

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/00 (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410011162.1

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1274781C

[22] 申请日 2004.10.19

[21] 申请号 200410011162.1

[71] 专利权人 吉林大学

地址 130023 吉林省长春市朝阳区前卫路
10 号

[72] 发明人 王悦 张萍 张慧东 叶开其

审查员 施凤莲

[74] 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公
司

代理人 张景林

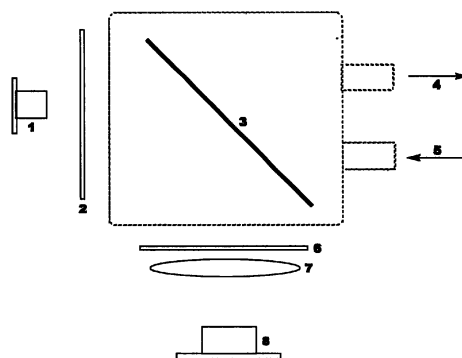
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

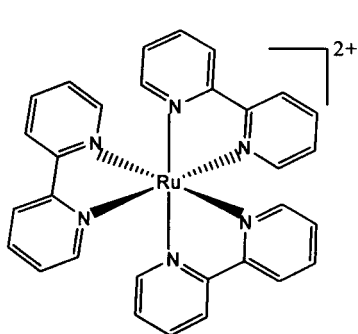
钕配合物/介孔分子筛复合发光材料及在氧气
传感方面的应用

[57] 摘要

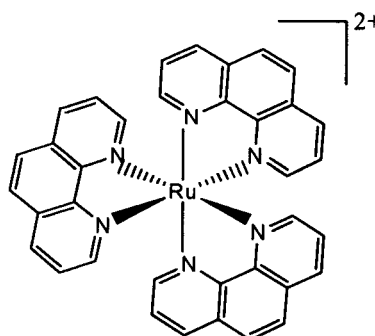
本发明涉及一类由联吡啶或非啰啉及其衍生物和金属钕离子形成的配合物同无机介孔分子筛复合形成的复合发光材料以及这些材料在用于氧气传感方面的应用。将去除有机模板剂的介孔分子筛材料分散溶解到溶剂中，然后将联吡啶或非啰啉及其衍生物和金属钕离子形成的配合物加到上述溶液中，配合物和介孔分子筛的重量比为 1 : 30 ~ 1 : 80，加入配合物后反应体系在室温下搅拌 1 小时，然后过滤，再用同母液相同的溶剂洗涤固体 3 ~ 6 次，空气下自然干燥即获得本发明所述的复合发光材料，材料呈橙黄色或橙红色，在紫外灯照射下具有发光特性，其发光峰位在 580 ~ 630nm。本发明的优点是制备方法简单，制得材料的灵敏度和选择性高，性能稳定。



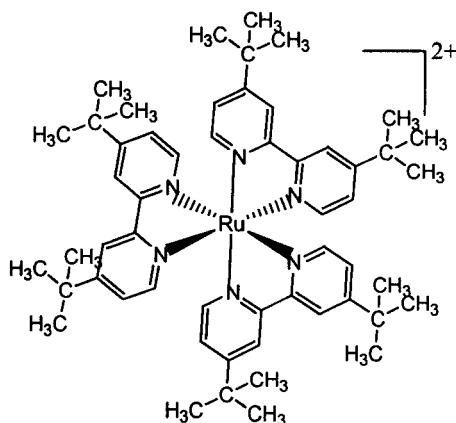
- 1、复合发光材料，其特征在于由下述方法制备：将去除有机模板剂的介孔分子筛材料分散溶解到溶剂中，然后将联吡啶或菲啰啉及其衍生物和金属钌离子形成的配合物 (I) - (VI) 加到上述溶液中，配合物和介孔分子筛的重量比为 1:30~1:80，加入配合物后反应体系在室温下搅拌 1 小时，然后过滤，再用同上述溶液相同的溶剂洗涤固体 3~6 次，空气下自然干燥即获得本发明所述的由联吡啶或菲啰啉及其衍生物和金属钌离子形成的配合物同无机介孔分子筛复合形成的发光材料复合发光材料，配合物 (I) - (VI) 被牢固地吸附在介孔材料的孔道中，溶剂不能将配合物 (I) - (VI) 溶解出来。



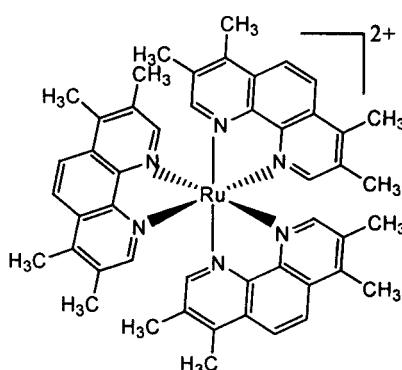
(I)



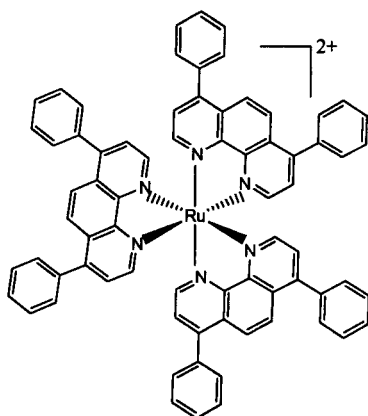
(II)



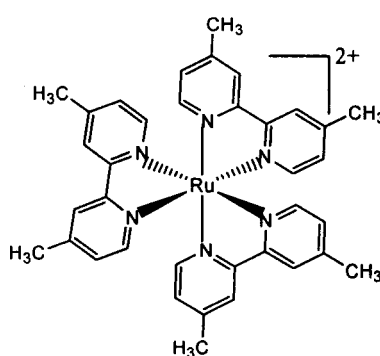
(III)



(IV)



(V)



(VI)

-
- 2、如权利要求1所述的复合发光材料，其特征在于：溶剂是水、乙醇或氯仿。
 - 3、如权利要求1所述的复合发光材料，其特征在于：介孔分子筛材料是MCM-41、MCM-48或SBA-15介孔分子筛。
 - 4、权利要求1、2或3所述的复合发光材料在氧气传感材料方面的应用。
 - 5、权利要求1、2或3所述的复合发光材料在制备氧气传感器件方面的应用。
 - 6、权利要求1、2或3所述的复合发光材料在制备氧气传感器件传感基片活性层方面的应用。

钌配合物/介孔分子筛复合发光材料 及在氧气传感方面的应用

技术领域

本发明涉及一类复合发光材料及其应用，具体涉及一类由联吡啶或菲咯啉及其衍生物和金属钌离子形成的配合物同无机介孔分子筛复合形成的复合发光材料以及这些材料在用于氧气传感方面的应用。

背景技术

近年来，环境测量、工业、分析和生物化学以及医药领域中基于氧气导致的荧光淬灭而产生的氧气传感器越来越引起人们的重视。这类氧气传感器是由发光分子和载体材料两个主要因素所决定的。通过研究表明，过渡金属钌配合物和金属卟啉化合物等发光分子有强的可见光谱和好的光化学、光物理和热稳定性以及激发态的长发光寿命、大的Stokes位移等特点从而受到广泛青睐。而对于载体材料来说，目前常用的有硅橡胶、有机高分子材料如聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PST)、聚碳酸酯(PC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以及溶胶-凝胶(sol-gel)材料等。

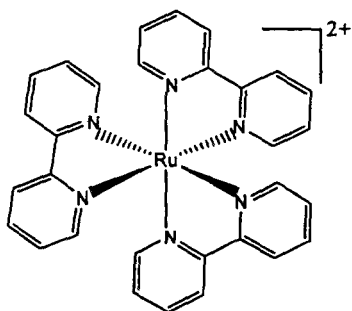
第一次设计出的测氧光学传感器是1931年设计出的室温磷光传感器，它采用硅胶作为载体。J. N. Demas等人分别于1987年和1991年报道了将高氯酸三(4,7-二苯基-1,10-联吡啶)钌化合物组装到一种空气渗透-溶剂非渗透的聚合物薄膜(硅橡胶RTV-118)中形成氧气传感材料，其最好的选择性 I_0/I_{100} （此处， I_0 和 I_{100} 分别代表100% N_2 和100% O_2 存在下的发光强度）数值不到8，但其响应时间只有不到0.18秒钟(J. R. Bacon, J. N. Demas, *Anal. Chem.* 1987, 59, 2781; E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, J. R. Bacon, *Anal. Chem.* 1991, 63, 337)。M. T. Murtagh等人于1998年将三-4,7-二苯基-1,10-联吡啶钌组装到不同MTMS和TEOS比例的溶胶-凝胶基底中形成氧气传感材料，其 I_0/I_{100} 为10.17(M. T. Murtagh, M. R. Shahriari, M. Krihak, *Chem. Mater.* 1998, 10, 3862)。2002年Victor. V. Vasilev等人将水溶性的卟啉(H_2TMAP^{4+})的Pd/Pt络合物固定在Nafion®膜上使之成为一种新型的氧气传感材料(Victor V. Vasil'ev, Sergey M. Borisov, *Sensors and Actuators B*, 2002, 82, 272)，它们的 I_0/I_{100} 分别为6和70（此处， I_0 和 I_{100} 分别代表 Ar_2 和100% O_2 存在下的磷光强度），响应时间分别为20s和7s。由此可见，目前所有关于三联吡啶钌和卟啉铂的发光传感材料及器件的研究均以聚合物或溶胶-凝胶体系为载体(Sang-Kyung Lee, Ichiro Okura, *Analyst*, 1997, 122, 81; M. T. Murtagh, M. R. Shahriari, M. Krihak, *Chem. Mater.* 1998, 10, 3862; Yutaka Amao, Keisuke Asai, Ichiro Okura, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, 4, 292)，新型载体的开发对于进一步发展高性能氧气传感材料及器件具有重要意义。为此，我们采用介孔分子筛作为新的载体来进行有关研究。

介孔分子筛的骨架由二氧化硅构成,在介孔分子筛体相内具有大量孔道,这类材料具有非常大的空隙度、很高的比表面、有序且孔径可调的孔道结构及具有可修饰的孔道表面等特点。这些优良的特性使介孔分子筛成为发展新型催化、分离、光电及传感材料的优良载体。1992年美国Mobil公司首次报道M41S系列介孔分子筛的合成(C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710; J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834),就目前合成的介孔分子筛而言,按结构可分为六类:MCM-41, MCM-48, MCM-50, SBA-1, SBA-2, MSU-n。将功能分子组装到介孔分子筛孔道中,通过适当的调节功能分子的体积与介孔分子筛孔道直径的比例,一些体积较小的分子或离子可以自由的通过含有功能分子的介孔孔道。如果功能分子的发光性能具有传感性能,则上述组装体就可以具有传感功能。由于介孔孔道本身的选择性可以提高原功能分子的选择性,而且介孔分子筛较大的比表面积可以使功能分子达到高度分散状态,从而提高功能分子的灵敏度。因此采用介孔分子筛做载体是可以提高传感器的性能的。我们将几种钌的配合物组装到介孔分子筛中得到了性能较好的氧气传感器。

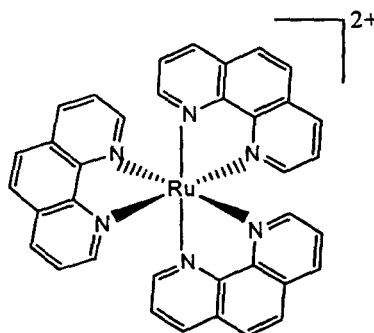
发明内容

本发明的目的是提供一系列复合发光材料,这些材料的光物理性能(主要包括发光强度、发光峰位)对氧气很敏感,适应于氧气传感器件的制备。

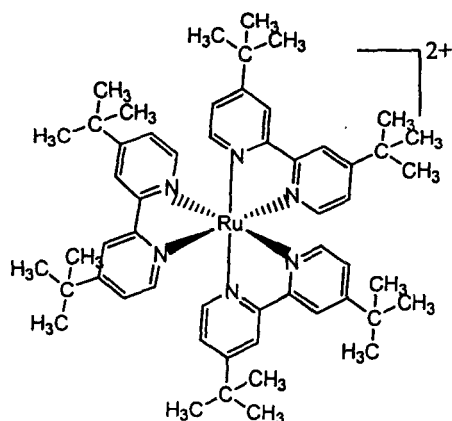
经研究发现,联吡啶或菲啰啉两类化合物及其衍生物和金属钌离子形成的配合物可以被组装到介孔分子筛的孔道中,并形成复合发光材料,它们的发光性能对氧气非常敏感。本发明的对象是将如式(I)-(VI)所示联吡啶或菲啰啉两类化合物及其衍生物的钌发光配合物组装到介孔分子筛的孔道中,从而获得一类复合发光材料,这些复合发光材料可以用于氧气传感器件的制备。



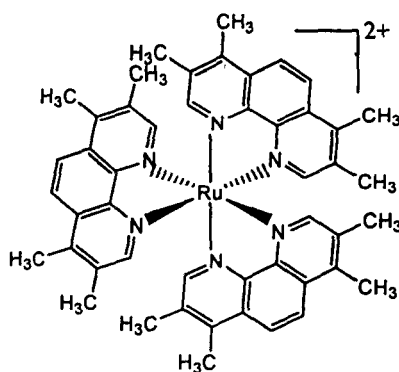
(I)



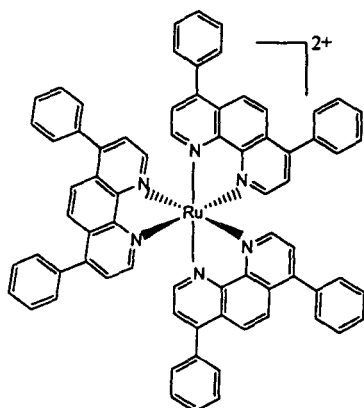
(II)



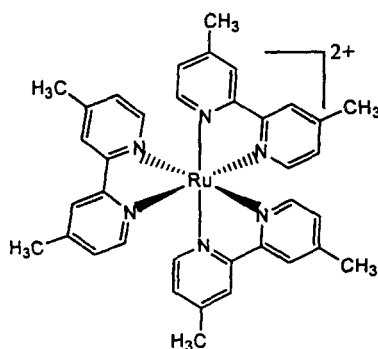
(III)



(IV)



(V)



(VI)

介孔分子筛是一类由二氧化硅构成的无机载体。作为载体的适用于本发明的介孔分子筛包括 MCM-41、MCM-48 和 SBA-15 等。MCM-41 和 SBA-15 中的孔道结构呈六方排列，孔道之间是相互隔离的，SBA-15 的孔道半径比 MCM-41 大。MCM-48 中的孔道结构呈立方排列，孔道间相互贯通。配合物 (I) - (VI) 为金属钌发光配合物，这些配合物带两个正电荷。MCM-41、MCM-48 和 SBA-15 可以是粉末、球状、纤维状或片状。

配合物 (I) - (VI) 组装到介孔分子筛中后可以获得介孔分子筛/金属钌配合物的复合物。配合物 (I) - (VI) 组装到介孔分子筛中后被固定在介孔分子筛的孔道中，水或有机溶剂不能将配合物 (I) - (VI) 溶解出来。本发明的复合物材料的发光特性具有氧气传感性能，适用于制备氧气传感器件。本发明的优点是制备方法简单，灵敏度和选择性高，性能稳定。

本发明中所用配合物 (I) - (VI) 可按文献方法制备 (R. J. Watts, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 3184; D. Hsek, Y. Inoue, S.R.L. Everitt, H. Ishida, M. Kunieda, M.G. B. Drew, *Inorganic Chemistry*, 2000, 39, 308.)。

所用无机载体介孔材料 MCM-41、MCM-48 和 SBA-15，可以按照文献方法获

得 (C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710; J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834; D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024.)。

配合物 (I) - (VI) 在介孔材料中组装制备复合发光材料的工艺流程是：用空气中加热 (550°C, 6 小时) 的方法将去除有机模板剂的介孔分子筛材料置于溶剂中, 这类溶剂可以将配合物 (I) - (VI) 溶解 (根据配合物的不同, 溶剂可以是水、乙醇、氯仿等), 然后将联吡啶或菲啰啉及其衍生物和金属钕离子形成的配合物 (I) - (VI) 加到上述溶液中, 配合物和介孔分子筛的重量比例范围控制在 1:30~1:80 之间, 加入配合物后反应体系在室温下搅拌 1 小时, 然后过滤, 再用同上述溶液相同的溶剂洗涤固体 3~6 次, 室温空气下自然干燥即获得本发明所述的由联吡啶或菲啰啉及其衍生物和金属钕离子形成的配合物同无机介孔分子筛复合形成的发光材料, 所制备出的复合材料呈橙黄色或橙红色, 在紫外光照射下具有发光特性, 其发光峰位在 580~630nm。

该类材料可以用于氧气传感材料, 特别是用于制备氧气传感器件以及用于氧气传感器件传感基片上的活性层。例如将本发明的材料固定在透光的基片上或涂附于蓝光无机或有机发光二极管表面, 然后再配上光电二极管进行信号检测, 即可制备氧气传感器件。

附图说明

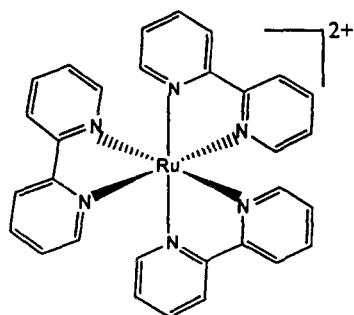
图 1: 应用本发明所述有机材料的氧气传感器件结构示意图。

现结合附图来说明本发明由配合物 (I) - (VI) 与介孔材料组合形成的复合材料在氧气传感器件中的应用。本发明的对象可用于制备氧气传感器件, 而且在器件中的传感基片上具有一种或多种本发明的化合物形成的活性层。活性层的发光性质对氧气很敏感。此类发光器件的基本结构如图 1 所示, 该器件由发光二极管 1、滤光片 2、传感基片 3、气体出口 4、气体入口 5、滤光片 6、透镜 7 和光敏二极管 8 构成。其中传感基片 3 是本器件的核心部分, 将本发明的复合材料附着于表面为黑色的硬质基片 (可以是金属或塑料材质) 上, 活性层厚度一般可为 0.1-0.5 mm, 选择的激发波长为 430-460 nm, 激发波长对活性层材料的发光峰位无影响。发光二极管 1 的入射光经滤光片 2 打到传感基片 3 上的活性层上, 将活性层中的发光物质激发并发光, 发出的光通过滤光片 6 和透镜 7 射到光敏二极管 8 (即信号检测器) 上; 气体出口 4、气体入口 5 是被检测气体的入口和出口。当被检测的气体中氧气含量不同时, 传感基片活性层中发光物质的发光强度不同, 从而检测出

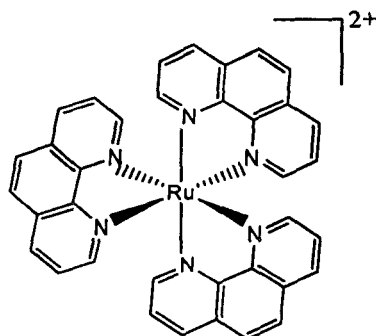
的发光强度不同，通过观测活性层中发光物质的发光强度变化可以分析出被检测气体中氧气的含量。这种装置可应用气体中氧气成分的分析 and 检测。

具体实施方式

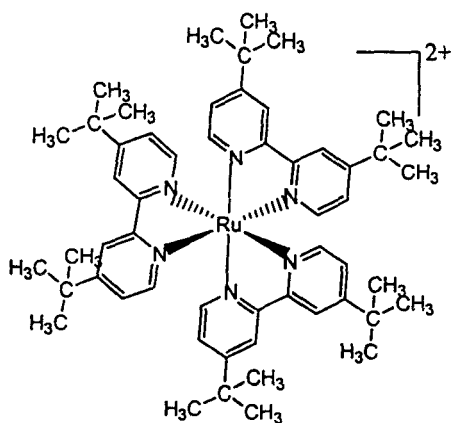
下面通过实施例来进一步阐明本发明化合物的制备及应用，而不是要用这些实施例来限制本发明。本发明共采用了如下 6 种配合物 (I) - (VI) 发光分子制备复合发光材料。



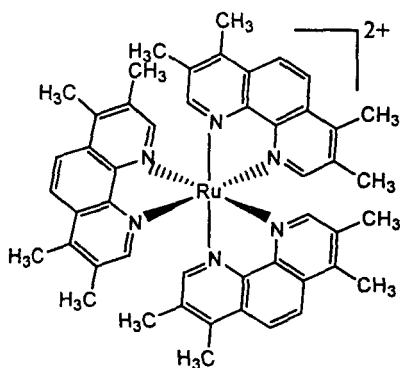
(I)



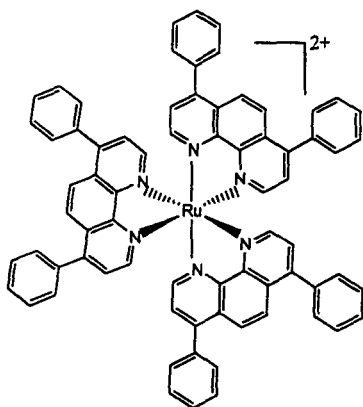
(II)



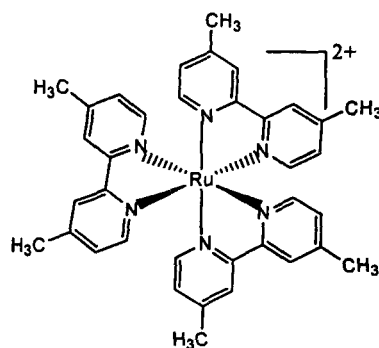
(III)



(IV)



(V)



(VI)

实施例 1: I/MCM-41 (重量比为 2/100) 的合成

取 1 mg 粉红色 I 溶于 8 ml 的水中形成橙色的透明溶液, 再向其中加入 50 mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-41, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用水溶液洗 3 次, 室温下干燥, 得到橙红色的组装体 I/MCM-41 固体物质, 化合物 I 与载体的重量比为 2/100。

实施例 2: I/MCM-41 (重量比为 2/60) 的合成

取 2 mg 粉红色 I 溶于 8 ml 的水中形成橙色的透明溶液, 再向其中加入 60 mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-41, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用水溶液洗 3 次, 室温下干燥, 得到橙红色的组装体 I/MCM-41 固体物质, 化合物 I 与载体的重量比为 2/60。

实施例 3: I/MCM-41 (重量比为 1/80) 的合成

取 1 mg 粉红色 I 溶于 8 ml 的水中形成橙色的透明溶液, 再向其中加入 80 mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-41, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用水溶液洗 3 次, 室温下干燥, 得到橙红色的组装体 I/MCM-41 固体物质, 化合物 I 与载体的重量比为 1/80。

实施例 4: II/MCM-41 (重量比为 2/100) 的合成

取橙红色 II 1mg 溶于 8ml 的水中形成橙色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-41, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用水溶液洗 3 次, 室温下干燥, 得到略带红色的组装体 II/MCM-41 固体物质, 化合物 II 与载体的重量比为 2/100。

实施例 5: III/MCM-41 (重量比为 2/100) 的合成

取红色 III 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成橙色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-41, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用三氯甲烷洗 3 次, 室温下干燥, 得到橙色的组装体 III/MCM-41 固体物质, 化合物 III 与载体的重量比为 2/100。

实施例 6: IV/MCM-41 (重量比为 2/100) 的合成

取砖红色 IV 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成红色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-41, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用三氯甲烷洗 3 次, 室温下干燥, 得到深橙色的组装体 IV/MCM-41 固体物质, 化合物 IV 与载体的重量比为 2/100。

实施例 7: V/MCM-41 (重量比为 2/100) 的合成

取暗红色 V 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成红色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-41, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用三氯甲烷洗 3 次, 室温下干燥, 得到红色的组装体 V/MCM-41 固体物质, 化合物 V 与载体的重量比为 2/100。

实施例 8: VI/MCM-41 (重量比为 2/100) 的合成

取橙黄色 VI 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成黄色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-41, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用三氯甲烷洗 3 次, 室温下干燥, 得到红色的组装体 VI/MCM-41 固体物质, 化合物 VI 与载体的重量比为 2/100。

实施例 9: I/MCM-48 (重量比为 2/100) 的合成

取 1mg 粉红色 I 溶于 8ml 的水中形成橙色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-48, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用水溶液洗 3 次, 室温下干燥, 得到粉红色的组装体 I/MCM-48 固体物质, 化合物 I 与载体的重量比为 2/100。

实施例 10: II/MCM-48 (重量比为 2/100) 的合成

取橙红色 II 1mg 溶于 8ml 的水中形成橙色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-48, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用水溶液洗 3 次, 室温下干燥, 得到略带红色的组装体 II/MCM-48 固体物质, 化合物 II 与载体的重量比为 2/100。

实施例 11: III/MCM-48 (重量比为 2/100) 的合成

取红色 III 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成橙色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-48, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用三氯甲烷洗 3 次, 室温下干燥, 得到橙色的组装体 III/MCM-48 固体物质, 化合物 III 与载体的重量比为 2/100。

实施例 12: IV/MCM-48 (重量比为 2/100) 的合成

取砖红色 IV 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成红色的透明溶液, 再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-48, 搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤, 用三氯甲烷洗 3 次, 室温下干燥, 得到深橙色的组装体 IV/MCM-48 固体

物质，化合物 IV 与载体的重量比为 2/100。

实施例 13: V/MCM-48 (重量比为 2/100) 的合成

取暗红色 V 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成红色的透明溶液，再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-48，搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤，用三氯甲烷洗 3 次，室温下干燥，得到红色的组装体 V/MCM-48 固体物质，化合物 V 与载体的重量比为 2/100。

实施例 14: VI/MCM-48 (重量比为 2/100) 的合成

取橙黄色 VI 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成黄色的透明溶液，再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 MCM-48，搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤，用三氯甲烷洗 3 次，室温下干燥，得到红色的组装体 VI/MCM-48 固体物质，化合物 VI 与载体的重量比为 2/100。

实施例 15: I/SBA-15 (重量比为 2/100) 的合成

取 1mg 粉红色 I 溶于 8ml 的水中形成橙色的透明溶液，再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 SBA-15，搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤，用水溶液洗 3 次，室温下干燥，得到粉红色的组装体 I/SBA-15 固体物质，化合物 I 与载体的重量比为 2/100。

实施例 16: II/SBA-15 (重量比为 2/100) 的合成

取橙红色 II 1mg 溶于 8ml 的水中形成橙色的透明溶液，再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 SBA-15，搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤，用水溶液洗 3 次，室温下干燥，得到略带红色的组装体 II/SBA-15 固体物质，化合物 II 与载体的重量比为 2/100。

实施例 17: III/SBA-15 (重量比为 2/100) 的合成

取红色 III 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成橙色的透明溶液，再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 SBA-15，搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤，用三氯甲烷洗 3 次，室温下干燥，得到橙色的组装体 III/SBA-15 固体物质，化合物 III 与载体的重量比为 2/100。

实施例 18: IV/SBA-15 (重量比为 2/100) 的合成

取砖红色 IV 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成红色的透明溶液，再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 SBA-15，搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液

过滤，用三氯甲烷洗3次，室温下干燥，得到深橙色的组装体 IV/SBA-15 固体物质，化合物 IV 与载体的重量比为 2/100。

实施例 19: V/SBA-15 (重量比为 2/100) 的合成

取暗红色 V 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成红色的透明溶液，再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 SBA-15，搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤，用三氯甲烷洗3次，室温下干燥，得到红色的组装体 V/SBA-15 固体物质，化合物 V 与载体的重量比为 2/100。

实施例 20: VI/SBA-15 (重量比为 2/100) 的合成

取橙黄色 VI 1mg 溶于 8ml 的三氯甲烷中形成黄色的透明溶液，再向其中加入 50mg 去除有机物模板剂的白色粉末 SBA-15，搅拌 1 小时后静置 30 分钟。将溶液过滤，用三氯甲烷洗3次，室温下干燥，得到红色的组装体 VI/SBA-15 固体物质，化合物 VI 与载体的重量比为 2/100。

实施例 21: I/MCM-41 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 I/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上，观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长，样品的发光峰位为 611nm， $I_0/I_{100}=2.3$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度， I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度)，淬灭时间为 1.30 s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气，下降 95%时所需的时间)，还原时间为 6.90 s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气，上升 95%时所需的时间)。

实施例 22: I/MCM-41 (重量比为 2/60) 的氧气传感性质

将 I/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上，观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长，样品的发光峰位为 608nm， $I_0/I_{100}=2.5$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度， I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度)，淬灭时间为 1.10 s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气，下降 95%时所需的时间)，还原时间为 6.50 s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气，上升 95%时所需的时间)。

实施例 23: I/MCM-41 (重量比为 1/80) 的氧气传感性质

将 I/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上，观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长，样品的发光峰位为 613nm， $I_0/I_{100}=2.4$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度， I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度)，淬灭时间为 1.50 s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气，下降 95%时所需的时间)，还原

时间为 7.20 s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 24: II/MCM-41 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 II/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 627nm, $I_0/I_{100}=13.5$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 0.775 s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 6.175s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 25: III/MCM-41 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 III/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 468nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 601nm, $I_0/I_{100}=1.77$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.35s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 3.25s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 26: IV/MCM-41 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 IV/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 626nm, $I_0/I_{100}=39.45$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.7s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 4.5s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 27: V/MCM-41 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 V/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 456nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 622nm, $I_0/I_{100}=13.35$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.65s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 4.1s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 28: VI/MCM-41 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 VI/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓

度下的荧光变化。以 456nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 622nm, $I_0/I_{100}=3$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 2.65s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 5.1s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 29: I/MCM-48 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 I/MCM-48 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 446nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 609nm, $I_0/I_{100}=4.5$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.23s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 3.95s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 30: II/MCM-48 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 II/MCM-48 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 625nm, $I_0/I_{100}=16.8$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 0.65s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 5.81s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 31: III/MCM-48 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 III/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 468nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 603nm, $I_0/I_{100}=2.13$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.26s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 3.18s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 32: IV/MCM-48 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 IV/MCM-48 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 455nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 627nm, $I_0/I_{100}=43$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.56s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 4.25s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 33: V/MCM-48 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 V/MCM-48 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 456nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 623nm, $I_0/I_{100}=15.65$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.36s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 3.75s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 34: VI/MCM-48 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 VI/MCM-48 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 446nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 600nm, $I_0/I_{100}=3.5$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 2.23s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 4.95s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 35: I/SBA-15 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 I/SBA-15 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 611nm, $I_0/I_{100}=2.9$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.54s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 7.2s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 36: II/SBA-15 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 II/SBA-15 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 455nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 626nm, $I_0/I_{100}=15.6$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 0.84s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 7.35s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 37: III/SBA-15 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 III/MCM-41 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 468nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 603nm, $I_0/I_{100}=2.06$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.38s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间),

还原时间为 3.37s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 38: IV/SBA-15 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 IV/SBA-15 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 626nm, $I_0/I_{100}=32.6$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.98s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 5.26s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 39: V/SBA-15 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 V/SBA-15 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 456nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 625nm, $I_0/I_{100}=14.85$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 1.87s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 4.9s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

实施例 40: VI/SBA-15 (重量比为 2/100) 的氧气传感性质

将 VI/SBA-15 附着在附图 1 所示器件的传感基片上, 观测其在不同的氧气浓度下的荧光变化。以 450nm 为激发波长, 样品的发光峰位为 600nm, $I_0/I_{100}=2.0$ (I_0 为 100%氮气时测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 淬灭时间为 2.54s (荧光强度由 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 7.8s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

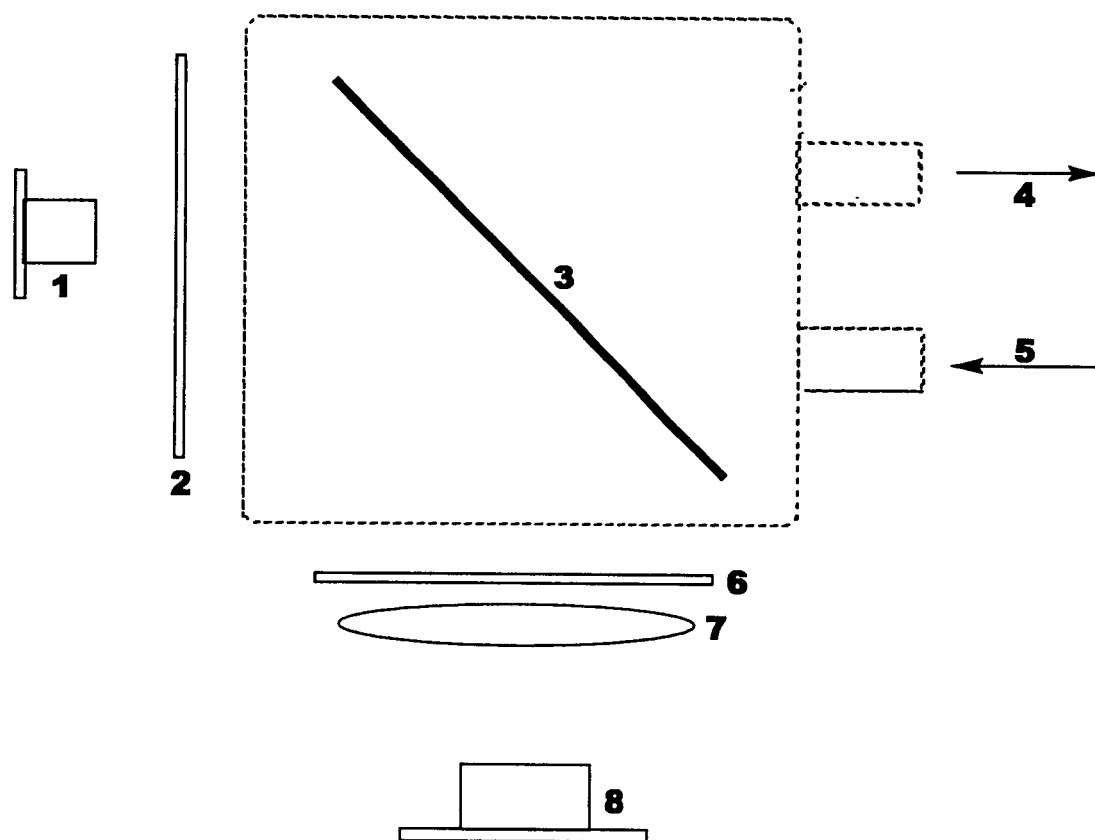


图 1

专利名称(译)	钇配合物/介孔分子筛复合发光材料及在氧气传感方面的应用		
公开(公告)号	CN1274781C	公开(公告)日	2006-09-13
申请号	CN200410011162.1	申请日	2004-10-19
[标]申请(专利权)人(译)	吉林大学		
申请(专利权)人(译)	吉林大学		
当前申请(专利权)人(译)	吉林大学		
[标]发明人	王悦 张萍 张慧东 叶开其		
发明人	王悦 张萍 张慧东 叶开其		
IPC分类号	C09K11/00 G01N27/12		
代理人(译)	张景林		
其他公开文献	CN1621486A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一类由联吡啶或菲咯啉及其衍生物和金属钇离子形成的配合物同无机介孔分子筛复合形成的复合发光材料以及这些材料在用于氧气传感方面的应用。将去除有机模板剂的介孔分子筛材料分散溶解到溶剂中，然后将联吡啶或菲咯啉及其衍生物和金属钇离子形成的配合物加到上述溶液中，配合物和介孔分子筛的重量比为1:30~1:80，加入配合物后反应体系在室温下搅拌1小时，然后过滤，再用同母液相同的溶剂洗涤固体3~6次，空气下自然干燥即获得本发明所述的复合发光材料，材料呈橙黄色或橙红色，在紫外灯照射下具有发光特性，其发光峰位在580~630nm。本发明的优点是制备方法简单，制得材料的灵敏度和选择性高，性能稳定。

