



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102786927 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201210305979. 4

(22) 申请日 2012. 08. 24

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号北京化工大学

(72) 发明人 陆军 李震 卫敏 段雪

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有
限公司 11275

代理人 张水梯

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

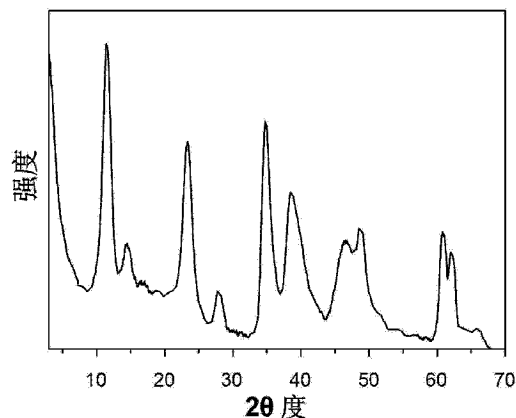
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料
及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了属于无机 / 有机复合发光材料技术领域的一种 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料及其制备方法。本发明选取与 4-羟基香豆素中性分子相似分子长度的表面活性剂, 通过共沉淀的方法共插层得到均匀分散于水滑石层间的超分子复合发光材料。本发明利用水滑石层状材料的空间限域作用以及主客体之间的相互作用, 实现 4-羟基香豆素中性分子的固定化, 同时实现了发射转变为蓝光发射, 并且有效地提高了中性荧光小分子的荧光性能, 为将水滑石应用于固体发光器件领域提供理论研究基础。



1. 一种 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料,其特征在于,该发光材料的化学式为: $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+}(A^-)_xB_y \cdot mH_2O$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.33$, $y/x=0.05-1$, $m=3-6$ 为层间结晶水数量, M^{2+} 代表二价金属阳离子, M^{3+} 代表三价金属阳离子, A^- 代表全氟己烷磺酸根阴离子或全氟辛烷磺酸根阴离子, B 代表 4-羟基香豆素;该发光材料的晶体结构为类水滑石材料的晶体结构,金属阳离子和氢氧根离子以共价键构成八面体,通过共用边形成片状结构,4-羟基香豆素与全氟己烷磺酸根阴离子或全氟辛烷磺酸根阴离子共同插入水滑石层间构成均匀分散的插层超分子层状复合蓝光发光材料。

2. 根据权利要求 1 所述的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料,其特征在于,所述的 M^{2+} 为 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 或 Ca^{2+} , M^{3+} 为 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 。

3. 一种 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料的制备方法,其特征在于,其具体制备步骤为:

I. 配制二价金属阳离子 M^{2+} 与三价金属阳离子 M^{3+} 摩尔比为 2:1-3:1 的溶液,其中二价金属阳离子浓度为 0.01-0.09M;

II. 配制 4-羟基香豆素和表面活性剂的混合溶液,溶剂为体积比为 1:1 的乙醇和水,其中表面活性剂与步骤 I 中三价金属阳离子 M^{3+} 的摩尔比为 1:1,4-羟基香豆素与表面活性剂的摩尔比为 (0.05:1)-(1:1),4-羟基香豆素的浓度为 0.0006-0.045M;

III. 将步骤 I 和 II 配制的溶液混合;

IV. 配制浓度为 0.1-1.0M 的 NaOH 溶液,然后通过恒压漏斗,在氮气保护条件下向步骤 III 得到的混合溶液中缓慢滴加至 pH 值为 9.5-11.0,然后转移到高压反应釜中,110-140℃ 反应 20-40 小时;

V. 产物分别用去 CO_2 去离子水和乙醇离心洗涤 3-6 次,至洗涤液无色,将离心得到的滤饼 50-70℃ 真空干燥 15-20 小时,即得到 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述的 M^{2+} 为 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 或 Ca^{2+} , M^{3+} 为 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 。

5. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述的表面活性剂为全氟己烷磺酸钾、或全氟辛烷磺酸钾。

4- 羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机 / 有机复合发光材料技术领域, 特别涉及一种 4- 羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 4- 羟基香豆素中性分子是一种激光染料, 自从美国柯达公司将这种染料掺杂在主体材料中用于 OLED 研究以来, 便作为一种性能优异的绿光电致发光材料, 广泛应用在多色及大屏幕显示和照明器件方面。特别是在有机发光二极管 (OLED) 器件研究方面, 由于其荧光量子效率几乎达到 100%, 已被用来制作高性能的绿色有机电致发光器件。在有机电致发光材料中, 红、绿、蓝三基色发光材料可以按不同比例产生许多种颜色的光, 相比红光, 绿光发光材料, 性能优良的蓝光材料明显比较缺乏, 因此引起了广泛的研究。据目前报道, 主要通过掺杂来提高中性的香豆素的发光效率, 该方法不易达到分子级别的分散, 难以精确控制香豆素分子的分散, 不均匀且不稳定, 因此如何有效获得蓝光发射材料是目前迫切需要解决的问题。

[0003] 层状复合金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxides, 简称为 LDHs, 又称水滑石) 是一类典型的阴离子型层状材料, 是带正电的二维氢氧化物层板与层间阴离子通过静电相互作用有序堆积形成三维晶体结构, 二价和三价金属离子的氢氧化物相互间高度分散并以离子键构成主体层板, 层间阴离子有序排布, 以静电力平衡主体层板电荷, 整体呈现电中性。LDHs 主体层板内的二价及三价金属离子的种类、比例和分布以及插层分子均可以人为调控, 因此可以设计合成多种功能性复合材料。

[0004] 因此, 若将 4- 羟基香豆素中性分子和表面活性剂 - 全氟烷烃磺酸阴离子作为客体引入层状材料水滑石的层间, 形成无机 / 有机复合物, 可实现发光分子在分子尺度上定向排列和均匀分散; 利用主体 - 客体、客体 - 客体的相互作用, 可以调控发光客体的发光性能; 通过调控发光客体与表面活性剂的比例, 最大限度提高客体的发光效率; 同时, 还可提高客体分子的物理和化学稳定性。目前, 将 4- 羟基香豆素中性分子和表面活性剂分子引入层状材料水滑石层间的研究至今还未见报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种 4- 羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料及其制备方法。本发明不仅实现了发光客体的高效利用, 提高了发光客体的发光效率, 降低了成本, 而且实现了 4- 羟基香豆素中性分子发光的转变 (由绿光变为蓝光), 同时增强了客体的荧光性能。本发明将水滑石作为一种新型的材料用于改变客体的发光特性, 起到调控发光客体发光性能的作用。

[0006] 本发明选取与 4- 羟基香豆素中性分子相似分子长度的表面活性剂, 通过共沉淀的方法共插层得到均匀分散于水滑石层间的超分子复合发光材料。该材料能充分利用水

滑石层间的空间限域作用和主客体之间的相互作用,以及表面活性剂的预撑和隔离及携带 4-羟基香豆素中性分子的作用,实现发光客体的固定化,得到蓝色发光材料。

[0007] 本发明制备的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料的化学式为: $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+}(A^-)_xB_y \cdot mH_2O$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.33$, $y/x=0.05-1$, $m=3-6$ 为层间结晶水数量, M^{2+} 代表二价金属阳离子, M^{3+} 代表三价金属阳离子, A^- 代表全氟己烷磺酸根阴离子或全氟辛烷磺酸根阴离子, B 代表 4-羟基香豆素;该发光材料的晶体结构为类水滑石材料的晶体结构,金属阳离子和氢氧根离子以共价键构成八面体,通过共用边形成片状结构,4-羟基香豆素与全氟己烷磺酸根阴离子或全氟辛烷磺酸根阴离子共同插入水滑石层间构成均匀分散的插层超分子层状复合蓝光发光材料。

[0008] 本发明所述的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料的制备方法为:

[0009] I. 配制二价金属阳离子 M^{2+} 与三价金属阳离子 M^{3+} 摩尔比为 2:1-3:1 的溶液,其中二价金属阳离子浓度为 0.01-0.09M;

[0010] II. 配制 4-羟基香豆素和表面活性剂的混合溶液,溶剂为体积比为 1:1 的乙醇和水,其中表面活性剂与步骤 I 中三价金属阳离子 M^{3+} 的摩尔比为 1:1,4-羟基香豆素与表面活性剂的摩尔比为 (0.05:1)-(1:1),4-羟基香豆素的浓度为 0.0006-0.045M;

[0011] III. 将步骤 I 和 II 配制的溶液混合;

[0012] IV. 配制浓度为 0.1-1.0M 的 NaOH 溶液,然后通过恒压漏斗,在氮气保护条件下向步骤 III 得到的混合溶液中缓慢滴加至 pH 值为 9.5-11.0,然后转移到高压反应釜中,110-140℃ 反应 20-40 小时;

[0013] V. 产物分别用去 CO_2 去离子水和乙醇离心洗涤 3-6 次,至洗涤液无色,将离心得到的滤饼 50-70℃ 真空干燥 15-20 小时,即得到 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料。

[0014] 本发明所述的 M^{2+} 为 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 或 Ca^{2+} , M^{3+} 为 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 。

[0015] 所述的表面活性剂为全氟己烷磺酸钾、或全氟辛烷磺酸钾。

[0016] 本发明的有益效果在于:本发明把发光分子 4-羟基香豆素中性分子和表面活性剂引入水滑石层间,利用水滑石层状材料的空间限域作用以及主客体之间的相互作用,实现 4-羟基香豆素中性分子的固定化,同时实现了发射转变为蓝光发射,并且有效地提高了中性荧光小分子的荧光性能,为将水滑石应用于固体发光器件领域提供理论研究基础。

附图说明

[0017] 图 1 是本发明实施例 1 得到的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料的 IR 谱图。

[0018] 图 2 是本发明实施例 1 得到的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料的 XRD 图。

[0019] 图 3 是浓度为 $1 \times 10^{-3}M$ 的 4-羟基香豆素水溶液由 300nm 紫外光激发得到的荧光发射光谱。

[0020] 图 4 是本发明实施例 2 得到的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料由 380nm 紫外光激发得到的荧光发射光谱。

[0021] 图 5 是本发明实施例 3 得到的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料的荧

光寿命光谱。a 为 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料, b 为纯 4-羟基香豆素。

具体实施方式

[0022] 实施例 1

[0023] 1、称取 0.6410g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4680g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50ml 去 CO_2 、去离子水中, 得到溶液 A, $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为 2:1, Mg^{2+} 的浓度为 0.05M;

[0024] 2、将 0.2027g 4-羟基香豆素和 0.5478g 全氟己烷磺酸钾溶于 50ml 体积比为 1:1 的乙醇和水混合溶液中, 得到溶液 B, 4-羟基香豆素与全氟己烷磺酸钾摩尔比为 1:1;

[0025] 3、将溶液 A 与溶液 B 混合得到溶液 C, 将溶液 C 倒入四口烧瓶中;

[0026] 4、取 0.6g NaOH 溶于 40ml 去 CO_2 、去离子水中, 将该 NaOH 溶液通过恒压漏斗, 在氮气保护条件下, 向装有溶液 C 的四口烧瓶中缓慢滴加至 pH 值为 9.5, 得到浆液 D, 将其转移到 100ml 的高压反应釜内置于 110°C 烘箱内反应 20 小时;

[0027] 5、将反应产物分别用去 CO_2 去离子水和乙醇离心洗涤 6 次, 至洗涤液无色, 将离心得到的滤饼在 70°C 真空干燥 15 小时, 即得到 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料。

[0028] 制备的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料化学式为: $[(\text{Mg}^{2+})_{1-x}(\text{Al}^{3+})_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^-)_xB_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 $x=0.33$, $y/x=1$, $m=4$ 为层间结晶水数量, A^- 代表全氟己烷磺酸根阴离子, B 代表 4-羟基香豆素; 该发光材料的晶体结构为类水滑石材料的晶体结构, 金属阳离子和氢氧根离子以共价键构成八面体, 通过共用边形成片状结构, 4-羟基香豆素与全氟己烷磺酸根阴离子共同插入水滑石层间构成均匀分散的插层超分子层状复合蓝光发光材料。

[0029] 对产物进行表征: 由图 1 可知, 4-羟基香豆素中性分子和全氟己烷磺酸阴离子插层水滑石复合发光材料的 IR 谱图出现了表面活性剂全氟己烷磺酸阴离子 $\nu \text{C-F}$ 特征吸收峰 1151cm^{-1} , 同时出现了 4-羟基香豆素中性分子中吡啶 $\nu \text{C=O}$ 的面内变形震动特征峰 1361cm^{-1} ; 由图 2 可知, 4-羟基香豆素中性分子和全氟己烷磺酸阴离子共插层水滑石复合发光材料的 XRD 图出现了 001 取向的系列衍射峰, 003 衍射峰出现在 11.1° 附近, 计算得到层间距为 0.76–0.89nm, 排除了碳酸根进入水滑石层间的干扰, 结合 IR 和 XRD 图说明 4-羟基香豆素中性分子和全氟己烷磺酸阴离子共插层成功。

[0030] 实施例 2

[0031] 1、称取 0.641g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.468g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50ml 去 CO_2 、去离子水中, 得到溶液 A, $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为 2:1, Mg^{2+} 的浓度为 0.05M;

[0032] 2、将 0.0676g 4-羟基香豆素和 0.5478g 全氟己烷磺酸钾溶于 50ml 体积比为 1:1 的乙醇和水混合溶液中, 得到溶液 B, 4-羟基香豆素与 Al^{3+} 摩尔比为 0.3333:1;

[0033] 3、将溶液 A 与溶液 B 混合得到溶液 C, 将溶液 C 倒入四口烧瓶中;

[0034] 4、取 0.6g NaOH 溶于 20ml 去 CO_2 、去离子水中, 将该 NaOH 溶液通过恒压漏斗, 在氮气保护条件下, 向装有溶液 C 的四口烧瓶中缓慢滴加至 pH 值为 10, 得到浆液 D, 将其转移到 100ml 的高压反应釜内置于 130°C 烘箱内反应 24 小时;

[0035] 5、将反应产物分别用去 CO_2 去离子水和乙醇离心洗涤 6 次, 至洗涤液无色, 将离心得到的滤饼在 50°C 真空干燥 20 小时, 即得到 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料。

[0036] 制备的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料化学式为: $[(\text{Mg}^{2+})_{1-x}(\text{Al}^{3+})_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^-)_xB_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$

${}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^-)_xB_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 $x=0.33$, $y/x=1/3$, $m=4$ 为层间结晶水数量, A^- 代表全氟己烷磺酸根阴离子, B 代表 4-羟基香豆素; 该发光材料的晶体结构为类水滑石材料的晶体结构, 金属阳离子和氢氧根离子以共价键构成八面体, 通过共用边形成片状结构, 4-羟基香豆素与全氟己烷磺酸根阴离子共同插入水滑石层间构成均匀分散的插层超分子层状复合蓝光发光材料。

[0037] 对产物进行表征: 由图 4 可知, 4-羟基香豆素中性分子和全氟己烷磺酸阴离子插层水滑石材料由 360nm 紫外光激发得到的荧光发射光谱峰值为 450nm, 即蓝光, 相对于浓度为 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 纯的 4-羟基香豆素中性分子水溶液见图 3, 最大发射峰为 466nm, 即绿光, 说明该复合发光材料的最佳发光峰相对于其水溶液由绿光发射转变为蓝光发射, 发射光谱明显蓝移接近 20nm。

[0038] 实施例 3

[0039] 1、称取 1.154g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.563g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50ml 去 CO_2 、去离子水中, 得到溶液 A, $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为 3:1, Mg^{2+} 的浓度为 0.09M;

[0040] 2、将 0.243g 4-羟基香豆素和 0.658g 全氟己烷磺酸钾溶于 50ml 体积比为 1:1 的乙醇和水混合溶液中, 得到溶液 B;

[0041] 3、将溶液 A 与溶液 B 混合得到溶液 C, 将溶液 C 倒入四口烧瓶中;

[0042] 4、取 0.8g NaOH 溶于 40ml 去 CO_2 、去离子水中, 将该 NaOH 溶液通过恒压漏斗, 在氮气保护条件下, 向装有溶液 C 的四口烧瓶中缓慢滴加至 pH 值为 11, 得到浆液 D, 将其转移到 100ml 的高压反应釜内置于 140°C 烘箱内反应 36 小时;

[0043] 5、将步骤 4 的反应产物分别用去 CO_2 去离子水和乙醇离心洗涤 5 次, 至洗涤液无色, 将离心得到的滤饼在 70°C 真空干燥 18 小时, 即得到 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料。

[0044] 制备的 4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料化学式为: $[(\text{Mg}^{2+})_{1-x}(\text{Al}^{3+})_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^-)_xB_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 $x=0.25$, $y/x=1$, $m=3$ 为层间结晶水数量, A^- 代表全氟己烷磺酸根阴离子, B 代表 4-羟基香豆素; 该发光材料的晶体结构为类水滑石材料的晶体结构, 金属阳离子和氢氧根离子以共价键构成八面体, 通过共用边形成片状结构, 4-羟基香豆素与全氟己烷磺酸根阴离子共同插入水滑石层间构成均匀分散的插层超分子层状复合蓝光发光材料。

[0045] 如图 5 所示, 4-羟基香豆素固体粉末的荧光寿命衰减的时间较短, 而插层后的复合材料荧光寿命延长了一倍, 可以说明中性的 4-羟基香豆素成功插层水滑石, 且合成的复合材料的荧光性能有较大的提高。

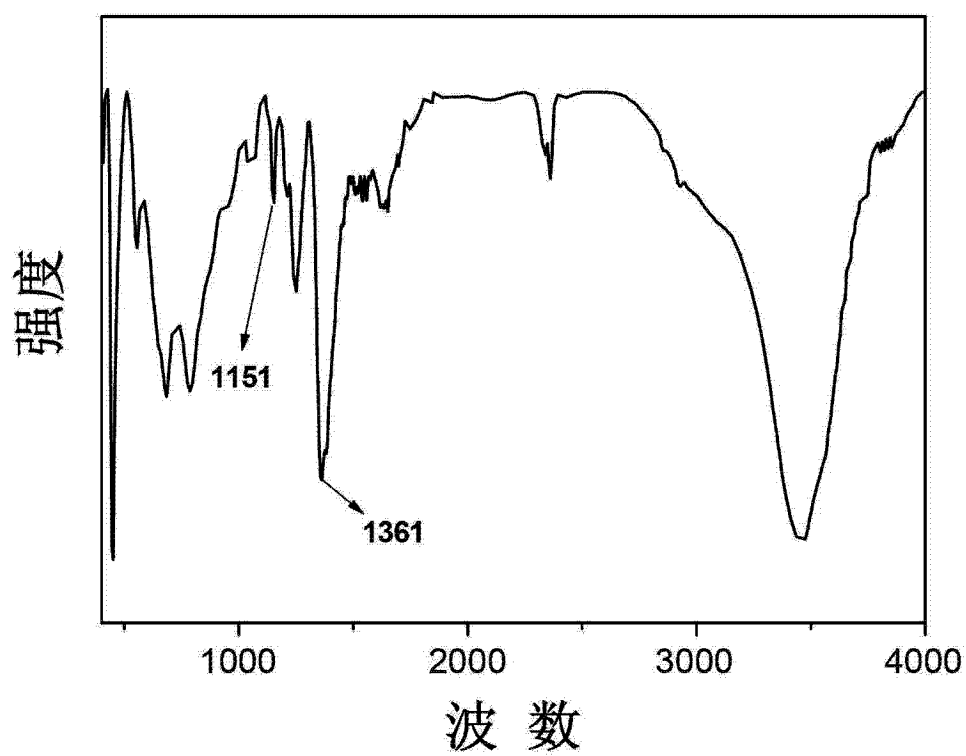


图 1

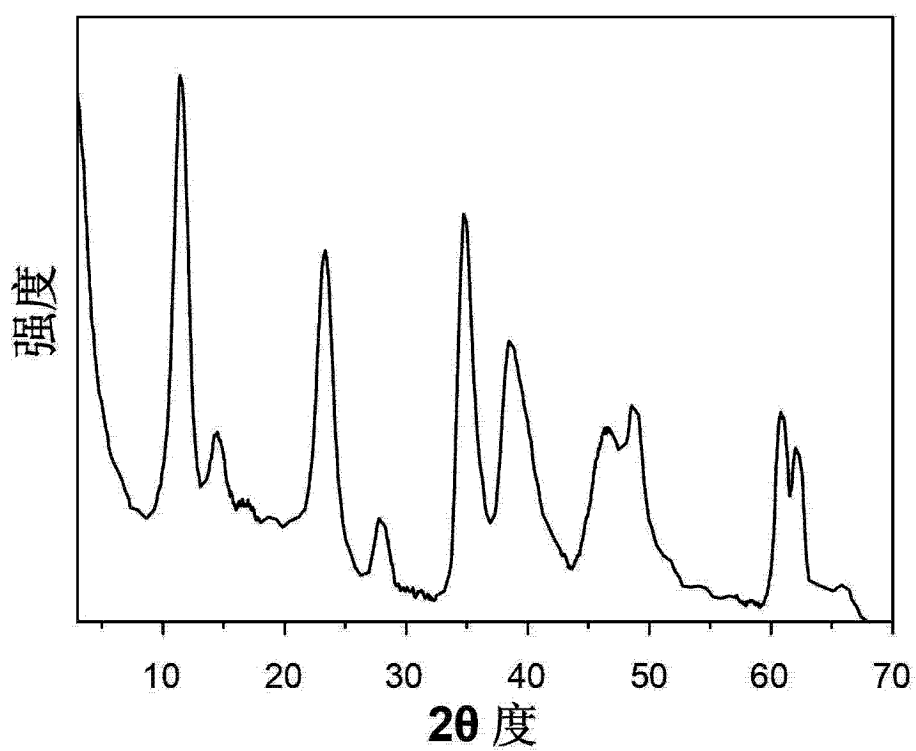


图 2

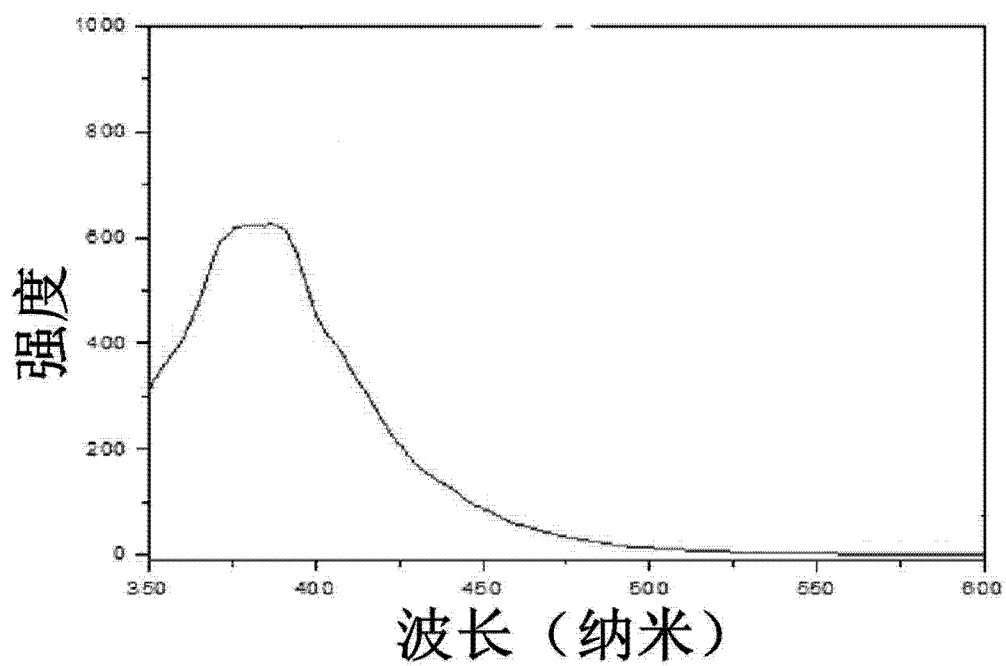


图 3

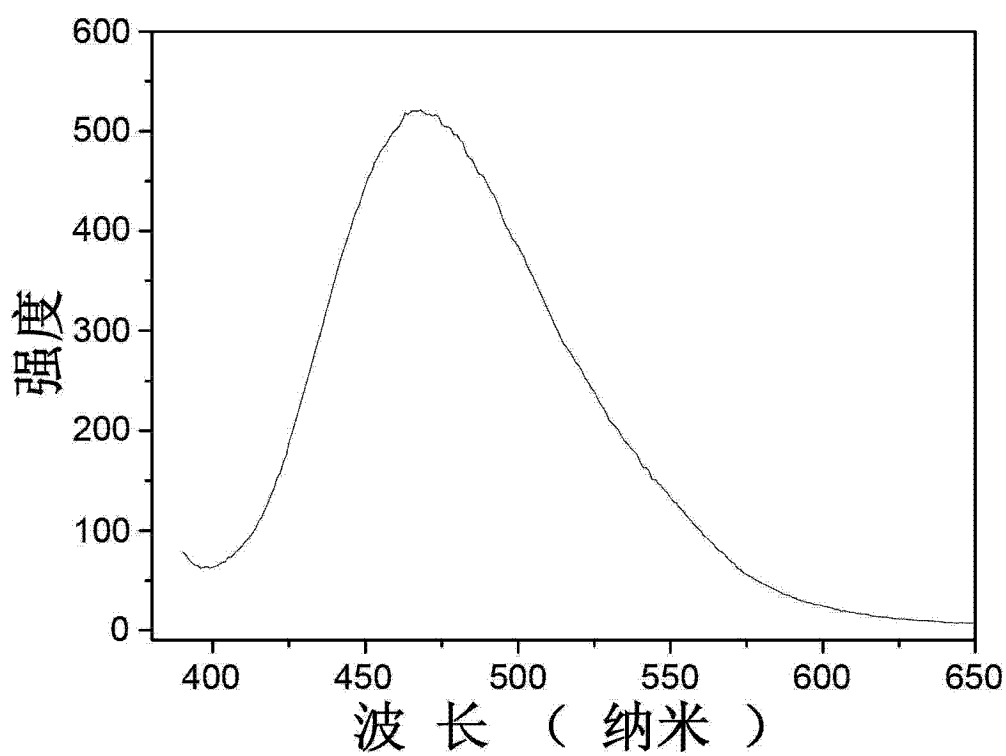


图 4

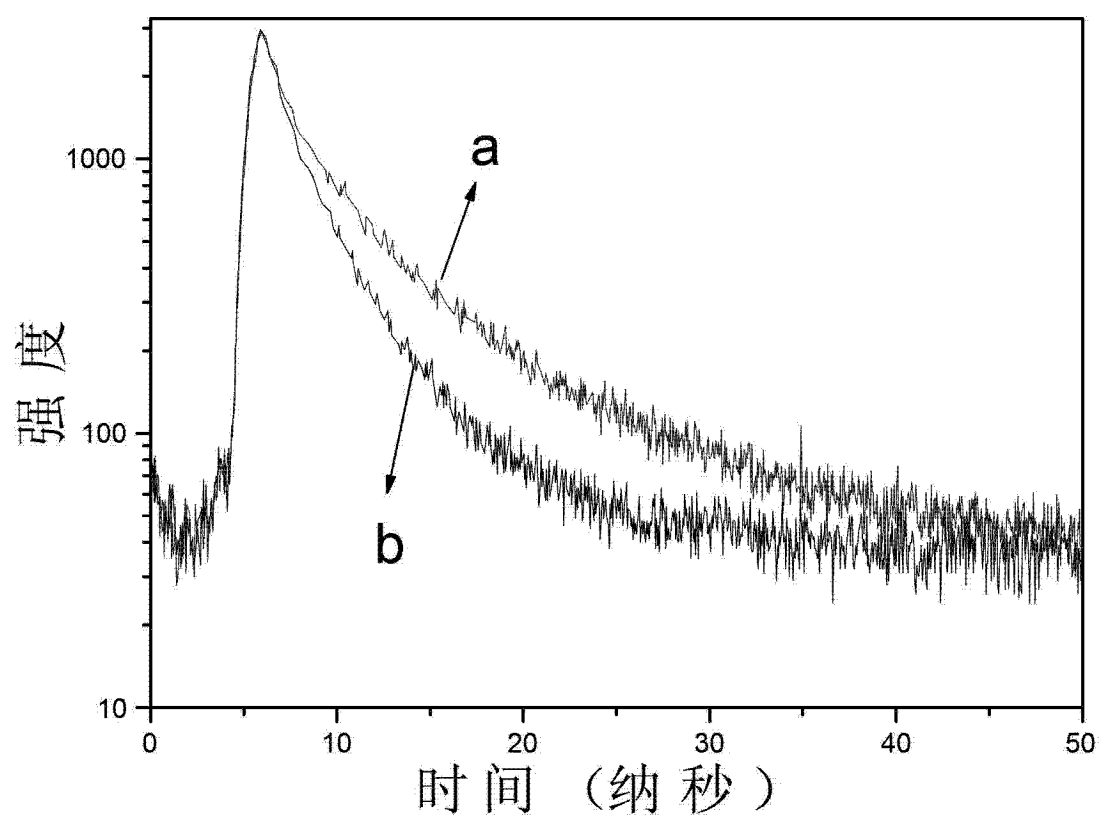


图 5

专利名称(译)	4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102786927A	公开(公告)日	2012-11-21
申请号	CN201210305979.4	申请日	2012-08-24
[标]申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
[标]发明人	陆军 李震 卫敏 段雪		
发明人	陆军 李震 卫敏 段雪		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	CN102786927B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了属于无机/有机复合发光材料技术领域的一种4-羟基香豆素插层水滑石蓝光复合发光材料及其制备方法。本发明选取与4-羟基香豆素中性分子相似分子长度的表面活性剂，通过共沉淀的方法共插层得到均匀分散于水滑石层间的超分子复合发光材料。本发明利用水滑石层状材料的空间限域作用以及主客体之间的相互作用，实现4-羟基香豆素中性分子的固定化，同时实现了发射转变为蓝光发射，并且有效地提高了中性荧光小分子的荧光性能，为将水滑石应用于固体发光器件领域提供理论研究基础。

