



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108641705 A

(43)申请公布日 2018.10.12

(21)申请号 201810363189.9

(22)申请日 2018.04.21

(71)申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

(72)发明人 杨永珍 郑静霞 苗艳勤 许佳聪
刘旭光 王华

(74)专利代理机构 太原华弈知识产权代理事务所 14108

代理人 李毅

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/65(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

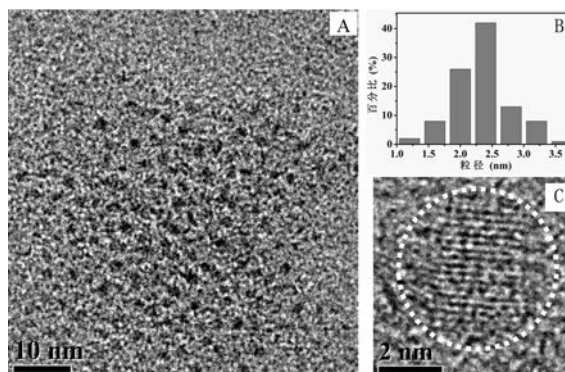
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

基于碳点的电致发光器件用发光层材料

(57)摘要

本发明公开了一种基于碳点的电致发光器件用发光层材料,是以油溶性碳点作为客体材料,聚乙烯吡啶作为主体材料,分别溶解在溶剂氯苯中,按照客体材料与主体材料的质量比为1:2.5~3.5混合作为掺杂发光层。本发明发光层材料可以用于制备高亮度的碳点电致发光器件,并有效抑制器件的发光猝灭。本发明通过调整器件结构,分别制备出了黄光、白光和蓝光碳点电致发光二极管。



1. 一种基于碳点的电致发光器件用发光层材料,是以油溶性碳点作为客体材料,聚乙烯咪唑作为主体材料,分别溶解在溶剂氯苯中,按照客体材料与主体材料的质量比为1:2.5~3.5混合得到。

2. 根据权利要求1所述的发光层材料,其特征是所述的油溶性碳点是以无水柠檬酸和十六胺为原料,在十八烯溶剂体系中,微波辐照下升温至280~320℃进行碳化反应制备得到含碳点的混合溶液,提纯后得到油溶性碳点固体粉末。

3. 根据权利要求2所述的发光层材料,其特征是所述原料无水柠檬酸与十六胺的用量质量比为1:2~4。

4. 根据权利要求2所述的发光层材料,其特征是所述碳化反应时间为5~10min。

5. 根据权利要求2所述的发光层材料,其特征是按照下述方法对所述含碳点的混合溶液进行提纯:

在含碳点的混合溶液中加入硅胶粉,旋蒸蒸干溶剂后,得到碳点与硅胶粉的混合物;

按照二氯甲烷与无水甲醇的体积比为40:1配制洗脱液;

以所述碳点与硅胶粉的混合物装填层析柱,以所述洗脱液淋洗层析柱并收集洗脱液;

收集的洗脱液旋蒸除去溶剂,得到纯化的油溶性碳点固体粉末。

6. 根据权利要求5所述的发光层材料,其特征是所述碳点与硅胶粉的混合物中,碳点与硅胶粉的质量比为1:5~10。

7. 利用权利要求1所述发光层材料制备的碳点电致发光二极管,器件结构:ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/PVK:CDs (15 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm),电致发黄光。

8. 利用权利要求1所述发光层材料制备的碳点电致发光二极管,器件结构:ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/PVK:CDs (38 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm),电致发白光。

9. 利用权利要求1所述发光层材料制备的碳点电致发光二极管,器件结构:ITO/PVK:CDs (38 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm),电致发蓝光。

基于碳点的电致发光器件用发光层材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发光材料,特别是涉及一种利用碳点制备的、用于电致发光器件发光层的发光材料。

背景技术

[0002] 量子点是一种具有量子陷域效应的零维半导体纳米颗粒,由于其量子产率高、发光光谱窄、色饱和度高、化学性质稳定、抗光漂白、发光颜色可调,且光电性能优异,近年来被广泛应用于量子点发光二极管,在固态照明和显示领域具有广阔的应用前景。

[0003] 但是,由于量子点含有对生物和环境有害的重金属元素Cd、Pb、Hg等,在未来可能会限制其商业化应用。

[0004] 碳点作为一种新型的碳纳米材料,首次被合成出来后,就得到了广泛的关注。这是因为碳点不仅延续了传统量子点的发光颜色可调、化学性质稳定、耐光漂白等优点,而且不含有毒的重金属元素,同时原料来源广泛,成本低,制备方法简单。

[0005] 然而,在许多情况下,固态碳点存在着显著的荧光猝灭的缺陷。目前,碳点电致发光器件的发光层为碳点固态薄膜,会因为碳点发光猝灭而显著降低器件的亮度。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种基于碳点的电致发光器件用发光层材料,以提高碳点电致发光器件的发光亮度。

[0007] 本发明所述的电致发光器件用发光层材料是以油溶性碳点作为客体材料,聚乙烯吡啶作为主体材料,分别溶解在溶剂氯苯中,按照客体材料与主体材料的质量比为1:2.5~3.5混合得到。

[0008] 其中,所述的油溶性碳点是以无水柠檬酸和十六胺为原料,在十八烯溶剂体系中,微波辐照下升温至280~320℃进行碳化反应制备得到含碳点的混合溶液,提纯后得到油溶性碳点固体粉末。

[0009] 上述碳化反应中,所述原料无水柠檬酸与十六胺的用量质量比为1:2~4。

[0010] 优选地,上述碳化反应的反应时间为5~10min。

[0011] 进而,本发明采用硅胶色谱柱对上述制备得到的含碳点的混合溶液进行提纯,得到纯化的油溶性碳点固体粉末。

[0012] 首先,在含碳点的混合溶液中加入硅胶粉,旋蒸蒸干溶剂后,得到碳点与硅胶粉的混合物。

[0013] 接着,以所述碳点与硅胶粉的混合物装填层析柱,按照二氯甲烷与无水甲醇的体积比为40:1配制洗脱液,淋洗层析柱并收集洗脱液。

[0014] 将收集的洗脱液旋蒸除去溶剂,得到纯化的油溶性碳点固体粉末。

[0015] 其中,所述碳点与硅胶粉的混合物中,碳点与硅胶粉的质量比为1:5~10。

[0016] 本发明针对碳点电致发光二极管容易发光猝灭的问题,以油溶性碳点为客体,聚

乙烯咪唑为主体,采用主客体掺杂的方法,将碳点掺杂到聚乙烯咪唑中用作掺杂发光层,可以制备出高亮度的碳点电致发光器件,并有效抑制器件的发光猝灭。

[0017] 本发明还提供了一种利用所述发光层材料制备得到的碳点电致发光二极管,所述碳点电致发光二极管的器件结构如下:ITO/ PEDOT:PSS (50 nm)/ PVK:CDs (15 nm)/ TmPyPB (50 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (100 nm),电致发黄光。

[0018] 上述黄光碳点电致发光二极管具有6层结构,其中,第1层为ITO阳极,第2层为聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)空穴传输层,第3层为聚乙烯咪唑掺杂碳点的发光层(PVK:CDs),第4层为电子传输层1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯(TmPyPB),第5层为电子注入层LiF,第6层为阴极Al。

[0019] 本发明还提供了另外一种利用所述发光层材料制备得到的碳点电致发光二极管,所述碳点电致发光二极管的器件结构如下:ITO/ PEDOT:PSS (50 nm)/ PVK:CDs (38 nm)/ TPBi (40 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (100 nm),电致发白光。

[0020] 上述白光碳点电致发光二极管具有6层结构,其中,第1层为ITO阳极,第2层为聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)空穴传输层,第3层为聚乙烯咪唑掺杂碳点的发光层(PVK:CDs),第4层为电子传输层1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi),第5层为电子注入层LiF,第6层为阴极Al。

[0021] 更进一步地,本发明还提供了另外一种利用所述发光层材料制备得到的碳点电致发光二极管,所述碳点电致发光二极管的器件结构如下:ITO/ PVK:CDs (38 nm)/ TPBi (40 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (100 nm),电致发蓝光。

[0022] 上述蓝光碳点电致发光二极管具有5层结构,其中,第1层为ITO阳极,第2层为聚乙烯咪唑掺杂碳点的发光层(PVK:CDs),第3层为电子传输层1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi),第4层为电子注入层LiF,第5层为阴极Al。

[0023] 本发明通过调整器件结构,制备得到了基于同一碳点的黄光、白光、蓝光碳点电致发光二极管。经检测,白光碳点电致发光二极管在 $455.2\text{cd}/\text{m}^2$ 亮度下的显色指数为83,而黄光碳点电致发光二极管和蓝光碳点电致发光二极管的最高亮度分别达到了 $339.5\text{cd}/\text{m}^2$ 和 $569.8\text{cd}/\text{m}^2$ 。本发明制备的碳点电致发光二极管器件结构简单,不易猝灭,亮度高。

附图说明

[0024] 图1是本发明制备的碳点的TEM形貌图及粒径分布图。

[0025] 图2是本发明制备的碳点在不同激发波长下的荧光光谱图。

[0026] 图3是本发明黄光碳点电致发光二极管在不同电压下的光谱图。

[0027] 图4是本发明白光碳点电致发光二极管在不同电压下的光谱图。

[0028] 图5是本发明蓝光碳点电致发光二极管在不同电压下的光谱图。

具体实施方式

[0029] 下述实施例仅为本发明的优选技术方案,并不用于对本发明进行任何限制。对于本领域技术人员而言,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0030] 实施例1。

[0031] 在30mL微波反应管中加入无水柠檬酸0.3g、十六胺1.2g、十八烯20mL,搅拌5min使其充分混合。

[0032] 将微波反应管置于微波反应器中,微波辐照下加热至300℃,反应10min。

[0033] 反应结束后停止加热,将混合溶液冷却至55℃。

[0034] 取出混合溶液,加入旋蒸瓶中,加入20mL硅胶粉,旋蒸瓶连接在旋转蒸发仪上,密闭,设置旋转蒸发仪内温度为40℃,蒸干溶剂,得到碳点与硅胶粉混合物。

[0035] 量取400mL二氯甲烷,10mL无水甲醇,加入烧杯中,配制成洗脱液。

[0036] 以上述制备的碳点与硅胶粉混合物装填层析柱,至层析柱的2/3处,用洗脱液淋洗层析柱,弃掉刚开始流出的洗脱液,收集后续洗脱液,得到提纯的碳点溶液。

[0037] 将提纯的碳点溶液移入旋蒸瓶中,悬挂在旋转蒸发仪内,设置旋蒸温度30℃,旋蒸20min,得到纯化的油溶性碳点固体粉末。

[0038] 图1给出了上述制备的油溶性碳点的透射电镜形貌图。从图1(A)的形貌图看出,碳点分散均匀,无团聚现象,图1(C)进一步放大的局部形貌图看出碳点有明显的晶格条纹,说明碳点具有一定的结晶性。图1(B)通过Digital Micrograph软件统计了碳点的粒径,得到碳点的粒径范围为2.0~2.5nm。

[0039] 图2给出了所述油溶性碳点在不同激发波长下的荧光光谱图,从图中看出碳点呈现激发依赖的特性,400nm激发下的发光峰为469nm。

[0040] 实施例2。

[0041] 称取4mg的油溶性碳点和4mg的聚乙烯吡啶,各自溶于1mL氯苯中,分别得到浓度为4mg/mL的油溶性碳点溶液和4mg/mL的聚乙烯吡啶溶液。

[0042] 量取350mL油溶性碳点溶液,与650mL聚乙烯吡啶溶液充分混合,得到油溶性碳点/聚乙烯吡啶氯苯混合溶液。

[0043] 实施例3。

[0044] 称取10mg的油溶性碳点和10mg的聚乙烯吡啶,各自溶于1mL氯苯中,分别得到浓度为10mg/mL的油溶性碳点溶液和10mg/mL的聚乙烯吡啶溶液。

[0045] 量取350mL油溶性碳点溶液,与650mL聚乙烯吡啶溶液充分混合,得到油溶性碳点/聚乙烯吡啶氯苯混合溶液。

[0046] 实施例4。

[0047] 称取10mg的油溶性碳点和10mg的聚乙烯吡啶,各自溶于1mL氯苯中,分别得到浓度为10mg/mL的油溶性碳点溶液和10mg/mL的聚乙烯吡啶溶液。

[0048] 量取300mL油溶性碳点溶液,与700mL聚乙烯吡啶溶液充分混合,得到油溶性碳点/聚乙烯吡啶氯苯混合溶液。

[0049] 实施例5。

[0050] 制备器件结构为ITO/ PEDOT:PSS (50 nm)/ PVK:CDs (15 nm)/ TmPyPB (50 nm)/ LiF (1 nm)/Al (100 nm)的黄光碳点电致发光二极管。

[0051] 用去污粉清洗ITO玻璃表面的油污,分别用去离子水和丙酮清洗两次,异丙醇超声清洗20min,置于50℃干燥箱中晾干,紫外臭氧中辐照10min。

[0052] 将处理好的ITO玻璃放在旋涂仪上,在ITO表面滴加120 μ L PEDOT:PSS(质量比1:6)溶液,以2000r/min的转速旋涂45s,大气环境下150℃退火15min,得到50nm厚的空穴传输

层。

[0053] 将ITO玻璃转移至手套箱(水含量 $\leq 1\text{ppm}$,氧含量 $\leq 1\text{ppm}$)中,取实施例2配制的油性碳点/聚乙烯吡啶氯苯混合溶液 $120\mu\text{L}$ 滴加在空穴传输层上,以 $3000\text{r}/\text{min}$ 的转速旋涂 45s ,将ITO玻璃在 70°C 下退火 40min ,得到 15nm 厚的发光层。

[0054] 再将ITO玻璃置于蒸镀仪中,调整真空度低于 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$,开启蒸镀仪内转盘,转速 $10\text{r}/\text{min}$,蒸镀上 50nm 的TmPyPB作为电子传输层,再依次蒸镀 1nm 的LiF电子注入层和 100nm 的Al阴极,制备得到所述器件结构的黄光碳点电致发光二极管。

[0055] 利用Spectra Scan PR655光谱仪测试碳点电致发光二极管的发光光谱、色坐标、相关色温、显色指数;利用ST-900M型光度计及Keithley 2400数字源表测量碳点电致发光二极管的亮度、电流密度。

[0056] 图3给出了所述黄光碳点电致发光二极管在不同电压下的光谱图,从图中看出,器件在不同电压下的色稳定性良好,发光峰均位于 558nm ,器件发黄光。

[0057] 实施例6。

[0058] 制备器件结构为ITO/ PEDOT:PSS (50 nm) / PVK:CDs (38 nm) / TPBi (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)的白光碳点电致发光二极管。

[0059] 按照实施例5方法清洗ITO玻璃,旋涂空穴传输层。

[0060] 将ITO玻璃转移至手套箱(水含量 $\leq 1\text{ppm}$,氧含量 $\leq 1\text{ppm}$)中,取实施例3配制的油性碳点/聚乙烯吡啶氯苯混合溶液 $120\mu\text{L}$ 滴加在空穴传输层上,以 $3000\text{r}/\text{min}$ 的转速旋涂 45s ,将ITO玻璃在 70°C 下退火 40min ,得到 38nm 厚的发光层。

[0061] 再将ITO玻璃置于蒸镀仪中,调整真空度低于 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$,开启蒸镀仪内转盘,转速 $10\text{r}/\text{min}$,蒸镀上 40nm 的TPBi作为电子传输层,再依次蒸镀 1nm 的LiF电子注入层和 100nm 的Al阴极,制备得到所述器件结构的白光碳点电致发光二极管。

[0062] 利用Spectra Scan PR655光谱仪测试碳点电致发光二极管的发光光谱、色坐标、相关色温、显色指数;利用ST-900M型光度计及Keithley 2400数字源表测量碳点电致发光二极管的亮度、电流密度。

[0063] 图4给出了所述白光碳点电致发光二极管在不同电压下的光谱图,从图中看出,器件在不同电压出现两个发光峰,分别位于 405nm 和 550nm 左右,其中 405nm 处的发光峰来源于聚乙烯吡啶, 550nm 的发光峰来源于油性碳点。电致发光二极管由蓝光与黄光复合而实现白光发射。

[0064] 实施例7。

[0065] 制备器件结构为ITO/PVK:CDs (38 nm) / TPBi (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)的蓝光碳点电致发光二极管。

[0066] 将按照实施例5方法处理好的ITO玻璃转移至手套箱(水含量 $\leq 1\text{ppm}$,氧含量 $\leq 1\text{ppm}$)中,在ITO玻璃上滴加实施例4配制的油性碳点/聚乙烯吡啶氯苯混合溶液 $120\mu\text{L}$,以 $3000\text{r}/\text{min}$ 的转速旋涂 45s ,将ITO玻璃在 70°C 下退火 40min ,得到 38nm 厚的发光层。

[0067] 再将ITO玻璃置于蒸镀仪中,调整真空度低于 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$,开启蒸镀仪内转盘,转速 $10\text{r}/\text{min}$,蒸镀上 40nm 的TPBi作为电子传输层,再依次蒸镀 1nm 的LiF电子注入层和 100nm 的Al阴极,制备得到所述器件结构的蓝光碳点电致发光二极管。

[0068] 图5给出了所述蓝光碳点电致发光二极管在不同电压下的光谱图,从图中看出,发

光二极管在不同电压下的发光峰均位于474nm,发光峰随电压升高无明显变化,器件在不同电压下均发蓝光。

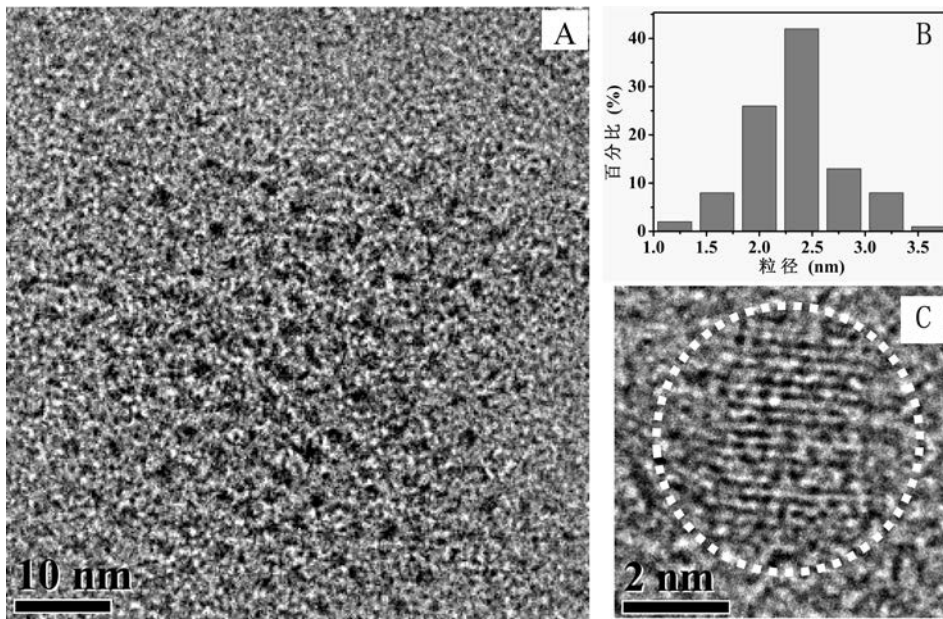


图1

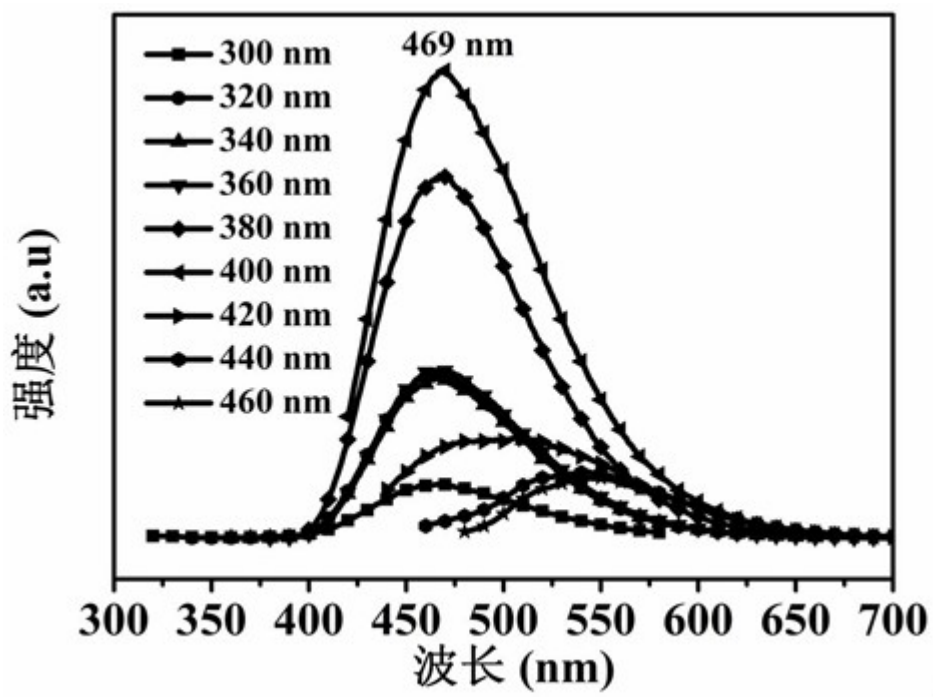


图2

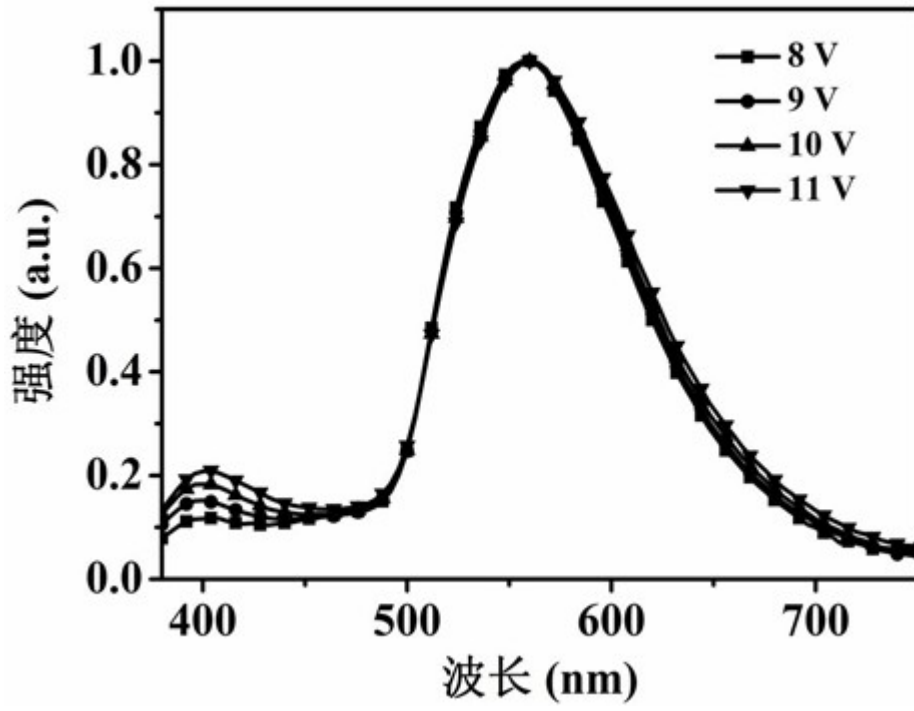


图3

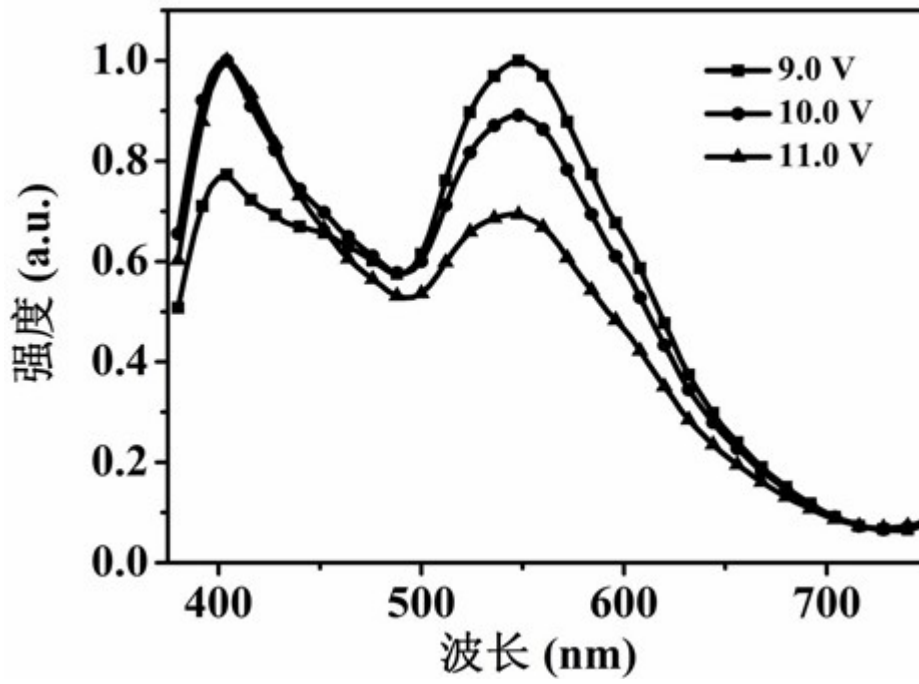


图4

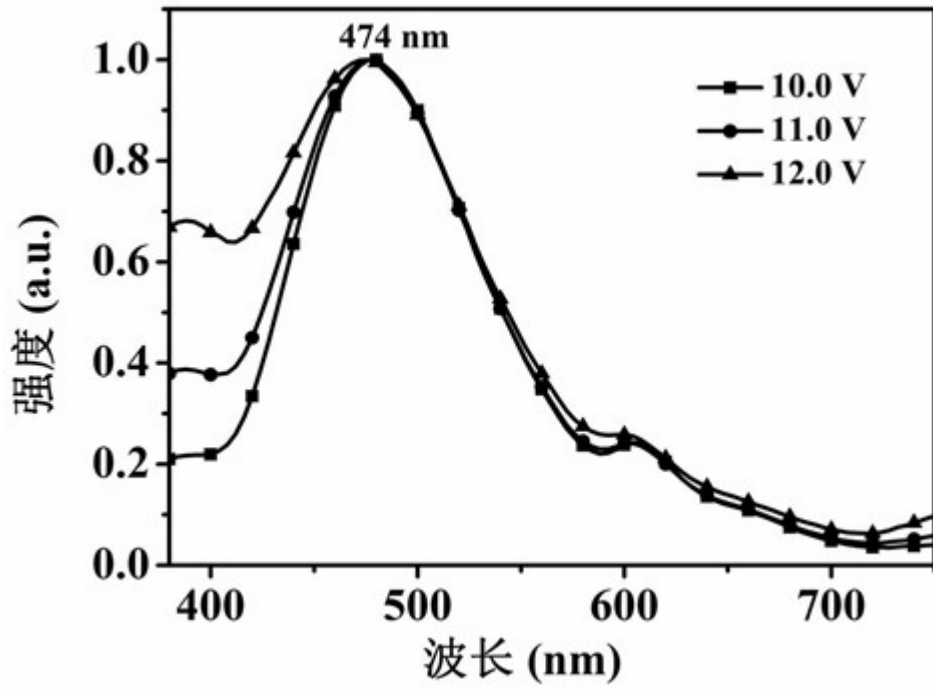


图5

专利名称(译)	基于碳点的电致发光器件用发光层材料		
公开(公告)号	CN108641705A	公开(公告)日	2018-10-12
申请号	CN201810363189.9	申请日	2018-04-21
[标]申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
[标]发明人	杨永珍 郑静霞 苗艳勤 许佳聪 刘旭光 王华		
发明人	杨永珍 郑静霞 苗艳勤 许佳聪 刘旭光 王华		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/65 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/025 C09K11/65 H01L51/0042 H01L51/0045 H01L51/5024		
代理人(译)	李毅		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种基于碳点的电致发光器件用发光层材料，是以油溶性碳点作为客体材料，聚乙烯咔唑作为主体材料，分别溶解在溶剂氯苯中，按照客体材料与主体材料的质量比为1:2.5~3.5混合作为掺杂发光层。本发明发光层材料可以用于制备高亮度的碳点电致发光器件，并有效抑制器件的发光猝灭。本发明通过调整器件结构，分别制备出了黄光、白光和蓝光碳点电致发光二极管。

