶液置于200ml的聚四氟乙烯高压反应釜中,在260℃下加热2小时,得到初始溶液;

[0058] (3) 将步骤(2)所得初始溶液在转速9500转/分钟,离心20分钟,去除下层的黑色沉淀,取上层棕黄色清液,并将上层棕黄色清液冷冻干燥72小时,即得到黑色富含N、O元素的碳量子点粉末,然后将所述碳量子点粉末配成5mg/ml的碳量子点水溶液;

[0059] (4) 取300μl步骤(3)所得碳量子点水溶液与2g缩二脲混合溶解在20ml水中,并在室温下搅拌10小时,得到反应混合液;

[0060] (5) 将步骤(4)所得反应混合液经定性滤纸过滤,以分离掉未吸附到缩二脲表面的碳量子点,所得滤过物置于真空冻干机内在零下50℃下冻干48小时,然后充分研磨,即得所述纯有机室温磷光材料。

[0061] 实施例6

[0062] 本实施例提供了一种纯有机室温磷光材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0063] (1) 将1g叶酸溶解在100ml的去离子水中,充分搅拌10分钟,得到混合溶液;

[0064] (2) 将步骤(1)所得混合溶液置于200ml的聚四氟乙烯高压反应釜中,在260℃下加热2小时,得到初始溶液;

[0065] (3) 将步骤(2)所得初始溶液在转速9500转/分钟,离心20分钟,去除下层的黑色沉淀,取上层棕黄色清液,并将上层棕黄色清液冷冻干燥72小时,即得到黑色富含N、O元素的碳量子点粉末,然后将所述碳量子点粉末配成5mg/ml的碳量子点水溶液;

[0066] (4) 取700 μ l步骤(3)所得碳量子点水溶液与2g缩二脲混合溶解在20ml水中,并在室温下搅拌10小时,得到反应混合液;

[0067] (5) 将步骤(4)所得反应混合液经定性滤纸过滤,以分离掉未吸附到缩二脲表面的碳量子点,所得滤过物置于真空冻干机内在零下50 $^{\circ}$ C下冻干48小时,然后充分研磨,即得所述纯有机室温磷光材料。

[0068] 从图1可以看出,室温下难溶的缩二脲表面含有大量的氨基与碳量子点表面C=O氢键结合抑制碳量子点的三重态非辐射跃迁,实现了长寿命磷光发射。

[0069] 从图2a和图2b可以看出,实施例1制备的纯有机室温磷光材料,其磷光相比荧光有较宽的发射峰。

[0070] 从图3a可以看出,本发明实施例制备的纯有机室温磷光材料,荧光发光覆盖300~600nm范围,峰位在435nm,随着碳量子点与缩二脲质量比的增大,发射强度先增强后减弱;从图3b可以看出,本发明实施例制备的纯有机室温磷光材料,磷光发光覆盖400~600nm范围,峰位在490nm,随着碳量子点与缩二脲质量比的增大,发射强度先增强后减弱;从图3c可以看出,本发明实施例制备的纯有机室温磷光材料,随着碳量子点与缩二脲质量比的增大,平均磷光寿命逐渐降低。

[0071] 本发明的实施例是为了示例和描述起见而给出的,而并不是无遗漏的或者将本发明限于所公开的形式。很多修改和变化对于本领域的普通技术人员而言是显而易见的。选择和描述实施例是为了更好说明本发明的原理和实际应用,并且使本领域的普通技术人员能够理解本发明从而设计适于特定用途的带有各种修改的各种实施例。

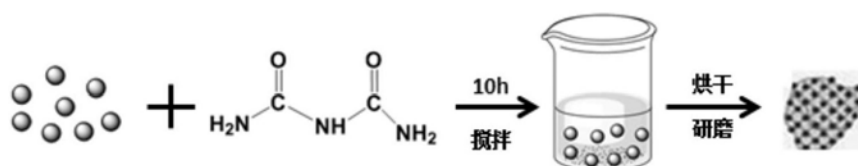


图1

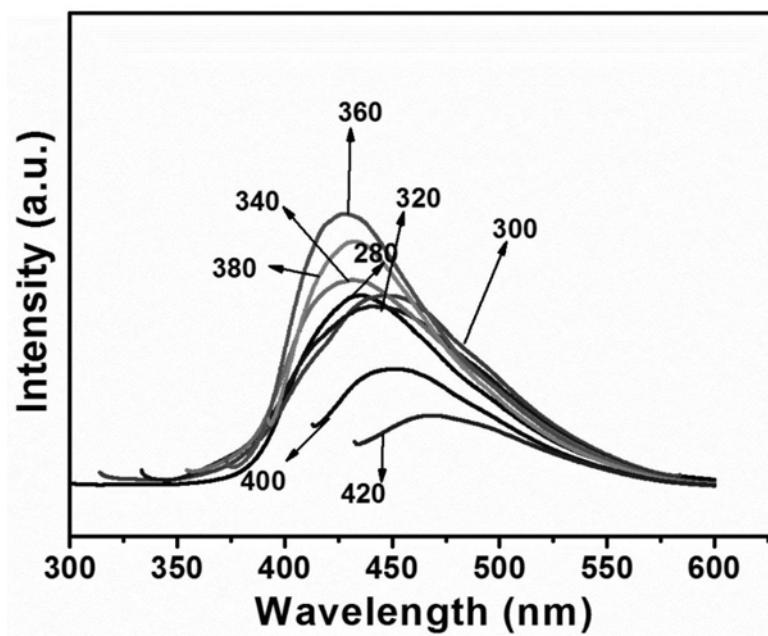


图2a

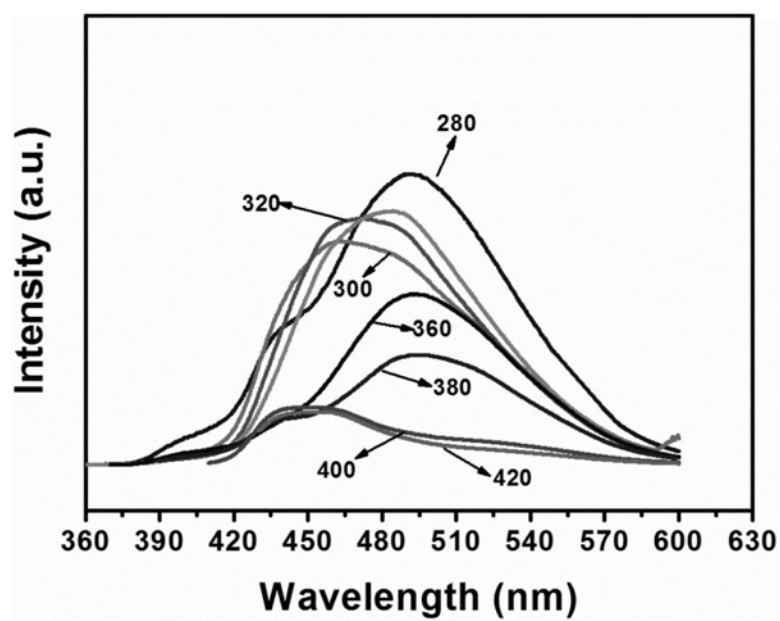


图2b

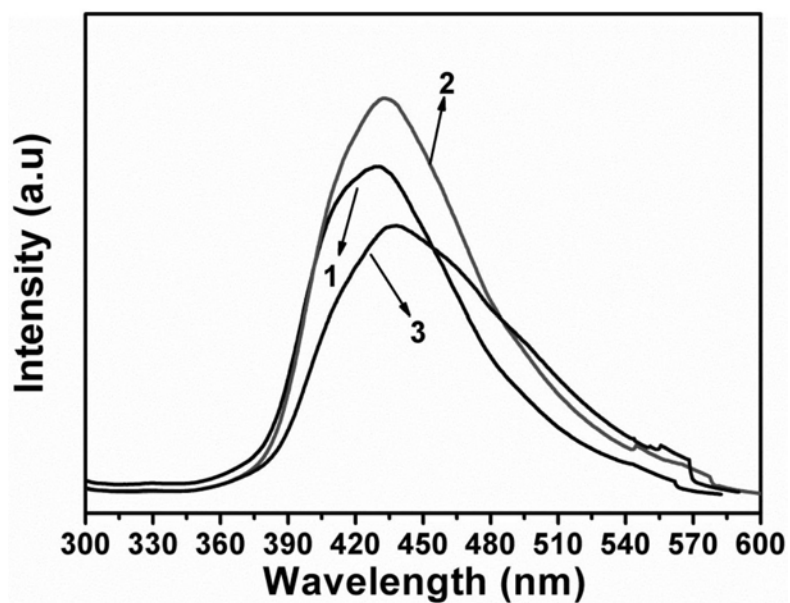


图3a

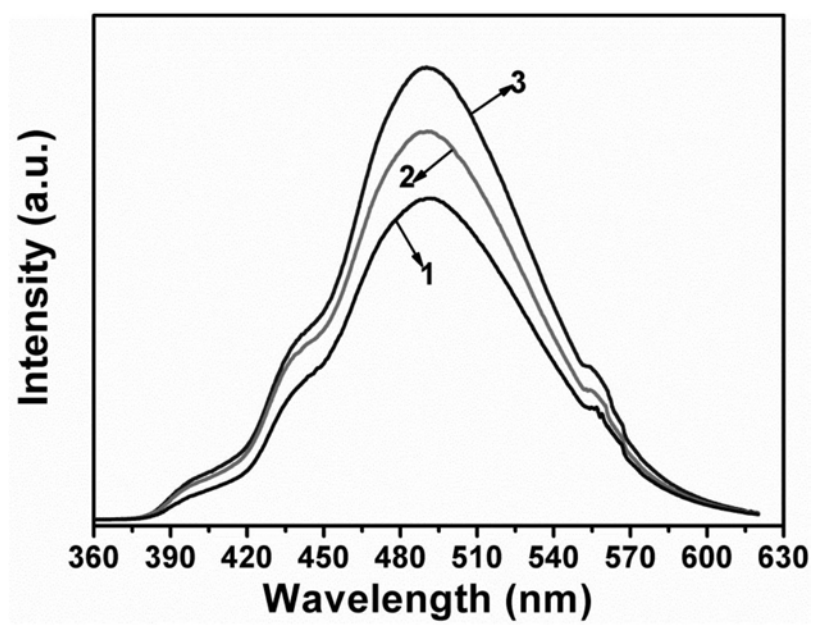


图3b

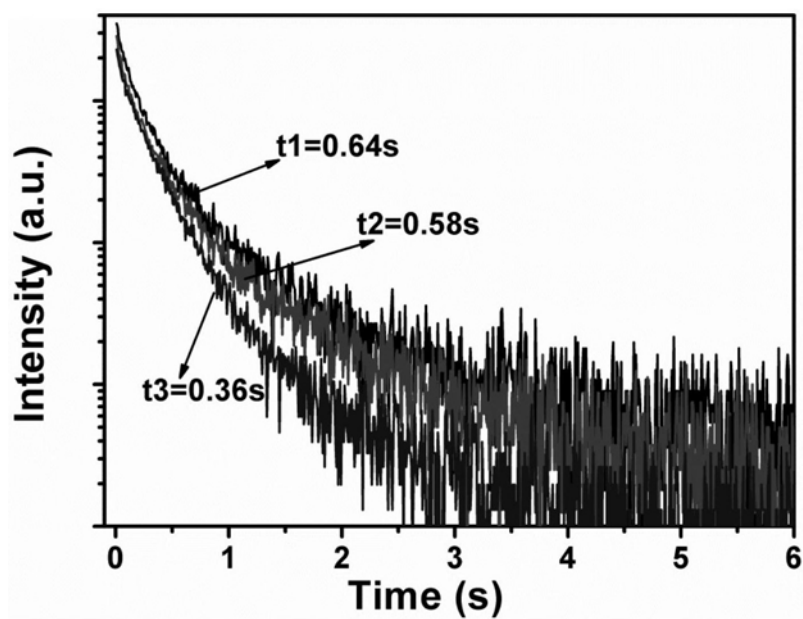


图3c

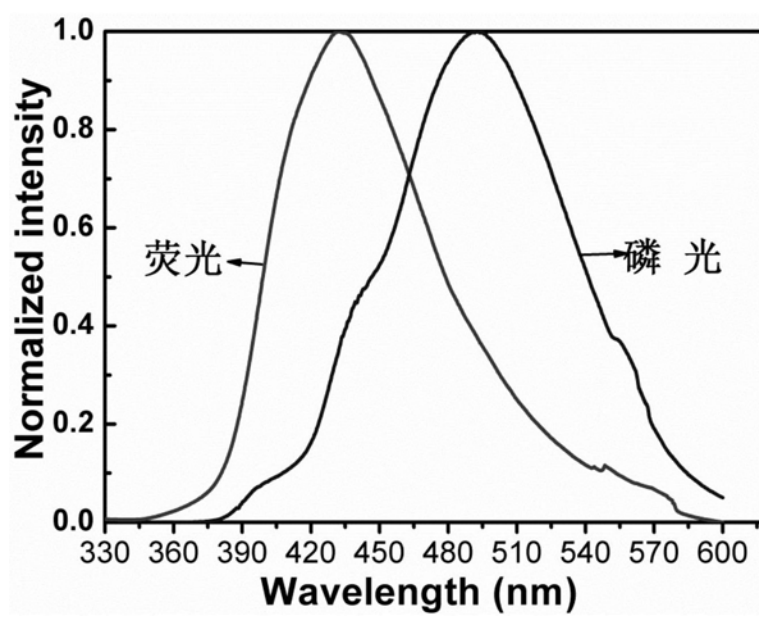


图4a

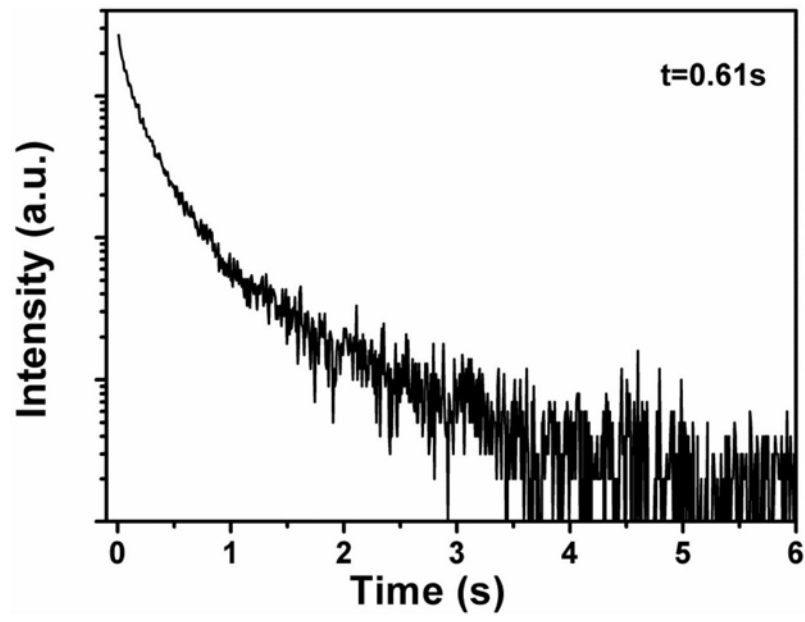


图4b

专利名称(译)	一种纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN106497552B	公开(公告)日	2018-12-11
申请号	CN201610931711.X	申请日	2016-10-31
[标]申请(专利权)人(译)	清华大学		
申请(专利权)人(译)	清华大学		
当前申请(专利权)人(译)	清华大学		
[标]发明人	周明 李奇军		
发明人	周明 李奇军		
IPC分类号	C09K11/07 C01B32/15 B82Y20/00 B82Y40/00 H01L51/50 H01L51/54 C09D5/22		
CPC分类号	B82Y20/00 B82Y40/00 C09D5/22 C09K11/07 H01L51/0032 H01L51/50		
代理人(译)	李相雨		
审查员(译)	周思		
其他公开文献	CN106497552A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于发光材料技术领域，具体涉及一种纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用。所述制备方法包括以下步骤：S1、将富含N元素和O元素的碳量子点与缩二脲按1:40~40000的质量比混合溶解在水或乙醇中，搅拌均匀得到反应混合液；S2、将步骤S1所得反应混合液进行过滤，将所得滤过物依次经干燥和研磨，即得。本发明所述方法，原料纯有机、价格低廉、环境友好，合成方法简单、常温常压下即可操作，适合大规模生产；所制备的纯有机室温磷光材料安全绿色环保，衰减寿命长，衰减时间可达数秒，在发光器件、磷光涂料或防伪等方面具有重要的推广应用价值。

