



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107502338 B

(45)授权公告日 2020.02.18

(21)申请号 201710749282.9

H01L 51/50(2006.01)

(22)申请日 2017.08.25

审查员 韩玉英

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107502338 A

(43)申请公布日 2017.12.22

(73)专利权人 合肥工业大学

地址 230000 安徽省合肥市屯溪路193号

(72)发明人 陈雷 费米 田云飞 陈杰

何良锐 刘衍芳 张强

(74)专利代理机构 北京华仁联合知识产权代理

有限公司 11588

代理人 覃红丽

(51)Int.Cl.

G09K 11/02(2006.01)

G09K 11/65(2006.01)

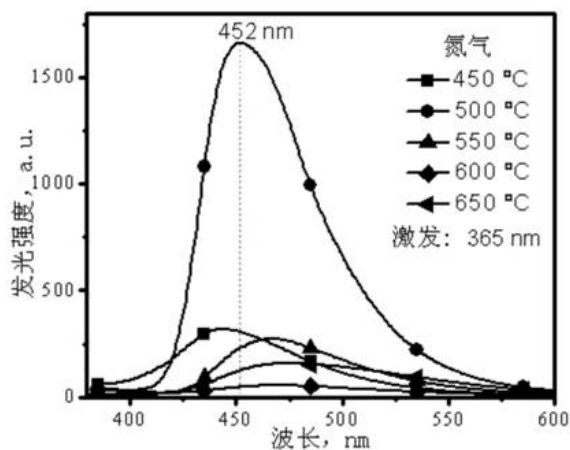
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54)发明名称

一种使用蓝色发光层的OLED或柔性透明显示器件

(57)摘要

本发明公开了一种噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉及其制备和应用。所述荧光粉的成分为噻吩胺(C₆N₁₀H₆)修饰的类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)复合物,所述荧光粉的合成是以三聚氰胺为原料,通过高温缩合反应得到。本发明相比现有技术具有以下优点:原料储量丰富,荧光材料不含重金属,无毒无害,对环境友好,具有良好的化学稳定性与生物相容性;本发明所公开的荧光粉的发光效率比纯g-C₃N₄荧光粉发光效率提高了三倍以上;本发明不仅制备了一种蓝色荧光粉,而且获得了一种适于制作高质量g-C₃N₄蓝色碳氮量子点的前驱物,该量子点可以作为柔性透明显示器件的发光层。



1. 一种使用蓝色发光层的OLED或柔性透明显示器件,所述蓝色发光层使用噻吩胺修饰的g-C₃N₄量子点作为显示器件,所述量子点是通过以下方法获得的,将噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉于极性溶剂中进行超声剥离,剥离后将所得溶液进行离心处理,去除下层沉淀后取上层清液,获得所述噻吩胺修饰的g-C₃N₄量子点,所述极性溶液是水或乙醇,所述噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉的制备方法包括如下步骤:取三聚氰胺于450~650℃下煅烧1~3h,随炉冷却至室温后取出破碎研磨得所述蓝色荧光粉。

2. 如权利要求1所述的OLED或柔性透明显示器件,其特征在于:所述煅烧过程是在烧结炉中进行的。

3. 如权利要求1所述的OLED或柔性透明显示器件,其特征在于:所述煅烧过程是在空气或者氮气氛围中进行的。

4. 如权利要求3所述的OLED或柔性透明显示器件,其特征在于:在空气氛围中煅烧的温度为450℃,煅烧时间为2h。

5. 如权利要求3所述的OLED或柔性透明显示器件,其特征在于:在氮气氛围中煅烧的温度为500℃,煅烧时间为2h。

一种使用蓝色发光层的OLED或柔性透明显示器件

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金技术领域,尤其涉及一种不含金属离子的无机非金属蓝色荧光粉及其制备技术,具体为使用噻吩胺修饰的g-C₃N₄非金属蓝色荧光粉的蓝色发光层的OLED或柔性透明显示器件。

背景技术

[0002] 蓝光是构成可见光的重要光谱成分,利用蓝光通过下转换可以进一步转换为红、橙、黄、绿其它颜色可见光。但在照明与信息显示领域,蓝色荧光粉的控制和合成以及蓝光器件的开发尤为困难。过去使用的蓝色荧光粉主要有,如铝酸盐BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (BAM)、硅酸盐M₃MgSi₂O₈:Eu²⁺ (M=Ba、Sr)、Y₂SiO₅:Ce³⁺以及硫化物ZnS:Cu,Ag等,这类荧光粉通常使用稀土或过渡族金属离子作为激活剂,不仅合成温度高、工艺苛刻,而且价格高昂。此外,由于蓝色光子能量高,在使用过程中随环境温度与时间作用的积累,发光中心或缺陷中心随时延长缓慢发生变化(如Eu²⁺被氧化为Eu³⁺),导致发光强度逐渐降低。

[0003] 量子点(Quantum Dot)发光材料具有发射频率随尺寸变化而改变、发射线宽窄、发光量子效率相对较高以及较高的光稳定性和溶液处理的特性,是未来照明与显示技术发展方案之一。在过去30年间,无机量子点发光材料已被尝试应用于光电子学和生物医学等研究领域,而目前所报道的量子点主要有II-VI族CdSe (S/Te)、III-V族InP (As, Sb)以及贵金属Ag₂Se (S, Te)等,但这类量子点含有重金属元素,使用环境产生污染,不符合绿色环保要求。2013年,中国科学技术大学谢毅课题组报道了一种具有石墨烯二维片层结构的C₃N₄ (g-C₃N₄)量子点发光材料(J. Am. Chem. Soc, 2013, 135, 18-21)。C₃N₄量子点不含重金属,不仅无毒无害,而且具有良好的生物相容性与化学性质稳定。但是g-C₃N₄蓝色发光效率比较低,一直无法和稀土与过渡族金属离子激活的蓝色荧光材料相媲美。目前所有文献皆认为碳氮化物的蓝色发光来源于石墨相层状结构的g-C₃N₄,但我们通过对发光机理研究表明,g-C₃N₄发光效率强烈依赖于表面基团。通过控制合成工艺,在g-C₃N₄表面形成噻吩胺修饰的g-C₃N₄复合结构,能够使荧光粉发光强度提高三倍以上。

[0004] 由此,本发明通过改进合成工艺,开发了一种噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉。该蓝色荧光粉既不是石墨相C₃N₄,也不是噻吩胺或三嗪结构,而是噻吩胺修饰的石墨相C₃N₄复合物。本发明不仅制备了一种蓝色荧光粉,而且获得了一种适于制作高质量g-C₃N₄蓝色碳氮量子点的前驱物。利用该荧光粉作为前驱体,通过超声剥离制备的g-C₃N₄量子点发光效率迥然很高。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供了一种使用蓝色发光层的OLED或柔性透明显示器件。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:一种噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉的制备方法,其特征在于包括如下步骤:取三聚氰胺于450~650℃下煅烧1~3h,随炉冷却至室温

后取出破碎研磨得到无机非金属蓝色荧光粉。

[0007] 作为对上述方案的进一步改进,所述煅烧过程是在烧结炉中进行的。

[0008] 作为对上述方案的进一步改进,所述煅烧过程是在空气或者氮气氛围中进行的。

[0009] 作为对上述方案的进一步改进,在空气氛围中煅烧的温度为450℃,煅烧时间为2h。

[0010] 作为对上述方案的进一步改进,在氮气氛围中煅烧的温度为500℃,煅烧时间为2h。

[0011] 本发明还提供一种通过上述方法制备获得的噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉。

[0012] 此外本发明还提供一种使用上述噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉作为量子点制备的前驱体,其特征在于:所述噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色量子点,是通过以下方法获得的,将权利要求5中所述的噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉于极性溶剂中进行超声剥离,剥离后将所得溶液进行离心处理,去除沉淀后取上层清液,获得所述噻吩胺修饰的g-C₃N₄量子点。

[0013] 作为对上述方案的进一步改进,所述极性溶液是水或乙醇。

[0014] 同时,本发明还提供上述蓝色发光层所应用的OLED或柔性透明显示器件。

[0015] 本发明相比现有技术具有以下优点:本发明公开的新型蓝色荧光材料,不是有关文献中所描述的一类石墨相氮化碳(g-C₃N₄),而是噻吩胺(C₆N₁₀H₆)修饰的一类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)复合物;该荧光材料,不含稀土与过渡族金属离子激活剂,是一种无机非金属材料,其含有的碳与氮元素在地球中储量丰富;该材料发光效率高,外量子效率达到22%以上,是采用普通工艺制备的一类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)蓝色荧光粉发光强度的三倍;利用本发明所合成蓝色荧光粉作为前驱体,通过在水或乙醇极性溶液中超声剥离制备出量子点,与已有的II-VI族CdSe(S/Te)、III-V族InP(As,Sb)以及贵金属Ag₂Se(S,Te)等相比,本发明制备的量子点具有很好的化学稳定性与生物相容性,无毒无害、对环境友好,且价格低廉;采用上述量子点作为蓝色发光层。此外本发明首次验证了其在OLED器件中应用的可能。

附图说明

[0016] 图1实施例1中空气气氛不同温度下合成粉末的X-射线衍射谱。

[0017] 图2实施例1中空气气氛不同温度下合成粉末的发射光谱。

[0018] 图3实施例1中空气气氛不同温度下合成粉末的激发光谱。

[0019] 图4实施例2中氮气气氛不同温度下合成粉末的X-射线衍射谱。

[0020] 图5实施例2中氮气气氛不同温度下合成粉末的发射光谱。

[0021] 图6实施例2中氮气气氛不同温度下合成粉末的激发光谱。

[0022] 图7实施例3中氮气气氛不同反应时间下合成粉末发射光谱。

[0023] 图8实施例4中噻吩胺修饰的g-C₃N₄量子点的TEM图。

[0024] 图9是OLED的基本结构示意图。

[0025] 图10实施例5中OLED器件的发射光谱以及在不同电压下的发光亮度曲线。

[0026] 图11实施例5中OLED器件在21V电压下的工作实例图。

具体实施方式

[0027] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行

实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0028] 本发明提供了一种非金属蓝色荧光粉。具体而言,该非金属蓝色荧光粉为噻咯胺($C_6N_{10}H_6$)修饰的类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)复合物,在两相复合结构中,噻咯胺相所占的质量分数为 $0 < x < 100\%$ 。其发射波长为450nm左右,是典型的蓝色荧光粉。本发明所合成反应产物,不仅可以作为蓝色荧光粉单独使用,而且可以作为纳米材料制备的前驱物。通过在极性溶剂中对反应产物超声剥离,进而可以制备蓝色纳米颗粒。利用该前驱物制备的纳米颗粒,可以作为OLED(有机发光二极管)以及柔性透明显示器件的蓝色发光层。

[0029] 实施例1

[0030] 称量适量的三聚氰胺,装入刚玉坩埚,放入厢式炉,在大气环境下分别于450,500,550,600,650℃反应2小时,反应结束后随炉冷却至室温。样品从炉中取出后,经粉碎与研磨处理后,进行结构与性能测试。

[0031] 如图1所示,通过对不同温度下合成荧光材料的XRD图谱分析表明,三聚氰胺在大气环境下于450℃高温聚合的产物主要为噻咯胺与 $g-C_3N_4$ 相,此外含有少量尚未反应的三聚氰胺。随着反应温度升高,残留的三聚氰胺衍射峰消失,噻咯胺相衍射强度逐渐减弱, $g-C_3N_4$ 相衍射峰逐渐增强,说明 $g-C_3N_4$ 相随温度升高结晶性逐渐变好。

[0032] 图2为在不同温度下所合成荧光材料在365nm激发下的发射光谱。从图2可以得知,荧光材料的发射光谱范围为400–580nm。在450℃合成荧光材料的发光最强,发射光谱峰值为451nm,是非常理想的蓝光。随温度从450升高至650℃,发光强度逐渐降低且发射光谱峰值逐渐红移。

[0033] 图3为监测470nm发射测得的激发光谱。从图3也可以得知,在450℃合成荧光材料的激发最强。随温度升高,不仅激发强度降低,而且激发光谱构型发生变化。激发光谱构型的变化,主要是由于电子激发能级结构的变化所致。

[0034] 实施例2

[0035] 称量适量的三聚氰胺,装入刚玉坩埚,放入石英管式炉,在氮气保护下分别于450,500,550,600,650℃反应2小时,反应结束后随炉冷却至室温。样品从炉中取出后,经粉碎与研磨处理后,进行结构与性能测试。

[0036] 如图4所示,在氮气气氛下合成样品的XRD图谱随温度的变化与图2中大气环境下合成样品随温度的变化类似。但分别对比450和500℃合成样品XRD图谱中噻咯胺衍射峰的相对高度可以发现,相同温度条件下在氮气气氛下合成样品中的噻咯胺含量相对较多。结合图5发射光谱来看,在荧光粉中噻咯胺的相对含量不是越多越好,在氮气气氛下500℃合成荧光粉发光最强;而在空气气氛下450℃合成荧光粉发光最强。图5和图6分别为在氮气气氛下不同温度合成荧光粉的发射与激发光谱。从激发光谱来看,产生蓝色发光的主要机理是孤对电子(LP)向高能未占据态的 π^* 反键轨道跃迁($LP-\pi^*$)以及 π 成键轨道向 π^* 反键轨道跃迁($\pi-\pi^*$)所致。对比图4与图6,在氮气气氛下合成荧光粉的 $\pi-\pi^*$ 激发强度显著高于在大气环境下合成荧光粉的激发强度,这说明在氮气气氛下合成的荧光粉更加有利于C-N六元环以及 π 键的形成。结合XRD与荧光光谱分析表明,噻咯胺的存在是提高发光性能的必要条件。这可能是由于噻咯胺存在,一方面保护 $g-C_3N_4$ 表面未成键孤对电子,另一方面为形成良好的三嗪环结构和 π 键提供了必要条件,因为 $g-C_3N_4$ 的形成首先有三聚氰胺缩合为噻咯胺

(或多噻勒胺三嗪环结构),再由噻勒胺聚合为g-C₃N₄。

[0037] 实施例3

[0038] 荧光粉合成方法与实施例2相同,反应温度为500℃,反应时间分别问1、2、3小时。所合成荧光粉发射光谱如图7所示。图2、5、7表明,合成蓝色荧光粉最佳条件为在氮气气氛下500℃聚合2小时

[0039] 实施例4

[0040] 噻勒胺修饰g-C₃N₄量子点的制备,利用上述合成的荧光粉,分散在去离子水中,利用超声发生器进行超声剥离,剥离后将所得溶液进行离心处理,去除大颗粒沉淀,获取纳米颗粒上层清液,制得噻勒胺修饰的g-C₃N₄量子点。量子点是零维材料,其分散在溶剂中,然后利用溶液直接旋涂。TEM测试结果如图8所示,制备出了球形量子点颗粒。

[0041] 实施例5

[0042] 以实施例4获得的噻勒胺修饰g-C₃N₄量子点作为蓝色发光层,制备成的OLED器件或者柔性透明显示器件。

[0043] 图9示的OLED的基本结构,在ITO导电玻璃基板上,依次旋涂空穴注入层PEDOT:PSS,等烘干后再旋涂空穴传输层PVK、再次烘干后旋涂发光层蓝色纳米颗粒,最后依次蒸镀TPBi、LiF和Al获得OLED器件。

[0044] 该器件的发射光谱以及在不同电压下的发光亮度如图10所示,器件的发射光谱与纳米颗粒的发射光谱峰一致,所以器件的光是来源于蓝色纳米颗粒的。器件在电压为21V时的发光图如图11所示,OLED发出明亮的光,其蓝色量子点可以用来制备LED器件。

[0045] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

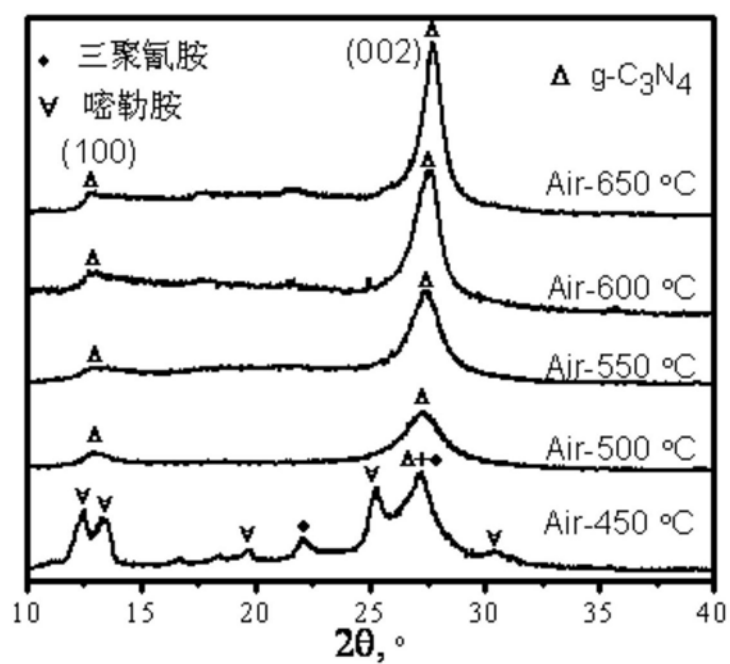


图1

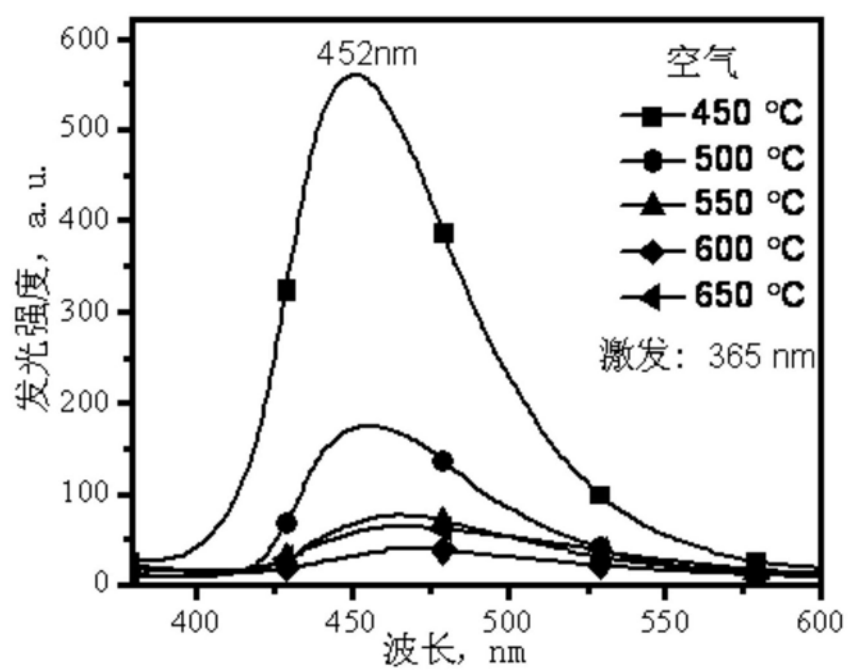


图2

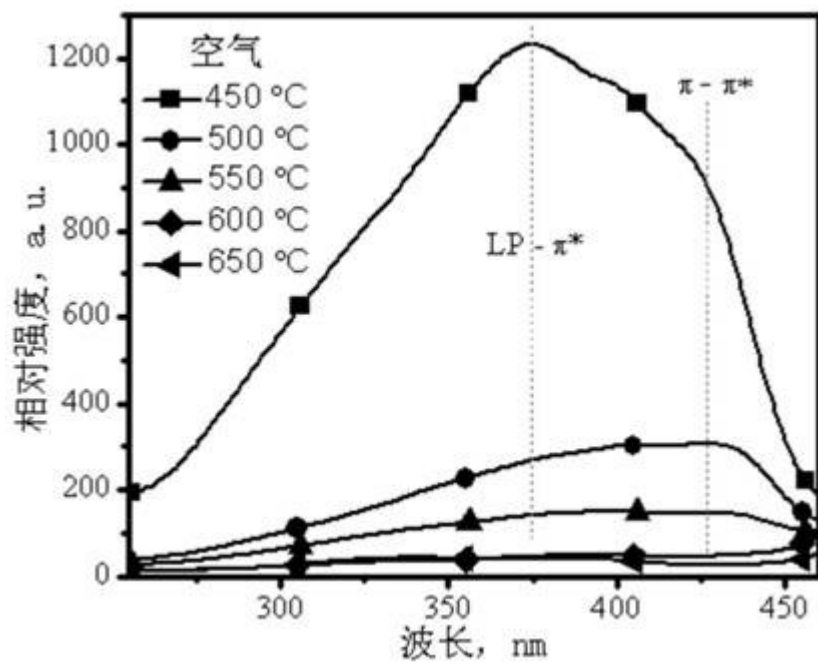


图3

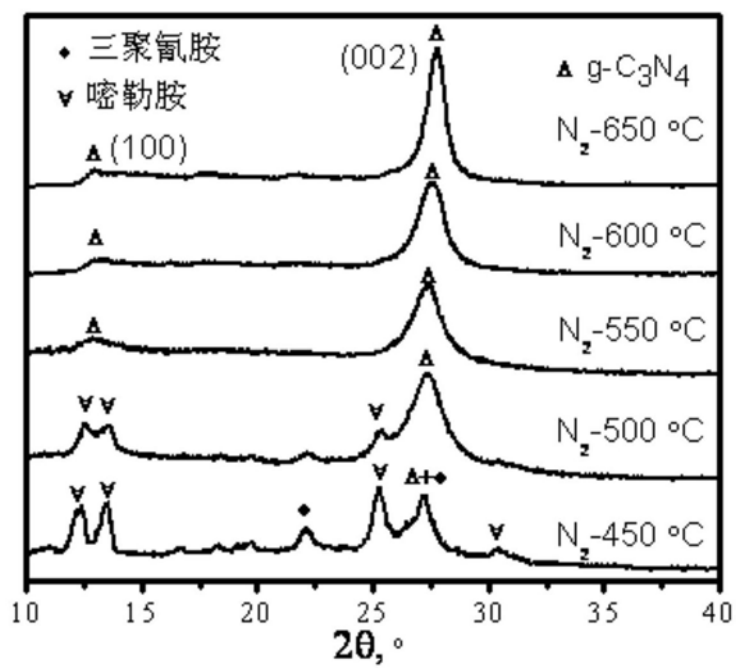


图4

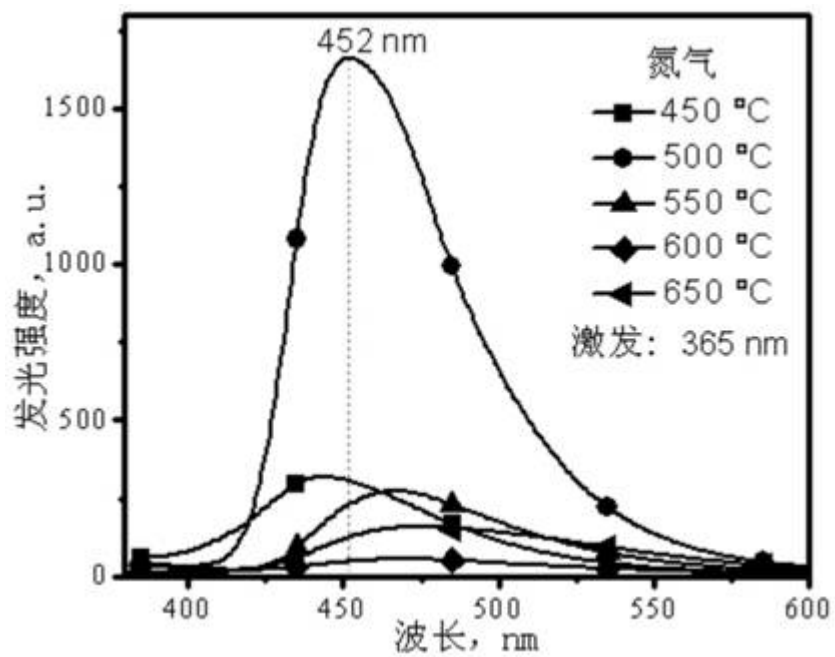


图5

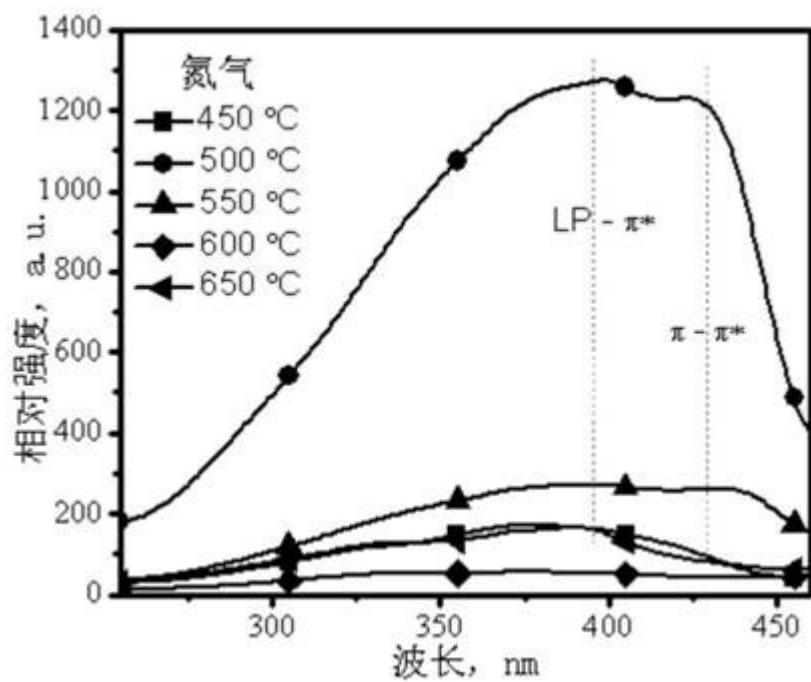


图6

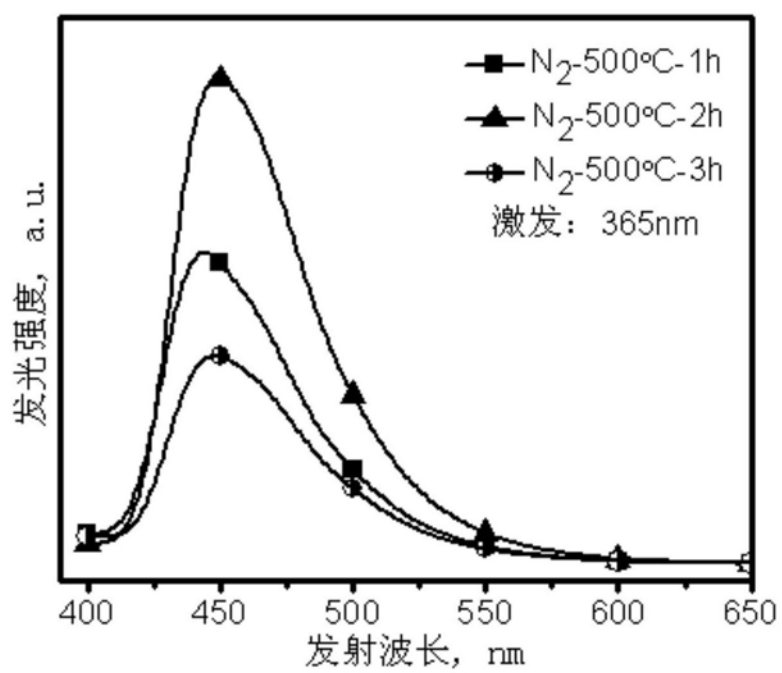


图7

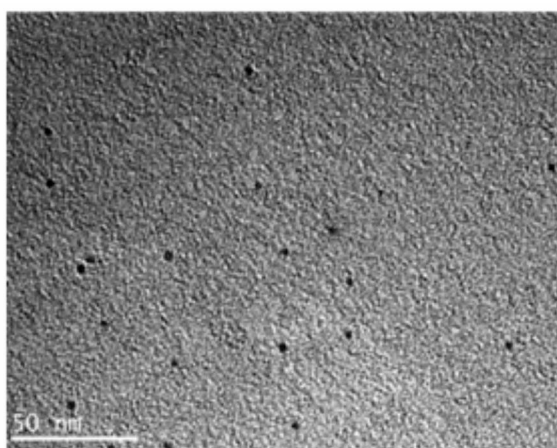


图8

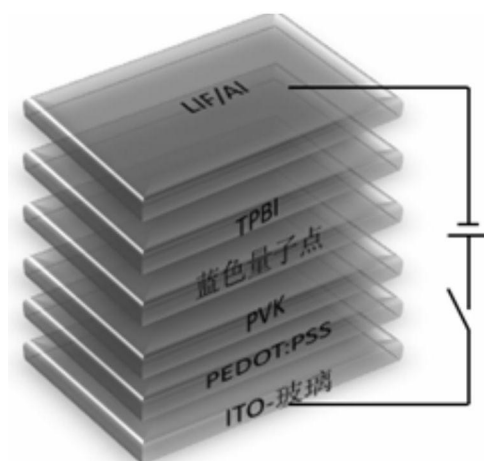


图9

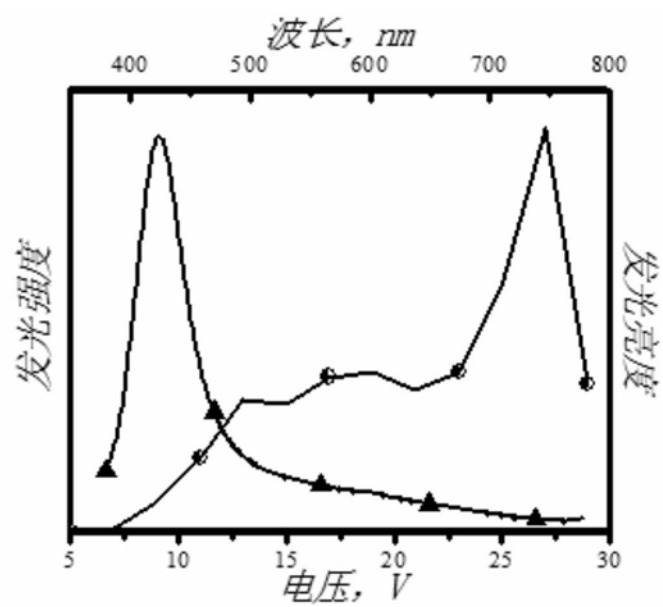


图10

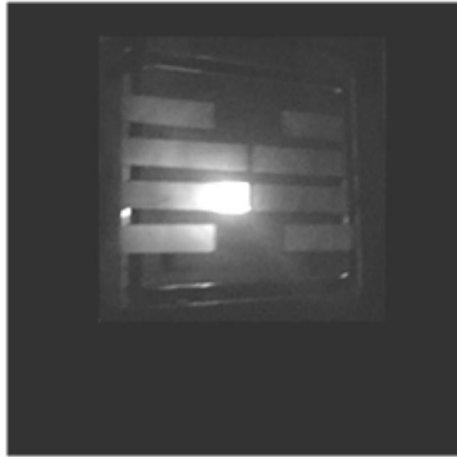


图11

专利名称(译)	一种使用蓝色发光层的OLED或柔性透明显示器件		
公开(公告)号	CN107502338B	公开(公告)日	2020-02-18
申请号	CN2017110749282.9	申请日	2017-08-25
[标]申请(专利权)人(译)	合肥工业大学		
申请(专利权)人(译)	合肥工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	合肥工业大学		
[标]发明人	陈雷 费米 田云飞 陈杰 何良锐 刘衍芳 张强		
发明人	陈雷 费米 田云飞 陈杰 何良锐 刘衍芳 张强		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/65 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/025 C09K11/65 H01L51/502		
审查员(译)	韩玉英		
其他公开文献	CN107502338A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种噻吩胺修饰的g-C₃N₄蓝色荧光粉及其制备和应用。所述荧光粉的成分为噻吩胺(C₆N₁₀H₆)修饰的类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)复合物,所述荧光粉的合成是以三聚氰胺为原料,通过高温缩合反应得到。本发明相比现有技术具有以下优点:原料储量丰富,荧光材料不含重金属,无毒无害,对环境友好,具有良好的化学稳定性与生物相容性;本发明所公开的荧光粉的发光效率比纯g-C₃N₄荧光粉发光效率提高了三倍以上;本发明不仅制备了一种蓝色荧光粉,而且获得了一种适于制作高质量g-C₃N₄蓝色碳氮量子点的前驱物,该量子点可以作为柔性透明显示器件的发光层。

