



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103694993 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201310755651. 7

(22) 申请日 2013. 12. 31

(71) 申请人 中国计量学院

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 张小丽 洪明卫 夹国华
秦来顺 史宏声 舒康颖 徐凯杰
陈孝炯 黄绵吉 赵毅 田园

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 5/00 (2006. 01)

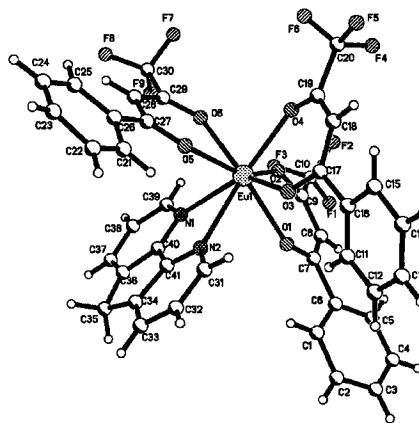
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

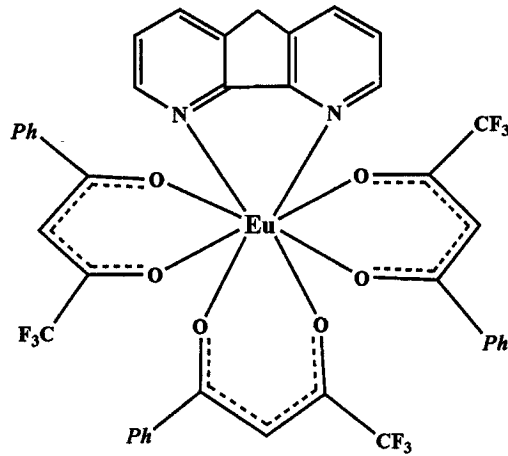
一种 β -二酮稀土配合物红色荧光材料

(57) 摘要

本发明涉及一种 β -二酮稀土配合物红色荧光材料及其制备和应用。本发明的稀土配合物是一种性能良好的发光材料,其分子结构为 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$, 式中 BTA 为苯甲酰三氟丙酮, DFA 为 4,5-二氮杂芴。此发光材料由硝酸铕与 BTA 和 DFA 经配位反应而制得。具体制备方法是:将硝酸铕、BTA、DFA 按化学计量比 1 : 3 : 1 在乙腈和水的混合溶液中反应,加入适量氢氧化钠脱去 BTA 的质子,经减压蒸发、水洗、干燥工序获得目标产物。该配合物的溶解性能好、发光效率高、热稳定性也好,可应用于光致发光或电致发光领域。



1. 一种 β -二酮稀土配合物红色荧光材料,其特征在于:所述稀土配合物的结构式为 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$,式中的 BTA 为 β -二酮配体苯甲酰三氟丙酮, DFA 为中性辅助配体 4,5-二氮杂芴,其分子结构如式 (I):



(I);

所述 β -二酮稀土配合物红色荧光材料属于三斜晶系, P-1 (NO. 2) 空间群, 晶胞参数 $a = 9.9416(5)$, $b = 14.3928(9)$, $c = 14.5405(9)\text{\AA}$, $\alpha = 80.406(5)$, $\beta = 87.925(4)$, $\gamma = 75.887(5)^\circ$, $V = 1989.5(2)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.612\text{g/cm}^3$, 单晶体为无色透明块状; 配合物由一个稀土离子与三个苯甲酰三氟丙酮配体的六个氧原子及一个 4,5-二氮杂芴配体的两个氮原子形成八配位结构。稀土离子位于配位多面体的中心, 通过配体发色团吸收紫外光, 然后通过分子内能量传递激发中心稀土离子, 实现稀土离子的特征发光, 同时配体上的刚性苯环及芳香杂环, 增强了主体结构的刚性和稳定性。

2. 根据权利要求 1 所述 β -二酮稀土配合物红色荧光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤:

(1) 室温下将硝酸铕和苯甲酰三氟丙酮完全溶解于乙腈中, 两者摩尔比为 1 : 3, 充分搅拌混合, 得无色澄清溶液 A;

(2) 室温下向 A 溶液中逐滴加入氢氧化钠溶液, 同时充分搅拌, 最终使氢氧化钠和苯甲酰三氟丙酮的摩尔比为 1 : 1, 得无色澄清溶液 B;

(3) 室温下将 4,5-二氮杂芴完全溶解于乙腈中, 其中 4,5-二氮杂芴和硝酸铕的摩尔比为 1 : 1, 充分搅拌溶解后, 得浅色澄清溶液 C;

(4) 室温下将 C 溶液逐滴加到 B 溶液中, 同时搅拌使之反应充分, 得澄清溶液, 然后将所得溶液在减压下旋转蒸发, 得到白色晶态粉末, 经水洗涤并干燥即得到稀土配合物发光材料产物。

3. 根据权利要求 1 所述 β -二酮稀土配合物红色荧光材料的应用, 其特征在于所述发光材料具有好的热稳定性及发光性能; 材料以 610nm 为最大发射峰发出强烈的红光, 应用于红光光致发光材料, 或用作多层电致发光器件中的发光层发光材料。

一种 β -二酮稀土配合物红色荧光材料

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土发光材料领域,特别是涉及稀土配合物发光材料领域。

背景技术

[0002] 中国具有世界上最丰富的稀土资源,而且种类齐全,这为稀土发光材料的应用提供了巨大的保障。目前,稀土发光材料的研究和开发已覆盖了整个发光领域,并形成了一定的工业生产规模和市场,稀土发光材料已成为当前发光材料的主导。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。

[0003] 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,被誉为新材料的宝库。材料是当今社会科技发展的三大支柱之一,而发光材料是其中一种重要的功能材料。稀土离子丰富的能级和 4f 层电子的跃迁,使稀土离子成为巨大的发光宝库。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 层电子受外层 $5S^25P^6$ 层电子的屏蔽作用,使得稀土离子受配体场的影响很小,故而发光稀土离子一般会有窄谱带荧光发射,色纯度高、发光强、发光寿命长。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特征发光。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含氮、磷、氧原子的杂环配体。

[0004] 稀土离子是高配位金属离子,最常见的配位数是 8-10,因此往往会有溶剂配位满足配位结构,比如水或乙醇等,而这些溶剂分子的存在会极大地影响配合物材料的发光性能。另外一方面,发光材料在实际使用时会对其热稳定性有特定的要求,比如应用于有机电致发光(OEL)时,就要求稀土发光材料能经受真空蒸镀的温度而不分解。

[0005] 目前,稀土配合物发光材料的发光效率及热稳定性能不够高,这仍然是制约其在有机电致发光等重要领域获得应用的关键问题。因此研发发光效率及热稳定性都好的稀土配合物发光材料,对于开发 OEL 等相关产业都具有重要的现实意义。

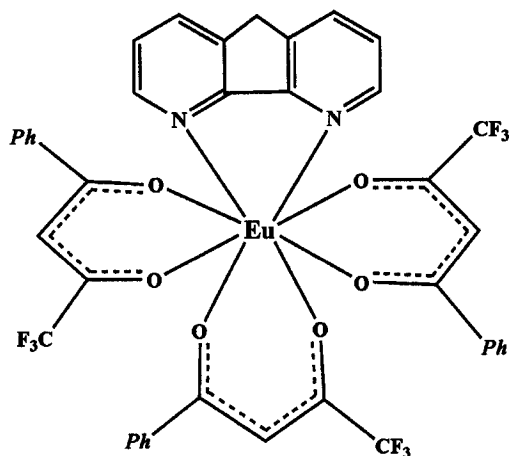
发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种具有高发光性能和热稳定性的 β -二酮稀土配合物红色荧光材料及其制备方法。该稀土发光材料直接在溶液反应条件下,由配体苯甲酰三氟丙酮、4,5-二氮杂芴和硝酸铕反应得到,其合成方法简便易行、生产成本低。该稀土配合物红色荧光材料中由于配体的协同优化作用,实现了配体与稀土离子之间的高效能量传递,从而使材料呈现出很高的发光效率;而且稀土离子与稳定的芳香性配体的有机结合,使得所述稀土配合物同时具备了很好的热稳定性。因此,该稀土配合物发光材料可作为候选材料应用于光致发光或电致发光领域。

[0007] 本发明的技术方案之一,是提供一种 β -二酮稀土配合物红色荧光材料,以硝酸铕和配体进行配位反应得到,其分子结构式为 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$,式中 BTA 为 β -二酮配体苯

甲酰三氟丙酮, DFA 为中性杂环配体 4,5-二氮杂芴;所述稀土 (Eu^{3+}) 配合物的结构式 (I) 如下:

[0008]



(I);

[0009] 所述 β -二酮稀土配合物红色荧光材料属于三斜晶系, P-1 (NO. 2) 空间群, 晶胞参数 $a = 9.9416(5)$, $b = 14.3928(9)$, $c = 14.5405(9)\text{\AA}$, $\alpha = 80.406(5)$, $\beta = 87.925(4)$, $\gamma = 75.887(5)^\circ$, $V = 1989.5(2)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.612\text{g/cm}^3$, 单晶体为无色透明块状;配合物为八配位结构, 中心离子 Eu^{3+} 与苯甲酰三氟丙酮配体的六个氧原子及 4,5-二氮杂芴配体的两个氮原子配位, 稀土离子处于配位多面体中心, 四周的刚性苯环及芳香杂环, 增强了主体结构刚性和稳定性, 也有利于化合物通过“天线效应”实现高效率的发光。

[0010] 所述 β -二酮稀土配合物红色荧光材料在不同波长的紫外光激发下, 均以 610nm 为最大发射峰发出强烈的红光, 可作为红光光致发光材料, 或用作多层电致发光器件中的发光层材料。

[0011] 本发明的技术方案之二, 是提供一种所述 β -二酮稀土配合物红色荧光材料的制备方法, 该方法是由硝酸铕和配体的溶液配位反应得到。其具体实施方案分为四个步骤:

[0012] (1) 室温下将硝酸铕和苯甲酰三氟丙酮完全溶解于乙腈中, 两者摩尔比为 1 : 3, 充分搅拌混合, 得无色澄清溶液 A;

[0013] (2) 室温下向 A 溶液中逐滴加入氢氧化钠溶液, 同时充分搅拌, 最终使氢氧化钠和苯

[0014] 甲酰三氟丙酮的摩尔比为 1 : 1, 得无色澄清溶液 B;

[0015] (3) 室温下将 4,5-二氮杂芴完全溶解于乙腈中, 其中 4,5-二氮杂芴和硝酸铕的摩尔比为 1 : 1, 充分搅拌溶解后, 得浅色澄清溶液 C;

[0016] (4) 室温下将 C 溶液逐滴加到 B 溶液中, 同时搅拌使之反应充分, 得澄清溶液, 然后将所得溶液在减压下旋转蒸发, 得到白色晶态粉末, 经水洗涤并干燥即得到稀土配合物发光材料产物。

[0017] 本发明的有益效果, 首先是所提供的 β -二酮稀土配合物红色荧光材料, 其中很好地结合了阴离子型的 β -二酮类配体和中性的杂环吡啶类配体, 通过两种配体的“协同效应”有效提高了材料的发光效率和热稳定性, 材料在紫外光的激发下呈现出强烈的窄谱带发射特性, 为发光材料在有机电致发光等领域的进一步应用提供了技术支持。

[0018] 本发明的有益效果,其次是所述 β -二酮稀土配合物红色荧光材料 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的制备方法,具有工艺简便,所用设备简单,原料简单易得,生产成本低,可在很短的时间内高产率地得到大量产物的优点。

附图说明

[0019] 图 1 为本发明 β -二酮稀土配合物红色荧光材料 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 分子的单晶结构图;

[0020] 图 2 为根据实施例 1 中的 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 发光材料的 X 射线粉末衍射图与单晶模拟衍射图,横坐标表示衍射角刻度,纵坐标表示强度刻度。

[0021] 图 3 为稀土发光材料 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的傅立叶红外光谱图,横坐标表示波数,纵坐标表示透过率。

[0022] 图 4 为稀土发光材料 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的紫外可见吸收图谱,横坐标表示波长,纵坐标表示吸光度。

[0023] 图 5 为稀土发光材料 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的激发光谱,监控波长为 610nm,横坐标为波长,纵坐标为强度。

[0024] 图 6 为稀土发光材料 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的发射光谱,激发波长为 370nm,横坐标为波长,纵坐标为强度。

[0025] 图 7 为稀土发光材料 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的热分析曲线,横坐标表示温度,纵坐标分别表示重量百分数(左侧)和热流(右侧)。

具体实施方式

[0026] 本发明为一种 β -二酮稀土配合物红色荧光材料及其制备方法,明确了配合物 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的分子结构,以及材料的热稳定性和发光性能。具体实施方式如下:

[0027] 实施例 1

[0028] 稀土配合物多晶粉末 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的制备:

[0029] A. 称取 1mmol 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3mmol 苯甲酰三氟丙酮,加入 15ml 乙腈溶解,并逐滴加入 6ml 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液,充分搅拌,得到澄清溶液 1;

[0030] B. 称取 1mmol 4,5-二氮杂芴,加入 7ml 乙腈溶解,得到无色澄清溶液 2;

[0031] C. 将溶液 2 缓慢滴加到溶液 1 中,室温下搅拌 1 小时,得到溶液 3;

[0032] D. 将溶液 3 经减压蒸发、水洗、干燥,得到粉末状稀土配合物发光材料 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$,产率 83%。

[0033] 对稀土配合物 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的纯相粉末进行一系列的性能测试。对本发明稀土 Eu^{3+} 发光材料多晶粉末进行了稳态荧光测试,结果表明该材料在不同的激发波长作用下,都能发射出强烈的红光,色坐标值为 (0.6612, 0.3367)。热重分析测试显示该材料具有较好的热稳定性,其起始分解温度达到 240 摄氏度,见附图 7 所示。

[0034] 实施例 2

[0035] 稀土配合物 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 单晶的获得和表征:

[0036] 取少量的稀土配合物 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 固体产物,用乙腈溶解,得到饱和溶液 A,在试管中依次加入去离子水、去离子水和乙腈缓冲液、溶液 A。待静置数天,得到无色透明

块状晶体,挑选一颗大小为 0.32x0.23x0.20mm 的单晶体用于 X 射线单晶衍射,解析得到 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{DFA})$ 的分子结构。该化合物的分子结构图示于附图 1。

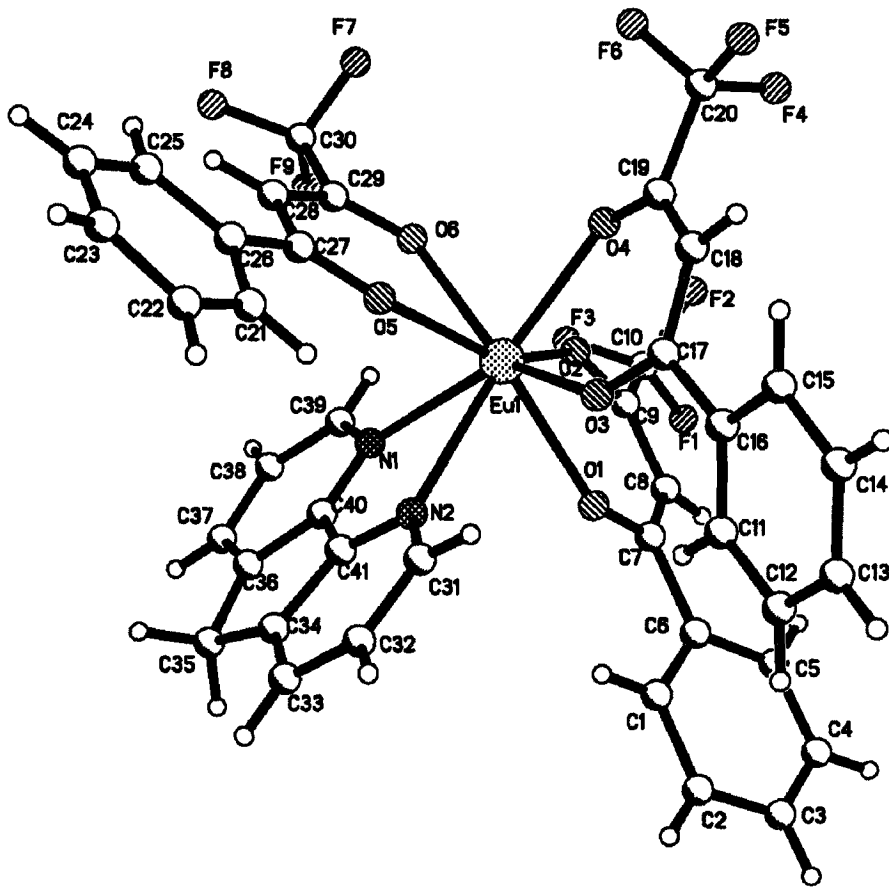


图 1

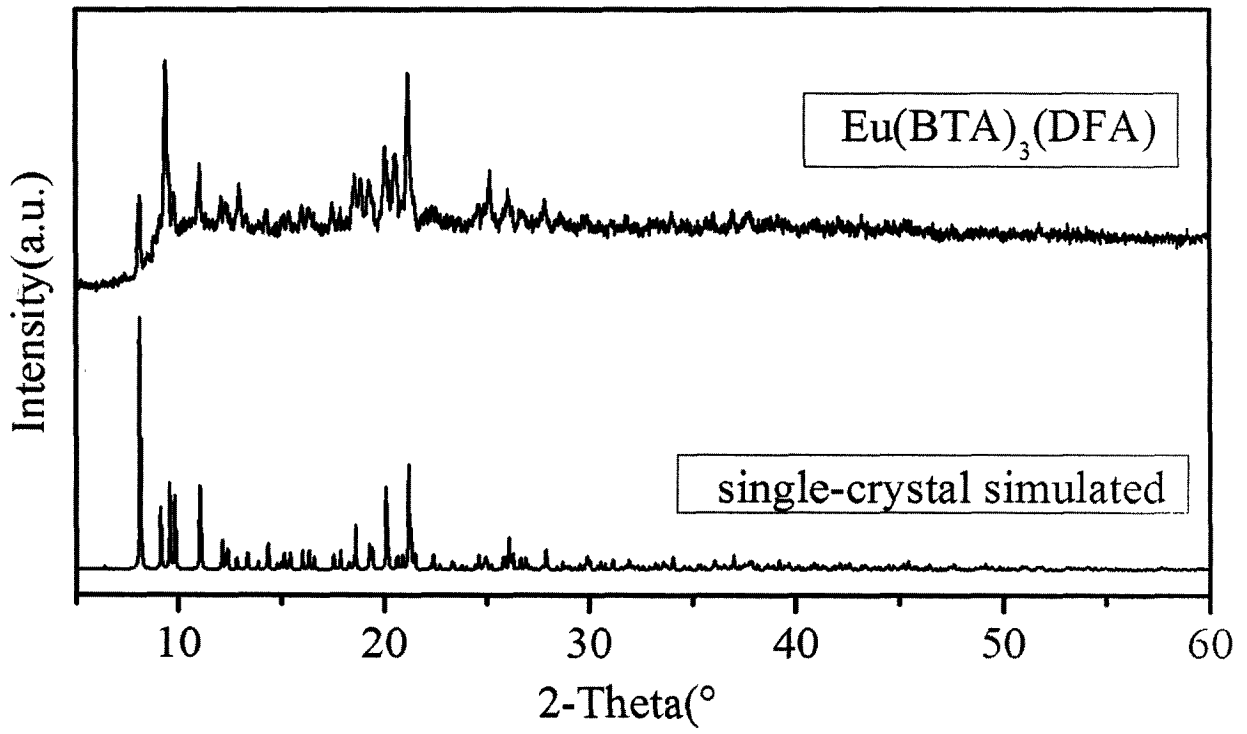


图 2

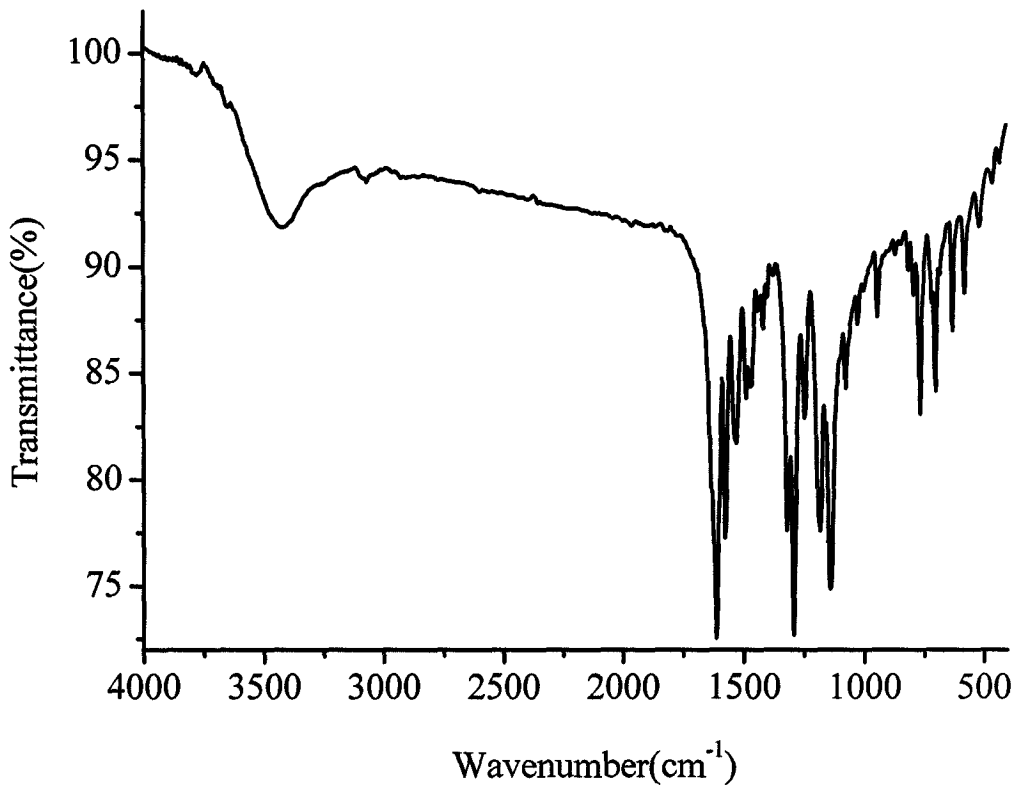


图 3

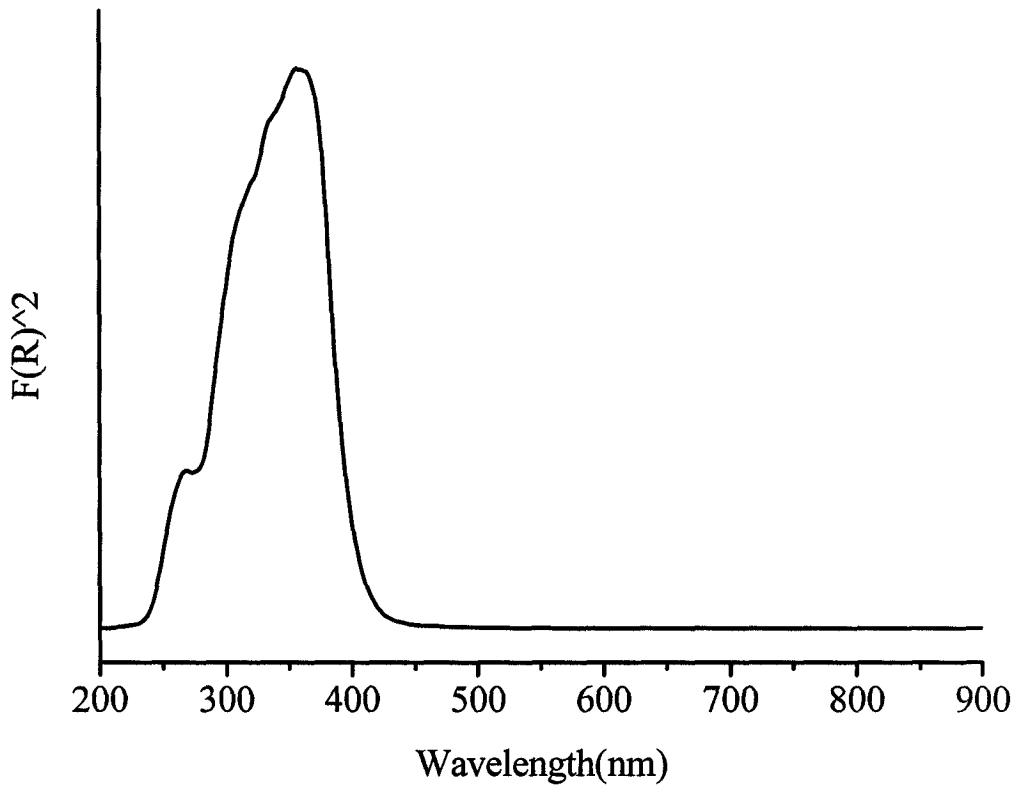


图 4

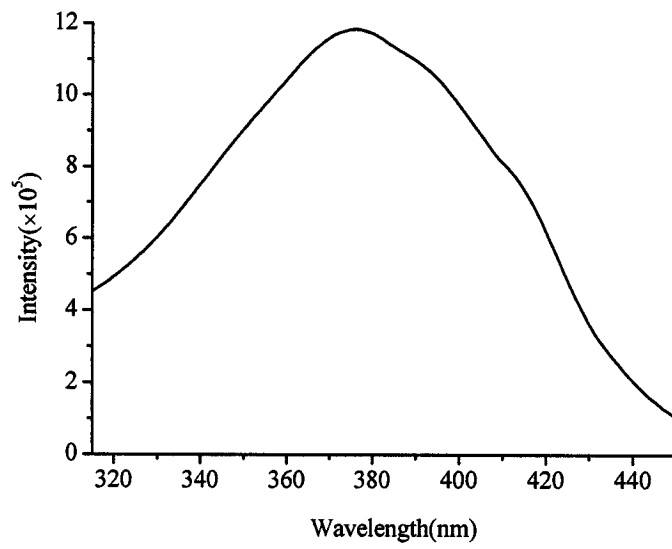


图 5

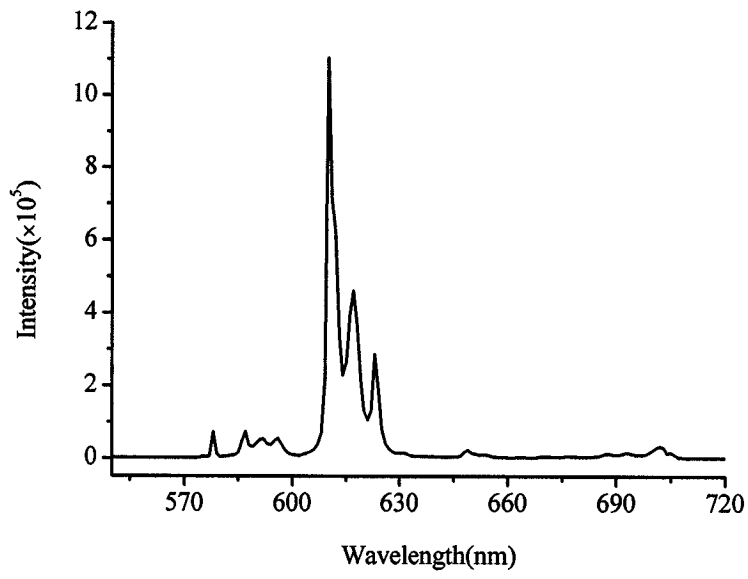


图 6

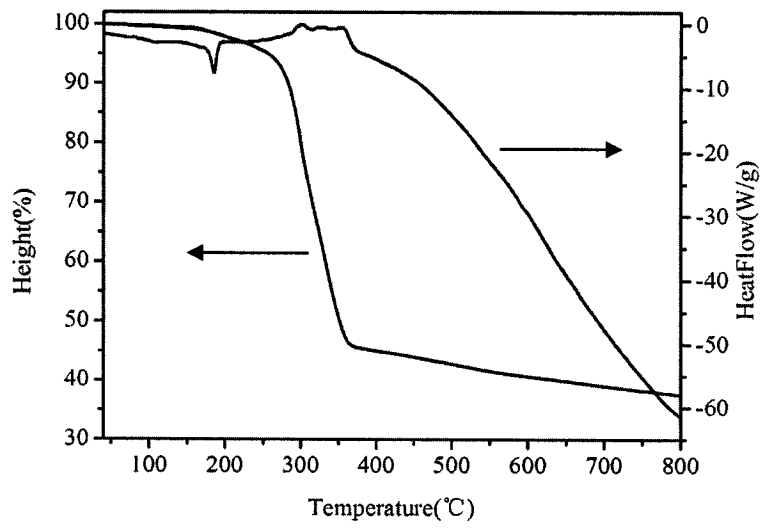


图 7

专利名称(译)	一种 β -二酮稀土配合物红色荧光材料		
公开(公告)号	CN103694993A	公开(公告)日	2014-04-02
申请号	CN201310755651.7	申请日	2013-12-31
[标]申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
申请(专利权)人(译)	中国计量学院		
当前申请(专利权)人(译)	中国计量学院		
[标]发明人	柴文祥 张小丽 洪明卫 夹国华 秦来顺 史宏声 舒康颖 徐凯杰 陈孝炯 黄绵吉 赵毅 田园		
发明人	柴文祥 张小丽 洪明卫 夹国华 秦来顺 史宏声 舒康颖 徐凯杰 陈孝炯 黄绵吉 赵毅 田园		
IPC分类号	C09K11/06 C07F5/00		
其他公开文献	CN103694993B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种 β -二酮稀土配合物红色荧光材料及其制备和应用。本发明的稀土配合物是一种性能良好的发光材料，其分子结构为Eu(BTA)₃(DFA)，式中BTA为苯甲酰三氟丙酮，DFA为4, 5-二氮杂芴。此发光材料由硝酸铕与BTA和DFA经配位反应而制得。具体制备方法是：将硝酸铕、BTA、DFA按化学计量比1:3:1在乙腈和水的混合溶液中反应，加入适量氢氧化钠脱去BTA的质子，经减压蒸发、水洗、干燥工序获得目标产物。该配合物的溶解性能好、发光效率高、热稳定性也好，可应用于光致发光或电致发光领域。

