



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114149455 A

(43) 申请公布日 2022.03.08

(21) 申请号 202111545779.1

(22) 申请日 2021.12.16

(71) 申请人 洛阳师范学院

地址 471934 河南省洛阳市伊滨区吉庆路6号

(72) 发明人 杨晓刚 张吉蕊 田旭柯 窦昶勋  
秦建华 王华瑞

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569  
代理人 霍苗

(51) Int. Cl.

C07F 3/08 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

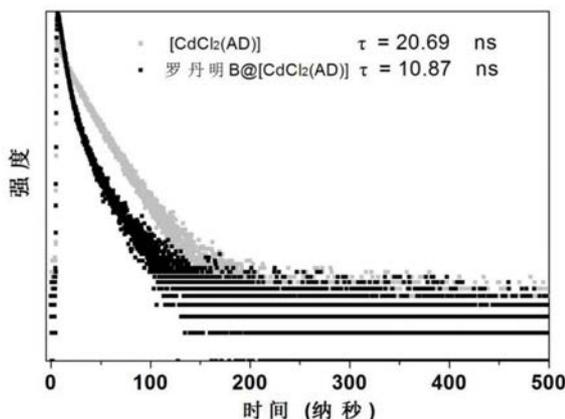
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

吡啶基配合物晶体、掺杂晶体发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及发光材料制备技术领域,尤其涉及吡啶基配合物晶体、掺杂晶体发光材料及其制备方法和应用。本发明提供的吡啶基配合物晶体,化学式为式I所示: $[CdCl_2(AD)]$ 式I,所述式I中,所述AD为吡啶分子。本发明提供的吡啶基配合物晶体,引入无机组分氯化镉与吡啶配位,将吡啶分子固定在配合物晶体刚性骨架中,得到长发光寿命和高发光效率的吡啶基配合物晶体。实施例的结果表明,本发明提供的吡啶基配合物晶体在365nm稳态光源激发下,具有明亮黄色荧光发射,荧光寿命为20.69ns,发光量子产率为62%。



1. 一种吡啶基配合物晶体,化学式为式I所示:  
[CdCl<sub>2</sub>(AD)] 式I,  
所述式I中,所述AD为吡啶分子。
2. 根据权利要求1所述的吡啶基配合物晶体,其特征在于,所述吡啶基配合物晶体属于单斜晶系,P2<sub>1</sub>/c空间群,晶胞参数为: $a=17.095(2)\text{\AA}$ ,  $b=10.0218(10)\text{\AA}$ ,  $c=7.0974(8)\text{\AA}$ ,  $\alpha=90.00^\circ$ ,  $\beta=97.333(10)^\circ$ ,  $\gamma=90.00^\circ$ ,  $V=1199.8(2)\text{\AA}^3$ 。
3. 权利要求1或2所述吡啶基配合物晶体的制备方法,包括以下步骤:  
将吡啶、氯化镉和低碳醇-水溶剂混合进行配位结晶,得到所述吡啶基配合物晶体。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述吡啶和氯化镉的质量比为1:(1~1.1)。
5. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,所述吡啶、氯化镉和低碳醇-水溶剂混合得到的混合液中,所述氯化镉的摩尔浓度为0.001~1mol/L;  
所述吡啶的质量和所述低碳醇-水溶剂的体积之比为1g:(10~100)mL。
6. 权利要求1或2所述的吡啶基配合物晶体或权利要求3~5任一项所述制备方法制备得到的吡啶基配合物晶体作为发光材料在发光器件中的应用。
7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述发光材料为包括所述吡啶基配合物晶体的掺杂发光材料,所述吡啶基配合物晶体作为所述掺杂发光材料的主体发光材料。
8. 一种掺杂发光晶体材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
将吡啶、氯化镉、固体染料和低碳醇-水溶剂混合进行掺杂配位结晶,得到所述掺杂发光晶体材料。
9. 权利要求8所述的制备方法制备得到的掺杂发光晶体材料,所述固体染料掺杂于所述吡啶基配合物晶体的晶胞中,所述吡啶基配合物晶体为权利要求1或2所述的吡啶基配合物晶体或权利要求3~5任一项所述制备方法制备得到的吡啶基配合物晶体。
10. 权利要求9所述的掺杂发光晶体材料作为发光材料在发光器件中的应用。

## 吡啶基配合物晶体、掺杂晶体发光材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料制备技术领域,尤其涉及吡啶基配合物晶体、掺杂晶体发光材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 有机发光功能材料因在光波导、传感器和光电子器件等领域的应用及易于调节的物理化学性质而备受关注。与纯无机材料相比,有机发光功能材料通常具有易于结构调节、加工简单的优点。但是,有机发光功能材料由于结晶度低导致其热/光学稳定性差,影响其在发光器件中的广泛应用。

[0003] 吡啶是一类重要的光电功能材料,较低的结晶度直接影物吡啶的理化学稳定性,进而影吡啶的发光寿命(2.8ns),影响了吡啶在发光器件中的进一步发展。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供了吡啶基配合物晶体及其制备方法和应用、掺杂发光晶体材料及其制备方法和应用,本发明提供的吡啶基配合物晶体具有明亮黄色荧光发射,荧光寿命长的特点。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种吡啶基配合物晶体,化学式为式I所示:

[0007]  $[CdCl_2(AD)]$  式I,

[0008] 所述式I中,所述AD为吡啶分子。

[0009] 优选的,所述吡啶基配合物晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数为: $a=17.095(2)\text{\AA}$ , $b=10.0218(10)\text{\AA}$ , $c=7.0974(8)\text{\AA}$ , $\alpha=90.00^\circ$ , $\beta=97.333(10)^\circ$ , $\gamma=90.00^\circ$ , $V=1199.8(2)\text{\AA}^3$ 。

[0010] 本发明提供了上述技术方案所述吡啶基配合物晶体的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 将吡啶、氯化镉和低碳醇-水溶剂混合进行配位结晶,得到所述吡啶基配合物晶体。

[0012] 优选的,所述吡啶和氯化镉的质量比为1:(1~1.1)。

[0013] 优选的,所述吡啶、氯化镉和低碳醇-水溶剂混合得到的混合液中,所述氯化镉的摩尔浓度为0.001~1mol/L;

[0014] 所述吡啶的质量和所述低碳醇-水溶剂的体积之比为1g:(10~100)mL。

[0015] 本发明提供了上述技术方案所述的吡啶基配合物晶体或上述技术方案所述制备方法制备得到的吡啶基配合物晶体作为发光材料在发光器件中的应用。

[0016] 优选的,所述发光材料为包括所述吡啶基配合物晶体的掺杂发光材料,所述吡啶基配合物晶体作为所述掺杂发光材料的主体发光材料。

[0017] 本发明提供了一种掺杂发光晶体材料的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 将吡啶、氯化镉、固体染料和低碳醇-水溶剂混合进行掺杂配位结晶,得到所述掺杂发光晶体材料。

[0019] 本发明提供了上述技术方案所述的制备方法制备得到的掺杂发光晶体材料,所述固体染料掺杂于所述吡啶基配合物晶体的晶胞中,所述吡啶基配合物晶体为上述技术方案所述的吡啶基配合物晶体或上述技术方案所述制备方法制备得到的吡啶基配合物晶体。

[0020] 本发明提供了上述技术方案所述的掺杂发光晶体材料作为发光材料在发光器件中的应用。

[0021] 本发明提供一种吡啶基配合物晶体,化学式为式I所示: $[CdCl_2(AD)]$ 式I,所述式I中,所述AD为吡啶分子。本发明提供的吡啶基配合物晶体,引入无机组分氯化镉与吡啶配位,将吡啶分子固定在配合物晶体刚性骨架中,得到高发光寿命和高发光效率的吡啶基配合物晶体。由实施例的结果表明,本发明提供的吡啶基配合物晶体在365nm稳态光源激发下,具有明亮黄色荧光发射,荧光寿命为20.69ns,发光量子产率为62%。

[0022] 本发明提供了上述技术方案所述吡啶基配合物晶体的制备方法,包括以下步骤:将吡啶、氯化镉和低碳醇-水溶剂混合进行配位结晶,得到所述吡啶基配合物晶体。本发明提供的制备方法工艺简单、操作方便,且具有稳定性好,产率高和可重现性好等优点。

[0023] 本发明提供了一种掺杂发光晶体材料的制备方法,包括以下步骤:将吡啶、氯化镉、固体染料和低碳醇-水溶剂混合进行掺杂配位结晶,得到所述掺杂发光晶体材料。本发明提供的掺杂发光晶体材料的原位制备掺杂发光晶体材料,方法工艺简单、操作方便,且具有稳定性好,产率高和可重现性好等优点。

[0024] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的掺杂发光晶体材料,所述固体染料掺杂于所述吡啶基配合物晶体的晶胞中。本发明提供的掺杂发光晶体材料,所述吡啶基配合物晶体作为掺杂发光材料中的主体发光材料将能量传递给所述晶胞中的客体发光材料固体染料,实现固体染料的固态发光,且其晶体结构能够有效提高掺杂发光材料的荧光发光寿命。由实施例的结果表明,本发明提供的掺杂发光晶体材料在365nm的稳态激发条件下,具有明亮的红色荧光发射,荧光寿命为10.87ns。

## 附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1制备的吡啶基配合物晶体的晶体结构图;

[0026] 图2为本发明实施例1和实施例2制备的晶体材料的X-射线衍射图与模拟衍射图对比图;

[0027] 图3为本发明实施例1和实施例2制备的晶体材料的荧光光谱图;

[0028] 图4为本发明实施例1和实施例2制备的晶体材料的荧光衰减曲线图。

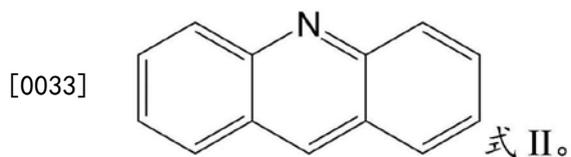
## 具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种吡啶基配合物晶体,化学式为式I所示:

[0030]  $[CdCl_2(AD)]$  式I,

[0031] 所述式I中,所述AD为吡啶分子。

[0032] 本发明提供的吡啶基配合物晶体的化学式为 $[CdCl_2(AD)]$ ,所述AD为吡啶分子,所述吡啶分子的化学式为 $C_5H_5N$ ,分子结构式如式II:



[0034] 在本发明中,所述吡啶基配合物晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数为  $a=17.095(2)\text{\AA}$ ,  $b=10.0218(10)\text{\AA}$ ,  $c=7.0974(8)\text{\AA}$ ,  $\alpha=90.00^\circ$ ,  $\beta=97.333(10)^\circ$ ,  $\gamma=90.00^\circ$ ,  $V=1199.8(2)\text{\AA}^3$ 。

[0035] 在本发明中,所述吡啶基配合物晶体晶胞结构单元含有1个吡啶分子、1个Cd(II)离子和2个氯离子。氯离子链接Cd(II)离子沿a轴方向形成一维链状结构,吡啶分子与Cd(II)离子配位并分布于链的两侧。相邻链间通过吡啶分子间的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用力扩展为二维层状结构。层间通过C-H $\cdots$ Cl氢键进一步扩展为三维超分子网络结构,并展现为分子尺度电子给体(氯化镉链)与电子受体(吡啶)的周期性排列,如图1所示。这种晶胞结构特点有利于电子-空穴的有效分离。同时,吡啶分子连续的 $\pi\cdots\pi$ 堆积有利于电子的传输。

[0036] 在本发明中,所述吡啶基配合物晶体详细的晶体测定数据如表1所示。

[0037] 表1吡啶基配合物晶体的主要晶体学数据

| 化合物   | [CdCl <sub>2</sub> (AD)]                           |
|---|--|
| 分子式   | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NCd |
| 分子量   | 362.51   |
| 晶系  | Monoclinic   |
| 空间群   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                 |
| 晶胞参数  | <i>a</i> = 17.095(2) Å                             |
|   | <i>b</i> = 10.0218(10) Å                           |
|   | <i>c</i> = 7.0974(8) Å                             |
|   | <i>α</i> = 90.00°                                  |
|   | <i>β</i> = 97.333(10)°                             |
|   | <i>γ</i> = 90.00°                                  |
| 体积 (Å <sup>3</sup> )                        | 1199.8(2)  |
| 晶胞中的重复单元                                    | 24   |
| 密度(g cm <sup>-3</sup> )                     | 2.007  |
| 吸收系数(mm <sup>-1</sup> )                     | 2.237  |
| 基于 <i>F</i> <sup>2</sup> 的 GOOF 值           | 1.391  |
| 最终 <i>R</i> 因子 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) | 0.0994   |
| <i>R</i> 因子(所有数据)                           | 0.2296   |

[0038]

[0039] 本发明提供的吡啶基配合物晶体,通过吡啶与氯化镉形成配合物晶体材料,从而改变了原吡啶分子的空间排列,使得原吡啶化合物的光学稳定性得以强化和提升。本发明提供的吡啶基配合物晶体在365nm稳态光源激发下,具有明亮黄色荧光发射,荧光寿命为20.69ns,发光量子产率为62%。

[0040] 本发明提供了上述技术方案所述吡啶基配合物晶体的制备方法,包括以下步骤:

[0041] 将吡啶、氯化镉和低碳醇-水溶剂(以下成为第一溶剂)混合(以下称为第一混合)进行配位结晶,得到所述吡啶基配合物晶体。

[0042] 在本发明中,如无特殊说明,所用原料均为本领域技术人员熟知的市售产品。

[0043] 在本发明中,所述第一溶剂中的水优选为去离子水,所述第一溶剂中的低碳醇优选为乙醇。在本发明中的具体实施中,所述第一溶剂中的低碳醇和水的体积比优选为1:1。

[0044] 在本发明中,所述吡啶和氯化镉的质量比优选为1:(1~1.1),更优选为1:(1.01~1.0.25)。

[0045] 在本发明中,所述吡啶、氯化镉和第一溶剂混合得到的混合液中,所述氯化镉的摩尔浓度优选为0.001~1mol/L,更优选为0.005~0.9mol/L。

[0046] 在本发明中,所述吡啶的质量和所述第一溶剂的体积之比优选为1g:(10~100)

mL,更优选为1g:(10.5~80)mL。

[0047] 在本发明中,所述第一混合优选包括以下步骤:

[0048] 将所述吡啶溶解于所述第一溶剂中的低碳醇中,得到吡啶醇溶液;

[0049] 将所述氯化镉溶解于所述第一溶剂中的水中,得到氯化镉水溶液;

[0050] 将所述氯化镉水溶液加入所述吡啶醇溶液中。

[0051] 在本发明中,所述配位结晶的温度优选为室温。

[0052] 在本发明中,所述配位结晶的时间优选为1~3min,更优选为1.5~2.8min。

[0053] 在本发明中,所述配位结晶优选在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速优选为50~300r/min,更优选为100~250r/min。

[0054] 在本发明中,所述吡啶基配合物晶体具有两种晶体形貌,分别为块状晶体或针状晶体。

[0055] 在本发明中,所述配位结晶后得到配位结晶液,本发明优选对所述配位结晶液进行后处理,得到所述吡啶基配合物晶体。在本发明中,所述后处理优选包括:依次进行固液分离、水洗和干燥。本发明对所述固液分离的具体实施方式没有特殊要求,具体可以采用过滤。本发明优选对固液分离得到的固体产物进行水洗,本发明对所述水洗的具体实施过程没有特殊要求。本发明优选对所述洗涤后的固体产物进行干燥,在本发明中,所述干燥优选为自然晾干。

[0056] 本发明提供了上述技术方案所述的吡啶基配合物晶体或上述技术方案所述制备方法制备得到的吡啶基配合物晶体作为发光材料在发光器件中的应用。

[0057] 本发明提供的吡啶基配合物晶体在365nm稳态光源激发下,具有明亮黄色荧光发射,荧光寿命为20.69ns,发光量子产率为62%,能够作为发光材料应用于发光器件中,所述发光器件具有优选为发光二极管。

[0058] 本发明提供了上述技术方案所述的吡啶基配合物晶体或上述技术方案所述制备方法制备得到的吡啶基配合物晶体作为掺杂发光材料中的主体发光材料在发光器件中的应用。

[0059] 在本发明中,所述掺杂发光材料优选包括所述吡啶基配合物晶体和固体染料,所述掺杂发光材料中的吡啶基配合物晶体受到稳态光激发时,能够将能够传递给所述固体染料,从而实现固体染料发生荧光。

[0060] 本发明提供了一种掺杂发光晶体材料的制备方法,包括以下步骤:

[0061] 将吡啶、氯化镉、固体染料和低碳醇-水溶剂(以下成为第二溶剂)混合(以下称为第二混合)进行掺杂配位结晶,得到所述掺杂发光晶体材料。

[0062] 本发明对所述固体染料种类和来源没有特殊要求,在本发明的具体实施中,所述固体染料具体优选为罗丹明B和/或曙红。

[0063] 在本发明中,所述第二溶剂中的水优选为去离子水,所述第二溶剂中的低碳醇优选为乙醇。在本发明中的具体实施中,所述第二溶剂中的低碳醇和水的体积比优选为1:1。

[0064] 在本发明中,所述吡啶和氯化镉的质量比优选为1:(1~1.1),更优选为1:(1.01~1.0.25)。

[0065] 在本发明中,所述固体染料和氯化镉的质量比优选为(55~65):1,更优选为61:1。

[0066] 在本发明中,所述吡啶、氯化镉和第二溶剂混合得到的混合液中,所述氯化镉的摩

尔浓度优选为0.001~1mol/L,更优选为0.005~0.9mol/L。

[0067] 在本发明中,所述吡啶的质量和所述第二溶剂的体积之比优选为1g:(10~100)mL,更优选为1g:(10.5~80)mL。

[0068] 在本发明中,所述第二混合优选包括以下步骤:

[0069] 将所述吡啶溶解于所述第二溶剂中的低碳醇中,得到吡啶醇溶液;

[0070] 将所述氯化镉、固体染料溶解于所述第二溶剂中的水中,得到氯化镉-固体染料水溶液;

[0071] 将所述氯化镉-固体染料水溶液加入所述吡啶醇溶液中。

[0072] 在本发明中,所述配位结晶的温度优选为室温。

[0073] 在本发明中,所述掺杂配位结晶的时间优选为1~3min,更优选为1.5~2.8min。

[0074] 在本发明中,所述掺杂配位结晶优选在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速优选为50~300r/min,更优选为100~250r/min。

[0075] 在本发明中,所述掺杂发光晶体材料优选为针状晶体。

[0076] 在本发明中,所述掺杂配位结晶后得到掺杂配位结晶液,本发明优选对所述掺杂配位结晶液进行后处理,得到所述掺杂发光晶体材料。在本发明中,所述后处理优选包括:依次进行固液分离、水洗和干燥。本发明对所述固液分离的具体实施方式没有特殊要求,具体可以采用过滤。本发明优选对固液分离得到的固体产物进行水洗,本发明对所述水洗的具体实施过程没有特殊要求。本发明优选对所述洗涤后的固体产物进行干燥,在本发明中,所述干燥优选为自然晾干。

[0077] 本发明提供了上述技术方案所述的制备方法制备得到的掺杂发光晶体材料,所述固体染料掺杂于所述吡啶基配合物晶体的晶胞中,所述吡啶基配合物晶体为上述技术方案所述的吡啶基配合物晶体或上述技术方案所述制备方法制备得到的吡啶基配合物晶体。

[0078] 本发明提供的掺杂发光晶体材料,所述固体染料掺杂于所述吡啶基配合物晶体的晶胞中,且不改变所述吡啶基配合物晶体的晶胞结构参数。

[0079] 本发明提供了上述技术方案所述的掺杂发光晶体材料作为发光材料在发光器件中的应用。

[0080] 本发明提供的掺杂发光晶体材料在365nm的稳态激发条件下,具有明亮的红色荧光发射,荧光寿命为10.87ns,能够作为发光材料应用于发光器件中,所述发光器件具有优选为发光二极管。

[0081] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。

[0082] 实施例1

[0083] 将0.183g氯化镉溶于10mL水,得到氯化镉水溶液;将0.179g吡啶溶于10mL乙醇,得到吡啶醇溶液。在搅拌转速为300r/min条件下,将氯化镉水溶液加入到吡啶醇溶液中进行配位结晶3min,得到黄色针状微晶,固液分离得到的固体产物水洗后自然晾干,得到吡啶基配合物晶体。

[0084] 实施例2

[0085] 将0.183g氯化镉和3mg罗丹明B溶于10mL水,得到氯化镉水溶液;将0.179g吡啶溶于10mL乙醇,得到吡啶醇溶液。在搅拌转速为300r/min条件下,将氯化镉水溶液加入到吡啶醇溶液中进行配位结晶3min,得到红色针状微晶,固液分离得到的固体产物水洗后自然晾

干,得到掺杂发光晶体材料。

#### [0086] 测试例1

[0087] 选取实施例1制备的产品在室温下进行单晶X-射线衍射实验(SXRD)。在BrukerApex II X-射线单晶衍射仪收集衍射数据,用石墨单色器单色化的MoK $\alpha$ 射线( $\lambda=0.71073\text{\AA}$ ),以 $\varphi-\omega$ 方式收集衍射数据。全部数据经L<sub>p</sub>因子和经验吸收校正,晶体结构采用SHELXS-2014程序由直接法解出,氢原子由差值傅立叶合成及固定在所计算的最佳位置确定。运用SHELX-2014程序,对全部非氢原子及其各向异性热参数进行了基于F<sup>2</sup>的全矩阵最小二乘法修正。实施例1制备的产品的详细的晶体测定数据见表1,晶体结构见图1。由图1可以看出:实施例1制备的吡啶基配合物晶体晶胞结构单元含有1个吡啶分子、1个Cd(II)离子和2个氯离子。氯离子链接Cd(II)离子沿a轴方向形成一维链状结构,吡啶分子与Cd(II)离子配位并分布于链的两侧。相邻链间通过吡啶分子间的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用力扩展为二维层状结构。层间通过C-H $\cdots$ Cl氢键进一步扩展为三维超分子网络结构,并展现为分子尺度电子给体(氯化镉链)与电子受体(吡啶)的周期性排列。

#### [0088] 测试例2

[0089] 取实施例1和实施例2制备的产品进行粉末XRD测试(PXRD)测试仪器型号:Bruker/D8 Advance。测试结果如图2所示:由图2可以得出,本发明实施例1制备的吡啶基配合物晶体的SXRD的出峰位置与模拟结果一致,表明本发明实施例1成功制备得到了晶体结构的吡啶基配合物材料且纯度高,而且通过对比实施例1制备的产品和实施例2制备的产品的PXRD的出峰位置可以得出,实施例2制备得到的掺杂发光晶体材料的出峰位置与实施例1制备的吡啶基配合物晶体的出峰位置相同,表明实施例2制备的产品中罗丹明B仅仅掺杂在吡啶基配合物晶体的晶胞结构中,对吡啶基配合物晶体的晶胞结构没有改变。

#### [0090] 测试例3

[0091] 采用爱丁堡FLS1000稳态瞬态荧光光谱仪测试实施例1和实施例2制备的产品的荧光性能。其中,实施例1制备的吡啶基配合物晶体和实施例2制备的掺杂发光晶体材料的荧光光谱及荧光衰减曲线见图3、图4。由图3可以得出:实施例1和实施例2制备的晶体材料在365nm稳态光源激发下,分别具有明亮黄色(峰位为550nm)和红色(峰位为621nm)荧光发射。拟合得到的荧光衰减曲线得到其寿命分别为20.69ns和10.87ns。

[0092] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

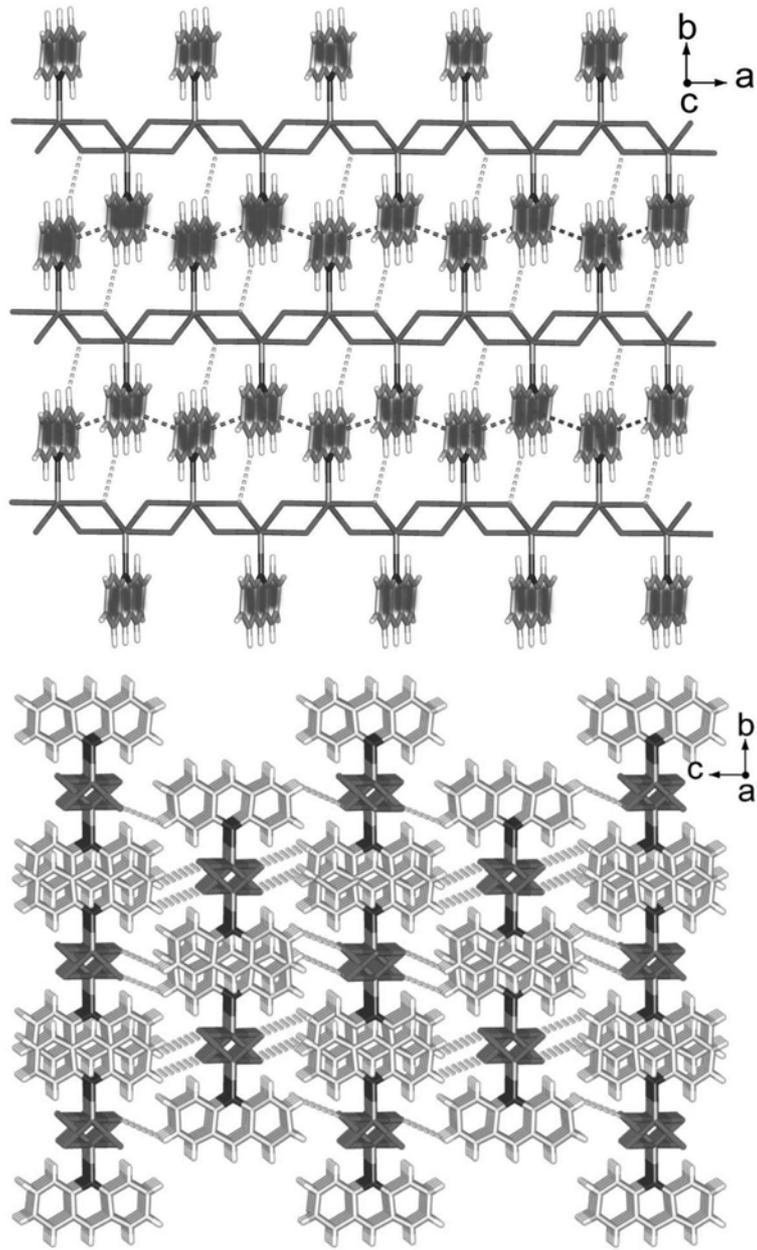


图1

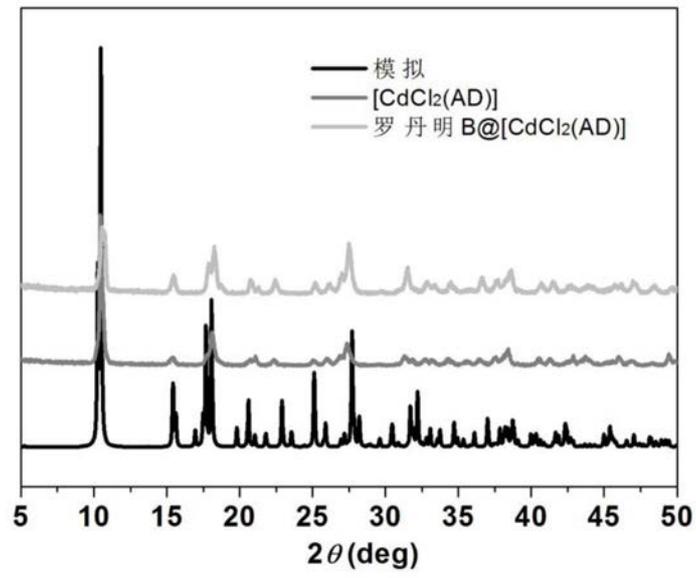


图2

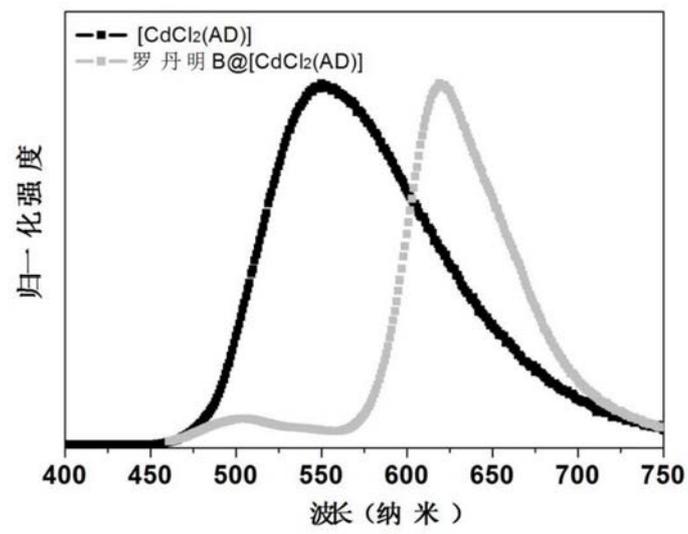


图3

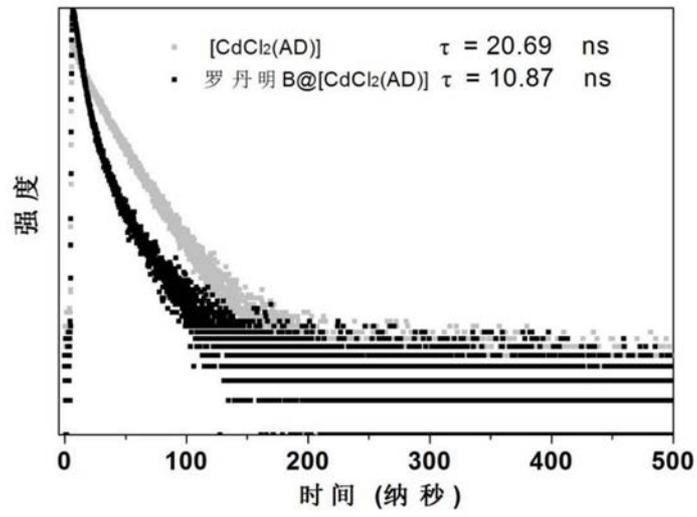


图4