



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103146377 B

(45) 授权公告日 2014.06.04

(21) 申请号 201310089333.1

(22) 申请日 2013.03.20

(73) 专利权人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街19号

(72) 发明人 魏朔 王蒙 东建强 曾宪彩

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司 11275

代理人 张水倮

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 8-113576 A, 1996.05.07, 全文.
EP 0801518 A2, 1997.10.15, 全文.
JP 特开平 7-133483 A, 1995.05.23, 全文.
KR 0146019 B1, 1998.05.07, 全文.
M. Qureshi 等. Electroluminescent properties of dimeric bis(2-(2-hydroxyl phenyl)benzthiazolate)zinc (II) complex. 《Solid State Communications》. 2004, 第133卷 305-309.

Yueping Fang 等. Synthesis of Ultrathin ZnO Nanofibers Aligned on a Zinc Substrate. 《small》. 2006, 第2卷(第5期), 612-615.

李宗群 等. 金属-有机骨架 [Zn(BDC)

(H2O)2]n 膜的原位制备及其对硝基苯类有机物的可逆检测. 《发光学报》. 2011, 第32卷(第5期), 514-518.

Yanting Yang 等. First-principles electronic structure of light-emitting and transport materials: Zinc(II)-2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolate. 《Synthetic Metals》. 2006, 第156卷 1287-1291.

Xinjun Xu 等. Charge Carrier Transporting, Photoluminescent, and Electroluminescent Properties of Zinc(II)-2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolate Complex. 《Chem. Mater.》. 2007, 第19卷 1740-1748.

Zikun Li 等. Single-crystalline ZnO nanowires on zinc substrate by a simple hydrothermal synthesis method. 《Materials Letters》. 2007, 第62卷 2507-2511.

Gui Yu 等. Structures, Electronic States, and Electroluminescent Properties of a Zinc(II) 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazolate Complex. 《J. AM. CHEM. SOC.》. 2003, 第125卷(第48期), 14816-14824.

Xu Huixia 等. Achieving the

(续)

审查员 陈雅清

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

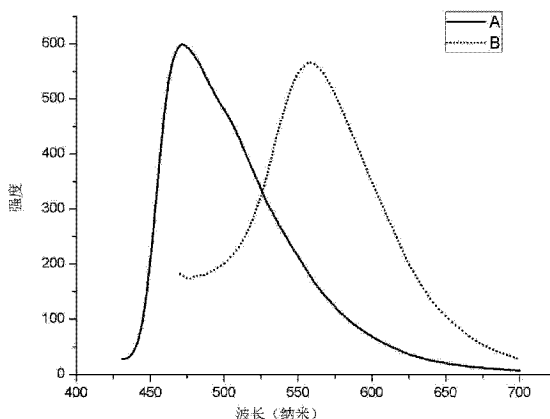
(54) 发明名称

金属配合物荧光薄膜的水热原位生长制备方法

(57) 摘要

本发明公开了属于发光薄膜材料制备技术领域的一种金属衬底上生长金属配合物荧光薄膜的制备方法。本发明采用水热原位合成方法,选取金属锌片与2-(2-羟基苯基)苯并噻唑(BTZ)以稀氨水为溶剂进行溶剂热反应,制得金属衬底上的金属配合物荧光薄膜2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌[Zn(BTZ)2]。通过改变时间,可得到两种不同发光的金属配合物。该方法简化了制作荧光发光

器件的过程。



[ 转续页 ]

CN 103146377 B

[ 接上页 ]

(56) 对比文件

blue-light-emitting materials for  
benzothiazolate Zn(II) complexes by

introducing different functional groups.  
《Synthetic Metals》.2012, 第 162 卷 775-780.

1. 一种金属配合物荧光薄膜的制备方法,其特征在于,其具体反应步骤为:

I. Zn 片的预处理:将  $15 \times 10 \times 0.3 \text{mm}^3$  的 Zn 片用稀盐酸浸泡 5-20min,之后蒸馏水超声洗涤 2-5 次,吹干待用;

II. 将 0.04-0.08g 的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑溶于 2-3ml 乙醇中,加热搅拌至溶解,再加入 15-25mL 浓度为 0.06-0.10mol/L 的氨水,然后转移到内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,并放入步骤 I 处理好的 Zn 片,100-150°C 下反应 4-24h;

III. 冷却至室温后取出 Zn 片,用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2-5 次,100-150°C 下真空干燥 1-5h,即得金属配合物荧光薄膜,具体为附着在 Zn 衬底上的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌配合物薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 II 中不同的反应时间得到的金属配合物荧光薄膜的荧光也不同。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 II 中,反应时间为 4h 时制得的金属配合物荧光薄膜在 472nm 发出蓝色荧光。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 II 中,反应时间为 24h 时制得的金属配合物荧光薄膜在 557nm 发出黄色荧光。

## 金属配合物荧光薄膜的水热原位生长制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于发光薄膜材料制备技术领域,特别涉及一种 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑与锌形成的金属配合物荧光薄膜的水热原位生长制备方法。

### 背景技术

[0002] 受到激发时能发光的金属配合物被称为荧光金属配合物。它介于无机物和有机物之间,兼具了有机物高荧光量子效率和无机物良好稳定性的特点,同时,又有较高的电子流动性,好的成膜性,较高的玻璃转变温度,以及合成工艺简单,易升华,易提纯等特点,被认为是最有应用前景的发光材料。常见有:稀土金属、II A 族金属、III A 族金属及过渡金属的配合物。而在过渡金属的配合物中  $Zn^{2+}$  (配位数为 4)形成的配合物最为重要,如 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌。

[0003] 荧光金属配合物可以作为有机发光二极管(OLEDs)的发光层。1987 年,Tang 首次利用 8-羟基喹啉铝作为发光层制备出低压、高亮度、高效的发绿光的 OLEDs 器件,显示出荧光金属配合物在全色大屏幕平板显示器件的广阔应用前景。随后,人们发现了一种更优的金属配合物  $Zn(BTZ)_2$ ,它既可以作为电子传输层又可以作为发光层,在可见光范围内具有更强更宽的发光带。

[0004] 配合物种类和数量都很多,合成方法也多种多样,传统的合成方法有:直接法、取代反应法、固体配合物热分解法、氧化还原法等。其中又以前两种最为常用。但是,对于一些金属配合物却很难通过上述传统方法得到,而水热-溶剂热法就解决了以上难题。水热-溶剂热合成是指在特定温度和压力的密闭体系中,以水或有机溶剂为介质,溶液中的原料通过化学反应合成新产物。原位合成是指把原来需要两步或多步进行的反应一步完成的合成反应。将水热合成与原位金属/配体合成二者相结合称为“水热原位合成”引入到金属配合物的合成中,可以获得有新颖结构和形貌的产物。金属薄膜的制备通常通过气相沉积法来制备,制备时需要复杂的设备、苛刻的条件和较高的成本,因此,人们不断寻找更高效简便的薄膜制备方法。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种金属配合物荧光薄膜的水热原位生长制备方法。本发明不仅用水热原位生长方法制备了以金属为衬底的金属配合物荧光薄膜,还表征了其结构、形貌与发光特性。本发明为新型发光薄膜器件的开发提供了研究基础。

[0006] 本发明的技术方案:采用水热反应,选取锌片与 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑以稀氨水为溶剂在一定条件和温度上进行水热溶剂热反应,直接制得锌片衬底上的金属配合物荧光薄膜 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌  $[Zn(BTZ)_2]$ 。对其进行荧光测试,并通过改变实验条件制得有不同发光峰的荧光薄膜。

[0007] 本发明制备的金属配合物荧光薄膜为在金属锌衬底上直接生长出的有机金属锌配合物;所述的有机金属锌配合物为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑与锌形成的配合物,分子

式为  $C_{26}H_6S_2N_2O_2Zn$ , 记为  $[Zn(BTZ)_2]$ ; 该配合物分子为二聚体, 即一个分子含有两个通过配体中氧原子相连的  $[Zn(BTZ)_2]$  单体。

[0008] 本发明所述的金属配合物荧光薄膜的制备方法:

[0009] I. Zn 片的预处理: 将  $15 \times 10 \times 0.3 \text{mm}^3$  的 Zn 片用稀盐酸浸泡 5-20min, 之后蒸馏水超声洗涤 2-5 次, 吹干待用;

[0010] II. 将 0.04-0.08g 的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑溶于 2-3ml 乙醇中, 加热搅拌至溶解, 再加入 15-25ml 浓度为 0.06-0.10mol/L 的氨水, 然后转移到内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中, 并放入步骤 I 处理好的 Zn 片,  $100-150^\circ\text{C}$  下反应 4-24h;

[0011] III. 冷却至室温取出 Zn 片, 用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2-5 次,  $100-150^\circ\text{C}$  下真空干燥 1-5h, 即得金属配合物荧光薄膜, 具体为附着在 Zn 衬底上的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌配合物薄膜。

[0012] 上述制备方法的步骤 II 中, 不同的反应时间得到的金属配合物荧光薄膜的荧光也不同。

[0013] 上述制备方法的步骤 II 中, 反应时间为 4h 时制得的金属配合物荧光薄膜在 472nm 发出蓝色荧光。

[0014] 上述制备方法的步骤 II 中, 反应时间为 24h 时制得的金属配合物荧光薄膜在 557nm 发出黄色荧光。

[0015] 将上述制备的金属配合物荧光薄膜应用于制作荧光发光器件。

[0016] 本发明的优点在于: 制备反应中锌片即作为衬底又作为反应物, 直接制备了 Zn 片衬底上的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌配合物薄膜。通过改变时间, 可得到两种不同发光的金属配合物。本发明为将金属配合物发光薄膜应用于固体发光器件领域提供理论研究基础和实践经验总结, 并且简化了制作荧光发光器件的过程。

## 附图说明

[0017] 图 1 是实施例 1 和实施例 2 制备的金属配合物荧光薄膜的正面电镜图及粉末 X 射线衍射图 (PXRD); A 为实施例 1, B 为实施例 2, C 中 (a) 为实施例 1, (b) 为实施例 2。

[0018] 图 2 是实施例 1 得到的金属配合物荧光薄膜在日本岛津公司的 RF-5301PC 荧光分光光度计上测得的荧光光谱图; 激发峰为 418nm, 发射峰为 472nm。

[0019] 图 3 是实施例 2 得到的金属配合物荧光薄膜在日本岛津公司的 RF-5301PC 荧光分光光度计上测得的荧光光谱图; 激发峰为 439nm, 发射峰为 557nm。

[0020] 图 4 中 A 和 B 分别是实施例 1 和实施例 2 得到的金属配合物荧光薄膜的荧光发射光谱图; 使用的荧光分析仪为日本岛津公司的 RF-5301PC 荧光分光光度计。

[0021] 图 5 中 A 和 B 分别是实施例 1 和实施例 2 得到的金属配合物荧光薄膜在北京普析公司的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计上测得的紫外-可见吸收光谱图。

## 具体实施方式

[0022] 实施例 1

[0023] I. Zn 片的预处理: 将 36wt% 的盐酸与蒸馏水以 1:2 体积比例混合制得稀盐酸, 将  $15 \times 10 \times 0.3 \text{mm}^3$  的 Zn 片用稀盐酸浸泡 10min, 之后蒸馏水超声 / 洗涤三次, 吹干待用;

[0024] II. 将 0.0600g 的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑溶于 2ml 乙醇中,加热搅拌至溶解后,加入 20ml 稀氨水(0.08mol/L),然后转移到内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,并放入预先处理好的 Zn 片,120℃下反应 4h,冷却至室温;

[0025] III. 取出 Zn 片,用热的蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次,120℃下真空干燥 2h,即得金属配合物荧光薄膜,具体为附着在 Zn 衬底上的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌配合物薄膜。

[0026] 上述制得的金属配合物荧光薄膜为在金属锌衬底上直接生长出的有机金属锌配合物;所述的有机金属锌配合物为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑与锌形成的配合物,分子式为  $C_{26}H_6S_2N_2O_2Zn$ ,记为  $[Zn(BTZ)_2]$ ;该配合物分子为二聚体,即一个分子含有两个通过配体中氧原子相连的  $[Zn(BTZ)_2]$  单体。

[0027] 对上述制得的金属配合物荧光薄膜进行表征,由图 1 可知,其 PXRD 图在均可指标化为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌配合物的衍射峰,其形貌为不规则块状。由图 2 荧光光谱可知,该材料在 418nm 的光激发下会发射出最强发射峰位于 472nm 的显著蓝色发光,其良好的荧光特性为其制备有潜力的发光薄膜打下了坚实的基础。由图 3 可知,该材料的紫外-可见漫反射光谱在 250nm-450nm 平台内有宽吸收。

[0028] 实施例 2

[0029] I. Zn 片的预处理:将 36wt% 的盐酸与蒸馏水以 1:2 体积比例混合制得稀盐酸,将  $15 \times 10 \times 0.3mm^3$  的 Zn 片用稀盐酸浸泡 10min,之后蒸馏水超声/洗涤三次,吹干待用;

[0030] II. 0.0600g 的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑溶于 3ml 乙醇中,加热搅拌至溶解后,加入 20ml 稀氨水(0.08mol/L),将混合溶液转移到在聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中(容积为 25ml),并放入预先处理好的 Zn 片,120℃下反应 24h,冷却至室温;

[0031] III. 取出 Zn 片,用热的蒸馏水和无水乙醇洗涤 5 次,120℃下真空干燥 2h,即得金属配合物荧光薄膜,具体为附着在 Zn 衬底上的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌配合物薄膜。

[0032] 上述制得的金属配合物荧光薄膜为在金属锌衬底上直接生长出的有机金属锌配合物;所述的有机金属锌配合物为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑与锌形成的配合物,分子式为  $C_{26}H_6S_2N_2O_2Zn$ ,记为  $[Zn(BTZ)_2]$ ;该配合物分子为二聚体,即一个分子含有两个通过配体中氧原子相连的  $[Zn(BTZ)_2]$  单体。

[0033] 对上述制得的金属配合物荧光薄膜进行表征,由图 1 可知,其 PXRD 图在均可指标化为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑合锌配合物的衍射峰,其形貌为花瓣团聚薄片状。由图 2 荧光光谱可知,该材料在 439nm 的光激发下会发射出最强发射峰位于 557nm 的显著蓝色发光,其良好的荧光特性为其制备有潜力的发光薄膜打下了坚实的基础。由图 3 可知,该材料的紫外-可见漫反射光谱在 250nm-450nm 平台内有宽吸收。

[0034] 对实施例 1、2 制备的金属配合物荧光薄膜在冷场扫描电子显微镜下进行形貌表征,显示实施例 1 制备的呈不规则块状,实施例 2 制备的呈花瓣团聚薄片状。

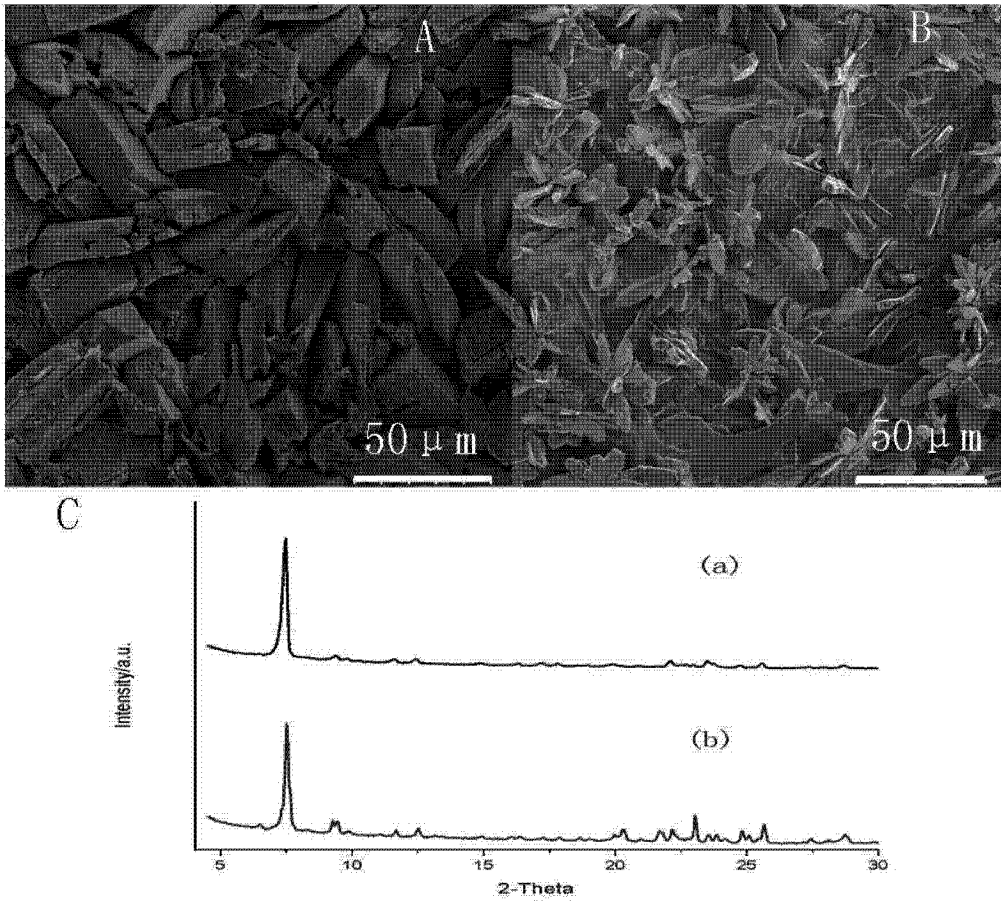


图 1

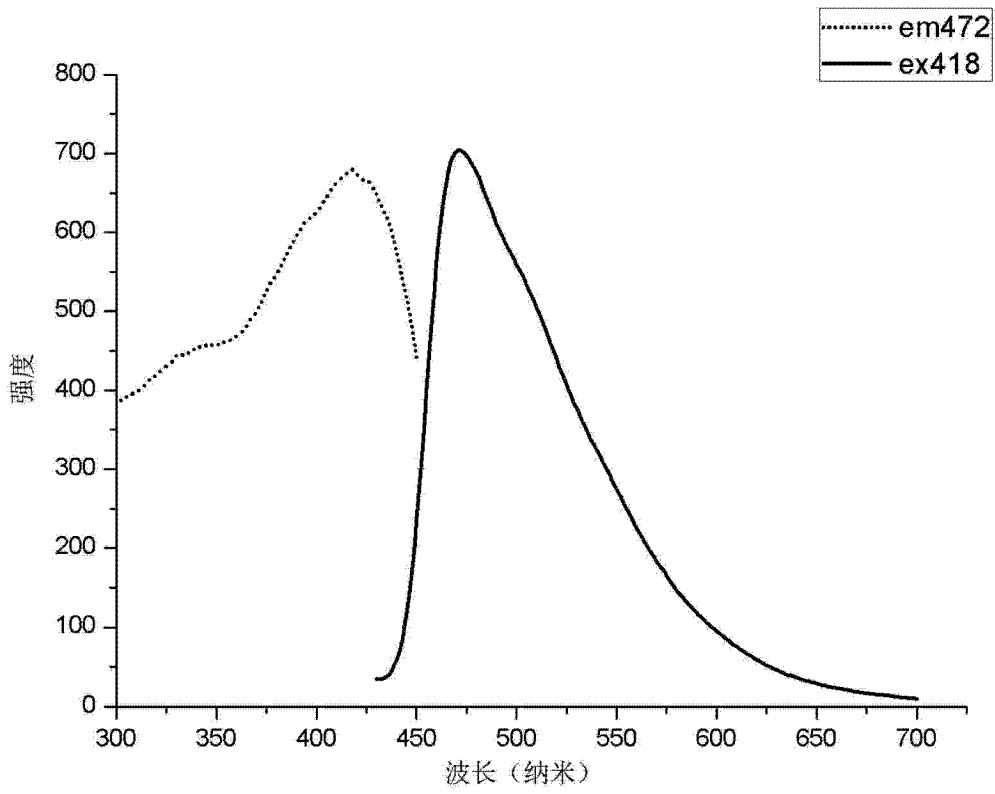


图 2

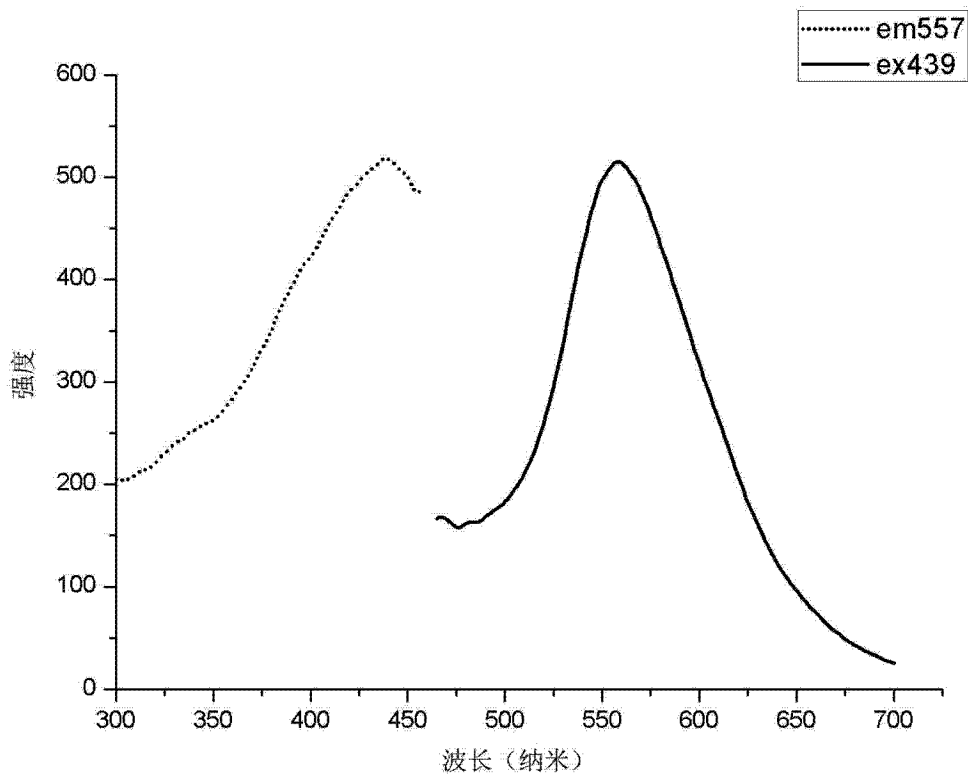


图 3



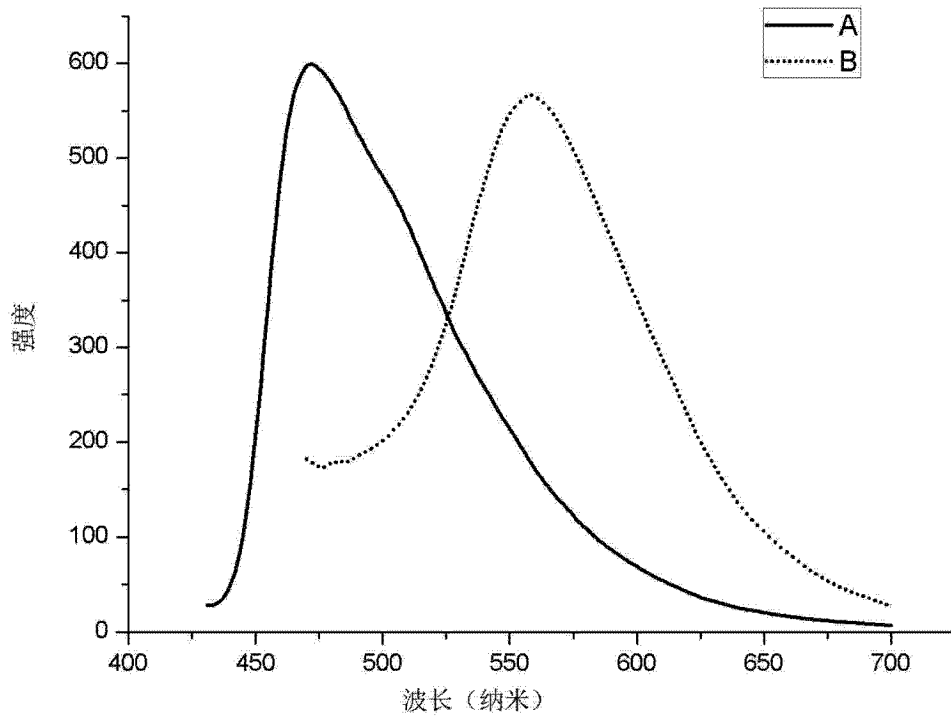


图 4

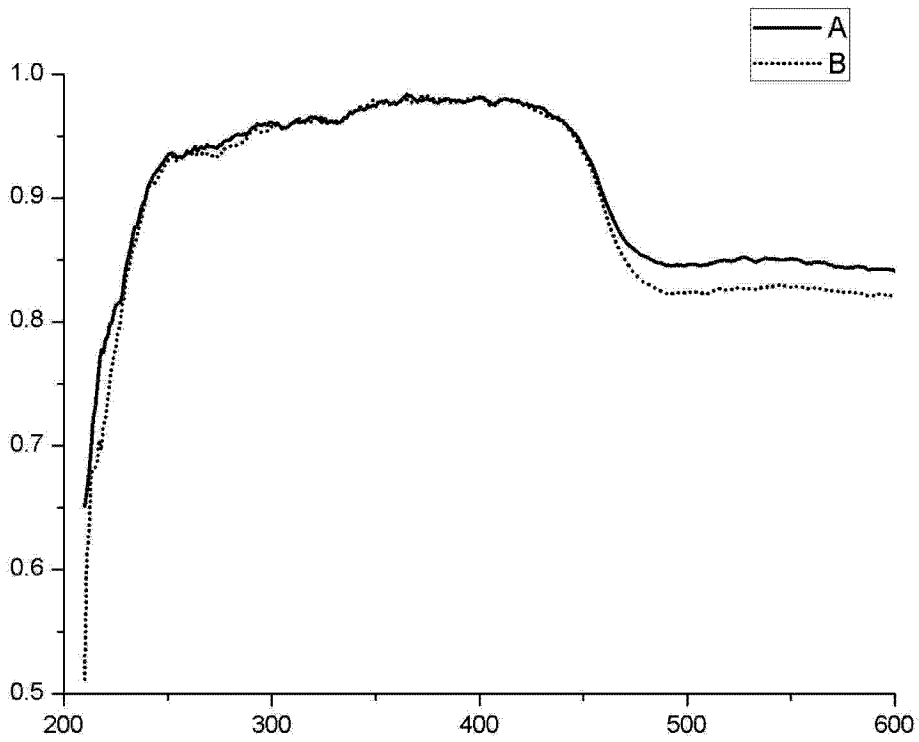


图 5