

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/06 (2006.01)  
C09K 11/59 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810034023.9

[43] 公开日 2008 年 7 月 30 日

[11] 公开号 CN 101230266A

[22] 申请日 2008.2.28

[21] 申请号 200810034023.9

[71] 申请人 同济大学

地址 200092 上海市四平路 1239 号

[72] 发明人 闫冰 刘金亮

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司  
代理人 张磊

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

## [54] 发明名称

一种可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法

## [57] 摘要

本发明属于发光材料技术领域，具体涉及一种可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法。本发明首先将一种具有希佛碱结构的有机分子嫁接到无机硅骨架中，然后采用溶胶-凝胶的方法将所得到的有机硅前驱体经过水解缩聚反应得到干凝胶，进一步干燥老化得到化学及热力学性质稳定、表面形貌规整、蓝光激发绿光发射的杂化材料。本发明方法实验条件温和，不需要高温煅烧即可在室温下直接得到，且可操作性强，重现性好。所得产品质量稳定，形貌规整。

1、一种可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，其特征在于具体步骤如下：

(1) 前驱体的制备：

将双水杨醛缩二氨基硫脲希佛碱化合物溶解于有机溶剂中，加入到烧瓶中，加热至 50-60℃ 温度，并在该温度下回流，回流过程中滴加溶解有有机硅偶联剂的有机溶剂，滴加完成后，整个溶液在氮气气氛下继续回流反应 8-10 小时，冷却，蒸干有机溶剂，洗涤、纯化，即得到嫁接有有机功能基团的硅前驱体；双水杨醛缩二氨基硫脲希佛碱化合物与有机硅偶联剂的物质的量之比为 1：2-1：2.4；

(2) 溶胶-凝胶过程：

是将步骤 (1) 所得的有机硅前驱体中溶解于有机溶剂中，加入去离子水，调节溶液 pH 值，然后加入正硅酸乙酯、稀土硝酸盐或二水合醋酸锌，20-40℃ 温度下水解缩聚反应 5-10 小时，直到固体凝胶的生成；其中，有机硅前驱体与正硅酸乙酯的物质的量之比为 1：2-1：4，有机硅前驱体与稀土硝酸盐或二水合醋酸锌的物质的量之比为 3：1-4：1，有机硅前驱体与去离子水的物质的量之比为 1：4-1：12；

(3) 老化和干燥处理：

将步骤 (2) 所得的凝胶老化，然后用无水乙醇洗涤，干燥，即得所需产品。

2、根据权利要求 1 所述的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中所述的含有希佛碱功能结构的有机分子为双水杨醛缩二氨基硫脲。

3、根据权利要求 1 所述的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中所述有机硅偶联剂为三乙氧基硅基异氰酸丙酯。

4、根据权利要求 1 所述的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中所述有机溶剂为无水吡啶。

5、根据权利要求 1 所述的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，其特征在于步骤 (2) 中所述 pH 值为酸性 1-3 或者碱性 11-13。

6、根据权利要求 5 所述的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，其特征在于 pH 值为 1-3。

7、根据权利要求 1 所述的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，其特征在于步骤 (3) 中所述老化温度为 60-80℃，老化时间为 3-6 天。

8、根据权利要求 1 所述的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方

---

法，其特征在于步骤（3）中所述干燥温度为 60-70℃，干燥时间为 3-6 天。

## 一种可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法

### 技术领域

本发明属于发光材料技术领域，具体涉及一种可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法。

### 背景技术

近几年来，具有独特电子结构和发光性能的功能有机发光材料日益突显其在材料科学中的重要地位。有机荧光材料在工业、农业、医学、国防等领域都有广泛的应用。可以用作荧光增白剂、荧光染料、荧光颜料、激光染料，用于荧光分析、跟踪检测、交通标志、核技术中的闪烁体及太阳能转换技术中的荧光集光器等。

目前研究的有机发光材料主要集中在稀土有机配合物的发光基础上。可分为小分子稀土配合物发光材料和稀土高分子配合物发光材料。小分子发光材料容易发生团聚而产生浓度淬灭，常常是作为客体材料掺杂进主体材料中，通过能量转移得到激发而产生发光。这就导致了其在加工性、机械性和稳定性方面的不足，同时，制作成本相对较高。高分子器件质量轻薄且具有柔韧性，更易于制作大尺寸的显示面板，但其在亮度、色纯度及颜色表现等方面不及小分子发光材料，同时荧光量子效率不高。此类光致发光材料的光吸收多在紫外光区，在可见光区能够吸收足够的能力并进行有效能量传递的研究目前很少，同时，由于稀土价格昂贵，且生产工艺复杂，不利于大型生产。

目前国外对有机发光材料的研究非常广泛，从合成方法、材料的各项性能参数等方面对材料的发光性能进行了大量的研究，对某些有机发光材料已进行了大量生产，国内有机发光材料的开发多处于实验室阶段，而且新种类较少，大规模生产报道也有限，而有机发光材料作为一种新兴的功能材料，不仅具有重要的理论价值，而且是一个充满广阔发展前景的领域。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法。

本发明提出的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，是将有机分子通过共价键键接到 Si-O 无机网络中，从而在分子的水平上实现了有机与无机相之间的嫁接。有机分子作为主要的能量吸收和给予体，具有高量子效率、高亮度和色纯度及较好的颜色表现力。同时，由于无机网络的引入，它又具有高分子发光材料所具有的良好柔

韧性、机械性和稳定性，在制备工艺上，溶胶-凝胶法温和的实验条件为有机-无机杂化材料的制备和加工提供了便利，降低了生产成本，并且可通过分子设计调控来实现能带调控，得到全色发光器件。此外，材料的质量轻薄和柔韧性，更易于制作大尺寸的显示面板。

本发明的目的是提供一种生产共价键链接的有机-无机杂化材料的方法，该材料能够在可见蓝光区进行有效的能量吸收，并且在绿光区具有很强的发射能力。该方法通过共价键将有机-无机组分嫁接在一起，从而克服材料机械性和稳定性较差的弱点，并且可以得到表面规整，排列有序的微观结构。

本发明提出的可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法，具体步骤如下：

#### (1) 前驱体的制备：

将双水杨醛缩二氨基硫脲希佛碱化合物溶解于有机溶剂中，加入到烧瓶中，加热至 50-60℃ 温度，并在该温度下回流，回流过程中滴加溶解有有机硅偶联剂的有机溶剂，滴加完成后，整个溶液在氮气氛围下继续回流反应 8-10 小时，冷却，蒸干有机溶剂，洗涤、纯化，即得到嫁接有有机功能基团的硅前驱体；双水杨醛缩二氨基硫脲希佛碱化合物与有机硅偶联剂的物质的量之比为 1: 2-1: 2.4；

#### (2) 溶胶-凝胶过程：

是将步骤 (1) 所得的有机硅前驱体中溶解于无水吡啶中，加入去离子水，调节溶液 pH 值，然后加入正硅酸乙酯、稀土硝酸盐或二水合醋酸锌，20-40℃ 温度下水解缩聚反应 5-10 小时，直到固体凝胶的生成；其中，有机硅前驱体与正硅酸乙酯的物质的量之比控制在 1: 2-1: 4 之间，有机硅前驱体与稀土硝酸盐或二水合醋酸锌的物质的量之比控制在 3: 1-4: 1 之间，有机硅前驱体与去离子水的物质的量之比控制在 1: 4-1: 12 之间。

#### (3) 老化和干燥处理：

将步骤 (2) 所得的凝胶在 60-80℃ 温度下老化 10-30 天，然后用无水乙醇反复洗涤（一般 3-5 次），最后将洗涤后的固体老化产物在 60-70℃ 的温度下干燥 3-6 天，即得所需产品。

本发明中，步骤 (1) 中所述的含有希佛碱功能结构的有机分子为双水杨醛缩二氨基硫脲。

本发明中，步骤 (1) 中所述有机硅偶联剂为三乙氧基硅基异氰酸丙酯。

本发明中，步骤 (1) 中所述有机溶剂为无水吡啶。

本发明中，pH 值对反应速度有较大的影响，酸性或碱性条件都可以促进水解缩聚反

应。步骤（2）中所述 pH 值的范围为酸性 1-3 之间或者碱性 11-13 之间，优选 1-3 之间。

本发明中，步骤（3）中所述老化温度为 60-80℃，老化时间为 10-30 天。

本发明中，步骤（3）中所述干燥温度为 60-70℃，干燥时间为 3-6 天。

采用本发明方法制备得到的有机-无机杂化材料，其在可见蓝光区具有有效的能量吸收，并且在绿光区具有很强的发射能力。且形貌规整，排布均匀，无有机-无机相分离产生。

本发明中，步骤（2）中的溶胶-凝胶反应可分为两个阶段：首先有机硅前驱体和正硅酸乙酯的硅氧烷基团分别发生水解反应，然后，由有机硅前驱体之间或有机硅前驱体和正硅酸乙酯水解产生的 Si-OH 基团开始发生共水解缩聚反应，从而使有机分子通过 Si-O-Si 键键接到硅无机网络中。

本发明中，步骤（3）中进行老化处理，老化的过程有利于使水解缩聚过程中生成的乙醇和水，以及反应中加入的溶剂 DMF 充分挥发。

本发明中，步骤（3）中涉及用无水乙醇反复洗涤。洗涤的目的是为了除去酸及其它杂质。由此除去其中的水分和乙醇，得到自成微粒体系的有机-无机杂化材料。

由本发明方法生产的可见光区光转换发光有机-无机杂化材料吸光强度大且转化率高，微观形貌规整，有机相和无机相之间无相分离产生且粒径分布均匀；另外，其分散性良好。最后，本发明方法的可操作性强，重现性好，且所得产品质量稳定。

## 附图说明

图 1 是本发明实施例 2 所得的光转换杂化材料的扫描电子显微镜图。其中，（a）放大倍数为 10000 倍，（b）放大倍数为 20000 倍。

图 2 是本发明实施例 2 所得的光转换杂化材料激发光谱。

图 3 是本发明实施例 2 所得的光转换杂化材料发射光谱。

## 具体实施方式

本发明下面将通过参考实施例进行更详细的描述，但本发明的保护范围并不限于这些实施例。本发明实施例中的原料购自上海国药集团，均为分析纯。

### 实施例 1

将 3.14g 双水杨醛缩二氨基硫脲溶解于 20ml 无水吡啶，加入到三颈烧瓶中并加热至回流。然后将溶解有 5.44g 三乙氧基硅基异氰酸丙酯的 20ml 吡啶溶液逐滴加入。滴加完后整个溶液在氮气保护下回流 8h，冷却，减压蒸掉溶剂。所得物用 20ml 环己烷洗涤三次，得到浅黄色油状液体。将所得的油状有机硅前驱体溶解在 DMF 中，然后

加入去离子水。有机硅前驱体与离子水的物质的量比值为 1: 4。然后加入盐酸调节 pH 值为 2, 整个溶液在室温下搅拌反应, 直到有固体凝胶生成。将所得的固体凝胶转移至烘箱中老化处理, 温度控制在 60℃, 老化时间为 20 天。最后, 将所得到的杂化材料用无水乙醇反复洗涤多次, 然后在 70℃ 的温度下干燥 3 天, 得到含双水杨醛缩二氨基硫脲有机分子的杂化材料。

#### 实施例 2

将 3.14g 双水杨醛缩二氨基硫脲溶解于 20ml 无水吡啶, 加入到三颈烧瓶中并加热至回流。然后将溶解有 5.44g 三乙氧基硅基异氰酸丙酯的 20ml 吡啶溶液逐滴加入。滴加完后整个溶液在氮气保护下回流 9h, 冷却, 减压蒸掉溶剂。所得物用 20ml 环己烷洗涤三次, 得到浅黄色油状液体。将所得的油状有机硅前驱体溶解在 DMF 中, 然后加入正硅酸乙酯和去离子水。有机硅前驱体、正硅酸乙酯及去离子水的物质的量比值为 1: 4: 8, 加入盐酸调节 pH 值为 2, 整个溶液在室温下搅拌反应, 直到有固体凝胶生成。将所得的固体凝胶转移至烘箱中老化处理, 温度控制在 80℃, 老化时间为 15 天。最后, 将所得到的杂化材料用无水乙醇反复洗涤多次, 然后在 60℃ 的温度下干燥 6 天, 得到最终的杂化材料。

该有机-无机杂化材料的扫描电子显微镜图、激发光谱和发射光谱分别如图 1、图 2 和图 3 所示。从图 1 中可以看出, 该杂化材料成均匀规整的片状结构, 其长度为 5-10  $\mu\text{m}$ , 宽度为 0.5-1 $\mu\text{m}$ , 有机相和无机相之间没有相分离产生。从图 2 和图 3 的激发、发射光谱可以看出, 该杂化材料在蓝光区 443 nm 有很强的吸收, 而在 537 nm 有很强的绿光发射。是比较少见的一种可见光区蓝绿光光转换发光材料。

#### 实施例 3

将 3.14g 双水杨醛缩二氨基硫脲溶解于 20ml 无水吡啶, 加入到三颈烧瓶中并加热至回流。然后将溶解有 5.44g 三乙氧基硅基异氰酸丙酯的 20ml 吡啶溶液逐滴加入。滴加完后整个溶液在氮气保护下回流 8h, 冷却, 减压蒸掉溶剂。所得物用 20ml 环己烷洗涤三次, 得到浅黄色油状液体。将所得的油状有机硅前驱体溶解在 DMF 中, 然后加入正硅酸乙酯、硝酸铈和去离子水。有机硅前驱体、正硅酸乙酯、硝酸铈及去离子水的物质的量比值为 3: 12: 1: 18。整个溶液在室温下搅拌反应, 直到有固体凝胶生成。将所得的固体凝胶转移至烘箱中老化处理, 温度控制在 70℃, 老化时间为 20 天。最后, 将所得到的杂化材料用无水乙醇反复洗涤多次, 然后在 65℃ 的温度下干燥 4 天, 得到最终的杂化材料。

#### 实施例 4

将 3.14g 双水杨醛缩二氨基硫脲溶解于 20ml 无水吡啶，加入到三颈烧瓶中并加热至回流。然后将溶解有 5.44g 三乙氧基硅基异氰酸丙酯的 20ml 吡啶溶液逐滴加入。滴加完后整个溶液在氮气保护下回流 8h，冷却，减压蒸掉溶剂。所得物用 20ml 环己烷洗涤三次，得到浅黄色油状液体。将所得的油状有机硅前驱体溶解在 DMF 中，然后加入正硅酸乙酯、硝酸铯和去离子水。有机硅前驱体、正硅酸乙酯、硝酸铯及去离子水的物质的量比值为 3: 12: 1: 24。整个溶液在室温下搅拌反应，直到有固体凝胶生成。将所得的固体凝胶转移至烘箱中老化处理，温度控制在 75℃，老化时间为 12 天。最后，将所得到的杂化材料用无水乙醇反复洗涤多次，然后在 68℃ 的温度下干燥 4 天，得到最终的杂化材料。

#### 实施例 5

将 3.14g 双水杨醛缩二氨基硫脲溶解于 20ml 无水吡啶，加入到三颈烧瓶中并加热至回流。然后将溶解有 5.44g 三乙氧基硅基异氰酸丙酯的 20ml 吡啶溶液逐滴加入。滴加完后整个溶液在氮气保护下回流 8h，冷却，减压蒸掉溶剂。所得物用 20ml 环己烷洗涤三次，得到浅黄色油状液体。将所得的油状有机硅前驱体溶解在 DMF 中，然后加入正硅酸乙酯、二水合醋酸锌和去离子水。有机硅前驱体、正硅酸乙酯、二水合醋酸锌及去离子水的物质的量比值为 3: 12: 1: 30。整个溶液在室温下搅拌反应，直到有固体凝胶生成。将所得的固体凝胶转移至烘箱中老化处理，温度控制在 65℃，老化时间为 28 天。最后，将所得到的杂化材料用无水乙醇反复洗涤多次，然后在 62℃ 的温度下干燥 5 天，得到最终的杂化材料。

上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于这里的实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，对于本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。



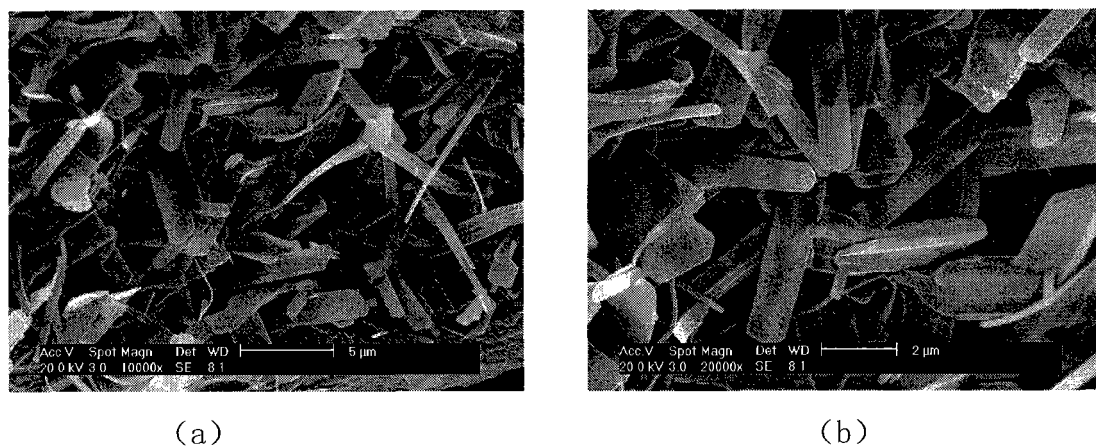


图 1

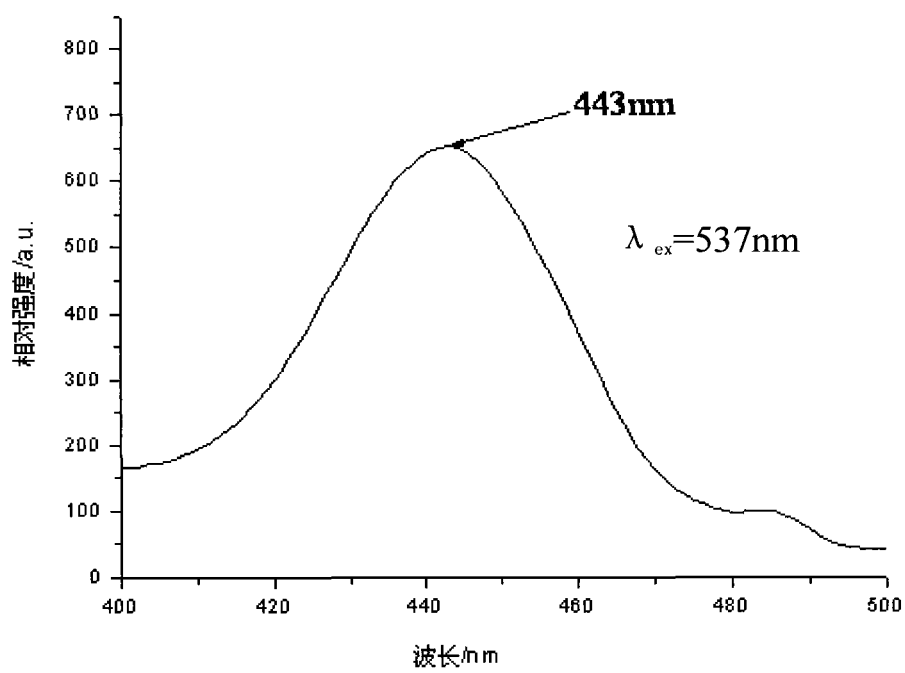


图 2

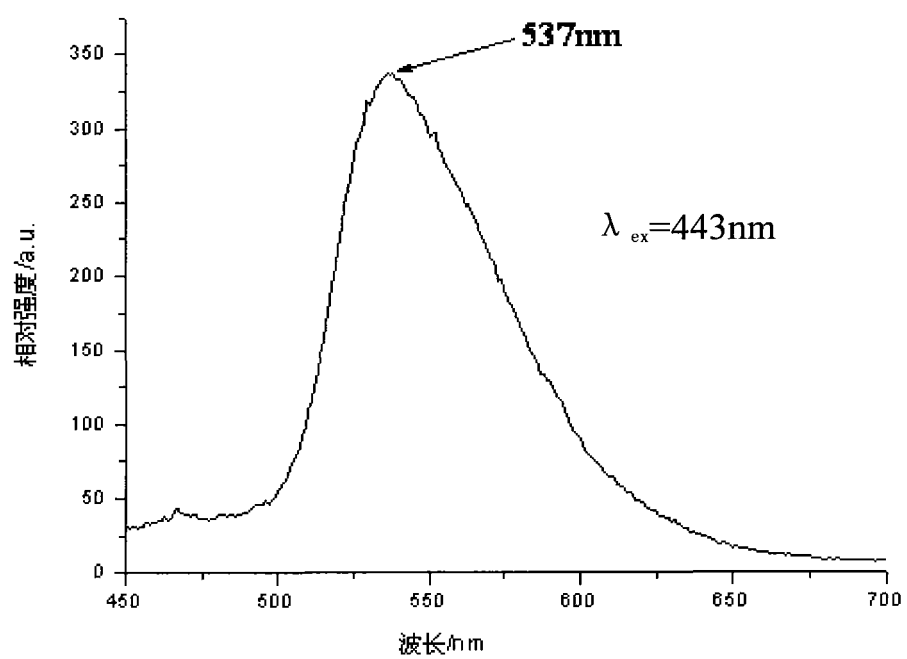


图 3

专利名称(译)	一种可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN101230266A</a>	公开(公告)日	2008-07-30
申请号	CN200810034023.9	申请日	2008-02-28
[标]申请(专利权)人(译)	同济大学		
申请(专利权)人(译)	同济大学		
当前申请(专利权)人(译)	同济大学		
[标]发明人	闫冰 刘金亮		
发明人	闫冰 刘金亮		
IPC分类号	C09K11/06 C09K11/59		
代理人(译)	张磊		
其他公开文献	CN101230266B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明属于发光材料技术领域，具体涉及一种可见光区蓝绿光转换发光无机-有机复合硅基材料的制备方法。本发明首先将一种具有希佛碱结构的有机分子嫁接到无机硅骨架中，然后采用溶胶-凝胶的方法将所得到的有机硅前驱体经过水解缩聚反应得到干凝胶，进一步干燥老化得到化学及热力学性质稳定、表面形貌规整、蓝光激发绿光发射的杂化材料。本发明方法实验条件温和，不需要高温煅烧即可在室温下直接得到，且可操作性强，重现性好。所得产品质量稳定，形貌规整。

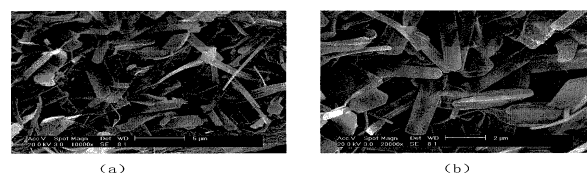


图 1

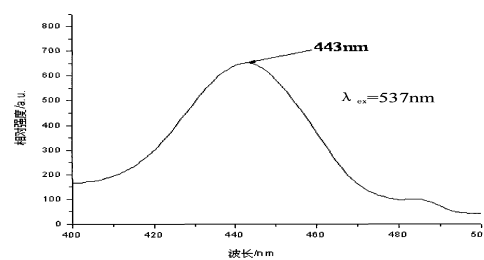


图 2