

柔性苝基嵌段型延迟荧光二聚体的设计、合成及电致发光性能

葛凤洁^{†,a,b} 张开志^{†,a,b} 曹清鹏^{a,b} 徐慧^a 周涛^{a,b}
 张文浩^{a,b} 班鑫鑫^{*,a,b} 张晓波^{*,a,b} 李娜^{*,a,b} 朱鹏^a

(^a江苏海洋大学 环境与化学工程学院 连云港 222005)

(^b江苏省先进材料功能控制技术重点实验室 连云港 222005)

摘要 热激活延迟荧光(TADF)材料虽然可以通过反向系间窜越(RISC)利用三线态激子,但紧密堆积状态下的三重态激子湮灭会严重降低器件效率. 本工作采用二苝基苝作为嵌段骨架,三嗪-咔唑(TRZ-Cz)作为 TADF 发光单元合成了嵌段型二聚体材料 2TC-Fu. 通过柔性烷基链将二苝基苝桥连在 TADF 的中间,不仅有效避免了发光核的聚集猝灭,还提高了其在常用溶剂中的溶解性,使其可以通过溶液法制备有机发光二极管(OLEDs). 光物理和热力学测试表明,2TC-Fu 的三线态为 2.89 eV,且具有较小的 ΔE_{ST} (0.27 eV)和较高的玻璃化转变温度(142 °C). 以 2TC-Fu 作为非掺杂发光层,溶液法器件的最大电流效率(CE)和外量子效率(EQE_{max})分别为 8.3 cd/A 和 4.4%,几乎是未嵌段发光单元的 5 倍,充分证明嵌段单元可以有效抑制激子猝灭. 将其作为主体材料,掺杂器件实现了 13.1%的 EQE_{max},这在溶液法 OLEDs 中属于较高水平. 上述研究结果表明,柔性苝基嵌段策略可以有效提高分子的电致发光效率,为可溶液加工型 TADF 分子的开发提供了新的途径.

关键词 热激活延迟荧光; 二苝基苝; 嵌段; 有机发光二极管

Design, Synthesis and Electroluminescence Performance of Flexible Fluorenyl Block Delayed Fluorescence Dimers

Ge, Fengjie^{†,a,b} Zhang, Kaizhi^{†,a,b} Cao, Qingpeng^{a,b} Xu, Hui^a Zhou, Tao^{a,b}
 Zhang, Wenhao^{a,b} Ban, Xinxin^{*,a,b} Zhang, Xiaobo^{*,a,b} Li, Na^{*,a,b} Zhu, Peng^a

(^a College of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang, Jiangsu 222005)

(^b Jiangsu Key Laboratory of Function Control Technology for Advanced Materials, Lianyungang, Jiangsu 222005)

Abstract Organic light-emitting diodes (OLEDs) have a series of advantages such as high resolution, wide viewing angle, lightweight, and flexible solution processing that can realize a large area of self-illumination display. As the third generation of luminescence materials, thermally-activated delayed fluorescence (TADF) material can harvest 100% of triplet excitons through reverse intersystem crossing (RISC). However, the triplet excitons exhibit severe aggregation-caused quenching (ACQ) behavior in the tightly stacked state, which undoubtedly reduces the device's performance. In this work, we synthesized the block dimer TADF material 2TC-Fu, among the molecular structure, diphenylfluorene serves as the block framework and triazinocarbazole (TRZ-CZ) serves as the TADF emissive unit. First, carbazole is connected to the end of 1,6-dibromohexane, and then the symmetric structure is synthesized from nucleophilic substituted bisphenol fluorene, after, monofluorotriazine is attached to both ends of the symmetric structure by a nucleophilic substitution reaction to generate the target product 2TC-Fu finally. Because the addition of diphenyl fluorene obviously shows a spatial torsion angle, the irregular distribution of the emitting unit is realized by bridging the flexible alkyl chain in the middle of TADF, thus effectively avoiding the ACQ of the TADF unit and improving its solubility in the solvent. Thermodynamic properties show that 2TC-Fu has a high glass transition temperature (142 °C) and a thermal decomposition temperature of 442 °C, proving that it can be sufficient to withstand the heat treatment procedures during device preparation. In addition, the device 2TC-Fu based exhibits a high CE_{max} and EQE_{max} of 8.3 cd/A and 4.4% respectively, which exceeds 3 times the efficiency of non-block TADF unit-based, demonstrating the feasibility of the flexible fluorenyl block strategy. Moreover, the devices 2TC-Fu doped with TADF material 5CzBN achieved 13.1% of EQE_{max} and 3489 cd/m² of brightness. In summary, the design of a flexible fluorenyl block strategy to avoid large-scale aggregation of luminescent nuclei significantly improves the device efficiency, which provides a new way for the development of TADF molecules. Although the aggregation-induced fluorescence quench-

* E-mail: banxx@jou.edu.cn; zhxiaobo@jou.edu.cn; linahhit@126.com

† 葛凤洁与张开志为共同贡献者.

Received February 26, 2023; published May 22, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (21805106), Lianyungang Project for Transformation of Scientific and Technological Achievements (CA202103), Lianyungang 521 Funding Project (LYG06521202161) and Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province (JNHB 114).

项目受国家自然科学基金(21805106)、连云港科技成果转化项目(CA202103)、连云港 521 资助项目(LYG06521202161)和江苏省六大人才高峰项目(JNHB 114)资助.

ing was effectively inhibited by increasing the molecular spacing between luminescent units and increasing the solubility of molecules by using large fluorenyl groups and alkoxy chains, we will not stop researching the blocking strategy. In the future, we will continue to explore the factors that affect the performance of TADF devices in all aspects, such as the type of block groups and the steric hindrance of substituents.

Keywords thermally-activated delayed fluorescence; diphenylfluorene; block; organic light-emitting diodes

1 引言

有机发光二极管(OLEDs)拥有高分辨率、宽视角、轻质等一系列优点,加上如今又可以实现溶液法进行柔性制备,被普遍认为是可以实现大面积自发光显示的固态光源之一^[1-6]。历经多年发展,OLEDs材料已经演变到了第三代,第一代的传统荧光材料由于最大只能实现25%的内量子效率(IQE),已经逐渐退出市场。第二代磷光材料,虽然可以通过金属-轨道强耦合的方式来实现100% IQE,但由于含有昂贵的铱、钕和铂等重金属元素,使得其造价成本较高^[7-11]。加上真空蒸镀的器件制备方式过于复杂,过多的发光层组分和激子传输层都大大增加了器件结构和制造的难度,更是提高了 OLEDs 的生产成本^[12-14]。相比于真空蒸镀法,溶液法制备器件的工艺采用发光组分通过溶液混合的方式有效简化了发光层的制备难度。为了维护环境安全、降低生产成本以及充分实现较高的量子转换效率,迫切需要新一代可溶液处理的纯有机材料^[15-19]。热激活延迟荧光(TADF)材料就是新一代的纯有机发光材料,它不仅可以通过反向系间窜越(RISC)过程,有效地利用三重态能量实现100%的激子利用率^[20-23],溶解度高的还可以直接通过溶液处理来制备器件工艺,在简易制造过程的同时极大地降低了生产成本。

目前,用于构筑 TADF 材料的单元主要是具有高三线态能级的强给电子和吸电子能力的基团,通过恰当的分子构型可以开发出适合溶液法制备的新型材料体系^[24]。此外,为了实现快速有效的 RISC 过程,使三线态(T_1)到单线态(S_1)的能量尽可能全部转换, S_1 和 T_1 能级之间的能级差(ΔE_{ST})应尽可能小。因此,开发可溶液加工的 TADF 材料通常在保持高溶解度的同时要满足高度扭曲的 D-A 型分子结构^[25-28]。另外,具有适当电离势和电子亲和力的 D-A 单元的结构可以通过一定的方式连接成推拉电子体系,实现前沿轨道的有效分离,从而调控分子中单重态和三重态能级之间的带隙^[29-36]。众所周知,咔唑和三嗪基团具有良好的热稳定性,而且它们的光物理和电化学性能均可通过基团修饰加以调控,在设计合成高效的 TADF 发光材料方面极具潜力^[37-41]。Sun 课题组^[42]基于三嗪为受体,咔唑为给体,合成了树枝状大分子 tBuCz2m2pTRZ,通过溶液法过程实现了最大28.7%的外量子效率,这是目前所知的基于咔唑和三嗪小分子溶液法制备的器件所实现的最高效率之一。在蓝光 TADF 材料的设计合成中,通过增加各类取代基的方

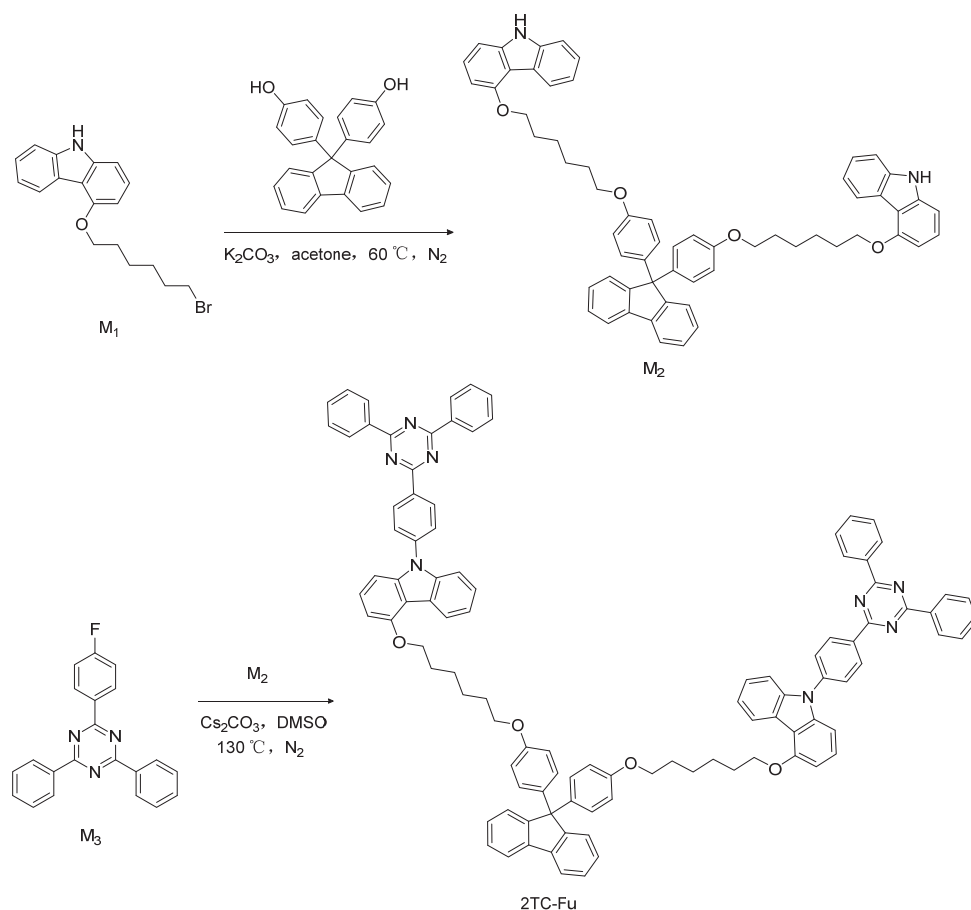
式来达到调节目标分子的 ΔE_{ST} 、溶解性、前沿轨道分布、电致发光颜色及其它 OLEDs 性能等方面;利用大体积的取代基可以增大发光单元间的分子间距,有效抑制了聚集诱导的荧光猝灭;同时不同长度的烷氧基链可增加分子的溶解度并改变材料的光物理性能^[43-50]。因此,选取合适的取代基会对蓝光 TADF 材料的物理化学性质及其器件性能的调控等起到举足轻重的作用,是实现纯有机电致发光高效稳定的重要手段。

本工作中,我们提出了柔性苝基嵌段的策略,在抑制延迟荧光分子浓度猝灭问题的同时实现了小分子材料的溶液加工化。以 TRZ-Cz^[51-52]作为发光单元,烷基链作为桥联介质,二苯基苝作为嵌段单元,合成了一种新型的 TADF-Blocking-TADF 的二聚体材料 2TC-Fu。理论计算结果表明,对位连接的扭曲结构使得给受体之间具有较大的二面角,确保电荷转移特性的前提下有效降低共轭长度,提高三重态能量($E(T_1)=2.89$ eV),实现了前沿轨道的有效分离以及较小的 ΔE_{ST} (0.273 eV)。此外,二苯基苝的引入可以增加空间位阻,有效地降低了 TADF 基团间相互作用引起的激子猝灭,进而促进了 RISC 过程。咔唑和三嗪具有良好的化学稳定性,使得 2TC-Fu 的热分解温度和玻璃化转变温度分别为 442 °C 和 142 °C。通过溶液法制备的单发光层非掺杂蓝光器件的发射峰位于 479 nm,相关色坐标(CIE)为(0.19, 0.31),实现了最大 8.3 cd/A 的电流效率(CE)和 4.4% 的外量子效率(EQE_{max}),比未嵌段的发光单元材料高 4 倍,充分说明柔性苝基嵌段有效降低了激子猝灭。此外,2TC-Fu 作为主体的掺杂器件实现了 13.1% 的 EQE_{max},说明该类分子可以作为良好的溶液加工型 OLEDs 的主体材料。综合本实验说明,柔性苝基嵌段策略可以有效提高分子的电致发光效率,为传统小分子 TADF 材料实现溶液法加工提供可行的设计思路。

2 结果与讨论

2.1 材料的合成与表征

2TC-Fu 的分子结构及合成路线如 Scheme 1 所示,合成方法简易,产率较高。首先将 M_1 与双酚苝进行亲核取代得到 M_2 ,接着根据文献环化加成制得 M_3 ^[53],最后在弱碱碳酸铯环境下, M_2 与 M_3 在二甲基亚砜(DMSO)溶剂中通过亲核取代反应生成目标产物 2TC-Fu。合成的产物 M_2 与目标产物 2TC-Fu 均通过核磁共振谱图表征确认。



图式 1 2TC-Fu 的合成路线图

Scheme 1 Synthetic route of 2TC-Fu

2.2 热力学性质

为了确定材料在器件制备过程中是否可以承受较高的退火温度, 我们首先测试了 2TC-Fu 的热分解温度 (T_d , 5% 的质量损失) 和玻璃化转变温度 (T_g). 在氮气气氛下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率对产物进行了热重分析 (TGA) 和差示扫描量热法 (DSC) 测量, 如图 1 显示, 2TC-Fu 拥有良好的热稳定性, 其热分解温度和玻璃化转变温度分别为 $442\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $142\text{ }^{\circ}\text{C}$, 优于大部分的有机小分子材料, 这得益于发光单元以及嵌段骨架二苯基苄均具有较强的刚性平面, 这不仅能保证分子形态的稳定性, 还能使 2TC-Fu 在器件制备时, 可以耐受较高的退火温度, 避免了相分离的出现, 因此确保了器件能够实现较高的电致发光效率.

2.3 理论计算与电化学性质

利用密度泛函理论 (DFT) 在 B3LYP/6-31G(d) 水平上计算了 2TC-Fu 的几何构型和前沿分子轨道云分布, 如图 2 所示, 对称结构 2TC-Fu 的最低未占据分子轨道 (LUMO) 主要集中在具有刚性平面的缺电子三嗪基团上, 最高占据分子轨道 (HOMO) 主要集中在电子给体咔唑基团上. 进一步计算的 LUMO+1 与 HOMO-1 轨道能级基本保持不变, 可以证明两个发光单元的 TADF 是

等效的. 并且, 两个轨道具有少量的重叠, 会使单线态与三线态的能级差减小, 进而更加有利于 RISC 过程, 促使更多有效的三线态激子被利用. 咔唑与三嗪之间的二面角为 36° , 双酚苄的二面角大致在 60° 左右. 从优化的空间结构可以看出, 刚性的发光单元通过柔性烷基链的桥连, 可以有效减少 TADF 单元的堆积, 抑制分子间相互作用导致的激子猝灭. 理论计算得到 2TC-Fu 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.24 eV 和 -1.91 eV . 较深的 HOMO 轨道使得 2TC-Fu 可以作为很好的空穴传输材料. 利用时间依赖密度泛函理论 (TD-DFT) 计算得到 2TC-Fu 的 S_1 和 T_1 能量分别为 2.92 eV , 2.65 eV , 因此计算得到的 ΔE_{ST} 仅为 0.272 eV , 较小的 ΔE_{ST} 意味着材料可以通过 RISC 来实现较好的延迟荧光特性, 可以更充分地利用三线态激子, 并且较高的单线态能量可以使得 2TC-Fu 作为很好的主体材料. 相比于发光单元 TRZ-Cz (ΔE_{ST} 为 0.38 eV), 2TC-Fu 在 HOMO 和 LUMO 基本保持不变的情况下显著降低了 ΔE_{ST} , 有利于提高材料的 TADF 性质. 另外, 我们以六氟磷酸四丁基铵 (TBAPF6) 为支撑电解质, 以二氯乙烷进行阳极扫描, 采用循环伏安法 (CV) 研究了 2TC-Fu 的电化学特性. 从图 S1 (见支持信息) 可以看出, 化合物具有明显的氧化行为,

cm^{-1} 处为苯环二取代峰, 771 和 688 cm^{-1} 处为 N—H 面内弯曲振动峰. 由这几处峰值可以看出 2TC-Fu 带有苯环与 N 原子的存在. 且在 1222 cm^{-1} 处可以看到明显的 C—O—C 键伸缩振动峰, 同时在指纹区 1172 cm^{-1} 处表现出的烷基面外弯曲振动也可以证明烷基链的存在.

为了获得 2TC-Fu 的光物理性质, 在甲苯(TOL)溶液中分别测量了化合物 2TC-Fu 的紫外吸收(UV)和荧光发射(FL)光谱, 峰值整理在表 1 中. 如图 3(a)所示, 化合物 2TC-Fu 在紫外区 285 和 336 nm 处观察到明显的吸收峰, 这主要归因于苯环与呋喃的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁. 化合物 2TC-Fu 的室温荧光发射峰位于 432 nm 处, 相比于发光单元略有红移. 低温磷光光谱(PH)显示出了精细结构. 从室温荧光和低温磷光的起始位置计算, 2TC-Fu 的 S_1 和 T_1 能量估算为 3.16 和 2.89 eV, 相应地, 化合物 2TC-Fu 的 ΔE_{ST} 可以计算为 0.273 eV, 这与其理论计算的趋势基本相同, 说明 2TC-Fu 的 ΔE_{ST} 完全适用于高效的 RISC 过程. 如图 3(b), 时间分辨(PL)光谱所示, 施加延迟时间的发射光谱与即时光谱相似, 这表明延迟荧光

发射来自 RISC 处理的三重态激子. 另外, 如图 S3(见支持信息)所示, 薄膜状态下显示以 466 nm 为中心的蓝色发射, 与甲苯溶液中的那些相比略有红移, 这主要与分子内的电荷转移有关. 图 3(c)显示了时间依赖发射光谱证明的 2TC-Fu 的延迟荧光性质, 2TC-Fu 在纯膜中的曲线表现出具有长寿命发射的多指数衰减, 延迟寿命为 $0.31\text{ }\mu\text{s}$, 体现了材料明显的延迟荧光特性. 在图 3(d)中 370 nm 左右的吸收峰主要归因于较强的分子内电荷转移态, 这可能与 TADF 机制有关. 图 3(e)给出了 2TC-Fu 在不同溶剂中的荧光发射光谱, 随着溶剂极性逐渐增加, 分子表现出明显的溶致变色效应, 具有典型的 TADF 材料的内在特性. 为了探索溶剂极性对光谱的其他影响, 我们计算了 2TC-Fu 在不同溶剂中的光谱特性, 数据汇总在表 2 中, 并且绘制了一张 Lippert-Magada 图, 图 3(f)中溶剂极性参数 $\Delta f(\epsilon, n)$ 拟合的函数即为 Stokes 位移.

$$\Delta\nu = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{f}} = (2(\Delta\mu)^2 \div (hca^3)) \times \Delta f(\epsilon, n) + A \quad (1)$$

$$\Delta f(\epsilon, n) = (\epsilon - 1) \div (2\epsilon + 1) - (n^2 - 1) \div (2n^2 + 1) \quad (2)$$

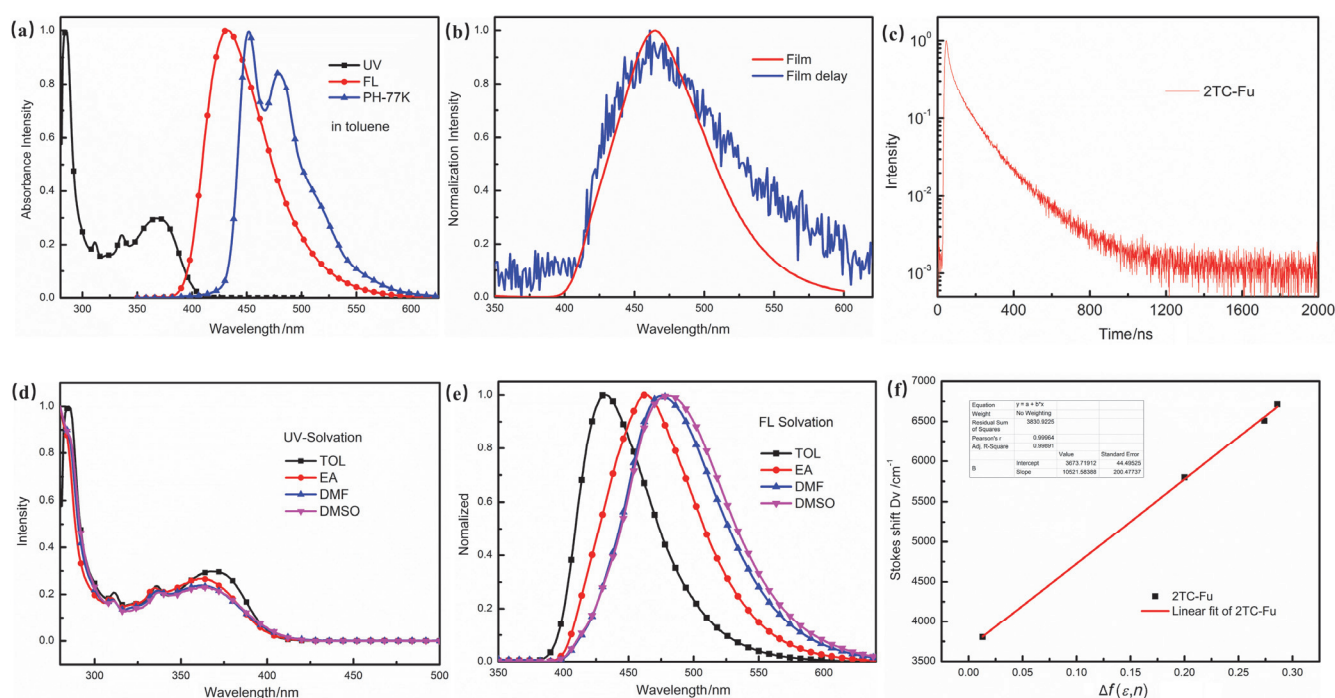


图 3 室温下 2TC-Fu 在甲苯中的紫外-可见吸收和荧光光谱以及在 77 K 下 2TC-Fu 在甲苯中的归一化磷光光谱(a)、室温下 2TC-Fu 的固体荧光和延迟荧光曲线(b)、2TC-Fu 的瞬态曲线(c)、2TC-Fu 归一化的紫外溶剂化(d)和荧光溶剂化(e)、2TC-Fu 在各种溶剂中的 Lippert-Magada 图(f)

Figure 3 UV-Vis absorption and fluorescence spectra (a) of 2TC-Fu in toluene at room temperature, and normalized phosphorescence spectra (a) of 2TC-Fu at 77 K, film fluorescence and delayed fluorescence spectra (b) of 2TC-Fu at room temperature, transient spectra (c) of 2TC-Fu measured at 77 K, normalized UV solvation curves (d) and FL solvation curves (e) of 2TC-Fu, Lippert-Magada plot (f) of 2TC-Fu in various solutions

表 2 2TC-Fu 在不同溶剂中的光谱特性

Table 2 Spectral properties of 2TC-Fu in different solvents

Solvent	$\Delta f(\epsilon, n)^a$	$\lambda_{\text{abs}}^b/\text{nm}$	$\lambda_{\text{f}}^c/\text{nm}$	$\Delta\nu^d/\text{cm}^{-1}$
Toluene	0.013	371	432	3806
EA	0.200	365	463	5799
DMF	0.274	364	477	6508
DMSO	0.286	363	480	6715

^a Δf is the orientation polarizability parameter of the solvent; ^b λ_{abs} is absorption wavelength; ^c λ_{f} is fluorescent wavelength; ^d $\Delta\nu$ is the Stokes shift.

其中, h 是普朗克常数, c 是光速, ν_{abs} 和 ν_{f} 分别是紫外吸收波长和荧光发射波长. $\Delta\mu$ 是基态和激发态之间的偶极矩之差, ε 表示静态介电常数, a 为 Onsager 半径, A 为常数, n 表示溶剂的折射率, 相关的光谱数据总结在表中. 根据式(2), 不同溶剂的 Δf 计算为 $\Delta f(\text{Toluene})=0.013$ 、 $\Delta f(\text{EA})=0.200$ 、 $\Delta f(\text{DMF})=0.274$ 、 $\Delta f(\text{DMSO})=0.286$.

从图中的数据来看, 2TC-Fu 的斜率值为 10521 cm^{-1} , 通过计算我们得到 $\Delta\mu$ 的数值为 9.59 D . 斯托克斯位移与取向的线性关系证明, 溶剂极性对光谱的影响主要是由于分子与溶剂之间的偶极-偶极的相互作用.

2.5 电致发光性质

为了测试材料的电致发光性能, 我们采用溶液法制备 OLEDs 器件, 并测试分析其器件性能. 首先我们分别以 2TC-Fu 和 TRZ-Cz 作为发光材料, 制备非掺杂的 OLEDs 器件, 器件结构为: ITO/PEDOT:PSS(20 nm)/Emitter Layer(60 nm)/TPBi(40 nm)/Cs₂CO₃(2 nm)/Al(100 nm). 其中 ITO 为阳极, PEDOT:PSS 为空穴传输层(HTL), 2TC-Fu 和 TRZ-Cz 分别为蓝色有机发光层(EML), TPBi 为电子传输层(ETL), Cs₂CO₃ 为电子注入层(EIL), Al 为阴极, 其中有机材料层, HTL 和 EML 层通过旋涂法沉积, ETL 则是通过真空沉积法. 另外, 为了进一步探索基于 2TC-Fu 溶液处理的器件性能, 我们通过掺杂 TADF 客体材料 5CzBN 来实现更优越的器件性能. 相应的器件结构为: ITO/PEDOT:PSS(20 nm)/2TC-Fu: $x\%$ (w) 5CzBN(60 nm)/TPBi(40 nm)/Cs₂CO₃(2 nm)/Al(100 nm). 两种器件能级及分子结构如图 4 所示.

图 5(a)~5(c)显示了分别基于 2TC-Fu 和 TRZ-Cz 溶液处理的非掺杂 OLEDs 器件的电流-电压-亮度(J - V - L)曲线和相关的 CE、PE、EQE 图谱. 由于严重的聚集猝

灭, 基于 TRZ-Cz 的设备仅实现了 220 cd/m^2 的亮度, 最大 EQE 不到 1%. 然而非掺杂的 2TC-Fu 器件却表现出了 8.3 cd/A 的 CE, 且最大亮度为 1378 cd/m^2 , EQE_{max} 为 4.4%, 这种表现远远超越了未嵌段的 TADF 发光单元 TRZ-Cz. 可以很明显地看出, 具有柔性苄基嵌段的 2TC-Fu 显示出了更低的效率滚降, 这证明了柔性苄基嵌段的方式可以很好地避免三重态激子的湮灭. 图 5(d) 显示 2TC-Fu 在 6~9 V 电压下的电致发光光谱(EL), 峰值位置基本没有发生偏移, 保持在 479 nm 处, 属于较为标准的蓝光发射, 相应的色坐标位置(CIE)为(0.19, 0.31), 同时, EL 光谱与 PL 光谱峰形一致, 表明 EL 源于发光层. 由于二苯基苄的刚性连接, 减少了 TRZ-Cz 发光核的堆积, 因此一定程度上减少了三线态激子聚集猝灭的现象, 这也是 2TC-Fu 拥有较高外量子效率的重要原因, 另外, 通过烷基链的连接, 减弱了分子整体的刚性, 使得更容易溶解于有机溶剂中, 在加热退火过程中大大削弱了相结晶现象的出现, 因此旋涂制备的有机层更加平滑和稳定.

基于 2TC-Fu 在非掺杂器件中优异的表现, 我们制备了以 2TC-Fu 为主体, 掺杂不同比例 5CzBN 为客体的 OLEDs 器件, 数据汇总于表 3 中. 如图 6(a)~6(c)所示, 掺杂了质量分数为 10% 5CzBN 的器件显示出了 3.8 V 的低启亮电压以及 15.9 cd/A 的 CE, 相应的 PE 和 EQE_{max} 分别为 12.5 lm/W , 7.2%, 随着掺杂浓度的增加, HOMO 能级逐渐加深, 导致具有更高的界面势垒, 启亮电压逐渐变大, 相应的电流密度明显降低. 在掺杂 20% 5CzBN 的器件设备表现出了最优异的性能, 电子和空穴的传输更加平衡, 达到了 33.9 cd/m^2 的 CE 以及 21.3 lm/W 的 PE, 对应的 EQE_{max} 为 13.1%, 相比于非掺杂的自发光器件, 掺杂之后的 EQE_{max} 提高了三倍, 是目前报道过的大

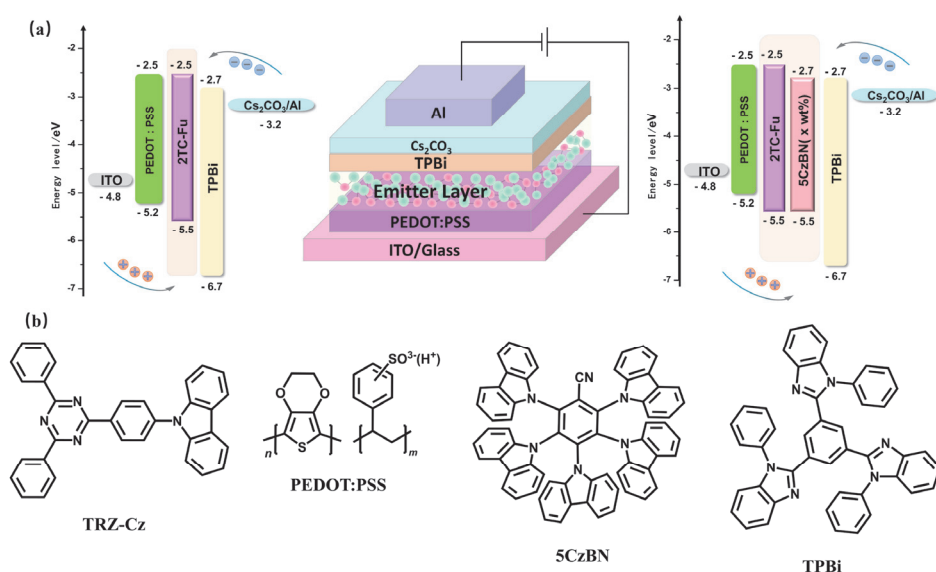


图 4 溶液处理的 TADF-OLEDs 器件能级图、结构图(a)和所用的有机材料(b)

Figure 4 The energy level diagram, structure diagram (a) and organic materials used in the solution-processed TADF-OLEDs devices (b)

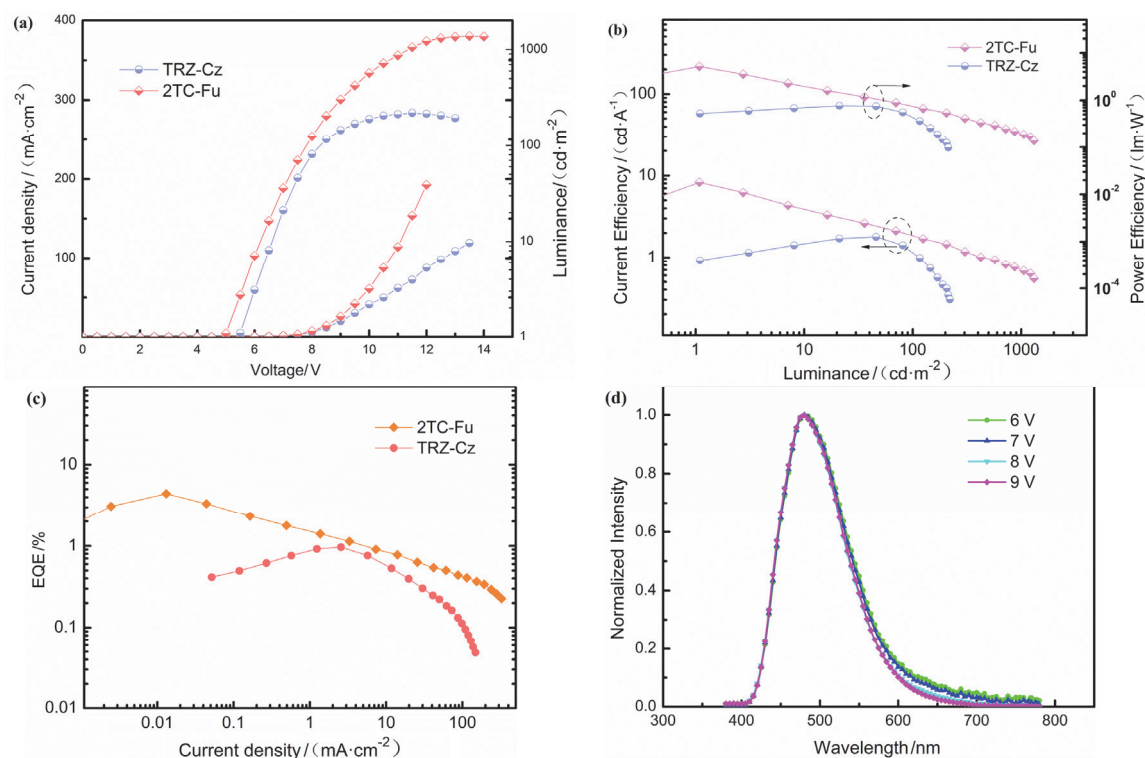


图 5 (a)非掺杂器件的电流密度-电压-亮度(J - V - L)曲线、(b)非掺杂器件的电流效率(CE)和功率效率(PE)、(c)非掺杂器件的外量子效率(EQE)与相对电流密度曲线、(d)非掺杂器件的电致发光(EL)光谱

Figure 5 (a) Current density-voltage-luminance (J - V - L) curves of undoped OLEDs, (b) current efficiency (CE) and power efficiency (PE) curves of undoped OLEDs, (c) external quantum efficiency (EQE) versus current density of undoped OLEDs, (d) electroluminescent (EL) spectra of undoped OLEDs

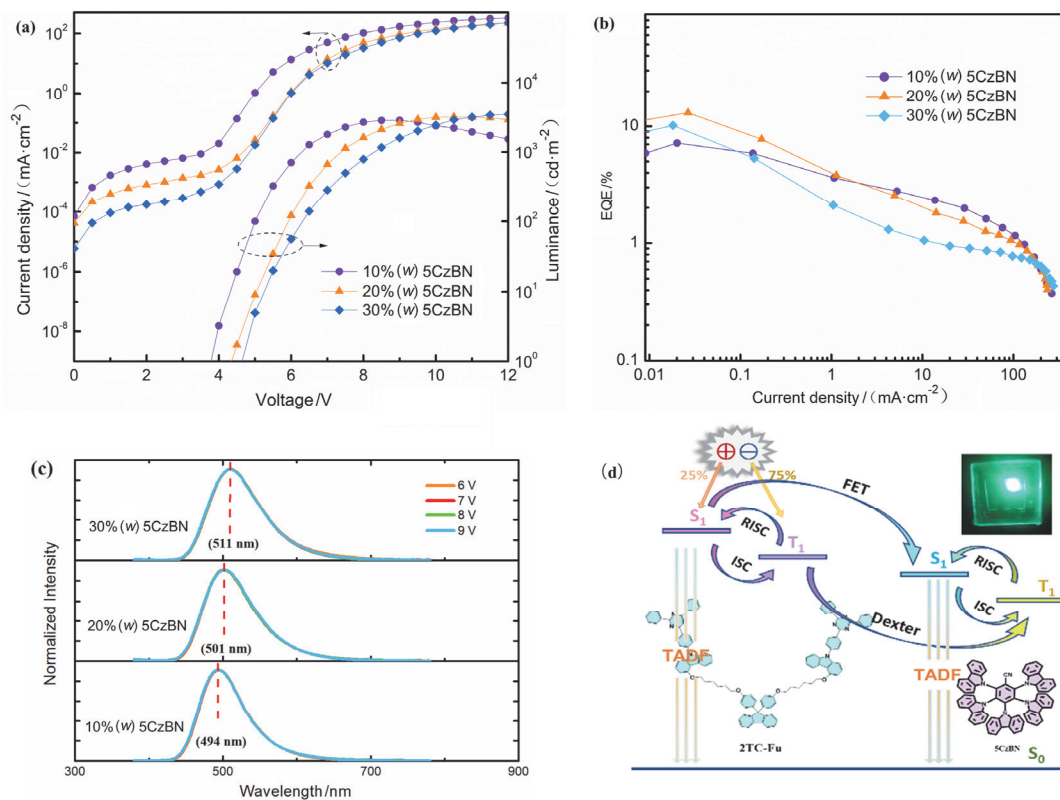


图 6 (a)掺杂器件的 J - V - L 曲线、(b)掺杂器件的 EQE 曲线、(c)掺杂器件的 EL 光谱和(d)能量传递图

Figure 6 (a) J - V - L curves of doped OLEDs, (b) EQE curves of doped OLEDs, (c) EL spectra of doped OLEDs and (d) energy transfer diagram

表3 2TC-Fu 器件的电致发光性能

Table 3 EL performances of the devices using 2TC-Fu-based devices

Device	V_{on}^a/V	$CE_{max}^b/(cd\cdot A^{-1})$	$PE_{max}^c/(lm\cdot W^{-1})$	$EQE_{max}^d/\%$	$L_{max}^e/(cd\cdot m^{-2})$	$CIE^f(x, y)$	EL_{max}/nm
TRZ-Cz	5.4	1.7	0.8	0.9	220	(0.17, 0.26)	477
2TC-Fu	5.0	8.3	5.2	4.4	1378	(0.19, 0.31)	479
2TC-Fu:10% (w) 5CzBN	3.8	15.9	12.5	7.2	2862	(0.18, 0.42)	494
2TC-Fu:20% (w) 5CzBN	4.4	33.9	21.3	13.1	3195	(0.22, 0.47)	501
2TC-Fu:30% (w) 5CzBN	4.6	26.9	16.9	10.2	3489	(0.24, 0.53)	511

^a Turn-on voltage at 1 cd/m²; ^b maximum current efficiency; ^c maximum power efficiency; ^d maximum external quantum efficiency; ^e maximum luminance; ^f the Commission Internationale de L'Eclairage coordinates.

分子里可用溶液法制备的 OLEDs 器件中性能比较优异的材料. 并且随着掺杂浓度的增加, 效率滚降现象变得明显, 亮度达到 100 cd/m² 时, 掺杂质量分数为 20% 5CzBN 的效率滚降为 42%, 而掺杂 30% 5CzBN 时, 效率滚降达到了 82%, 表明过多的掺杂客体材料更容易出现浓度聚集猝灭现象, 不利于提升器件的效率. 此外, 5CzBN 浓度逐渐增大的同时, 发光峰位置出现红移, 促使能量的传输更加有效, 并且在宽电压范围下, 各器件的发光峰位置基本没有发生偏移, 说明器件拥有较高的色纯度和稳定性. 图 6(d)显示了能量转移和载流子俘获两种发射机制, 电激发后, TADF 主体与客体材料之间发生了有效的 Forster 能量转移(FET)过程, 同时由于掺杂浓度变高, 该体系中也存在 dexter 能量转移现象, 因此合适的掺杂比例减少了激子湮灭现象, 促使主客体之间更完全的能量传递.

3 结论

本工作以 1,3,5-三嗪为电子受体, 咔唑为电子给体, 合成了一种蓝色 TADF 材料. 通过引入刚性二苯基苄增加空间位阻, 有效地降低了 TADF 基团的三重态激子猝灭, 以柔性烷基链作为桥连介质连接两个 TADF 单元, 这样既避免了发光核的大规模聚集, 较长的碳链又减弱了分子整体的刚性, 也使得材料更适合溶液法的处理过程. 通过光物理测试表明, 2TC-Fu 呈现出明显的 TADF 性质, 且较小的 ΔE_{ST} (0.27 eV)对激子从三重态到单重态的转移非常有利, 442 °C 的分解温度完全满足溶液法过程中退火温度的要求. 此外, 在非掺杂的器件中 2TC-Fu 表现出 8.3 cd/A 的 CE 和 4.4% 的 EQE_{max} , 超越了未嵌段 TADF 发光单元(TRZ-Cz) 4 倍的效率, 证明了柔性苄基嵌段策略的可行性; 另外, 掺杂了 TADF 材料 5CzBN 的 2TC-Fu 实现了 13.1% 的 EQE_{max} 和 3489 cd/m² 的亮度. 综上所述, 通过柔性苄基嵌段策略避免发光核大规模聚集的设计明显提高了器件的效率, 这为 TADF 分子的开发提供了新的途径. 虽然本工作通过利用大体积的苄基增大了发光单元间的分子间距并利用烷氧基链增加了分子的溶解度, 有效抑制了聚集诱导的荧光猝灭. 但是我们不会止步于此, 在未来阶段, 我们会继续从嵌段基团种类、取代基位阻大小等方面, 全方位地探索影响 TADF 器件性能的因素.

4 实验部分

4.1 4,4'-((((9H-芴-9,9-二基)双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(己烷-6,1-二基))双(氧基))双(9H-咔唑)(M₂)的合成

首先选用碳酸钾制备碱性环境, 在丙酮溶剂中 4-羟基咔唑与 1,6-二溴己烷, 通过亲核加成得到原料 M₁, 然后依次在圆底烧瓶中加入 1.087 g M₁, 1.971 g 双酚苄, 2.365 g 碳酸钾以及 50 mL 丙酮溶剂, 超声使其混合均匀. 在氮气氛围下, 升温至 60 °C, 冷凝回流 26 h. 接着旋转蒸发除去溶剂, 用石油醚和二氯甲烷(体积比 25:3)为洗脱剂, 在柱层析中除去非产物后, 用石油醚和二氯甲烷(体积比 5:1)为洗脱剂, 得到纯白色颗粒状固体 2Cz-Fu(M₂)并烘干备用, 所得产物 1.96 g, 产率 74%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.29 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.75 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.40~7.27 (m, 12H), 7.22~7.17 (m, 2H), 7.10~7.06 (m, 4H), 7.01 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.75~6.69 (m, 4H), 6.65 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.23 (t, $J=6.3$ Hz, 4H), 3.91 (t, $J=6.4$ Hz, 4H), 2.05~1.96 (m, 4H), 1.85~1.77 (m, 4H), 1.72~1.64 (m, 4H), 1.63~1.56 (m, 4H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 155.69, 155.19, 151.96, 138.67, 129.62, 129.13, 128.64, 127.23, 126.65, 124.84, 122.99, 119.60, 114.04, 109.86, 106.39, 103.25, 101.09, 77.26, 77.01, 76.76, 76.42, 67.77, 61.21, 53.41, 29.39, 29.25, 26.04, 25.89.

4.2 4,4'-((((9H-芴-9,9-二基)双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(己烷-6,1-二基))双(氧基))双(9-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9H-咔唑)(2TC-Fu)的合成

根据文献步骤合成 M₃, 再在氮气环境下将 0.202 g F-TRZ(M₃), 0.255 g 2Cz-Fu(M₂), 0.281 g 碳酸铯, 25 mL DMSO 溶剂依次加入圆底烧瓶中, 超声使其混合均匀. 升温至 130 °C, 搅拌 12 h. 反应完成后冷却至室温, 随后将产物缓慢滴入 100 mL 带有冰块的饱和氯化钠中, 使 DMSO 与水互溶, 抽滤以去除 DMSO 溶剂, 析出的淡黄色固体粗产物烘干后, 用石油醚和二氯甲烷(体积比 25:3)为洗脱剂, 在柱层析中除去非产物后, 再用石油醚和二氯甲烷(体积比 5:1)为洗脱剂提纯, 得到淡黄色颗粒状产物 2TC-Fu, 产物经高速离心后烘干, 所得产物 0.39 g, 产率 86%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 9.08~8.99 (m, 4H), 8.85 (dd, $J=8.2, 1.4$ Hz, 8H), 8.43 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.78 (d, $J=7.5$ Hz,

2H), 7.71~7.59 (m, 11H), 7.53 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.45~7.40 (m, 4H), 7.40~7.34 (m, 4H), 7.34~7.29 (m, 5H), 7.21~7.10 (m, 6H), 6.78 (d, $J=8.6$ Hz, 6H), 4.30 (t, $J=6.3$ Hz, 4H), 3.96 (t, $J=6.4$ Hz, 4H), 2.13~2.00 (m, 4H), 1.93~1.81 (m, 4H), 1.74 (dt, $J=14.8, 7.2$ Hz, 4H), 1.64 (dt, $J=12.5, 6.5$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 171.79, 170.95, 157.86, 155.81, 151.96, 141.90, 141.80, 139.99, 139.74, 138.00, 136.18, 134.92, 132.66, 130.58, 129.19, 129.04, 128.72, 127.69, 127.29, 126.93, 126.84, 126.08, 125.18, 123.29, 120.61, 120.12, 114.09, 113.04, 109.31, 102.65, 102.15, 77.31, 77.06, 76.81, 68.00, 67.76, 64.23, 29.44, 29.32, 26.12, 25.98. HRMS (ESI) m/z . calcd for $\text{C}_{103}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_4$, 1495.84; found, 1496.60. Anal. calcd for $\text{C}_{103}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_4$: C 82.70, H 5.53, N 7.49; found: C 82.71, H 5.53, N 7.47.

致谢

我们感谢江苏省一流本科专业建设计划(the project supported by the First-class Undergraduate Majors Construction Program of Jiangsu Province)、江苏省本科生科研与实践创新计划项目(Undergraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province)、江苏省重点学科建设项目(the Key Discipline Construction Program of Jiangsu Province)和江苏省高校优势学科建设项目(PAPD)(Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions)的资助。

References

- Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444.
- Krucaite, G.; Grigalevicius, S. *Synth Met* **2019**, *247*, 90.
- Manikandan, M.; Nirmal, D.; Ajayan, J.; Mohankumar, P.; Prajoon, P.; Arivazhagan, L. *Superlattices Microstruct* **2019**, *136*, 106294.
- Ràfols-Ribé, J.; Will, P.-A.; Hänisch, C.; Gonzalez-Silveira, M.; Lenk, S.; Rodríguez-Viejo, J.; Reineke, S. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaar8332.
- Zhang, L.; Li, M.; Gao, Q. Y.; Chen, C. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 516 (in Chinese). (张亮, 李猛, 高庆宇, 陈传峰, 有机化学, **2020**, *40*, 516).
- Zhang, S. Q.; Li, M. Q.; Zhou, Z. J.; Qu, Z. X. *Acta Chim Sinica* **2023**, *81*, 124 (in Chinese). (张少秦, 李美清, 周中军, 曲泽星, 化学学报, **2023**, *81*, 124).
- Tan, H.-J.; Yang, G.-X.; Deng, Y.-L.; Cao, C.; Tan, J.-H.; Zhu, Z.-L.; Chen, W.-C.; Xiong, Y.; Jian, J.-X.; Lee, C.-S.; Tong, Q.-X. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2200537.
- Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 326.
- Ogorodnikov, I. N.; Kiseleva, M. S.; Yakovlev, V. Y. *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 2030.
- Vázquez, R. J.; Yun, J. H.; Muthike, A. K.; Howell, M.; Kim, H.; Madu, I. K.; Kim, T.; Zimmerman, P.; Lee, J. Y.; Iii, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8074.
- Samanta, P. K.; Kim, D.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4042.
- Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706.
- Nakanotani, H.; Furukawa, T.; Morimoto, K.; Adachi, C. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1501470.
- Cravenceno, A.; Hertzog, M.; Ye, C.; Iqbal, M. N.; Mueller, U.; Eriksson, L.; Börjesson, K. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaaw5978.
- Wang, J.; Li, N.; Chen, Q.; Xiang, Y.; Zeng, X.; Gong, S.; Zou, Y.; Liu, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *450*, 137805.
- Ikeda, N.; Oda, S.; Matsumoto, R.; Yoshioka, M.; Fukushima, D.; Yoshiura, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004072.
- Rajamalli, P.; Senthilkumar, N.; Huang, P. Y.; Ren-Wu, C. C.; Lin, H. W.; Cheng, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10948.
- Aizawa, N.; Matsumoto, A.; Yasuda, T. *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabe5769.
- Phan Huu, D. K. A.; Saseendran, S.; Dhali, R.; Franca, L. G.; Stavrou, K.; Monkman, A.; Painelli, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 15211.
- Bezvikonnyi, O.; Gudeika, D.; Volyniuk, D.; Bucinskas, A.; Grazulevicius, J. V. *Mater. Sci. Eng. B* **2021**, *273*, 115441.
- Fu, Y.; Liu, H.; Yang, D.; Ma, D.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabj2504.
- Kim, E.; Park, J.; Jun, M.; Shin, H.; Baek, J.; Kim, T.; Kim, S.; Lee, J.; Ahn, H.; Sun, J.; Ko, S.-B.; Hwang, S.-H.; Lee, J. Y.; Chu, C.; Kim, S. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabq1641.
- Kawasumi, K.; Wu, T.; Zhu, T.; Chae, H. S.; Van Voorhis, T.; Baldo, M. A.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11908.
- Li, H.; Wang, Y.; Yu, L.; Liu, C.; Zhou, C.; Sun, S.; Li, M.; Tao, Y.; Xie, G.; Xu, H.; Huang, W.; Chen, R. *Chem. Eng. J.* **2021**, *425*, 131487.
- Manivannan, R.; Park, S. H.; Oh, H.; Son, Y.-A. *Dyes Pigm.* **2022**, *205*, 110480.
- Lv, X.; Wang, Y.; Li, N.; Cao, X.; Xie, G.; Huang, H.; Zhong, C.; Wang, L.; Yang, C. *Chem. Eng. J.* **2020**, *402*, 126173.
- Li, N.; Chai, D.; Chen, Z.; Zhou, C.; Ni, F.; Huang, Z.; Cao, X.; Xie, G.; Li, K.; Yang, C. *Chem. Eng. J.* **2020**, *396*, 125276.
- Liang, Z. P.; Tang, R.; Qiu, Y. C.; Wang, Y.; Lu, H. B.; Wu, Z. G. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1401 (in Chinese). (梁志鹏, 唐瑞, 邱雨晨, 王阳, 陆洪彬, 吴正光, 化学学报, **2021**, *79*, 1401).
- Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931.
- Lee, S. Y.; Adachi, C.; Yasuda, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4626.
- Ha, T. H.; Bin, J.-K.; Lee, C. W. *Org. Electron.* **2022**, *102*, 106450.
- Armaković, S. J.; Mary, Y. S.; Mary, Y. S.; Pelemiš, S.; Armaković, S. *Comput. Theor. Chem.* **2021**, *1197*, 113160.
- Skuodis, E.; Bezvikonnyi, O.; Tomkeviciene, A.; Volyniuk, D.; Mimaite, V.; Lazauskas, A.; Bucinskas, A.; Keruckiene, R.; Simi, G.; Grazulevicius, J. V. *Org. Electron.* **2018**, *63*, 29.
- Moon, C.-K.; Suzuki, K.; Shizu, K.; Adachi, C.; Kaji, H.; Kim, J.-J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606448.
- Yang, H.-Y.; Zhang, M.; Zhao, J.-W.; Pu, C.-P.; Lin, H.; Tao, S.-L.; Zheng, C.-J.; Zhang, X.-H. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 911.
- Wang, T. T.; Hua, X. C.; Yu, Y. J.; Yuan, Y.; Fung, M. Q.; Jiang, Z. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1436 (in Chinese). (王彤彤, 华晓晨, 郁友军, 袁耀, 冯敏强, 蒋佐权, 有机化学, **2019**, *39*, 1436).
- Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.
- Liu, Y.; Li, C.; Ren, Z.; Yan, S.; Bryce, M. R. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18020.
- Cao, X.; Chen, Z.; Gong, S.; Pan, K.; Zhou, C.; Huang, T.; Chai, D.; Zhan, Q.; Li, N.; Zou, Y.; Liu, H.; Yang, C. *Chem. Eng. J.* **2020**, *399*, 125648.
- Al-Otaibi, J. S.; Mary, Y. S.; Mary, Y. S.; Soman, S.; Acharjee, N.; Narayana, B. *Chem. Phys. Lett.* **2022**, *793*, 139469.
- Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Monkowius, U.; Ramazanov, R.; Valiev, R.; Shafikov, M. Z.; Kwok, W.-M.; Ma, C. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *478*, 214975.
- Sun, D.; Duda, E.; Fan, X.; Saxena, R.; Zhang, M.; Bagnich, S.; Zhang, X.; Kohler, A.; Zysman-Colman, E. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2110344.
- Wei, J.; Liu, D.; Sun, K.; Tian, W.; Jiang, W.; Sun, Y. *Dyes Pigm.* **2020**, *182*, 108624.
- Liu, B.; Li, J.; Liu, D.; Mei, Y.; Lan, Y.; Song, K.; Li, Y.; Wang, J. *Dyes Pigm.* **2022**, *203*, 110329.
- Shin, K.; Lee, E.; Lee, T.; Lee, Y. H.; Kim, D. H.; Kim, C.; Jung, J.; Jung, B. J.; Lee, M. H. *Dyes Pigm.* **2023**, *209*, 110937.
- Chen, Y.; Li, N.; Huang, Z.; Xie, G.; Yang, C. *Chem. Eng. J.* **2022**, *430*, 133078.
- Wang, T.-T.; Xie, G.; Li, H.-C.; Yang, S.-Y.; Li, H.; Xiao, Y.-L.; Zhong, C.; Sarvendra, K.; Khan, A.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *CCS Chemistry* **2021**, *3*, 1757.
- Zhang, K.; Zhou, T.; Cao, Q.; Ge, F.; Xu, H.; Chu, J.; Wang, J.; Pei,

- M.; Ban, X.; Zhang, T. *Org. Electron.* **2023**, *112*, 106687..
- [49] Pathak, S. K.; Liu, H.; Zhou, C.; Xie, G.; Yang, C. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 7363.
- [50] Zhao, G.; Liu, D.; Wang, P.; Huang, X.; Chen, H.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Jiang, W.; Sun, Y.; Duan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212861.
- [51] Liang, J.-J.; Li, Y.; Yuan, Y.; Li, S.-H.; Zhu, X.-D.; Barlow, S.; Fung, M.-K.; Jiang, Z.-Q.; Marder, S. R.; Liao, L.-S. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 917.
- [52] Niu, R.; Li, J.; Liu, D.; Dong, R.; Wei, W.; Tian, H.; Shi, C. *Dyes Pigm.* **2021**, *194*, 109581.
- [53] Li, Y.; Liang, J. J.; Li, H. C.; Cui, L. S.; Fung, M. K.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Adachi, C.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 5536.

(Cheng, B.)