



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106995696 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(21)申请号 201710115821.3

(22)申请日 2017.03.01

(71)申请人 江苏科技大学

地址 212003 江苏省镇江市梦溪路2号

(72)发明人 汪芳明 周泽宇 周磊 陈立庄

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 楼高潮

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

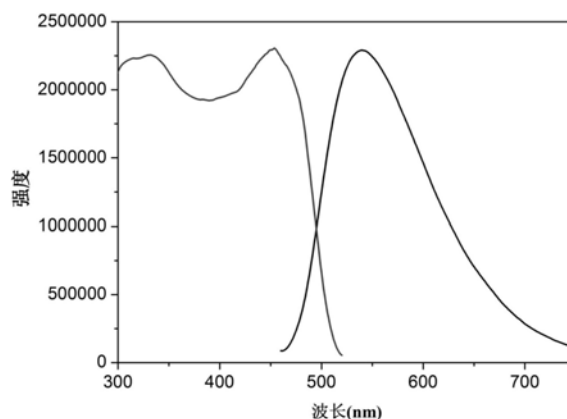
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

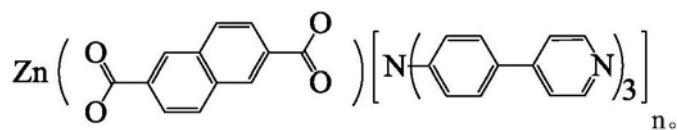
一种锌基发光金属有机骨架材料及其制备方法和应用

(57)摘要

一种锌基发光金属有机骨架材料及其制备方法和应用,其化学式为: $\text{Zn}(\text{TPPA})(\text{ndc})$,其中TPPA表示三[(4-吡啶基)苯基]胺,ndc表示2,6-萘二羧酸,将六水硝酸锌,三[(4-吡啶基)苯基]胺,2,6-萘二羧酸混合,再加入N,N-二甲基甲酰胺并搅拌,装入耐高温的玻璃瓶中,在85℃下恒温反应48h得到产品即为该发光金属有机骨架化合物。本发明可发射出强黄光且具有良好的荧光量子产率,在白光LED领域具有潜在的应用价值。



1. 一种锌基发光金属有机骨架材料, 其特征在于: 所述化合物的化学式为: $\text{Zn}(\text{TPPA})(\text{ndc})$, 其中TPPA表示三[(4-吡啶基)苯基]胺, ndc表示2,6-萘二羧酸, 其结构式为:



2. 权利要求1所述一种锌基发光金属有机骨架材料的制备方法, 其特征在于制备步骤为: 按比例, 称取六水硝酸锌0.02~0.05mmol, 三[(4-吡啶基)苯基]胺0.02~0.05mmol, 2,6-萘二羧酸0.02~0.05mmol加入到反应容器中, 再加入1~5mL N,N-二甲基甲酰胺, 超声溶解, 待溶液变澄清, 将反应容器放入恒温干燥箱中, 85℃下恒温反应48h后, 自然降至室温, 获得浅黄色块状晶体, 过滤即得产物。

3. 根据权利要求2所述的一种锌基发光金属有机骨架材料的制备方法, 其特征在于按比例, 称取六水硝酸锌0.02mmol, 三[(4-吡啶基)苯基]胺0.02mmol, 2,6-萘二羧酸0.02mmol加入到反应容器中, 再加入2.5mL N,N-二甲基甲酰胺, 超声溶解, 待溶液变澄清, 将反应容器放入恒温干燥箱中, 85℃下恒温反应48h后, 自然降至室温, 获得浅黄色块状晶体, 过滤即得产物。

4. 权利要求1所述锌基发光金属有机骨架材料在制备白光LED材料中的应用。

5. 一种白光LED材料, 其特征在于由权利要求1所述锌基发光金属有机骨架材料制得。

一种锌基发光金属有机骨架材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于发光金属有机骨架材料领域,涉及一种以三[(4-吡啶基)苯基]胺为主配体,与 Zn^{2+} ,2,6-萘二羧酸自组装形成的金属有机骨架化合物及其制备方法,以及利用该化合物荧光特性方面的应用。

背景技术

[0002] LED (Light Emitting Diode) 作为一种新型的发光器件,具有小电流、发光效应快、性能稳定、体积小、寿命长等优点,并且不含有害金属汞,不会污染环境,目前已经逐渐发展成为各种照明的主要光源方式,对节能、环保、改善人们生活质量等方面都具有重大的意义和经济价值。目前白光LED光源实现白光的主要途径之一,就是可以通过蓝光LED涂敷黄光荧光粉的方式得到白光。眼下商用的荧光粉大部分是稀土金属如铕、铽、钇等的氧化物或者氮化物,稀土作为不可再生的资源极其珍贵,并且近几年价格一路上涨,因此,寻找可用丰富元素制备的荧光粉具有重要意义。

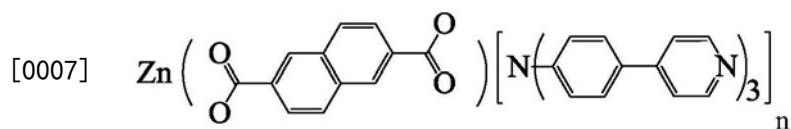
[0003] 近十年来具有良好发光性质的金属有机骨架材料材料,因其多孔性、丰富多样的发光特性,极具潜力的应用前景,而构建具有特定发光功能的MOFs材料,可以广泛应用于白光发射材料,小分子探测,爆炸物探测,pH探测以及温度传感等诸多领域。吸引着众多科研工作者的广泛关注。

[0004] 本发明选取的含较强蓝色效应基团的三苯胺结构稳定,是一种重要的空穴传导分子,有较高的荧光性能和光致发光效率。以三苯胺基团为核心的三(4-(吡啶基)-苯基)胺作为主配体,和2,6-萘二羧酸以及六水硝酸锌,通过溶剂热法合成了得到具有良好蓝光激发的黄光金属有机骨架材料,通过与商用YAG (Ce) 材料作对比,可以发现该材料基本符合制备白光LED的技术要求。

发明内容

[0005] 解决的技术问题:本发明提供一种锌基发光金属有机骨架材料和制备方法及其应用。并通过合理地改变反应溶剂体系,以制备具有良好性质的发光化合物,进一步拓展了该发光材料的广度和深度。

[0006] 技术方案:一种锌基发光金属有机骨架材料,所述化合物的化学式为: $\text{Zn}(\text{TPPA})(\text{ndc})$,其中TPPA表示三[(4-吡啶基)苯基]胺,ndc表示2,6-萘二羧酸,其结构式为:



[0008] 上述锌基发光金属有机骨架材料的制备方法,制备步骤为:按比例,称取六水硝酸锌0.02~0.05mmol,三[(4-吡啶基)苯基]胺0.02~0.05mmol,2,6-萘二羧酸0.02~0.05mmol加入到反应容器中,再加入1~5mL N,N-二甲基甲酰胺,超声溶解,待溶液变澄清,将反应容器放入恒温干燥箱中,85℃下恒温反应48h后,自然降至室温,获得浅黄色块状晶

体,过滤即得产物。

[0009] 优选的,按比例,称取六水硝酸锌0.02mmol,三[(4-吡啶基)苯基]胺0.02mmol,2,6-萘二羧酸0.02mmol加入到反应容器中,再加入2.5mL N,N-二甲基甲酰胺,超声溶解,待溶液变澄清,将反应容器放入恒温干燥箱中,85℃下恒温反应48h后,自然降至室温,获得浅黄色块状晶体,过滤即得产物。

[0010] 上述锌基发光金属有机骨架材料在制备白光LED材料中的应用。

[0011] 一种白光LED材料,由上述锌基发光金属有机骨架材料制得。

[0012] 有益效果:本发明将三苯胺有机配体与锌金属离子进行自组装,制备了发黄光的金属有机骨架化合物。将有机配体的荧光特性,很好的引入到无机-有机杂化材料当中,克服了白光材料中主要采用价格昂贵、环境危害的稀土金属等缺点。该化合物的合成方法简单,重现性好,操作简便,安全,为我们今后有目的地合成具有良好荧光性能的功能性材料给予参考。荧光性能表明该化合物可在蓝光激发下发射出黄光,在白光LED材料方面具有广阔的应用前景。

附图说明

[0013] 图1是实施例1的拓扑图;

[0014] 图2是实施例1的粉末XRD (PXRD) 衍射谱图;

[0015] 图3是实施例1的荧光光谱图;

[0016] 图4是实施例1的色品图 (CIE) ($\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$);

[0017] 图5是实施例1的热重 (TG) 曲线谱图;

[0018] 图6是实施例1的红外 (IR) 谱图;

[0019] 图7是实施例1的制备的LED器件图。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施实例详细说明本发明的技术方案,并不意味着对本发明的限制。

[0021] 以下所有试剂皆为市售,六水硝酸锌皆购自国药集团,N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 则购自上海阿拉丁试剂有限公司。

[0022] 另外需要加以说明的是:

[0023] 粉末X射线衍射测试条件:管电压40kV,管电流10mA,CuK α 辐射,波长为1.5406Å,测试角度范围5-50°,步长0.02°,扫描速度6°/min;TG/DTA测试条件:在氮气保护下,升温区间从室温到800℃左右,升温速率为10℃·min⁻¹;红外光谱测定采用Nicolet FT-1703X红外光谱仪 (KBr压片),测试范围在4000cm⁻¹~500cm⁻¹之间进行。荧光分析测试采用spectrofluorometer FS5荧光光谱仪;固体荧光量子产率测试采用Hamamatsu multichannel analyzer c10027仪器。

[0024] 实施例1

[0025] 化合物Zn (TPPA) (ndc) 的合成

[0026] 准确称取六水硝酸锌0.02mmol,三[(4-吡啶基)苯基]胺0.02mmol,2,6-萘二羧酸0.02mmol加入到反应容器中,再加入2.5mL N,N-二甲基甲酰胺,超声溶解,待溶液变澄清,将反应容器放入恒温干燥箱中,85℃下恒温反应48h后,自然降至室温,获得浅黄色块状晶

体,过滤即得产物。产率:55%,红外 (IR):3436 (m),1667 (s),1601 (s),1492 (s),1350 (s),1081 (w),807 (m),651 (w)。

[0027] 实施例2

[0028] 对实施例1的化合物的晶体结构测定:

[0029] 在显微镜下选取合适大小的单晶,在Bruker SMART APEX CCD探测仪上收集衍射点数据。在173K温度下,用环氧树脂胶将单晶粘在玻璃丝上,使用石墨单色化Mo K α radiation ($\lambda=0.071073\text{nm}$) 射线进行收集。衍射强度数据经Lp因子和经验吸收校正。化合物的晶体结构分析和计算用SHELXL程序完成,并用SADABS作了吸收或消光校正。非氢原子坐标差Fourier合成获得,对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正,氢原子以理论加氢方法获得,并参与结构因子计算。有关晶体学数据见表1。拓扑结构见图1。

[0030] 表1为化合物Zn (TPPA) (ndc) 的晶体学数据

[0031]	分子式	C ₄₅ H ₃₀ N ₄ O ₄ Zn
	分子量	756.10
	晶系	monoclinic
	空间群	C2/c
	a / nm	16.144(7)
	b / nm	25.310(11)
[0032]	c / nm	13.403(10)
	$\alpha/(^{\circ})$	90
	$\beta/(^{\circ})$	105.503(4)
	$\gamma/(^{\circ})$	90
	体积 V / nm ³	5277
	Z	4
	密度	0.952
	吸收因子	0.501
	F (000)	1560.0
	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	0.0401, 0.1093
	R indices (all data)	0.0550, 0.1173

[0033] 针对上述实施例1所制备的金属有机骨架化合物的粉末XRD (PXRD) 衍射测试:

[0034] 图2是本发明制备的金属有机骨架化合物的PXRD衍射测试谱图与实施例1的晶体数据模拟PXRD谱图对比图,图中可以看出所制备的化合物的模拟衍射峰与实际实验测得衍射峰对比的很好,说明了化合物有着很高的相纯度。

[0035] 针对上述实施例1所制得的金属有机骨架化合物的荧光性能测试:

[0036] 图3是实施例1所制备的金属有机骨架化合物的荧光性能测试谱图,从荧光光谱图中可以看出其最大发射峰位置是538nm;并且固体荧光量子产率测试结果表明实施例1的荧光量子产率高达36.6% ($\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$);

[0037] 图4是实施例1所制备的金属有机骨架化合物的色品图,其色品图坐标分别是(0.35,0.40) ($\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$),图中可以看出该化合物发黄光。

[0038] 图5是为对实施例1中的化合物的热重分析表征,从热重分析(TGA)中可以看出,该化合物都有着很高的稳定性。但是随着温度的升高,在400℃左右,化合物的结构开始坍塌并且分解。

[0039] 图6是为对实施例1中的化合物的红外表征。

[0040] 图7是对实施例1得到的化合物进行脱气干燥处理后涂抹于发蓝光的LED灯珠上面,接通电源后,发出明亮的白光。

[0041] 实施例3

[0042] 准确称取六水硝酸锌0.05mmol,三[(4-吡啶基)苯基]胺0.05mmol,2,6-萘二羧酸0.05mmol加入到反应容器中,再加入5mL N,N-二甲基甲酰胺,超声溶解,待溶液变澄清,将反应容器放入恒温干燥箱中,85℃下恒温反应48h后,自然降至室温,获得浅黄色块状晶体,过滤即得上述金属有机骨架材料。

[0043] 实施例4

[0044] 称取六水硝酸锌0.03mmol,三[(4-吡啶基)苯基]胺0.03mmol,2,6-萘二羧酸0.03mmol加入到反应容器中,再加入3mL N,N-二甲基甲酰胺,超声溶解,待溶液变澄清,将反应容器放入恒温干燥箱中,85℃下恒温反应48h后,自然降至室温,获得浅黄色块状晶体,过滤即得产物。

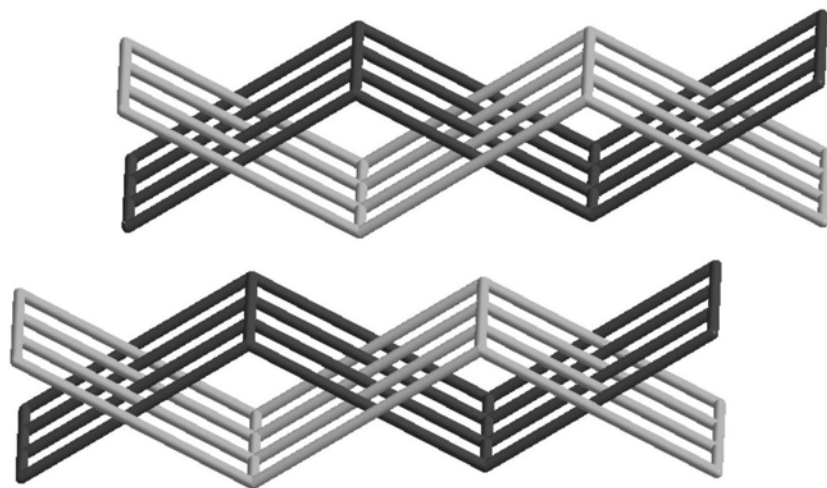


图1

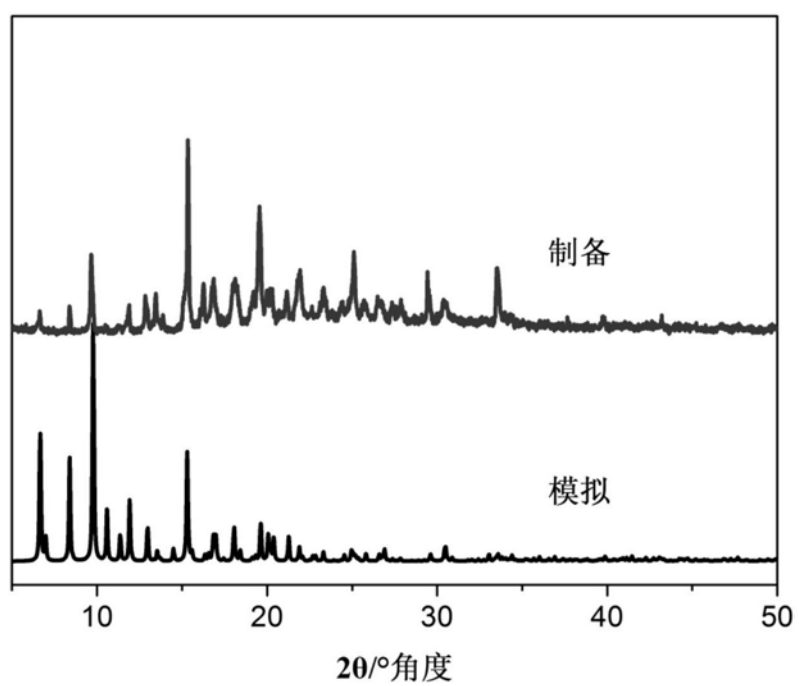


图2

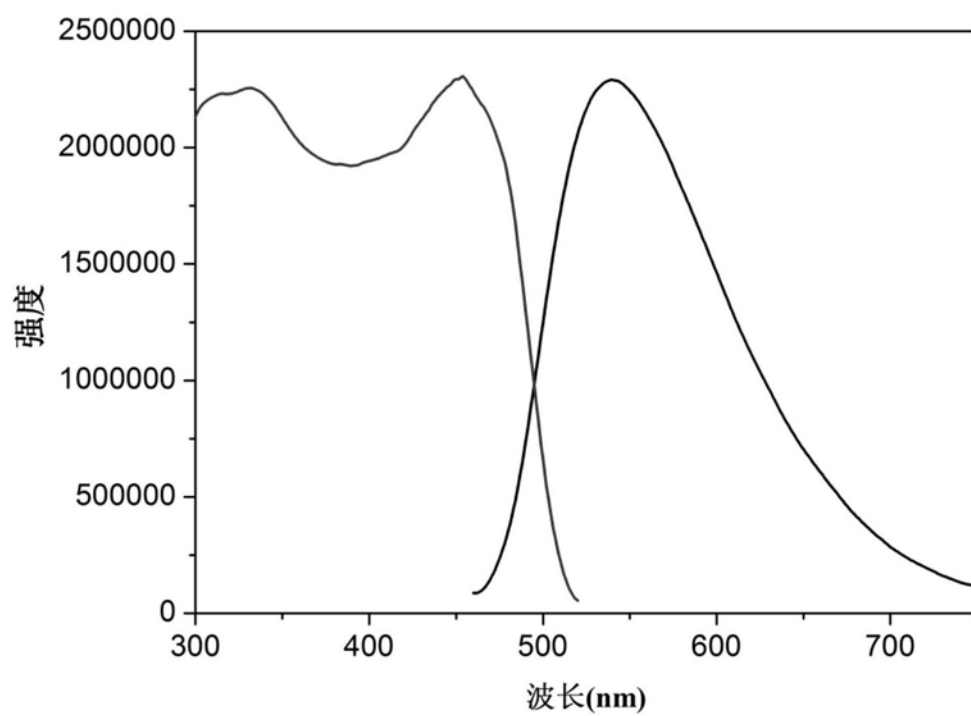


图3

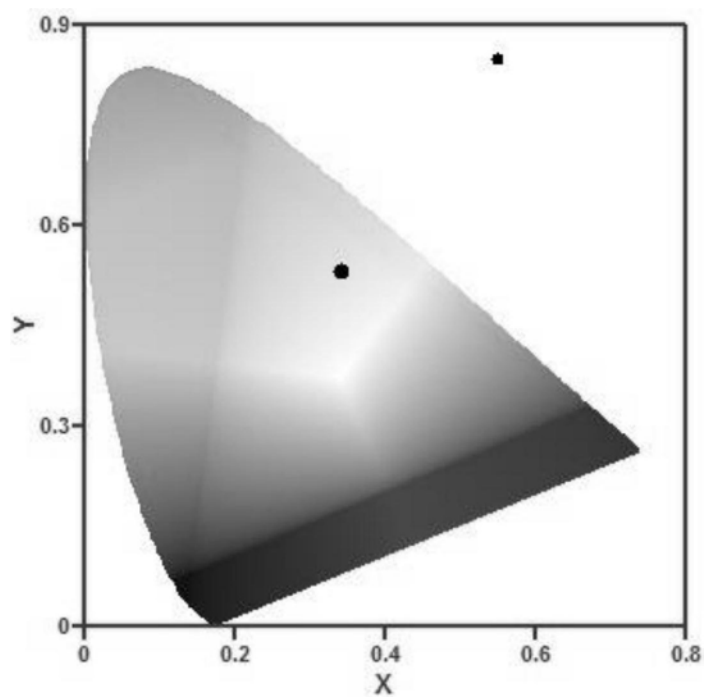


图4

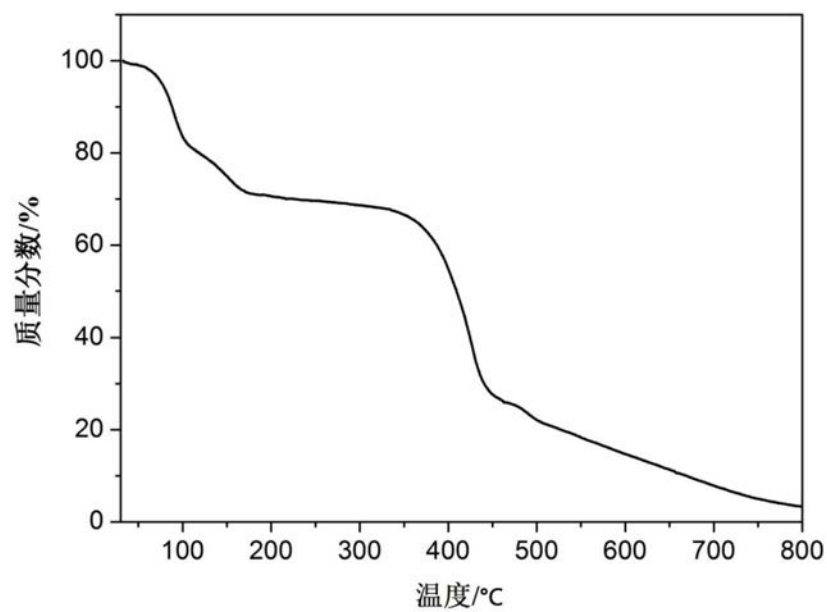


图5

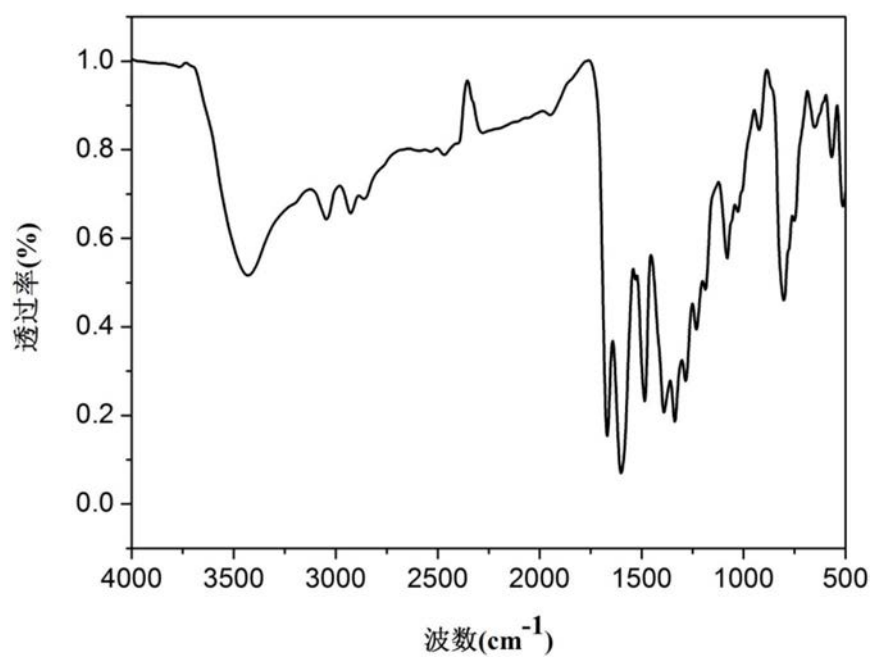


图6

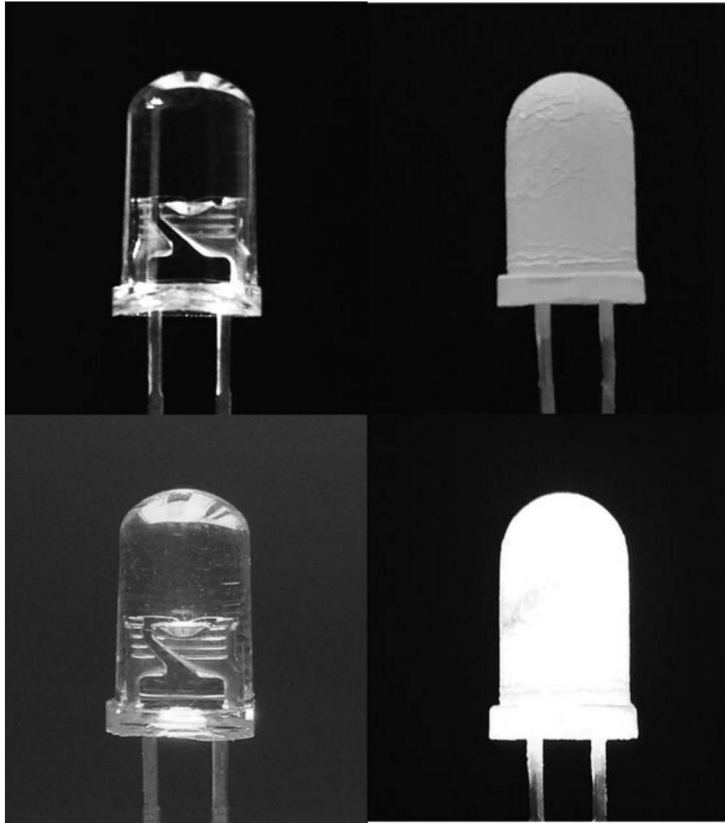


图7

专利名称(译)	一种锌基发光金属有机骨架材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN106995696A	公开(公告)日	2017-08-01
申请号	CN201710115821.3	申请日	2017-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	江苏科技大学		
申请(专利权)人(译)	江苏科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	江苏科技大学		
[标]发明人	汪芳明 周泽宇 周磊 陈立庄		
发明人	汪芳明 周泽宇 周磊 陈立庄		
IPC分类号	C09K11/06 C08G83/00 H01L51/54		
CPC分类号	Y02B20/181 C09K11/06 C08G83/008 C09K2211/188 H01L51/0035		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种锌基发光金属有机骨架材料及其制备方法和应用，其化学式为： $\text{Zn}(\text{TPPA})(\text{ndc})$ ，其中TPPA表示三[(4-吡啶基)苯基]胺，ndc表示2,6-萘二羧酸，将六水硝酸锌，三[(4-吡啶基)苯基]胺，2,6-萘二羧酸混合，再加入N,N-二甲基甲酰胺并搅拌，装入耐高温的玻璃瓶中，在85°C下恒温反应48h得到产品即为该发光金属有机骨架化合物。本发明可发射出强黄光且具有良好的荧光量子产率，在白光LED领域具有潜在的应用价值。

