



(10) 授权公告号 CN 115073760 B

(45) 授权公告日 2023.04.18

(21) 申请号 202210767213.1

(22) 申请日 2022.07.01

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115073760 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区湖塘滆
湖中路21号

(72) 发明人 黄薇 扎西文江 李淼 吴大雨

(74) 专利代理机构 苏州市中南伟业知识产权代
理事务所(普通合伙) 32257

专利代理师 刘卉

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 33/50 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 114381007 A, 2022.04.22

Huixian Miao等.A Copper Iodide
Cluster-Based Coordination Polymer as an
Unconventional Zero-Thermal-Quenching
Phosphor.《Inorg. Chem.》.2022,18779-18788.Quentin Benito.Geometry Flexibility
of Copper Iodide Clusters: Variability in
Luminescence Thermochromism.《Inorg.
Chem.》.2015,4483-4494.Ting Wu.Negative thermal quenching of
photoluminescence in a copper-organic
framework emitter.《ChemComm》.2020,12057-
12060.Suman Roy等.Structure, spectra and
electrical conductivity of copper(I) and
silver(I) phosphino bridging mixed ligand
complexes with coumarinyl Schiff base.
《Inorganica Chimica Acta》.2017,523-535.

审查员 李晨

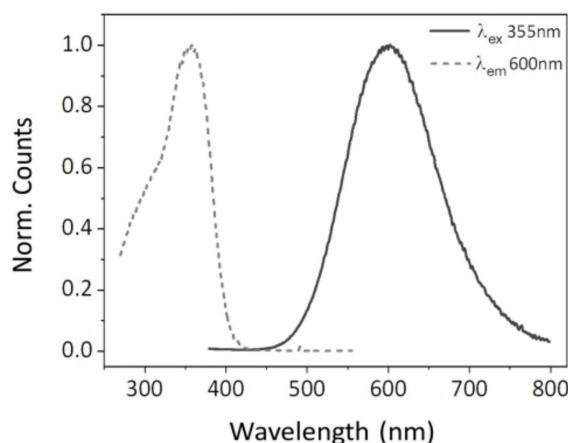
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

一种抗猝灭黄光荧光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于具有荧光负热猝灭性质材料领域,具体涉及一种黄光抗猝灭荧光粉材料及其制备方法。其技术要点如下:名称是CZYF-1,分子式是 $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4(\text{bpp})]_n$,其中,bpp是1,3-双(二苯基膦基)丙烷,与Cu自组装形成孤立的 $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$ 簇,所述 $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$ 簇通过配体bpp桥连形成二维平面结构。本发明提供了一种抗猝灭黄光荧光材料及其制备方法,将孤立的金属团簇引入扩展的聚合物结构提高热稳定性和光稳定性。利用金属-金属间相互作用稳定化合物的荧光性质。并通过动态金属间相互作用的可逆变化有效改变电子耦合程度从而产生动态的物理性质变化,具有良好的经济效益和实用价值。



1. 一种抗猝灭黄光荧光材料,其特征在于,名称是CZYF-1,分子式是 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{bpp})_2]_n$,其中,bpp是1,3-双(二苯基膦基)丙烷,与Cu自组装形成孤立的 $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$ 簇,所述 $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$ 簇通过配体bpp桥连形成二维平面结构; Cu_4I_4 团簇通过两个bpp配体末端Cu-P键相互连接,形成一维团簇链,一维团簇链通过 π - π 堆积作用进一步形成二维平面结构,最短原子间距离为3.465 Å。

2. 根据权利要求1所述的一种抗猝灭黄光荧光材料,其特征在于,所述CZYF-1在298K温度下发射光谱显示黄光发射带,发射波长为600nm。

3. 根据权利要求1所述的一种抗猝灭黄光荧光材料,其特征在于,所述CZYF-1在355nm激发波长条件下,半峰宽为84nm,绝对荧光量子效应为80%。

4. 根据权利要求1所述的一种抗猝灭黄光荧光材料,其特征在于,所述CZYF-1的白光LED电致发光光谱覆盖400~750nm的可见区域。

5. 根据权利要求1所述的一种抗猝灭黄光荧光材料,其特征在于,基于所述CZYF-1的wLED的CIE x坐标在100~1000mA的高通量电流范围内的变化范围是0.31~0.35。

6. 根据权利要求1所述的一种抗猝灭黄光荧光材料,其特征在于,基于所述CZYF-1的wLED的CRI值为90,CCT为4809 K,磁通电流为1000 mA。

7. 根据权利要求1所述的一种抗猝灭黄光荧光材料,其特征在于,所述CZYF-1的黄光荧光粉LED在1000mA的电流下呈现出亮黄光发射。

8. 根据权利要求1~7任意一项所述的抗猝灭黄光荧光材料的制备方法,其特征在于,将CuI和bpp溶解于混合溶剂中,置于高压釜中水热合成得到所述荧光材料。

9. 根据权利要求8所述的抗猝灭黄光荧光材料的制备方法,其特征在于,所述CuI与bpp的反应摩尔比为2:1。

10. 根据权利要求8所述的抗猝灭黄光荧光材料的制备方法,其特征在于,所述混合溶剂中 CH_3CN 和 H_2O 的体积比为1:1。

一种抗猝灭黄光荧光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于具有荧光负热猝灭性质材料领域,具体涉及一种黄光抗猝灭荧光粉材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 有机或金属有机发光材料的光致发光(PL)强度通常会受到热猝灭(TQ)的影响,这严重阻碍了它们的工业应用。抗猝灭荧光材料的发展既有利于理解发光固体热猝灭的机制,又在荧光、传感、防伪等领域具有潜在的应用前景。

[0003] 人们可以通过分子设计优化发光金属有机框架(MOF)或配位聚合物(CPs)的电子和光学性质,提高光致发光量子产率(PLQY),并应用于生物标签、显示器和发光二极管(LED)等领域。配位聚合物中配体分子的选择对发光晶体的性能至关重要。光激发后,配位聚合物中具有共轭结构的有机配体通过多种振动和电子激发态显示出各种非辐射内弛豫途径,在实验过程中需要抑制通过配体发生的非辐射过程。在这种情况下,寻找新的抗热猝灭材料,以减少室温及以上温度的能量损失,对提高发光二极管的性能至关重要。然而,通过分子或电子结构修饰对发光的热猝灭现象进行精确控制仍然是一项具有挑战性的任务。

[0004] 有鉴于上述现有的荧光材料中存在的缺陷,本发明人基于从事此类材料设计、制造多年丰富的实务经验及专业知识,并配合学理的运用,积极加以研究创新,以期创设一种抗猝灭黄光荧光材料及其制备方法。经过不断的研究、设计,并经反复试作样品及改进后,终于创设出确具实用价值的本发明。

发明内容

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种抗猝灭黄光荧光材料,将孤立的金属团簇引入扩展的聚合物结构提高热稳定性和光稳定性。除此之外,利用金属-金属间相互作用稳定化合物的荧光性质。并通过动态金属间相互作用的可逆变化有效改变电子耦合程度从而产生动态的物理性质变化,具有良好的经济效益和实用价值。

[0006] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

[0007] 本发明提供的一种抗猝灭黄光荧光材料,名称是CZYF-1,分子式是 $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4(\text{bpp})]_n$,其中,bpp是1,3-双(二苯基膦基)丙烷,与Cu自组装形成孤立的 $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$ 簇, $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$ 簇通过配体bpp桥连形成二维平面结构。

[0008] Cu—Cu键合的减弱使得键合电子能够从Cu(I) 3d轨道中释放出来,Cu(I)的结构、核磁共振(NMR)和电子顺磁共振(EPR)的测试结果表明,Cu(I)具有从抗磁性到顺磁性的可逆转变,从而在高温(高达100℃)下维持发光效率。

[0009] 进一步的, Cu_4I_4 团簇通过两个bpp配体末端Cu—P键相互连接,形成一维(1D)团簇链。一维链通过 π - π 堆积作用进一步形成二维平面结构,最短原子间距离为3.465 Å。

[0010] 进一步的,本发明提供的荧光材料CZYF-1在298 K温度下的发射光谱显示了一个宽的黄光发射带,发射波长是600 nm。在355 nm激发波长条件下,半峰宽(FWHM)为84 nm,绝

对荧光量子效率(PLQY)为80%。

[0011] 进一步的,在355nm激发波长条件下,半峰宽为84nm,绝对荧光量子效应为80%。

[0012] 进一步的,从室温开始加热,本发明提供的CZYF-1的发射光谱强度具有非常好的热稳定性(即零热猝灭),在 378 K温度下, $\lambda_{ex} = 355 \text{ nm}$ 时发射光谱没有明显的能量损失。受温度影响的Cu—Cu键距离变化不足以引起相应发射光谱的改变。

[0013] 进一步的,本发明提供的荧光材料CZYF-1,抗/零热猝灭的光致发光光谱也反映在温度依赖的激发光谱中。298 K温度条件下时间分辨荧光光谱测试表明本发明提供的荧光材料的低能带衰减曲线可以通过单指数函数充分拟合,荧光寿命为5.0 μs ,这表明在室温时产生了有效的磷光。

[0014] 进一步的,荧光材料CZYF-1的白光LED电致发光光谱覆盖400~750nm的可见区域。

[0015] 进一步的,白光LED电致发光强度在100~1000mA内随着电流的增加而增加。

[0016] 进一步的,基于荧光材料CZYF-1的wLED的CIE x坐标在100~1000mA的高通量电流范围内的变化范围是0.31~0.35。

[0017] 进一步的,基于荧光材料CZYF-1的wLED的CRI值为90,CCT为4809 K,磁通电流为1000 mA。

[0018] 进一步的,荧光材料CZYF-1的黄光荧光粉LED在1000mA的电流下呈现出亮黄光发射。

[0019] 本发明的第二个目的是提供一种抗猝灭黄光荧光材料的制备方法,具有同样的作用。

[0020] 本发明提供的抗猝灭黄光荧光材料的制备方法,将CuI和bpp溶解于混合溶剂中,置于高压釜中水热合成得到荧光材料CZYF-1。

[0021] 进一步的,CuI与bpp的反应摩尔比为2:1。

[0022] 进一步的,混合溶剂中 CH_3CN 和 H_2O 的体积比为1:1。

[0023] 进一步的,反应温度为150℃,反应时间为4天。

[0024] 综上所述,本发明具有以下有益效果:

[0025] (1) 本发明提供的荧光材料CZYF-1,使 Cu_4I_4 团簇通过两个bpp配体末端Cu—P键相互连接,形成一维(1D)团簇链。一维链通过 π - π 堆积作用进一步形成二维平面结构,最短原子间距离为3.465 Å。分子间相互协同作用使金属有机框架刚性化,有效增加结构在高温下的稳定性。

[0026] (2) 本发明提供的荧光材料CZYF-1,在宽温度范围内具有特殊的抗/零热猝灭特性,制成白光发光二极管后即使在高偏置电流(1000 mA)下也显示出快速亮度上升,显色指数高达90,与商用荧光粉原型LED(例如 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$)相当。

[0027] (3) 本发明提供的荧光材料CZYF-1是一种性能优异的黄光荧光粉材料,具有非常好的抗热猝灭效应,是一种大功率白光LED照明的黄色荧光粉的理想选择,有望应用于LED照明、防伪等领域。

附图说明

[0028] 图1是黄光荧光材料CZYF-1的分子结构图;

[0029] 图2是黄光荧光材料CZYF-1的激发光谱和发射光谱;

- [0030] 图3是黄光荧光材料CZYF-1的高温发射光谱;
- [0031] 图4是黄光荧光材料CZYF-1在295-425 K范围内的荧光线性温度依赖关系,误差约为 $\pm 3\%$;
- [0032] 图5是黄光荧光材料CZYF-1在约600 nm处的发射峰处的温度依赖的衰减曲线;
- [0033] 图6是黄光荧光材料CZYF-1结构中温度相关的原子间距离;
- [0034] 图7是基于CZYF-1芯片的wLED在100-1000 mA的高通量工作电流下的电致发光光谱;
- [0035] 图8是用蓝色LED芯片制备了商用YAG:Ce³⁺ wLED,在100-1000 mA的高通量工作电流下的电致发光光谱;
- [0036] 图9是单组分CZYF-1及其双组分wLED以及商业荧光粉的电流依赖性电致发光强度;
- [0037] 图10是制备CZYF-1的原型wLED以及商业YAG:Ce³⁺基wLED的CIE色度坐标;
- [0038] 图11是基于CZYF-1的LED在100-1000 mA的高通量工作电流下的电致发光(EL)光谱。

具体实施方式

[0039] 为更进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,对依据本发明提出的一种抗猝灭黄光荧光材料及其制备方法,其具体实施方式、特征及其功效,详细说明如后。

[0040] 本实施方式采用的原料来源如下:

[0041] CuI:上海安耐吉化学试剂公司 A00108 纯度99%;

[0042] Bpp:上海安耐吉化学试剂公司 E010055 纯度97%;

[0043] CH₃CN:上海凌峰化学试剂有限公司 Q/320581 纯度99%;

[0044] H₂O:自制蒸馏水;

[0045] 灌封胶:日本信越 ZWL8820;

[0046] InGaN LED芯片:光宝 LTW-C281DS5。

[0047] 实施例1

[0048] 将CuI (19 mg, 0.1 mmol)、bpp (20.6 mg, 0.05 mmol) 和CH₃CN (4 mL)、H₂O (4 mL) 的混合物密封在15 mL Teflon内衬高压釜中,加热至150℃保持4天。缓慢冷却至室温后,过滤得到无色晶体,用蒸馏水和乙腈洗涤,最后在空气中干燥得到荧光材料CZYF-1。产率:65%。

[0049] 元素分析C₅₄H₅₂Cu₄I₄P₄,计算值:C, 40.88, H, 3.30, P, 7.81;实验值:C, 40.90, H, 3.28, P, 7.79. IR (KBr, cm⁻¹): 438(w), 479(m), 499(m), 510(m), 692(s), 744(s), 843(w), 917(w), 969(w), 999(m), 1025(s), 1038(m), 1067(w), 1092(s), 1114(w), 1155(w), 1185(m), 1201(w), 1269(m), 1306(m), 1328(w), 1379(s), 1431(s), 1479(s), 1581(s), 1661(w), 1754(w), 1812(w), 1885(w), 1953(w)。

[0050] 如图1所示,本实施例提供的荧光材料CZYF-1, Cu₄I₄团簇通过两个bpp配体末端Cu-P键相互连接,形成一维(1D)团簇链。一维链通过 π - π 堆积作用进一步形成二维平面结构,最短原子间距离为3.465 Å。

[0051] 如图2所示,本实施例提供的荧光材料CZYF-1,在298 K温度下的发射光谱显示了一个宽的黄光发射带,发射波长是600 nm。在355 nm激发波长条件下,半峰宽(FWHM)约为84 nm,绝对荧光量子效率(PLQY)约为80%。

[0052] 如图3所示,从室温开始加热,本实施例提供的荧光材料CZYF-1的发射光谱强度具有非常好的热稳定性(即零热猝灭),在378 K温度下, $\lambda_{ex} = 355$ nm时发射光谱没有明显的能量损失。受温度影响的Cu—Cu键距离变化不足以引起相应发射光谱的改变。

[0053] 如图4所示,从室温开始加热,荧光材料的发射光谱强度具有非常高的热稳定性(即零热猝灭)。在378K的温度下,激发波长为335纳米时,发射光谱没有明显的能量损失。

[0054] 如图5所示,为了揭示激发态的性质,在298 K下进行时间分辨的荧光光谱测试。荧光材料低能带衰减曲线可以通过单指数函数充分拟合,荧光寿命为5.0 μ s,这表明在室温时产生了有效的磷光。为了进一步揭示激发态的性质,我们开展了与温度相关的飞秒时间分辨瞬态吸收(fs-TA)光谱测试。荧光材料的fs-TA动力学衰减结果表明,在78-350 K范围内,荧光材料的fs-TA动力学衰减几乎保持相同的常数5.0 μ s。这一结果排除了热激活延迟荧光的可能性,并证实了在检测温度区域有一个³CC的激发态。

[0055] 图6展示了本实施例提供的荧光材料结构中温度相关的原子间的距离,温度序列为:

[0056] 100→200→250→300→325→350→375→400→100K。空间群从100 K的 $P_{2/c}$ 变为高温下的 $C_{2/c}$,结构在加热/冷却循环中完全可逆。虽然Cu—P和Cu—I键距离在不同温度下基本相同,但Cu—Cu相互作用明显随着温度的变化而变化。在100 K时,CZYF-1中的Cu—Cu距离,Cu1—Cu3的2.7418 (7) Å和Cu5—Cu6的2.7570 (6) Å都比铜的范德华半径之和(2.80 Å)短,表明在该温度下存在显著的铜-铜键相互作用。

[0057] 加热样品后,Cu—Cu距离呈准线性增加,并接近于铜-铜金属键合相互作用。因此加热过程可以逐渐减弱Cu—Cu键合相互作用,Cu—Cu键合的减弱使得键合电子能够从Cu(I) 3d轨道中释放出来,Cu(I)的结构、核磁共振(NMR)和电子顺磁共振(EPR)的测试结果表明,Cu(I)具有从抗磁性到顺磁性的可逆转变,从而在高温(高达100 °C)下维持发光效率。

[0058] 将本实施例提供的荧光材料与灌封胶(日本信越,ZWL8820)(质量比约为1:1)混合搅拌10min,室温真空烘箱脱气后,将混合样品覆盖在InGaN LED芯片上,发射波长为360nm,LED的正向偏置电流在100~1000mA范围内。室温下,采用Everfine HAAS-2000测试了LED的电致发光(EL)光谱,对于暖白pc-LED,UV LED芯片集成了商用蓝色荧光粉(BAM:Eu²⁺)和CZYF-1荧光粉。BAM:Eu²⁺与本实施例提供的荧光材料的质量比约为1:1,其测试结果如图7~图11所示。

[0059] 由图7和图8对比可知,CZYF-1黄光荧光粉和商用黄发光荧光粉(如YAG:Ce³⁺和(Sr,Ba)₂SiO₄:Eu²⁺)的电致发光(EL)强度随电流的增加而增加。

[0060] CZYF-1黄光荧光粉LED在300 mA以上表现出优异的EL强度,而商用(Sr,Ba)₂SiO₄:Eu²⁺的EL强度在300 mA以上开始下降,这是由于严重的热猝灭效应。CZYF-1的白光LED(BAM:Eu²⁺为蓝色成分),其电致发光光谱覆盖了400~750 nm的整个可见区域(即白光发射),而电致发光强度在100~1000 mA范围内随着电流的增加而增加。相比之下,基于YAG:Ce³⁺的wLED显示电致发光强度降低,特别是在高电流条件下。

[0061] 如图9和图10可知,CZYF-1黄光荧光粉LED大功率运行时的颜色具有稳定性。其中,

CZYF-1的原型wLED(圆圈)以及商业YAG:Ce³⁺基wLED(正方形)的CIE色度坐标基于CZYF-1的wLED的CIE x坐标(约0.35)基本保持不变,尽管CIE y坐标在100~1000mA的高通量电流范围内从0.31略微变化到0.35。基于CZYF-1的wLED的CRI值高达90,CCT为4809 K,磁通电流为1000 mA。低的相关色温和高的显色指数值显示了簇基荧光粉在高通量电流下的优异光学稳定性。

[0062] 图11展示了基于CZYF-1 的LED在100-1000 mA的高通量工作电流下的电致发光(EL)光谱,CZYF-1黄光荧光粉LED在1000 mA的施加电流下呈现出亮黄光发射。pc-wLED(荧光粉转化的白光LED)表现出与商业 YAG:Ce³⁺ 相当的白光发射。

[0063] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例展示如上,但并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容做出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

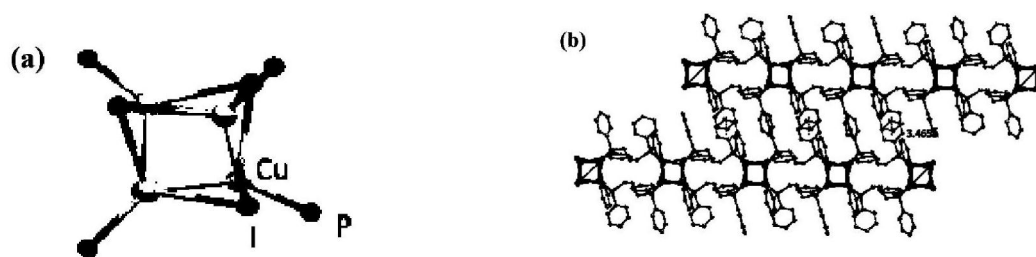


图1

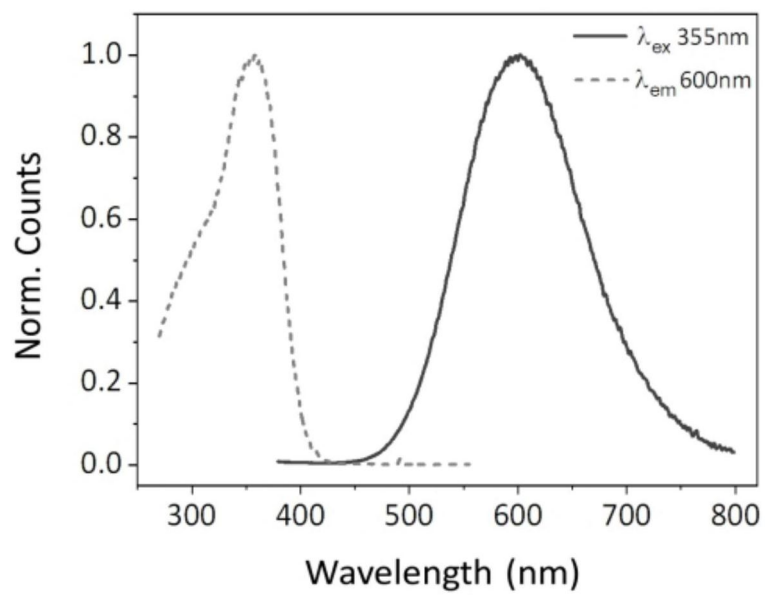


图2

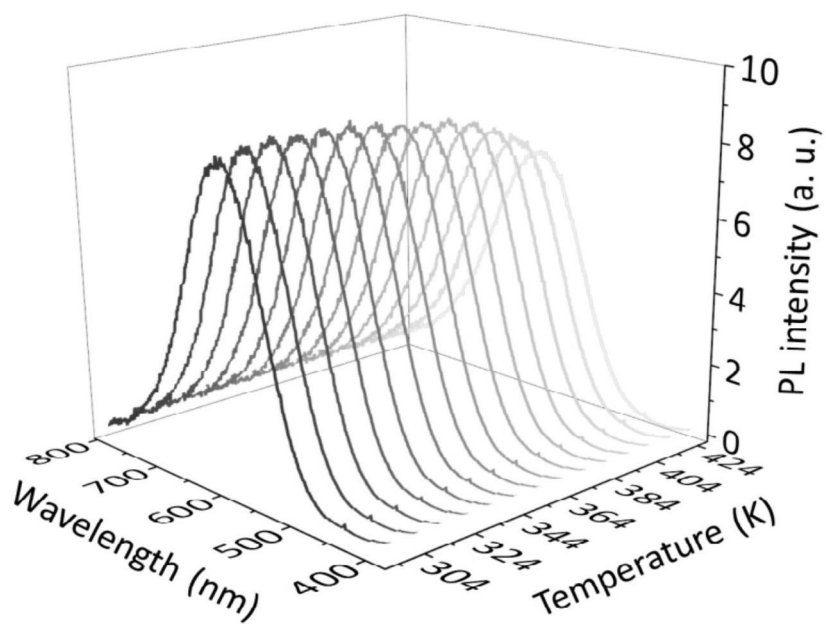


图3

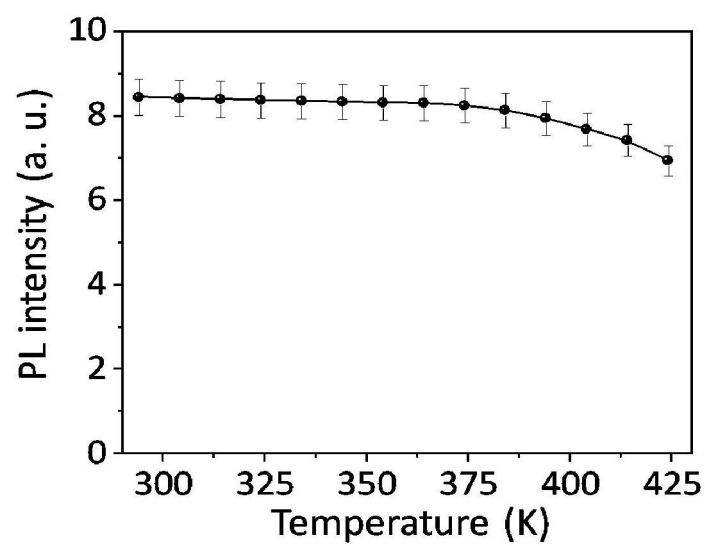


图4

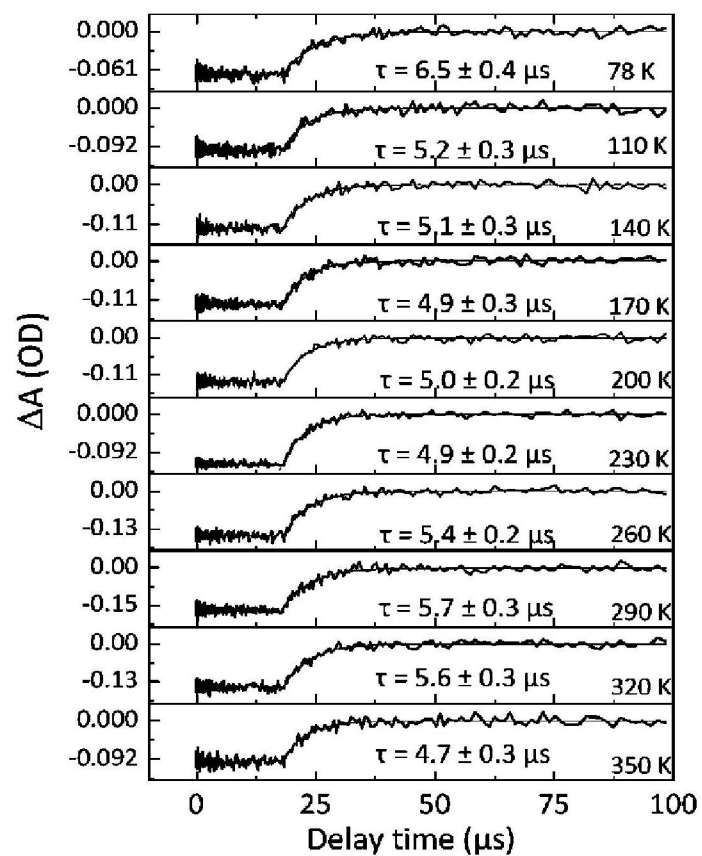


图5

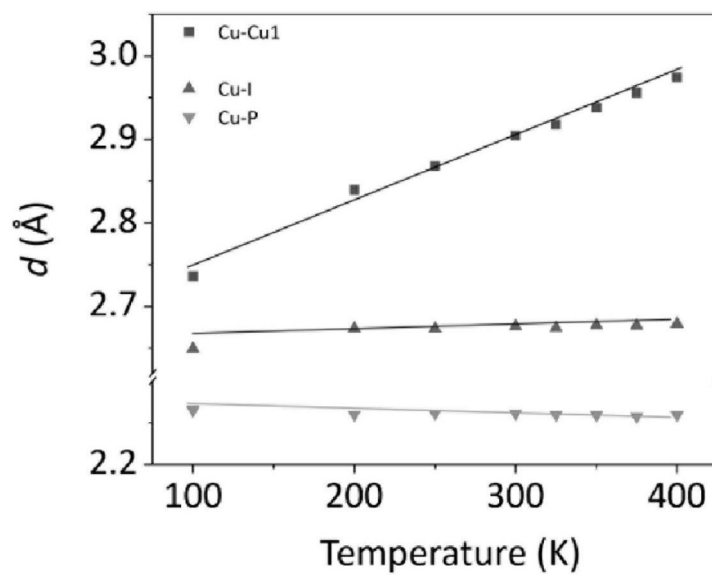


图6

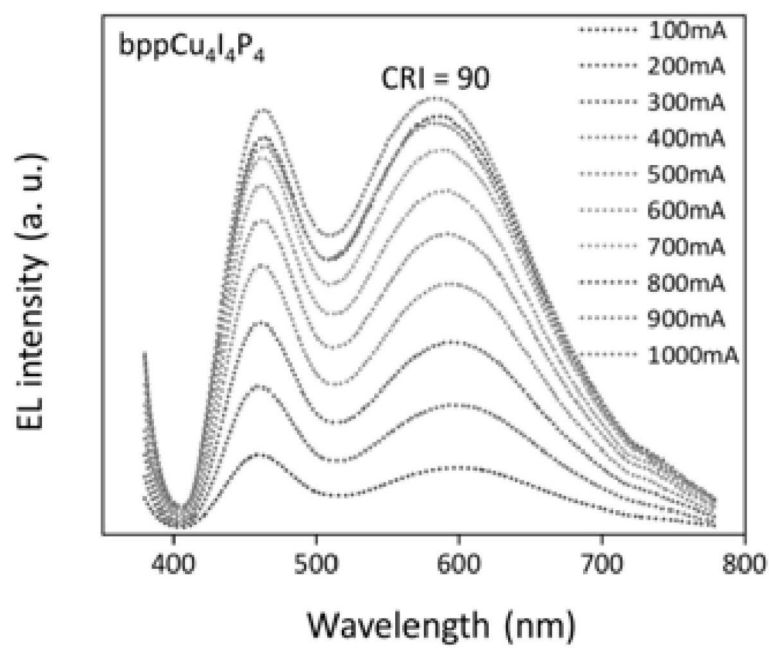


图7

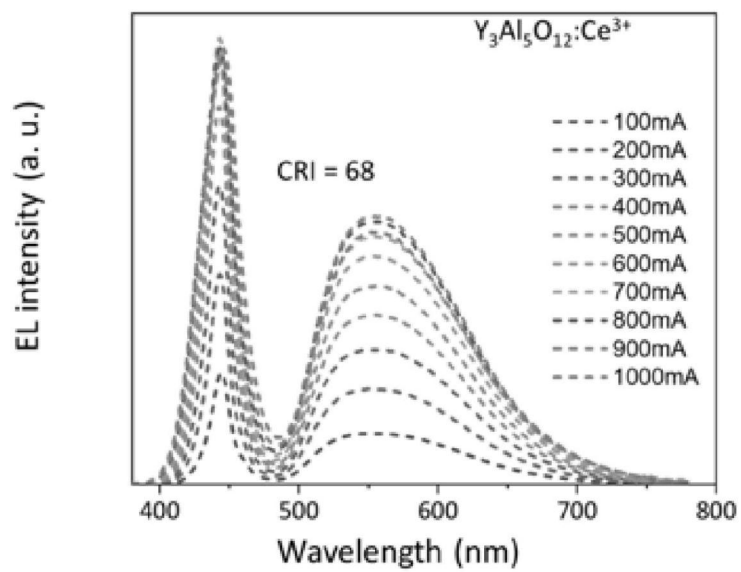


图8

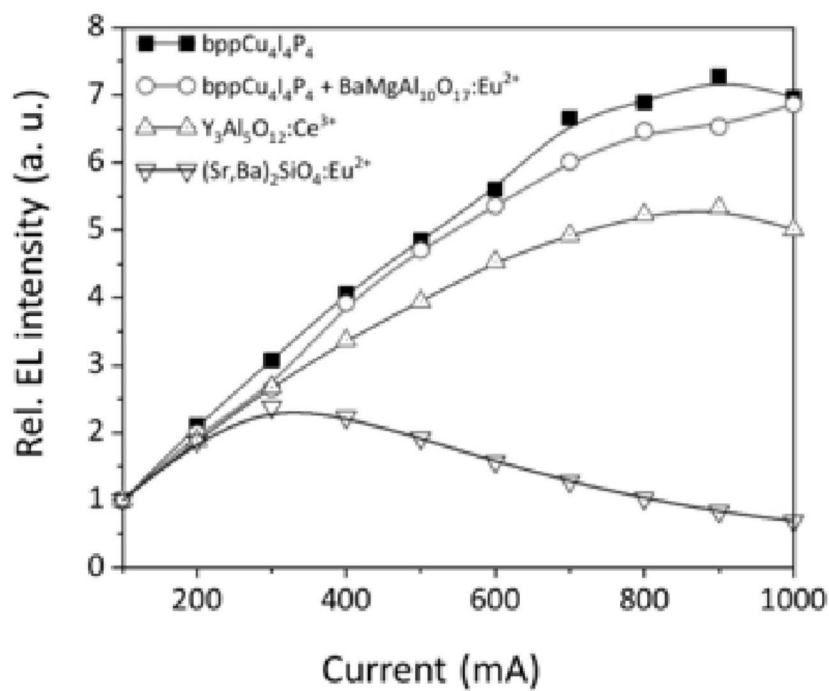


图9

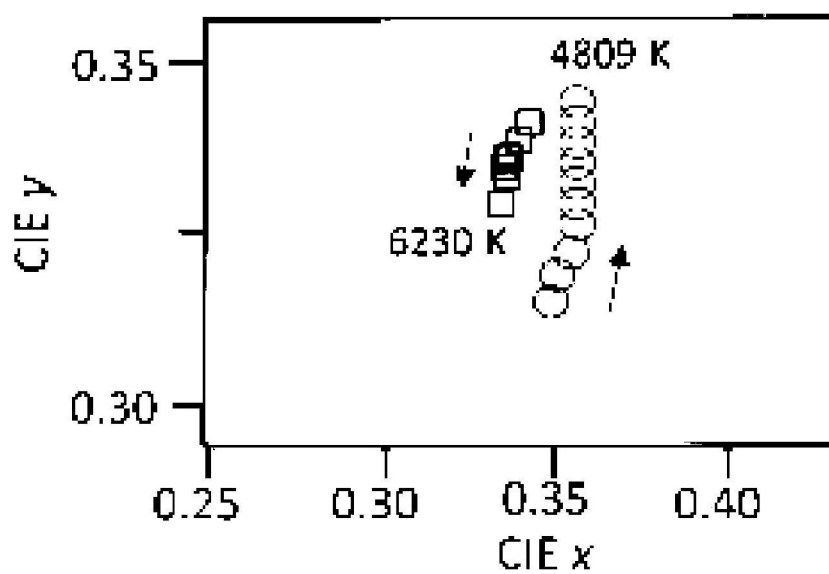


图10

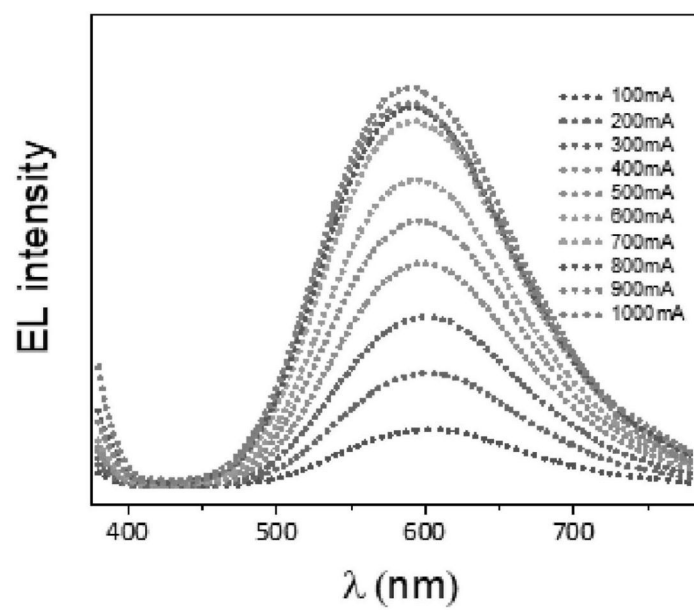


图11