



(21) 申请号 201880000759.6

(22) 申请日 2018.01.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110337482 A

(43) 申请公布日 2019.10.15

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.04(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2018/070022 2018.01.02(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/134068 EN 2019.07.11(73) 专利权人 北京师范大学
地址 100875 北京市海淀区新街口外大街
19号

(72) 发明人 范楼珍 袁方龙 杨世和 郝梓帆

(74) 专利代理机构 北京海虹嘉诚知识产权代理
有限公司 11129

专利代理师 吴泳历

(51) Int.Cl.

C07C 15/20 (2006.01)

C09K 11/65 (2006.01)

A61K 49/00 (2006.01)

G01N 33/553 (2006.01)

(56) 对比文件

KR 20110098302 A, 2011.09.01

KR 20110098302 A, 2011.09.01

ACS.RN 2145881-38-3.《STN Registry》
.2017,Denis Andrienko等. Structure-change
mobility relation for hexabenzocoronene
derivatives.《Phys.stat.sol.》.2008,第245卷
(第5期),830-834.Xinliang Fang等. Triangle-shaped
polycyclic aromatic hydrocarbons.《Angew.
Chem.Int. Ed.》.2007,第46卷3033-303.谢文菁等. 荧光石墨烯量子点制备及其在细
胞成像中的应用.《化学学报》.2012,第70卷

审查员 金英

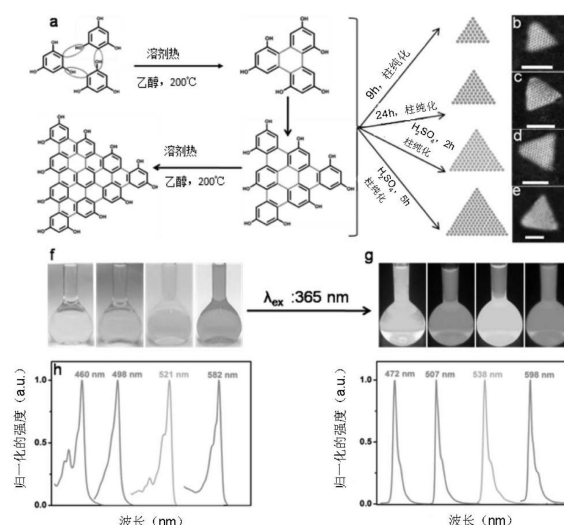
权利要求书6页 说明书43页 附图36页

(54) 发明名称

三角形碳量子点及其组成和用途

(57) 摘要

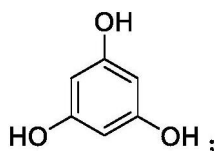
本发明提供的是具有窄带宽发射的三角形碳量子点,其制备方法以及这种三角形碳量子点的用途,例如应用在彩色LED显示器上。



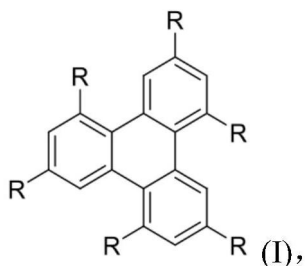
1. 一种三角形碳量子点, 其特征在于, 具有包含至少四个6元芳香环的共轭三角形结构;

所述共轭三角形结构包含侧官能团, 并且所述三角形碳量子点中碳原子的含量为重量的50%或更多;

所述共轭三角形结构包含稠合至少三个6元芳香环的6元芳香核环, 所述核环的6个环原子中存在每个所述至少三个6元芳香环的2个环原子; 所述核环由至少三个前驱体分子共轭形成, 所述前驱体分子为



所述共轭三角形结构为化学式I所示的结构或者所述化学式I的结构作为核结构与所述前驱体分子共轭形成的更大的共轭三角形结构:



其中R为羟基。

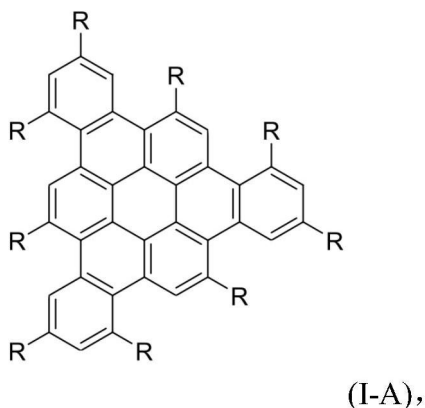
2. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 所述共轭三角形结构包含一个稠合所述至少三个6元芳香环的6元芳香核环。

3. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 所述共轭三角形结构包含多个稠合所述至少三个6元芳香环的6元芳香核环。

4. 根据权利要求3所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 所述共轭三角形结构包含至少4个、10个、19个、34个或更多个稠合所述至少三个6元芳香环的6元芳香核环。

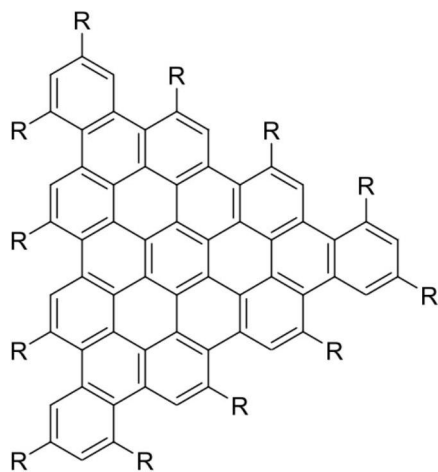
5. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 所述三角形碳量子点是通过溶剂热合成法制备的。

6. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 所述共轭三角形结构为化学式I-A所示的结构:



其中R为羟基。

7. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 所述共轭三角形结构为化学式I-B所示的结构:



(I-B),

其中R为羟基。

8. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 其发射峰为400nm到700nm。

9. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 其半峰全宽 (FWHM) 为20nm到70nm。

10. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 其尺寸或直径为1nm到6nm。

11. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 其量子产率 (QY) 为50%到75%。

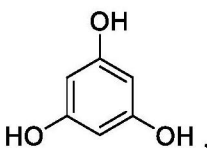
12. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 其发射峰为460nm到480nm, 尺寸或直径为1.8nm到2.0nm。

13. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 其发射峰为500nm到520nm, 尺寸或直径为2.2nm到2.5nm。

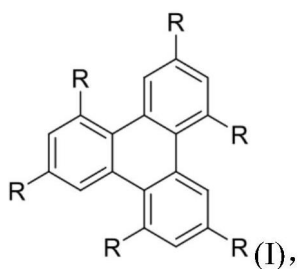
14. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 其发射峰为530nm到550nm, 尺寸或直径为2.9nm到3.1nm。

15. 根据权利要求1所述的三角形碳量子点, 其特征在于, 其发射峰为590nm到610nm, 尺寸或直径为3.8nm到4.1nm。

16. 制备权利要求1-15任一所述的三角形碳量子点的方法, 其特征在于, 使用至少三个

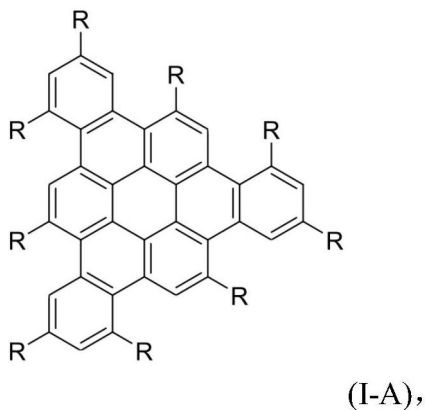
前驱体分子: , 通过溶剂热合成法形成共轭三角形结构。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其特征在于, 包括: 使用所述前驱体分子通过溶剂热合成法形成化学式I所示的共轭三角形结构



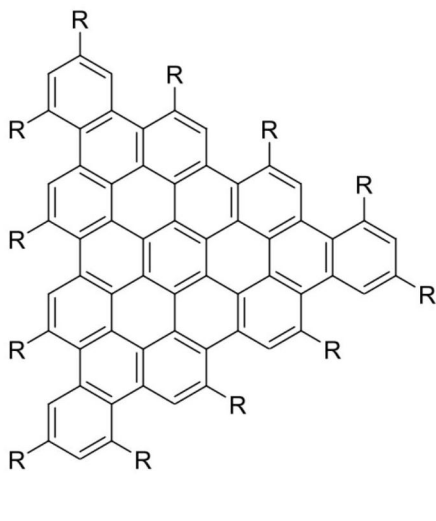
其中R为羟基。

18. 根据权利要求16所述的方法, 其特征在于, 包括: 使用所述前驱体分子通过溶剂热合成法形成化学式I-A所示的共轭三角形结构



其中R为羟基。

19. 根据权利要求16所述的方法, 其特征在于, 包括: 使用所述前驱体分子通过溶剂热合成法形成化学式I-B所示的共轭三角形结构



其中R为羟基。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其特征在于, 还包括将化学式I-B的结构作为核结构与所述前驱体分子共轭起来, 形成更大的共轭三角形结构。

21. 根据权利要求16-20任一所述的方法, 其特征在于, 所述方法包括: 在溶剂中溶解或分散所述前驱体分子, 形成溶液或混合物, 在100℃到300℃的温度下加热所述溶液或混合物10分钟至72小时。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其特征在于, 所述溶剂是水, C₁₋₁₀醇, 氨基化合物, 酮,

或亚砷。

23. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,在共轭催化剂的存在下使所述前驱体分子共轭形成共轭三角形结构。

24. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,所述共轭催化剂是酸。

25. 根据权利要求23所述的方法,其特征在于,还包括使用中和剂来中和所述共轭催化剂。

26. 根据权利要求25所述的方法,其特征在于,所述中和剂是碱。

27. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,还包括分离或纯化三角形碳量子点。

28. 根据权利要求27所述的方法,其特征在于,所述三角形碳量子点通过过滤、离心、色谱法分离或纯化。

29. 制备权利要求1-15任一所述的三角形碳量子点的方法,其特征在于,所述方法包括:

- 1) 在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;
- 2) 在140℃加热所述溶液9小时;
- 3) 将溶液冷却到较低的温度;和
- 4) 从溶液中分离或纯化三角形碳量子点。

30. 制备权利要求1-15任一所述的三角形碳量子点的方法,其特征在于,所述方法包括:

- 1) 在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;
- 2) 在200℃加热所述溶液24小时;
- 3) 将溶液冷却到较低的温度;和
- 4) 从溶液中分离或纯化三角形碳量子点。

31. 制备权利要求1-15任一所述的三角形碳量子点的方法,其特征在于,所述方法包括:

- 1) 在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;
- 2) 在所述溶液中加入共轭催化剂;
- 3) 在200℃加热所述溶液2小时;
- 4) 将溶液冷却到较低的温度,并用中和剂中和所述共轭催化剂;和
- 5) 从溶液中分离或纯化三角形碳量子点。

32. 制备权利要求1-15任一所述的三角形碳量子点的方法,其特征在于,所述方法包括:

- 1) 在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;
- 2) 在所述溶液中加入共轭催化剂;
- 3) 在200℃加热所述溶液5小时;
- 4) 将溶液冷却到较低的温度,并用中和剂中和所述共轭催化剂;和
- 5) 从溶液中分离或纯化三角形碳量子点。

33. 根据权利要求16-32任一所述的方法制备出的三角形碳量子点。

34. 一种工业制品,其特征在于,包含权利要求1-15和33任一所述的三角形碳量子点。

35. 根据权利要求34所述的工业制品,其特征在于,其被设置用于成像、传感、催化、传

递、显示、光导、发光、照明或计算应用。

36. 根据权利要求35所述的工业制品,其特征在于,所述成像应用是生物或化学成像应用。

37. 根据权利要求35所述的工业制品,其特征在于,所述传感应用是生物或化学传感应用。

38. 根据权利要求35所述的工业制品,其特征在于,所述催化应用是生物、化学、光或电催化应用。

39. 根据权利要求35所述的工业制品,其特征在于,所述传递应用是生物或化学传递应用。

40. 根据权利要求34-39任一所述的工业制品,其特征在于,所述工业制品是聚合物。

41. 根据权利要求34-39任一所述的工业制品,其特征在于,其包含在成像、传感、催化、传递、显示、光导、发光、照明或计算介质或器件中。

42. 根据权利要求34-39任一所述的工业制品,其特征在于,其包含在光电器件、晶体管、太阳能电池、发光器件、发光二极管(LED)、二极管激光器、量子计算中的量子位、显示器、或涂料中。

43. 一种发光二极管(LED),其特征在于,包含权利要求1-15和33任一所述的三角形碳量子点。

44. 根据权利要求43所述的LED,其特征在于,包含活性发射层,所述活性发射层包含权利要求1-15和33任一所述的三角形碳量子点。

45. 根据权利要求43所述的LED,其特征在于,包含阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极。

46. 根据权利要求45所述的LED,其特征在于,所述空穴注入层、所述活性发射层和所述电子传输层被设置在所述阳极和阴极之间。

47. 根据权利要求45所述的LED,其特征在于,从一边到对边,包含阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极。

48. 根据权利要求45所述的LED,其特征在于,包含用来支撑或托住阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极的基板。

49. 根据权利要求48所述的LED,其特征在于,所述基板含有玻璃或热塑性聚合物。

50. 根据权利要求45所述的LED,其特征在于,所述阳极包含铟锡氧化物(ITO)或石墨烯。

51. 根据权利要求48所述的LED,其特征在于,所述基板支撑阳极以形成基板阳极。

52. 根据权利要求45所述的LED,其特征在于,所述空穴注入层包含聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),钼氧化物,镍氧化物,或者钒(V)氧化物。

53. 根据权利要求45所述的LED,其特征在于,所述活性发射层包含三角形碳量子点:Y混合发射层,Y为聚(乙烯基咔唑)(PVK),聚(N,N'-双(4-丁苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)(聚TPD),或聚(9,9'-二辛基芴)(PF0)。

54. 根据权利要求45所述的LED,其特征在于,所述电子传输层包含1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI),氧化锌(ZnO),钛氧化物,或三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)。

55. 根据权利要求45所述的LED,其特征在于,所述阴极包含Ca/Al,LiF/Al或Ag。

56. 根据权利要求45所述的LED, 其特征在于, 从一边到对边, 包含ITO玻璃基板阳极, 聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS) 空穴注入层 (HIL), 活性三角形碳量子点: PVK混合发射层, 1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基) 苯 (TPBI) 电子传输层 (ETL) 和Ca/Al 双层阴极。

57. 根据权利要求43所述的LED, 其特征在于, 具有 500cd/m^2 到 10000cd/m^2 的最大亮度。

58. 根据权利要求43所述的LED, 其特征在于, 其电流效率为 1cd/A 到 10cd/A 。

59. 根据权利要求43所述的LED, 其特征在于, 其开启电压为2V到5V。

60. 根据权利要求43所述的LED, 其特征在于, 其发射范围为460nm到610nm。

61. 根据权利要求60所述的LED, 其特征在于, 所述LED是蓝色LED, 其发射范围为460nm到480nm。

62. 根据权利要求60所述的LED, 其特征在于, 所述LED是绿色LED, 其发射范围为500nm到520nm。

63. 根据权利要求60所述的LED, 其特征在于, 所述LED是黄色LED, 其发射范围为530nm到550nm。

64. 根据权利要求60所述的LED, 其特征在于, 所述LED是红色LED, 其发射范围为590nm到610nm。

65. 根据权利要求43-64任一所述的LED, 其特征在于, 其使用寿命至少为10,000小时。

66. 一种显示颜色的方法, 其特征在于, 包括显示权利要求1-15和33任一所述的三角形碳量子点、权利要求34-42任一所述的工业制品或权利要求43-65任一所述的LED的颜色。

三角形碳量子点及其组成和用途

技术领域

[0001] 本发明提供的是具有窄带宽发射的三角形碳量子点(T-CQDs),其制备方法以及这种三角形碳量子点的用途,例如应用在彩色LED显示器上。

背景技术

[0002] 长期以来,从碳上获取光一直是科学界的梦想。基于碳的高稳定性、低成本、高丰度和环境友好性¹⁻⁷,碳基高效发光材料不仅提升了下一代碳光子与光电子学技术应用前景,在发光应用中也可以作为传统半导体无机量子点(QDs)如含有 $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 的QDs的替代品。在2006年发现了量子尺寸的碳($<10\text{nm}$)可以室温发光⁸,引发了对发光碳量子点(CQDs)的深入研究,以实现其广泛的潜在应用⁹⁻¹⁴。过去几年里,在设计和合成高效可调带边荧光CQDs上取得了很大的进步。通过各种策略如杂原子掺杂、表面工程或钝化处理,和产品分离和纯化¹⁵⁻¹⁸,量子产率(QY)可以高达75%,甚至与最好的基于 $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 的QDs相比拟。与此同时,CQDs在光电器件中的潜在应用也得到了验证¹⁷⁻²³。例如,最近报道了基于带边荧光CQDs的从蓝色到红色的发光二极管(LEDs)¹⁸,为基于CQDs的新显示技术的发展奠定了坚实的基础。然而,众所周知,CQDs发光色纯度低且带宽较宽(半峰全宽(FWHM) $>80\text{nm}$)^{15-19,23},远远逊色于基于 $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 的QDs(FWHM $<40\text{nm}$)的窄带宽发射,这严重阻碍了基于CQDs的LEDs在高色纯度显示技术中的应用^{24,25}。

[0003] CQDs的宽带宽荧光光谱的确切机理是一个长期悬而未决的问题。人们普遍认为,CQDs的宽带宽荧光光谱源于宽范围的粒径分布。然而,即使是通过精细的分离和纯化来缩小粒径分布,其荧光光谱仍然是宽的(FWHM $>80\text{nm}$)^{15-19,26}。这表明,宽带宽荧光光谱不能简单地归因于CQDs尺寸的多分散性,而可能是CQDs的固有特性。例如,由特定的结构引起的复杂的非辐射激发态弛豫过程的现象,如在传统的无机QDs中经常观察到的自身局域电荷和表面缺陷捕获载流子,可能是CQDs宽带宽荧光光谱的主要起因¹⁻³。前者可以被认为是在激发态时形成的瞬态缺陷,该情况下光生电荷载流子通过强电子-声子耦合作用导致的大幅度振动和扭曲而得到稳定²⁷⁻²⁹,而后者通常是由CQDs的边缘或底平面位置的众多吸电子含氧官能团(例如羧基,羰基和环氧基)所诱导产生的^{26,30-33}。因此,通过结构工程来减弱电子-声子耦合作用,减少表面缺陷,可能是实现CQDs高色纯度窄带宽发射的可行方法。

发明内容

[0004] 在一些方面,本发明提供一种三角形碳量子点,其具有包含至少四个芳香环的共轭三角形结构。在一些实施例中,所述共轭三角形结构包含侧官能团。在一些实施例中,所述三角形碳量子点中碳原子的质量分数是50%或更多。

[0005] 在本文所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述共轭三角形结构包含稠合至少三个芳香环的6元芳香核环,核环的6个环原子存在每个所述至少三个芳香环的2个环原子。在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述共轭三角形结构包含单个稠合所述至少三个芳香环的6元芳香核环。在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所

述共轭三角形结构包含了多个稠合所述至少三个芳香环的6元芳香核环。在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述共轭三角形结构包含至少4个、10个、19个或34个或更多个稠合所述至少三个芳香环的6元芳香核环。在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,稠合到核环上的所述至少三个芳香环中的每一个都是6元芳香环。

[0006] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述核环是由至少三个芳香环前驱体共轭形成的。在一些实施例中,至少有一个所述芳香环前驱体是取代苯。在其他实施例中,所述至少三个芳香环前驱体中的每一个都是取代苯。

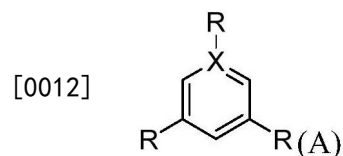
[0007] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述三个芳香环前驱体中的至少一个选自自由苯-1,3,5-三醇(间苯三酚)、间苯二酚、5-氨基苯-1,3-二醇、5-(二甲氨基)苯-1,3-二醇、5-(二乙氨基)苯-1,3-二醇、5-(二丙氨基)苯-1,3-二醇、5-(甲硫基)苯-1,3-二醇、5-甲氧基苯-1,3-二醇、3,5-二羟基苯硼酸、吡啶-3,5-二醇、磷杂苯-3,5-二醇和硼杂苯-3,5-二醇组成的组。

[0008] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,至少有一个所述芳香环前驱体含有芳香杂环。在一些实施例中,所述芳香杂环包含一个或多个选自自由N、P和B组成的组。

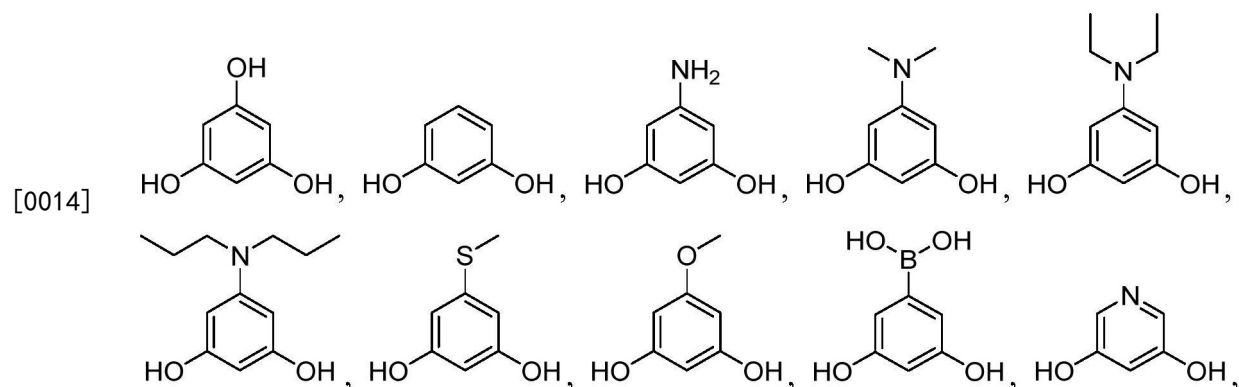
[0009] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述至少三个芳香环包含相同的芳香环。在其他实施例中,所述至少三个芳香环包含不同的芳香环。

[0010] 在一些实施例中,本发明所述三角形碳量子点是由溶剂热合成法所制备的,使用至少三个前驱体分子,每个前驱体分子包含芳香环。在一些实施例中,每一个前驱体分子都包含6元芳香环。

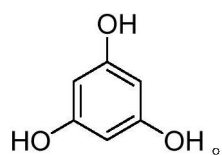
[0011] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,每一个前驱体分子都是具有化学式A所示结构的化合物:



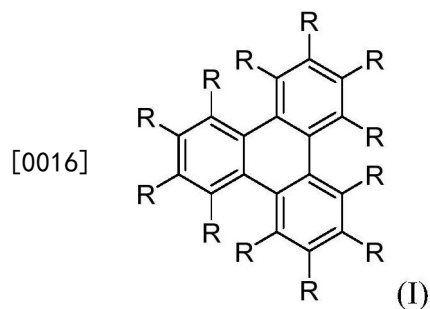
[0013] 其中X选自自由C、N、P和B组成的组中;每一个R都是独立选自自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, -COOR^e, 和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中,其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或者可以没有R。在一些实施例中,每个R独立选自自由羟基、氨基、二甲氨基、二乙氨基、二丙氨基、甲硫基、甲氧基和-B(OH)₂组成的组中,或者可以没有R。在一些实施例中,每个前驱体分子选自自由



组成的组中。在一些实施例中，每个前驱体分子都是



[0015] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中，所述前驱体分子用来形成包含化学式I所示结构的共轭三角形结构：

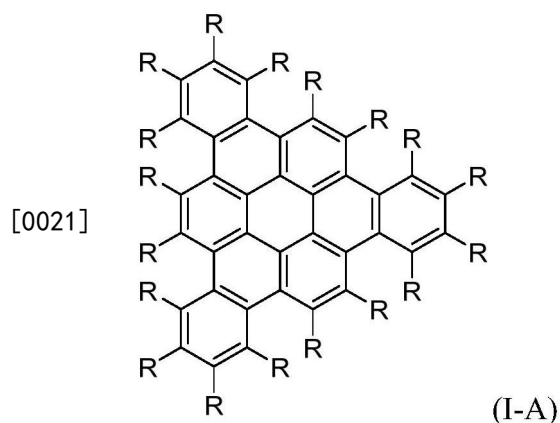


[0017] 其中

[0018] 每一个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e, 和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中，其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基；和/或

[0019] 所述化学式I的结构作为核结构可以进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0020] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中，所述前驱体分子用来形成包含化学式I-A所示结构的共轭三角形结构：

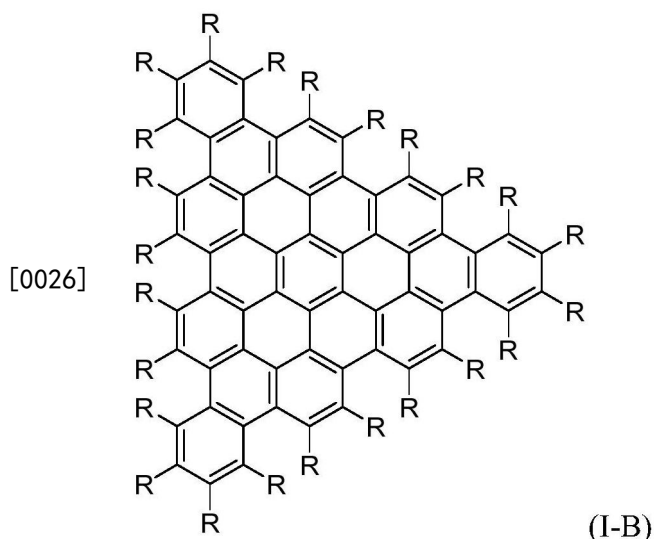


[0022] 其中

[0023] 每一个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e, 和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中，其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基；和/或

[0024] 所述化学式I-A的结构作为核结构可以进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0025] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中，所述前驱体分子用来形成包含化学式I-B所示结构的共轭三角形结构：

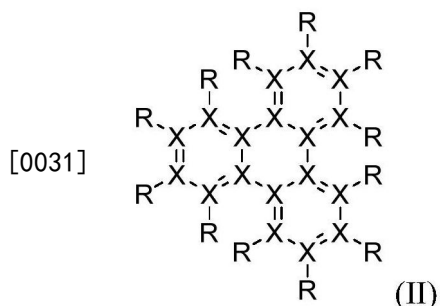


[0027] 其中

[0028] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e, 和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中, 其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基; 和/或

[0029] 所述化学式I-B的结构作为核结构可以进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0030] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中, 所述前驱体分子用来形成包含化学式II所示结构的共轭三角形结构:



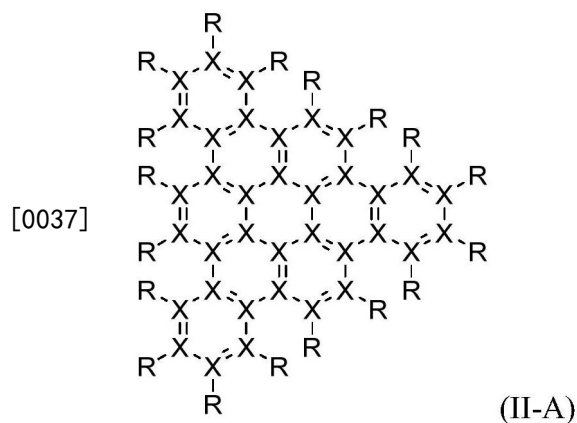
[0032] 其中

[0033] 每个X独立选自由C, N, P, 和B组成的组中;

[0034] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e, 和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中, 其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基, 或没有R; 和/或

[0035] 所述化学式II的结构作为核结构可以进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0036] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中, 所述前驱体分子用来形成包含化学式II-A所示结构的共轭三角形结构:



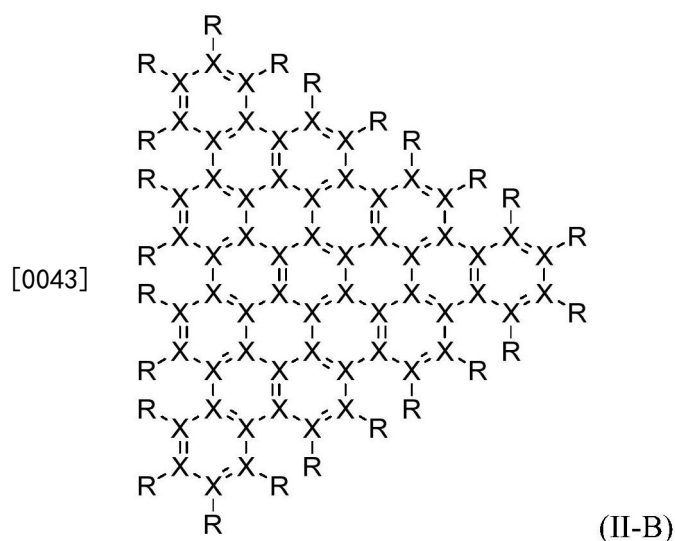
[0038] 其中

[0039] 每个X独立选自由C,N,P,和B组成的组中;

[0040] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e, 和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中, 其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基, 或没有R; 和/或

[0041] 所述化学式II-A的结构作为核结构可以进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0042] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中, 所述前驱体分子用来形成包含化学式II-B所示结构的共轭三角形结构:



[0044] 其中

[0045] 每个X独立选自由C,N,P,和B组成的组中;

[0046] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e, 和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中, 其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基, 或没有R; 和/或

[0047] 所述化学式II-B的结构作为核结构可以进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0048] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中, 在化学式I、化学式I-A、化学式I-B、化学式II、化学式II-A或化学式II-B结构中的每对相邻R基团被设置用于形成额外的六元环, 从而生成更大的共轭三角形结构。在一些实施例中, 所述三角形碳量子点掺杂了N、S、P、B或O。

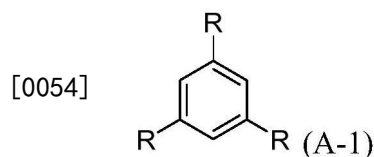
[0049] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,三角形碳量子点的发射峰为约400nm到约700nm。在一些实施例中,所述三角形碳量子点的半峰全宽(FWHM)为约20nm到约70nm。

[0050] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述三角形碳量子点的尺寸或直径为约1nm到约6nm。在一些实施例中,所述三角形碳量子点的量子产率(QY)为约50%到约75%。

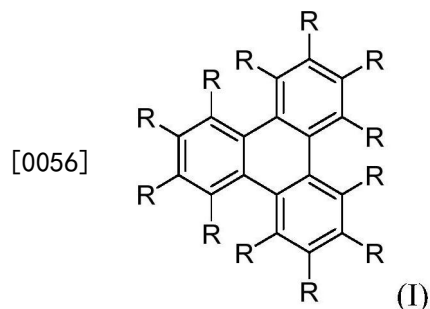
[0051] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述三角形碳量子点的发射峰为约460nm到约480nm,尺寸或直径为约1.8nm到约2.0nm。在一些实施例中,所述三角形碳量子点的发射峰为约500nm到约520nm,尺寸或直径为约2.2nm到约2.5nm。在一些实施例中,所述三角形碳量子点的发射峰为约530nm到约550nm,尺寸或直径为约2.9nm到约3.1nm。在一些实施例中,所述三角形碳量子点的发射峰为约590nm到约610nm,尺寸或直径为约3.8nm到约4.1nm。

[0052] 在本发明的一些方面,提供了用于制备本发明任一实施例所述的三角形碳量子点的方法。在一些实施例中,本发明所述的三角形碳量子点的制备方法包括使用至少三个前驱体分子来形成三角形碳量子点的溶剂热合成法,所述至少三个前驱体分子中的每一个都包含芳香环,例如,6元芳香环。

[0053] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法包括:使用化学式A-1所示的前驱体分子:

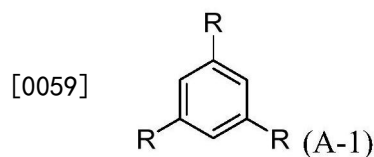


[0055] 通过溶剂热合成形成化学式I所示的共轭三角形结构

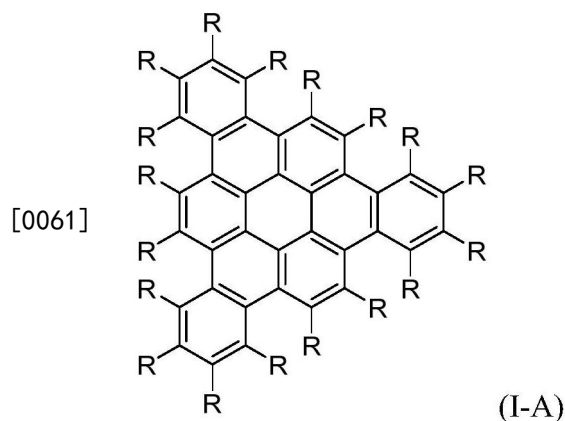


[0057] 其中每个R独立选自 $-OR^a$, $-NR^bR^c$, $-SR^d$, $COOR^e$ 和 $-B(OR^f)(OR^g)$ 组成的组中,其中 $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ 和 R^g 都是分别独立的H或 C_{1-6} 烷基。

[0058] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法包括:使用化学式A-1所示的前驱体分子:

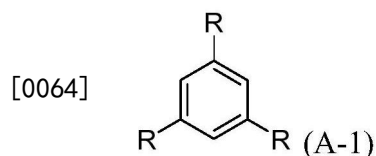


[0060] 通过溶剂热合成形成化学式I-A所示的共轭三角形结构

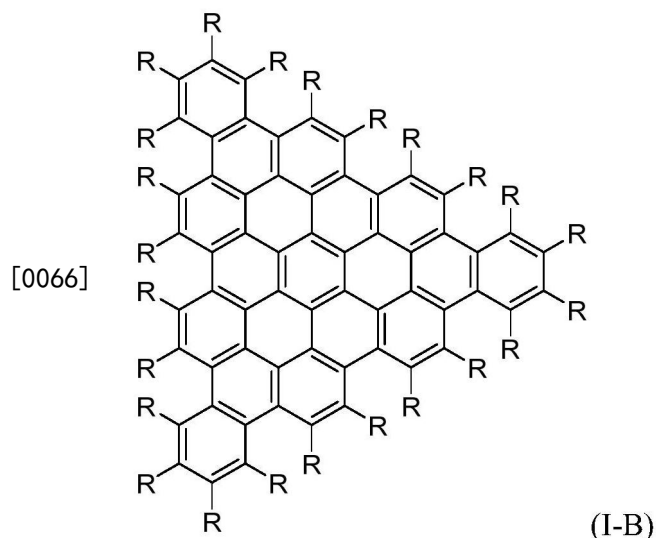


[0062] 其中每个R独立选自由 $-OR^a$, $-NR^bR^c$, $-SR^d$, $COOR^e$ 和 $-B(OR^f)(OR^g)$ 组成的组中,其中 $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ 和 R^g 都是分别独立的H或 C_{1-6} 烷基。

[0063] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法包括:使用化学式A-1所示的前驱体分子:



[0065] 通过溶剂热合成形成化学式I-B所示的共轭三角形结构

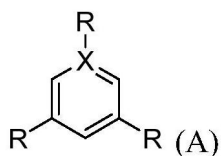


[0067] 其中每个R独立选自由 $-OR^a$, $-NR^bR^c$, $-SR^d$, $COOR^e$ 和 $-B(OR^f)(OR^g)$ 组成的组中,其中 $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ 和 R^g 都是分别独立的H或 C_{1-6} 烷基。

[0068] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法还包括将化学式I、化学式I-A或化学式I-B的结构作为核结构与化学式A所示的前驱体分子共轭起来,形成更大的共轭三角形结构。在本发明任一所述方法的一些实施例中,在化学式I、化学式I-A或化学式I-B的结构中,每对相邻R基团都与化学式A所示的前驱体分子共轭,形成额外的6元环,从而生成更大的共轭三角形结构。

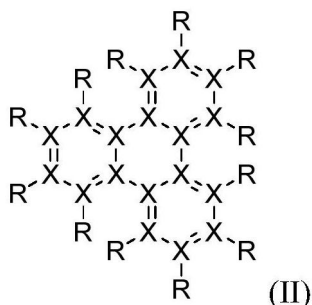
[0069] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法包括:使用化学式A所示的前驱体分子:

[0070]



[0071] 通过溶剂热合成形成化学式II所示的共轭三角形结构

[0072]



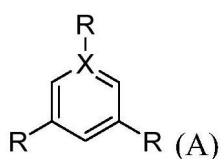
[0073] 其中

[0074] 每个X独立选自由C,N,P和B组成的组中;并且

[0075] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中,其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或可以没有R。

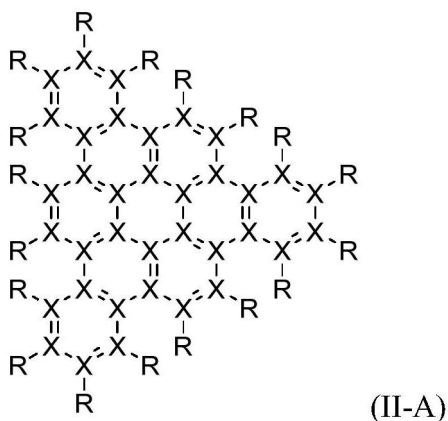
[0076] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法包括:使用化学式A所示的前驱体分子:

[0077]



[0078] 通过溶剂热合成形成化学式II-A所示的共轭三角形结构

[0079]

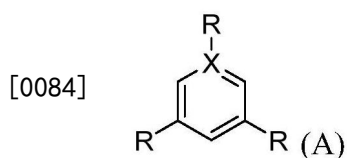


[0080] 其中

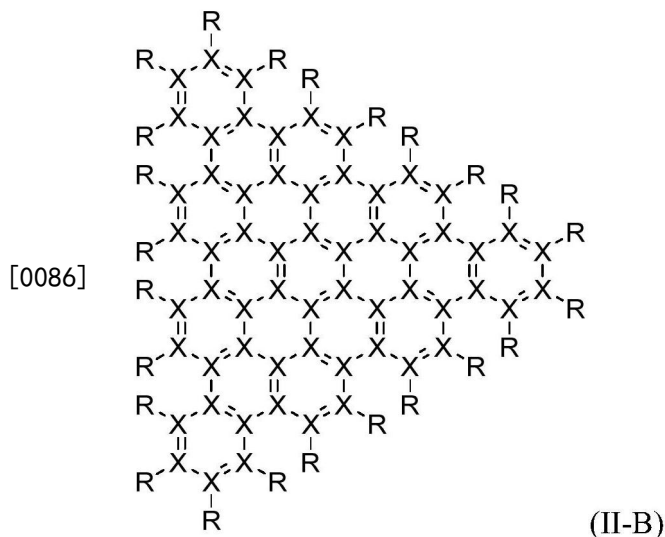
[0081] 每个X独立选自由C,N,P和B组成的组中;并且

[0082] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中,其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或可以没有R。

[0083] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法包括:使用化学式A所示的前驱体分子:



[0085] 通过溶剂热合成形成化学式II-B所示的共轭三角形结构



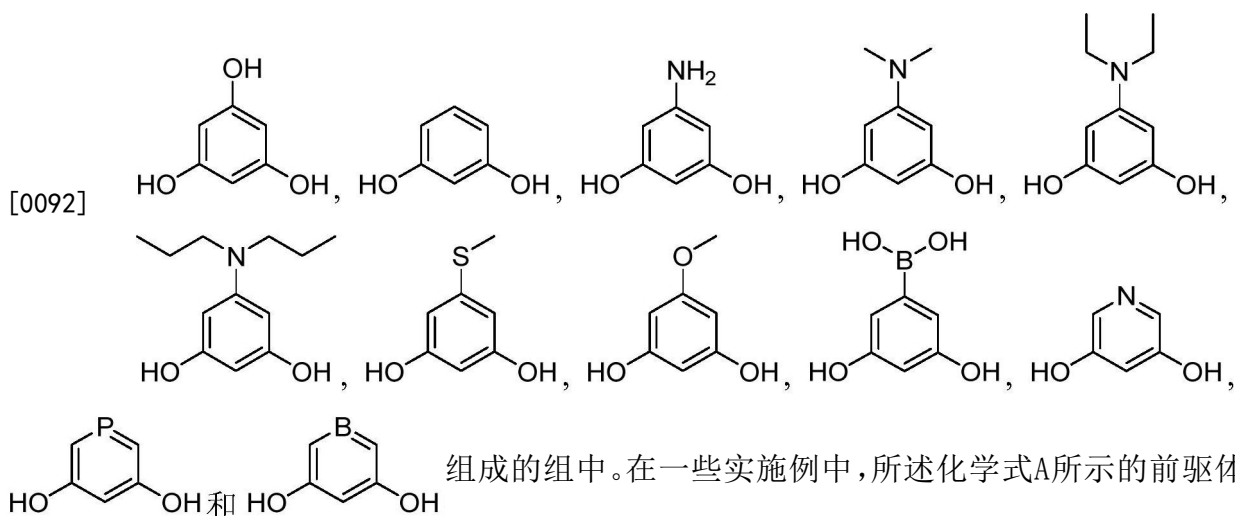
[0087] 其中

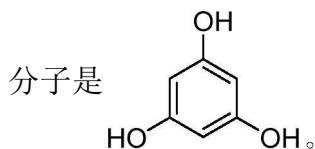
[0088] 每个X独立选自由C,N,P和B组成的组中;并且

[0089] 每个R独立选自自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中, 其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基, 或可以没有R。

[0090] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法还包括将化学式II、化学式II-A或化学式II-B的结构作为核结构与化学式A或化学式A-1所示的前驱体分子共轭起来,形成更大的共轭三角形结构。在本发明任一所述方法的一些实施例中,在化学式II、化学式II-A或化学式II-B的结构中,每对相邻R基团都与化学式A或化学式A-1所示的前驱体分子共轭,形成额外的6元环,从而生成更大的共轭三角形结构。

[0091] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法涉及化学式A所示的前驱体分子,其中每一个前驱体分子选自由





[0093] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法包括在溶剂中溶解或分散所述化学式A所示的前驱体分子,形成溶液或混合物,在大约100℃到大约300℃的温度下加热所述溶液或混合物约10分钟至约72小时。在一些实施例中,所述溶剂是水,C₁₋₁₀醇,如乙醇,氨基化合物,如甲酰胺或N,N-二甲基甲酰胺,酮,如丙酮,或亚砷,如二甲基亚砷。在一些实施例中,在共轭催化剂的存在下使所述前驱体分子共轭形成共轭三角形结构。在一些实施例中,所述共轭催化剂是酸,如硫酸、磷酸或盐酸。在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法包括使用中和剂来中和所述共轭催化剂。在一些实施例中,所述中和剂是碱,例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾。

[0094] 在本发明任一所述方法的一些实施例中,所述方法还包括分离或纯化三角形碳量子点。在一些实施例中,所述三角形碳量子点通过过滤、离心、色谱等方法分离或纯化,如柱层析法、凝胶电泳或渗析。

[0095] 在一些实施例中提供的三角形碳量子点的制备方法包括:1)在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;2)在约140℃加热所述溶液约9小时;3)将溶液冷却到较低的温度,例如室温;和4)从溶液中分离或纯化三角形碳量子点,例如,通过色谱法或柱层析法。

[0096] 在一些实施例中提供的三角形碳量子点的制备方法包括:1)在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;2)在约200℃加热所述溶液约24小时;3)将溶液冷却到较低的温度,例如室温;和4)从溶液中分离或纯化三角形碳量子点,例如,通过色谱法或柱层析法。

[0097] 在一些实施例中提供的三角形碳量子点的制备方法包括:1)在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;2)在所述溶液中加入共轭催化剂,如硫酸;3)在约200℃加热所述溶液约2小时;4)将溶液冷却到较低的温度,例如室温,并用中和剂,如碱,中和所述共轭催化剂;和5)从溶液中分离或纯化三角形碳量子点,例如,通过色谱法或柱层析法。

[0098] 还在其他实施例中,本发明提供的三角形碳量子点的制备方法包括:1)在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;2)在所述溶液中加入共轭催化剂,如硫酸;3)在约200℃加热所述溶液约5小时;4)将溶液冷却到较低的温度,例如室温,并用中和剂,如碱,中和所述共轭催化剂;和5)从溶液中分离或纯化三角形碳量子点,例如,通过色谱法或柱层析法。

[0099] 在某些方面,本发明提供通过本发明任一实施例所述的方法制备的三角形碳量子点。

[0100] 本发明还提供了工业制品,包含本发明任一实施例所述的三角形碳量子点。在一些实施例中,所述工业制品被设置用于成像、传感、催化、传递、显示、光导、发光、照明或计算应用。在一些实施例中,成像应用是生物或化学成像应用。在一些实施例中,传感应用是生物或化学传感应用。在一些实施例中,催化应用是生物、化学、光或电催化应用。在一些实施例中,传递应用是生物或化学传递应用,例如,药物传递应用。

[0101] 在本发明任一所述工业制品的一些实施例中,所述工业制品是聚合物。在一些实施例中,所述工业制品被包含在成像、传感、催化、传递、显示、光导、发光、照明或计算介质或器件中。在一些实施例中,所述工业制品被包含在光电器件、晶体管、太阳能电池、发光器件、发光二极管(LED)、二极管激光器、量子计算中的量子位、显示器(例如,电视或电话)、平

视显示器(例如,透明的平视显示器)或涂料(例如,荧光涂料或发光涂料)中。

[0102] 在其他方面提供的是包含了本发明任一所述三角形碳量子点的发光二极管(LEDs)。在一些实施例中,所述LED包含活性发射层,所述活性发射层包含了本发明任一实施例所述的三角形碳量子点。在一些实施例中,所述LED包含阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极。在一些实施例中,所述空穴注入层、活性发射层和电子传输层被设置在阳极和阴极之间。

[0103] 在本发明任一所述LEDs的一些实施例中,所述LED从一边到对边,例如,从下往上,包含阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极。在一些实施例中,所述LED包含用于托住或支撑阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极的基板。在一些实施例中,所述基板包含玻璃或热塑性聚合物,如聚酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。在一些实施例中,所述阳极包含铟锡氧化物(ITO)或石墨烯。在一些实施例中,所述基板支撑阳极来形成基板阳极。在一些实施例中,所述空穴注入层包含了聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),钼氧化物,例如, MoO_x , x 是1-3,镍氧化物,例如, NiO_x , x 是1-3,或者钒(V)氧化物,例如, VO_x , x 是1-3。在一些实施例中,所述活性发射层包含三角形碳量子点:Y混合发射层,Y为聚(N-乙烯基吡唑)(PVK),聚(N,N'-双(4-丁苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)(聚TPD),或聚(9,9'-二辛基芴)(PF0)。

[0104] 在一些实施例中,所述电子传输层包含1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI),氧化锌(ZnO),钛氧化物,例如, TiO_x , x 为1-2,或三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)。在一些实施例中,所述阴极包含Ca/Al、LiF/Al或Ag。

[0105] 在本发明任一所述LEDs的一些实施例中,所述LED从一边到对边,例如,从下往上,包含ITO玻璃基板阳极、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)空穴注入层(HIL)、活性三角形碳量子点:PVK混合发射层、1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)电子传输层(ETL)和Ca/Al双层阴极。

[0106] 在一些实施例中,本发明任一实施例所述的LED的最大亮度为约 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 到约 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ 。在一些实施例中,本发明任一实施例所述的LED的电流效率为约 $1\text{cd}/\text{A}$ 到约 $10\text{cd}/\text{A}$ 。在一些实施例中,本发明任一实施例所述的LED的开启电压为约2V到约5V。在一些实施例中,本发明任一实施例所述的LED的发射范围为约460nm到约610nm。在一些实施例中,本发明任一实施例所述的LED的发射范围为约460nm到约480nm。在本发明任一所述LEDs的一些实施例中,所述LED是绿色LED,其发射范围为约500nm到约520nm。在本发明任一所述LEDs的一些实施例中,所述LED是黄色LED,其发射范围为约530nm到约550nm。在本发明任一所述LEDs的一些实施例中,所述LED是红色LED,其发射范围为约590nm到约610nm。在一些实施例中,

[0107] 本发明任一实施例所述的LED的使用寿命至少为10,000小时。

[0108] 本发明还提供了显示颜色的方法,其中包括本发明任一实施例所述的三角形碳量子点的颜色显示,本发明任一实施例所述的工业制品的颜色显示,或者本发明任一实施例所述的LED的颜色显示。

附图说明

[0109] 图1描述了设计和合成窄带宽发射三角形CQDs。图1a显示了通过溶剂热处理PG三

角前驱体得到窄带宽发射三角形碳量子点(NBE-T-CQDs)的合成路线。图1b-e分别显示蓝色(B-) (图1b)、绿色(G-) (图1c)、黄色(Y-) (图1d)和红色(R-) (图1e) NBE-T-CQDs典型的球差校正的HAADF-STEM图像。比例尺, 2nm。图1f显示了在日光下的NBE-T-CQDs乙醇溶液的照片, 以及图1g显示了在紫外线照射下的NBE-T-CQDs乙醇溶液的荧光图像(365nm激光激发)。图1h和图1i分别显示了蓝色、绿色、黄色和红色NBE-T-CQDs的归一化的UV-vis吸收(图1h)和PL(图1i)光谱。

[0110] 图2显示了窄带宽发射三角形碳量子点(NBE-T-CQDs)的光激发态的超快动力学以及随温度变化的PL光谱。图2a显示了NBE-T-CQDs的时间分辨PL光谱。图2b显示了用 ΔOD (激发后样品吸收强度的变化)随延迟时间和探测波长的变化关系表示的在400nm激光激发下的B-NBE-T-CQDs的TA光谱的二维伪彩色图。图2c显示了0.5ps到1ns中指定延迟时间点的B-NBE-T-CQDs的TA光谱。图2d显示了全局拟合得到的4个指数衰减函数。图2e显示了B-NBE-T-CQDs的归一化的温度依赖的PL光谱。图2f显示了在85K时获得的NBE-T-CQDs的归一化的PL光谱。图2g显示了B-NBE-T-CQDs的发射峰值能量和FWHM随温度变化(85-295K)的散点图。图2h显示了NBE-T-CQDs的PL发光积分强度随温度变化(175-295K)的散点图。

[0111] 图3显示了NBE-T-CQDs的结构特征。图3a显示了R-NBE-T-CQDs典型的球差校正的HAADF-STEM图像(插图是相应的高分辨TEM图像)。图3b显示了G-NBE-T-CQDs的大范围TEM图像。比例尺, 2nm。(三角形的投影用白色的轮廓线突出显示)。图3c和3f显示了NBE-T-CQDs的XRD图谱(图3c)和FT-IR光谱(图3f)。图3d, 3e和3g显示B-NBE-T-CQDs的 1H -NMR(图3d)、 ^{13}C -NMR(图3e)和C1s(图3g)光谱。

[0112] 图4显示了时间相关的DFT计算结果。图4a-4l显示了包含4个、10个和19个稠合苯环的三角形结构模型CQDs: (1) 用纯给电子的羟基基团功能化的(T-CQDs-OH-1(图4a)、T-CQDs-OH-2(图4e)、T-CQDs-OH-3(图4i)), (2) 没有功能化的(T-CQDs-1(图4b)、T-CQDs-2(图4f)、T-CQDs-3(图4j)), (3) 用纯吸电子的羧基基团功能化的(T-CQDs-COOH-1(图4c)、T-CQDs-COOH-2(图4g)、T-CQDs-COOH-3(图4k))。没有功能化的方形结构模型CQDs, 包括4个(S-CQDs-1(图4d))、10个(S-CQDs-2(图4h))和20个(S-CQDs-3(图4l))稠合苯环。图4m-4x分别显示了计算的T-CQDs-OH-3、T-CQDs-3、T-CQDs-COOH-3和S-CQDs-3的HOMO(图4m, 图4p, 图4s, 图4v), LUMO(图4n, 图4q, 图4t, 图4w)和PL光谱(图4o, 图4r, 图4u, 图4x)。

[0113] 图5描绘了基于NBE-T-CQDs的LEDs的结构、能级图和性能表征。图5a显示了器件结构, 图5b显示了基于NBE-T-CQDs的LEDs的器件能级图。图5c-f分别显示了在不同的偏压下B-LEDs(图5c), G-LEDs(图5d), Y-LEDs(图5e)和R-LEDs(图5f)的EL光谱。(插图是带有BNU标志的B-LEDs、G-LEDs、Y-LEDs和R-LEDs的工作照片)。图5g-j分别显示B-LEDs(图5g), G-LEDs(图5h), Y-LEDs(图5i)和R-LEDs(图5j)最大亮度-电流-电压(L-I-V)特性。图5k和5l显示了电流效率对电流密度(图5k)和B-, G-, Y-, 和R-LEDs的稳定性散点图(图5l)。

[0114] 图6显示了B-, G-, Y-, 和R-NBE-T-CQDs的归一化的UV-vis吸收(图6a)和PL(图6b)光谱。

[0115] 图7显示了B- (a), G- (b), Y- (c), 和R-NBE-T-CQDs (d) 的归一化的UV-vis吸收和PL光谱。

[0116] 图8显示了B- (a), G- (b), Y- (c), 和R-NBE-T-CQDs (d) 在不同波长激发下的PL光谱。

[0117] 图9显示了PL发光的最大激发波长与相应的激子吸收峰之间的关系。

- [0118] 图10显示了PL和第一激子吸收峰波长与NBE-T-CQDs尺寸的相关关系。
- [0119] 图11显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) , 和R-NBE-T-CQDs (d) 分别在460nm、490nm、520nm和580nm激发后的PL衰变轨迹,在472nm、507nm、538nm和598nm处具有相应的PL峰。
- [0120] 图12显示了通过大规模溶剂热合成并经过硅胶柱层析法提纯的G-NBE-T-CQDs粉末(约516mg)在日光下的光学照片。
- [0121] 图13显示了稀释的(a)和浓缩的(b)G-NBE-T-CQDs乙醇溶液在800nm飞秒激光激发下的双光子荧光图像。
- [0122] 图14显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) , 和R-NBE-T-CQDs (d) 在880nm的飞秒激光激发下的归一化的单光子荧光(OPF,实线)和双光子荧光(TPF,短虚线)光谱。插图是在880nm飞秒激光激发下NBE-T-CQDs从蓝色到红色的TPF图像。
- [0123] 图15显示了在880nm飞秒激光激发下的NBE-T-CQDs的归一化TPF光谱(插图是从蓝色到红色的TPF图像)。
- [0124] 图16显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) , 和R-NBE-T-CQDs (d) 在不同激光功率的880nm飞秒激光激发下的TPF光谱。
- [0125] 图17显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) , 和R-NBE-T-CQDs (d) 在不同激光功率的880nm飞秒激光激发下的归一化的TPF光谱。
- [0126] 图18显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) , 和R-NBE-T-CQDs (d) 在880nm飞秒激光激发下的积分荧光强度与激光功率的平方关系。
- [0127] 图19显示了NBE-T-CQDs的带隙能量与相应的激子发射峰波长之间的关系。
- [0128] 图20显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) 和R-NBE-T-CQDs (d) 的紫外光电子能谱(UPS)数据。
- [0129] 图21显示了HOMO和LUMO能级随NBE-T-CQDs尺寸的变化。
- [0130] 图22显示了HOMO和LUMO能级随NBE-T-CQDs发射峰的变化。
- [0131] 图23显示了不同探测波长下的动力学轨迹。
- [0132] 图24显示了根据图2d的DADS构建的在波长范围内的总体动力学中的四个衰变通道的百分比。
- [0133] 图25显示了B-NBE-T-CQDs (85-295K) 在400nm激发后随温度变化的PL光谱。
- [0134] 图26显示了G- (a, b) 、Y- (c, d) 和R-NBE-T-CQDs (e, f) 的随温度变化的PL光谱(85-295K)。
- [0135] 图27显示了B-NBE-T-CQDs的PL发光积分强度随温度变化(175-295K)的散点图(a)和相应的拟合参数(b)。
- [0136] 图28显示了G-NBE-T-CQDs的PL发光积分强度随温度变化(175-295K)的散点图(a)和相应的拟合参数(b)。
- [0137] 图29显示了Y-NBE-T-CQDs的PL发光积分强度随温度变化(175-295K)的散点图(a)和相应的拟合参数(b)。
- [0138] 图30显示了R-NBE-T-CQDs的PL发光积分强度随温度变化(175-295K)的散点图(a)和相应的拟合参数(b)。
- [0139] 图31显示了NBE-T-CQDs和传统的核壳半导体QDs,如CdZnS@ZnS和有机染料(例如荧光素),在UV灯下连续辐射10h的光稳定性比较。

[0140] 图32显示了展示B- (a,b) ,G- (c,d) ,Y- (e,f) ,和R-NBE-T-CQDs (g,h) 相应粒径分布的TEM图像。比例尺,2nm。(三角形投影用白色的轮廓线突出显示)。

[0141] 图33显示了B- (a,e) ,G- (b,f) ,Y- (c,g) 和R-NBE-T-CQDs (d,h) 的HRTEM图像和相应的快速傅里叶变换(FFT)图像。比例尺,2nm。

[0142] 图34显示了B- ,G- ,Y- ,和R-NBE-T-CQDs在633nm激发下的拉曼光谱。

[0143] 图35显示了G-NBE-T-CQDs在丙酮-d6中的 ^1H -NMR谱。

[0144] 图36显示了Y-NBE-T-CQDs在丙酮-d6中的 ^1H -NMR谱。

[0145] 图37显示了R-NBE-T-CQDs在丙酮-d6中的 ^1H -NMR谱。

[0146] 图38显示了间苯三酚在丙酮-d6中的 ^{13}C -NMR谱。

[0147] 图39显示了G-NBE-T-CQDs在甲醇-d4中的 ^{13}C -NMR谱。

[0148] 图40显示了Y-NBE-T-CQDs在甲醇-d4中的 ^{13}C -NMR谱。

[0149] 图41显示了R-NBE-T-CQDs在甲醇-d4中的 ^{13}C -NMR谱。

[0150] 图42显示了间苯三酚的FT-IR光谱。

[0151] 图43显示了B- ,G- ,Y- ,和R-NBE-T-CQDs的XPS光谱 (a) ,以及C和O原子相对百分含量的分析结果(b)。

[0152] 图44显示了B- (a) ,G- (b) ,Y- (c) ,和R-NBE-T-CQDs (d) 的高分辨率C1s XPS光谱。

[0153] 图45显示了B- (a) ,G- (b) ,Y- (c) ,和R-NBE-T-CQDs (d) 的高分辨率O1s XPS光谱。

[0154] 图46显示了方型结构的CQDs模型(命名为S-CQDs-1 (a) 、S-CQDs-2 (b) 和S-CQDs-3 (c)) 和三角形结构的CQDs模型(命名为T-CQDs-1 (d) 、T-CQDs-2 (e) 和T-CQDs-3 (f))。

[0155] 图47显示了方型结构的CQDs球棍模型(命名为S-CQDs-1 (a) 、S-CQDs-2 (b) 和S-CQDs-3 (c)) 和三角形结构的CQDs球棍模型(命名为T-CQDs-1 (d) 、T-CQDs-2 (e) 和T-CQDs-3 (f))。

[0156] 图48显示了三角形结构的CQDs模型,用-OH基团(命名为T-CQDs-OH-1 (a) 、T-CQDs-OH-2 (b) 和T-CQDs-OH-3 (c)) 和-COOH基团(命名为T-CQDs-COOH-1 (d) 、T-CQDs-COOH-2 (e) 和T-CQDs-COOH-3 (f)) 在边缘位点进行功能化。

[0157] 图49显示了三角形结构的CQDs球棍模型,用-OH(命名为T-CQDs-OH-1 (a) 、T-CQDs-OH-2 (b) 和T-CQDs-OH-3 (c)) 和-COOH基团(命名为T-CQDs-COOH-1 (d) 、T-CQDs-COOH-2 (e) 和T-CQDs-COOH-3 (f)) 在边缘位点进行功能化。

[0158] 图50显示了T-CQDs-OH-1 ,T-CQDs-1 ,T-CQDs-COOH-1 和S-CQDs-1 的能级。

[0159] 图51显示了T-CQDs-OH-2 ,T-CQDs-2 ,T-CQDs-COOH-2 和S-CQDs-2 的电子轨道能级。

[0160] 图52显示了T-CQDs-OH-3 ,T-CQDs-3 ,T-CQDs-COOH-3 和S-CQDs-3 的电子轨道能级。

[0161] 图53显示了计算的S-CQDs的HOMO和LUMO能级 (a) 和带隙能量 (b) 随耦合苯环数量的变化。

[0162] 图54显示了计算的T-CQDs的HOMO和LUMO能级 (a) 和带隙能量 (b) 随耦合苯环数量的变化。

[0163] 图55显示了计算的T-CQDs-OH的HOMO和LUMO能级 (a) 和带隙能量 (b) 随耦合苯环数量的变化。

[0164] 图56显示了计算的T-CQDs-COOH的HOMO和LUMO能级 (a) 和带隙能量 (b) 随耦合苯环数量的变化。

[0165] 图57显示了计算的S-CQDs-1的HOMO (a) 和LUMO (b) 分子轨道和PL光谱 (c) 。计算的T-CQDs-1的HOMO (d) 和LUMO (e) 分子轨道和PL光谱 (f) 。

[0166] 图58显示了计算的T-CQDs-OH-1的HOMO (a) 和LUMO (b) 分子轨道和PL光谱 (c) 。计算的T-CQDs-COOH-1的HOMO (d) 和LUMO (e) 分子轨道和PL光谱 (f) 。

[0167] 图59显示了计算的S-CQDs-2的HOMO (a) 和LUMO (b) 分子轨道和PL光谱 (c) 。计算的T-CQDs-2的HOMO (d) 和LUMO (e) 分子轨道和PL光谱 (f) 。

[0168] 图60显示了计算的T-CQDs-OH-2的HOMO (a) 和LUMO (b) 分子轨道和PL光谱 (c) 。计算的T-CQDs-COOH-2的HOMO (d) 和LUMO (e) 分子轨道和PL光谱 (f) 。

[0169] 图61显示了B- (a, b) , G- (c, d) , Y- (e, f) 和R-LEDs (g, h) 活性发射层的AFM高度图像。

[0170] 图62显示了基于ITO/PEDOT:PSS/PVK:NBE-T-CQDs/TPBi/Ca/Al结构的B- (a) , G- (b) , Y- (c) 和R-LED (d) 器件的横截面TEM图像。比例尺:50nm。

[0171] 图63显示了典型LED器件的横截面TEM图像 (a) 和相应的EDX光谱 (b) 。可以根据它们的元素组成,如S (c) , C (d) , N (e) , Ca (f) 和Al (g) , 来清楚地区分各层。

[0172] 图64显示了有北京师范大学(BNU)标志的ITO的照片。

[0173] 图65显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) 和R-LEDs (d) 的归一化的PL光谱和相应的输出EL光谱。插图是B- , G- , Y- 和R-LEDs带有BNU的标志的工作照片。

[0174] 图66显示了NBE-T-CQDs掺杂PVK的浓度对B- (a) , G- (b) , Y- (c) 和R-LEDs (d) 的性能的影响。

[0175] 图67显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) 和R-LEDs (d) 的电流效率对电流密度曲线图。

[0176] 图68显示了B- (a) , G- (b) , Y- (c) 和R-LEDs (d) 在6V运行下0h和40h的归一化的EL光谱。

[0177] 图69显示了在25.83v的极高电压下运行的G-LEDs的照片。

[0178] 详细说明

[0179] A. 定义

[0180] 除非另有规定,本文所使用的所有技术和科学术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。本发明引用的所有专利、专利申请、公开的专利申请和其他出版物,通过全文引用并入本文。如果本节中所述的定义与在此通过引用并入本文的专利、专利申请或其他出版物中所规定的定义相反或不一致,本节所述的定义优先于通过引用并入本文的定义。

[0181] 本文中使用的“包括”、“包含”或“具有”及其变化形式意味着包括其后列出的项目及其等同物以及额外项目。除非另有说明,本文使用的任何和所有示例或示例性语言(例如“诸如”)旨在更好地说明实施例并且不会限制权利要求的范围。

[0182] 本文和所附权利要求书中所使用的单数形式“一”,“一个”和“所述”包括复数指代,除非另有说明。类似地,当使用复数形式时,将被解释为在上下文允许的情况下覆盖单数形式。例如,“一”或“一个”意味着“至少一个”或“一个或多个”。因此,提到“一”个三角形碳量子点时,表示包括一个或多个三角形碳量子点,而提到“所述方法”时,表示包括本文公开的和/或本领域技术人员已知的等同步骤和方法,等等。

[0183] 如这里所使用的,提到“约”一个数值或参数时,包括(并描述了)针对该数值或参

数本身的实施例。例如,“约X”的描述包括了“X”的描述。

[0184] 贯穿本发明,要求保护的主题的各个方面以范围形式呈现。应该理解的是,范围形式的描述仅仅是为了方便和简洁,并且不应该被解释为对所要求保护的主题的的范围的不灵活限制。因此,范围的描述应该被认为具体公开了所有可能的子范围以及在该范围内的单个数值。例如,在提供一定范围的值的情况下,应该理解的是,该范围的上限和下限之间的每个中间值以及该规定范围中的任何其他规定值或中间值都包含在要求保护的主题内。这些较小范围的上限和下限可以独立地包含在所述较小范围内,并且也包含在要求保护的主体内,受所述规定范围内的任何特别排除限制的制约。在所述规定范围包括一个或两个限制的情况下,排除那些包括限制中的任何一个或两个的范围也包括在所要求保护的主体中。无论范围的宽度如何,这都适用。

[0185] 如本文所用,本文所用的术语“官能团”是指作为单元的原子或原子基团,其已经置换了化合物中的氢原子。

[0186] 如本文所用,本文使用的术语“烷基”是指呈直链,支链或环状构型或其任何组合的饱和烃基,并且特别考虑的烷基包括具有十个或更少碳原子的烷基,特别是具有1-6个碳原子的烷基和具有1-4个碳原子的低级烷基。示例性的烷基是甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,异戊基,己基,环丙烷甲基等。

[0187] 烷基可以是未取代的,或者它们可以被取代到具有化学意义的取代程度。典型的取代基包括但不限于卤素, $=O$, $=N-CN$, $=N-OR^a$, $=NR^a$, $-OR^a$, $-NR^a_2$, $-SR^a$, $-SO_2R^a$, $-SO_2NR^a_2$, $-NR^aSO_2R^a$, $-NR^aCONR^a_2$, $-NR^aCOOR^a$, $-NR^aCOR^a$, $-CN$, $-COOR^a$, $-CONR^a_2$, $-OOCR^a$, $-COR^a$ 和 $-NO_2$,其中每个 R^a 独立地为H, C_1-C_8 烷基, C_2-C_8 杂烷基, C_3-C_8 杂环基, C_4-C_{10} 杂环烷基, C_1-C_8 酰基, C_2-C_8 杂酰基, C_2-C_8 烯基, C_2-C_8 杂烯基, C_2-C_8 炔基, C_2-C_8 杂炔基, C_6-C_{10} 芳基或 C_5-C_{10} 杂芳基,并且每个 R^a 任选被卤素, $=O$, $=N-CN$, $=N-OR^b$, $=NR^b$, OR^b , NR^b_2 , SR^b , SO_2R^b , $SO_2NR^b_2$, $NR^bSO_2R^b$, $NR^bCONR^b_2$, NR^bCOOR^b , NR^bCOR^b , CN , $COOR^b$, $CONR^b_2$, $OOCR^b$, COR^b 和 NO_2 取代,其中每个 R^b 独立地为H, C_1-C_8 烷基, C_2-C_8 杂烷基, C_3-C_8 杂环基, C_4-C_{10} 杂环烷基, C_1-C_8 酰基, C_2-C_8 杂酰基, C_6-C_{10} 芳基或 C_5-C_{10} 杂芳基。烷基,烯基和炔基基团也可以被 C_1-C_8 酰基, C_2-C_8 杂酰基, C_6-C_{10} 芳基或 C_5-C_{10} 杂芳基取代,它们中的每一个可以被适合于该特定基团的取代基取代。当取代基在相同或相邻原子上含有两个 R^a 或 R^b 基团时(例如 $-NR^b_2$ 或 $-NR^b-C(O)R^b$),所述两个 R^a 或 R^b 基团可任选地与取代基中的原子一起连接形成5-8元环,如 R^a 或 R^b 本身所允许的,其可以被取代,并且可以含有另外的杂原子(N,O或S)作为成环原子。

[0188] 本文所用的术语“芳基”或“芳香环”是指含有非定域 π 键的环。这些通常是5-6元孤立环或8-10元双环基团,并且可以被取代。因此,考虑的芳基基团包括(例如苯基,萘基等)和吡啶基。进一步考虑的芳基可以与一个或两个5元或6元芳基或杂环基稠合(即与第一芳环上的2个原子共价结合),并因此被称为“稠合芳基”或“稠合芳族”。

[0189] 含有一个或多个杂原子(通常为N,O或S)作为成环原子的芳族基团可以称为杂芳基或芳杂环基。典型的芳杂环基包括单环 C_5-C_6 芳香基如吡啶基,嘧啶基,吡嗪基,噻吩基,呋喃基,吡咯基,吡唑基,噻唑基,恶唑基,异噻唑基,异恶唑基和咪唑基以及稠合二环基团,这些二环基团由上述单环基团之一和苯环或任意杂原子单环基团稠合形成 C_8-C_{10} 双环基团,例如吲哚基、苯并咪唑基、吲唑基、苯并三唑基、异喹啉基、喹啉基、苯并噻唑基,苯并呋喃基,吡唑并吡啶基,吡唑并嘧啶基,喹唑啉基,喹喔啉基,噌啉基等。在整个环体系的电子分

布方面具有芳香性特征的任何单环或稠环二环体系均包括在该定义中。它也包括双环基团,其中至少直接连接到分子其余部分的环具有芳香性特征。通常,环体系含有5-12个环原子。

[0190] 如本文中还可使用的,术语“杂环”、“杂环烷基”和“杂环基团”在本文中可互换使用,并且指多个原子通过多个共价键形成环的任何化合物,其中环包含至少一个除碳原子以外的原子作为成环原子。特别考虑的杂环包括具有氮、硫或氧作为非碳原子(例如咪唑,吡咯,三唑,二氢嘧啶,吡啶,噻唑,四唑等)的5元和6元环。通常这些环包含0-1个氧或硫原子,至少一个并且通常2-3个碳原子和至多四个氮原子作为成环原子。进一步考虑的杂环可与一个或两个碳环或杂环稠合(即与第一杂环上的两个原子共价结合),因此称为“稠杂环”或“稠合杂环”或“稠合杂环基团”,如本文所使用的。在环是芳香性的情况下,这些在这里可以被称为“杂芳基”或芳杂环基。

[0191] 没有芳香性的杂环基团可以用如上所述的适合烷基取代的基团取代。

[0192] 在允许的位置,芳基和杂芳基可以被取代。合适的取代基包括但不限于卤素, $-OR^a$, $-NR^a$, $-SR^a$, $-SO_2R^a$, $-SO_2NR^a$, $-NR^aSO_2R^a$, $-NR^aCONR^a$, $-NR^aCOOR^a$, $-NR^aCOR^a$, $-CN$, $-COOR^a$, $-CONR^a$, $-OOCR^a$, $-COR^a$ 和 $-NO_2$,其中每个 R^a 独立地为H, C_1 - C_8 烷基, C_2 - C_8 杂烷基, C_3 - C_8 杂环基, C_4 - C_{10} 杂环烷基, C_1 - C_8 酰基, C_2 - C_8 杂酰基, C_2 - C_8 烯基, C_2 - C_8 杂烯基, C_2 - C_8 炔基, C_2 - C_8 杂炔基, C_6 - C_{10} 芳基或 C_5 - C_{10} 杂芳基,并且每个 R^a 任选被卤素, $=O$, $=N-CN$, $=N-OR^b$, $=NR^b$, OR^b , NR^b , SR^b , SO_2R^b , SO_2NR^b , $NR^bSO_2R^b$, NR^bCONR^b , NR^bCOOR^b , NR^bCOR^b , CN , $COOR^b$, $CONR^b$, $OOCR^b$, COR^b 和 NO_2 取代,其中每个 R^b 独立地为H, C_1 - C_8 烷基, C_2 - C_8 杂烷基, C_3 - C_8 杂环基, C_4 - C_{10} 杂环烷基, C_1 - C_8 酰基, C_2 - C_8 杂酰基, C_6 - C_{10} 芳基或 C_5 - C_{10} 杂芳基。烷基,烯基和炔基基团也可以被 C_1 - C_8 酰基, C_2 - C_8 杂酰基, C_6 - C_{10} 芳基或 C_5 - C_{10} 杂芳基取代,它们中的每一个可以被适合于该特定基团的取代基取代。当取代基团在相同或相邻原子上含有两个 R^a 或 R^b 基团时(例如 $-NR^b_2$ 或 $-NR^b-C(O)R^b$),两个 R^a 或 R^b 基团可任选与取代基中的原子一起连接形成具有5-8个环原子的环,如 R^a 或 R^b 本身所允许的,其可以被取代,并且可以含有另外的杂原子(N,O或S)作为环原子。

[0193] 本文所用的术语“氨基”是指基团 $-NH_2$ 。术语“烷氨基”是指氨基的一个或两个氢原子被如上所述的烃基Hc取代,其中氨基氮“N”可以被一个或两个如上所述的用于烷氧基的Hc取代。示例性的烷氨基包括甲氨基,二甲基氨基,乙基氨基,二乙氨基等。另外,术语“取代的氨基”是指氨基的一个或两个氢原子被如上所述的烃基Hc取代,其中氨基氮“N”可以被一个或两个如上所述的用于烷氧基的Hc基团取代。

[0194] 本文所用的术语“酰基”是指化学式 $-C(=O)-D$ 所示的基团,其中D表示如上所述的烷基,烯基,炔基,环烷基,芳基,杂芳基或杂环。典型的例子是其中D是 C_1 - C_{10} 烷基, C_2 - C_{10} 烯基或炔基,或苯基,各自任选地被取代。在一些实施例中,D可以是H,Me,Et,异丙基,丙基,丁基,被 $-OH$, $-OMe$ 或 NH_2 取代的 C_1 - C_4 烷基,苯基,卤代苯基,烷基苯基等。

[0195] 本文所用的术语“卤代”或“卤素”是指氟、氯、溴和碘。当作为取代基存在时,卤素或卤代通常是指F或Cl或Br,更典型地是F或Cl。

[0196] 应进一步认识到,所有上述定义的基团可进一步被一个或多个取代基取代,所述取代基又可以被羟基,氨基,氰基, C_1 - C_4 烷基,卤素或 C_1 - C_4 卤代烷基所取代。例如,烷基或芳基中的氢原子可以被氨基,卤素或 C_1 - C_4 卤代烷基或烷基取代。

[0197] 本文所用的术语“取代的”是指用官能团替代未取代的基团上的氢原子,并且特别

考虑的官能团包括亲核基团(例如, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$ 等), 吸电子基团(例如 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{C}(\text{X})\text{OH}$ 等), 极性基团(例如 $-\text{OH}$), 非极性基团(例如杂环基, 芳基, 烷基, 烯基, 炔基等), 离子基团(例如 $-\text{NH}_3^+$) 和卤素(例如, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$) 及 NHCOR , NHCONH_2 , OCH_2COOH , $\text{OCH}_2\text{CONH}_2$, OCH_2CONHR , NHCH_2COOH , $\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$, NHSO_2R , OCH_2 -杂环, PO_3H , SO_3H , 氨基酸, 及其所有化学上合理的组合。此外, 术语“取代的”还包括多个程度的取代, 并且在公开或要求保护多个取代基的情况下, 取代的化合物可以独立地被一个或多个公开的或要求保护的取代基基团取代。

[0198] 通常, 碳量子点是以碳作为主要组分的量子点。例如, 在一些实施方案中, 碳量子点中的碳原子含量为重量的50%或更多, 例如重量的60%或更多, 例如重量的70%或更多, 例如重量的80%或更多, 例如重量的90%或更多, 例如重量的95%或更多和约重量的100%或更少。

[0199] 通常, 碳量子点可以表征为颗粒, 其形状可以是球形、圆柱形、椭圆形或其他形状。碳量子点的尺寸或平均尺寸可以指其形状的尺寸特征或其形状的近似值。例如, 尺寸可以指直径、主轴、主要长度等。通常, 碳量子点在纳米量级。另外, 碳量子点可以是碳的聚合物。所述聚合物可以共价或离子键合。在一些实施例, 所述碳量子点(或聚合物)可以具有约1nm或更大的尺寸, 诸如约2nm或更大, 和约1000nm或更小, 诸如约500nm或更小, 诸如约250nm或更小, 诸如约150nm或更小, 诸如约100nm或更小, 诸如约50nm或更小, 诸如约20nm或更小, 诸如约15nm或更小, 诸如约10nm或更小。

[0200] B. 三角形碳量子点

[0201] 在一些方面, 本文提供了具有窄带宽发射的三角形碳量子点, 其制备方法以及使用这种三角形碳量子点的方法, 例如应用在彩色LED显示器中。

[0202] 在一些方面, 本发明公开了一种三角形碳量子点, 其具有包含至少四个芳香环的共轭三角形结构。在一些实施例, 所述共轭三角形结构包含侧官能团。在一些实施例, 所述三角形碳量子点中的碳原子含量为约重量的50%或更多。例如, 所述三角形碳量子点中的碳原子含量可以为约重量的60%或更多, 约重量的70%或更多, 约重量的80%或更多, 约重量的90%或更多, 约重量的95%或更多, 约重量的96%或更多, 约重量的97%或更多, 约重量的98%或更多, 或约重量的99%或更多。

[0203] 在所述三角形碳量子点的一些实施例, 所述共轭三角形结构包含稠合至少三个芳香环的6元芳香核环, 所述核环的6个环原子存在每个所述至少三个芳香环的2个环原子。在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例, 所述共轭三角形结构包含单个稠合所述至少三个芳香环的6元芳香核环。在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例, 所述共轭三角形结构包含了多个稠合所述至少三个芳香环的6元芳香核环。在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例, 所述共轭三角形结构包含至少4个、10个、19个或34个或更多个稠合所述至少三个芳香环的6元芳香核环。在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例, 稠合到核环上的所述至少三个芳香环中的每一个都是6元芳香环。

[0204] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例, 所述核环是由至少三个芳香环前驱体共轭形成的。在一些实施例, 至少有一个所述芳香环前驱体是取代苯。在其他的实施例, 所述至少三个芳香环前驱体中的每一个都是取代苯。

[0205] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例, 所述三个芳环前驱体中的至少一个选自由苯-1,3,5-三醇(间苯三酚)、间苯二酚、5-氨基苯-1,3-二醇、5-(二甲氨基)

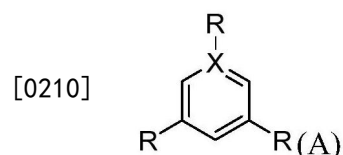
苯-1,3-二醇、5-(二乙氨基)苯-1,3-二醇、5-(二丙胺基)苯-1,3-二醇、5-(甲硫基)苯-1,3-二醇、5-甲氧基苯-1,3-二醇、3,5-二羟基苯硼酸、吡啶-3,5-二醇、磷杂苯-3,5-二醇和硼杂苯-3,5-二醇组成的组。

[0206] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,至少有一个所述芳香环的前驱体含有芳香杂环。在一些实施例中,所述芳香杂环包含一个或多个选自由N、P和B组成的组合。

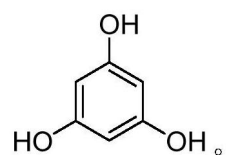
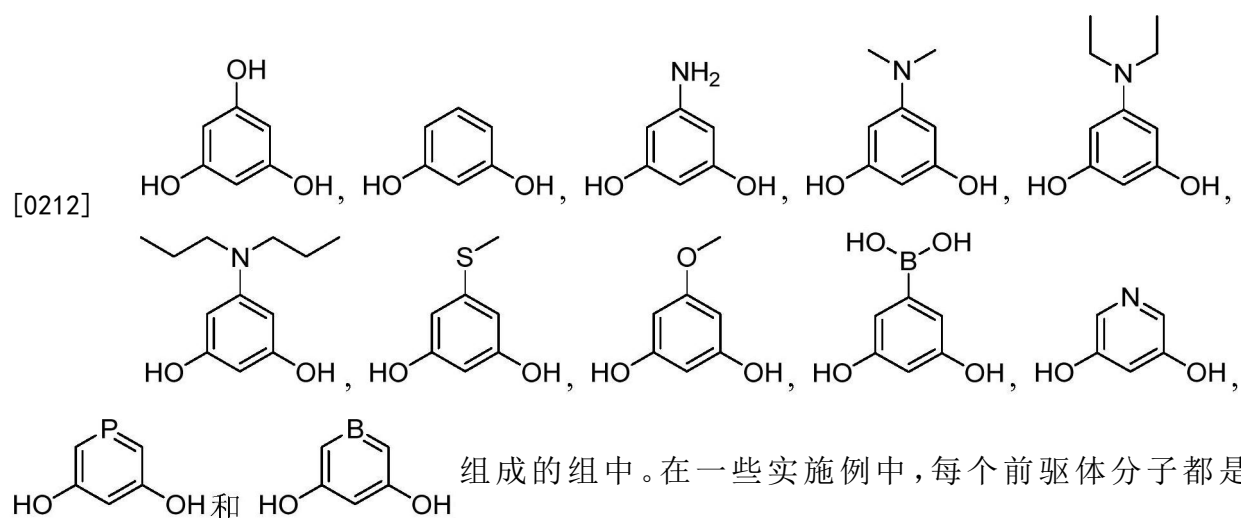
[0207] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述至少三个芳香环包含相同的芳香环。在其他实施例中,所述至少三个芳香环包含不同的芳香环。

[0208] 在一些实施例中,本发明所述三角形碳量子点是通过溶剂热合成法制备的,使用至少三个前驱体分子,每个前驱体分子包含芳香环。在一些实施例中,每一个前驱体分子都含有6元芳香环。

[0209] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,每一个前驱体分子都是具有化学式A所示结构的化合物:

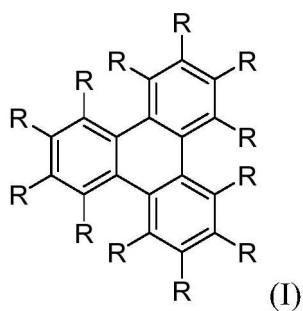


[0211] 其中X选自由C、N、P和B组成的组中;每一个R都是独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, -COOR^e和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中,其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或者可以没有R。在一些实施例中,每个R独立选自由羟基、氨基、二甲氨基、二乙胺基、二丙氨基、甲硫基、甲氧基和-B(OH)₂组成的组中,或可以没有R。在一些实施例中,每个前驱体分子选自由



[0213] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述前驱体分子用来形成包含化学式I所示结构的共轭三角形结构:

[0214]



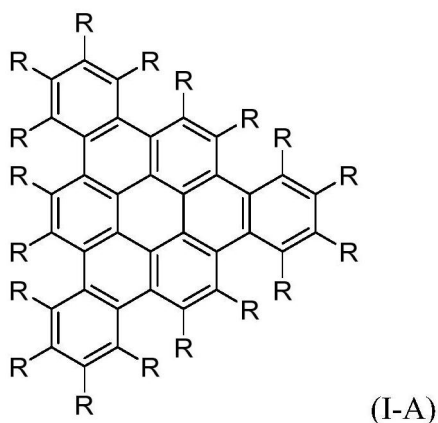
[0215] 其中

[0216] 每一个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中, 其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基; 和/或

[0217] 所述化学式I的结构作为核结构可以进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0218] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中, 所述前驱体分子用来形成包含化学式I-A所示结构的共轭三角形结构:

[0219]

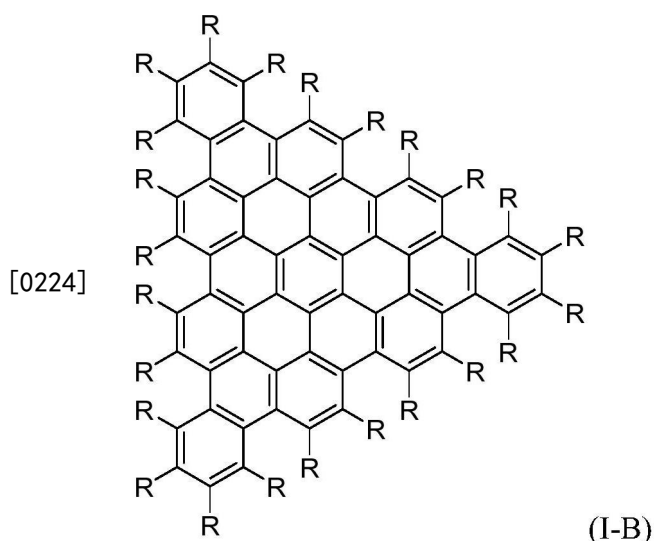


[0220] 其中

[0221] 每一个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中, 其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基; 和/或

[0222] 所述化学式I-A的结构作为核结构可以进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0223] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中, 所述前驱体分子用来形成包含化学式I-B所示结构的共轭三角形结构:



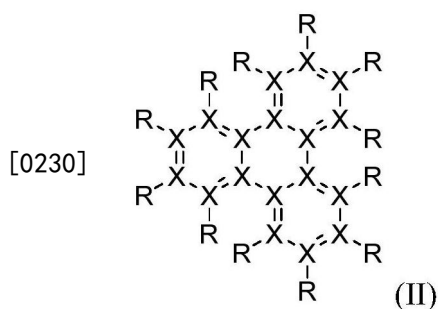
[0225] 其中

[0226] 每个R独立选自自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中,其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基;和/或

[0227] 所述化学式I-B的结构作为核结构进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0228] 在一些实施例中,化学式I、I-A或I-B所示的三角形碳量子点掺杂N,S,P,B或O或其任意组合。在一些实施例中,化学式I、I-A或I-B所示的三角形碳量子点掺杂N,S,P,B或O或其任何组合以形成化学式II、II-A或II-B所示的三角形碳量子点。

[0229] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述前驱体分子用来形成包含化学式II所示结构的共轭三角形结构:



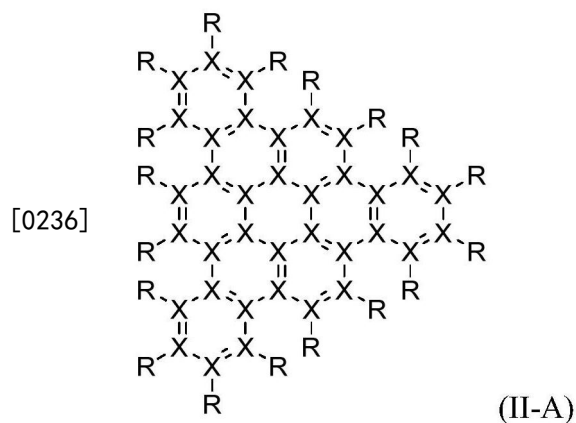
[0231] 其中

[0232] 每个X独立选自自由C,N,P,和B组成的组中;

[0233] 每个R独立选自自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中,其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或没有R;和/或

[0234] 所述化学式II的结构作为核结构进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构的。

[0235] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述前驱体分子用来形成包含化学式II-A所示结构的共轭三角形结构:



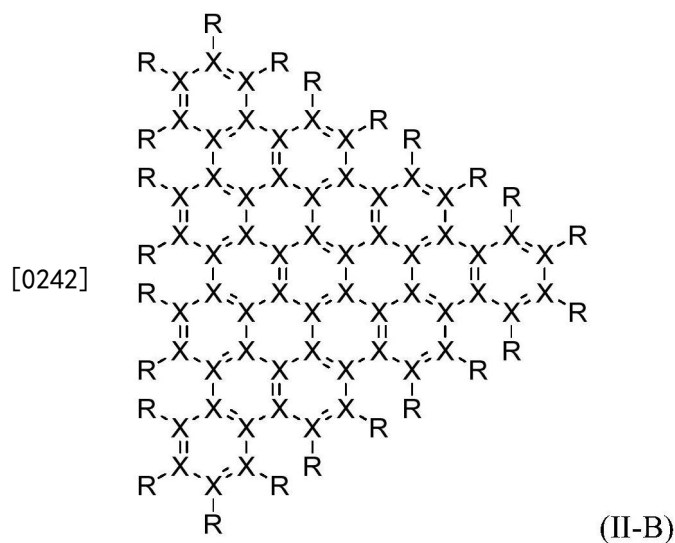
[0237] 其中

[0238] 每个X独立选自由C,N,P,和B组成的组中;

[0239] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中,其中R^a,R^b,R^c,R^d,R^e,R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或没有R;和/或

[0240] 所述化学式II-A的结构作为核结构进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0241] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述前驱体分子用来形成包含化学式II-B所示结构的共轭三角形结构:



[0243] 其中

[0244] 每个X独立选自由C,N,P,和B组成的组中;

[0245] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f)(OR^g)组成的组中,其中R^a,R^b,R^c,R^d,R^e,R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或没有R;和/或

[0246] 所述化学式II-B的结构作为核结构进一步与所述前驱体分子共轭形成更大的共轭三角形结构。

[0247] 在化学式II、化学式II-A或化学式II-B的一些实施例中,超过50%的X基团是C,诸如大于约60%,大于约70%,大于约80%,大于约90%,大于约95%,大于约96%,大于约97%,大于约98%或大于约99%或更大。

[0248] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,在化学式I、化学式I-A、化学

式I-B、化学式II、化学式II-A或化学式II-B结构中的每对相邻R基团被设置用于形成额外的六元环,从而生成更大的共轭三角形结构。在一些实施例中,所述三角形碳量子点掺杂了N、S、P、B或O,或其任意结合。

[0249] 在一些实施例中,所述三角形碳量子点具有在约400nm至约700nm范围内的发射峰。例如,在一些实施例中,所述三角形碳量子点具有范围从约400nm至约450nm,从约400nm至约500nm,从约450nm至约500nm,从约450nm至约550nm,从约500nm至约550nm,从约500nm至约600nm,从约550nm至约600nm,从约550nm至约650nm,从约600nm至约650nm,或从约600nm至约700nm的发射峰。

[0250] 在一些实施例中,所述三角形碳量子点具有从约20nm至约70nm范围的半峰全宽(FWHM)。例如,在一些实施例中,所述三角形碳量子点具有约20nm至约30nm,约20nm至约40nm,约20nm至约50nm,约20nm至约60nm,约30nm至约40nm,约30nm至约50nm,约30nm至约60nm,约30nm至约70nm,约40nm至约50nm,约40nm至约60nm,约40nm至约70nm,约50nm至约60nm,约50nm至约70nm,或约60nm至约70nm的FWHM。

[0251] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述三角形碳量子点具有约1nm至约6nm的尺寸或直径。例如,在一些实施例中,所述三角形碳量子点具有约1nm至约2nm,约1nm至约3nm,约1nm至约4nm,约1nm至约5nm,约2nm至约3nm,约2nm至约4nm,约2nm至约5nm,约2nm至约6nm,约3nm至约4nm,约3nm至约5nm,约3nm至约6nm,约4nm至约5nm,约4nm至约6nm,或约5nm至约6nm的尺寸或直径。

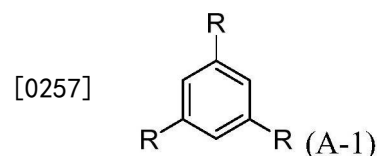
[0252] 在一些实施例中,所述三角形碳量子点具有约50%至约75%的量子产率(QY)。例如,在一些实施例中,所述三角形碳量子点的量子产率(QY)为约50%至约55%,约50%至约60%,约50%至约65%,约50%至约70%,约55%至约60%,约55%至约65%,约55%至约70%,约55%至约75%,约60%至约65%,约60%至约70%,约60%至约75%,约65%至约70%,约65%至约75%,或约70%至约75%。

[0253] 在本发明任一所述三角形碳量子点的一些实施例中,所述三角形碳量子点的发射峰的范围是从约460nm到约480nm,尺寸或直径的范围是从约1.8nm到约2.0nm。在一些实施例中,所述三角形碳量子点的发射峰的范围是从约500nm到约520nm,尺寸或直径为约2.2nm到约2.5nm。在一些实施例中,所述三角形碳量子点的发射峰的范围是约530nm到约550nm,尺寸或直径为约2.9nm到约3.1nm。在一些实施例中,所述三角形碳量子点的发射峰的范围是从约590nm到约610nm,尺寸或直径的范围是从约3.8nm到大约4.1nm。

[0254] C. 制备三角形碳量子点的方法

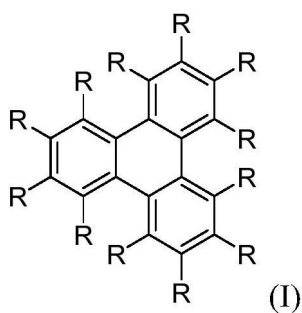
[0255] 本发明还提供了用于制备本发明任一实施例所述的三角形碳量子点的方法。在一些实施例中,本发明所述的三角形碳量子点的制备方法包括溶剂热合成法,使用至少三个前驱体分子,每个前驱体分子包含芳香环,例如,6元芳香环,形成三角形碳量子点。

[0256] 在一些实施例中,所述方法包括:使用化学式A-1所示的前驱体分子:



[0258] 通过溶剂热合成形成化学式I所示的共轭三角形结构

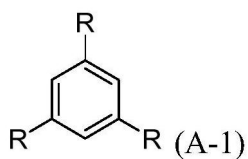
[0259]



[0260] 其中每个R独立选自由 $-OR^a$, $-NR^bR^c$, $-SR^d$, $COOR^e$ 和 $-B(OR^f)(OR^g)$ 组成的组中, 其中 $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ 和 R^g 都是分别独立的H或 C_{1-6} 烷基。

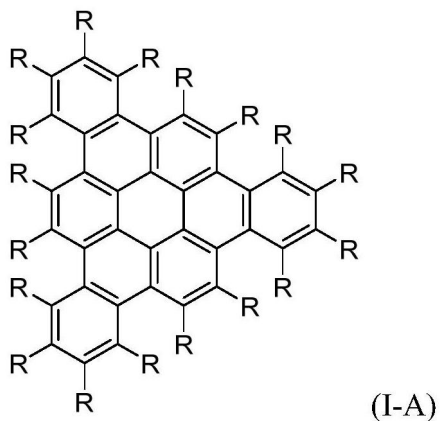
[0261] 在一些实施例中, 所述方法包括: 使用化学式A-1所示的前驱体分子:

[0262]



[0263] 通过溶剂热合成形成化学式I-A所示的的共轭三角形结构

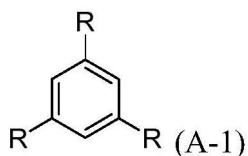
[0264]



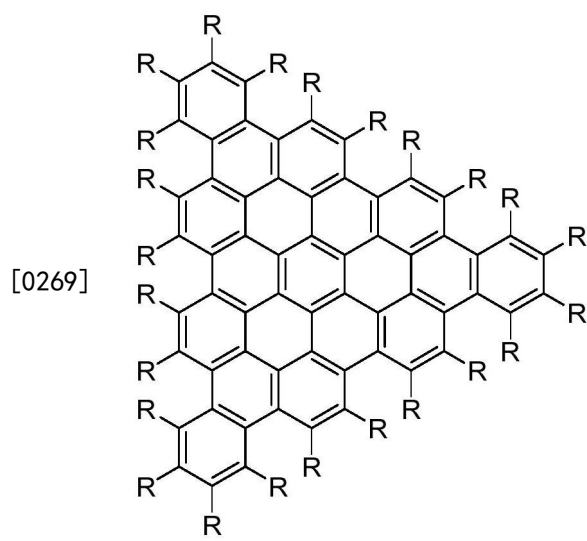
[0265] 其中每个R独立选自由 $-OR^a$, $-NR^bR^c$, $-SR^d$, $COOR^e$ 和 $-B(OR^f)(OR^g)$ 组成的组中, 其中 $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ 和 R^g 都是分别独立的H或 C_{1-6} 烷基。

[0266] 在一些实施例中, 所述方法包括: 使用化学式A-1所示的前驱体分子:

[0267]



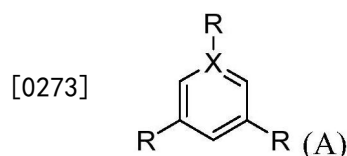
[0268] 通过溶剂热合成形成化学式I-B所示的的共轭三角形结构



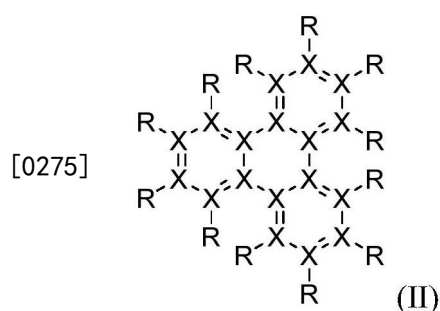
[0270] 其中每个R独立选自由 $-OR^a$, $-NR^bR^c$, $-SR^d$, $COOR^e$ 和 $-B(OR^f)(OR^g)$ 组成的组中, 其中 $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ 和 R^g 都是分别独立的H或 C_{1-6} 烷基。

[0271] 在一些实施例中, 所述方法还包括将化学式I、化学式I-A或化学式I-B的结构作为核结构与化学式A所示的前驱体分子共轭起来, 形成更大的共轭三角形结构。在一些实施例中, 在化学式I、化学式I-A或化学式I-B的结构中, 每对相邻R基团都与化学式A所示的前驱体分子共轭, 形成额外的6元环, 从而生成更大的共轭三角形结构。

[0272] 在一些实施例中, 所述方法包括: 使用化学式A所示的前驱体分子:



[0274] 通过溶剂热合成形成化学式II所示的共轭三角形结构

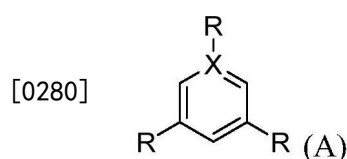


[0276] 其中

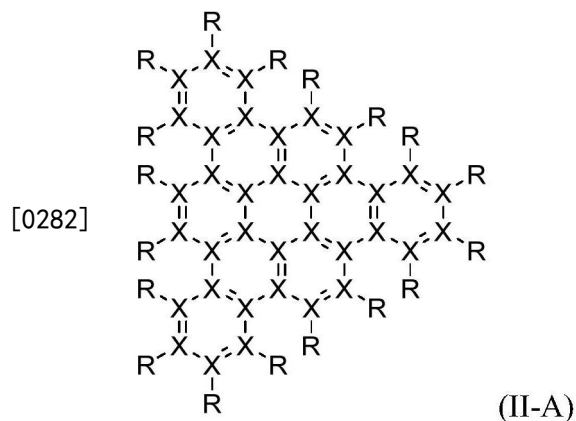
[0277] 每个X独立选自由C, N, P和B组成的组中; 并且

[0278] 每个R独立选自由 $-OR^a$, $-NR^bR^c$, $-SR^d$, $COOR^e$ 和 $-B(OR^f)(OR^g)$ 组成的组中, 其中 $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$ 和 R^g 都是分别独立的H或 C_{1-6} 烷基, 或没有R。

[0279] 在一些实施例中, 所述方法包括: 使用化学式A所示的前驱体分子:



[0281] 通过溶剂热合成形成化学式II-A所示的共轭三角形结构

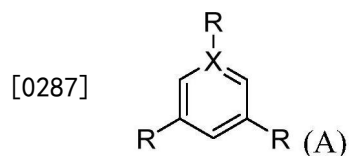


[0283] 其中

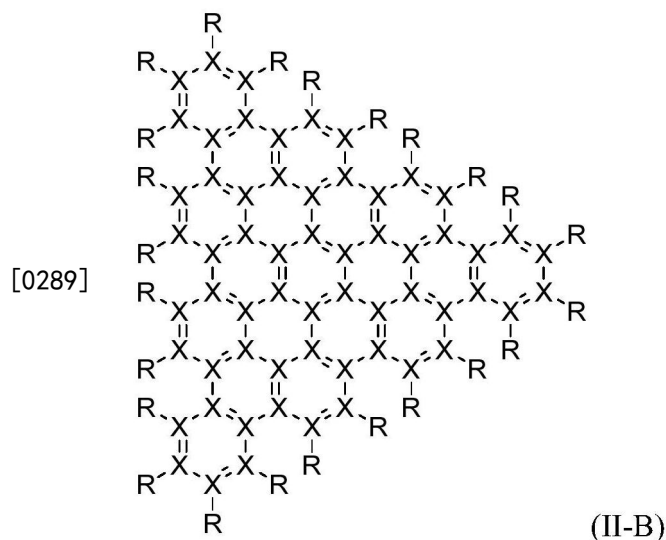
[0284] 每个X独立选自由C,N,P和B组成的组中;并且

[0285] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中,其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或没有R。

[0286] 在一些实施例中,所述方法包括:使用化学式A所示的前驱体分子:



[0288] 通过溶剂热合成形成化学式II-B所示的共轭三角形结构



[0290] 其中

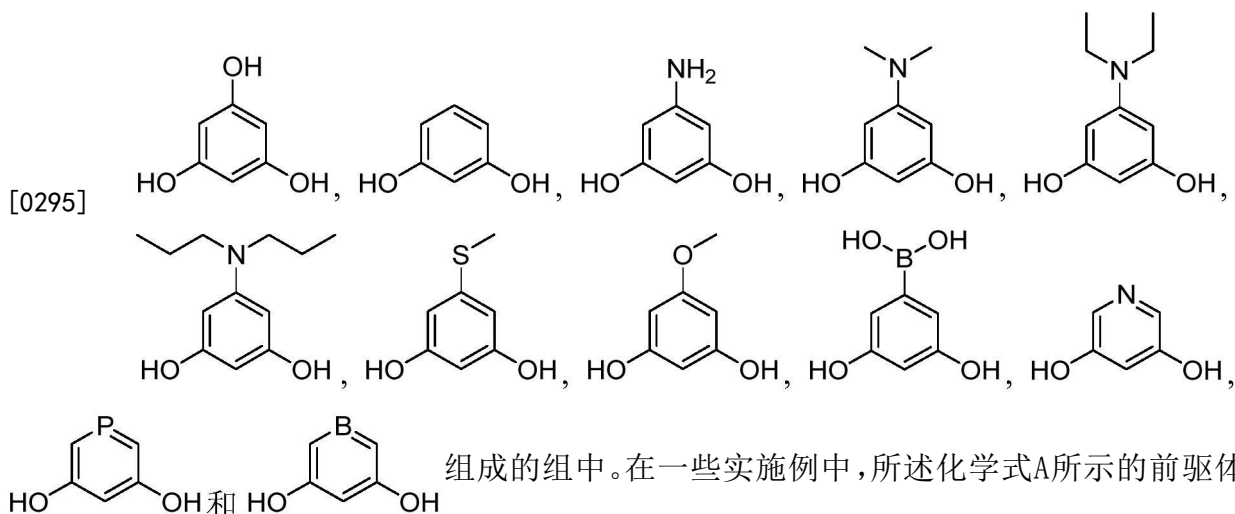
[0291] 每个X独立选自由C,N,P和B组成的组中;并且

[0292] 每个R独立选自由-OR^a, -NR^bR^c, -SR^d, COOR^e和-B(OR^f) (OR^g)组成的组中,其中R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f和R^g都是分别独立的H或C₁₋₆烷基,或没有R。

[0293] 在一些实施例中,所述方法还包括将化学式II、化学式II-A或化学式II-B的结构作为核结构与化学式A或化学式A-1所示的前驱体分子共轭起来,形成更大的共轭三角形结构。在一些实施例中,在化学式II、化学式II-A或化学式II-B的结构中,每对相邻R基团都与

化学式A或化学式A-1所示的前驱体分子共轭,形成额外的6元环,从而生成更大的共轭三角形结构。

[0294] 在一些实施例中,化学式A所示的前驱体分子中的每一个选自由



[0296] 在一些实施例中,所述方法包括在溶剂中溶解或分散所述化学式A前驱体分子,形成溶液或混合物,在约100℃到约300℃的温度下加热所述溶液或混合物约10分钟至约72小时。例如,在一些实施例中,该方法包括在约100℃至约150℃,约100℃至约200℃,约150℃至约200℃,约150℃至约250℃,约200℃至约250℃,约200℃至约300℃,或约250℃至约300℃的温度下加热包含所述化学式A前驱体分子的溶液。在任何这样的实施方案中,所述溶液可以加热约10分钟至约30分钟,约10分钟至约60分钟,约10分钟至约2小时,约10分钟至约3小时,约1小时至约2小时,约1小时至约6小时,约1小时至约12小时,约1小时至约24小时,约6小时至约12小时,约6小时至约24小时,约6小时至约48小时,约12小时至约24小时,约12小时至约48小时,约12小时至约72小时,约24小时至约48小时,约24小时至约72小时,或约48小时至约72小时。

[0297] 在一些实施例中,所述溶剂是水或包含水。在一些实施例中,所述溶剂是 C_{1-10} 醇或包含 C_{1-10} 醇。示例包括但不限于甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,2-丁醇,异丁醇,叔丁醇,戊醇,己醇,庚醇,辛醇,叔戊醇,苄醇,1,4-丁二醇,1,2,4-丁三醇,乙二醇,2-乙基己醇,甘油,2-甲基-1-丁醇,2-甲基-1-戊醇,2-甲基-2-丁醇,新戊醇,2-戊醇,1,3-丙二醇,1,2-丙二醇及其任何组合。在一些实施例中,所述溶剂包含乙醇。在其他实施例中,所述溶剂是酰胺或包含酰胺。示例包括但不限于二甲基乙酰胺,二甲基甲酰胺,甲酰胺,N-甲基-2-吡咯烷酮,N-甲基甲酰胺,2-吡咯烷酮,四甲基脲,N-乙烯基乙酰胺,N-乙烯基吡咯烷酮或其任何组合。在一些实施例中,所述溶剂是或包含甲酰胺或N,N-二甲基甲酰胺。在其他实施例中,所述溶剂是酮或包含酮。示例包括但不限于丙酮,苯乙酮,丁酮,环戊酮,乙基异丙基酮,2-己酮,异佛尔酮,异亚丙基丙酮,甲基异丁基酮,甲基异丙基酮,3-甲基-2-戊酮,2-戊酮,3-戊酮或其任何组合。在一些实施例中,所述溶剂是丙酮或包含丙酮。在其他实施例中,所述

溶剂是亚砷或包含亚砷。在一些实施例中,所述溶剂是二甲基亚砷或包含二甲基亚砷。

[0298] 在一些实施例中,所述前驱体分子在共轭催化剂存在下共轭形成共轭三角形结构。在一些实施例中,所述共轭催化剂是酸。在一些实施方案中,所述共轭催化剂是无机酸或包含无机酸。在一些实施例中,所述共轭催化剂选自硫酸,磷酸,盐酸,硝酸,硼酸,氢氟酸,氢溴酸,高氯酸,氢碘酸或其任何组合。在一些实施例中,所述共轭催化剂包含硫酸。在一些实施例中,所述共轭催化剂包含磷酸。在一些实施例中,所述共轭催化剂包含盐酸。在一些实施例中,该方法进一步包括使用中和剂来中和共轭催化剂。在一些实施例中,所述中和剂是碱或包含碱。在某些实施例中,所述中和剂是或者包含氢氧化钠,氢氧化钾,碳酸钠或碳酸钾,或其组合。

[0299] 在一些实施例中,所述方法还包括分离或纯化三角形碳量子点。在一些实施例中,所述三角形碳量子点通过过滤、离心、色谱等方法分离或纯化,如柱层析法、凝胶电泳或渗析。

[0300] 在一些实施例中,所述三角形碳量子点的制备方法包括:1)在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;2)在约140℃加热所述溶液约9小时;3)将溶液冷却到较低的温度,例如室温;和4)从溶液中分离或纯化三角形碳量子点,例如,通过色谱法或柱层析法。

[0301] 在一些实施例中,所述三角形碳量子点的制备方法包括:1)在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;2)在约200℃加热所述溶液约24小时;3)将溶液冷却到较低的温度,例如室温;和4)从溶液中分离或纯化三角形碳量子点,例如,通过色谱法或柱层析法。

[0302] 在一些实施例中,所述三角形碳量子点的制备方法包括:1)在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;2)在所述溶液中加入共轭催化剂,如硫酸;3)在约200℃加热所述溶液约2小时;4)将溶液冷却到较低的温度,例如室温,并用中和剂,如碱,中和所述共轭催化剂;和5)从溶液中分离或纯化三角形碳量子点,例如,通过色谱法或柱层析法。

[0303] 在其他实施例中,所述三角形碳量子点的制备方法包括:1)在乙醇中溶解间苯三酚,形成溶液;2)在所述溶液中加入共轭催化剂,如硫酸;3)在约200℃加热所述溶液约5小时;4)将溶液冷却到较低的温度,例如室温,并用中和剂,如碱,中和所述共轭催化剂;和5)从溶液中分离或纯化三角形碳量子点,例如,通过色谱法或柱层析法。

[0304] D. 工业制品

[0305] 在一些方面,本发明提供了包含任一上述三角形碳量子点的工业制品。

[0306] 本发明的工业制品可以被配置用于任何合适的用途。例如,所述工业制品可以配置用于成像、传感、催化、传递、显示、光导、发光、照明或计算应用。在一些实施例中,成像应用是生物或化学成像应用。在一些实施例中,传感应用是生物或化学传感应用。在一些实施例中,所述催化应用是生物、化学、光或电催化应用。在一些实施例中,传递应用是生物或化学传递应用。在一些实施例中,所述传递应用是药物传递应用。

[0307] 在一些实施例中,所述工业制品是聚合物。在一些实施例中,所述工业制品包含在成像、传感、催化、传递、显示、光导、发光、照明或计算介质或器件中。在一些实施例中,所述工业制品包含在光电器件、晶体管、太阳能电池、发光器件、发光二极管(LED)、二极管激光器、量子计算中的量子位、显示器(例如,电视或电话)、平视显示器(例如,透明的平视显示器),或涂料(例如,荧光涂料或发光涂料)中。

[0308] E. 发光二极管(LEDs)

[0309] 在其他方面提供的是包含了上述三角形碳量子点的发光二极管(LEDs)。在一些实施例中,所述LED包含活性发射层,其包含了本发明任一实施例所述的三角形碳量子点。在一些实施例中,所述LED包含阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极。在一些实施例中,所述空穴注入层、活性发射层和电子传输层被设置在阳极和阴极之间。

[0310] 在一些实施例中,所述LED从一边到对边,例如,从下往上,包含阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极。在一些实施例中,所述LED包含支撑或托住阳极、空穴注入层、活性发射层、电子传输层和阴极的基板。在一些实施例中,所述基板含有玻璃或热塑性聚合物,如聚酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。在一些实施例中,所述阳极包含铟锡氧化物(ITO)或石墨烯。在一些实施例中,所述基板支撑阳极来形成基板阳极。在一些实施例中,所述空穴注入层包含了聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),钼氧化物,例如, MoO_x ,X是1-3,镍氧化物,例如, NiO_x ,X是1-3,或者钒(V)氧化物,例如, VO_x ,X是1-3。在一些实施例中,所述活性发射层包含三角形的碳量子点:Y混合发射层,Y为聚(N-乙烯基咔唑)(PVK),聚(N,N'-双(4-丁苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)(聚TPD),或聚(9,9'-二辛基芴)(PFO)。

[0311] 在一些实施例中,所述电子传输层包含1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI),氧化锌(ZnO),钛氧化物,例如, TiO_x ,X为1-2,或三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)。在一些实施例中,所述阴极包含Ca/Al、LiF/Al或Ag。

[0312] 在一些实施例中,所述LED从一边到对边,例如,从下往上,包含ITO玻璃基板阳极,聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)空穴注入层(HIL),活性三角形碳量子点:PVK混合发射层,1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)电子传输层(ETL)和Ca/Al双层阴极。

[0313] 在一些实施例中,所述LED的最大亮度为约 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 到约 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ 。例如,在一些实施例中,所述LED具有从约 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $2000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $3000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $4000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $6000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $8000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $2000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $3000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $4000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $6000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $8000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $2000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $3000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $2000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $4000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $2000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $6000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $2000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $8000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $3000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $4000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $3000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $6000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $3000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $8000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $4000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $6000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $4000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $8000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $6000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $8000\text{cd}/\text{m}^2$,从约 $6000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $10,000\text{cd}/\text{m}^2$,或从约 $8000\text{cd}/\text{m}^2$ 至约 $10,000\text{cd}/\text{m}^2$ 的最大亮度。

[0314] 在一些实施例中,所述LED具有从大约 $1\text{cd}/\text{A}$ 到大约 $10\text{cd}/\text{A}$ 的电流效率。例如,在一些实施例中,所述LED具有从约 $1\text{cd}/\text{A}$ 到约 $2\text{cd}/\text{A}$,从约 $1\text{cd}/\text{A}$ 到约 $4\text{cd}/\text{A}$,从约 $1\text{cd}/\text{A}$ 到约 $6\text{cd}/\text{A}$,从约 $1\text{cd}/\text{A}$ 至约 $8\text{cd}/\text{A}$,约 $2\text{cd}/\text{A}$ 至约 $4\text{cd}/\text{A}$,约 $2\text{cd}/\text{A}$ 至约 $6\text{cd}/\text{A}$,约 $2\text{cd}/\text{A}$ 至约 $8\text{cd}/\text{A}$,从约 $2\text{cd}/\text{A}$ 到约 $10\text{cd}/\text{A}$,从约 $3\text{cd}/\text{A}$ 到约 $4\text{cd}/\text{A}$,从约 $3\text{cd}/\text{A}$ 到约 $6\text{cd}/\text{A}$,从约 $3\text{cd}/\text{A}$ 到约 $8\text{cd}/\text{A}$,从约 $3\text{cd}/\text{A}$ 至约 $10\text{cd}/\text{A}$,从约 $4\text{cd}/\text{A}$ 至约 $6\text{cd}/\text{A}$,从约 $4\text{cd}/\text{A}$ 至约 $8\text{cd}/\text{A}$,从约 $4\text{cd}/\text{A}$ 至约 $10\text{cd}/\text{A}$,从约 $5\text{cd}/\text{A}$ 至约 $6\text{cd}/\text{A}$,从约 $5\text{cd}/\text{A}$ 至约 $8\text{cd}/\text{A}$,从约 $5\text{cd}/\text{A}$ 至约 $10\text{cd}/\text{A}$,从约 $6\text{cd}/\text{A}$ 至约 $8\text{cd}/\text{A}$,从约 $6\text{cd}/\text{A}$ 至约 $10\text{cd}/\text{A}$,从约 $7\text{cd}/\text{A}$ 至约 $8\text{cd}/\text{A}$,从约 $7\text{cd}/\text{A}$ 至约 $10\text{cd}/\text{A}$,从约 $8\text{cd}/\text{A}$ 至大约 $10\text{cd}/\text{A}$,或从约 $9\text{cd}/\text{A}$ 至约 $10\text{cd}/\text{A}$ 的电流效率。

[0315] 在一些实施例中,本发明任一实施例所述的LED具有从约2V到约5V的开启电压。例如,在一些实施例中,所述LED具有从约2V到约3V,从约2V至约4V,从约3V至约4V,从约3V至约5V,或从约4V至约5V的开启电压。

[0316] 在一些实施例中,本发明任一实施例所述的LED具有约460nm至约610nm的发射范围。例如,在一些实施例中,所述LED具有从约460nm至约480nm,从约460nm至约500nm,从约460nm至约520nm,从约460nm至约540nm,从约460nm至约560nm,从约460nm至约580nm,从约460nm至约600nm,从约480nm至约500nm,从约480nm至约520nm,从约480nm至约540nm,从约480nm至约560nm,从约480nm至约580nm,从约480nm至约600nm,从约500nm至约520nm,从约500nm至约540nm,从约500nm至约560nm,从约500nm至约580nm,从约500nm至约600nm,约520nm至约540nm,约520nm至约560nm,从约520nm至约580nm,从约520nm至约600nm,从约540nm至约560nm,从约540nm至约580nm,约540nm至约600nm,从约560nm至约580nm,从约560nm至约600nm,或从约580nm至约610nm的发射范围。

[0317] 在一些实施例中,本发明任一实施例所述的LED,其发射范围为约460nm到约480nm。在本发明任一所述LEDs的一些实施例中,所述LED是绿色LED,其发射范围为约500nm到约520nm。在本发明任一所述LEDs的一些实施例中,所述LED是黄色LED,其发射范围为约530nm到约550nm。在本发明任一所述LEDs的一些实施例中,所述LED是红色LED,其发射范围为约590nm到约610nm。在一些实施例中,所述LED的使用寿命为至少约10,000小时。例如,在一些实施例中,所述LED具有至少约20,000小时,至少约30,000小时,至少约40,000小时,至少约50,000小时,至少约60,000小时,至少约70,000小时,至少约80,000小时,至少约90,000小时,或至少约100,000小时的使用寿命。

F. 实施例

[0318] i. 概述

[0319] 由于碳的高稳定性,低成本,资源丰富和环境友好性的内在优点,碳量子点(CQDs)已经成为具有应用前景的光电材料。然而,已经广泛接受的是,CQDs具有宽带宽发射和较差的色纯度,半峰全宽(FWHM)通常超过80nm,这从根本上限制了其在以高色纯度为先决条件的显示技术中的应用。在这里,我们首先证明了来自专门设计的三角形CQDs(T-CQDs)的高色纯度,窄带宽(29nm的FWHM)和多色(从蓝色到红色)荧光发射,量子产率高达72%。详细的结构和光学表征以及详细的理论计算表明,独特的三角结构,分子纯度和羟基钝化的T-CQDs的结晶完整性是高色纯度的关键。此外,基于窄带宽发射T-CQDs(NBE-T-CQDs)的彩色电致发光二极管(LEDs)显示出高色纯度(30nm的FWHM)以及高性能,最高亮度为4762cd/m²,电流效率为5.11cd/A。此外,这种LEDs显示出卓越的稳定性。本发明所述的三角形碳量子点可用于开发适用于下一代显示技术的高色纯度和高性能的基于NBE-T-CQDs的LEDs。以下实施例用于说明但不限制本发明提供的组成、用途和方法。

[0320] 这里,我们第一次报道了合成的新型三角形CQDs(T-CQDs),其显示出高色纯度,窄带宽(29nm的FWHM)和多色(从蓝色到红色)荧光发射,量子产率高达72%。通过巧妙地选择三重对称的间苯三酚(PG)作为反应物(三角前驱体)以及设计相邻的活性-OH和-H基团用于六元环环化的三分子反应路线进行合成,得到目标高色纯度窄带宽发射T-CQDs(NBE-T-CQDs)(图1a-e)。NBE-T-CQDs的三角形结构和窄带宽发射之间的关系已经得到了严格的确

定,其相关性表明三角形结构刚性显著降低了电子-声子耦合作用,导致了自由激子发射,其陷阱态可以忽略不计。这并且通过精细的理论计算得到证实,这些计算结果表明T-CQDs具有高度离域的电荷分布和高度结构稳定性。基于NBE-T-CQDs的彩色LEDs具有高色纯度(30nm FWHM)和高性能,最大亮度($L_{\max}$)为4762cd/m²,电流效率(η_c)为5.11cd/A。此外,LEDs在放置和工作中均表现出卓越的稳定性。

[0321] 实施例1:合成和光学性质

[0322] 高色纯度NBE-T-CQDs的合成:通过溶剂热处理溶解在乙醇溶液中的间苯三酚(PG)合成了从蓝色到红色的高度可调并且高色纯度的NBE-T-CQDs。在用于合成蓝色和绿色NBE-T-CQDs的典型制备工艺中:将PG(500mg)溶于乙醇(10mL)中。然后将超声波溶解10分钟后的澄清前驱体溶液转移到聚(四氟乙烯)(Teflon)内衬的高压釜(25mL)中并在200℃加热9和24小时。反应后,反应器通过水或自然冷却至室温。使用二氯甲烷和甲醇的混合液作为洗脱液,用硅胶柱色谱法纯化后可获得蓝色和绿色NBE-T-CQDs。对于黄色和红色NBE-T-CQDs:将PG(500mg)溶于乙醇(10mL)中,然后加入浓硫酸(2mL)作为催化剂。然后将澄清的前驱体溶液转移到聚(四氟乙烯)(Teflon)内衬的高压釜(25mL)中并在200℃下加热2和5小时。反应后,反应器用水或自然冷却至室温,然后用乙醇稀释溶液,用氢氧化钠中和,离心收集上清液。最后,使用二氯甲烷和甲醇的混合液作为洗脱液,用硅胶柱色谱法进行纯化,可获得所述黄色和红色NBE-T-CQDs。用于合成NBE-T-CQDs的溶剂乙醇也可以换成各种其他常见溶剂,例如甲酰胺,N,N-二甲基甲酰胺,水等。此外,在高沸点溶剂如甲酰胺,N,N-二甲基甲酰胺中高温(150-220℃)回流PG,通过优化反应条件也可以产生可调的荧光NBE-T-CQDs。

[0323] NBE-T-CQDs的合成,如图1a所示,包括在200℃下对三重对称的PG三角前驱体进行不同时间的溶剂热处理,然后使用二氯甲烷和甲醇的混合液作为洗脱剂,用硅胶柱色谱法进行纯化。起始材料PG三角前驱体具有独特的结构,单个分子中的三个间位具有被三个给电子羟基活化的三个高活性氢原子,这是合成NBE-T-CQDs的关键点。为了调节它们的发光颜色,在乙醇溶液中加入适量的浓硫酸作为催化剂以控制NBE-T-CQDs的大小(更多细节参见方法部分)。NBE-T-CQDs的典型的球差校正的高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像(图1b-e)清楚地显示了其具有明显的三角形形状的几乎无缺陷的石墨烯晶体结构。据我们所知,这是第一次获得碳材料的精细球差校正HAADF-STEM图像。从NBE-T-CQDs溶液中观察到蓝色(B),绿色(G),黄色(Y)和红色(R)的明亮多色发光,其尺寸从1.9nm逐渐增加,分别增加到2.4nm、3.0nm和3.9nm(图1f),如量子限域效应^{7,16-18}所预期的那样。值得注意的是,即使在日光激发下,也可以观察到从蓝色到红色的可调节发光颜色(图1f),这是其强发射性质的明显标志。在UV光照射下(365nm激光激发,图1g),发光颜色更亮。

[0324] 量子产量(QY)测量:绝对法,使用配备有120mm积分球的Varian FLR025光谱仪来确定NBE-T-CQDs的QY。我们引导测试光从FLR025光谱仪射向球体。QY由NBE-T-CQDs发射和吸收的光子之间的比率决定。将乙醇溶液置于具有10mm光程的紫外石英比色皿中以测量其QY,而将装在石英比色皿中的溶剂乙醇用作参比测量的空白样品。与单色器、探测器、球体涂层和光学元件对波长的灵敏度有关的光谱校正曲线由Edinburgh Instruments公司提供。

[0325] 飞秒瞬态吸收装置:再生放大钛:蓝宝石激光系统(Coherent Libra,50fs,1kHz)提供基频光源。通过将一部分基频光聚焦到BBO晶体中来产生泵浦脉冲(400nm)。为了避免

旋转弛豫效应对动力学的影响,泵浦脉冲的极化由去极化片随机化。其他的基频脉冲提供宽带探测脉冲(白光连续谱),所述宽带探测脉冲是通过将800nm基频光聚焦到蓝宝石片(3mm)上产生的。泵浦光束和探测光束在600 μ m和150 μ m的交叉区域重叠在样品上。穿过样品后,探头脉冲被聚焦到与光谱仪(AvaSpec-1650F)结合的光纤中。400nm激发脉冲的能量通过中性密度滤光片被调整到约1 μ J/脉冲。泵浦脉冲在500Hz下斩波以获得泵浦(信号)和未泵浦(参比)探测光谱,并且可以通过处理它们获得 Δ OD光谱。所述溶液被置于2mm光程的石英比色皿中。通过测量溶剂的交叉调制来确定探测光中的仪器响应函数(100fs)和时间啁啾。通过自制啁啾程序校正群速色散效应。对于每次测量,重复三次泵浦探测延迟扫描以给出平均实验数据。

[0326] 紫外光电子能谱测量:使用 $h\nu=21.22\text{eV}$,He I源(Axis Ultra DLD,Kratos)进行UPS测量。分析室真空度为 $3.0\times 10^{-8}\text{Torr}$,测量的偏压为-9V。在ITO基板上旋涂制备NBE-T-CQDs薄膜,用于UPS测量。

[0327] 所述NBE-T-CQDs的最重要、最显著的特征是极窄的激子吸收和发射峰,这使得它们与所有其他先前报道的CQDs不同。图1h显示了NBE-T-CQDs的吸收光谱,具有以460nm(B-),498nm(G-),521nm(Y-)和582nm(R-NBE-T-CQDs)为中心的强而窄的激子吸收峰,这与之之前报道的具有超宽吸收带的CQDs有很大不同^{7-18,23,26}。NBE-T-CQDs的荧光光谱(图1i)也显示了以472nm(B-),507nm(G-),538nm(Y-)和598nm(R-NBE-T-CQDs)为中心的尖锐的激子发射峰,分别具有仅30nm、29nm、30nm和30nm的极窄的FWHM值,远远优于以前报道的宽带宽荧光光谱(FWHM>80nm)的CQDs,甚至优于最佳的基于 $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 的QDs(FWHM<40nm)^{7-18,23,26}。光致发光(PL)光谱中较长波处的弱的肩发射峰可能归因于NBE-T-CQDs的激基缔合物发射,这在高度离域的多环芳烃体系中经常出现^{34,35}。此外,所述NBE-T-CQDs也分别显示出12nm(B-),9nm(G-),17nm(Y-)和16nm(R-)NBE-T-CQDs的超小Stokes位移(图6-7),远小于那些常见的CQDs(Stokes位移>80nm)¹⁵⁻¹⁸,表明NBE-T-CQDs中光学跃迁来自于带边直接激子复合以及弱的电子-声子耦合作用。NBE-T-CQDs非常窄的发射峰与大范围内的激发波长无关(图8),并且最大激发波长与相应的吸收峰波长一致(图9)。这些结果进一步证实了NBE-T-CQDs的PL发光源于直接激子复合。这与传统的CQDs非常不同,后者的激发依赖性荧光主要受表面缺陷的影响¹⁵⁻¹⁸。逐渐红移的激子发射峰以及第一激子吸收峰与NBE-T-CQDs增加的尺寸非常一致(图10),这是非常明显的NBE-T-CQDs的带隙跃迁特征。

[0328] 为了更深入地了解激子复合动力学,测量了时间分辨PL光谱,结果如图2a所示,其证明B-,G-,Y-和R-NBE-T-CQDs分别具有约7.3ns、8.3ns、7.0ns和6.6ns的荧光寿命,呈单指数衰减(图11)。单指数衰减特性表明激子高度稳定,辐射衰减非常纯净,具有最小的非辐射贡献^{17,18},这有利于高效荧光发射,并且与那些报道过的具有多指数衰减的CQDs再次有显著不同^{10,30-33}。对于B-,G-,Y-和R-NBE-T-CQDs,高色纯度NBE-T-CQDs的绝对QY分别被确定为66%,72%,62%和54%,属于迄今为止报道的CQD的最高值之一。更重要的是,所述NBE-T-CQDs还显示了罕见的从蓝色到红色(FWHM为29nm)的强烈的高色纯度双光子荧光(TPF)(图12-18),这可能使它们能够用作高性能频率上转换可调节激光器的优异光学增益介质³⁶。

[0329] 使用公式 $E_g^{\text{opt}}=1240/\lambda_{\text{edge}}$ 进一步计算NBE-T-CQDs的带隙能量,其中 λ_{edge} 是在长波方向上的第一激子吸收峰的起始值。所计算的带隙能量从2.63eV逐渐下降到2.07eV,其中激子发射峰值从472nm红移到598nm,并且尺寸从1.9nm增加到3.9nm(图19),进一步显示了

明显的带隙能量的尺寸依赖性¹⁸。同时,通过紫外光电子能谱(UPS)确定的NBE-T-CQDs从蓝色到红色的逐渐上移的最高占据分子轨道(HOMO)位置(从-5.18eV到-4.92eV)和下移的最低未占分子轨道(LUMO)位置(从-2.55eV到-2.85eV)(图20-22,表1),直接显示了量子限域效应支配NBE-T-CQDs的电子和光学性质。表1显示了NBE-T-CQDs的电子轨道能级的估值。表2显示了计算的不同类型的CQDs的发射波长(nm),FWHM(nm),HOMO(eV),LUMO(eV)和带隙能量(eV)。

[0330] 表1.

NBE-T-CQDs	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E_g^{opt} (eV)
B-	5.18	2.55	2.63
G-	5.12	2.67	2.45
Y-	5.03	2.72	2.31
R-	4.92	2.85	2.07

[0332] 表2.

	S-CQDs			T-CQDs			T-CQDs-OH			T-CQDs-COOH		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Em	398	496	524	312	411	481	323	430	491	354	434	500
FWHM	85	132	149	52	74	77	48	62	64	68	103	135
HOMO	5.39	5.16	5.06	5.96	5.49	5.27	5.34	5.25	5.07	6.85	6.30	5.65
LUMO	1.95	2.25	2.40	1.38	1.75	2.19	1.26	1.72	2.11	2.98	2.88	2.78
GAP	3.44	2.91	2.66	4.58	3.74	3.08	4.08	3.53	2.96	3.87	3.42	2.87

[0334] 为了从光生电荷的转移和复合动力学的角度进一步详细研究NBE-T-CQDs的明亮且高色纯度的激子发射,在400nm处激发进行飞秒瞬态吸收(fs-TA)光谱测量。图2b中用伪3D描绘了B-NBE-T-CQDs的TA光谱,探测位于430-710nm范围内,扫描延迟时间从0.1ps到2ns。根据稳态吸收和PL光谱,从430到550nm的负(蓝)特征对应于基态漂白(GSB)和受激发射(SE),从600nm到710nm的相对较弱的正(红)特征对应于激发态吸收(ESA)。不同时间延迟的TA光谱如图2c所示。中心在466nm和524nm的SE负峰在第一皮秒内逐渐增加。图23显示了在不同波长下随时间变化的动力学轨迹。为了揭示B-NBE-T-CQDs激发载流子的详细弛豫通道,我们对TA数据进行了全局分析,并得到了四种不同的衰减组分。载流子的四个拟合寿命分别为 0.54 ± 0.01 ps, 31.5 ± 0.8 ps, 77 ± 2 ps和 7.3 ± 0.08 ns。拟合得到的衰减相关差式光谱(DADS)显示在图2d中。可以看出,在第一个寿命期间,GSB衰减伴随着SE的增加,然后SE的信号在第二个寿命内继续增加,但是在第三和第四个寿命期间,SE信号衰减。ESA附近较弱的DADS被放大以便更清楚地显示不同组分的变化。为了分析四个不同的载流子弛豫通道,不同波长的DADS被归一化以评估衰减动力学的比例(图24)。可以清楚地观察到具有不同弛豫动力学的不同区域如下:(1)在~468nm处第一和第二组分的百分比均为零;(2)在~506和~605nm处第二组分的百分比为零;(3)在~598nm处第四组分的百分比为零;(4)在~

590nm和632nm至700nm处第三组分的百分比为零。在不同区域和DADS的基础上,我们可以将这四个组分归入相应的弛豫通道。由于泵浦(400nm)的能量高于B-NBE-T-CQDs的带隙,sp²簇中的激发载流子在激发后具有过剩能量,并且在前几十飞秒内将经历库仑诱导的热化,比我们的仪器响应时间(~100fs)更短³⁷。热载流子将通过光频声子散射(0.54ps)³⁸和声频声子散射(31.5ps)³⁹将多余的能量释放到周围环境中。部分冷却的载流子,其动力学分布在约598nm,将在77ps内经历无辐射跃迁到基态。其余部分将通过电子和空穴复合发射荧光(7.3ns),这部分的ESA主要分布在590nm和632-700nm处。有趣的是,NBE-T-CQDs的强发射在这里直接由发射组分的振幅远高于非辐射衰变组分的振幅所论证,后者仅占约15-20%的小部分(图2d,图24)。此外,与通常造成PL峰加宽的复杂无辐射激发态弛豫过程相反,我们从TA光谱获得的非常简单的激发态弛豫通道合理地解释了NBE-T-CQDs的高色纯度激子发射^{40,41}。

[0335] 为了获得高色纯度NBE-T-CQDs中的光生激子更多固有的特性,还测试了温度依赖的PL光谱,并分析了由此产生的发射变窄,这一直被用于评估各种带隙发射无机量子点的电子-声子耦合作用的机理^{42,43}。随着温度从295K降低至85K,NBE-T-CQDs的所有PL峰显示出连续的变窄和蓝移(图2e,图25-26)。值得注意的是,在85K获得的PL光谱显示出非常窄的FWHM,B-,G-,Y-和R-NBE-T-CQDs分别为16nm、11nm、16nm和9nm(图2f),表明窄发射归因于具有可忽略的陷阱态的最低态自由激子发射。如图2g所示,FWHM从164.7meV(30nm)降低到95.4meV(16nm),并且随着温度从295K降低到85K,B-NBE-T-CQDs的发射峰值能量朝着更高的能量位移,从2.627eV移动到2.725eV。传统的经验Varshni模型很好地描述了NBE-T-CQDs随着温度降低而变窄的FWHM和蓝移的发射峰,在较低温度下由于受限的结构振动和扭曲而导致的电子-声子耦合作用减弱可以解释这一点⁴²⁻⁴⁴。已经证明,由结构振动和扭曲引起的电子-声子耦合作用在决定无机量子点PL光谱的FWHM中起主导作用^{42,43}。因此,有理由得出结论,温度依赖的PL光谱显示出的电子-声子耦合作用显著降低导致了NBE-T-CQDs的高色纯度和自由激子发射。

[0336] 除了温度依赖的PL峰值波长和FWHM以外,NBE-T-CQDs的PL积分强度随着温度的升高而略微降低(图2h),这可归因于热激发激子解离和非辐射捕获⁴⁵。重要的是,随着温度从175K升高至295K,NBE-T-CQDs的PL积分强度的热猝灭小于20%,表明高的热稳定性和最小的非辐射复合中心或缺陷。为了提取激子结合能的重要物理参数,我们在图2h中绘制了PL积分发射强度随温度变化(175-295K)的曲线。曲线可以使用以下公式进行拟合:

$$[0337] \quad I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_b/k_B T}}$$

[0338] 其中I₀是0K处的强度,E_b是激子结合能,并且k_B是玻尔兹曼常数。根据拟合分析,NBE-T-CQDs具有相对较大的激子结合能,B-,G-,Y-和R-NBE-T-CQDs分别为139.2meV、128.2meV、110.8meV、100.6meV(图27-30),这甚至比许多无机量子点更大,因此有助于NBE-T-CQDs的高色纯度⁴⁶。据我们所知,这是第一次获得CQDs激子结合能的重要物理参数。此外,除了由温度依赖的PL光谱得出的高热稳定性之外,在连续10小时的紫外灯辐射下,NBE-T-CQDs还表现出比保护最好的核壳无机量子点(如CdZnS@ZnS)和有机染料(如荧光素)更强的光稳定性(图31),使其在LED应用中具有更大的竞争优势。

[0339] 实施例2:结构表征

[0340] 表征方法:使用JEOL JEM 2100透射电子显微镜(TEM)来研究NBE-T-CQDs的形貌。使用Cu-K α 辐射获得X射线衍射(XRD, PANalytical X'Pert Pro MPD)图像。在UV-2450分光光度计上记录吸收光谱。在狭缝宽度为2.5-2.5nm的PerkinElmer-LS55荧光光谱仪上测量NBE-T-CQDs的荧光光谱。用相机(Nikon, D7200)在365nm激发的紫外光下(UV光: SPECTROLINE, ENF-280C/FBE, 8W)拍摄照片。FT-IR光谱使用Nicolet 380光谱仪测量。使用来自VG Scientific的ESCALab220i-XL电子光谱仪,使用300W Al K α 辐射进行X射线光电子能谱(XPS)。使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪(Labram Aramis)测量拉曼光谱。使用液氮冷却器在85-295K的温度范围内进行低温依赖的PL光谱测量。在带有用于激发的Ti:蓝宝石飞秒激光器(Spitfire, Spectra-Physics, 100fs, 80MHz, 880nm)的光纤光谱仪(Ocean Optics USB2000CCD)上记录装在1cm荧光比色皿中的NBE-T-CQDs乙醇溶液的TPF光谱。

[0341] STEM-HAADF图像表征:使用JEM-ARM200F透射电子显微镜(TEM)研究NBE-T-CQDs的STEM-HAADF图像。使用由400目铜网格(产品号01824, 购自北京新兴布拉姆科技有限公司)蕾丝支撑的超薄碳膜来分散NBE-T-CQDs。将纯化的稀释的NBE-T-CQDs乙醇溶液(5微升)滴在超薄碳膜的表面上,然后在室温下干燥。最后,NBE-T-CQDs样品的STEM-HAADF图像在200KV下测量。

[0342] 进行详细的结构表征以进一步阐明NBE-T-CQDs的高色纯度并揭示其与结构的内在关系。应该再次强调的是NBE-T-CQDs的球差校正HAADF-STEM图像是首次获得的,这清楚地显示了NBE-T-CQDs的高度结晶三角形结构(图3a)。NBE-T-CQDs的广域TEM图像全都显示了具有明显的如白色轮廓线所突出的高结晶三角形结构的纳米颗粒的窄粒径分布(图3b, 图32)。HRTEM图像的六重对称快速傅立叶变换(FFT)图案以及与(100)晶面间距对应的0.21nm晶格条纹进一步证明NBE-T-CQDs的几乎无缺陷的石墨烯晶体结构(图33)^{3,7,10,18}。三角形CQDs从1.9nm到3.9nm逐渐增加的平均尺寸与从蓝色到红色的红移发光颜色非常一致,表现出量子限域效应¹⁸。NBE-T-CQDs的X射线粉末衍射(XRD)图显示了中心在24°左右的窄(002)峰(图3c),与先前报道的CQDs的超宽(002)峰^{9-11,15-18}形成对照,这证实了具有高结晶度的NBE-T-CQDs的石墨烯结构。NBE-T-CQDs的高度石墨化反映在它们的拉曼光谱中(图34),其中1615cm⁻¹处的结晶G带比1380cm⁻¹处的无序D带强得多,具有约为1.5-1.8的大的G比D强度比(I_G/I_D),表明了NBE-T-CQDs高质量的石墨烯结构,与HAADF-STEM和HRTEM图像所确定的高结晶度石墨烯结构非常一致。就我们所知,NBE-T-CQDs的 I_G/I_D 值属于迄今为止报道过的CQDs¹⁸中的最大值之一。在¹H-核磁共振(NMR)谱(丙酮-d₆, ppm)(图3d, 图35-37)中,除了在7-8ppm范围内检测到明显的芳族氢信号之外,也观察到羟基的活性氢信号,具有图3d中黑色箭头所示的宽峰⁴⁷。此外,NBE-T-CQDs的¹³C-NMR谱(甲醇-d₄, ppm)(图3e, 图38-41)进一步证实了在边缘位点钝化有纯给电子羟基。明显观察到的155-170ppm范围内的共振信号表明在NBE-T-CQDs的边缘位点与羟基键合的sp²碳原子⁴⁷。另外,在¹³C-NMR光谱中115-140ppm范围内出现的许多信号,与PG相比(图38),进一步表明在合成NBE-T-CQDs期间形成了完整的sp²结构簇。注意,具有不同发光颜色的NBE-T-CQDs都显示出类似的傅立叶变换红外(FT-IR)光谱,证明它们具有类似的化学组成。此外,在3435cm⁻¹、1630cm⁻¹和1100cm⁻¹分别观察到NBE-T-CQDs的特征, O-H, C=C和C-O的强伸缩振动带(图42)。X射线光电子能谱(XPS)测量进一步证实了FT-IR数据并证明NBE-T-CQDs都具有相同的元素组成(即C和O)(图43)。

C1s (图3g, 图44) 和O1s (图45) 的高分辨率XPS谱表明它们含有相同的C=C和O-H化学键。相似的结构和化学成分表明, NBE-T-CQDs的光学性质受其量子尺寸的限制, 这是由于量子限域效应¹⁸。

[0343] 总而言之, 显然, 通过给定的反应条件与精细的分离和纯化, 制备出的NBE-T-CQDs是高度结晶的并且边缘位点钝化有纯给电子羟基官的独特三角形结构。值得注意的是, NBE-T-CQDs几乎没有显示出表面缺陷, 这是由于高度结晶的结构以及不存在吸电子的含氧基团, 如羧基, 羰基和环氧基团, 其可以作为传统CQDs中经常观察到的表面缺陷和陷阱位点。详细的光学表征所证明的急剧降低的电子-声子耦合作用, 加上NBE-T-CQDs独特的三角形结构所导致的无表面缺陷, 产生了强烈的高色纯度激子发射²⁷⁻³³。

[0344] 实施例3: 理论研究

[0345] 理论计算: 使用Gaussian09软件包中的时间密度泛函理论 (TDDFT) 方法来计算不同类型的模型CQDs的所有光学性质。在所有计算中选择6-311G (d) 基组与泛函B3LYP结合 (B3LYP/6-311G (d))。在真空中优化第一激发态以计算发射能量 (波长), 即基态与第一激发态之间的能量差。

[0346] 器件的制备和表征: 在有机溶剂 (丙酮和异丙醇) 中用超声波清洗氧化铟锡 (ITO) 涂覆的玻璃基板, 在去离子水中冲洗, 然后在150℃的烘箱中干燥10分钟。用UV-臭氧处理清洁基板以使ITO表面富含氧从而增加ITO功函数。将聚 (3,4-亚乙基二氧噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS) 空穴注入层 (HIL) 以2000rpm的转速在ITO上旋涂35秒, 厚度约为30nm, 然后在烤箱中150℃退火15分钟。随后, 将NBE-T-CQDs混合聚 (N-乙炔基吡唑) (PVK) 的邻二氯苯和乙醇混合液以3000rpm的速度在PEDOT:PSS膜的表面上旋涂45秒形成发射层, 然后在80℃的热板上烘烤30分钟以形成基于NBE-T-CQDs的单色LEDs的活性区域。最后, 将基板转移到真空室中, 并且在 3×10^{-4} Pa的基准压力下热沉积30nm厚的1,3,5-三 (N-苯基苯并咪唑-2-基) 苯 (TPBI) 电子传输层 (ETL)。之后, 使用宽度为2mm的荫罩沉积20nm厚的Ca和100nm厚的Al阴极。因此, 器件的有效面积为4平方毫米。TPBI和Ca/Al的热沉积速率分别为1、1和 3 Å s^{-1} 。PEDOT:PSS被用作阳极上的缓冲层, 主要用于将阳极功函数从4.7 (ITO) 增加到5.0eV, 并且减小阳极的表面粗糙度以获得器件上稳定且无针孔的电传导。由于TPBI具有良好的电子传输能力及其与活性发射层的界面相容性, 所以选择TPBI作为ETL。使用Dektak XT (Bruker) 表面光度仪和椭圆偏振光谱仪 (Suntech) 测量膜的厚度。使用计算机控制的Keithley 236SMU和Keithley 200万用表加上校准的Si光电二极管测量亮度-电流-电压 (L-I-V) 特性。电致发光 (EL) 光谱用Ocean Optics 2000光谱仪测量, 其连接350至1100nm的线阵电荷耦合器 (CCD) 阵列探测器。

[0347] 不受任何理论的束缚, 在一些实施例中, 我们提出的在边缘位点用纯电子给体羟基官能化的独特的高度结晶的三角形结构是NBE-T-CQDs高色纯度激子发射的原因, 通过DFT理论计算得到进一步证实。由4个、10个和19个稠合苯环组成的用给电子羟基 (T-CQDs-OH) (图4a, e, i) 或吸电子羧基 (T-CQDs-COOH) (图4c, g, k) 官能化的或没有官能化 (T-CQDs) (图4b, f, j) 的三角形结构的以及由4个、10个和20个稠合苯环组成的方形结构 (S-CQDs) (图4d, h, l) 的不同种类的模型CQDs, 都被计算用于比较 (图46-49)。值得注意的是, 与T-CQDs-COOH和S-CQDs相比, T-CQDs-OH和T-CQDs显示出不同的电荷离域和光学性质。计算的分子轨道证明了与T-CQDs-COOH和S-CQDs相比, NBE-T-CQDs-OH和T-CQDs的高离域电荷 (图4m-x, 图

50-56)。对于不同类型的CQDs的光学性质,除了发射峰值和能级(如HOMO,LUMO和带隙能量)的差异(图4m-x,图50-56)之外,T-CQDs-OH的PL光谱的FWHM略小于T-CQDs,但比T-CQDs-COOH和S-CQDs小得多。从基本层面上看,T-CQDs-OH和T-CQDs显示出远高于T-CQDs-COOH和S-CQDs的发光色纯度是一种普遍规律,在所有这些不同类型的由不同数量的稠合苯环组成的模型CQDs中均观察到(图57-60)。举例来说,由19个稠合苯环组成的T-CQDs-OH-3的PL光谱显示出64nm的窄FWHM(图4o),其略小于T-CQDs-3(FWHM:73nm)(图4r),但更小于T-CQDs-COOH-3(FWHM:135nm)(图4u)和S-CQDs-3(FWHM:149nm)(图4x)的PL光谱的FWHM的一半。更重要的是,与T-CQDs和S-CQDs相比,T-CQDs-OH热力学稳定性的增加也通过理论计算得到证实(表3),这直接显示了T-CQDs-OH突出的结构稳定性。

[0348] 表3. 计算的不同类型的CQDs的能量(Hartree, 1Hartree=2625.5kJ/mol)

[0349]		1	2	3
	S-CQDs	-615.9	-1228.2	-2300.4
	T-CQDs	-693.3	-1383.1	-2301.5
	T-CQDs-OH	-1144.8	-1608.8	-2527.3

[0350] 这些精细的理论计算表明,三角形结构和给电子羟基在决定NBE-T-CQDs的高色纯度方面起着重要作用,可以详细解释如下:(1)NBE-T-CQDs的独特三角形结构的高度离域电荷和出色的结构稳定性能够导致电子-声子耦合作用的显著降低,并因此导致NBE-T-CQDs激子发射的色纯度增加。(2)此外,NBE-T-CQDs边缘位点的纯给电子羟基还可以大大增加 π 电子云密度并促进受限电子和空穴的纯辐射复合。相反, sp^2 -杂化碳上的吸电子羧基可以引起显著的局部扭曲并同时成为表面缺陷,这可以捕获载流子并最终导致CQDs的PL光谱的FWHM显著增加(图4s-u,图58-60)。综上所述,理论研究表明,在边缘位点用纯给电子羟基基团官能化的独特的高度结晶的三角形结构显示出高度离域的电荷,出色的结构稳定性,并因此显著降低电子-声子耦合作用,这是造成NBE-T-CQDs高色纯度的激子发射的原因。

[0351] 实施例4:LED性能

[0352] NBE-T-CQDs的明亮和高色纯度激子发射促使我们开发它们在LEDs中的应用,用于发展下一代显示技术。如图5a所示,以NBE-T-CQDs混合聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)作为活性发射层,使用常规简单的结构制成从蓝色到红色的LEDs。PVK因其优异的空穴传输性能和良好的成膜性能⁴⁸,被选为主体材料。原子力显微镜(AFM)测量显示NBE-T-CQDs混合PVK膜具有光滑且均匀的表面覆盖度,其具有1.31-1.80nm的粗糙度(图61)。B-,G-,Y-和R-NBE-T-CQDs混合PVK薄膜的QY分别被确定为约56%,62%,48%和42%。器件结构由下至上包含ITO玻璃基板阳极,聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)空穴注入层(HIL),活性NBE-T-CQD:PVK混合发射层,1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)电子传输层(ETL)和Ca/Al双层阴极。如LED器件的横截面TEM图像和EDX图所确定的,LED器件中的PEDOT:PSS,PVK:NBE-T-CQDs和TPBI层的厚度分别为约24-28nm、19-22nm和30-32nm(图62-63)。如在图5b所示的基于NBE-T-CQDs的LEDs的能级图中所观察到的,NBE-T-CQDs的HOMO和LUMO能级位于PVK的HOMO和LUMO能级内,并且从两个电极向PVK主体注入电荷的能垒小⁴⁸。然后,电子和

空穴可以有效地从PVK转移到活性层中的NBE-T-CQDs发射层。转移的电子和空穴可以在NBE-T-CQDs中发生辐射复合,产生电致发光(EL)⁴⁸。

[0353] 基于NBE-T-CQDs的LEDs的EL光谱在图5c-f中给出。它们分别在476nm、510nm、540nm和602nm处呈现峰值波长,并且与溶液中测量的PL发射峰值很一致,表明NBE-T-CQDs在PVK主体材料中具有良好的分散性(图64-65)。更重要的是,基于NBE-T-CQDs的LEDs显示出高色纯度的EL发光,其B-,G-,Y-和R-LEDs的FWHM分别为30nm、32nm、38nm和39nm,甚至可以与高度发展的高色纯度无机量子点LEDs相媲美^{49,50}。带有北京师范大学(BNU)标志的工作照片(图5c-f,图65的插图)显示了从蓝色、绿色、黄色到红色的基于NBE-T-CQDs的LEDs的明亮、均匀和无缺陷表面的高色纯度EL发光的特写视图。明显不依赖于电压的发光颜色(图5c-f)表明LEDs高度的颜色稳定性,这对于显示技术而言具有重要意义。据我们所知,这是首次报道以NBE-T-CQDs混合PVK作为活性发射层,具有稳定的从蓝色到红色发光颜色的高色纯度的基于CQDs的LEDs (FWHM<40nm) 制备。

[0354] 基于NBE-T-CQDs的LEDs的典型亮度和电流密度曲线随外加电压的变化在图5g-j和图66中示出。表4显示了从蓝色到红色的基于NBE-T-CQDs的高色纯度LEDs的性能。

[0355] 表4.

LEDs	PL / FWHM (nm)	EL / FWHM (nm)	V _{ON} (V)	L _{max} (cd m ⁻²)	η _c (cd A ⁻¹)
B-LEDs	472 / 30	476 / 30	4.3	1882	1.22
G-LEDs	507 / 29	510 / 32	3.7	4762	5.11
Y-LEDs	538 / 30	540 / 38	3.5	2784	2.31
R-LEDs	598 / 30	602 / 39	3.1	2344	1.73

[0357] V_{on}被定义为施加到LEDs上产生1cd/m²亮度的偏压,LEDs从蓝色到红色,V_{on}从4.3V降低到3.1V,这比先前报道的基于CQDs的LEDs低得多(参见,例如,Yuan et al., Adv.Mater.29,1604436(2017)和Kim et al.,Sci.Rep.5,11032(2015)),原因在于相关材料的能级匹配(图5b)。对于绿色LEDs(G-LEDs),L_{max}和η_c分别达到约4762cd/m²和5.1cd/A(图5h,k),这是至今所报道的基于CQDs的LEDs的最佳性能,比我们先前报道的直接使用带隙荧光CQDs作为活性发射层而不使用PVK主体的G-LEDs高50和110倍。采用相同器件结构制备的基于NBE-T-CQDs的其他彩色高色纯度LEDs也表现出高性能,对于B-,Y-和R-LEDs,L_{max}分别达到1882cd/m²、2784cd/m²和2344cd/m²,相应的η_c分别为1.22cd/A、2.31cd/A和1.73cd/A(图5g,i-k,图67),这在某种程度上与基于QDs的LEDs相当(表5)。

[0358] 表5.我们基于NBE-T-CQDs的高色纯度LEDs与其他先前报道的高性能QDs半导体LEDs的比较。

[0359]

LEDs	EL / FWHM (nm)	V_{ON} (V)	L_{max} (cd m ⁻²)	η_c (cd A ⁻¹)	编号
B-LEDs	476 / 30	4.3	1882	1.22	本发明
G-LEDs	510 / 32	3.7	4762	5.11	
Y-LEDs	540 / 38	3.5	2784	2.31	
R-LEDs	602 / 39	3.1	2344	1.73	
蓝色	470 / 28	2.4	4200	0.32	51
绿色	525 / 32	3-4	3700	1.1	50
黄色	576 / 35		4470	1.3	
橙色	595 / 28		3200	1.8	
红色	619 / 28		9064	2.8	
绿色	517 / N/A	N/A	154	0.3	52
蓝色	455 / 20	5.1	742	0.14	53
绿色	516 / 23	4.2	946	0.43	
橙色	586 / 23	4.6	528	0.08	
蓝色	490 / 19	3.0	35	N/A	54
绿色	515 / 19	3.0	330		
绿色	510 / N/A	N/A	2935	4.9	55
绿色	518 / 64	2.8	4182	1.53	56

[0360] 除了NBE-T-CQDs固有的明亮荧光之外,我们LEDs显著性能还可以归因于空穴传输主体材料PVK对发射层中的电荷的优化及平衡。NBE-T-CQDs荧光具有超稳定特征,基于NBE-T-CQDs的高色纯度LEDs显示出卓越的稳定性。工作40小时后,器件保持了超过85%的初始亮度(L_0 :500cd/m²) (图51)而没有降低高色纯度(图68)。此外,LEDs在极高电压下也表现出高稳定性,进一步证明了基于NBE-T-CQDs的LEDs用于开发下一代显示技术的巨大潜力(图69)。

[0361] 以下提供的实施例和制剂进一步说明和举例说明了本发明的化合物和制备这些化合物的方法。应该理解的是,本发明的范围不受以下实施例和制剂范围的任何限制。在以下实施例中,除非另有说明,具有单一手性中心的分子以外消旋混合物的形式存在。除非另有说明,那些具有两个或更多个手性中心的分子以非对映异构体的外消旋混合物形式存在。单一对映异构体/非对映异构体可以通过本领域技术人员已知的方法获得。

[0362] 本发明提供高色纯度的从蓝色到红色,QY高达72%的NBE-T-CQDs(29nm的FWHM)的第一次颠覆性证明。通过轻松地控制三重对称的PG三角前驱体的稠合和碳化来制备NBE-T-CQDs,PG三角前驱体具有独特的结构,在一个分子内由三个给电子羟基活化的三个间位上具有三个高反应性氢原子。详细的结构和光学表征以及精细的理论计算表明,独特的刚性三角形结构,分子纯度,晶体完整性以及最重要的由羟基钝化的NBE-T-CQDs产生的弱电子-声子耦合作用,是获得高色纯度的关键点。基于NBE-T-CQDs的彩色LED表现出高色纯度(FWHM为30nm), L_{max} 为4762cd/m², η_c 为5.11cd/A,与充分发展的基于QDs的LEDs相媲美。而且,本发明的LEDs显示出卓越的稳定性。这项工作将激发未来进一步研究,比如优化器件结构,

电子空穴的注入和平衡,从而大大提高基于NBE-T-CQDs的高色纯度LEDs性能,成就新一代显示技术。

[0363] 参考文献:

[0364] 1.Lim,S.Y.et al.Carbon quantum dots and their applications.Chem.Soc.Rev.44,362-381(2015) .

[0365] 2.Ding,C.et al.Functional surface engineering of C-Dots for fluorescent biosensing and in vivo bioimaging.Acc.Chem.Res.47,20-30(2014) .

[0366] 3.Yuan,F.L.et al.Shining carbon dots:Synthesis and biomedical and optoelectronic applications.Nano Today 11,565-586(2016) .

[0367] 4.Liu,J.et al.Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway.Science 347,970-974(2015) .

[0368] 5.Hola,K.et al.Carbon dots-Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics.Nano Today 9,590-603(2014) .

[0369] 6.Choi,H.et al.Versatile surface plasmon resonance of carbon-dot-supported silver nanoparticles in polymer optoelectronic devices.Nat.Photonics 7,732-738(2013) .

[0370] 7.Wang,L.et al.Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties.Nat.Communs.5,5357(2014) .

[0371] 8.Sun,Y.-P.et al.Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence.J.Am.Chem.Soc.128,7756-7757(2006) .

[0372] 9.Zhang,M.et al.Facile synthesis of water-soluble,highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells.J.Mater.Chem.22,7461-7467(2012) .

[0373] 10.Yuan,F.L.et al.Multicolor fluorescent graphene quantum dots colorimetrically responsive to all-pH and a wide temperature range.Nanoscale 7,11727-11733(2015) .

[0374] 11.Fan,Z.T.et al.pH-Responsive fluorescent graphene quantum dots for fluorescence-guided cancer surgery and diagnosis.Nanoscale 9,4928-4933(2017) .

[0375] 12.Hutton,G.A.M.et al.Carbon Dots as Versatile Photosensitizers for Solar-Driven Catalysis with Redox Enzymes.J.Am.Chem.Soc.138,16722-16730(2016) .

[0376] 13.Jiang,K.et al.Triple-Mode Emission of Carbon Dots:Applications for Advanced Anti-Counterfeiting.Angew.Chem.Int.Ed.55,7231-7235(2016) .

[0377] 14.Martindale,B.C.M.et al.Clean Donor Oxidation Enhances the H₂ Evolution Activity of a Carbon Quantum Dot-Molecular Catalyst Photosystem.Angew.Chem.Int.Ed.55,9402-9406(2016) .

[0378] 15.Wang,Z.F.et al.53%Efficient Red Emissive Carbon Quantum Dots for High Color Rendering and Stable Warm White-Light-Emitting Diodes.Adv.Mater.29,1702910(2017) .

- [0379] 16.Jiang,K.et al.Red,Green,and Blue Luminescence by Carbon Dots:Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging.Angew.Chem.Int.Ed.54, 5360-5363(2015) .
- [0380] 17.Qu,S.N.et al.Toward Efficient Orange Emissive Carbon Nanodots through Conjugated sp^2 -Domain Controlling and Surface Charges Engineering.Adv.Mater.28,3516-3521(2016) .
- [0381] 18.Yuan,F.L.et al.Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes.Adv.Mater.29, 1604436(2017) .
- [0382] 19.Zhu,Z.et al.Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells through Fast Electron Extraction:The Role of Graphene Quantum Dots.J.Am.Chem.Soc.136,3760-3763(2014) .
- [0383] 20.Ye,K.-H.et al.Carbon quantum dots as a visible light sensitizer to significantly increase the solar water splitting performance of bismuth vanadate photoanodes.Energy Environ.Sci.5,772-779(2017) .
- [0384] 21.Tang,Q.W.et al.Rapid Conversion from Carbohydrates to Large-Scale Carbon Quantum Dots for All-Weather Solar Cells.ACS Nano 11,1540-1547(2017) .
- [0385] 22.Li,H.et al.Carbon Quantum Dots/TiO_x Electron Transport Layer Boosts Efficiency of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells to 19.Nano Lett.17,2328-2335(2017) .
- [0386] 23 Lu,S.Y.et al.Near-Infrared Photoluminescent Polymer-Carbon Nanodots with Two-Photon Fluorescence.Adv.Mater.29,1603443(2017) .
- [0387] 24.Dai,X.L.et al.Solution-processed,high-performance light-emitting diodes based on quantum dots.Science 515,96-99(2014) .
- [0388] 25.Li,G.G.et al.Recent progress in low-voltage cathodoluminescent materials:synthesis,improvement and emission properties.Chem.Soc.Rev.43,7099-7131(2014) .
- [0389] 26.Li,H.et al.Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism.ACS Nano 10,484-491(2016) .
- [0390] 27.Cortecchia,D.et al.Broadband Emission in Two-Dimensional Hybrid Perovskites:The Role of Structural Deformation.J.Am.Chem.Soc.139,39-42(2017) .
- [0391] 28.Emma,R.D.et al.Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites.J.Am.Chem.Soc.136,13154-13157(2014) .
- [0392] 29.Yuan,Z.et al.One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission.Nat.Commun.8,14051(2017) .
- [0393] 30.Khan,S.et al.Time-Resolved Emission Reveals Ensemble of Emissive States as the Origin of Multicolor Fluorescence in Carbon Dots.Nano Lett.15, 8300-8305(2015) .
- [0394] 31.Bao,L.et al.Photoluminescence-Tunable Carbon Nanodots:Surface-

State Energy-Gap Tuning. *Adv. Mater.* 27, 1663-1667 (2015) .

[0395] 32. Pan, L. L. et al. Truly Fluorescent Excitation-Dependent Carbon Dots and Their Applications in Multicolor Cellular Imaging and Multidimensional Sensing. *Adv. Mater.* 27, 7782-7787 (2015) .

[0396] 33. Hu, S. L. et al. Tunable Photoluminescence Across the Entire Visible Spectrum from Carbon Dots Excited by White Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2970-2974 (2015) .

[0397] 34. Povie, G. et al. Synthesis of a carbon nanobelt. *Science* 356, 172-175 (2017) .

[0398] 35. Fleetham, T. et al. Phosphorescent Pt (II) and Pd (II) Complexes for Efficient, High-Color-Quality, and Stable OLEDs. *Adv. Mater.* 29, 1601861 (2017) .

[0399] 36. Xu, Y. Q. et al. Two-Photon-Pumped Perovskite Semiconductor Nanocrystal Lasers. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 3761-3768 (2016) .

[0400] 37. George, P. A. et al. Ultrafast Optical-Pump Terahertz-Probe Spectroscopy of the Carrier Relaxation and Recombination Dynamics in Epitaxial Graphene. *Nano Lett.* 8, 4248-4251 (2008) .

[0401] 38. Gao, B. et al. Studies of Intrinsic Hot Phonon Dynamics in Suspended Graphene by Transient Absorption Microscopy. *Nano Lett.* 11, 3184-3189 (2011) .

[0402] 39. Wen, X. M. et al. Intrinsic and Extrinsic Fluorescence in Carbon Nanodots: Ultrafast Time-Resolved Fluorescence and Carrier Dynamics. *Adv. Opt. Mater.* 1, 173-178 (2013) .

[0403] 40. Li, Q. et al. Silicon Nanoparticles with Surface Nitrogen: 90% Quantum Yield with Narrow Luminescence Bandwidth and the Ligand Structure Based Energy Law. *ACS Nano* 10, 8385-8393 (2016) .

[0404] 41. Sui, L. Z. et al. Ultrafast carrier dynamics of carbon nanodots in different pH environments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 3838-3845 (2016) .

[0405] 42. Adam, D. W. et al. Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. *Nat. Commun.* 7, 11755 (2016) .

[0406] 43. Balan, A. D. et al. Effect of Thermal Fluctuations on the Radiative Rate in Core/Shell Quantum Dots. *Nano Lett.* 17, 1629-1636 (2017) .

[0407] 44. Villegas, C. E. P. et al. Anomalous Temperature Dependence of the Band Gap in Black Phosphorus. *Nano Lett.* 16, 5095-5101 (2016) .

[0408] 45. Wang, Y. et al. Blue Liquid Lasers from Solution of CdZnS/ZnS Ternary Alloy Quantum Dots with Quasi-Continuous Pumping. *Adv. Mater.* 27, 169-175 (2015) .

[0409] 46. Manser, J. S. et al. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem. Rev.* 116, 12956-13008 (2016) .

[0410] 47. Arcudi, F. et al. Synthesis, Separation, and Characterization of Small and Highly Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon NanoDots. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 2107-2112 (2016) .

- [0411] 48.Kim,J.K.et al.Origin of White Electroluminescence in Graphene Quantum Dots Embedded Host/Guest Polymer Light Emitting Diodes.Sci.Rep.5, 11032(2015) .
- [0412] 49.Dai,X.L.et al.Quantum-Dot Light-Emitting Diodes for Large-Area Displays:Towards the Dawn of Commercialization.Adv.Mater.29,1607022(2017) .
- [0413] 50.Sun,Q.J.et al.Bright,Multicolored Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots.Nat.Photonics,1,717-722(2007) .
- [0414] 51.Qian,L.et al.Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures.Nat.Photonics 5,543-548(2011) .
- [0415] 52.Tan,Z.K.et al.Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite.Nat.Mater.9,687-692(2014) .
- [0416] 53.Song,J.Z.et al.Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃) .Adv.Mater.27,7162-7167 (2015) .
- [0417] 54.Pan,J.et al.Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering.Adv.Mater.28,8718-8725(2016) .
- [0418] 55.Byun,J.et al.Efficient Visible Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes.Adv.Mater.28,7515-7520(2016) .
- [0419] 56.Lim,J.et al.Highly Efficient Cadmium-Free Quantum Dot Light-Emitting Diodes Enabled by the Direct Formation of Excitons within InP@ZnSeS Quantum Dots.ACS Nano7,9019-9026(2013) .

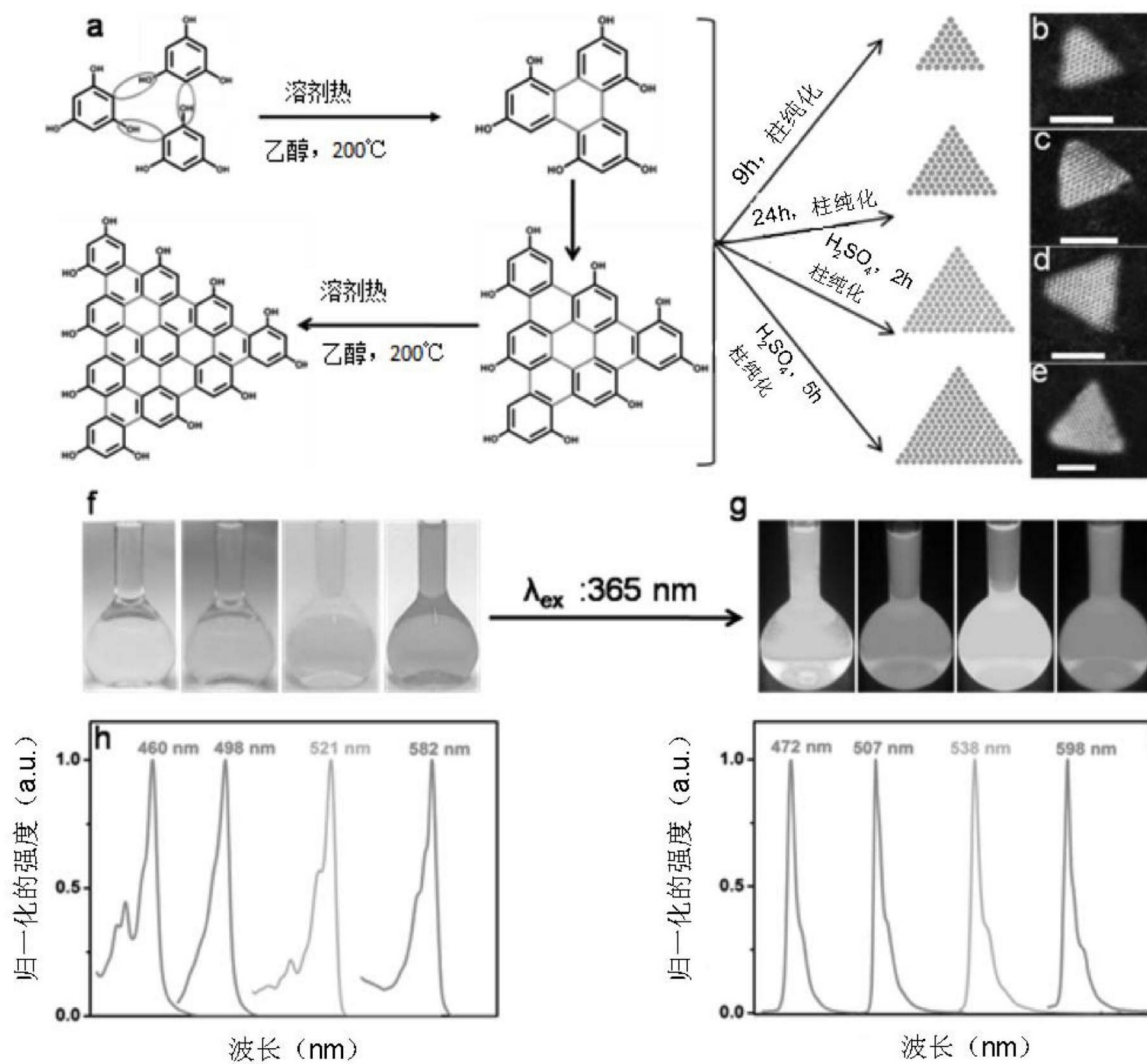


图1

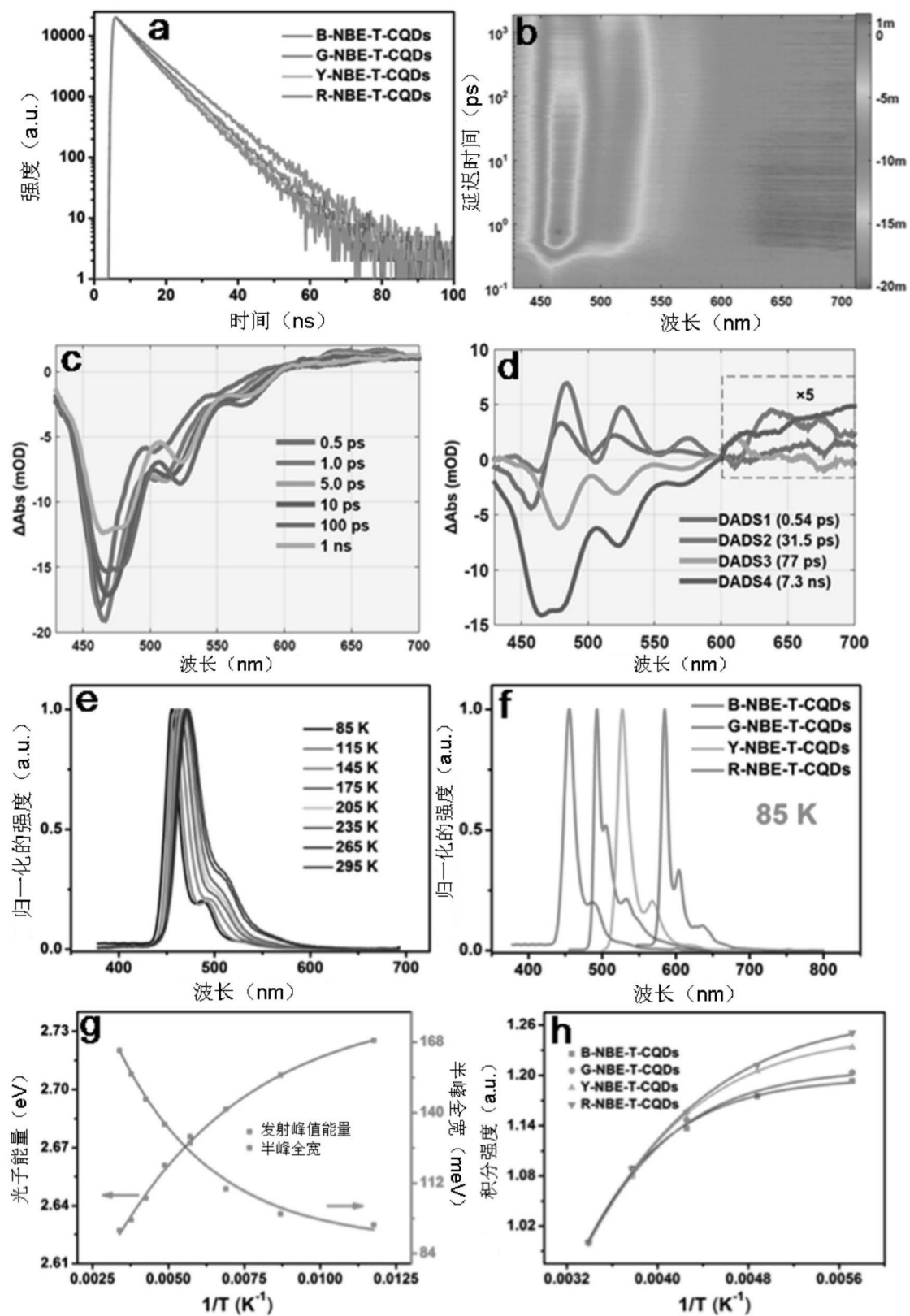


图2

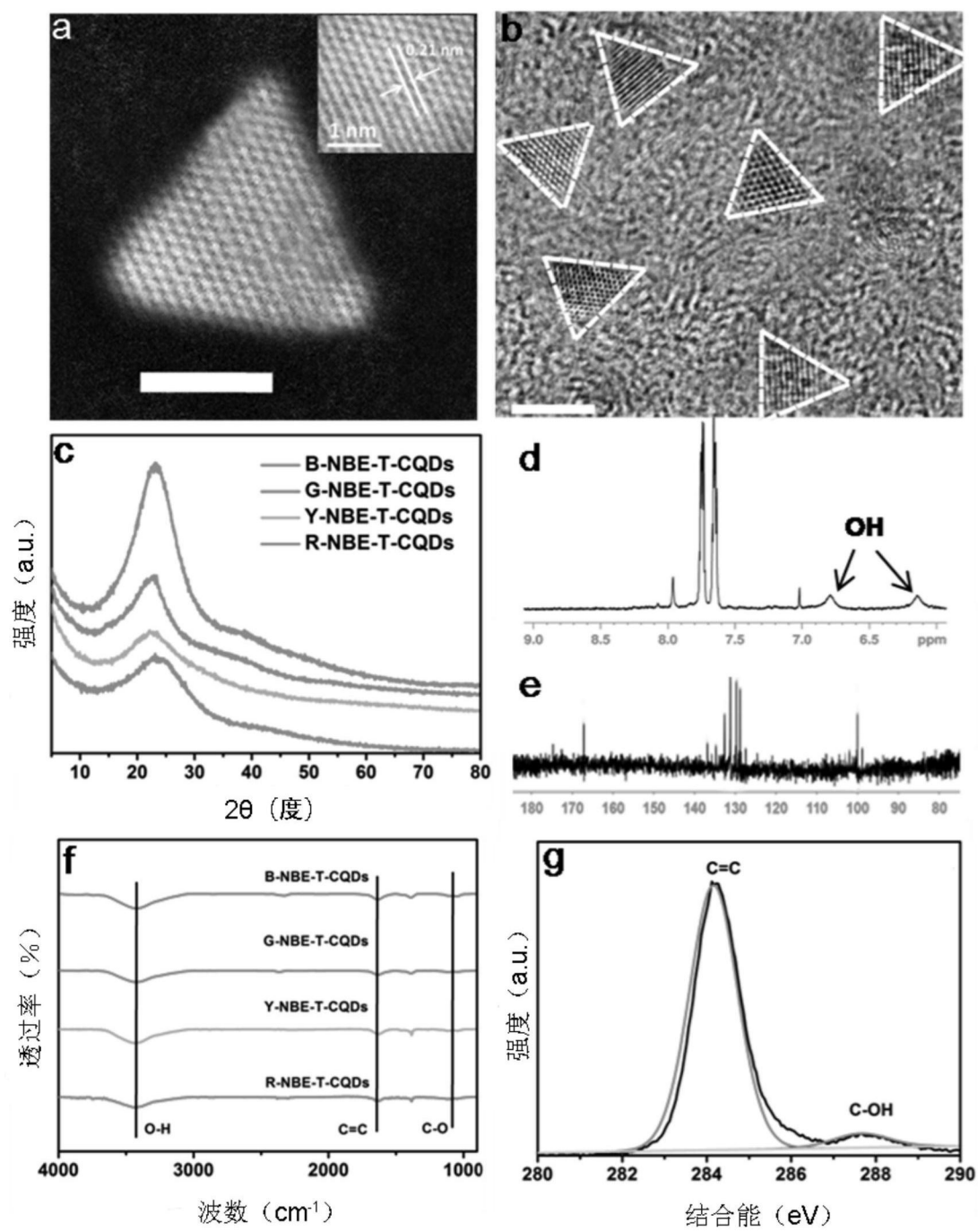


图3

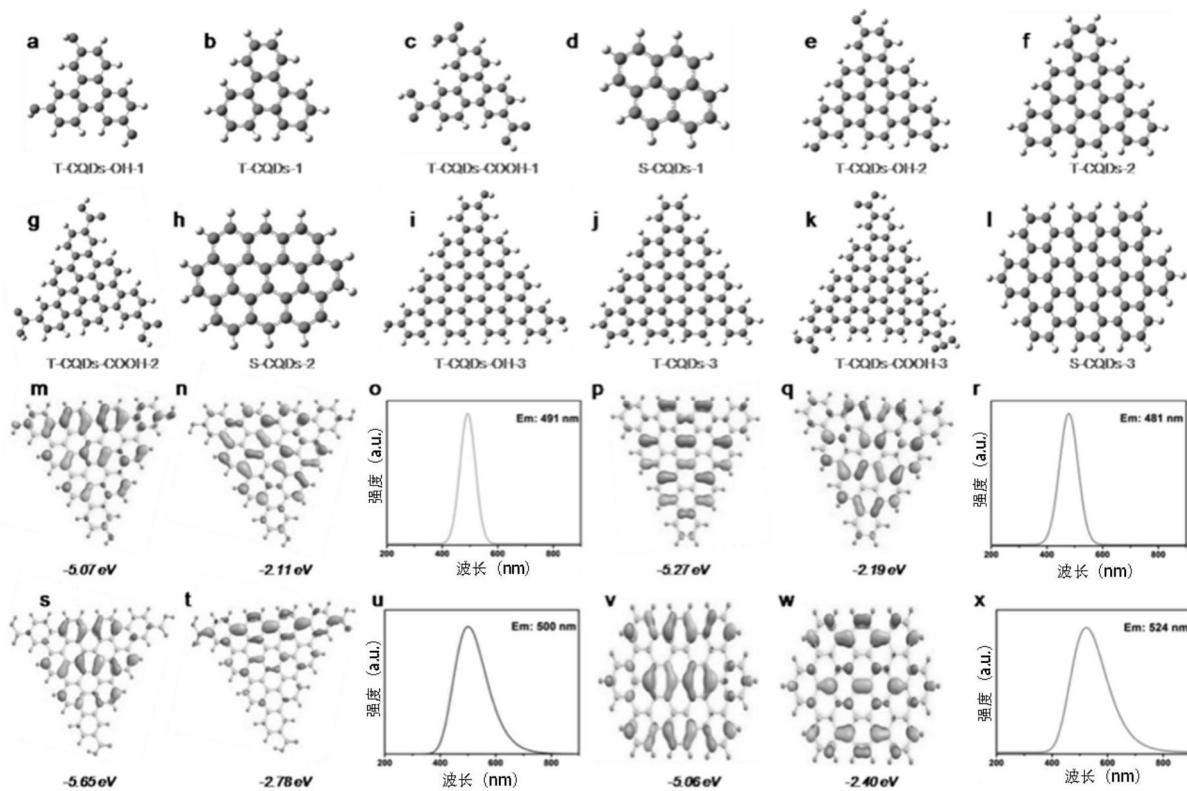


图4

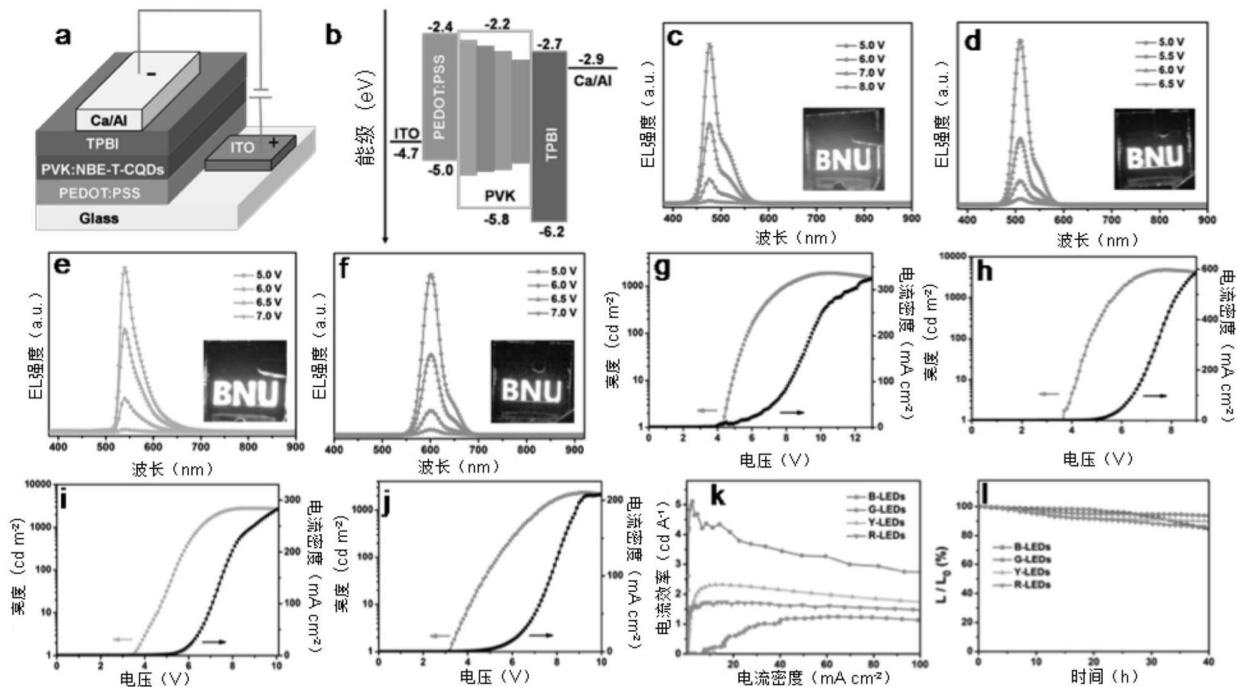


图5

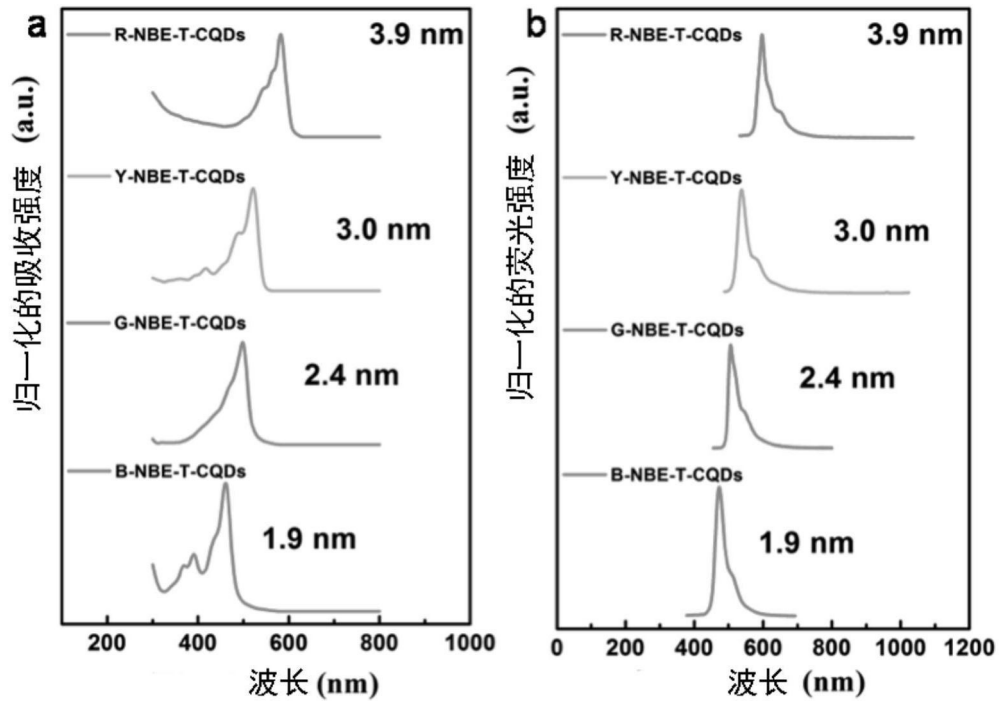


图6

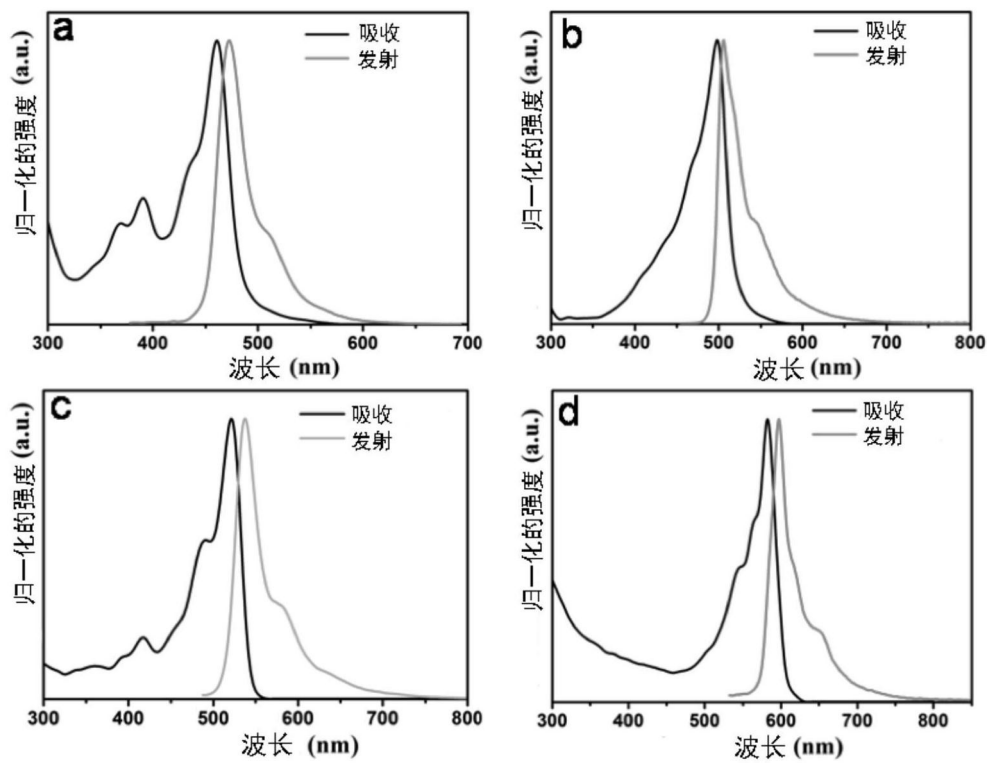


图7

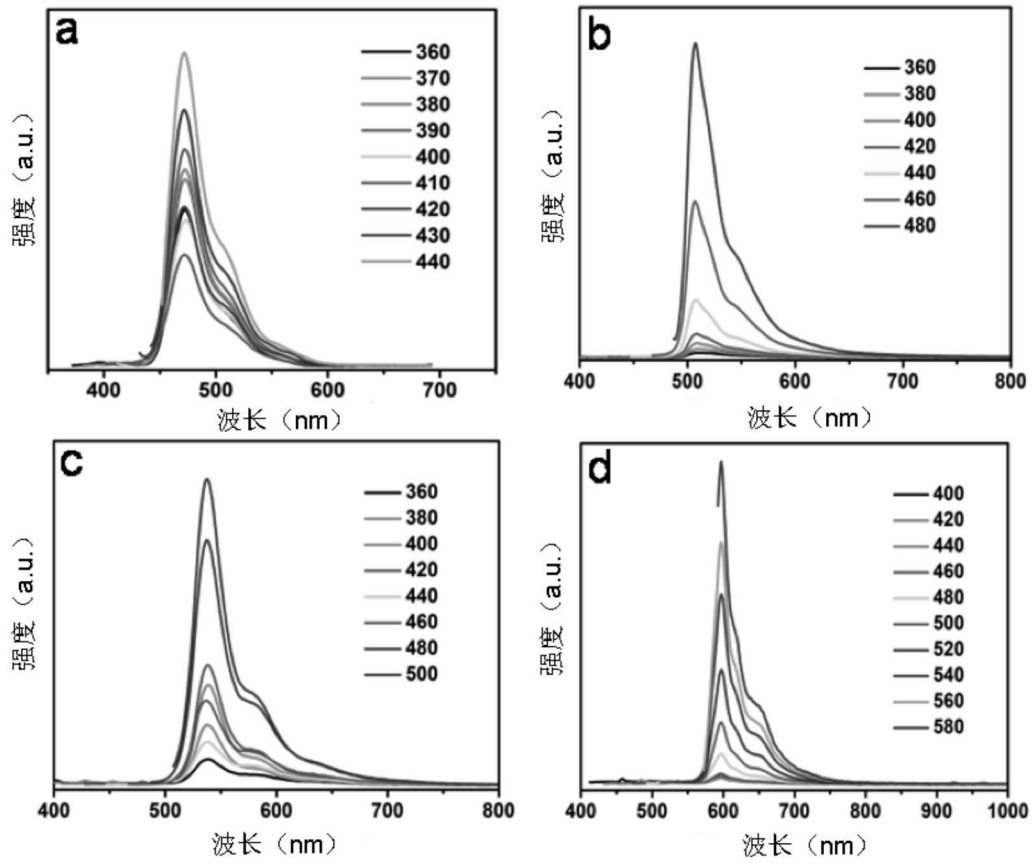


图8

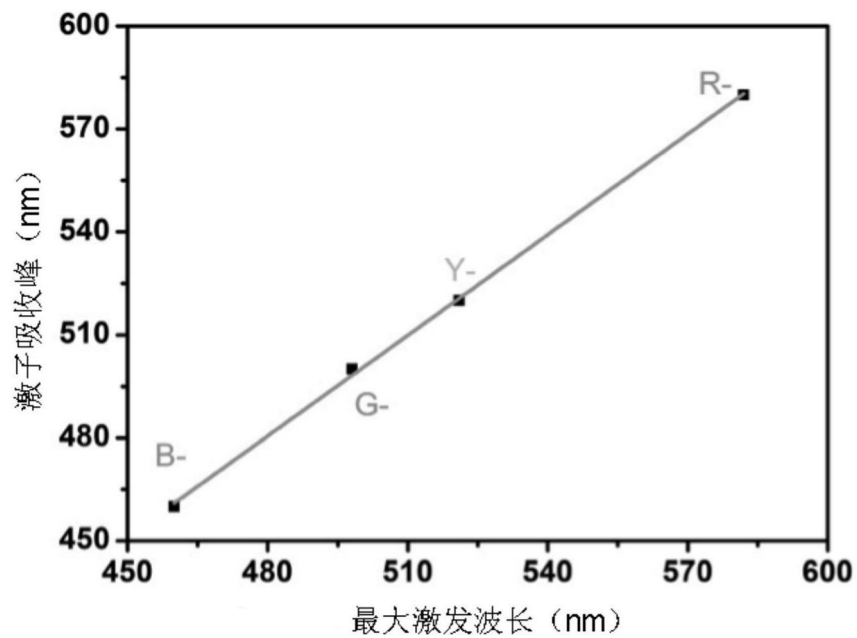


图9

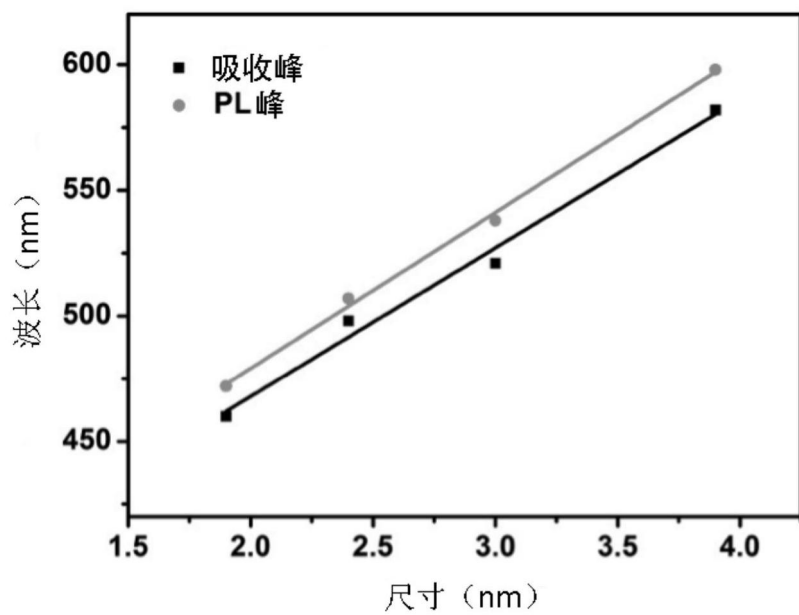


图10

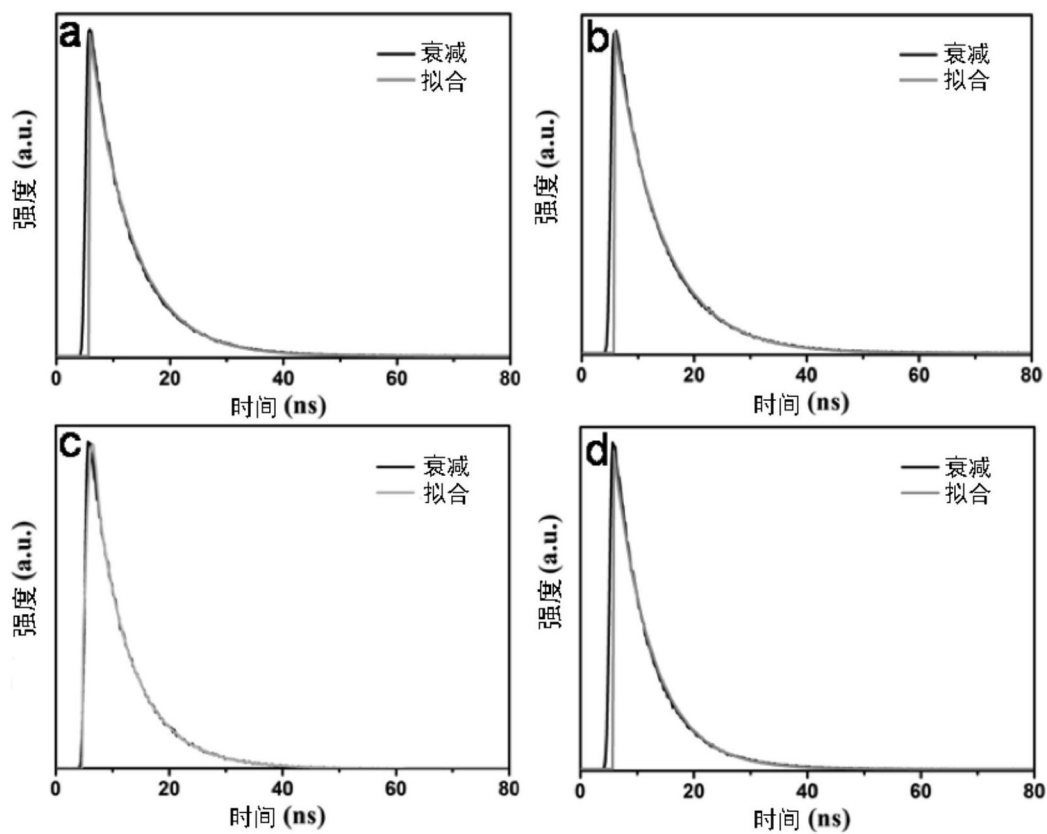


图11

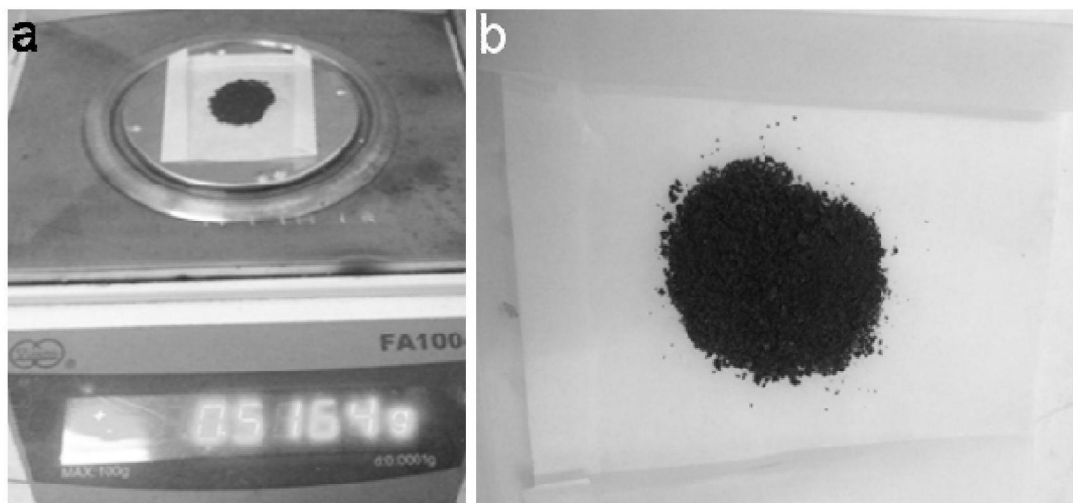


图12

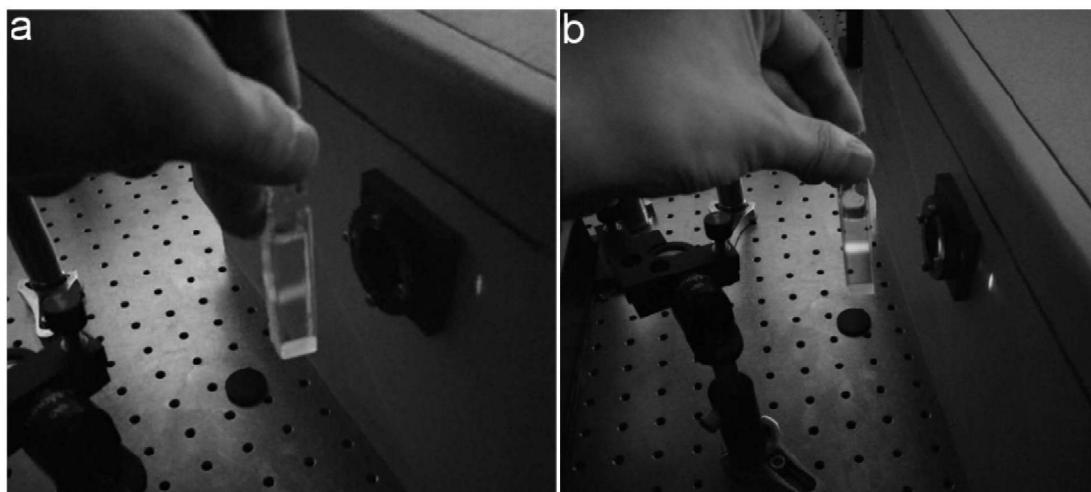


图13

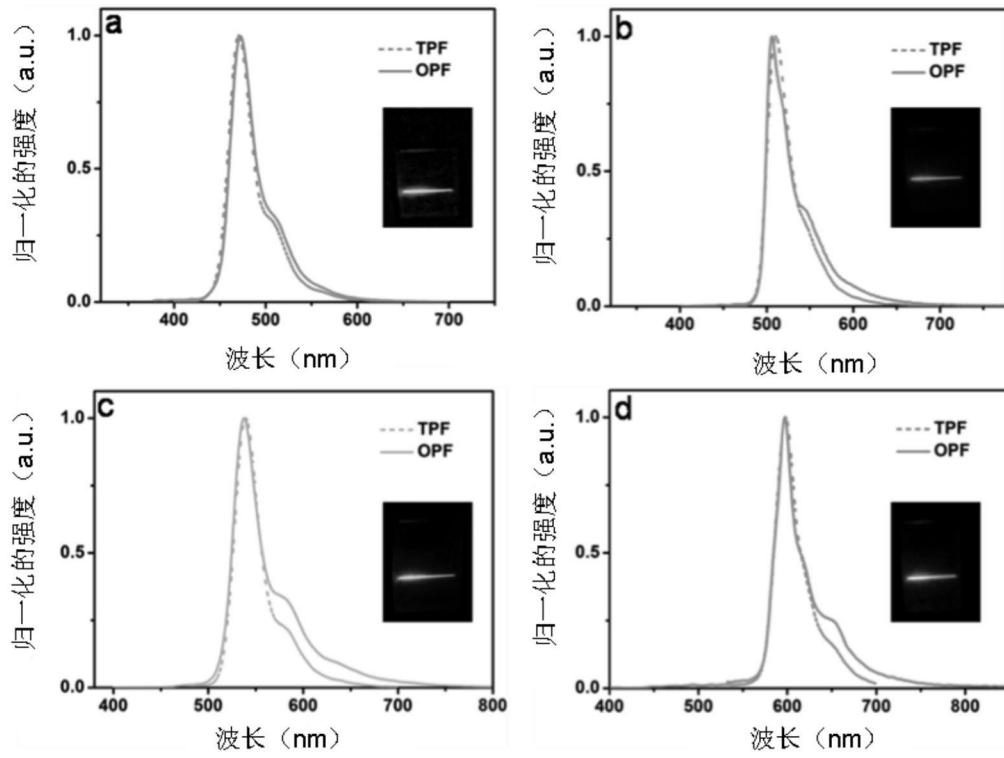


图14

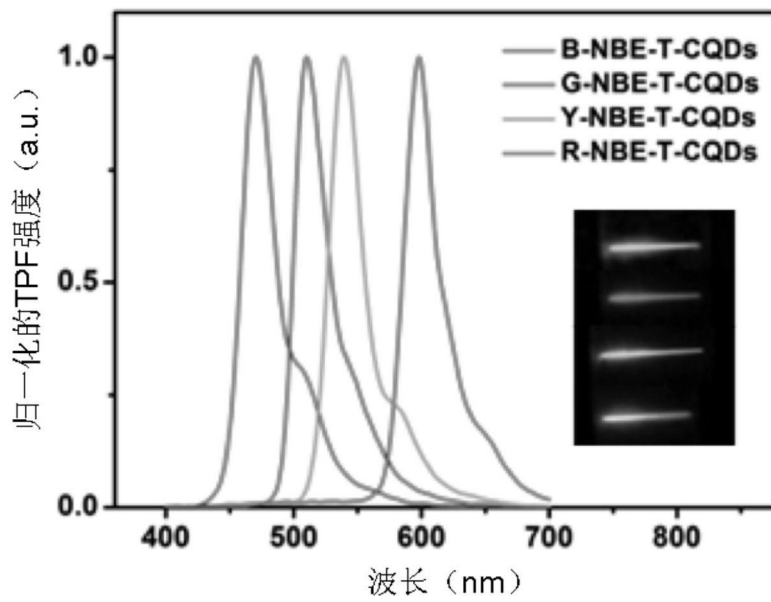


图15

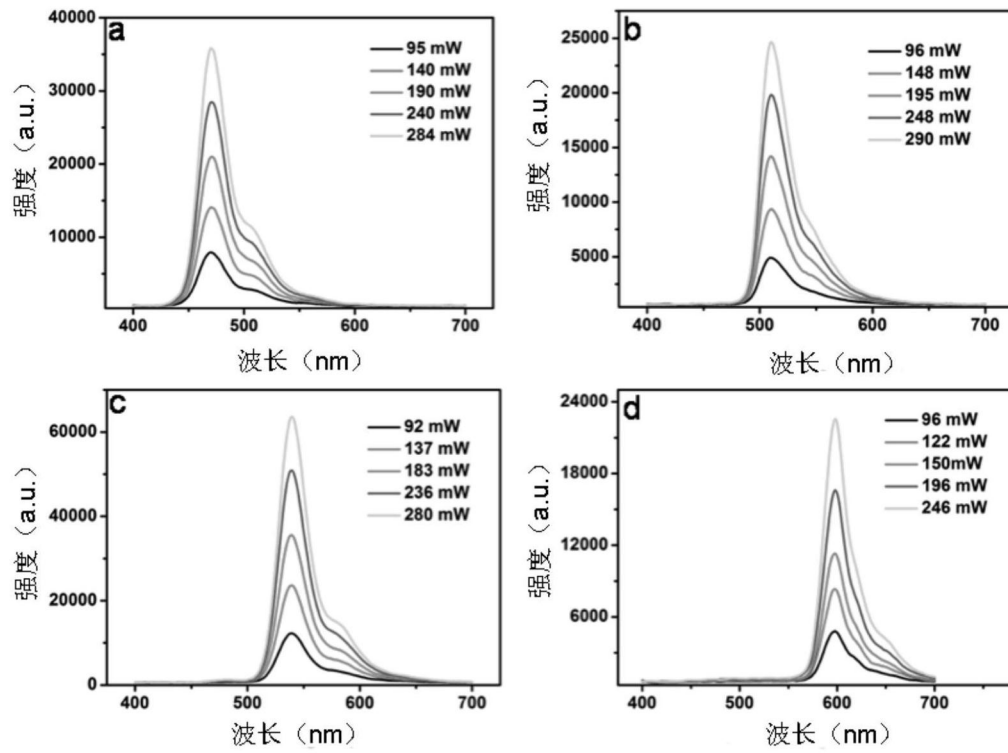


图16

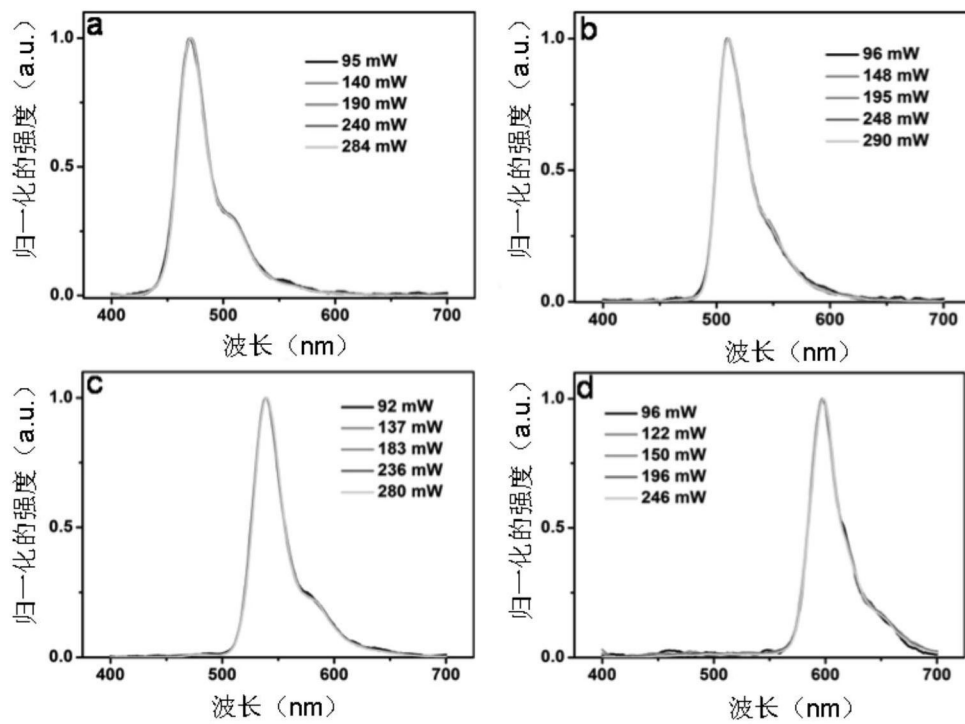


图17

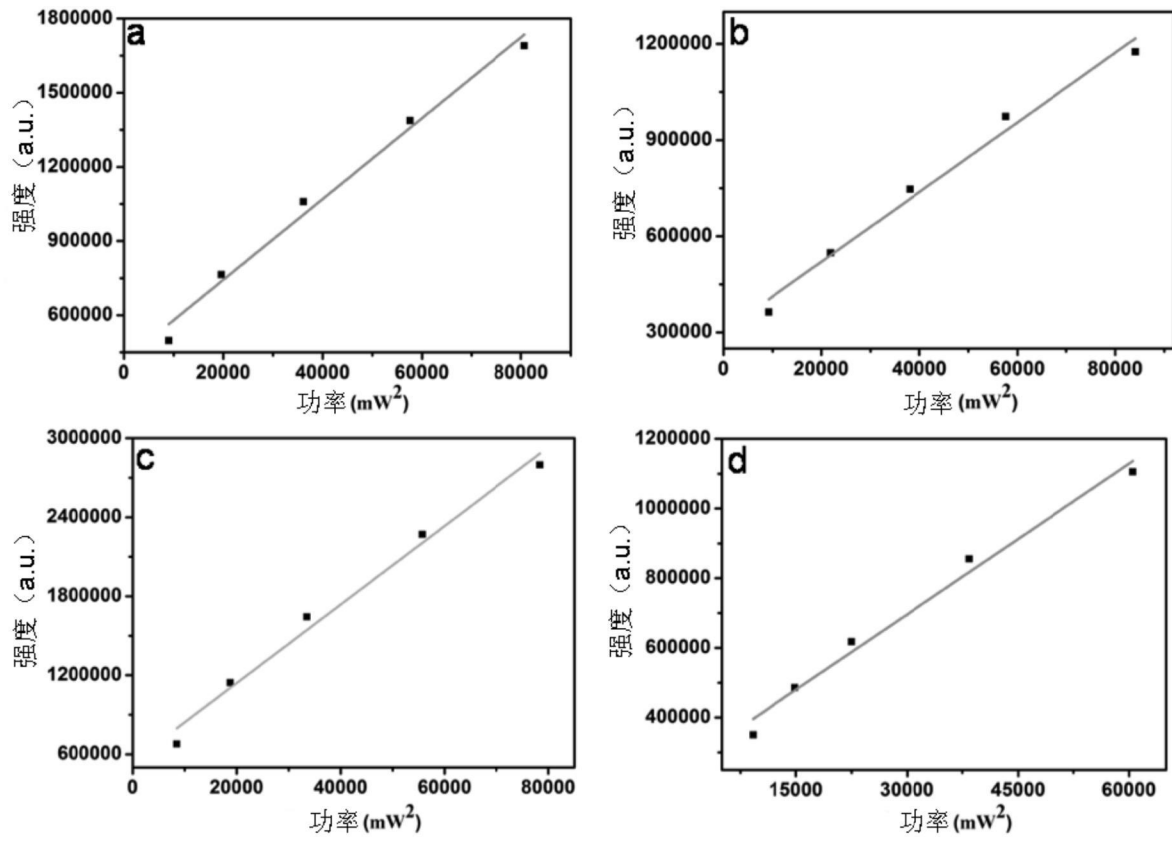


图18

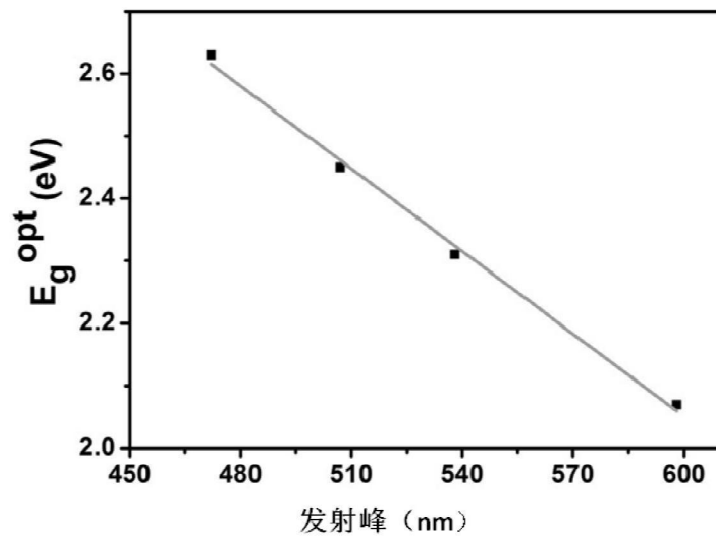


图19

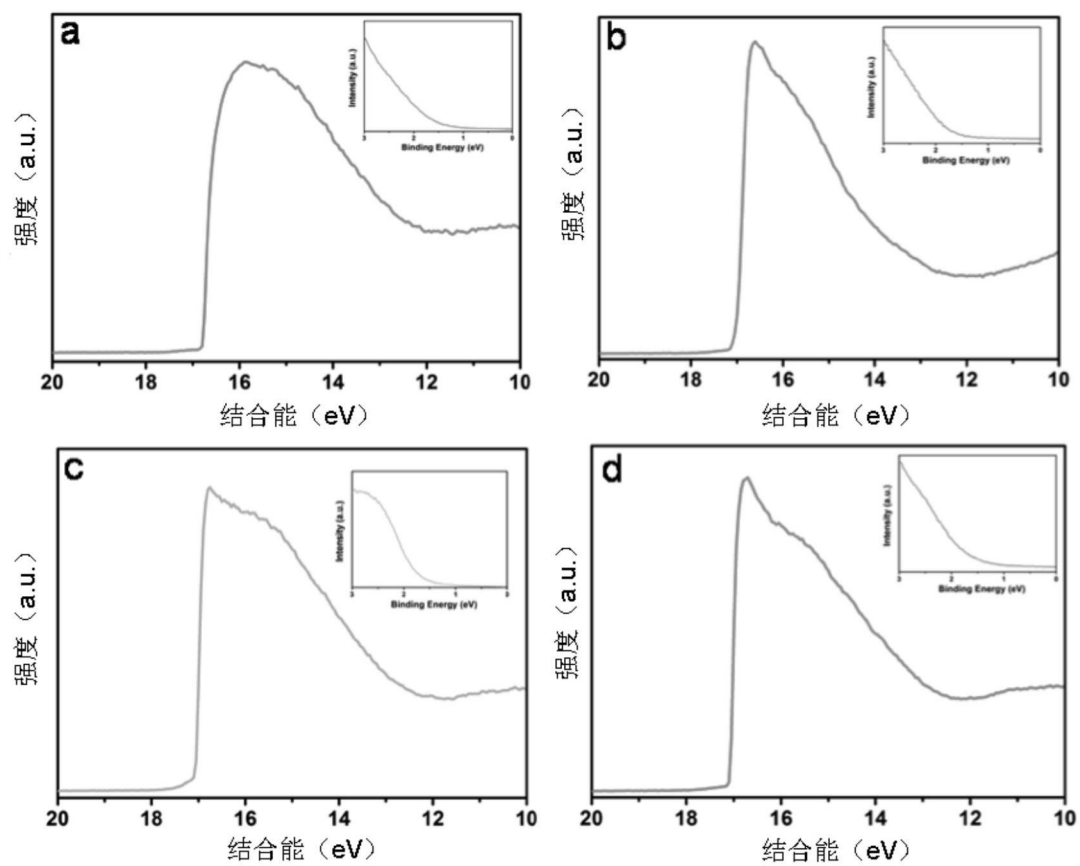


图20

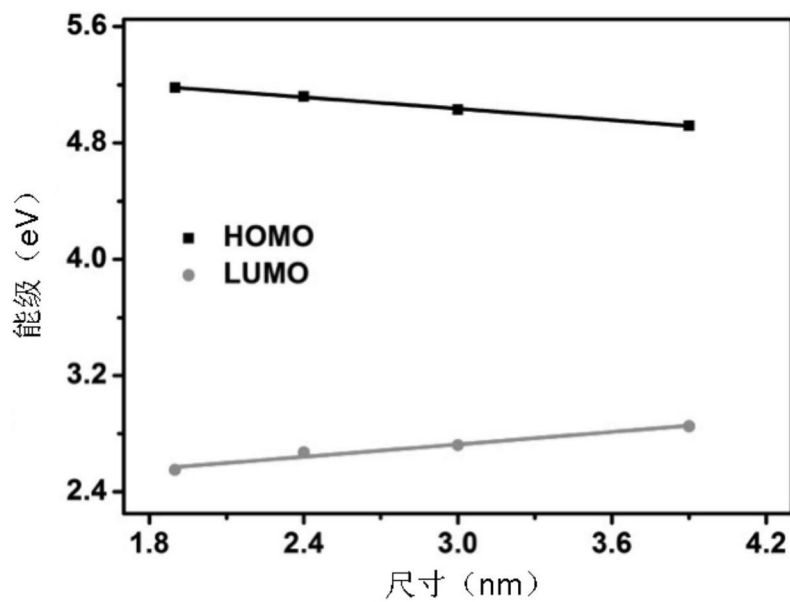


图21

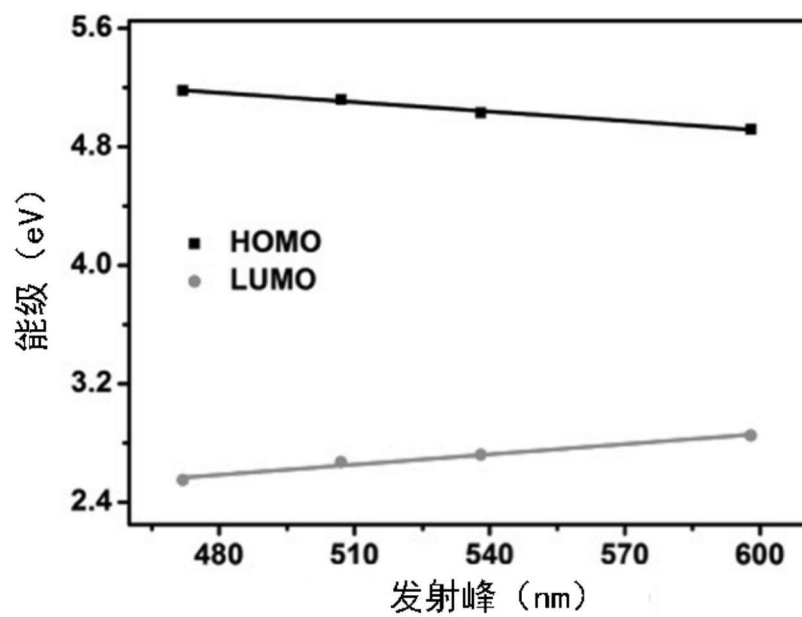


图22

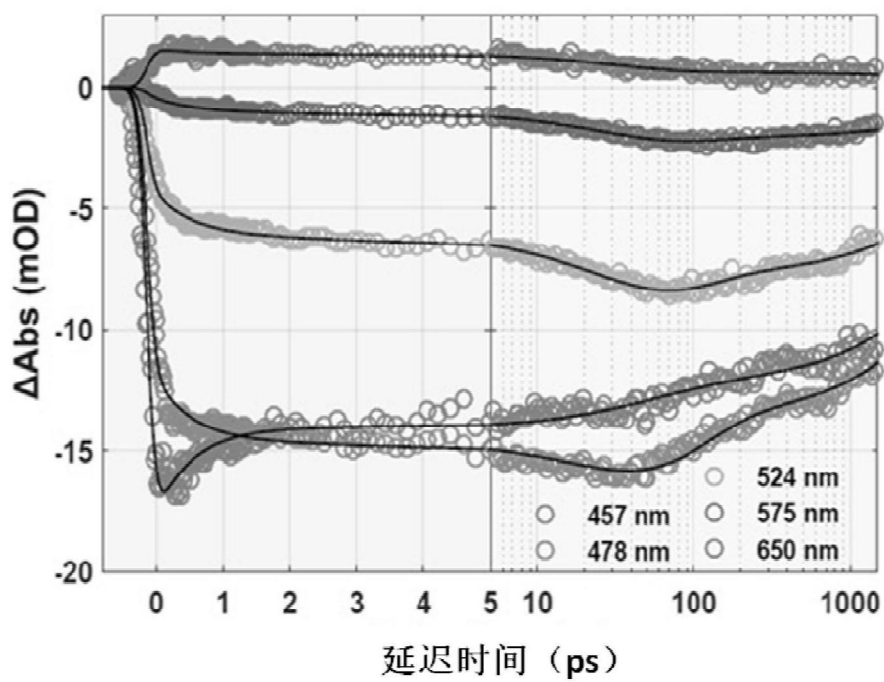


图23

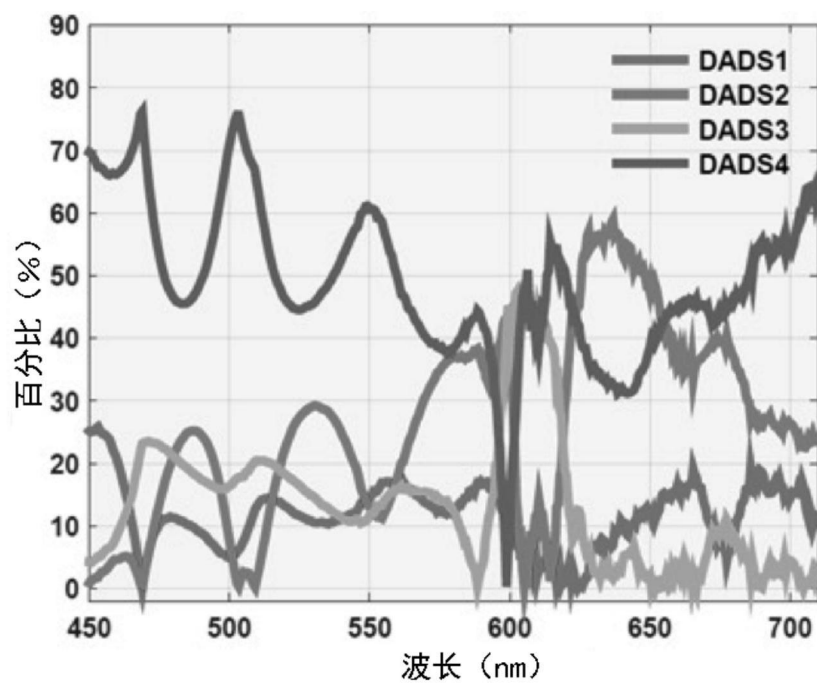


图24

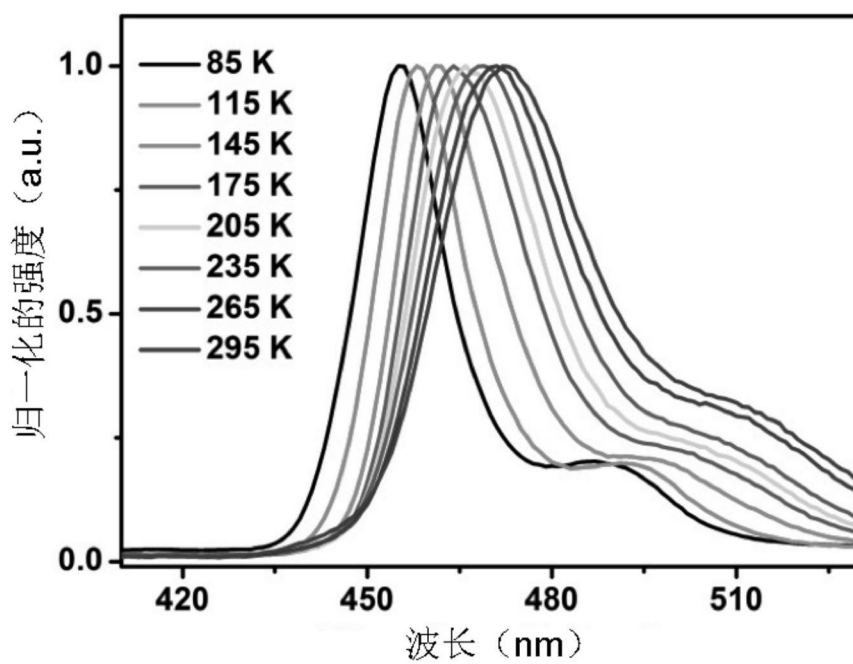


图25

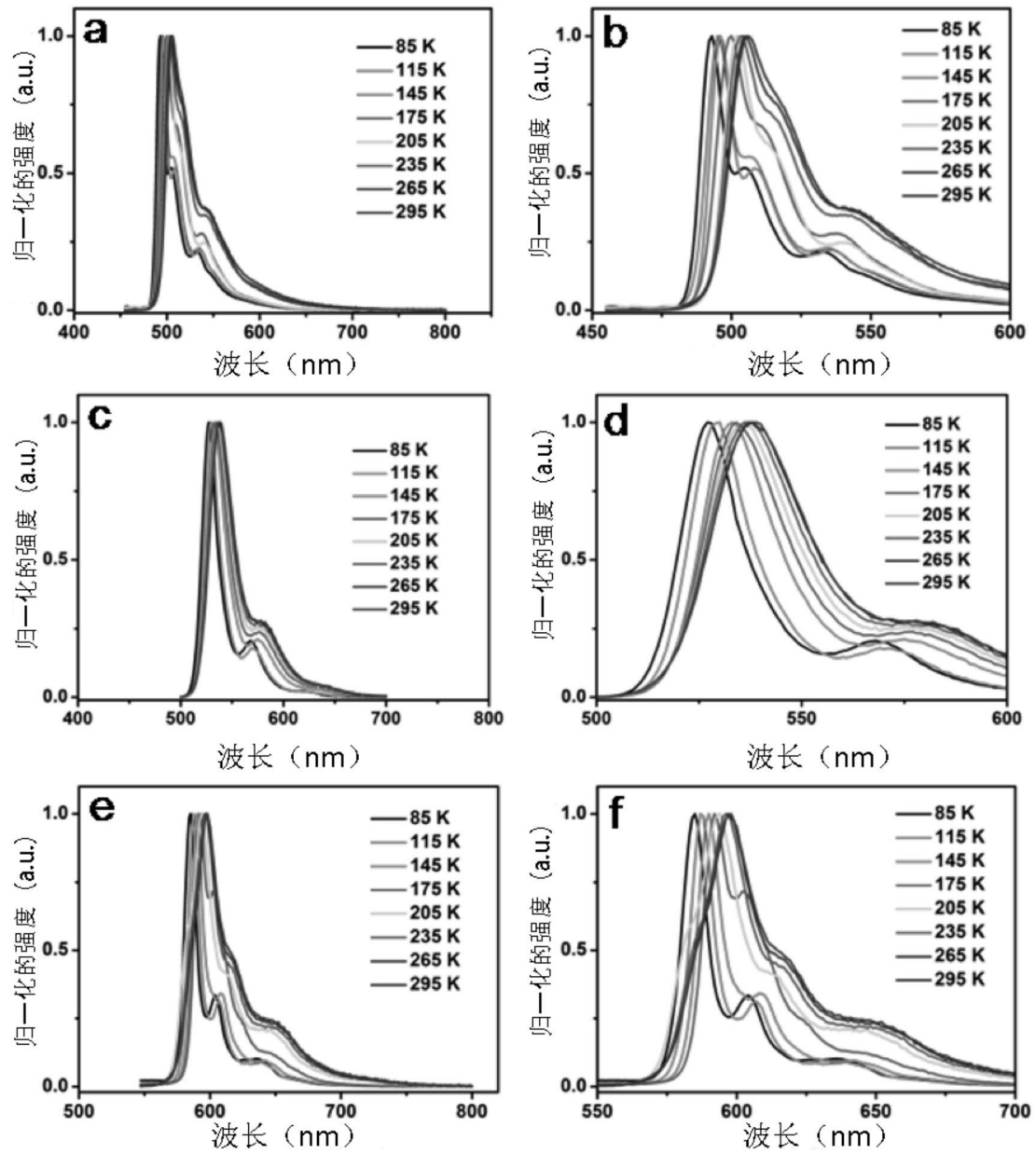
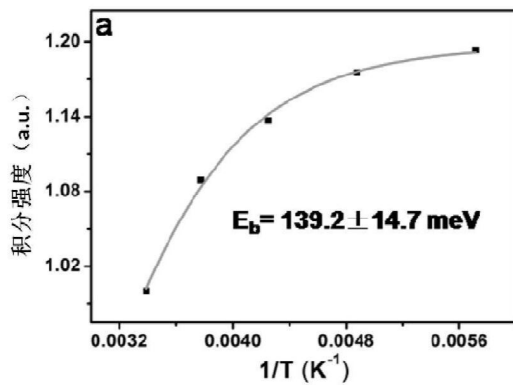


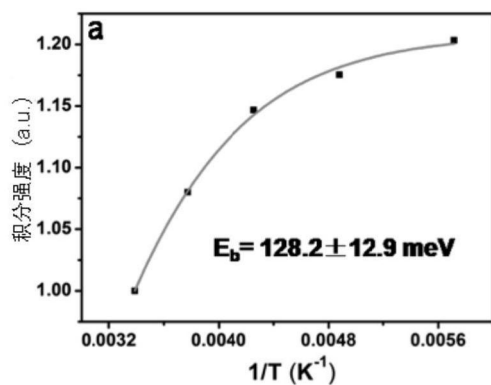
图26



b

	A	B	C	D
1	Model	NewFunction4 (User)		
2	Equation	$y = a/(1+b*\exp(-c*x))$		
3	Reduced Chi-Sqr	3.33031E-5		
4	Adj. R-Square	0.99447		
5			Value	Standard Error
6		a	1.19634	0.00664
7	B	b	46.15524	26.03689
8		c	1613.46706	170.71443

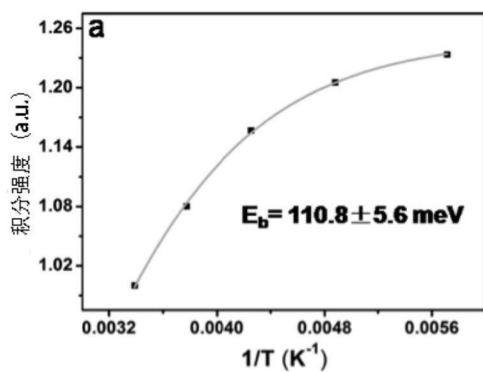
图27



b

	A	B	C	D
1	Model	NewFunction4 (User)		
2	Equation	$y = a/(1+b*\exp(-c*x))$		
3	Reduced Chi-Sqr	3.206E-5		
4	Adj. R-Square	0.9952		
5			Value	Standard Error
6		a	1.2084	0.00718
7	B	b	32.07304	15.81638
8		c	1485.87674	149.9934

图28



b

	A	B	C	D
1	Model	NewFunction4 (User)		
2	Equation	$y = a/(1+b*\exp(-c*x))$		
3	Reduced Chi-Sqr	9.76439E-6		
4	Adj. R-Square	0.99893		
5			Value	Standard Error
6		a	1.24984	0.00485
7	B	b	19.56008	4.10973
8		c	1284.45303	64.76521

图29

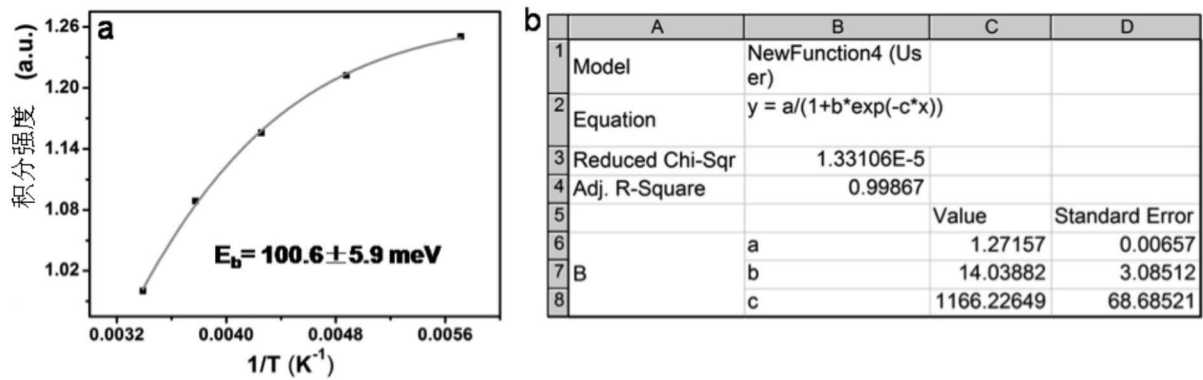


图30

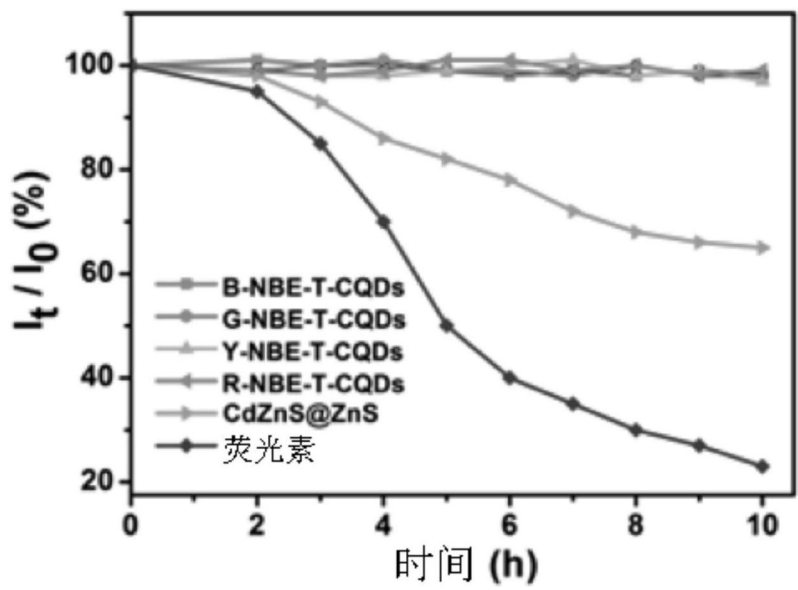


图31

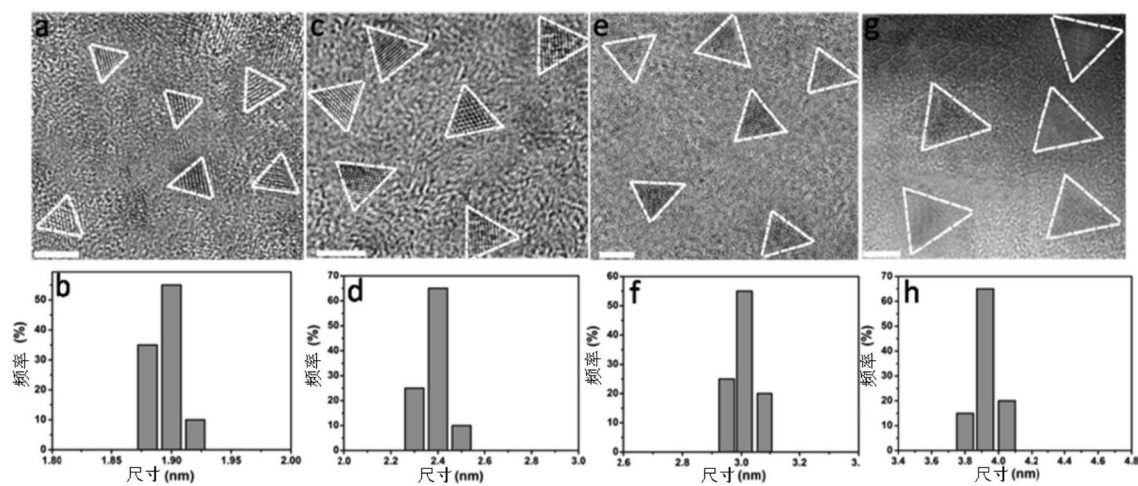


图32

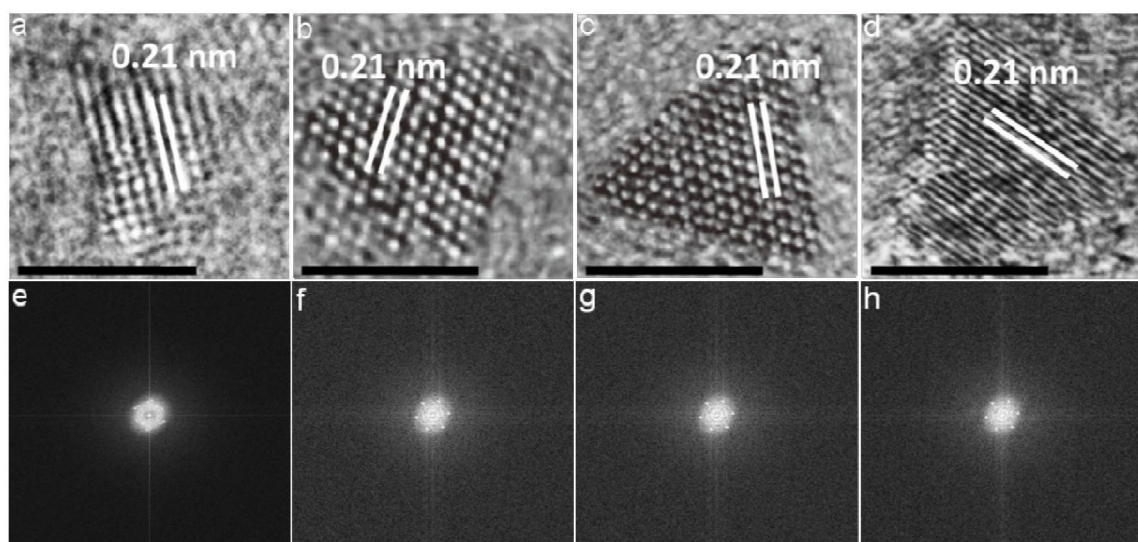


图33

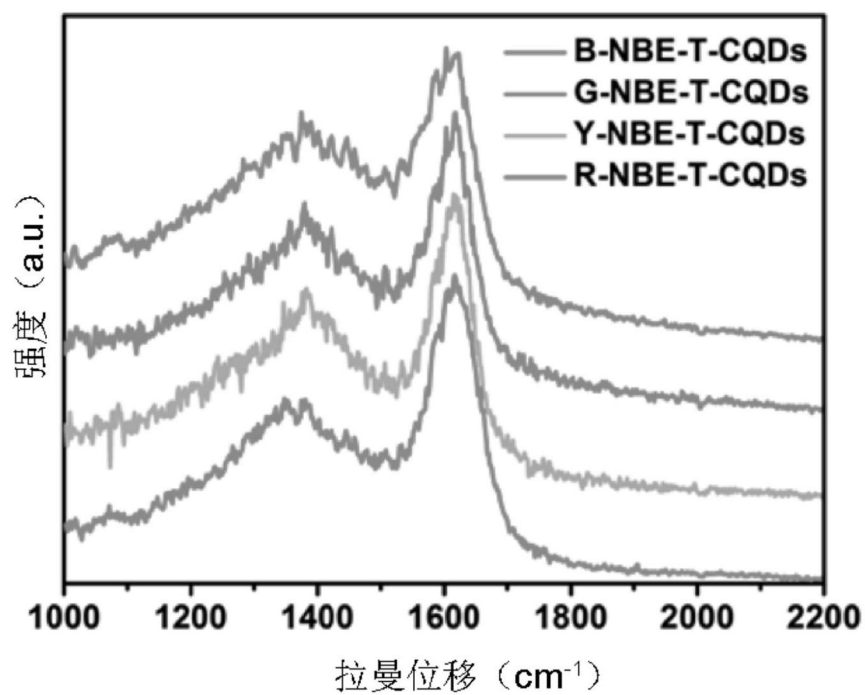


图34

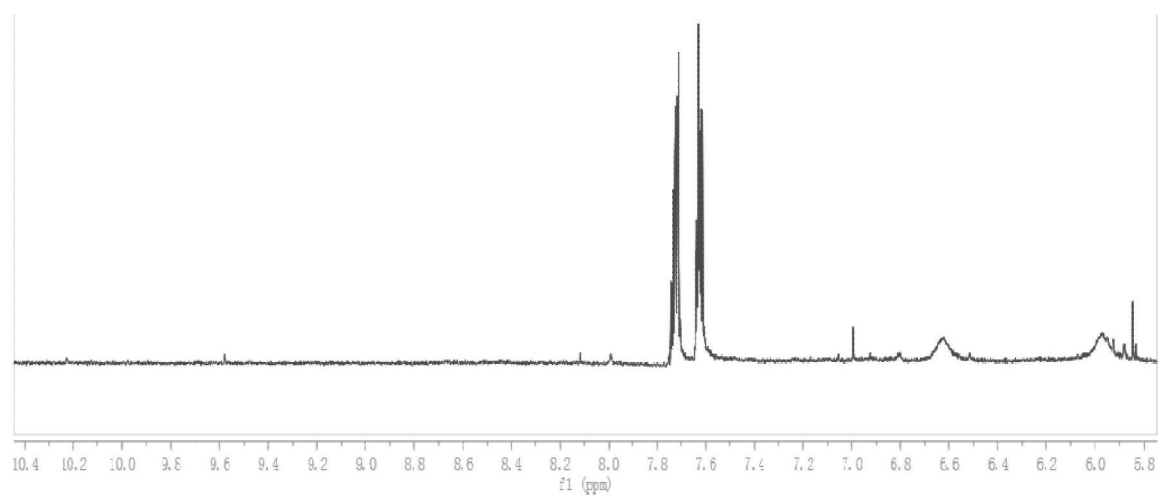


图35

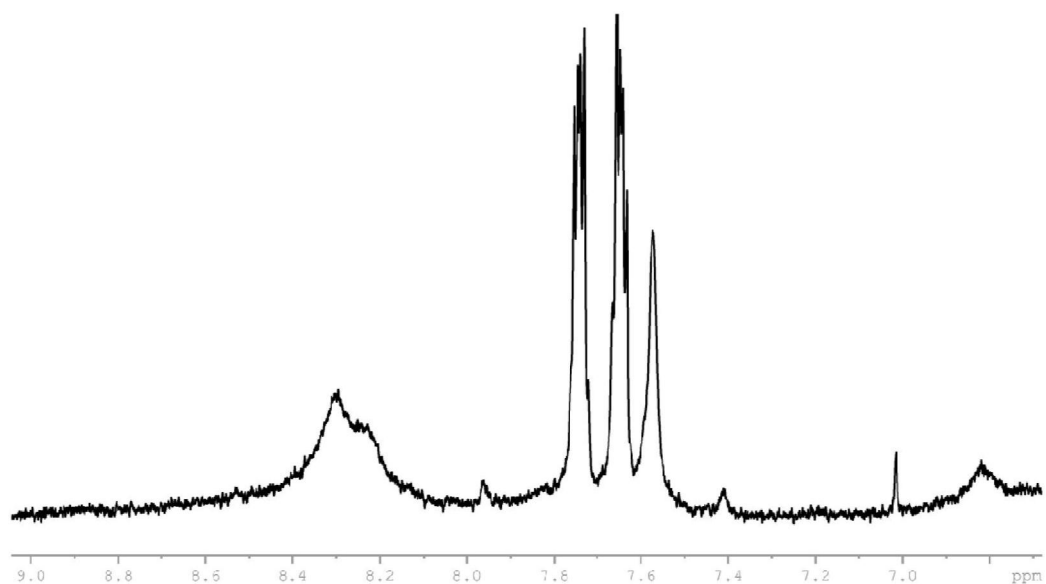


图36

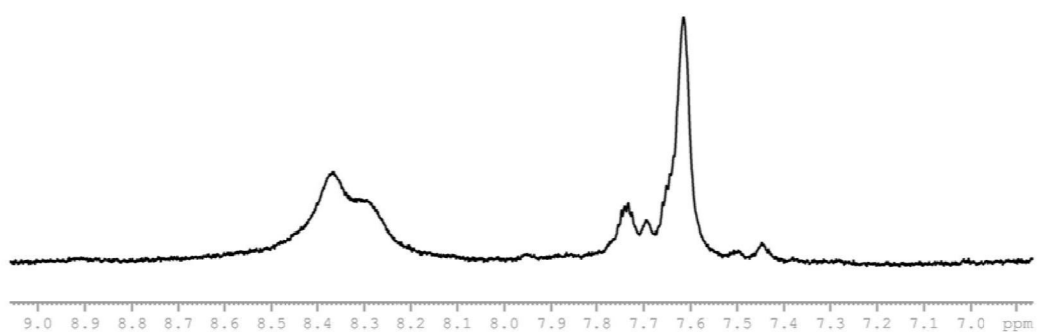


图37

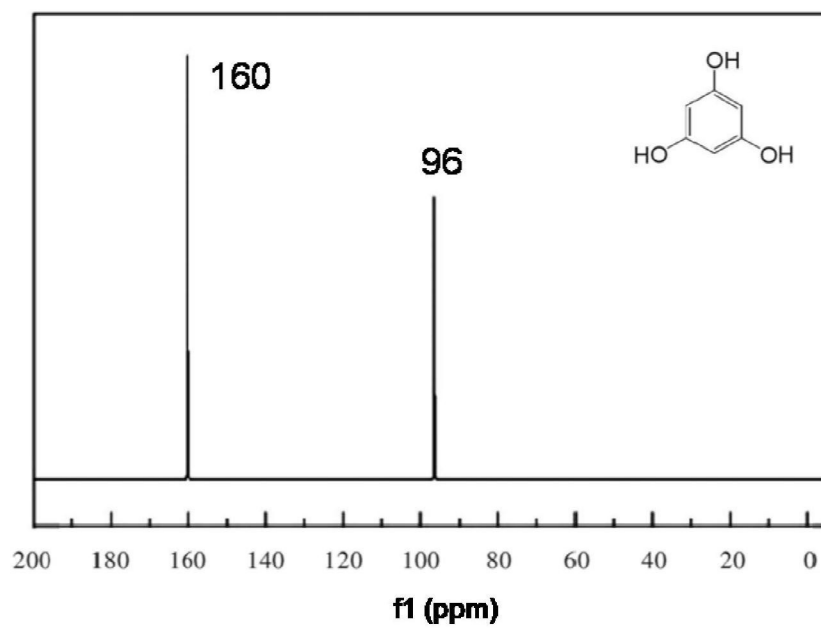


图38

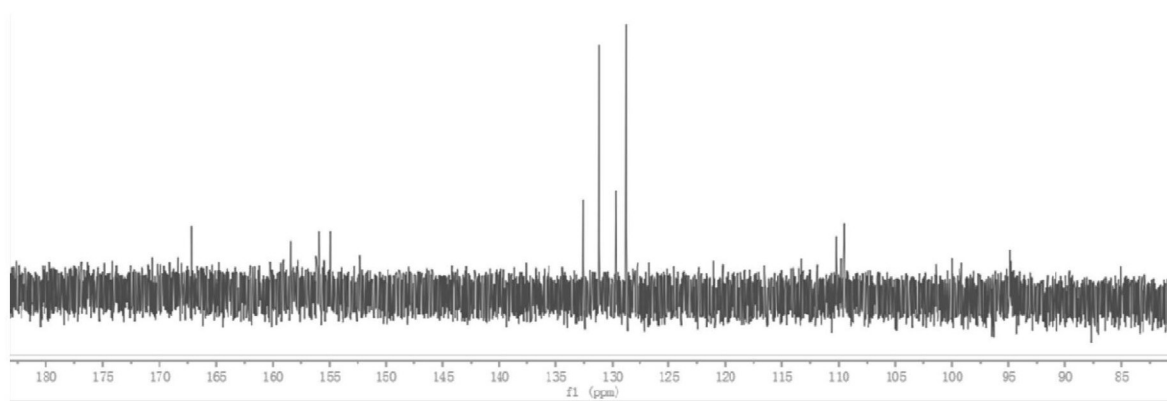


图39

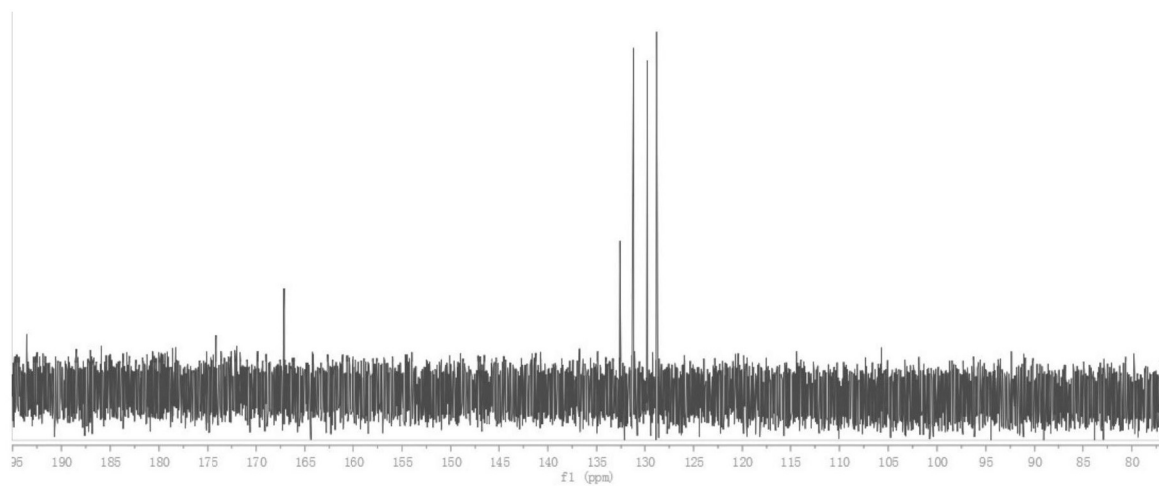


图40

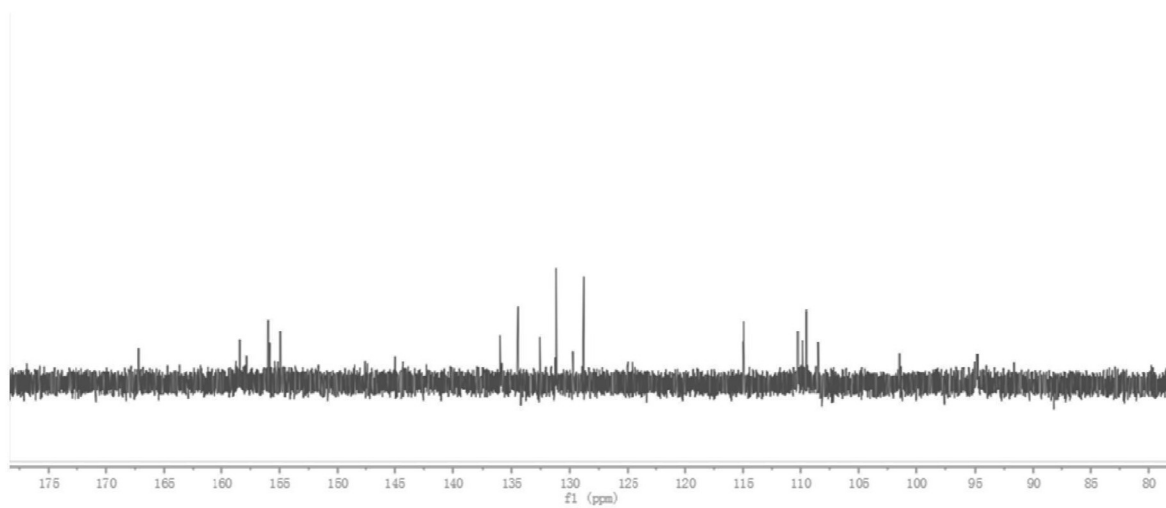


图41

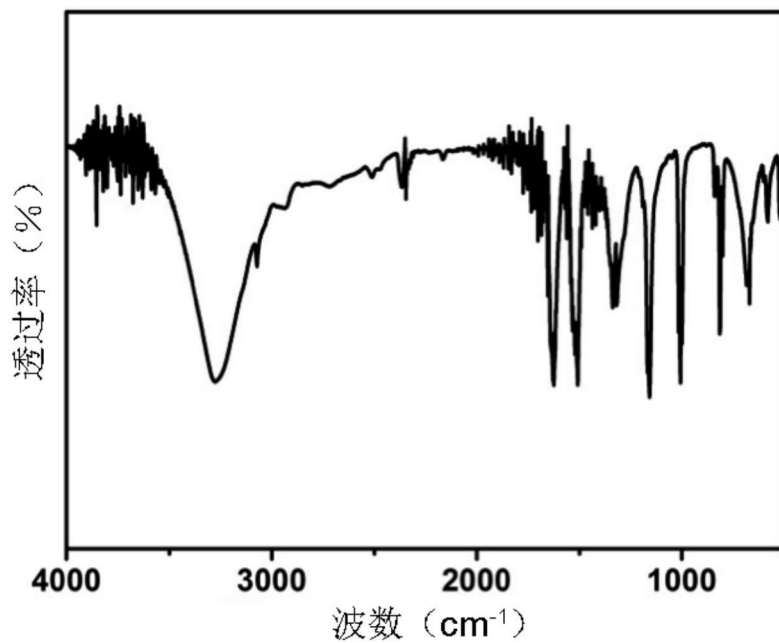
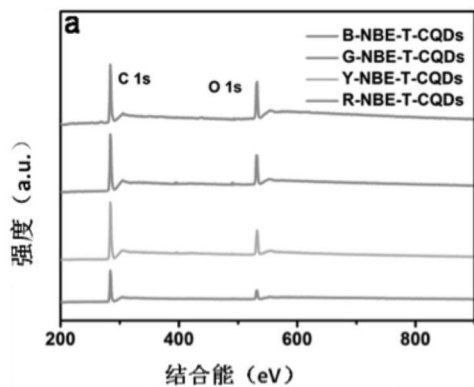


图42



样品	C (%)	O (%)
B-NBE-T-CQDs	78.54	21.46
G-NBE-T-CQDs	82.22	17.78
Y-NBE-T-CQDs	84.46	15.54
R-NBE-T-CQDs	88.45	11.55

图43

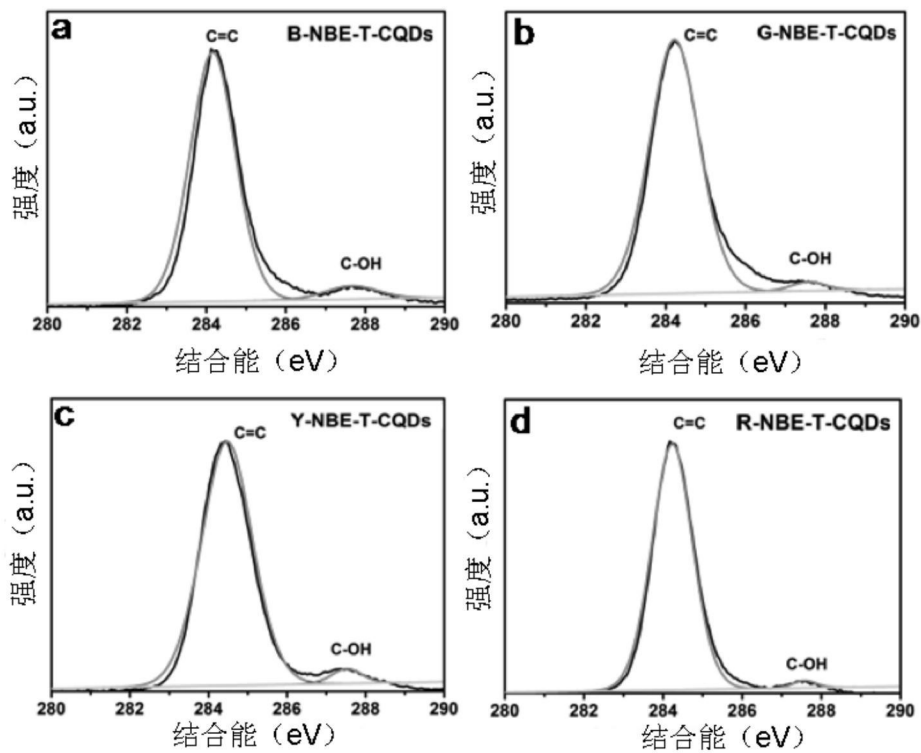


图44

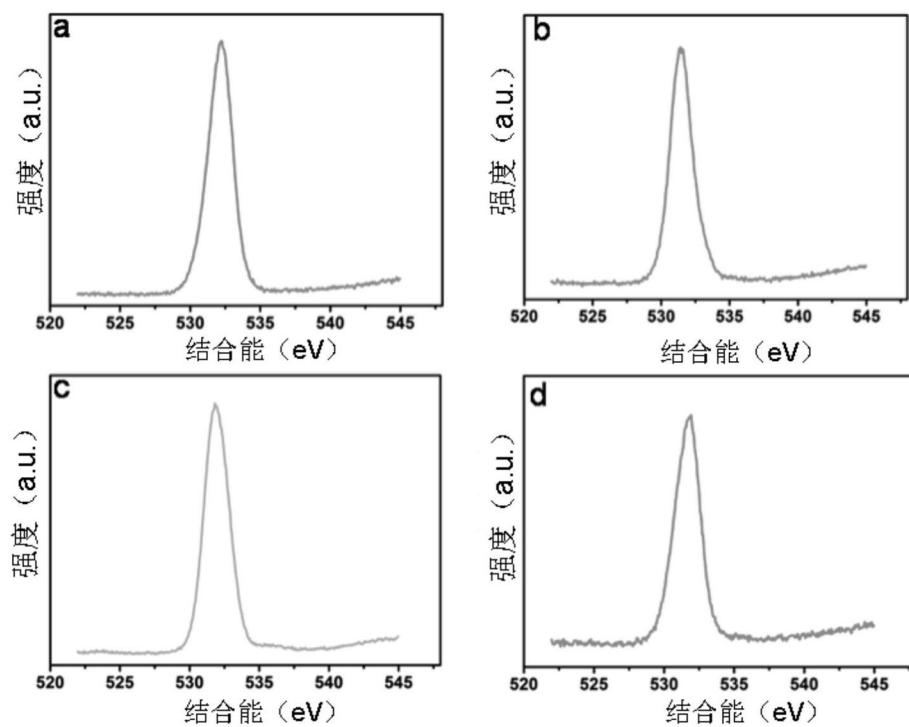


图45

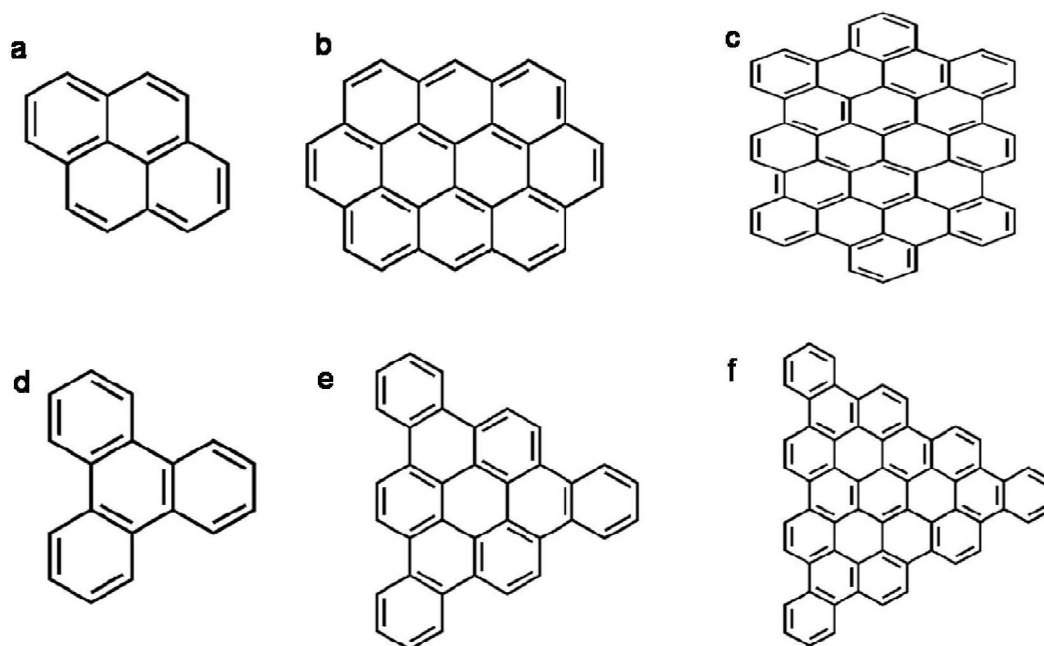


图46

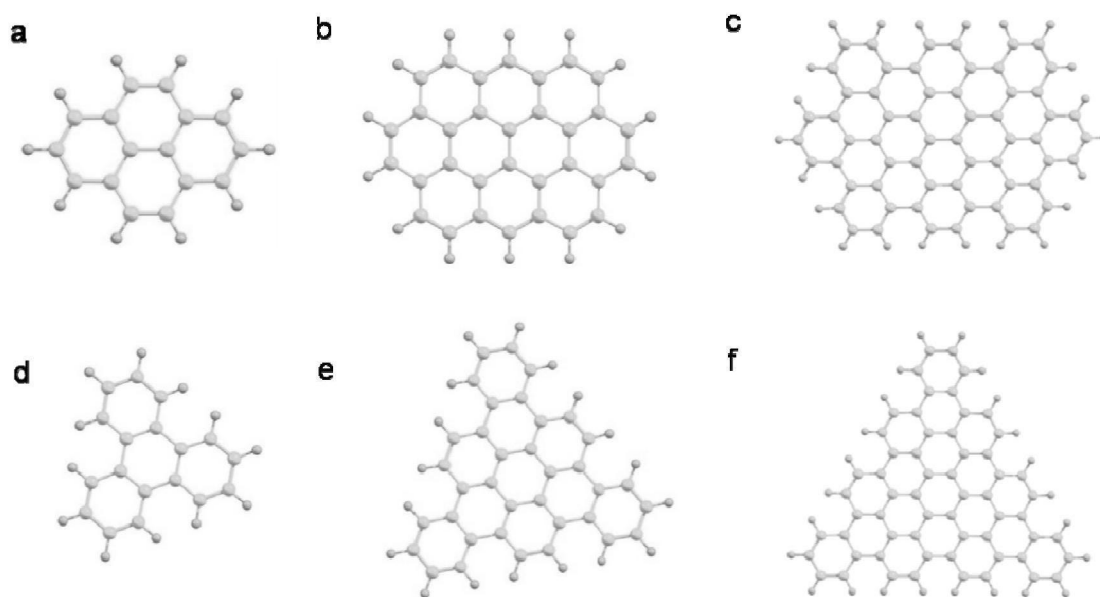


图47

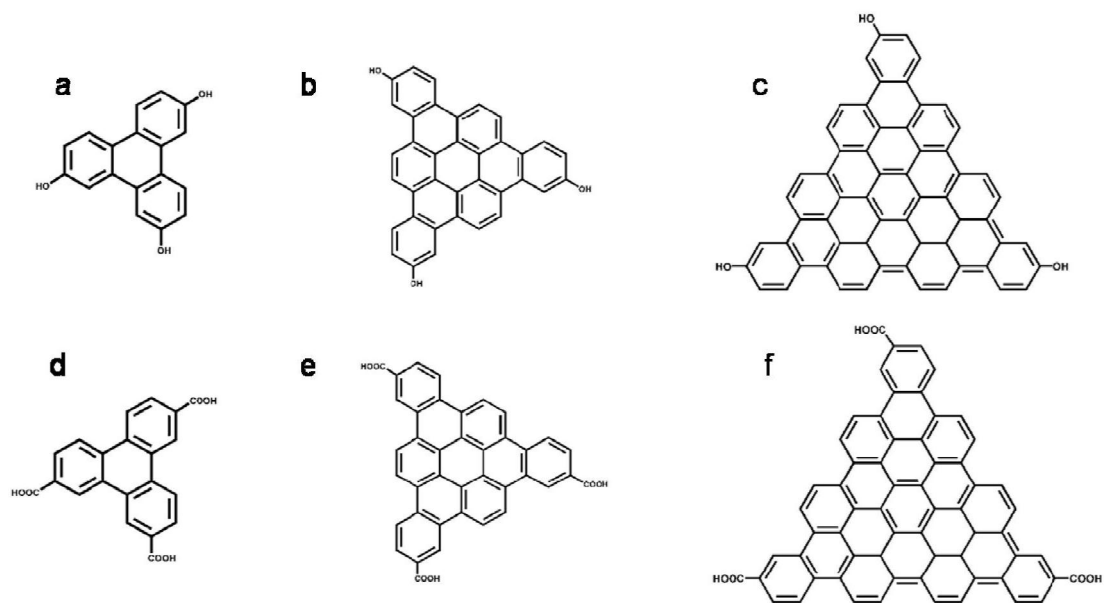


图48

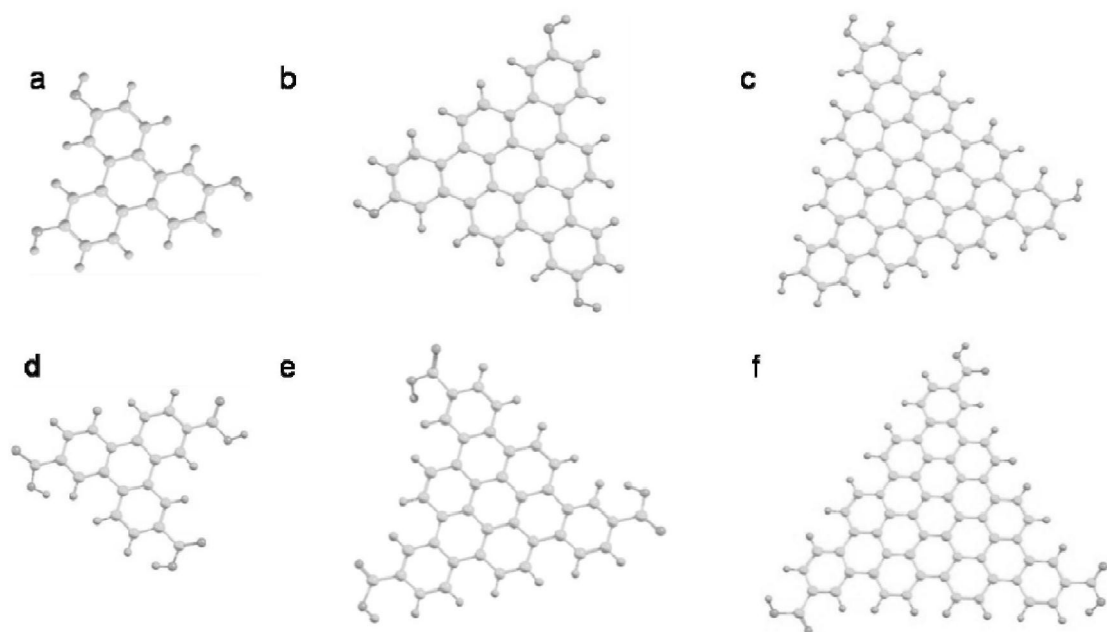


图49

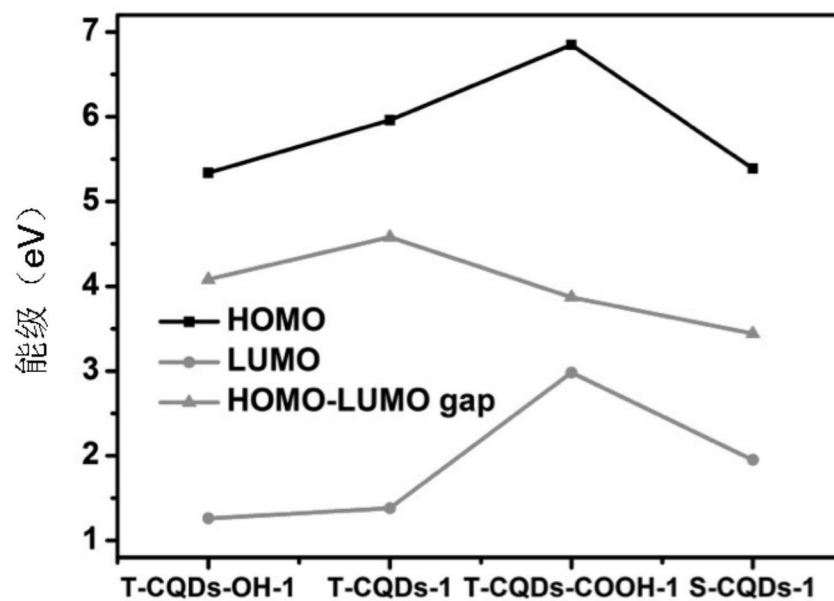


图50

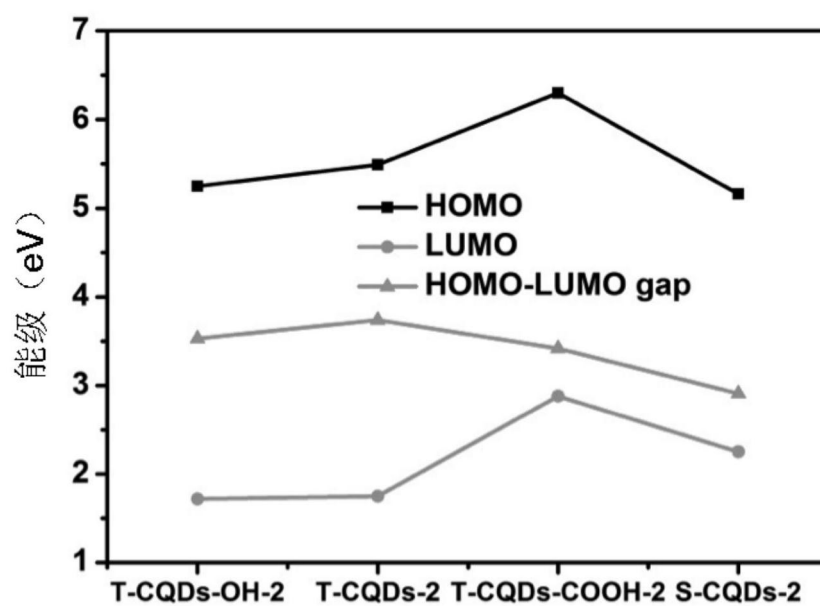


图51

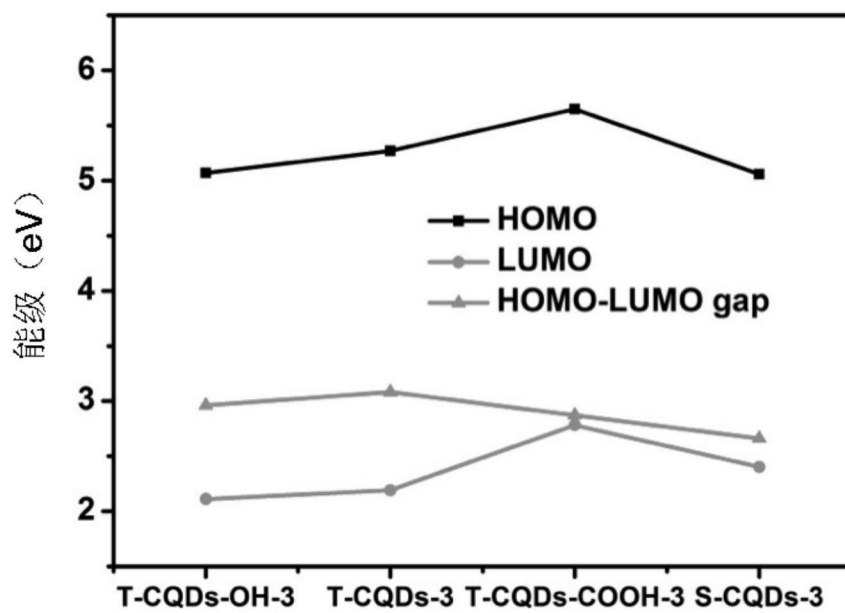


图52

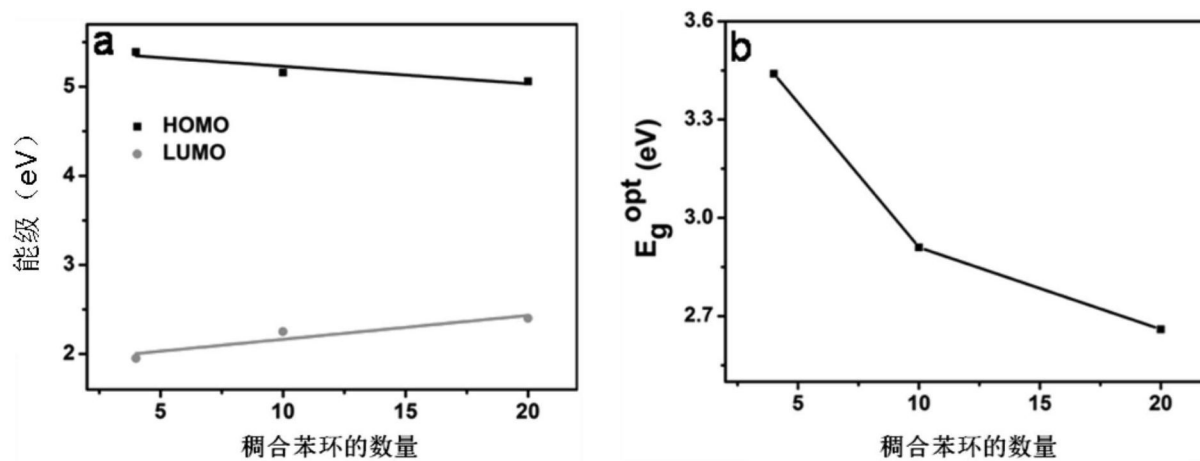


图53

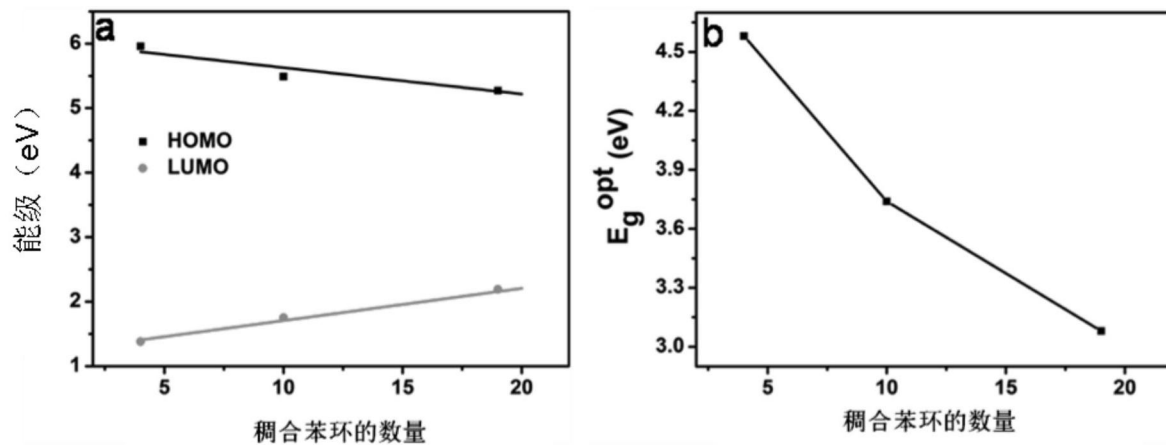


图54

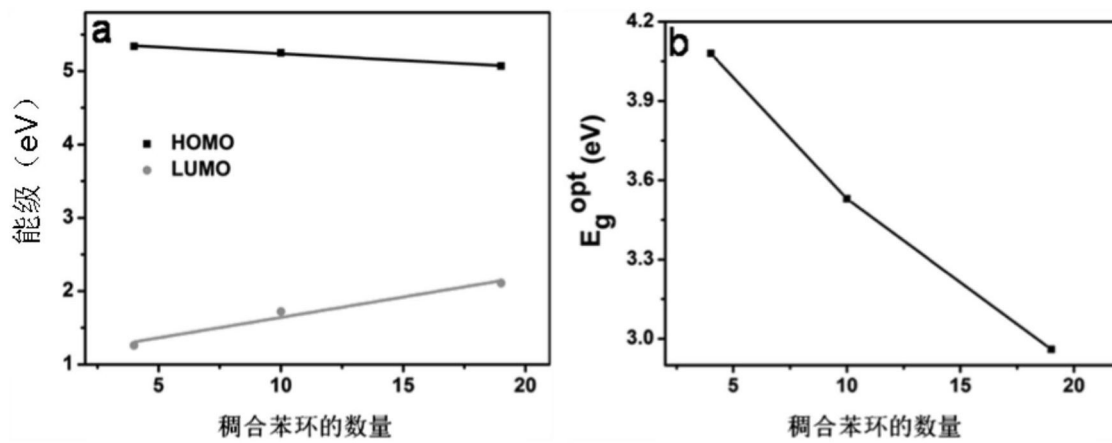


图55

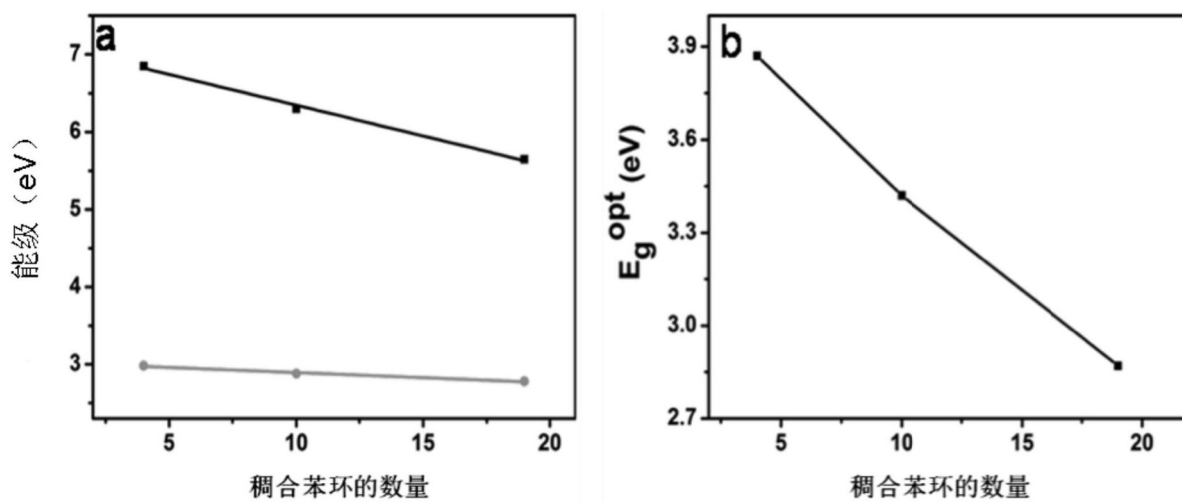


图56

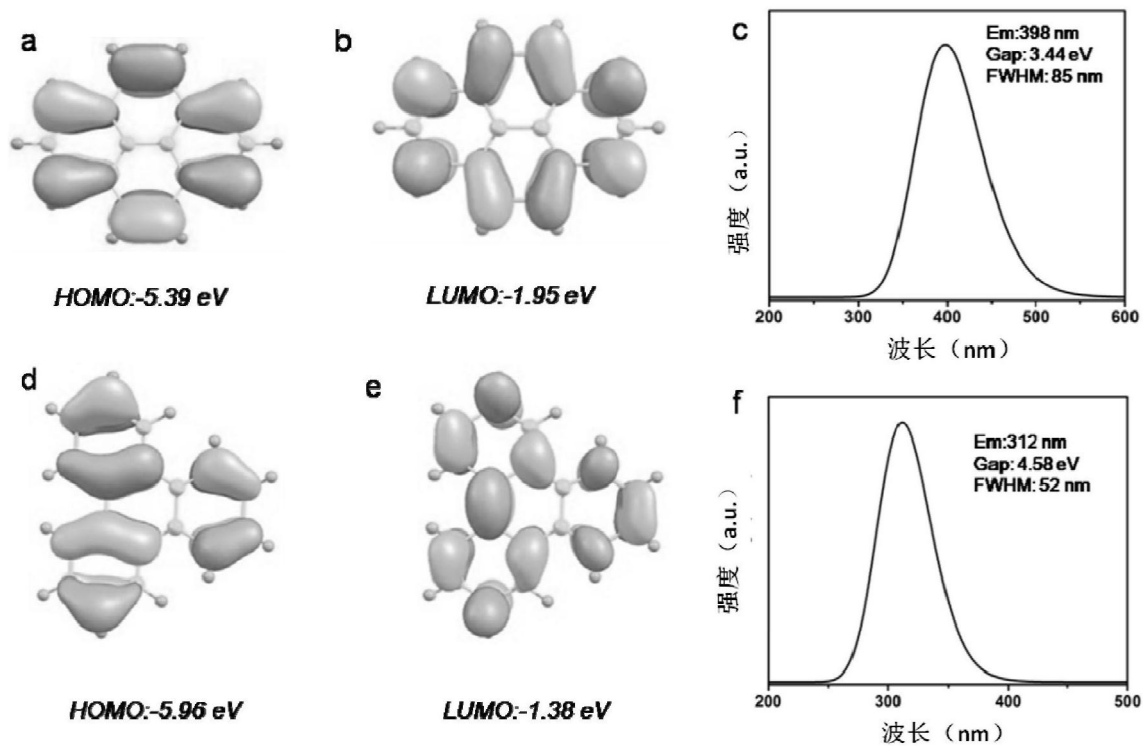


图57

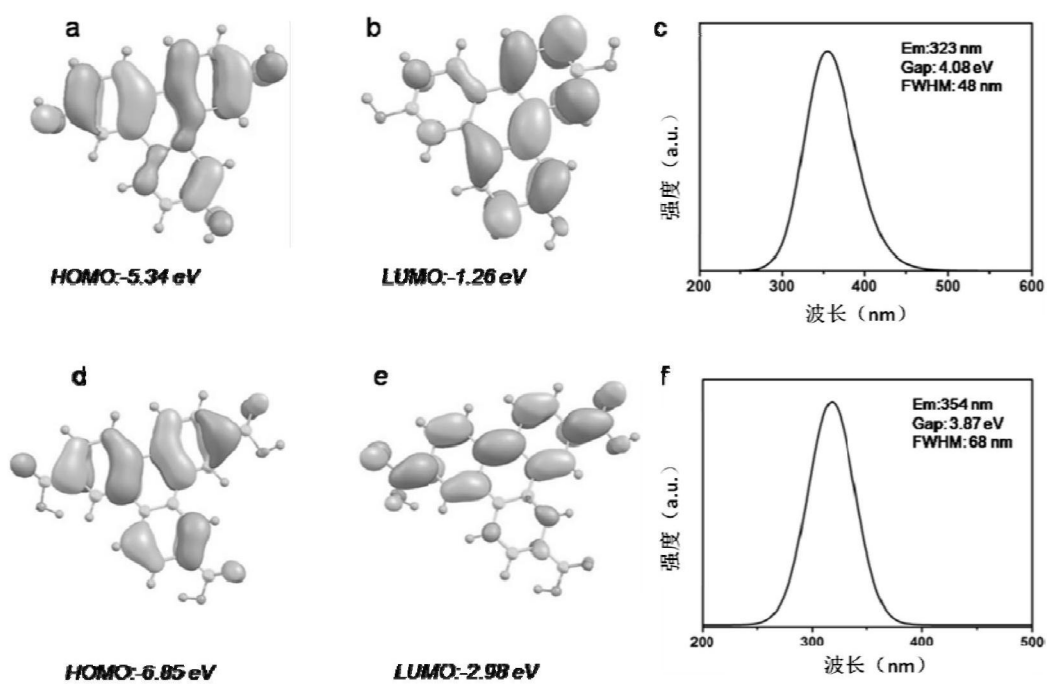


图58

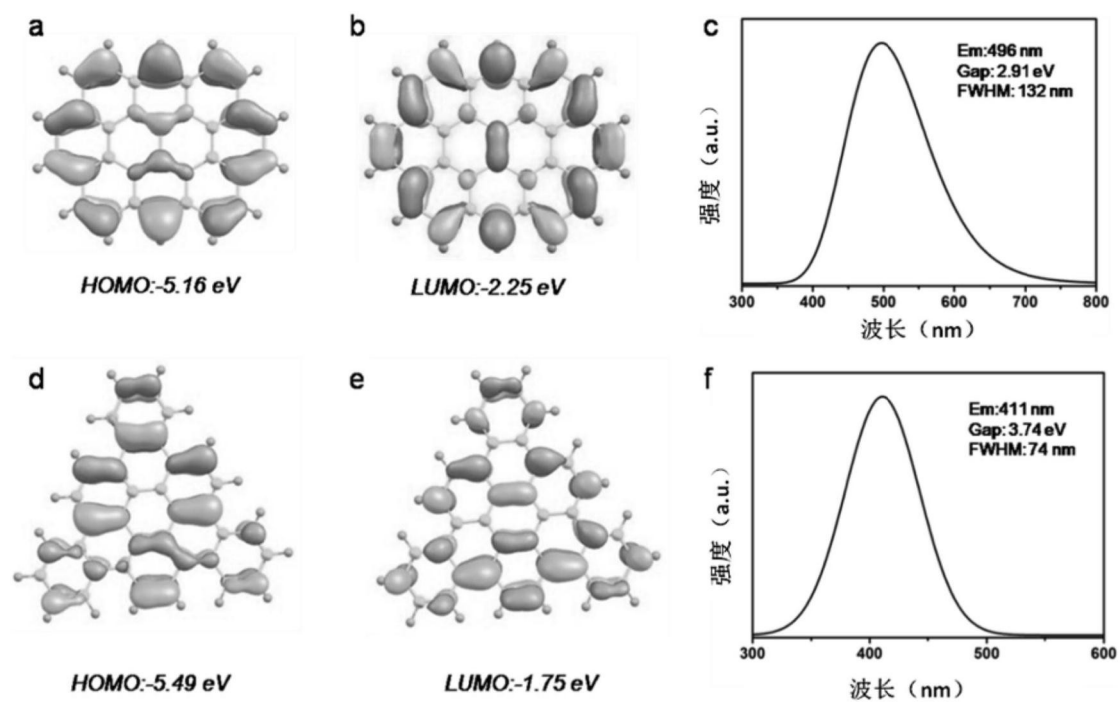


图59

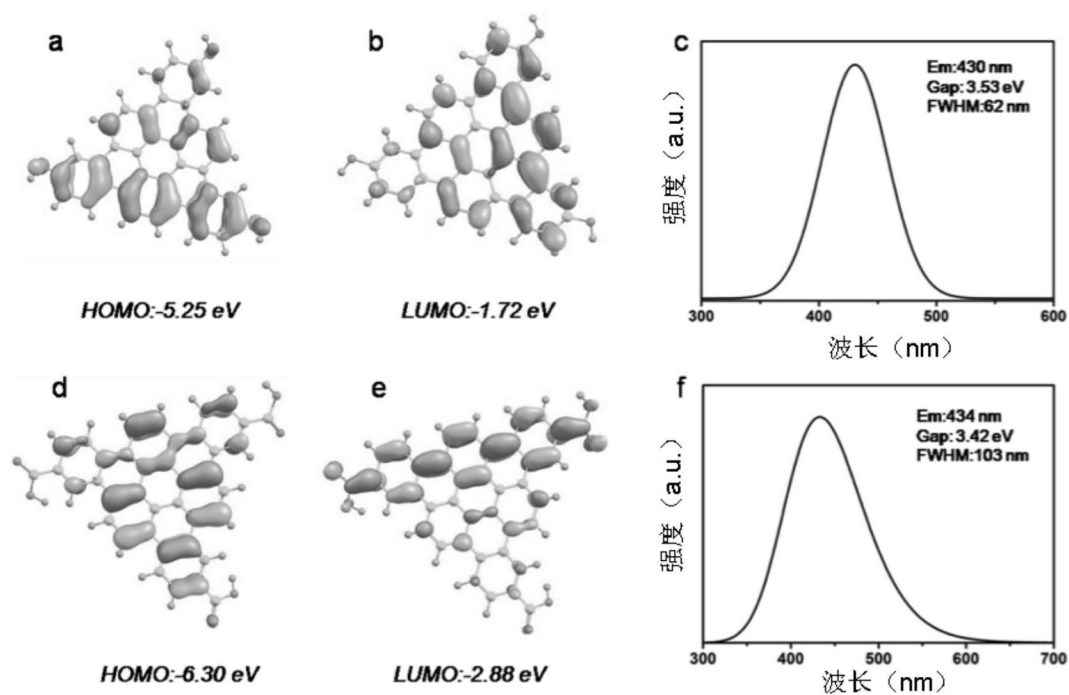


图60

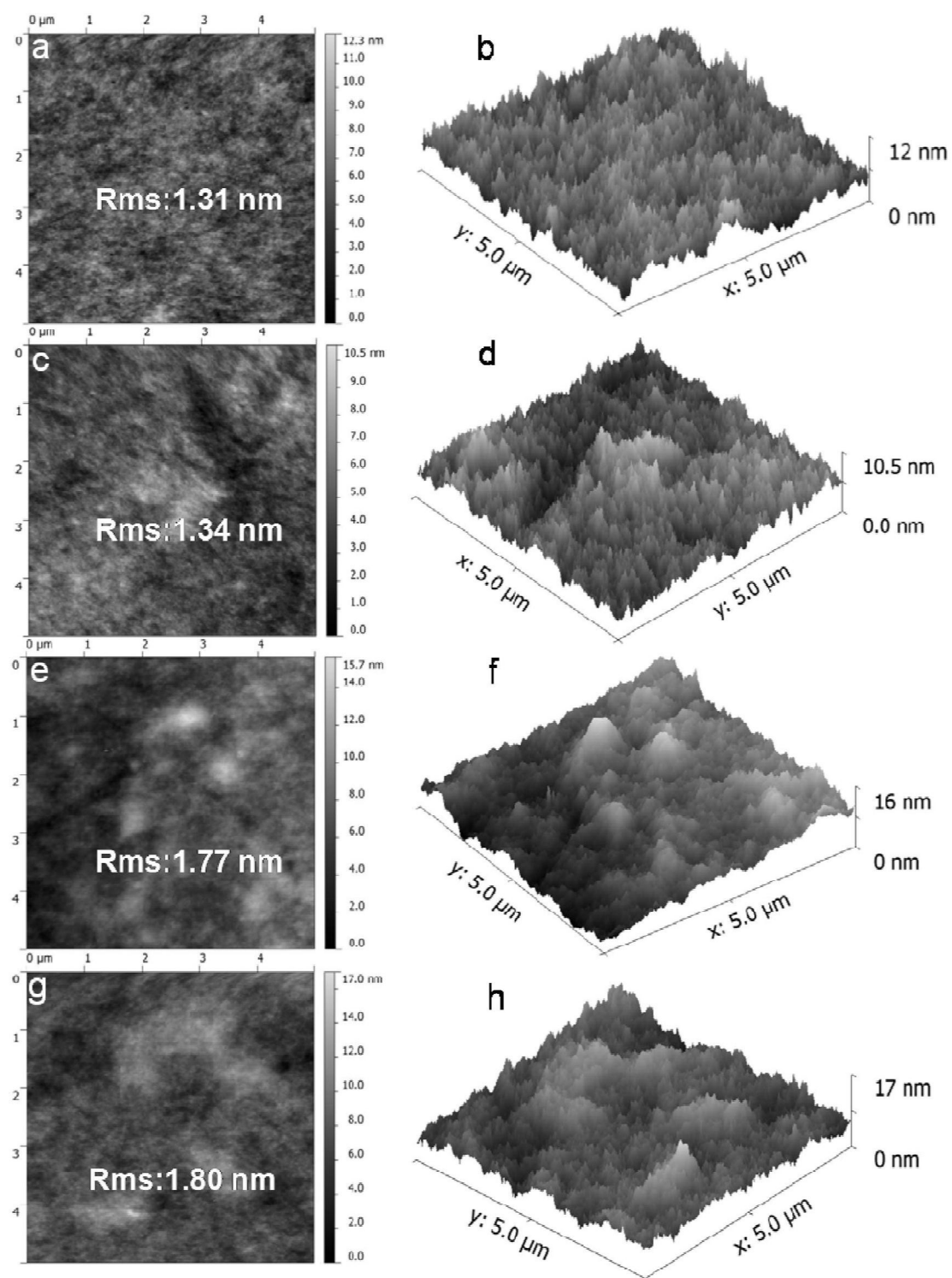


图61

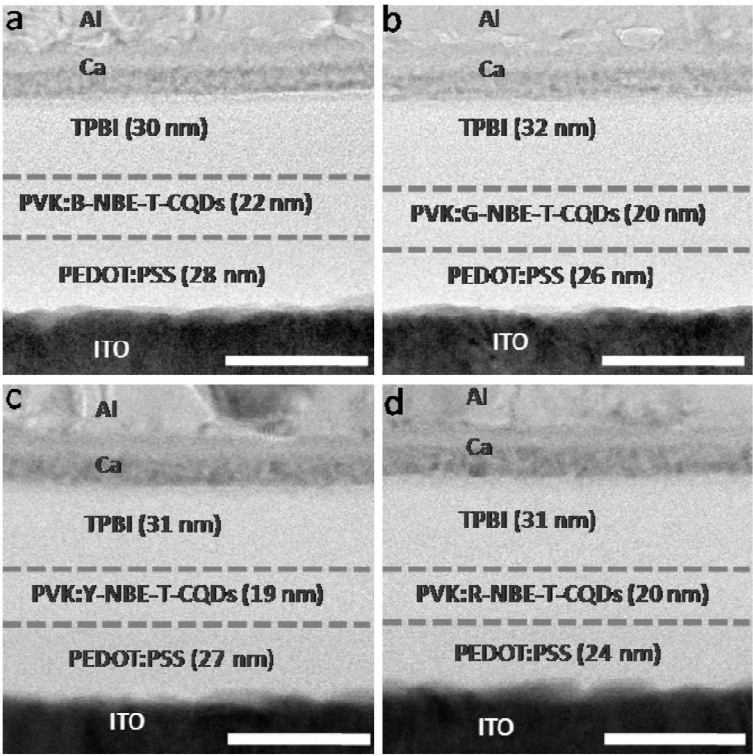


图62

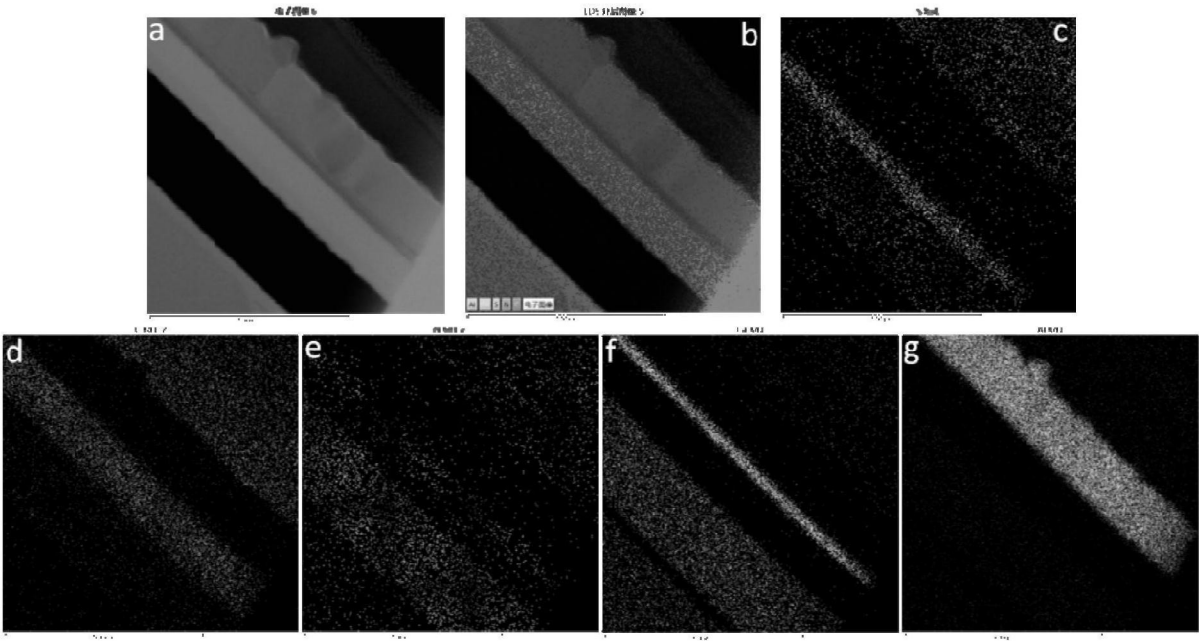


图63

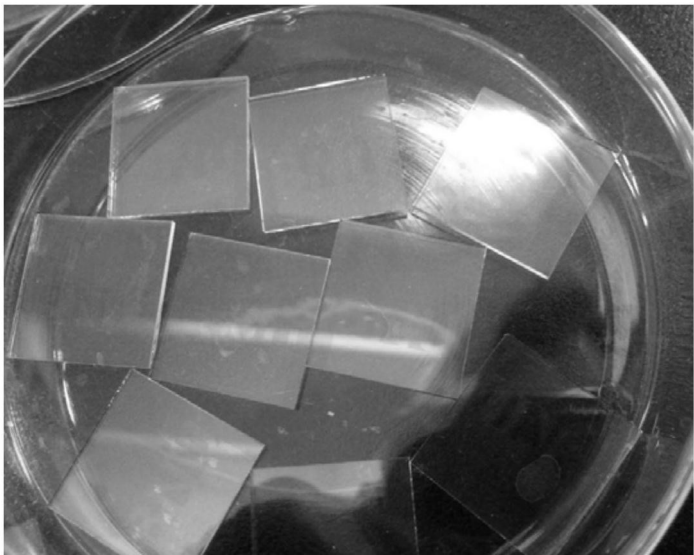


图64

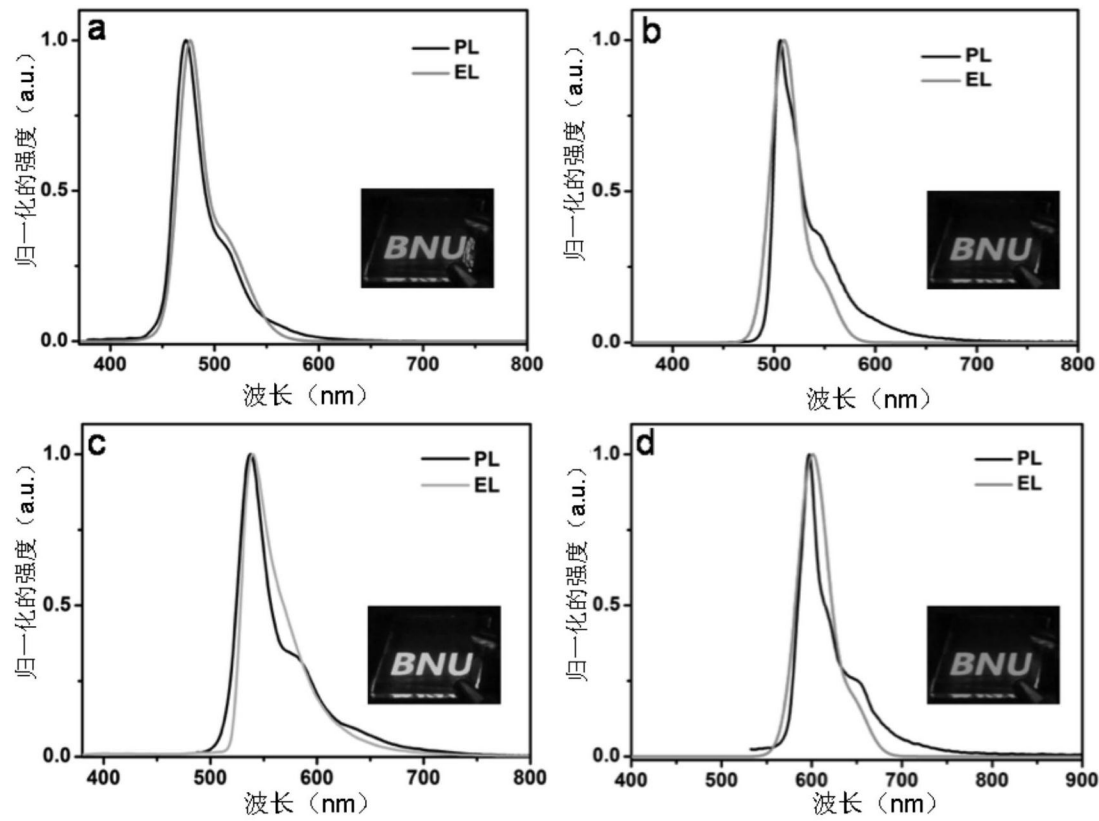


图65

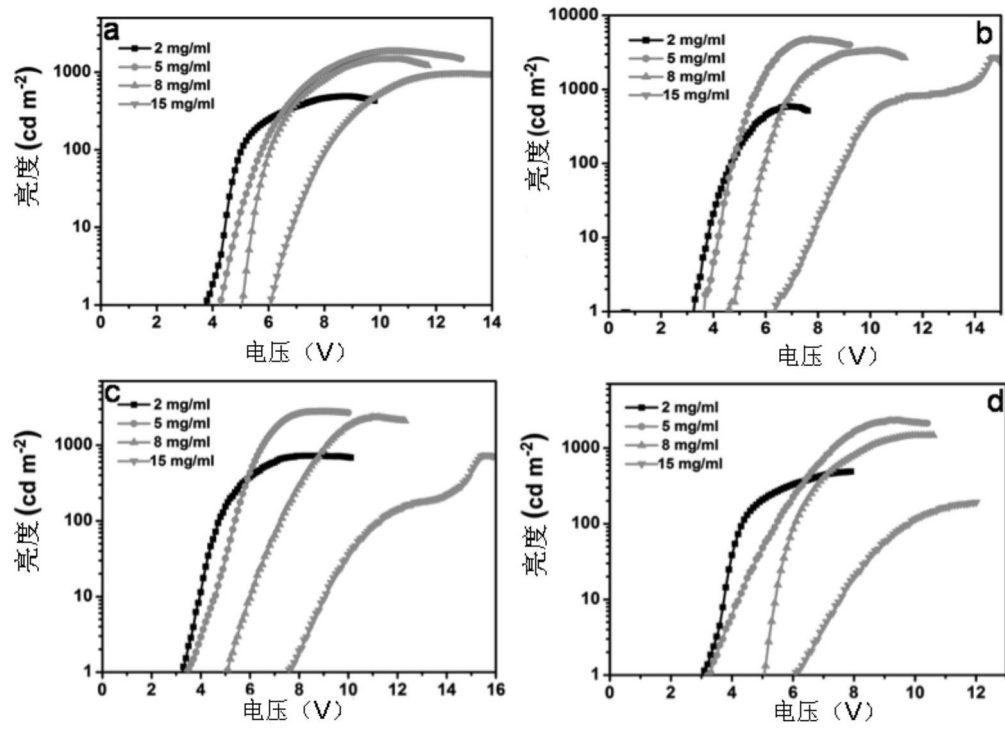


图66

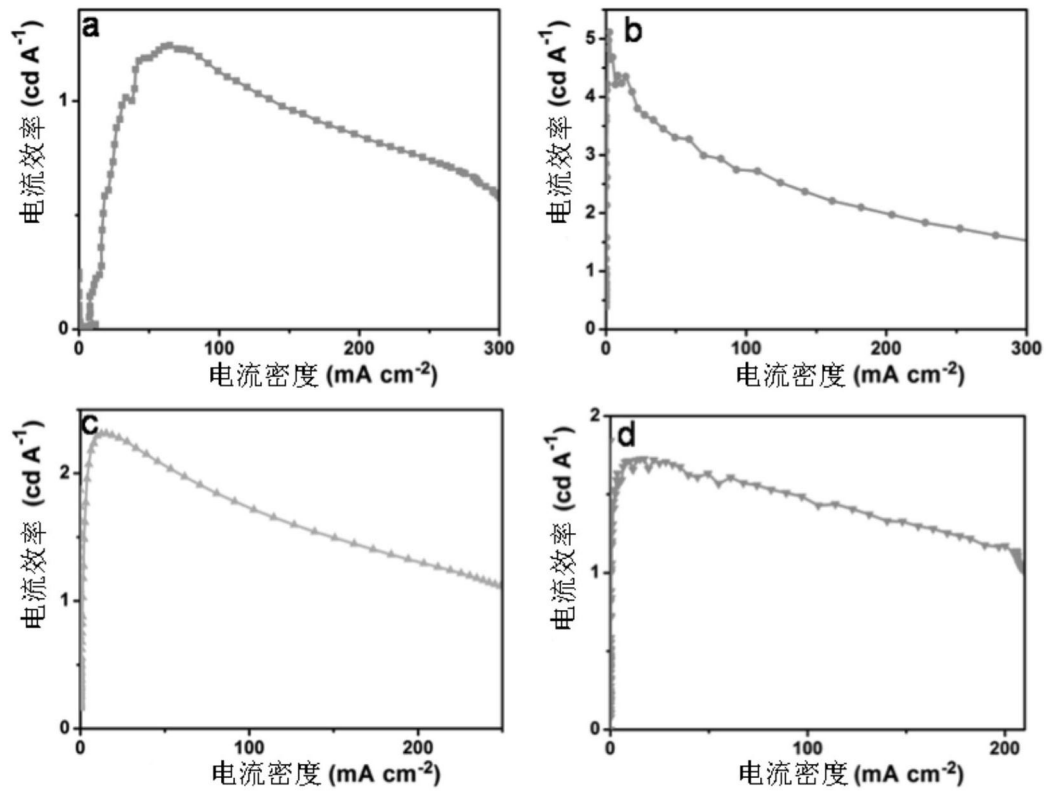


图67

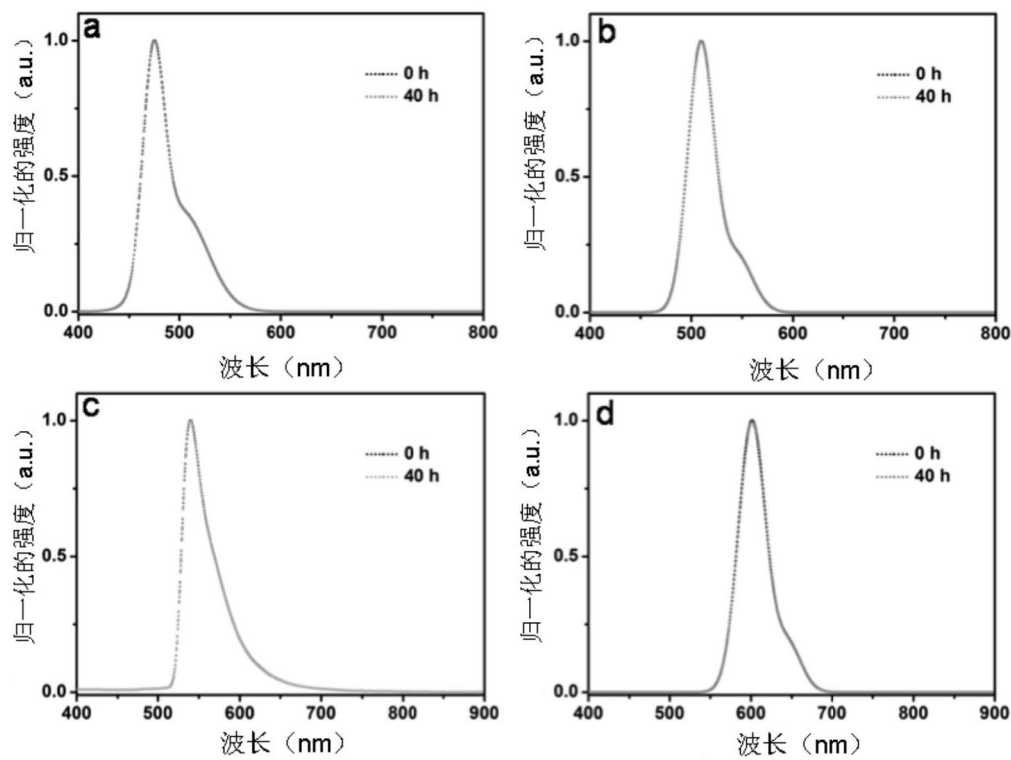


图68



图69