

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520141151504

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

硕士学位论文

金属有机框架材料在能量转移和白光通讯  
中的研究应用

Study of Energy Transfer and White Light Communication by  
Metal Organic Frameworks

王子

指导教师姓名: 汪骋 教授

林文斌 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2017年6月

论文答辩时间: 2017年6月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2017年06月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



**Study of Energy Transfer and White Light Communication by  
Metal Organic Frameworks**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master Philosophy

By

Zi Wang

Supervised by

Prof. Wen-Bin Lin and Cheng Wang

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2017

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(林文斌,汪骋)课题(组)的研究成果,获得(林文斌,汪骋)课题(组)经费或实验室的资助,在(林文斌,汪骋)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

(        )1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于  
年    月    日解密，解密后适用上述授权。

(        )2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年    月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

长程能量传递和激子转移,无论是在自然界光合作用体系还是人工设计的光捕获系统都有着重要应用。在过去的一些有关能量转移的研究当中,主要工作都集中在供体和受体“Through-space”的 Förster 型单线态以及 Dexter 型三重态能量转移。而对更为重要的“Through-bond”能量转移却研究较少。

金属有机框架(MOFs)是一类由金属节点和有机配体组装而成的多孔材料,其周期性的有序结构和灵活的可修饰特性,为设计能量转移模型带来了诸多便利。香豆素 343 是一类摩尔消光系数高,荧光量子产率高的有机发光染料,在能量转移研究中通常被用来作为受体分子。

本文以 1,3,5-三(4-羧基苯)苯甲酸( $H_3BTB$ )为有机配体,金属离子铪( $Hf^{4+}$ )和锆( $Zr^{4+}$ )为节点,利用溶剂热的方法,合成了一种二维金属有机薄层材料(Metal Organic Layers, MOLs)。采用掺杂同构配体 2,4,6-三(4-羧基苯基)-1,3,5-吡嗪( $H_3TATB$ )和后修饰染料 Coumarin 343 的策略,制备了一系列 Zr/Hf-BTB&TATB MOLs 和 Zr/Hf-BTB&Coumarin 343 MOLs 复合材料,并研究发现了  $Zr^{4+}$ 作为金属桥时 BTB 到 TATB 以及 BTB 到 Coumarin 343 之间的能量转移效率与  $Hf^{4+}$ 作为金属桥时相同,说明了在该体系中能量转移主要以“Through-space”形式为主。

可见光通讯是新一代高性能通讯技术,它主要是通过灯光的闪烁变化来传递信号。相比于无线电磁波信号,例如 WIFI, 蓝牙等等,光通讯信号传输的安全性更高,干扰项更少,更加绿色环保。目前对于光通讯的研究,主要集中在如何提高通讯带宽,拓宽其应用范围。解决此类问题的方法之一,是提高涂层的发光频率。MOFs 材料的有机配体通常发光寿命较短,频率较高,同时可以通过吸附,修饰染料等策略,制备短寿命的发光材料。

基于此,本文基于量子产率较高的蓝色荧光有机配体 9, 10-二苯基蒽-二羧酸( $H_2DBA$ ),设计合成了一种菱形大孔 MOFs 材料。同时吸附适量的罗丹明 B,利用染料在 MOFs 孔道中的分布以及配体和染料之间的能量转移,最大程度的避免染料的聚集导致的荧光猝灭(ACQ),组合两组分荧光,成功得到了一种白光 LED 材料。并利用其荧光寿命短的特点,实现了高频白光通讯。

**关键词:** 金属有机框架; 能量转移; 染料发光, 白光通讯。

## Abstract

Long range energy transfer and exciton migration plays an important role in artificial photosynthesis and light-harvesting system. Previous studies on through-space energy transfer is focused on Förster type singlet excited state and Dexter type triplet excited state, leaving the more important through-bond superexchange energy transfer unexplored.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) represent a class of hybrid porous materials that are constructed from organic ligands and metal ion nodes. MOF is used to design model system for energy transfer study thanks to its ordered network and chemical tunability. Coumarin 343 and Rhodamine B are typical organic dye molecules with high molar extinction coefficients and high fluorescence quantum yields. They can serve as energy acceptors for energy transfer study.

In this thesis, Zr/Hf-MOLs was synthesized by reacting H<sub>3</sub>BTB (4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tri-benzoic acid) with metal ions Zr<sup>4+</sup> and Hf<sup>4+</sup>. We prepared a series of Zr/Hf-BTB&TATB MOLs and Coumarin 343-Zr/Hf-BTB hybrids by doping H<sub>3</sub>TATB in the network and loading Coumarin 343 on the MOLs via carboxylate exchange. We have observed identical energy transfer rates in a Zirconium based MOL and an isostructural Hafnium based MOL as revealed by measuring the quenched fluorescence of TATB-doped MOLs or the ratiometric emissions of MOLs modified with coumarin-343 on the surface, consistent with the dominance of through-space Förster-type energy transfer.

Visible-light communication (VLC) is a technology to use everyday lighting for wireless communication. As compared to radio-frequency based technologies such as Wi-Fi or Bluetooth, it provides supplementary solutions when high speed, high security, low radio interference, low cost and bio-friendliness are needed in the information transmission. At present, the study of optical communication, mainly focused on how to improve the communication bandwidth. One way to solve this problem is to increase the intrinsic response frequency of the luminescent coating. The organic ligands of MOFs usually have short lifetimes. Moreover, dye molecules can be with short luminescent lifetimes can be loaded in the MOF channels to construct luminescent materials with multiple emission bands.

We used 9,10-anthracenyl bis(benzoic acid) (H<sub>2</sub>DBA) as ligands to construct a

MOF, which shows bright blue-light-emitting and high quantum yield. We achieved a white-light-emitting LED materials by encapsulating a yellow-emitting Rhodamine B in the cavity of blue-emitting MOFs. The restriction of dye molecules in the cavity and energy transfer from ligands to dyes can eliminate the aggregation- caused quenching (ACQ). Moreover, we realized a fast white-light communication using this hybrid materials as the phosphor.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks, energy transfer, organic dye luminescence, white-light communication

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 金属有机框架配合物在能量转移中的应用 .....	1
1.2.1 金属有机框架材料的发展史简述 .....	1
1.2.2 金属有机框架材料在能量转移中的研究现状 .....	3
1.3 $Zr^{4+}, Hf^{4+}$ 在配合物中的性质研究 .....	7
1.4 能量转移中的超交换机理 .....	8
1.5 可见光通讯技术研究简述 .....	10
1.6 问题的提出 .....	12
1.7 本文的工作 .....	14
参考文献 .....	15
<b>第二章 二维金属有机框架材料在能量转移中的研究应用</b> .....	22
2.1 引言 .....	22
2.2 实验部分 .....	24
2.2.1 实验试剂和仪器 .....	24
2.2.2 TATB /M-BTB MOLs, Coumarin 343/M-BTB MOLs 合成 .....	25
2.3 结果分析与讨论 .....	26
2.3.1 结构分析 .....	26
2.3.2 Zr(Hf)-BTB MOLs 的 PXRD, TEM, AFM, TGA 表征 .....	27
2.3.4 Zr(Hf)-BTB MOLs, Coumarin/ Zr(Hf)-BTB MOLs 荧光寿命测试 .....	33
2.3.5 $H_3BTB, H_3TATB, Coumarin 343$ 高效液相色谱定量 .....	33
2.3.6 荧光测试以及能量转移效率计算比较 .....	36
2.3.7 理论计算 .....	40
2.4 本章小结 .....	42
参考文献 .....	43
<b>第三章 金属有机框架材料制备白光 LED 涂层并应用于光通讯</b> .....	46
3.1 引言 .....	46
3.2 实验部分 .....	48
3.2.1 实验试剂和仪器 .....	48
3.2.2 $H_2DBA, Al-DBA MOF$ 以及 $Dyes @ MOF$ 复合材料合成制备 .....	49
3.3 结果分析与讨论 .....	50
3.3.1 配体表征和 $Al-DBA MOF$ 结构分析 .....	50
3.3.2 $Al-DBA MOF$ 和 $Al-DBA MOF$ 的 PXRD, TEM, TGA 表征 .....	52
3.3.3 $Al-DBA, Dyes @ Al-DBA$ 荧光性质测试 .....	54
3.3.4 $MOF$ 孔道中染料浓度定量 .....	55
3.3.5 染料吸附模型的建立以及白光发射材料的制备 .....	57

3.3.6 白光 MOF 材料寿命测量.....	60
3.3.7 白光 MOF 材料光通讯测试.....	60
3.4 本章小结.....	63
参考文献.....	64
<b>第四章 总结与展望</b> .....	<b>67</b>
4.1 本文小结.....	67
4.2 工作展望.....	67
<b>在学期间发表的论文</b> .....	<b>69</b>
<b>致谢</b> .....	<b>71</b>



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库