



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110734761 A

(43)申请公布日 2020.01.31

(21)申请号 201911034184.2

(22)申请日 2019.10.29

(71)申请人 南京邮电大学

地址 210003 江苏省南京市鼓楼区中央门  
街道新模范马路66号南京邮电大学三  
牌楼校区

(72)发明人 王瑾 许韞琪 丁悦 朱佩榕  
胡森林

(74)专利代理机构 南京正联知识产权代理有限  
公司 32243

代理人 张玉红

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

### (54)发明名称

一种二基色白光OLED材料的制备方法和应用

### (57)摘要

本发明公开了一种二基色OLED材料的制备方法和应用。该方法采用原位生成法制备出ZIF-8与染料(Dye)分子的组分材料,选用黄色及蓝色荧光染料作为客体分子,制备出ZIF-8 $\supset$ Dye。将两种材料混合,平衡其蓝、黄荧光发射来实现白光,本发明制备过程简单,重复性好,可获得高品质的二基色白光OLED材料。



1. 一种二基色白光OLED材料的制备方法,其特征在于,该制备方法包括以下操作步骤:

(1) 将二水合醋酸锌 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 加入甲醇,得到ZIF-8胶体溶液,将二甲基咪唑(2-MiM)、香豆素(C120)加入甲醇,得到蓝光染料溶液;

(2) 将ZIF-8和蓝光染料溶液混合,使用玻璃棒搅拌,并静置,其中二水合乙酸锌和二甲基咪唑摩尔比为10:99;

(3) 将二甲基咪唑(2-MiM)、罗丹明B(RhB)加入甲醇,得黄光染料溶液;

(4) 将ZIF-8和黄光染料溶液混合,使用玻璃棒搅拌,并静置,其中二水合乙酸锌和二甲基咪唑摩尔比为10:99;

(5) 将步骤(2)和步骤(4)所得溶液离心洗涤后放入真空干燥箱,得到ZIF-8/Dye组分材料;

(6) 充分研磨步骤(5)中制得的两种混合2种ZIF-8/Dye组分材料,并逐步调整各组分材料的混合比例,平衡黄、蓝荧光发射含量,其中黄色组分的质量百分比为90%~99%,蓝色组分的质量百分比为1%~6%,得到二基色白光OLED材料。

2. 根据权利要求1所述的一种二基色白光OLED材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中搅拌时间为1min~5min,静置45min~60min。

3. 根据权利要求1所述的一种二基色白光OLED材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中搅拌时间为1min~5min,静置45min~60min。

4. 根据权利要求1所述的一种二基色白光OLED材料的制备方法,其特征在于:步骤(5)中离心机转速为4000r/min~6000r/min,时长3min~8min,烘箱温度为60℃~70℃。

5. 根据权利要求1所述的一种二基色白光OLED材料的制备方法,其特征在于:洗涤时采用甲醇为洗涤剂。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(6)所述混合步骤使用研钵研磨混合,研磨时间为10~20min。

7. 根据权利要求1-6中任意一项权利要求所述的一种二基色白光OLED材料的制备方法制得的二基色白光OLED材料在有机发光器件中应用。

## 一种二基色白光OLED材料的制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于发光器件技术领域,具体涉及一种二基色白光OLED材料的制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 白光 LED(light-emitting diode) 是一种具有节能、高效、长寿命特点的新型环保光源,广泛应用于照明、通信和显示等领域。目前的LED分类包括单色LED、变色LED、紫外LED及有机LED等,其中有机LED(OLED)采用掺杂荧光材料以得到各种不同的颜色。而荧光材料还可以改善器件的发光效率,使谱线变窄。由于与传统白炽灯泡和荧光灯相比,固态白光发光二极管(WLED)具有高效,寿命长和节能的优点,因此在照明和显示领域表现出非常重要的作用。

[0003] 目前制造WLED最优的方法是将紫外芯片和蓝、绿、红三色荧光粉组合,这种组合能克服蓝光芯片色衰引起的色差和缺乏红光引起显色指数低等缺点,但这种方法会发生不同荧光粉之间能量再吸收的问题。为了解决这一问题,尝试开发一种能在紫外激发下具有全光谱发射的荧光粉,被认为是目前最有前景的白光LED制造方法。

[0004] 通常情况下,白光以混合不同荧光粉来制备,选用两种、三种或者四种客体染料通过改变其含量或类型或激发波长来调节实现白光。然而有机染料经常在其固态下遭受聚集诱导的猝灭,妨碍了它们作为固体荧光团的用途。金属有机骨架(MOFs)是一类新的分子材料,由金属连接点和有机桥连配体构成。通过掺入荧光桥接配体,MOF已被广泛研究为荧光团。MOF腔彼此隔离,这防止聚集诱导的猝灭并限制内部分子运动以抑制非辐射松弛。由于MOFs孔道相互独立的特性,以MOFs作为载体封装荧光粉末是个简单而强大的方法,在发光器件上形成涂层来发射白光。封装了客体染料的MOFs一般以粉末形式存在,若想在发光器件上形成涂层还需要经过一系列复杂的混合和聚合过程。

[0005] 沸石咪唑框架(ZIFs)是MOFs材料中的一类,ZIFs材料同时具有沸石和MOFs两种材料的优点:表面积大,孔径大小可调节,水热稳定性好。ZIF-8是ZIFs系列材料中最具有代表性一种,具有较高的热稳定性,较大的表面积,笼型多孔等特点。我们按一定比例室温下混合二甲基咪唑及二水合乙酸锌,以甲醇作为反应溶剂,CTAB为封端剂,烘干得到产物即ZIF-8薄膜。此外ZIF-8形成的薄膜在室温下具有热稳定性、耐久性较高的特点。这说明了,ZIF-8可以更容易地被制成光学设备的荧光涂层,且具有较好的耐久性。

[0006] 发明内容:

本发明提供了另外一种包含现有二基色OLED材料所有功能的新型OLED 材料,这种材料是基于MOFs封装客体染料制备白光OLED材料上,选择ZIF-8作为封装染料的金属有机骨架材料,具有常温下反应易于成膜的特点,还具有比起普通MOFs材料能更容易制成发光器件的染料涂层的优点。

[0007] 本发明公开的一种二基色白光OLED材料的制备方法以黄色和蓝色作为对位二基色,确定其ZIF-8 Dye组分材料混合制备白光的比例。但是为了更准确的确定其混合比例,

在混合ZIF-8⊃Dye组分材料时充分研磨混合材料,因此最终得到ZIF-8⊃Dye粉末状产物。本发明提供的一种二基色OLED材料的制备方法,为后续制备ZIF-8用于发光器件的染料涂层提供方法上的支持。

[0008] 本发明的具体技术方案如下所述:

本发明公开了二基色白光OLED材料,该OLED材料是由两种ZIF-8⊃Dye组分材料按一定比例混合研磨后,根据发光情况,平衡两种ZIF-8⊃Dye组分材料的含量从而实现白光。所述ZIF-8⊃Dye组分材料是通过在ZIF-8框架材料中分别引入黄光、蓝光二基色染料分子获得。

[0009] 本发明所述的二基色白光OLED材料的制备方法具体包括以下步骤:

(1) 将二水合醋酸锌( $\text{Zn}(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )加入甲醇,得到ZIF-8胶体溶液。将二甲基咪唑(2-MiM)、香豆素(C120)加入甲醇,得到蓝光染料溶液;

(2) 将ZIF-8和蓝光染料溶液混合,使用玻璃棒搅拌,并静置,其中二水合乙酸锌和二甲基咪唑摩尔比为10:99;

(3) 将二甲基咪唑(2-MiM)、罗丹明B(RhB)加入甲醇,得到黄光染料溶液;

(4) 将ZIF-8和黄光染料溶液混合,使用玻璃棒搅拌,并静置,其中二水合乙酸锌和二甲基咪唑摩尔比为10:99;

(5) 将步骤(2)和步骤(4)所得溶液离心洗涤后放入真空干燥箱,得到ZIF⊃Dye组分材料;

(6) 充分研磨步骤(5)中制得的两种混合2种ZIF-8⊃Dye组分材料,并逐步调整各组分材料的混合比例,平衡黄、蓝荧光发射含量,其中黄色组分的质量百分比为90%~99%,蓝色组分的质量百分比为1%~6%,得到二基色白光OLED材料。

[0010] 进一步的,步骤(2)中搅拌时间为1min~5min,静置45min~60min。

[0011] 进一步的,步骤(4)中搅拌时间为1min~5min,静置45min~60min。

[0012] 进一步的,步骤(5)中离心机转速为4000r/min~6000r/min,时长3min~8min,烘箱温度为60℃~70℃。

[0013] 上述二基色OLED材料及其制备方法用于合成ZIF-8⊃Dye二基色白光OLED材料及该材料在发光器件上的应用。

[0014] 本发明通过选取新型的制备材料,采用黄光、蓝光染料作为客体染料分子,制备高品质的二基色白光OLED材料。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

(1) 本发明以黄光、蓝光作为客体荧光染料分子,制备出高品质二基色白光OLED材料;

(2) 本发明采用的ZIF-8材料尺寸可调节,ZIF-8可以通过改变二水合醋酸锌( $\text{Zn}(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和二甲基咪唑(2-MiM)的物质的量比来调节尺寸工艺简单,重复性好。

## 附图说明

[0016] 图1为ZIF-8⊃Dye组分材料的混合、调控及白色发光原理示意图。

[0017] 图2为配置ZIF-8⊃Dye的实验流程图。

[0018] 图3是采用光谱仪对实施例制成的二基色白光OLED材料的发光效果证明。

[0019] 图4实施例中基于二基色 ZIF-8⊃Dye而得到的二基色白光OLED材料的光致发光谱。

### 具体实施方式

[0020] 以下实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。在不背离本发明实质的情况下,对本发明方法、步骤或条件所作的修改和替换,均属于本发明的范围。

[0021] 一种二基色OLED材料的制备步骤为:

(1) 称取0.9g二水合醋酸锌( $\text{Zn}(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )加入10ml甲醇得到溶液1。称取3.3345g二甲基咪唑(2-MiM)、15mg香豆素(C120)加入10ml甲醇,得到溶液2;

(2) 混合溶液1和溶液2得到溶液3,使用玻璃棒搅拌3min后静置50min;

(3) 称取5.4g二水合醋酸锌( $\text{Zn}(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )加入90ml甲醇得到溶液4。称取20.007g二甲基咪唑(2-MiM)、0.18g 罗丹明B(RhB)加入90ml甲醇,得到溶液5;

(4) 混合溶液4和溶液5得到溶液6,使用玻璃棒搅拌3min后静置50min;

(5) 将溶液6在转速6000r的离心机中离心5min后进行洗涤,采用甲醇为洗涤剂,将最后离心得到的产物放置于65℃烘箱中烘干得到两种ZIF-8 Dye组分材料;

(6) 混合两种ZIF-8 Dye组分材料,采用研钵研磨混合,研磨时间为10~20min,其中黄色组分的质量百分比为98.3%,蓝色组分的质量百分比为1.7%,获得二基色白光OLED材料。

[0022] 图3中对本实施例获得的产品发光效果表征证明,通过对实例中获得的二基色白光OLED材料的光谱数据经过二次计算后所到如图所示的色度坐标,与本实施例对应获得的二基色白光OLED材料坐标值为(0.3067,0.23),而标准白光的坐标为(0.33,0.33),说明了所制备OLED材料发光效果接近标准白光。

[0023] 图4给出了基于二基色 ZIF-8 Dye而得到的白光OLED材料的光致发光谱。使用光谱分析仪,测得白光OLED材料的可见光范围内各波段光谱,从图4中可以看出所得白光OLED材料的发射光基本覆盖了可见光光谱的整个区域,说明了该白光材料光效利用率高,是合适的白光OLED材料。



图1



图2

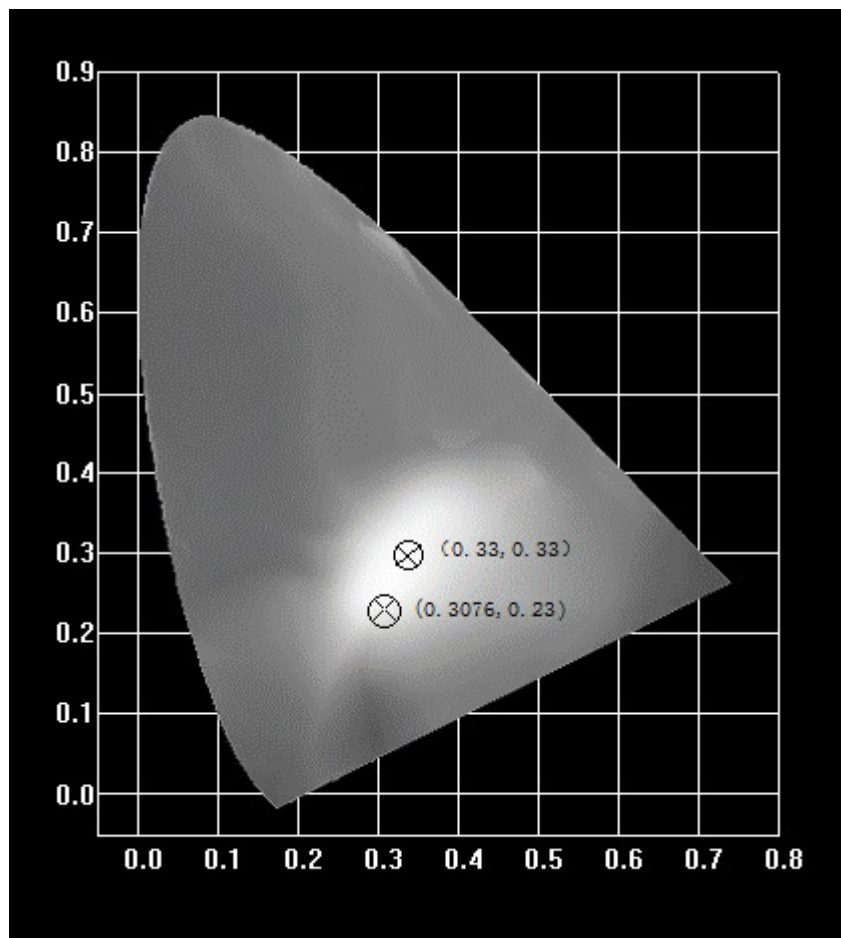


图3

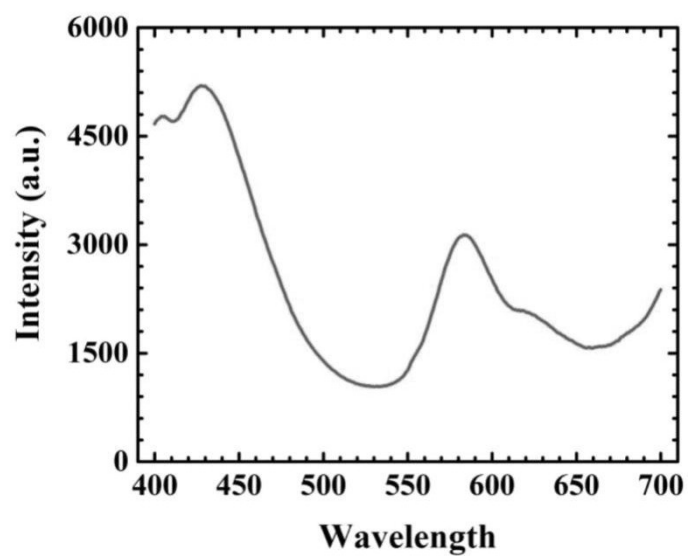


图4

专利名称(译)	一种二基色白光OLED材料的制备方法和应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN110734761A</a>	公开(公告)日	2020-01-31
申请号	CN201911034184.2	申请日	2019-10-29
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	王瑾 丁悦 胡森林		
发明人	王瑾 许韞琪 丁悦 朱佩榕 胡森林		
IPC分类号	C09K11/06 H01L27/32		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/10 C09K2211/188 H01L27/322		
代理人(译)	张玉红		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开了一种二基色OLED材料的制备方法和应用。该方法采用原位生成法制备出ZIF-8与染料 ( Dye ) 分子的组分材料, 选用黄色及蓝色荧光染料作为客体分子, 制备出ZIF-8@Dye。将两种材料混合, 平衡其蓝、黄荧光发射来实现白光, 本发明制备过程简单, 重复性好, 可获得高品质的二基色白光OLED材料。

