



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103740361 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201310724074. 5

CN 103012449 A, 2013. 04. 03, 说明书第 4

(22) 申请日 2013. 12. 24

段.

CN 103012449 A, 2013. 04. 03, 说明书第 4

(73) 专利权人 浙江大学

段.

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38 号

审查员 韩雅婷

(72) 发明人 崔元靖 张格格 宋涛 徐裕

郁建灿 杨雨 王智宇 钱国栋

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 韩介梅

(51) Int. Cl.

C09K 11/07(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103236542 A, 2013. 08. 07, 实施例 4.

CN 103236542 A, 2013. 08. 07, 实施例 4.

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种用于白光发射的染料 / 金属有机框架复
合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开的用于白光发射的染料 / 金属有
机框架复合材料, 其组成及摩尔百分含量为 : 含
铟的金属有机框架 70 — 90%, 吡啶半菁染料 5 —
15%, 吡啶染料 5 — 15%。制备方法如下 : 先使用苯
多羧酸有机配体与铟盐通过溶剂热反应合成得到
含铟的金属有机框架, 再通过离子交换方法在含
铟的金属有机框架中引入吡啶半菁染料和吡啶染
料, 即可获得染料 / 金属有机框架复合材料。该合
成方法工艺简单, 条件温和, 原料易得, 产率较高,
制备得到的染料 / 金属有机框架复合材料热化学
稳定性高, 发光颜色的色坐标与理想白光的色坐
标十分接近, 显色指数高于 80, 发光量子效率大
于 20%, 可望作为一种新型白光发射材料在显示、
发光器件等领域中得到应用。

1. 一种用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料, 其特征在于它的组成及摩尔百分比含量为: 含铟的金属有机框架 70 — 90%, 吡啶半菁染料 5 — 15%, 吡啶染料 5 — 15%。

2. 制备权利要求 1 所述的用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料的方法, 其特征在于包括以下步骤:

(1) 含铟的金属有机框架的制备:

将 0.1 — 1 mmol 的苯多羧酸配体和 1 — 2 mmol 铟盐溶于 10 — 100 mL 有机溶剂和 1 — 50 mL 水的混合溶剂中, 逐滴加入 0.1 — 0.5 μ L 的质量浓度为 36.5% 的盐酸搅拌均匀后放入密闭的反应釜中, 在 60 — 150 $^{\circ}$ C 恒温反应 1 — 7 天, 得到含铟的金属有机框架;

(2) 吡啶半菁染料和吡啶染料与金属有机框架的离子交换反应:

取 1 — 10 mg 的吡啶半菁染料溶于 100 — 200 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中, 再向内加入 0.1 — 1 g 步骤(1)制备的含铟的金属有机框架进行离子交换反应 1 — 24 h, 过滤取出反应好的金属有机框架, 再加入到含有 0.1 — 10 mg 吡啶染料的 N,N-二甲基甲酰胺溶液中进行离子交换反应 1 — 24 h, 过滤后用乙醇溶剂清洗, 获得染料 / 金属有机框架复合材料。

3. 根据权利要求 2 所述的用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料的方法, 其特征在于步骤(1)中所说的苯多羧酸配体为 [1, 1':4':1'', 1':3':5''-三联苯]-3, 3', 5'-四甲酸、对苯二甲酸、4, 4'-联苯二甲酸或 1, 3, 5-三(4-羧基苯)苯。

4. 根据权利要求 2 所述的用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料的方法, 其特征在于步骤(1)中所说的铟盐为氯化铟、硝酸铟或醋酸铟。

5. 根据权利要求 2 所述的用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料的方法, 其特征在于步骤(1)中所说的有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、甲醇、乙醇或丙酮。

6. 根据权利要求 2 所述的用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料的方法, 其特征在于步骤(2)中所说的吡啶半菁染料为 4-(4-二甲氨基苯乙烯)-1-甲基吡啶碘盐、4-(4-二甲氨基苯乙烯)-1-甲基吡啶磺酸盐、4-(4-(二苯胺基苯乙烯))-1-甲基吡啶碘盐或 4-(4-(N-烷基)氨基苯乙烯)吡啶碘盐。

7. 根据权利要求 2 所述的用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料的方法, 其特征在于步骤(2)中所说的吡啶染料为吡啶-9-氨基碘盐、3, 6-二氨基-10-甲基-10-吡啶氯酸盐或 N-甲基吡啶碘盐。

一种用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 发光材料在荧光灯、等离子平板显示、光开关、发光二极管等许多领域的应用使其成为近十几年来国际前沿的研究热点。设计和开发具有长寿命、低能耗、高效率的发光材料是众多物理和化学家所追求的目标。体积小、发热量低、耗电量小、寿命长等优点使得白光 LED 成为了新一代的节能光源。传统的 LED 白光荧光粉是多种颜色荧光粉组合而成,并没有单一的荧光粉。并且,传统荧光粉具有显色指数低、色温低、发光效率低等等缺点,需要进一步的改进。利用染料 / 金属有机框架复合材料可以制备实现单一的荧光粉,在紫外光激发下照射出显色指数高、色温值符合要求、发光效率提升的白光,因而其材料的设计和制备是具有重要意义的。

[0003] 金属有机框架是一种由金属离子或金属簇与有机桥联配体通过配位作用组装形成的新型多孔晶体材料。与沸石分子筛等传统的多孔材料相似,金属有机框架材料同样具有特殊的拓扑结构、内部排列的规则性以及特定尺寸和形状的孔道,但框架材料表现出更大的结构可变、可调特性以及更为丰富的物理化学性质。金属有机框架材料不仅具有传统材料所拥有的发光性能,而且材料本身的特性还衍生出了新的光学行为。同其它的发光材料相比,金属有机框架材料具有合成上的可设计和可剪裁特性,此外,框架材料的发光性能与化学环境、配位构型、晶体结构及其与孔道内客体分子的相互作用也都密切相关,这就使得发光金属-有机框架材料不仅能够涵盖传统配合物所具有的发光性能,还具有产生新的发光性能和发光行为的潜力,因而在发光材料领域具有极大的应用价值。

[0004] 在染料 / 金属有机框架复合材料中,不仅无机金属离子和有机配体能够提供独特的发光性能,而且框架材料孔道内组装的染料客体分子也能够产生发光。有机配体和染料客体分子的发光与它们在溶液中的发光机制相同,均起源于有机配体与客体分子由最低单重激发态向基态的跃迁,但由于框架材料中金属离子与配体的配位使配体的刚性增加,以及框架孔道对染料客体分子的分隔组装使非辐射跃迁的几率大幅降低,从而极大增强了有机配体和染料客体分子的发光强度和发光量子效率,此外,金属有机框架的孔道对染料分子的组装还能进一步提高染料分子的热化学稳定性,为有机染料分子在发光材料中的实用化提供了新的途径。因此这一新型的复合材料能够进一步提升白光发射性能,促进发光材料在荧光灯、等离子平板显示、光开关、发光二极管等许多领域的进展。

发明内容

[0005] 本发明目的是提供一种用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料及其制备方法,以解决目前有机荧光染料分子在固态下由于浓度淬灭导致发光效率低、热化学稳定性不高的难题。

[0006] 本发明的用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料的组成及摩尔百分比含量为：含铟的金属有机框架 70 — 90%，吡啶半菁染料 5 — 15%，吡啶染料 5 — 15%。

[0007] 用于白光发射的染料 / 金属有机框架复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0008] (1) 含铟的金属有机框架的制备：

[0009] 将 0.1 — 1mmol 的苯多羧酸配体和 1 — 2mmol 铟盐溶于 10 — 100mL 有机溶剂和 1 — 50mL 水的混合溶剂中，逐滴加入 0.1 — 0.5 μ L 的质量浓度为 36.5% 的盐酸搅拌均匀后放入密闭的反应釜中，在 60 — 150℃ 恒温反应 1 — 7 天，得到含铟的金属有机框架；

[0010] (2) 吡啶半菁染料和吡啶染料与金属有机框架的离子交换反应：

[0011] 取 1 — 10mg 的吡啶半菁染料溶于 100 — 200mL 的 N,N 二甲基甲酰胺溶剂中，再向内加入 0.1 — 1g 步骤(1) 制备的含铟的金属有机框架进行离子交换反应 1 — 24h，过滤取出反应好的金属有机框架，再加入到含有 0.1 — 10mg 吡啶染料的 N,N 二甲基甲酰胺溶液中进行离子交换反应 1 — 24h，过滤后用乙醇溶剂清洗，获得染料 / 金属有机框架复合材料。

[0012] 上述制备方法步骤(1) 中，所说的苯多羧酸配体为 [1, 1' : 4'', 1'' - 三联苯]-3, 3'', 5, 5'' - 四甲酸、对苯二甲酸、4, 4' - 联苯二甲酸或 1, 3, 5-三(4-羧基苯) 苯。所说的铟盐为氯化铟、硝酸铟或醋酸铟。所说的有机溶剂为 N,N 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、四氢呋喃、甲醇、乙醇或丙酮。

[0013] 步骤(2) 中所说的吡啶半菁染料为 4-(4-二甲氨基苯乙烯)-1-甲基吡啶碘盐、4-(4-二甲氨基苯乙烯)-1-甲基吡啶磺酸盐、4-(4-(二苯胺基苯乙烯))-1-甲基吡啶碘盐或 4-(4-(N-烷基)氨基苯乙烯)吡啶碘盐。所说的吡啶染料为吡啶-9-氨基碘盐、3, 6-二氨基-10-甲基-10-吡啶氯酸盐或 N-甲基吡啶碘盐。

[0014] 本发明的有益效果在于：

[0015] 1、本发明的金属有机框架为阴离子型框架结构，可与阳离子染料发生离子交换反应，染料的交换替代浓度高，染料分子与金属有机框架的相互作用强。金属有机框架的结晶程度高，晶体尺寸大，稳定性好，并具有合成工艺简单，产率较高等优点；

[0016] 2、本发明的金属有机框架的孔道可对染料分子起到分隔和保护作用，降低了染料分子的非辐射跃迁几率，从而极大增强了染料分子的发光强度和发光量子效率，并提高了染料分子的热化学稳定性。

[0017] 3、本发明的金属有机框架具有较强的可设计性，可通过变换不同的有机配体便可实现发光性能的调节和控制，此外，还能够通过改变吡啶半菁染料和吡啶染料的含量，实现对显色指数、发光效率等性能参数的调节和优化。

具体实施方式

[0018] 实施例 1：

[0019] (1) 含铟的金属有机框架的制备：

[0020] 称取 0.1mmol 的 [1, 1' : 4'', 1'' - 三联苯]-3, 3'', 5, 5'' - 四甲酸配体和 1mmol 氯化铟溶于 60mL N,N- 二甲基甲酰胺和 10mL 水的混合溶剂，逐滴加入 0.1 μ L 的质量浓度为 36.5% 的盐酸搅拌均匀后放入密闭的反应釜中，在 70℃ 恒温反应 1 天，得到含铟的金属有机框架。

[0021] (2) 吡啶半菁染料和吡啶染料与金属有机框架的离子交换反应：

[0022] 取 1mg 的吡啶半菁染料 4-(4-二甲氨基苯乙烯)-1-甲基吡啶碘盐溶于 100mL 的 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中,再向内加入 0.8g 步骤(1)制备的含铟的金属有机框架进行离子交换反应 3h 后,过滤取出反应好的金属有机框架,再加入到含有 0.3mg 吡啶染料 N-甲基吡啶碘盐的 N,N-二甲基甲酰胺溶液中进行离子交换反应 5h,过滤后使用乙醇清洗 3 次,获得染料 / 金属有机框架复合材料。

[0023] 该复合材料中的吡啶半菁染料 4-(4-二甲氨基苯乙烯)-1-甲基吡啶碘盐的发光量子效率高于 40%,相比该染料在稀溶液状态中 1% 左右的发光量子效率有显著提高。吡啶染料 N-甲基吡啶碘盐的发光效率也大大提升。制得的染料 / 金属有机框架复合材料在 365nm 的紫外灯激发下产生良好的白光发射,发光颜色的色坐标值为 (0.309, 0.323),与理想白光的色坐标十分附近,此外,色温为 6738K,显色指数为 85,总的发光量子效率为 23%,染料 / 金属有机框架复合材料的热稳定性良好,热分解温度高于 260℃,可望作为一种优异白光发射材料在显示和照明等领域获得应用。

[0024] 实施例 2 :

[0025] (1) 含铟的金属有机框架的制备 :

[0026] 称取 0.3mmol 的 1,3,5-三(4-羧基苯)苯甲酸和 2mmol 氯化铟溶于 100mL 乙醇和 20mL 水的混合溶剂,逐滴加入 0.3μL 的质量浓度为 36.5% 的盐酸搅拌均匀后放入密闭的反应釜中,在 80℃ 恒温反应 2 天,得到含铟的金属有机框架。

[0027] (2) 吡啶半菁染料和吡啶染料与金属有机框架的离子交换反应 :

[0028] 取 3mg 的吡啶半菁染料 4-(4-(二苯胺基苯乙烯)-1-甲基吡啶碘盐溶于 150mL 的 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中,再向内加入 0.1g 步骤(1)制备的含铟的金属有机框架进行离子交换反应 10h 后,过滤取出反应好的金属有机框架,再加入到含有 0.4mg 吡啶染料 N-甲基吡啶碘盐的 N,N-二甲基甲酰胺溶液中进行离子交换反应 1h,过滤后使用乙醇清洗 3 次,获得染料 / 金属有机框架复合材料。

[0029] 该复合材料中的吡啶半菁染料 4-(4-(二苯胺基苯乙烯)-1-甲基吡啶碘盐的发光量子效率高于 50%,相比该染料在稀溶液状态中 1% 的发光量子效率有显著提高。吡啶染料 N-甲基吡啶碘盐的发光效率也相应。制得的染料 / 金属有机框架复合材料在 365nm 的紫外灯激发下产生良好的白光发射,发光颜色的色坐标值为 (0.335, 0.313),与理想白光的色坐标十分附近,此外,色温为 5358K,显色指数为 86,总的发光量子效率为 27%,可望作为一种优异白光发射材料在显示和照明等领域获得应用。

[0030] 实施例 3 :

[0031] (1) 含铟的金属有机框架的制备 :

[0032] 称取 0.7mmol 的对苯二甲酸和 2mmol 醋酸铟溶于 100mL 四氢呋喃和 50mL 水的混合溶剂,逐滴加入 0.5μL 的质量浓度为 36.5% 的盐酸搅拌均匀后放入密闭的反应釜中,在 60℃ 恒温反应 7 天,得到含铟的金属有机框架。

[0033] (2) 吡啶半菁染料和吡啶染料与金属有机框架的离子交换反应 :

[0034] 取 5mg 的吡啶半菁染料 4-(4-二甲氨基苯乙烯)-1-甲基吡啶磺酸盐溶于 200mL 的 DMF 溶剂中,再向内加入 1g 步骤(1)制备的含铟的金属有机框架进行离子交换反应 1h 后,过滤取出反应好的金属有机框架,再加入到含有 10mg 吡啶染料吡啶-9-氨基碘盐的 N,N-二甲基甲酰胺溶液中进行离子交换反应 10h,过滤后使用乙醇清洗 3 次,获得染料 / 金属有机

框架复合材料。

[0035] 该复合材料中的吡啶半菁染料 4-(4-(二苯胺基苯乙烯)-1-甲基吡啶碘盐的发光量子效率范围为 30%-50%，相比该染料在稀溶液状态中 2% 的发光量子效率有显著提高。吡啶染料吡啶-9-氨基碘盐的发光效率也大大提升。另外，制得的染料 / 金属有机框架复合材料在 365nm 的紫外灯激发下也能够产生良好的白光发射，色坐标在 (0.31, 0.33) 到 (0.33, 0.33) 之间。

[0036] 实施例 4：

[0037] (1) 含铟的金属有机框架的制备：

[0038] 称取 1mmol 的 4,4'-联苯二甲酸和 2mmol 硝酸铟溶于 10mL N,N-二甲基乙酰胺和 1mL 水的混合溶剂，逐滴加入 0.5 μL 的质量浓度为 36.5% 的盐酸搅拌均匀后放入密闭的反应釜中，在 150℃ 恒温反应 5 天，得到含铟的金属有机框架。

[0039] (2) 吡啶半菁染料和吡啶染料与金属有机框架的离子交换反应：

[0040] 取 10mg 的吡啶半菁染料 4-(4-(N-烷基)氨基苯乙烯)吡啶碘盐溶于 200mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中，再向内加入 1g 步骤(1)制备的含铟的金属有机框架进行离子交换反应 24h 后，过滤取出反应好的金属有机框架，再加入到含有 0.1mg 吡啶染料 3,6-二氨基-10-甲基-10-吡啶氯酸盐的 N,N-二甲基甲酰胺溶液中进行离子交换反应 24h，过滤后使用乙醇清洗 2 次，获得染料 / 金属有机框架复合材料。

[0041] 该复合材料中的吡啶半菁染料 4-(4-(N-烷基)氨基苯乙烯)吡啶碘盐的发光量子效率范围为 30%-50%，相比该染料在稀溶液状态中 2% 的发光量子效率有显著提高。吡啶染料 3,6-二氨基-10-甲基-10-吡啶氯酸盐的发光效率也大大提升。另外，制得的染料 / 金属有机框架复合材料在 365nm 的紫外灯激发下也能够产生良好的白光发射，色坐标在 (0.31, 0.33) 到 (0.33, 0.33) 之间。

专利名称(译)	一种用于白光发射的染料/金属有机框架复合材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN103740361B	公开(公告)日	2015-04-15
申请号	CN201310724074.5	申请日	2013-12-24
[标]申请(专利权)人(译)	浙江大学		
申请(专利权)人(译)	浙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	浙江大学		
[标]发明人	崔元靖 张格格 宋涛 徐裕 郁建灿 杨雨 王智宇 钱国栋		
发明人	崔元靖 张格格 宋涛 徐裕 郁建灿 杨雨 王智宇 钱国栋		
IPC分类号	C09K11/07		
CPC分类号	Y02B20/181		
其他公开文献	CN103740361A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开的用于白光发射的染料/金属有机框架复合材料，其组成及摩尔百分含量为：含铟的金属有机框架70 - 90%，吡啶半菁染料5 - 15%，吡啶染料5 - 15%。制备方法如下：先使用苯多羧酸有机配体与铟盐通过溶剂热反应合成得到含铟的金属有机框架，再通过离子交换方法在含铟的金属有机框架中引入吡啶半菁染料和吡啶染料，即可获得染料/金属有机框架复合材料。该合成方法工艺简单，条件温和，原料易得，产率较高，制备得到的染料/金属有机框架复合材料热化学稳定性高，发光颜色的色坐标与理想白光的色坐标十分接近，显色指数高于80，发光量子效率大于20%，可望作为一种新型白光发射材料在显示、发光器件等领域中得到应用。