

恶二唑基聚芴型高分子电致发光材料的合成与光电性能分析^{*}

赵 玮¹ 赵春宝² 孙 可¹ 孙凤梅¹

(1. 南京信息职业技术学院, 南京 210046; 2. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要 以 Grignard 反应和脱水缩聚的方法合成了一种含恶二唑基团的聚芴型电致发光材料, 通过紫外-可见光谱和电化学法得到该材料的能带隙约为 2.99 eV, 最低未占有分子轨道能级约为 2.95 eV, 其有望成为应用在蓝色电致发光器件中的高分子电子传输材料。

关键词 聚芴 恶二唑 高分子材料 电致发光 光学能带隙

目前, 有机高分子电致发光器件(PLED) 材料以其独特的光电性能和易加工性吸引了众多学者的研究兴趣。有机发光材料与无机发光材料相比, 以其易合成、易加工、成本低、质轻、发光颜色全等特点越来越受到关注。近几年以有机发光材料制备的发光器件已临近应用阶段, 成为当前流行的液晶显示器件的强力竞争对手。目前研究比较活跃的有聚吩、聚苯胺、聚吡咯、聚芴等。

聚芴是一种很有希望实际应用于有机电致发光器件中的蓝光高分子材料^[1-4], 但其电子亲和势较低, 电子传输和注入效率比其空穴传输和注入效率低, 因此发展受到限制。在聚合物链中引入恶二唑等强吸电子单元是一种提高聚合物电子亲和势和电子传输能力的常见方法^[5-8]。

笔者在聚芴主链中引入恶二唑单元, 以求改善其电子传输与注入性能^[9-10], 然后利用紫外-可见(UV-vis)光谱和电化学方法测试了其光电性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

2,7-二溴-9,9-二己基芴: 分析纯, 北京盛维特科技有限责任公司;

干冰: 南京第五十五研究所气体公司;

盐酸胍、五氧化二磷、碘片: 分析纯, 上海化学试剂有限公司;

四氢呋喃: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备、仪器

磁力搅拌器: 79-1 型, 金坛市医疗仪器厂;

电子天平: HANGPING FA2004N 型, 上海精密科学仪器有限公司;

旋转蒸发器: RE-52A 型, 上海亚荣生化仪器厂;

UV-vis 光谱仪: UV-2201 型, 日本岛津公司;

电化学工作站: CHI660A 型, 采用标准的三电极电化学电池, 铂电极作工作电极、银作辅助电极, 甘汞电极(SCE)作为参比电极, 上海辰华仪器有限公司。

1.3 聚 9,9-二己基芴-恶二唑的合成

通过 Grignard 反应和脱水缩合等方法可以合成主链中含有芴单元的聚合物, 以制备聚芴类电致发光材料。实验过程主要由以下两部分组成。

(1) 以 Grignard 反应制备羧酸烷基芴, 该反应要求在无水无氧条件下进行。反应原料、引发剂、溶剂等因素都对反应的进程和收率有明显影响^[11-13];

(2) 在多聚磷酸体系下, 加热通过关环反应来合成芴-恶二唑共聚物^[10,13]。反应对温度控制的要求较高, 大约稳定在 80℃为宜。合成反应方程式如图 1 所示。

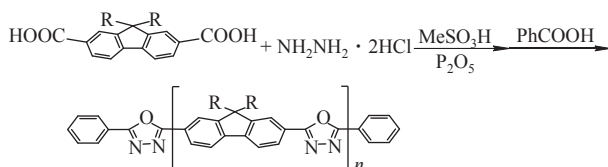


图 1 聚 9,9-二己基芴-恶二唑的合成方程式

2 光电性能分析

对于有机电致发光材料, 能级和能带隙 E_g 是最为重要的光电性能参数之一。

材料的能级包括最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级, 它们对于平衡载流子的注入和传输非常重要。通过设计合适能级的有机聚合物材料能显著改善器件的效率。材料的能级可用电化学分析中的循环伏安法来计算^[13]。

E_g 为 LUMO 与 HOMO 之间能量差。对于共轭高分子材料, 其共轭 π 与 π^* 轨道分别是 HOMO 和

^{*} 2010 年江苏省科技厅工业支撑项目(BE2009171)

收稿日期: 2011-07-18

LUMO, 分别对应于高分子材料的导带与价带。这类材料在一定电场作用下, 空穴和电子同时注入共轭高分子, 令其 π 电子跃迁到 LUMO, 此时聚合物分子吸收能量, 由 HOMO 能态到 LUMO 能态。也就是会产生正、负极子, 极子在共轭聚合物链段上转移, 最后复合形成单线态激子(处于 LUMO 能态), 激子辐射衰减而发光, 显然辐射光子能量便由价带和导带之间的 E_g 而决定。 E_g 除由电化学方法计算外, 也常通过材料的 UV-vis 吸收光谱来获得^[14]。另外, 还可通过电化学方法计算材料的 HOMO 能级和 LUMO 能级。

2.1 UV-vis 光谱分析

(1) 9,9-二己基苻-恶二唑共聚物的 UV-vis 光谱分析

UV-vis 吸收光谱是研究分子中价电子或外层电子跃迁情况的一种吸收光谱, 反映分子吸收能量后所产生的电子跃迁。电子跃迁受分子结构的影响, 所以 UV-vis 光谱能反映分子中原子间的相互作用和空间效应, 同时亦可用来确定样品中的组成成分、晶型和原子团结构等。

笔者将 9,9-二己基苻-恶二唑共聚物配成无水四氢呋喃的有机溶液, 浓度为 30 mg/mL, 然后在 UV-vis 光谱分析仪上进行测试, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在 413 nm 和 381 nm 处均有两个明显的吸收峰, 这分别是共聚物上苻单元和恶二唑单元的吸收峰。

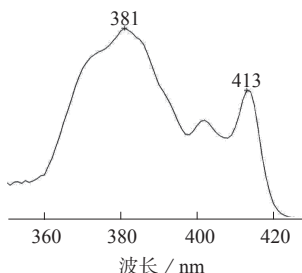


图 2 9,9-二己基苻-恶二唑共聚物的 UV-vis 吸收光谱

利用 UV-vis 吸收光谱可计算共聚物的 E_g , 如式(1)所示^[15]。

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

式中: α ——吸收系数;

h ——普朗克常数, 其值为 6.625×10^{-34} J·s;

ν ——光波的频率;

B ——材料相关的常数;

n ——跃迁类型, 设共聚物的光吸收为直接带间跃迁, 无其它过程参与, 则 $n = 1/2$ 。

对于给定的试样, α 与吸光度 A 等价。则由图 1 的吸收光谱作 $(h\nu)^2 - h\nu$ 图, 如图 3 所示, 得到线性吸收边。将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交, 可得共混物的 E_g ^[16]。用此法测得 9,9-二己基苻-恶二唑共聚物的 E_g 约为 2.965 eV。

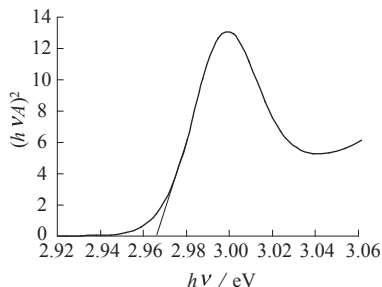


图 3 9,9-二己基苻-恶二唑共聚物的 $(h\nu)^2 - h\nu$ 图

2.2 9,9-二己基苻-恶二唑共聚物的电化学分析

为进一步了解 9,9-二己基苻-恶二唑共聚物的能级结构, 以循环伏安法对其进行电化学测试。测试在 0.1 mol 的乙氧溶液中进行。工作电极为铂电极, 参比电极为甘汞电极, 银丝为辅助电极, 扫描速度为 50 mV/s。将共聚物的四氢呋喃溶液涂于工作电极上, 在氮气的环境下测定其循环伏安特性。整个测试在室温下进行。根据电化学方法经验公式计算 LUMO 与 HOMO 能级^[14], 如式(2)所示。

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}} + 4.4);$$

$$E_{\text{LUMO}} = -e(E_{\text{red}} + 4.4) \quad (2)$$

式中: E_{HOMO} ——HOMO 能级, eV;

E_{ox} ——空穴掺入的起始电压, V;

E_{LUMO} ——LUMO 能级, eV;

E_{red} ——电子掺入的起始电压, V。

根据式(2)计算得到共聚物的 HOMO 与 LUMO 能级: $E_{\text{ox}} = 1.54$ eV, $E_{\text{HOMO}} = -5.94$ eV; $E_{\text{red}} = -1.45$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -2.95$ eV。

由此得到 $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 2.99$ eV, 与 UV-vis 光谱法测得的结果很接近, 这说明对 E_g 进行电化学测量的结果是可信的。

2.3 9,9-二己基苻-恶二唑共聚物的光电性能分析

高分子电致发光器件通常采用“正极|高分子电致发光材料|负极”的夹板式结构。能带匹配合理的电致发光材料需要具备多层功能: 发光层(EML)、正负电极间的空穴传输层(HTL)和电子传输层(ETL)。在理想器件中, 要求 ETL 的 LUMO 同时与负电极的功函数和 EML 的 LUMO 相当, 而其 HOMO 远比 EML 的低。这样电子才能容易地传入并被限制在 EML 中, 为器件发光做出更多贡献^[17]。

根据实验分析,与芴的均聚物($E_{\text{LUMO}} = -2.25 \text{ eV}$)相比,带有恶二唑基团的共聚物其 LUMO 能级和常用阴极材料(Ca)功函数的值(2.9 eV)更匹配,因此更适合担任 PLED 电子传输层材料。

同时,由于共轭聚合物电致发光材料的发光颜色决定于聚合物的 E_g , E_g 越大,发光颜色越靠近蓝光。笔者所制备的 9,9-二己基芴-恶二唑共聚物的 E_g 约为 2.99 eV ,属于宽能带隙聚合物($E_g > 2.7 \text{ eV}$),是一种典型的蓝光有机电致发光材料。

3 结论

笔者合成了一种含恶二唑基团的聚芴型有机电致发光材料 9,9-二己基芴-恶二唑共聚物,并通过 UV-vis 光谱和电化学法对其进行了光电性能表征。由 UV-vis 光谱和电化学法均得到共聚物的 E_g 约为 2.99 eV ;由电化学方法计算出共聚物的 LUMO 能级为 2.95 eV ,与常用阴极材料 Ca 很接近,是一种很有希望应用在蓝色电致发光器件中的高分子电子传输材料。

参考文献

- [1] 黄春辉,李富友,黄维.有机电致发光材料导论[M].上海:复旦大学出版社,2005:291-292.
- [2] Fukuda M, Sawaka K, Yoshino K. Synthesis of fusible and soluble conducting polyfluorene derivatives and their characteristics[J]. J Polymer Sci Part A: Polym Chem, 1993, 31(10): 2465-2471.
- [3] Schlüter A D. The tenth anniversary of Suzuki polycondensation (SPC) [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39(10): 1533-1556.
- [4] Woo E P, Karan M L, Shiang W R. Fluorene-containing polymers and compounds useful in the preparation thereof: US, 6169163 [P]. 2001-01-02.
- [5] Peng Zhonghua, Zhang Jianheng. New oxadiazole-containing conjugated polymer for single-layer light-emitting diodes[J]. Chem Mater, 1999, 11(4): 1138-1143.
- [6] Jin Jung-ho, Kim Woo-hong, Song In-sung, et al. Blue electroluminescence in blend of polymers containing carbazole and 1,3,4-oxadiazole units[J]. Thin Solid Films, 2000, 363(1-2): 255-258.
- [7] Zhang Xuejun, Jenekhe S A. Electroluminescence of multicomponent conjugated polymers. 1. Roles of polymer/polymer interfaces in emission enhancement and voltage-tunable multicolor emission in semiconducting polymer/polymer heterojunctions[J]. Macromolecules, 2000, 33(6): 2069-2082.
- [8] Yu Wanglin, Meng Hong, Pei Jian, et al. Synthesis and characterization of a new *p-n* diblock light-emitting copolymer[J]. Macromolecules, 1998, 31(15): 4838-4844.
- [9] Gross M, Mülder D C, Nothofer H G, et al. Improving the performance of doped π -conjugated polymers for use inorganic light-emitting diodes[J]. Nature, 2000, 405: 661-665.
- [10] Wang Hailiang, Yu Gang, Srdanov G. Soluble poly(aryl-oxadiazole) conjugated polymers: US, 20030023029A1 [P]. 2003-1-30.
- [11] Kwon T S, Takagi K, Kunisada H, et al. Synthesis of star polystyrene by radical polymerization with 1,2,4,5-tetrakis(*p*-tert-butylphenyl-selenomethyl) benzene as a novel photoiniferter[J]. Eur Polym J, 2003, 39(7): 1437-1441.
- [12] 赵玮,孙岳明,祁争健,等.通过格氏反应制备羧酸烷基芴的方法研究[J].化工新型材料,2009(1):52-53.
- [13] 柯加良.恶二唑类电致发光聚合物的合成及性能研究[D].广州:华南理工大学研究生院,2004.
- [14] Wang Y, Suna A, Manler W, et al. PbS in polymers. From molecules to bulk solids[J]. J Chem Phys, 1987, 87(12): 7315-7322.
- [15] Hamaguchi M, Sawada H, Yoshino K. Blue electroluminescence from poly(*p*-phenylene) solubilized by perfluoropropylation[J]. Chem Lett, 1996, 18: 527.
- [16] Wang Hualin, Sun Yueming, Qi Zhengjian, et al. Synthesis and optical properties of an alternating copolymer composed of MEH-PV and 1,3,4-oxadiazole[J]. Journal of Southeast University (English Edition), 2008, 24(2): 238-242.
- [17] 杨慕杰,张庆辉,路胜利.聚合物能带隙工程及其应用[J].科技通报,2004,20(3):184-188.

SYNTHESIS AND PHOTOELECTRICITY PROPERTY ANALYSIS OF POLYFLUORENE-BASED MACROMOLECULE ELECTROLUMINESCENT MATERIAL CONTAINING OXADIAZOLE GROUPS

Zhao Wei¹, Zhao Chunbao², Sun Ke¹, Sun Fengmei¹

(1. Faculty of Microelectronics, Nanjing College of Information Technology, Nanjing 210046, China;

2. Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT Polyfluorene-based electroluminescent material containing oxadiazole groups was synthesized by grignard reaction and dehydration condensation method. The band gap and lowest unoccupied molecular orbital energy, which were about 2.99 eV and 2.95 eV respectively, were achieved by UV-Vis spectra and electrochemical method. This proved that the electroluminescent material could be expected to become a kind of macromolecule electron transmission material used for blue electroluminescent apparatus.

KEYWORDS polyfluorene, oxadiazole, macromolecule materials, electroluminescent, band gap

欢迎订阅、欢迎投稿、欢迎刊登广告