



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108929674 A

(43)申请公布日 2018.12.04

(21)申请号 201810708526.3

(22)申请日 2018.07.02

(71)申请人 湖北大学

地址 430062 湖北省武汉市武昌区友谊大道368号

(72)发明人 蔡芳昌 刘焕丽 蔡佳庆 谢雷
蒋涛

(74)专利代理机构 成都方圆聿联专利代理事务
所(普通合伙) 51241

代理人 李鹏

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

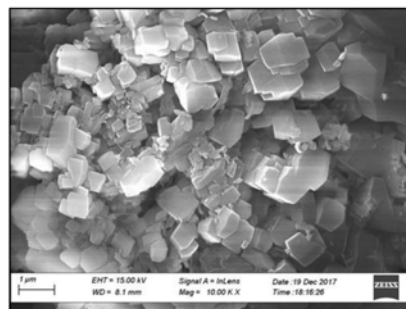
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法,包括如下步骤:将1摩尔份的 $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.75摩尔份的 H_2BDC 和64.65摩尔份的DMF混合搅拌直至完全溶解;注入4摩尔份的三乙胺,搅拌4h,得白色产物;用无水乙醇清洗,之后过滤得到MOF-5;配置SRB溶液;MOF-5和SRB溶液充分接触,之后在水浴锅中静置含浸24h;过滤后干燥12h,制得MOF-5@SRB复合荧光材料。本发明的优点在于:实现SRB与MOF-5复合荧光。形成的MOF-5@SRB的光学性能出色,可以随着负载的增加,发出的荧光的光色和色温的可调节范围很多,用在电致发光器件中可以获取客制化的灯光。同时制备方法简单、成本低。



1. 一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:将1摩尔份的 $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.75摩尔份的 H_2BDC 和64.65摩尔份的二甲基甲酰胺(DMF)混合,然后使用机械搅拌直至上述固体完全溶解;

S2:注入4摩尔份的三乙胺;

S3:搅拌4h,之后过滤得白色产物;

S4:用无水乙醇清洗产物三遍,再用砂芯漏斗过滤得到的白色粉末MOF-5,将样品放到80℃真空干燥箱中干燥12h;

S5:先将固体SRB溶解定容到容量瓶中,配置200ppm的SRB母液备用,稀释母液得到SRB溶液;

S7:称取MOF-5与SRB溶液混合,待MOF-5与溶液充分接触,之后就在37℃的水浴锅中静置含浸24h;之后过滤,在80℃真空干燥箱中干燥12h,制得MOF-5@SRB复合荧光材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:S1中机械搅拌转速为150rpm。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:S3中所述的搅拌需要在室内进行,室温温度为20℃。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:S5中采用移液管和容量瓶稀释母液得:200mL的1ppm、1.5ppm、2ppm、2.5ppm、5ppm、10ppm、15ppm的SRB溶液。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:S7中称取7份MOF-5和不同浓度的SRB溶液混合。

一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属有机框架材料技术领域,特别涉及一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法。

背景技术

[0002] 二十世纪90年代以来,科技不断发展进步,学科之间的贯穿交流更加紧密和普遍,促进了科技更加快速的进步。化学与材料的领域也是没有界限的相互探讨,发现了一种新的配位聚合物——新型多孔材料,即金属有机框架材料(MOFs)。金属有机框架材料是由金属离子或者是金属簇与有机桥联分子作为配体形成的多孔配位聚合物,它同时结合了无机组块和有机组块的功能和特点,具有多孔性、可设计的框架结构、高的比表面积、和良好的稳定性。金属有机框架材料作为一种可设计性的多孔功能材料,在很多方面发挥着优异的作用:气体存储与分离、药物缓释、选择性催化、主客体相互作用、光电材料、磁性材料、分子识别和传感材料等。

[0003] 目前,现有技术制备出的MOF-5金属有机框架材料只是针对配体和中心离子的比例,一般是采用溶剂热(DMF或DEF)的方式,制备花费的时间久且能耗比较大。

[0004] SRB存在能隙较小、易发生非辐射复合;难与掺杂主体间进行能级匹配,能量转移不完全(效率低)。红光染料存在较强的 π - π 相互作用,在高掺杂浓度的情况下与现有MOF-5结合,分子之间容易产生聚合,导致浓度淬灭。MOF-5与SRB主要是物理混合,两种光学性质比较稳定的物质通过计数比例控制共混之后,可以获得光色和色温范围比较广的光致发光材料,同时也可利用在电致发光器件中。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术的缺陷,提供了一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法,能有效的解决上述现有技术存在的问题。

[0006] 为了实现以上发明目的,本发明采取的技术方案如下:

[0007] 一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0008] S1:将1摩尔份的 $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.75摩尔份的 H_2BDC 和64.65摩尔份的二甲基甲酰胺(DMF)混合,然后使用机械搅拌直至上述固体完全溶解;

[0009] S2:注入4摩尔份的三乙胺;

[0010] S3:搅拌4h,之后过滤得白色产物;

[0011] S4:用无水乙醇清洗产物三遍,再用砂芯漏斗过滤得到的白色粉末MOF-5,将样品放到80℃真空干燥箱中干燥12h;

[0012] S5:先将固体SRB溶解定容到容量瓶中,配置200ppm的SRB母液备用,稀释母液得到SRB溶液;

[0013] S7:称取MOF-5与SRB溶液混合,待MOF-5与溶液充分接触,之后就在37℃的水浴锅中静置含浸24h;之后过滤,在80℃真空干燥箱中干燥12h,制得MOF-5@SRB复合荧光材料。

- [0014] 进一步地, S1中机械搅拌转速为150rpm。
- [0015] 进一步地, S3中所述的搅拌需要在室内进行, 室温温度为20℃。
- [0016] 进一步地, S5中采用移液管和容量瓶稀释母液得: 200mL的1ppm、1.5ppm、2ppm、2.5ppm、5ppm、10ppm、15ppm的SRB溶液。
- [0017] 进一步地, S7中称取7份MOF-5和不同浓度的SRB溶液混合。
- [0018] 与现有技术相比本发明的优点在于: 实现SRB与MOF-5复合荧光。形成的MOF-5@SRB的光学性能出色, 可以随着负载的增加, 发出的荧光的光色和色温的可调节范围很多, 用在电致发光器件中可以获取定制化的灯光。同时制备方法简单、成本低。

附图说明

- [0019] 图1为本发明实施例制备的MOF-5晶体形态图;
- [0020] 图2为本发明实施例制备的MOF-5的PXRD图谱;
- [0021] 图3为本发明实施例制备的MOF-5的紫外吸收光谱和荧光发射光谱图;
- [0022] 图4为本发明实施例制备的MOF-5@SRB系列复合荧光材料的荧光发射光谱图。

具体实施方式

[0023] 为使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白, 以下结合附图并列举实施例, 对本发明做进一步详细说明。

[0024] 实施例1

[0025] 一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法, 包括如下步骤:

[0026] S1: 将3.0400g $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.2750g H_2BDC 和50mL的DMF置于100mL的三口烧瓶中, 然后开始机械搅拌, 转速150rpm。

[0027] S2: 直至上述固体完全溶解, 用注射器往三口烧瓶中注入5.5mL的三乙胺(滴加速度3min/mL), 滴加的过程中溶液中不断有白色絮状物产生。

[0028] S3: 滴加完全后, 继续搅拌4h, 整个反应过程都是在室温下进行(记录温度, 20℃)。之后过滤得白色产物,

[0029] S4: 然后用无水乙醇洗三遍, 再用砂芯漏斗过滤得最终的活化的白色粉末MOF-5。将样品放到80℃真空干燥箱中干燥12h

[0030] S5: 采用梯度稀释的方法配置一系列不同浓度的SRB溶液。先将200mg的固体SRB溶解定容到100mL的容量瓶中, 配置200ppm的SRB母液备用。然后采用移液管和容量瓶稀释母液得: 200mL的1ppm、1.5ppm、2ppm、2.5ppm、5ppm、10ppm、15ppm的磺酰罗丹明B溶液;

[0031] S7: 称取7份10mg的MOF-5, 置于7个10mL的贴有标签的瓶子中, 然后往瓶子中移入5mL不同浓度的SRB溶液, 7个浓度分别是: 1ppm、1.5ppm、2ppm、2.5ppm、5ppm、10ppm、15ppm。之后的操作同上, 这样我们获取了MOF-5@SRB系列复合荧光材料。

[0032] 溶液刚倒进瓶子的时候, 摇晃瓶子, 然MOFs与溶液充分接触, 之后就在37℃的水浴锅中静置含浸24h。之后过滤, 然后在80℃真空干燥箱中干燥12h, 制得MOF-5@SRB复合荧光材料。

[0033] 如图2所示为合成的MOF-5的与模拟的MOF-5的粉末X射线衍射图谱, 合成的MOF-5衍射峰的位置与相对强度与模拟的是一致的, 表明MOF-5成功制备。

[0034] 如图3所示,MOF-5紫外吸收光谱图和和在330nm激发波长的光激发下的荧光发射光谱图。MOF-5的紫外吸收峰是200-350nm的宽的单峰,而对应的荧光发射峰是350-500nm的较宽的单峰,它的发光机理是已经被证实的配体内部电荷转移引起的荧光发射。

[0035] 如图4所示,从上面荧光发射光谱,MOF-5@SRB系列复合荧光材料同样同时呈现了425nm附近与600nm附近的MOF-5和SRB的特征发射谱。随着负载液的浓度增加(1ppm-15ppm),新出现的SRB荧光发射峰的强度在逐渐增加,并且最大发射峰的波长也向长波长方向移动。

[0036] 并且利用色坐标和色温转换软件计算相对色温得表1的信息汇总。

[0037] 表1 MOF-5@SRB系列复合荧光材料的相关信息

[0038]

物质名称	色坐标	最大发射峰波/nm	CCT/K	染料占 MOFs 的比值/wt. %
MOF-5	(0.2185, 0.1806)	440	56326633	0
MOF-5-1	(0.2655, 0.2078)	593.5	138759	0.0013
MOF-5-1.5	(0.2702, 0.2106)	590.5	81896	0.0030
MOF-5-2	(0.2735, 0.2132)	596	56533	0.0047
MOF-5-2.5	(0.292, 0.2208)	594	19375	0.0098
MOF-5-5	(0.3156, 0.2268)	597	8444	0.0099
MOF-5-10	(0.3213, 0.2292)	601.5	7055	0.0167
MOF-5-15	(0.3386, 0.2342)	603.5	1907	0.1360

[0039] 本领域的普通技术人员将会意识到,这里所述的实施例是为了帮助读者理解本发明的实施方法,应被理解为本发明的保护范围并不局限于这样的特别陈述和实施例。本领域的普通技术人员可以根据本发明公开的这些技术启示做出各种不脱离本发明实质的其它各种具体变形和组合,这些变形和组合仍然在本发明的保护范围内。

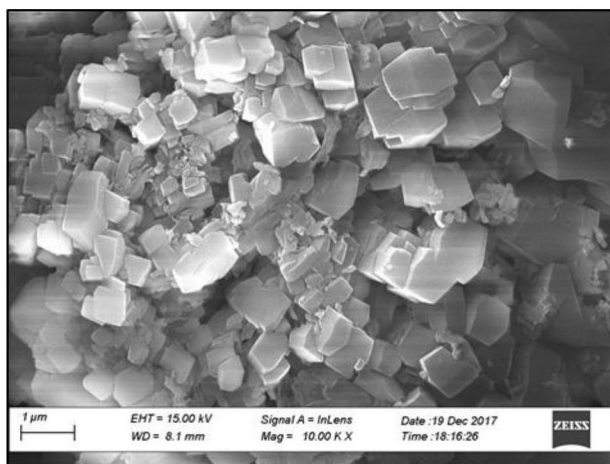


图1

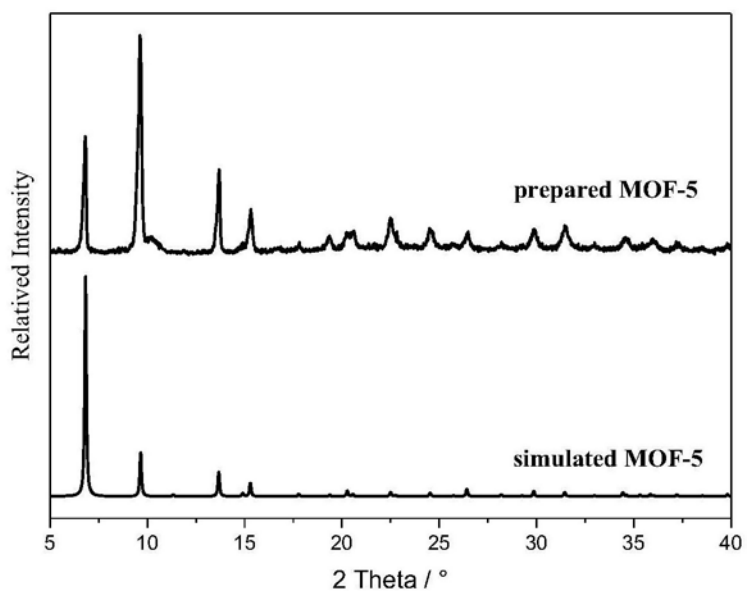


图2

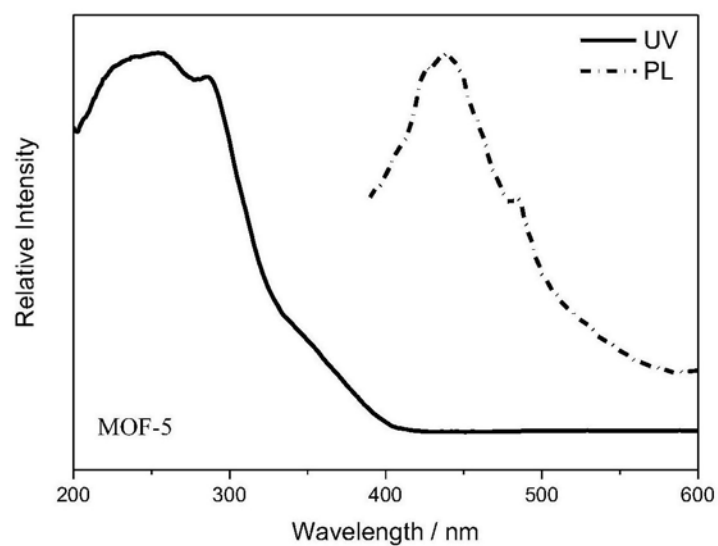


图3

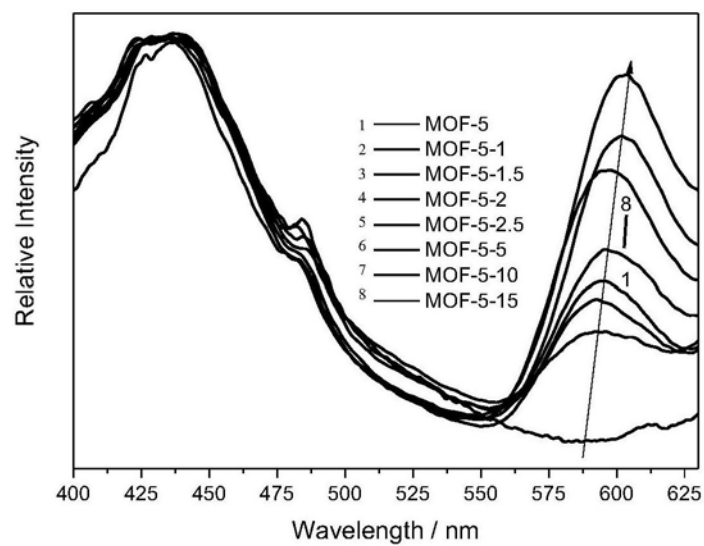


图4

专利名称(译)	一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法		
公开(公告)号	CN108929674A	公开(公告)日	2018-12-04
申请号	CN201810708526.3	申请日	2018-07-02
[标]申请(专利权)人(译)	湖北大学		
申请(专利权)人(译)	湖北大学		
当前申请(专利权)人(译)	湖北大学		
[标]发明人	蔡芳昌 刘焕丽 蔡佳庆 谢雷 蒋涛		
发明人	蔡芳昌 刘焕丽 蔡佳庆 谢雷 蒋涛		
IPC分类号	C09K11/06 C08G83/00		
CPC分类号	C09K11/06 C08G83/008 C09K2211/188		
代理人(译)	李鹏		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种复合金属有机框架材料MOF-5的制备方法，包括如下步骤：将1摩尔份的 $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.75摩尔份的 H_2BDC 和64.65摩尔份的DMF混合搅拌直至完全溶解；注入4摩尔份的三乙胺，搅拌4h，得白色产物；用无水乙醇清洗，之后过滤得到MOF-5；配置SRB溶液；MOF-5和SRB溶液充分接触，之后在水浴锅中静置含浸24h；过滤后干燥12h，制得MOF-5@SRB复合荧光材料。本发明的优点在于：实现SRB与MOF-5复合荧光。形成的MOF-5@SRB的光学性能出色，可以随着负载的增加，发出的荧光的光色和色温的可调节范围很多，用在电致发光器件中可以获取定制化的灯光。同时制备方法简单、成本低。

