



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105860961 B

(45)授权公告日 2018.02.27

(21)申请号 201610307136.6

CN 102617615 A, 2012.08.01,

(22)申请日 2016.05.05

US 2010072424 A1, 2010.03.25,

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103130838 A, 2013.06.05,

申请公布号 CN 105860961 A

审查员 张亚平

(43)申请公布日 2016.08.17

(73)专利权人 中国计量大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区
学源街258号

(72)发明人 柴文祥 朱秋梦 宋莉 沈杭燕

郭冰 秦来顺 陈海潮 舒康颖

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102030767 A, 2011.04.27,

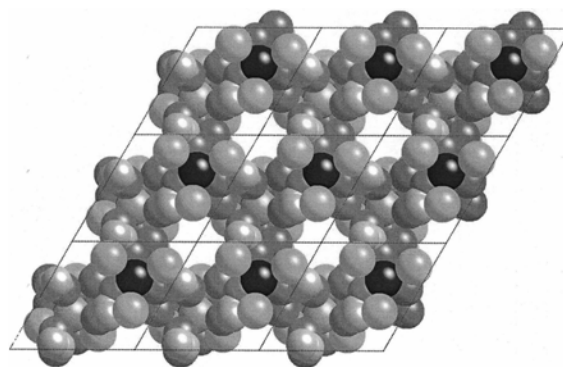
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种稀土金属有机框架结构的红外发光材料

(57)摘要

本发明公开了一种稀土金属有机框架结构的红外发光材料及其制备方法。所述红外发光材料,其分子结构式为 $[Nd(SnL_3)_2(H_2O)_3]_n \cdot n[(H_2O)_4(H_3O)]$,式中L为带两个单位负电荷的硫代乙醇酸根阴离子,n为高聚物结构的重复单元数;材料结构式中 $[Nd(SnL_3)_2(H_2O)_3]_n$ 部分为金属有机框架部分,n $[(H_2O)_4(H_3O)]$ 部分为框架结构中的填充物,其中硫代乙醇酸锡阴离子与稀土钕离子聚合构成含有较大孔道结构的金属有机框架结构。通过硫代乙醇酸锡阴离子(SnL_3^{2-})与稀土离子的溶液发生配位聚合反应得到,方便且廉价地制备获得了孔道结构、发光性能和热稳定性良好的稀土金属有机框架结构红外发光材料,其孔道结构中空腔体积较大、热稳定性好,可将其各种小分子等荧光传感检测材料技术领域。



1. 一种稀土金属有机框架结构的红外发光材料,其特征在于:红外发光材料的结构式为 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$,式中L为带两个单位负电荷的硫代乙醇酸根阴离子,n为高聚物结构的重复单元数;材料结构式中 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 部分为金属有机框架部分, $n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 部分为框架结构中的填充物;所述稀土金属有机框架结构红外发光材料为六方晶系, $P6_3/m$ 空间群,晶胞参数为 $a=8.3153(11)\text{\AA}$, $b=8.3153(11)\text{\AA}$, $c=24.29(3)\text{\AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=90.00^\circ$, $\gamma=120.00^\circ$, $V=1454.5(18)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=2.471\text{g}/\text{cm}^3$,材料的晶体颜色为浅紫色;该红外发光材料结构表现为阴离子型金属有机框架结构特征;其中阳离子为填充在框架结构的孔道中的水合氢离子,其与同样填充在孔道中的水分子通过氢键联结,呈现较大的水簇结构特征;而阴离子则是硫代乙醇酸锡阴离子与稀土钆离子聚合构成的金属有机框架结构阴离子;该材料的聚合物阴离子中锡离子都螯合配位三个硫代乙醇酸根,采用 SnO_3S_3 八面体型配位模式;而每个稀土钆离子都采用 NdO_9 三帽三棱柱型配位模式,其中六个氧来自于邻近的六个硫代乙醇酸锡阴离子,另外三个氧来自于三个配位水。

2. 根据权利要求1所述稀土金属有机框架结构的红外发光材料的制备方法,其方法包括以下步骤:

(1) 室温下将硫代乙醇酸锡的钠盐粉末溶解在水中,得澄清溶液A;

(2) 室温下将硝酸钆的固体溶解在水中,得澄清溶液B;

(3) 将上述溶液B加入溶液A中,加料完成后继续搅拌反应半小时,过滤后将滤液在减压条件下蒸发,等析出大量浅紫色晶体后过滤,再用乙醇快速洗涤两次,真空干燥,最后得到大量浅紫色晶体即为所述框架结构的红外发光材料目标产物。

3. 根据权利要求2所述稀土金属有机框架结构的红外发光材料的制备方法,其特征在于:上述两种反应物硫代乙醇酸锡的钠盐:硝酸钆的摩尔比为2:1。

4. 根据权利要求1所述稀土金属有机框架结构的红外发光材料的应用,其特征在于所述稀土金属有机框架结构材料,该材料的框架结构中含有球形空腔的孔道结构,可吸附容纳小分子和离子,可作为吸附分离和催化材料使用。

5. 根据权利要求1所述稀土金属有机框架结构的红外发光材料的应用,其特征在于所述稀土金属有机框架结构红外发光材料,在紫外光和818纳米激光的激发下能发射出钆离子的特征红外发光,因而可作为红外发光材料使用;而鉴于该材料同时具有孔道结构和红外发光性能,因此该材料也可作为吸附荧光传感材料使用。

一种稀土金属有机框架结构的红外发光材料

技术领域

[0001] 本发明涉及金属有机框架材料技术领域,涉及稀土金属有机框架材料领域,特别是涉及稀土金属有机框架发光材料领域。

背景技术

[0002] 金属有机框架化合物(Metal-Organic Frameworks,简称MOFs)是近十几年来配位化学发展得最快的一个方向,是一个涉及无机化学、有机化学和配位化学等多学科交叉的热点研究领域。从目前各种主要国际期刊发表的相关论文数量看,MOFs研究领域不愧是当前材料研究的热点之一,具有广阔的研究和应用前景。另一方面,由于在MOFs研究中需要对配位化合物的结构、配位方式、孔道大小等进行表征,要求在合成过程中得到适合测试X射线单晶衍射的晶体。这增加了MOFs合成的难度,从而限制了材料研发的进展。MOFs的研究是伴随着对清洁能源的使用和气体的吸附研究而越来越受到瞩目的。当前,由于对具有吸附和催化等性能的各种多孔道材料的迫切需求,促使MOFs的研究进入了快速发展的阶段。在MOFs材料研究初期,研究的重点主要集中在气体吸附和对分子的自组装过程的研究;随着对MOFs研究的深入,研究的重点逐渐由气体吸附扩展到磁学、光学、分离科学、催化及药物传送等化学研究热点领域。正是受各个领域丰富而又重要的潜在应用价值的刺激,MOFs的合成研究虽然难度不小,但是仍然进展迅猛。

[0003] 多孔材料领域突出的挑战之一是设计和合成有特殊结构和高比表面积的物质。在许多实际应用中,如催化剂、分离和气体的储存等,这样的材料都是非常重要的。随着配位化学和金属有机化合物直接组合化学的发展,新型的多孔金属有机骨架化合物开始出现。多孔金属有机骨架化合物,即MOFs材料,它由金属离子和有机配体通过共价键或离子键自组装而构筑成的,是具有规则孔道或孔穴结构的晶态多晶材料。这类材料中的孔隙具有各种形状和尺寸,是沸石和分子筛之类的多孔材料所观察不到的。它们具有以下特征:1)较强的键合作用为骨架结构提供刚性和稳定性;2)连接中心金属或金属簇的有机配体可以通过有机合成过程进行调整;3)骨架形成的孔结构可以通过调整金属中心或有机配体进行控制。由于兼具了有机材料的易设计调控性和无机材料的稳定性等优点,而且具有大的比表面积和能控制孔结构,因此其在气体及小分子吸附和分离、选择性吸附敏感材料、催化剂等方面有独特的优势。

[0004] 我国的稀土矿藏资源很丰富,总储量占世界的40%以上,而且种类齐全,这为稀土化合物的应用提供了巨大的保障。稀土化合物应用很广,其在农业、工业、医药方面具有很重要的应用。因此积极开发高科技含量的稀土产品,将我国的稀土资源优势转化为科技竞争优势,对于促进我国的产业转型和升级,以及提升国际竞争力都具有重要意义。

[0005] 稀土离子由于其特殊的电子层结构,表现出很多独特的性质,因而在光、电、磁领域均得到广泛的应用。设计并合成具有强发光性能的稀土配合物一直是研究者们所追求的目标,由于稀土离子特有的4f电子受外层电子较大的屏蔽作用,使得稀土离子受配体场的影响很小,故而稀土离子一般都有很窄的特征荧光发射,且色纯度高。然而稀土离子的吸光

系数很小,需要借助于配体的“天线效应”进行能量的传递,有效增强稀土离子的发光。通常使用的阴离子配体有羧酸类配体和 β -二酮类配体,而作为第二辅助配体的中性配体通常为吡啶类或咪唑类配体。但是,稀土离子是高配位金属离子,最常见的配位数是8-10,因此往往会在有机配体之外附带有配位溶剂,比如水或乙醇等,而这些溶剂的存在会极大地影响配合物材料的发光性能。

[0006] 稀土金属有机框架结构的发光材料,是在稀土发光材料和MOFs材料的基础上发展而来的。目前,该类材料在荧光探针、传感探测等领域已经显示良好的应用前景,但是材料的种类和性能仍然有待提高,这仍然是制约其在荧光传感等重要领域获得应用的关键问题。因此研发发光性能及热稳定好、有良好的孔道结构的稀土金属有机框架结构的发光材料,对于开发传感检测等相关产业都具有重要的现实意义。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种稀土金属有机框架结构的红外发光材料及其制备方法。通过配合物配体硫代乙醇酸锡阴离子与稀土离子的溶液发生配位聚合反应,方便且廉价地制备获得了孔道结构、发光性能和热稳定性良好的稀土金属有机框架结构红外发光材料,其孔道结构中空腔体积较大、热稳定性好,可将其各种小分子等荧光传感检测材料技术领域。

[0008] 本发明的技术方案之一,是提供一种新的稀土金属有机框架结构红外发光材料,由硫代乙醇酸锡阴离子(SnL_3^{2-})与稀土离子的溶液发生配位聚合反应得到,其分子结构式为 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$,式中L为带两个单位负电荷的硫代乙醇酸根阴离子,n为高聚物结构的重复单元数,类似聚合度;材料结构式中 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 部分为金属有机框架部分,n $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 部分为框架结构中的填充物。

[0009] 所述稀土金属有机框架结构红外发光材料为六方晶系,P6₃/m空间群,晶胞参数为 **$a=8.3153(11)\text{\AA}$, $b=8.3153(11)\text{\AA}$, $c=24.29(3)\text{\AA}$** , $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=90.00^\circ$, $\gamma=120.00^\circ$, **$V=1454.5(18)\text{\AA}^3$** , $Z=2$, $D_c=2.471\text{g}/\text{cm}^3$,材料的晶体颜色为浅紫色;该红外发光材料结构表现为阴离子型金属有机框架结构特征;其中阳离子为填充在框架结构的孔道中的水合氢离子,其与同样填充在孔道中的水分子通过氢键联结,呈现较大的水簇结构特征;而阴离子则是硫代乙醇酸锡阴离子与稀土钆离子聚合构成的金属有机框架结构阴离子;该材料的聚合物阴离子中锡离子都螯合配位三个硫代乙醇酸根,采用 SnO_3S_3 八面体型配位模式;而每个稀土钆离子都采用 NdO_9 三帽三棱柱型配位模式,其中六个氧来自于邻近的六个硫代乙醇酸锡阴离子,另外三个氧来自于三个配位水。

[0010] 所述稀土金属有机框架结构红外发光材料应用于多孔材料,该材料的框架结构中含有约1纳米大小的近球形空腔,可吸附容纳合适尺寸的各种小分子或离子。

[0011] 所述稀土金属有机框架结构红外发光材料应用于红外发光材料,在紫外光和818纳米激光的激发下能发射出钆离子的特征发光,主发射峰峰型尖锐,峰值波长位于1060纳米;次发射峰较弱且宽,峰值波长位于1336纳米。

[0012] 本发明的技术方案之二,是提供一种稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 的制备方法。该制备方法是由硫代乙醇酸锡阴离子(SnL_3^{2-})与稀土离子的溶液发生配位聚合反应实现,最后以析出得到晶体粉末的产物而实

现。其具体实施方案分为三个步骤：

[0013] (1) 室温下将硫代乙醇酸锡的钠盐粉末溶解在水中，得澄清溶液A；

[0014] (2) 室温下将硝酸钷的固体溶解在水中，得澄清溶液B；

[0015] (3) 将所述溶液B加入溶液A中，加料完成后继续搅拌反应半小时，过滤后将滤液在减压条件下蒸发，等析出大量浅紫色晶体后过滤，再用乙醇快速洗涤两次，真空干燥，最后得到大量浅紫色晶体即为所述杂化材料目标产物。

[0016] 本发明制备方法中，所述两种反应物硫代乙醇酸锡的钠盐：硝酸钷的摩尔比为2：1。

[0017] 本发明的有益效果首先是所提供的稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ ，该材料的框架结构中含有约1纳米大小的近球形空腔，可吸附容纳合适尺寸的各种小分子或离子，可作为吸附分离或催化材料使用；另外，所述稀土金属有机框架结构红外发光材料，在紫外光和818纳米激光的激发下能发射出钷离子的特征红外发光，因而可作为红外发光材料使用；而鉴于该材料同时具有孔道结构和红外发光性能，因此该材料也可作为很好的传感材料使用。该材料既具备廉价和易于纯化的优点，而且具有很好的热稳定性，为杂化半导体材料的进一步应用提供了技术支持。

[0018] 本发明的有益效果，其次是制备稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 的方法，具有工艺简便，所用设备简单，生产成本低，可以在很短的时间内得到具有很高产率的产物等优点。

附图说明

[0019] 图1. 稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 分子的结晶学独立单元单晶结构图。

[0020] 图2. 稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 分子中硫代乙醇酸锡阴离子的结构图。

[0021] 图3. 稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 分子中钷离子的配位模式结构图。

[0022] 图4. 稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 分子在单胞内及其周边空间的堆积图。

[0023] 图5. 稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 分子沿c轴方向展示的堆积图，显示明显的孔道结构。

[0024] 图6. 稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 的热重-差热 (TG-DSC) 分析曲线，横坐标表示温度，左侧纵坐标表示热量，右侧纵坐标表示重量百分数。

[0025] 图7. 稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 的紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱图。

[0026] 图8. 稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 在819纳米激光激发下的红外发射光谱图。

具体实施方式

[0027] 本发明的实现过程和材料的性能由实施例说明：

[0028] 实施例1

[0029] 大量的稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 晶体样品的制备：称量10mmol的硫代乙醇酸锡的钠盐溶解在40毫升水中得澄清溶液A，称量5mmol的硝酸钕溶解在20毫升水中得澄清溶液B；然后，将上述溶液B加入溶液A中，加料完成后继续搅拌反应半小时，过滤后将滤液在减压条件下蒸发，析出大量浅紫色晶体，等滤液剩余约5毫升后过滤，再用乙醇快速洗涤两次，真空干燥，最后得到大量浅紫色晶体即为所述杂化材料目标产物，产率超过70%。

[0030] 实施例2

[0031] 合成稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 的单晶：称量0.2mmol的硫代乙醇酸锡的钠盐溶解在5毫升水中得澄清溶液A，称量0.1mmol的硝酸钕溶解在3毫升水中得澄清溶液B；然后，将上述溶液B加入溶液A中，加料完成后继续搅拌反应半小时，过滤后将滤液在常温下静置挥发，几天后有大量浅紫色板状晶体析出。挑选一颗0.32mm*0.18mm*0.15mm尺寸的浅紫色板状用于X-射线单晶结构测试。该化合物的结晶学独立单元的结构图示于附图1，其硫代乙醇酸锡阴离子的结构图示于附图2，钕离子的配位结构图示于附图3，其晶胞堆积结构图示于附图4，其金属有机框架的孔道结构图示于附图4。

[0032] 单晶结构测试表明所述稀土金属有机框架结构红外发光材料属于多孔材料，该材料的框架结构中含有约1纳米大小的近球形空腔，可吸附容纳合适尺寸的各种小分子或离子。对稀土金属有机框架结构红外发光材料 $[\text{Nd}(\text{SnL}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})]$ 的纯相晶体样品进行了一些列性能测试。对本发明材料进行了热分析，热重-差示扫描量热(TG-DSC)测试表明该材料具有较好的稳定性，分解温度接近300摄氏度，见图5所示。对本发明材料晶体进行了稳态荧光测试，结果表明该材料在紫外光和818纳米激光的激发下能发射出钕离子的特征发光，主发射峰峰型尖锐，峰值波长位于1060纳米，具体的发射光谱如附图7所示。而且该材料既具备廉价和易于纯化的优点，同时也具有很好的热稳定性。该发明为稀土金属有机框架结构红外发光材料的进一步应用提供了技术支持。

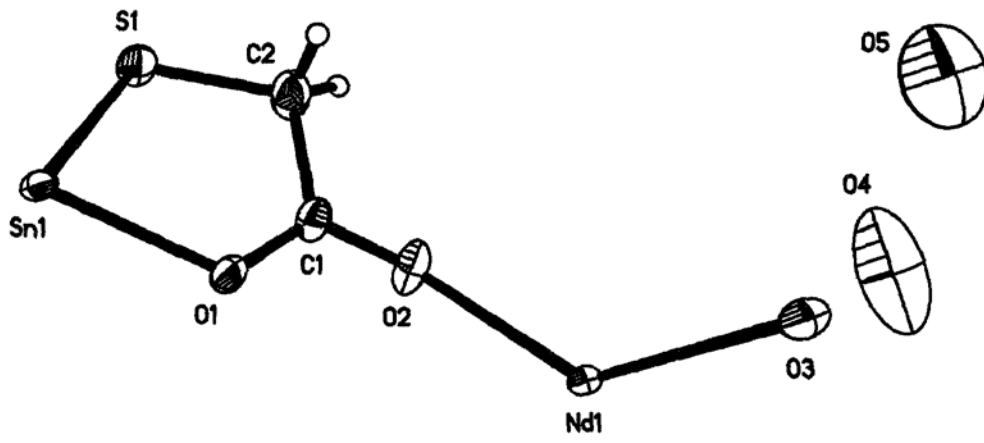


图1

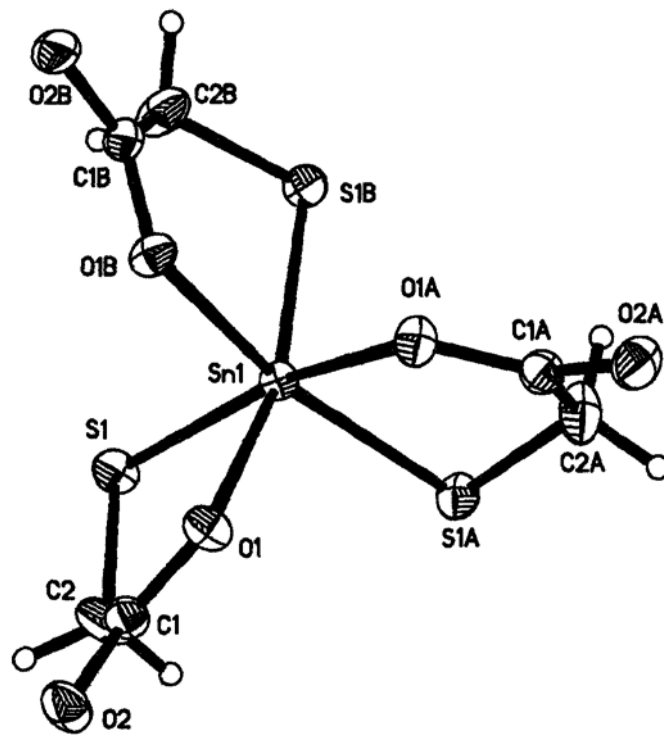


图2

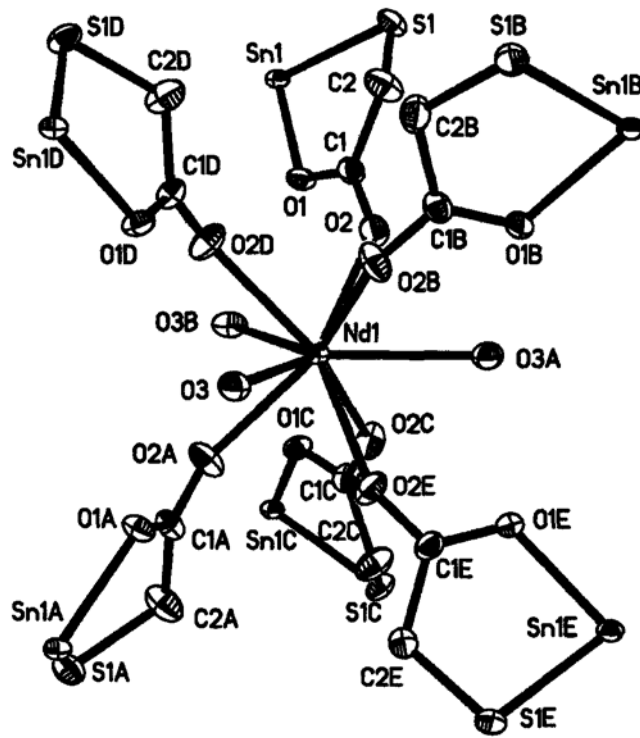


图3

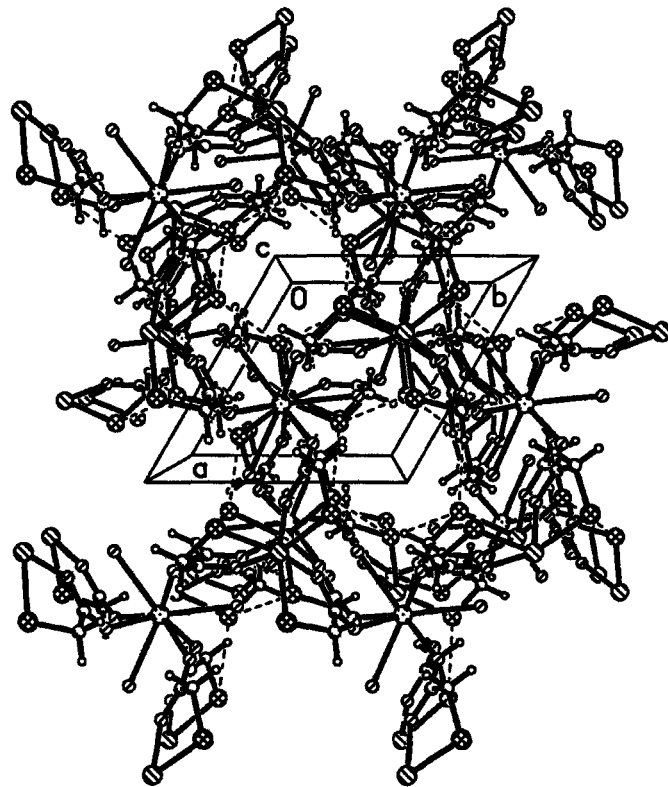


图4

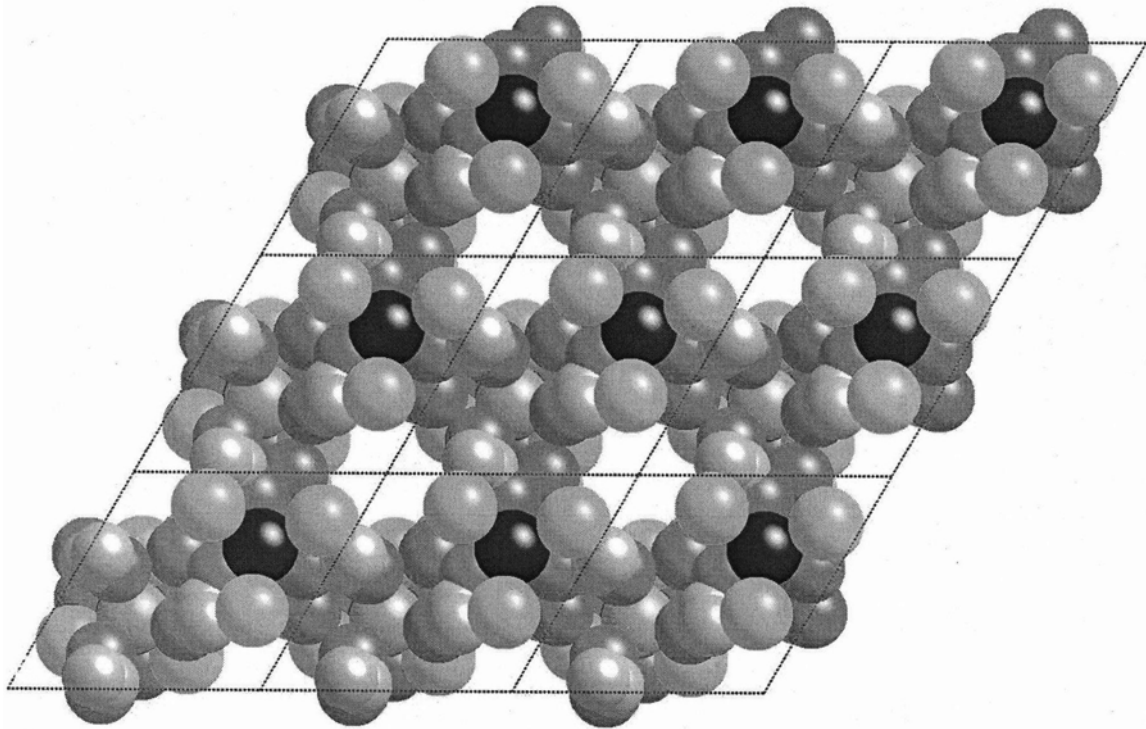


图5

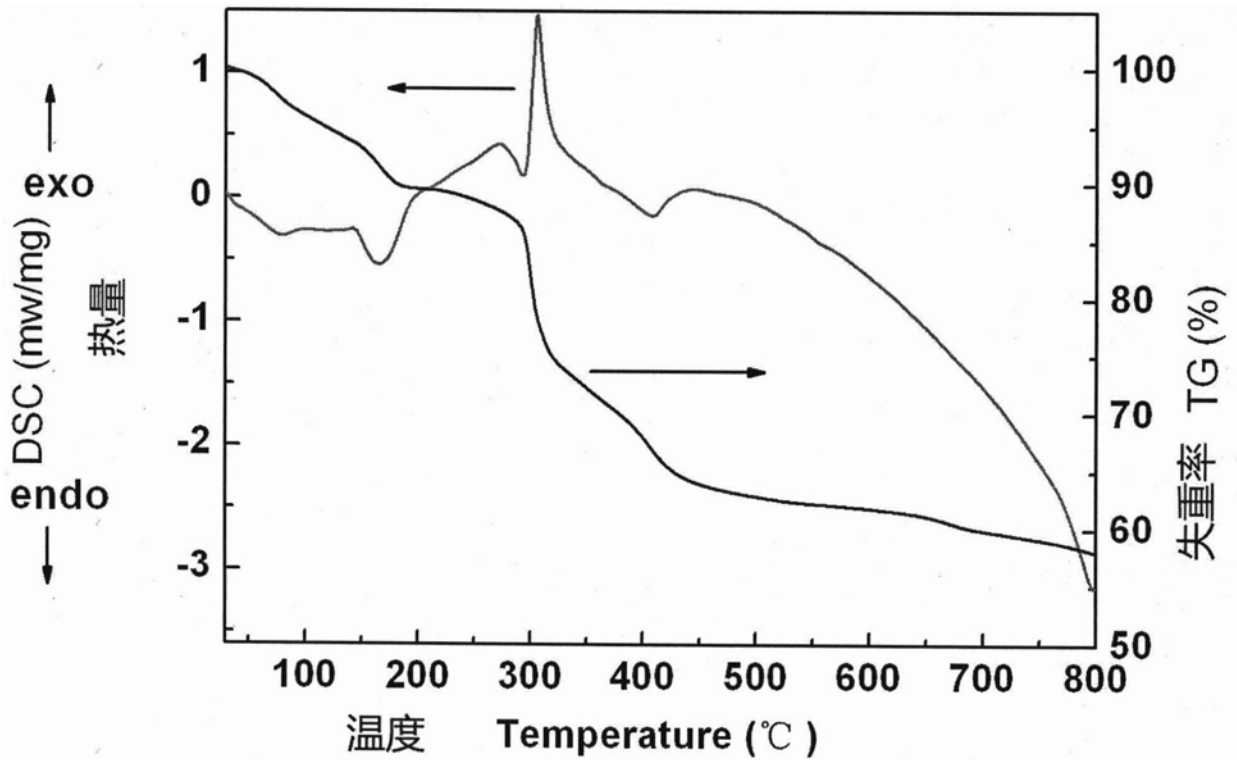


图6

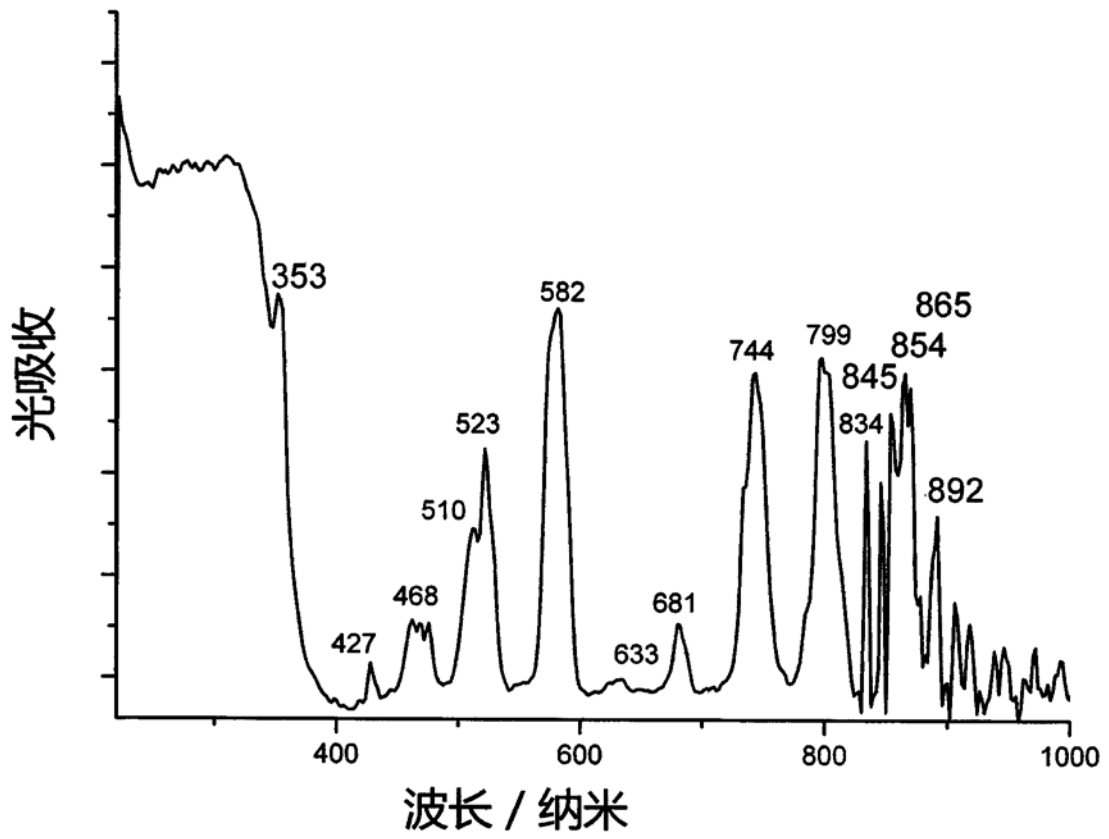


图7

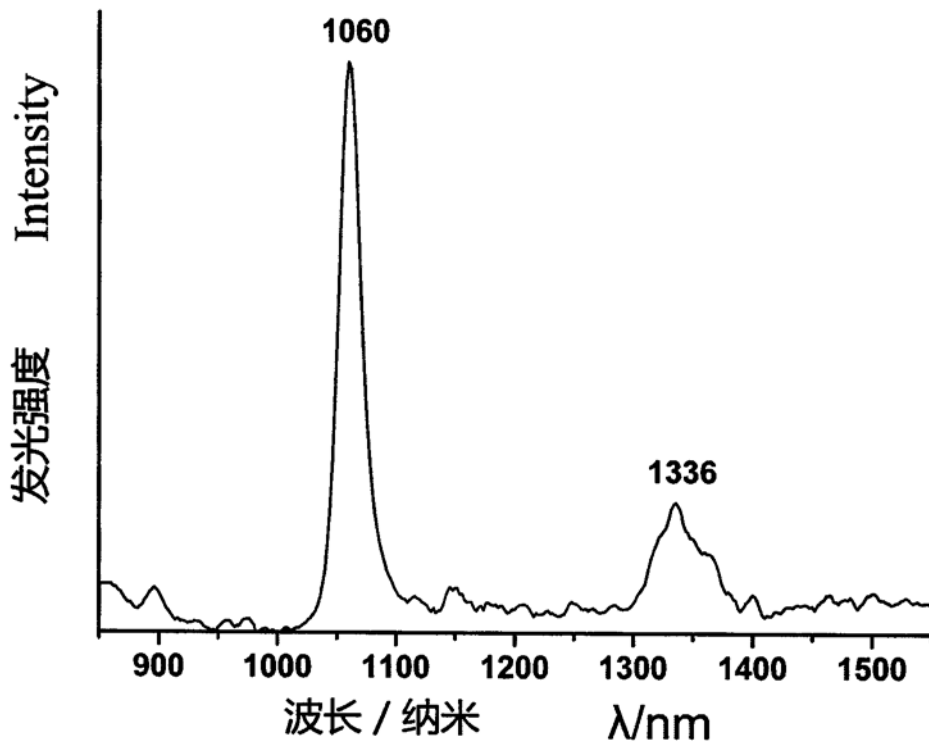


图8

专利名称(译)	一种稀土金属有机框架结构的红外发光材料		
公开(公告)号	CN105860961B	公开(公告)日	2018-02-27
申请号	CN201610307136.6	申请日	2016-05-05
[标]申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
当前申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
[标]发明人	柴文祥 朱秋梦 宋莉 沈杭燕 郭冰 秦来顺 陈海潮 舒康颖		
发明人	柴文祥 朱秋梦 宋莉 沈杭燕 郭冰 秦来顺 陈海潮 舒康颖		
IPC分类号	C09K11/06 C08G83/00		
CPC分类号	C08G83/008 C09K11/06 C09K2211/183 C09K2211/188		
审查员(译)	张亚平		
其他公开文献	CN105860961A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种稀土金属有机框架结构的红外发光材料及其制备方法。所述红外发光材料，其分子结构式为 $[Nd(SnL_3)_2(H_2O)_3]_n \cdot n[(H_2O)_4(H_3O)]$ ，式中L为带两个单位负电荷的硫代乙醇酸根阴离子，n为高聚物结构的重复单元数；材料结构式中 $[Nd(SnL_3)_2(H_2O)_3]_n$ 部分为金属有机框架部分， $n[(H_2O)_4(H_3O)]$ 部分为框架结构中的填充物，其中硫代乙醇酸锡阴离子与稀土钕离子聚合构成含有较大孔道结构的金属有机框架结构。通过硫代乙醇酸锡阴离子(SnL_3^{2-})与稀土离子的溶液发生配位聚合反应得到，方便且廉价地制备获得了孔道结构、发光性能和热稳定性良好的稀土金属有机框架结构红外发光材料，其孔道结构中空腔体积较大、热稳定性好，可将其各种小分子等荧光传感检测材料技术领域。

