



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104531132 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410720299. 8

(22) 申请日 2014. 12. 01

(71) 申请人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路 29 号

(72) 发明人 吕国诚 吴丽梅 刘梦 梅乐夫

廖立兵

(74) 专利代理机构 北京康思博达知识产权代理

事务所(普通合伙) 11426

代理人 刘冬梅 路永斌

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C01B 33/44(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页 附图8页

(54) 发明名称

一种光泽精插层的有机 / 无机复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种光泽精插层的有机 / 无机复合材料的制备方法和由该方法制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料以及其应用。所述制备方法制备条件温和, 操作简便, 原料易得, 价廉, 生产成本低; 制得的复合材料显著提高了光泽精的荧光寿命, 稳定性增强, 在相同的发光强度和荧光寿命的要求下, 能够减少光泽精的使用量, 从而节约使用成本, 并扩展了光泽精在发光强度高、稳定性强的有机发光分子器件中的应用。

1. 一种制备光泽精插层的有机 / 无机复合材料的方法, 其特征在于, 该方法包括以下步骤:

- (1) 将蒙脱石粉碎, 浸于酸溶液中, 并将光泽精配制为光泽精水溶液;
- (2) 分离步骤 1 中浸于酸溶液的蒙脱石, 干燥并粉碎;
- (3) 将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石在搅拌条件下加入到光泽精水溶液中, 搅拌、静置;
- (4) 将步骤 3 中得到的产物升温搅拌, 陈化;
- (5) 将步骤 4 中得到的产物分离、洗涤并干燥。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 1 中, 使用的酸为有机酸或无机酸, 优选为醋酸、盐酸、硫酸、硝酸和 / 或磷酸; 和 / 或

将蒙脱石在酸溶液中浸渍 0.5 ~ 5h, 优选 1 ~ 4h, 更优选为 2 ~ 3h。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 1 中, 以酸溶液中电离的 H^+ 计, 酸溶液的摩尔浓度为 0.001mol/L ~ 0.5mol/L, 优选 0.005mol/L ~ 0.2mol/L。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其特征在于, 在步骤 1 中, 配制浓度为 20mg/L ~ 1000mg/L, 优选为 50mg/L ~ 800mg/L, 更优选为 100mg/L ~ 600mg/L 的光泽精水溶液。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的方法, 其特征在于, 在步骤 2 中, 蒙脱石在 50°C ~ 80°C 条件下进行干燥, 优选 55°C ~ 70°C, 如 60°C; 和 / 或将蒙脱石粉碎至粒径为 30 μm ~ 80 μm , 优选为 40 μm ~ 70 μm , 更优选为 50 μm ~ 60 μm 。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的方法, 其特征在于, 在步骤 3 中, 光泽精的重量以光泽精水溶液中溶质光泽精的重量计, 蒙脱石与光泽精按重量比为蒙脱石的重量 : 光泽精的重量 = 25:1 ~ 100:1, 优选为 30:1 ~ 90:1, 更优选为 45:1 ~ 75:1, 如 50:1, 60:1 混合。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的方法, 其特征在于, 在步骤 4 中, 将步骤 3 中得到的产物升温至 50°C ~ 80°C, 优选为 55°C ~ 70°C, 如 60°C; 和 / 或升温后搅拌 3h ~ 20h, 优选为 4h ~ 15h, 更优选为 5h ~ 12h, 如 6h。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤 4 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料,

在该光泽精插层的有机 / 无机复合材料中, 光泽精的插层量为 0.1 ~ 0.6mmol/g, 和 / 或

根据 XRD 谱, 其在 2θ 角为 4.5° ~ 6.2° 处存在吸收峰; 和 / 或根据荧光光谱, 其在波长约 540nm 处存在吸收峰。

9. 一种根据权利要求 1 ~ 8 中任一项所述方法制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料, 其特征在于,

在该光泽精插层的有机 / 无机复合材料中, 光泽精的插层量为 0.1 ~ 0.6mmol/g, 和 / 或

根据 XRD 谱, 其在 2θ 角为 4.5° ~ 6.2° 处存在吸收峰; 和 / 或根据荧光光谱, 其在波长约 540nm 处存在吸收峰。

10. 根据权利要求 9 所述的光泽精插层的有机 / 无机复合材料用于有机发光分子器件

的应用。

一种光泽精插层的有机 / 无机复合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领域,特别涉及一种光泽精插层的有机 / 无机复合光功能材料的制备方法及由该方法制得的光泽精插层的有机 / 无机复合光功能材料。

背景技术

[0002] 物质受到激发(如射线、高能粒子、电子束或外电场等)后,将处于激发态,激发态的能量会通过光或热的形式释放出来,如果释放出来的能量是位于可见、紫外或是近红外的电磁辐射,则此过程称之为发光过程,能够实现发光过程的物质称为发光材料。

[0003] 在发光材料中,有机小分子发光材料占有相当的比例,与无机发光材料相比,具有许多不可比拟的优越性,如:容易提纯,发光亮度和色纯度也优于高分子材料,其发射光谱覆盖范围宽;可以获得在可见光谱范围内的发光,特别是无机材料难以获得的蓝光;可以直接用十几伏甚至几伏的直流低压驱动,与集成电路直接匹配;有机电致发光器件的制作工艺简单,可以低成本制成超薄平板显示器件,易于产业化等。

[0004] 然而,有机小分子易发生浓度猝灭效应而导致发光效率降低。

[0005] 光泽精是一种应用广泛的有机小分子发光材料,其在固态时也存在严重的浓度猝灭问题,即当光泽精的浓度增大时,其发光效率、发光强度和荧光寿命降低,严重限制了其固态条件下的使用,而小浓度的光泽精其发光强度不能满足需要。

[0006] 因此,亟需一种浓度猝灭效应小,同时可以提高光泽精发光效率,同时延长其荧光寿命的材料及其制备方法。

发明内容

[0007] 为了解决上述问题,本发明人进行了锐意研究,结果发现:蒙脱石四面体和八面体中存在的不等价离子的类质同象置换(如: $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ 、 $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ 等)少,即,蒙脱石片层之间带有的负电荷少,导致光泽精插层的有机 / 无机复合材料中,光泽精的插层量低,复合材料的发光强度、荧光寿命均不理想,但使用酸对蒙脱石进行改性后,光泽精在其层间的插层量显著增加,得到的复合材料的稳定性、发光强度相比光泽精显著增强,荧光寿命明显延长,从而完成了本发明。

[0008] 本发明的目的在于提供以下方面:

[0009] 第一方面,一种制备光泽精插层的有机 / 无机复合材料的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0010] (1) 将蒙脱石粉碎,浸于酸溶液中,并将光泽精配制为光泽精水溶液;

[0011] (2) 分离步骤 1 中浸于酸溶液的蒙脱石,干燥并粉碎;

[0012] (3) 将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石在搅拌条件下加入到光泽精水溶液中,搅拌、静置;

[0013] (4) 将步骤 3 中得到的产物升温搅拌,陈化;

- [0014] (5) 将步骤 4 中得到的产物分离、洗涤并干燥。
- [0015] 第二方面,本发明还提供一种由上述方法制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料,其特征在于,
- [0016] 在该光泽精插层的有机 / 无机复合材料中,光泽精的插层量为 0.1 ~ 0.6mmol/g,层间距为 14.00~19.00Å,荧光寿命为 0.316 ~ 1.249 μs,复合材料体系总能量为 -330 ~ -810eV;和 / 或
- [0017] 根据 XRD 谱,其在 2θ 角为 4.5° ~ 6.2° 处存在吸收峰;和 / 或
- [0018] 根据荧光光谱,其在波长约 540nm 处存在吸收峰。
- [0019] 第三方面,本发明还提供上述光泽精插层的有机 / 无机复合材料用于有机发光分子器件的应用,具有发光强度高、稳定性强的优点。

附图说明

- [0020] 图 1a 示出实施例 1 ~ 6 所用经过酸处理的蒙脱石原料的 XRD 图;
- [0021] 曲线 A 表示实施例 1 所用经过酸处理的蒙脱石原料的 XRD 谱线;
- [0022] 曲线 B 表示实施例 2 所用经过酸处理的蒙脱石原料的 XRD 谱线;
- [0023] 曲线 C 表示实施例 3 所用经过酸处理的蒙脱石原料的 XRD 谱线;
- [0024] 曲线 D 表示实施例 4 所用经过酸处理的蒙脱石原料的 XRD 谱线;
- [0025] 曲线 E 表示实施例 5 所用经过酸处理的蒙脱石原料的 XRD 谱线;
- [0026] 曲线 F 表示实施例 6 所用经过酸处理的蒙脱石原料的 XRD 谱线;
- [0027] 图 1b 示出实施例 1 ~ 6 及对比例 1 制得样品的 XRD 谱图,其中,
- [0028] 曲线 A 表示实施例 1 制得样品的 XRD 谱线;
- [0029] 曲线 B 表示实施例 2 制得样品的 XRD 谱线;
- [0030] 曲线 C 表示实施例 3 制得样品的 XRD 谱线;
- [0031] 曲线 D 表示实施例 4 制得样品的 XRD 谱线;
- [0032] 曲线 E 表示实施例 5 制得样品的 XRD 谱线;
- [0033] 曲线 F 表示实施例 6 制得样品的 XRD 谱线;
- [0034] 曲线 G 表示对比例 1 制得样品的 XRD 谱线;
- [0035] 图 2 示出实施例 1 ~ 6 制得样品、对比例 1 制得样品及未经处理的光泽精产品的荧光发射光谱图,其中,
- [0036] 曲线 A 表示实施例 1 制得样品的荧光发射光谱谱线;
- [0037] 曲线 B 表示实施例 2 制得样品的荧光发射光谱谱线;
- [0038] 曲线 C 表示实施例 3 制得样品的荧光发射光谱谱线;
- [0039] 曲线 D 表示实施例 4 制得样品的荧光发射光谱谱线;
- [0040] 曲线 E 表示实施例 5 制得样品的荧光发射光谱谱线;
- [0041] 曲线 F 表示实施例 6 制得样品的荧光发射光谱谱线;
- [0042] 曲线 G 表示对比例 1 制得样品的荧光发射光谱谱线;
- [0043] 曲线 BNMA 表示未经处理的光泽精产品的荧光发射光谱谱线;
- [0044] 图 3a 示出实施例 1 ~ 6 制得样品、对比例 1 制得样品及未经处理的光泽精产品的荧光时间分辨延迟曲线,其中,

- [0045] 曲线 G 表示对比例 1 制得样品的荧光时间分辨延迟曲线；
- [0046] 曲线 BNMA 表示光泽精样品的荧光时间分辨延迟曲线；
- [0047] 图 3b 为图 3a 中曲线 A ~ 曲线 F 在横坐标为 $5 \sim 8 \mu\text{s}$ 范围内的放大图，其中，
- [0048] 曲线 A 表示实施例 1 制得样品的荧光时间分辨延迟曲线；
- [0049] 曲线 B 表示实施例 2 制得样品的荧光时间分辨延迟曲线；
- [0050] 曲线 C 表示实施例 3 制得样品的荧光时间分辨延迟曲线；
- [0051] 曲线 D 表示实施例 4 制得样品的荧光时间分辨延迟曲线；
- [0052] 曲线 E 表示实施例 5 制得样品的荧光时间分辨延迟曲线；
- [0053] 曲线 F 表示实施例 6 制得样品的荧光时间分辨延迟曲线；
- [0054] 图 4a 示出未处理的光泽精在不同温度下的发光曲线，其中，
- [0055] 曲线 A 表示 25°C 时发光曲线；
- [0056] 曲线 B 表示 50°C 时发光曲线；
- [0057] 曲线 C 表示 75°C 时发光曲线；
- [0058] 图 4b 示出实施例 6 制得样品在不同温度下的发光曲线，其中，
- [0059] 曲线 A 表示温度为 25°C 时的发光曲线；
- [0060] 曲线 B 表示温度为 50°C 时的发光曲线；
- [0061] 曲线 C 表示温度为 75°C 时的发光曲线；
- [0062] 曲线 D 表示温度为 100°C 时的发光曲线；
- [0063] 曲线 E 表示温度为 150°C 时的发光曲线；
- [0064] 曲线 F 表示温度为 200°C 时的发光曲线；
- [0065] 曲线 G 表示温度为 300°C 时的发光曲线；
- [0066] 图 4c 示出对比例 1 制得样品在不同温度下的发光曲线，其中，
- [0067] 曲线 A 表示温度为 25°C 时的发光曲线；
- [0068] 曲线 B 表示温度为 50°C 时的发光曲线；
- [0069] 曲线 C 表示温度为 75°C 时的发光曲线；
- [0070] 曲线 D 表示温度为 100°C 时的发光曲线；
- [0071] 曲线 E 表示温度为 150°C 时的发光曲线；
- [0072] 图 5a1 示出实施例 6 制得产品的能带图；
- [0073] 图 5a2 示出实施例 6 制得产品的态密度图；
- [0074] 图 5b1 示出未做处理的光泽精产品的能带图；
- [0075] 图 5b2 示出未做处理的光泽精产品的态密度图；
- [0076] 图 5c1 示出对比例 1 制得产品的能带图；
- [0077] 图 5c2 示出对比例 1 制得产品的态密度图；
- [0078] 图 6a 示出实施例 1 ~ 6 所用蒙脱石原料的 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱图，其中，
- [0079] 曲线 A 表示实施例 1 所用蒙脱石原料的 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0080] 曲线 B 表示实施例 2 所用蒙脱石原料的 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0081] 曲线 C 表示实施例 3 所用蒙脱石原料的 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0082] 曲线 D 表示实施例 4 所用蒙脱石原料的 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱图；

- [0083] 曲线 E 表示实施例 5 所用蒙脱石原料的 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0084] 曲线 F 表示实施例 6 所用蒙脱石原料的 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0085] 图 6b 示出实施例 1 ~ 6 所用蒙脱石原料的 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱图, 其中,
- [0086] 曲线 A 表示实施例 1 所用蒙脱石原料的 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0087] 曲线 B 表示实施例 2 所用蒙脱石原料的 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0088] 曲线 C 表示实施例 3 所用蒙脱石原料的 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0089] 曲线 D 表示实施例 4 所用蒙脱石原料的 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0090] 曲线 E 表示实施例 5 所用蒙脱石原料的 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱图；
- [0091] 曲线 F 表示实施例 6 所用蒙脱石原料的 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱图。

具体实施方式

[0092] 下面通过对本发明进行详细说明, 本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

[0093] 以下详细说明本发明。

[0094] 根据本发明的第一方面, 提供一种制备光泽精插层的有机 / 无机复合材料的方法, 该方法包括以下步骤:

[0095] 步骤 1, 将蒙脱石粉碎, 浸于酸溶液中; 并将光泽精配制为光泽精水溶液。

[0096] 蒙脱石在自然界中储量丰富, 其中间为铝氧八面体, 上下为硅氧四面体所组成的三层片状结构, 在其铝氧四面体和硅氧八面体中存在不等价离子的类质同象置换 (如: $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 等), 使得蒙脱石层带有负电荷, 这种负电荷能够吸引带有正电荷的光泽精插入其层间, 形成光泽精插层的有机 / 无机复合材料, 然而, 蒙脱石中这种类质同象置换少, 导致光泽精在其中的插层量少, 即, 蒙脱石对光泽精的负载量小, 制得的复合材料发光强度不足。

[0097] 本发明人发现, 用酸对蒙脱石进行浸渍后, 其与光泽精形成的复合材料中光泽精的插层量明显增加, 制得的复合材料发光强度与光泽精相比显著增强, 荧光寿命也比光泽精明显延长。

[0098] 本发明对所用酸不做特别限定, 可以使用有机酸或无机酸, 如醋酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等, 优选使用盐酸。

[0099] 本发明所使用的酸, 以酸溶液中电离的 H^+ 计, 选择摩尔浓度为 $0.001\text{mol/L} \sim 0.5\text{mol/L}$ 的酸, 优选使用摩尔浓度为 $0.005\text{mol/L} \sim 0.2\text{mol/L}$ 的酸。

[0100] 本发明人发现, 当蒙脱石在酸溶液中浸渍 5h 以上时, 蒙脱石层间负电荷不再明显增加, 而是稳定于最大值附近, 而蒙脱石在酸溶液中浸渍时间小于 0.5h 时, 其层间负电荷

与未经处理的蒙脱石的层间负电荷相比,未有明显增加,因此,本发明选择蒙脱石在酸溶液中浸渍时间 0.5 ~ 5h,优选为 1 ~ 4h,更优选为 2 ~ 3h。

[0101] 进一步地,本发明人发现,首先将蒙脱石粉碎,至粒径为 30 μm ~ 80 μm 后再用酸对蒙脱石进行浸渍,得到的蒙脱石层间的负电荷增加更为显著,因此,本发明选择将蒙脱石粉碎至粒径为 30 μm ~ 80 μm ,优选为 40 μm ~ 70 μm ,更优选为 50 μm ~ 60 μm 。

[0102] 蒙脱石与酸溶液的重量体积比选择蒙脱石的重量:酸溶液的体积 = (0.5 ~ 10) g:(10 ~ 100)mL,优选为 (1 ~ 8)g:(10 ~ 100)mL,更优选为 (2 ~ 5)g:(10 ~ 100)mL。

[0103] 本发明对光泽精水溶液的浓度不做特别限定,如 20mg/L ~ 1000mg/L,优选为 50mg/L ~ 800mg/L,更优选为 100mg/L ~ 600mg/L,如 200mg/L ~ 400mg/L。

[0104] 步骤 2,分离步骤 1 中浸于酸溶液的蒙脱石,干燥并粉碎。

[0105] 蒙脱石不溶解于酸溶液中,其在酸溶液中仍以固体的形式存在,而且,蒙脱石为硅酸盐类化合物,化学性质相对稳定,因此,本发明对步骤 1 中浸于酸溶液的蒙脱石的分离方法不做特别限定,可以使用现有技术中任何一种固液分离方法,如常压过滤、减压过滤和离心等,并优选在分离蒙脱石后对其进行洗涤,优选洗涤液为去离子水、蒸馏水等。

[0106] 将分离出来的蒙脱石置于 50°C ~ 80°C 的条件下进行干燥,本发明人发现,当干燥温度大于 80°C 时,蒙脱石中的层间结合水则会以游离水的形式逸出蒙脱石,破坏蒙脱石的层间结构,因此,本发明优选干燥温度为 55°C ~ 70°C,如 60°C。

[0107] 本发明对干燥时间不做特别限定,以能够除去蒙脱石中存在的游离水为优选,如 1 ~ 5 小时,优选为 2 ~ 4 小时。

[0108] 本发明人发现,当蒙脱石颗粒的粒径为微米级时,尤其当其粒径达到 30 μm ~ 80 μm 时,其在光泽精水溶液中的分散性良好,进而,蒙脱石与光泽精复合充分,因此,本发明优选将蒙脱石粉碎至粒径为 40 μm ~ 70 μm ,更优选为 50 μm ~ 60 μm 。

[0109] 步骤 3,将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石在搅拌条件下加入到光泽精水溶液中,搅拌、静置。

[0110] 本发明人发现,小分子的光泽精能够溶解于水,而蒙脱石在水中的溶解性差,因此,将光泽精溶解于水制成光泽精水溶液与蒙脱石混合时,光泽精能够随着溶剂水进入蒙脱石的层间,其与蒙脱石形成的复合材料插层结构均匀、规整,插层量大。

[0111] 本发明对搅拌时间不做特别限定,以使蒙脱石在光泽精水溶液充分分散为优选,如搅拌 1min ~ 60min,优选为 5min ~ 50min,更优选为 10min ~ 40min,如 15min。

[0112] 光泽精的重量以光泽精水溶液中溶质光泽精的重量计,本发明选择蒙脱石与光泽精的重量比为蒙脱石的重量:光泽精的重量 = 25:1 ~ 100:1,优选为 30:1 ~ 90:1,更优选为 45:1 ~ 75:1,如 50:1,60:1 等。

[0113] 步骤 4,将步骤 3 中得到的产物升温搅拌,陈化。

[0114] 本发明人发现,在常温条件下,光泽精不易与蒙脱石形成具有插层结构的复合材料,而对步骤 3 得到的产物进行升温处理,尤其是将体系温度升高至 50°C 后,产物中的光泽精能够插在蒙脱石结构的层间,形成的插层结构均匀、规整,因此,本发明选择对步骤 3 得到的产物进行升温处理,然而,本发明人还发现,当处理温度高于 80°C 时,光泽精在蒙脱石中的插层量反而减少,因此,本发明选择将步骤 3 中得到的产物升温至 50°C ~ 80°C,优选为 55°C ~ 70°C,如 60°C。

[0115] 本发明对升温后搅拌时间不做特别限定,以能够使光泽精与蒙脱石充分复合为优选,如 3h ~ 20h,优选为 4h ~ 15h,更优选为 5h ~ 12h,如 6h。

[0116] 优选地,在对步骤 3 中得到的产物进行升温处理时,对该步骤 3 中得到的产物进行搅拌。

[0117] 进一步地,本发明人还发现,在对步骤 3 中得到的产物进行升温处理后进行陈化后,光泽精插层的有机 / 无机复合材料在体系中较为集中,便于后续处理,而且制得的复合材料稳定性增强,不受理论的束缚,本发明人认为,在陈化的过程中,蒙脱石表面吸附的光泽精与蒙脱石表面达到吸附 - 解吸附平衡,而且光泽精在蒙脱石层间的排布更为均匀、规整,插层量增加,从而稳定性增强。

[0118] 优选地,在避光条件下进行陈化。

[0119] 本发明对陈化时间不做特别限定,以能使光泽精与蒙脱石形成稳定复合材料为优选,如 5h ~ 40h,优选为 8h ~ 35h,更优选为 10h ~ 30h,如 15h ~ 24h。

[0120] 步骤 5,将步骤 4 中得到的产物分离、洗涤并干燥。

[0121] 在步骤 4 中,水相体系中的固相即为光泽精插层的有机 / 无机复合材料,将其从水相体系中分离、洗涤并干燥即可得到产品。

[0122] 本发明对分离方法不做特别限定,可以采用现有技术中任何一种固液分离方法,如常压过滤、减压过滤、离心分离等。

[0123] 本发明选择对过滤后得到的固体进行洗涤,以除去其表面可能残留有未完全复合在蒙脱石中游离的光泽精和其它可溶性杂质。

[0124] 本发明人发现,当干燥温度高于 80°C 时,复合材料中的光泽精发生变化,其发光峰位发生移动,因此,本发明选择干燥温度为 50 ~ 80°C,优选为 60 ~ 70°C,如 65°C。

[0125] 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料的插层量为 0.10 ~ 0.60mmol/g,层间距为 14.00~19.00Å,荧光寿命为 0.316 ~ 1.249 μs,复合材料体系总能量为 -330 ~ -810eV。

[0126] 根据本发明的第二方面,由上述方法制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料,其特征在于,

[0127] 在光泽精插层的有机 / 无机复合材料中,光泽精的插层量为 0.10 ~ 0.60mmol/g,层间距为 14.00~19.00Å,荧光寿命为 0.316 ~ 1.249 μs,复合材料体系总能量为 -330 ~ -810eV;和 / 或

[0128] 根据 XRD 谱,其在 2θ 角为 4.5° ~ 6.2° 处存在吸收峰;和 / 或

[0129] 根据荧光光谱,其在约 540nm 处存在吸收峰。

[0130] 根据本发明的第三方面,本发明还提供上述光泽精插层的有机 / 无机复合材料用于有机发光分子器件的应用,具有发光强度高、稳定性强的优点。

[0131] 根据本发明提供的制备光泽精蒙脱石复合材料的方法及由该方法制得的光泽精蒙脱石复合材料,具有以下有益效果:

[0132] (1) 该制备方法简便易行,制备条件温和,操作简便;

[0133] (2) 原料易得,价廉,生产成本低;

[0134] (3) 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料性能稳定,不易变质;

[0135] (4) 热稳定性增强,当 300℃时才失去发光性能,而未做处理的光泽精在 75℃时就已经失去发光性能;

[0136] (5) 该复合材料相比光泽精发光强度显著增强,荧光寿命显著延长,能够达到 0.316 ~ 1.249 μ s,相比于未做处理的光泽精提高 53 倍;

[0137] (6) 该复合材料在相同的发光强度和荧光寿命的要求下,能够减少光泽精的使用量,从而节约使用成本;

[0138] (7) 扩展了光泽精在发光强度高、稳定性强的有机发光分子器件中的应用。

[0139] 实施例

[0140] 本发明以下实施例、对比例及实验例中所用光泽精 (BNMA) 购自百灵威科技有限公司,货号为 B1203;

[0141] 本发明对比例中所用蒙脱石购自内蒙古润隆化工有限责任公司,型号 RL-0010;

[0142] 插层量的测量方法为紫外分光光度法(外标法),检测波长为 230nm;

[0143] 层间距的测量方法为 X 射线粉晶衍射,具体参见实验例 1;

[0144] 荧光寿命测量方法参见实验例 3;

[0145] 复合材料体系总能量的测量方法为通过 materials studio6.0 软件在 CASTEP 模块中进行计算。

[0146] 实施例 1 光泽精插层的有机 / 无机复合材料的制备

[0147] (1) 将 10g 蒙脱石在 50℃下干燥 5h,粉碎至粒径为 30 ~ 50 μ m,并浸渍于 100mL 重量分数为 0.001mol/L 的盐酸溶液中 5 小时;将光泽精配制成浓度为 20mg/L 的光泽精水溶液;

[0148] (2) 过滤分离步骤 1 中的蒙脱石,于 50℃下干燥 5h,粉碎至粒径为 30 ~ 40 μ m,测得其每单位晶胞电荷量为 0.45,阳离子交换容量为 0.80mmol/g;

[0149] (3) 将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石 0.2g,在搅拌条件下加入到 100mL 光泽精水溶液中,搅拌 1min、静置 5min;

[0150] (4) 将步骤 3 中得到的产物升温至 50℃,搅拌 20h,再避光陈化 5h;

[0151] (5) 将步骤 4 中得到的产物离心分离,离心转速 3000r/min,离心时间 5min,再用蒸馏水洗涤离心得到的固体 10 次,并在 50℃条件下真空干燥 2h。

[0152] 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料中光泽精插层量为 0.14mmol/g,层间距为 14.42Å,荧光寿命为 0.316 μ s,复合材料体系总能量为 -332.2eV。

[0153] 实施例 2 光泽精插层的有机 / 无机复合材料的制备

[0154] (1) 将 1g 蒙脱石在 30℃下干燥 1.5h,粉碎至粒径为 50 ~ 70 μ m,并浸渍于 80mL 重量分数为 0.005mol/L 的盐酸溶液中 5 小时;将光泽精配制成浓度为 1000mg/L 的光泽精水溶液;

[0155] (2) 过滤分离步骤 1 中的蒙脱石,于 80℃下干燥 1h,粉碎至粒径为 50 ~ 70 μ m,测得其每单位晶胞电荷量为 0.48,阳离子交换容量为 0.850mmol/g;

[0156] (3) 将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石 0.2g,在搅拌条件下加入到 100mL 光泽精水溶液中,搅拌 60min、静置 4min;

[0157] (4) 将步骤 3 中得到的产物升温至 80℃,搅拌 3h,再避光陈化 5h;

[0158] (5) 将步骤 4 中得到的产物离心分离,离心转速 8000r/min,离心时间 3min,再用蒸

馏水洗涤离心得到的固体 10 次,并在 80℃条件下真空干燥 0.5h。

[0159] 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料中光泽精插层量为 0.24mmol/g,层间距为 15.09Å, 荧光寿命为 0.332 μs, 复合材料体系总能量为 -489.8eV。

[0160] 实施例 3 光泽精插层的有机 / 无机复合材料的制备

[0161] (1) 将 8g 蒙脱石在 80℃下干燥 1h,粉碎至粒径为 60 ~ 80 μm,并浸渍于 20mL 重量分数为 0.01mol/L 的盐酸溶液中 4 小时;将光泽精配制成浓度为 50mg/L 的光泽精水溶液;

[0162] (2) 过滤分离步骤 1 中的蒙脱石,于 40℃下干燥 4h,粉碎至粒径为 60 ~ 80 μm,测得其每单位晶胞电荷量为 0.55,阳离子交换容量为 1.00mmol/g;

[0163] (3) 将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石 0.2g,在搅拌条件下加入到 100mL 光泽精水溶液中,搅拌 5min、静置 4min;

[0164] (4) 将步骤 3 中得到的产物升温至 55℃,搅拌 15h,再避光陈化 4h;

[0165] (5) 将步骤 4 中得到的产物离心分离,离心转速 5000r/min,离心时间 5min,再用蒸馏水洗涤离心得到的固体 10 次,并在 70℃条件下真空干燥 1h。

[0166] 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料中光泽精插层量为 0.32mmol/g,层间距为 16.41Å, 荧光寿命为 0.430 μs, 复合材料体系总能量为 -554.8eV。

[0167] 实施例 4 光泽精插层的有机 / 无机复合材料的制备

[0168] (1) 将 2g 蒙脱石在 40℃下干燥 4h,粉碎至粒径为 40 ~ 70 μm,并浸渍于 60mL 重量分数为 0.05mol/L 的盐酸溶液中 3 小时;将光泽精配制成浓度为 800mg/L 的光泽精水溶液;

[0169] (2) 过滤分离步骤 1 中的蒙脱石,于 60℃下干燥 2h,粉碎至粒径为 40 ~ 70 μm,测得其每单位晶胞电荷量为 0.61,阳离子交换容量为 1.08mmol/g;

[0170] (3) 将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石 0.2g,在搅拌条件下加入到 100mL 光泽精水溶液中,搅拌 50min、静置 4min;

[0171] (4) 将步骤 3 中得到的产物升温至 70℃,搅拌 4h,再避光陈化 4h;

[0172] (5) 将步骤 4 中得到的产物离心分离,离心转速 6000r/min,离心时间 6min,再用蒸馏水洗涤离心得到的固体 10 次,并在 60℃条件下真空干燥 3h。

[0173] 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料中光泽精插层量为 0.55mmol/g,层间距为 18.58Å, 荧光寿命为 0.651 μs, 复合材料体系总能量为 -690.0eV。

[0174] 实施例 5 光泽精插层的有机 / 无机复合材料的制备

[0175] (1) 将 5g 蒙脱石在 70℃下干燥 2h,粉碎至粒径为 70 ~ 80 μm,并浸渍于 50mL 重量分数为 0.1mol/L 的盐酸溶液中 2 小时;将光泽精配制成浓度为 100mg/L 的光泽精水溶液;

[0176] (2) 过滤分离步骤 1 中的蒙脱石,于 30℃下干燥 3h,粉碎至粒径为 70 ~ 80 μm,测得其每单位晶胞电荷量为 0.70,阳离子交换容量为 0.84mmol/g;

[0177] (3) 将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石 0.2g,在搅拌条件下加入到 100mL 光泽精水溶液中,搅拌 10min、静置 4min;

[0178] (4) 将步骤 3 中得到的产物升温至 60℃,搅拌 12h,再避光陈化 3h;

[0179] (5) 将步骤 4 中得到的产物离心分离,离心转速 7000r/min,离心时间 4min,再用蒸馏水洗涤离心得到的固体 10 次,并在 55℃条件下真空干燥 5h。

[0180] 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料中光泽精插层量为 0.35mmol/g, 层间距为 16.52Å, 荧光寿命为 1.249 μs, 复合材料体系总能量为 -771.1eV。

[0181] 实施例 6 光泽精插层的有机 / 无机复合材料的制备

[0182] (1) 将 0.5g 蒙脱石在 60℃ 下干燥 3h, 粉碎至粒径为 30 ~ 40 μm, 并浸渍于 10mL 重量分数为 0.2mol/L 的盐酸溶液中 0.5 小时; 将光泽精配制成浓度为 400mg/L 的光泽精水溶液;

[0183] (2) 过滤分离步骤 1 中的蒙脱石, 于 70℃ 下干燥 1.5h, 粉碎至粒径为 30 ~ 40 μm, 测得其每单位晶胞电荷量为 0.88, 阳离子交换容量为 0.52mmol/g;

[0184] (3) 将步骤 2 中粉碎后的蒙脱石 0.2g, 在搅拌条件下加入到 100mL 光泽精水溶液中, 搅拌 15min、静置 4min;

[0185] (4) 将步骤 3 中得到的产物升温至 75℃, 搅拌 6h, 再避光陈化 3h;

[0186] (5) 将步骤 4 中得到的产物离心分离, 离心转速 4000r/min, 离心时间 8min, 再用蒸馏水洗涤离心得到的固体 10 次, 并在 65℃ 条件下真空干燥 4h。

[0187] 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料中光泽精插层量为 0.12mmol/g, 层间距为 14.34Å, 荧光寿命为 1.198 μs, 复合材料体系总能量为 -805.2eV。

[0188] 对比例

[0189] 对比例 1

[0190] 本对比例所用方法与实施例 6 所用方法相同, 区别仅在于不将蒙脱石在盐酸溶液中浸渍。

[0191] 制得的光泽精插层的有机 / 无机复合材料中光泽精插层量为 0.12mmol/g, 层间距为 13.88Å, 荧光寿命为 0.11 μs, 复合材料体系总能量为 -285.1eV。

[0192] 实验例

[0193] 实验例 1 样品的 XRD 谱测定

[0194] 所用仪器: SHIMADZU / 岛津 X 射线衍射仪; 型号为 D/max-2000; 样品为固体粉末。

[0195] 测试条件: CuKα-irradiation, 管电压 40 千伏, 管电流 100mA, 扫描速度 2° / 分钟和步长 0.01°。

[0196] 本实验例所用样品为实施例 1 ~ 6 中所用蒙脱石原料、实施例 1 ~ 6、对比例 1 中制得的样品。

[0197] 将上述样品分别进行 XRD 测试, 结果如图 1a 和图 1b 所示, 其中, 图 1a 示出实施例 1 ~ 6 所用经过酸处理的蒙脱石原料的 XRD 图, 图 1b 示出实施例 1 ~ 6 及对比例 1 制得样品的 XRD 谱图, 由图 1a 和图 1b 可知:

[0198] 光泽精插入经酸改性的蒙脱石的层间后, 经酸改性的蒙脱石的层间距明显增大, 总体趋势为: 光泽精插层的有机 / 无机复合材料的蒙脱石层间距随改性用酸浓度的增大而先增加后减小, 不受任何理论束缚, 本发明人认为这可归结为蒙脱石单位晶胞内电荷量的变化。

[0199] 实验例 2 样品的荧光发射光谱

[0200] 所用仪器: 日立牌 F4600 型荧光分光光度计。

[0201] 测试条件: 光电倍增管在 400V 操作, 一个 150w 氙灯作为激发源。

[0202] 本实验例所用样品为实施例 1~6、对比例 1 中制得的样品及未经处理的光泽精产品。

[0203] 将上述样品进行荧光发射光谱测试,结果如图 2 所示,由图 2 可知:

[0204] 光泽精插入蒙脱石层间后其荧光强度随着改性用酸浓度的增大明显增强,由于光泽精插层的有机/无机复合材料的荧光强度随着蒙脱石层电荷量的增加明显增强,因此,不受任何理论束缚,本发明人认为本实验例的结果表明光泽精存在于酸改性的蒙脱石层间,蒙脱石片层的静电作用力对光泽精的发光性能有了较为明显的促进作用。

[0205] 实验例 3 样品的荧光寿命测定

[0206] 测试条件:采用英国 LifeSpec-ps 时间相关单电子计数的寿命光谱仪在 375nm 激光激发下进行荧光时间分辨延迟曲线测量;采用 F900 软件对体系的荧光寿命进行拟合。

[0207] 本实验例所用样品为实施例 1~6 和对比例 1 中制得的样品及浓度为 100mg/L 的光泽精水溶液。

[0208] 由于光泽精固体的浓度猝灭严重,即荧光寿命极短,现有仪器无法捕捉其荧光寿命,因此,本实验例中将光泽精制成水溶液对其加以稀释,以获得光泽精的荧光寿命。

[0209] 将上述样品进行荧光寿命测定,结果如图 3a 和图 3b 所示,由图 3a 和图 3b 可知:

[0210] 光泽精插入酸改性的蒙脱石层间后其荧光寿命有了较大程度的提高,而且随着改性用酸浓度的增大,制得光泽精插层的有机/无机复合材料的荧光寿命愈长,光泽精插层的有机/无机复合材料的最大寿命为 1.249 μ s 达到光泽精的 53 倍左右,总体趋势为随着蒙脱石层电荷量的增加寿命逐渐延长,稳定性提高了。

[0211] 实验例 4 样品耐热性能测试

[0212] 发光材料在使用过程中要经历环境温度不断变化的考验,在此过程中,材料的发光性能将会发生明显变化,因此发光材料的热稳定性是决定它应用领域的重要参考。

[0213] 所用仪器:日立牌 F4600 型荧光分光光度计。

[0214] 实验方法:将样品加热至不同温度后,测定其荧光光谱。

[0215] 本实验例所用样品为实施例 6 和对比例 1 中制得的样品及未做处理的光泽精产品。

[0216] 将上述样品进行耐热性能测试,未做处理的光泽精的耐热性能结果如图 4a 所示,实施例 6 制得样品的耐热性能结果如图 4b 所示,对比例 1 制得样品的耐热性能结果如图 4c 所示,由图 4a、图 4b 和图 4c 可知:

[0217] 未做处理的光泽精发光强度随着温度的升高不断降低,在 75°C 时基本失去了发光性能,表明光泽精的热稳定性很差。

[0218] 光泽精插入到未经酸改性的蒙脱石的层间后,耐热性比未做处理的光泽精显著提高,在 150°C 失去了发光性能。

[0219] 虽然光泽精插入到经酸改性的蒙脱石的层间后,发光强度也随着温度的升高逐渐降低,但是一直到 300°C,复合材料才失去发光性能。

[0220] 实验例 5 样品的禁带宽度计算

[0221] 用 materials studio 6.0 软件进行计算。

[0222] 本实验例所用样品为实施例 6 和对比例 1 中制得的样品及未处理的光泽精产品。

[0223] 测定上述样品的计算能带结构,其中,

[0224] 实施例 6 制得样品的能带图如图 5a1 所示,态密度图如图 5a2 所示。

[0225] 未做处理的光泽精产品的能带图如图 5b1 所示,态密度图如图 5b2 所示。

[0226] 对比例 1 制得样品的能带图如图 5c1 所示,态密度图如图 5c2 所示。

[0227] 由图 5a1、图 5a2,图 5b1、图 5b2,图 5c1、图 5c2,可知:

[0228] 未经处理的光泽精独立分布于真空中时能隙约为 1.03eV,低于价带顶,发生浓度猝灭效应,发光强度很低。

[0229] 光泽精插入到未改性的蒙脱石层间后,能隙为 3.16eV,在价带和导带之间,容易发生能级跃迁而发光。

[0230] 光泽精插入到经酸改性的蒙脱石层间后能隙为 3.60eV,在价带和导带之间,极容易发生能级跃迁而发光。

[0231] 不受任何理论束缚,本发明人认为,经酸改性的蒙脱石层板对光泽精的作用力增强,光泽精的分子之间的作用力减弱,体系的发光强度增强。

[0232] 实验例 6 所用蒙脱石原料的固体核磁测试

[0233] 所用仪器:Bruker 公司 AVANCE III 400WB 型核磁仪。

[0234] 本实验例所用样品为实施例 1~6 中所用蒙脱石原料,对上述原料分别进行 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱测试和 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱测试,结果分别如图 6a 和图 6b 所示。

[0235] 由 ^{27}Al 魔角旋转法核磁共振波谱图(图 6a)可知:

[0236] 蒙脱石 ^{27}Al 谱主要由两个信号组成,主峰位于 2.0ppm,归属于蒙脱石中 Al VI 的信号,次峰位于 54.0ppm,该信号归属于四配位铝(Al IV)。

[0237] 随着改性用酸浓度的提高,Al VI 和 Al IV 信号越来越弱,表明酸改性后蒙脱石中 Al 的含量逐渐减少。

[0238] 由 ^{29}Si 交叉极化魔角旋转法核磁共振波谱图(图 6b)可知:

[0239] 蒙脱石 ^{29}Si 谱主要由两个信号组成,主峰位于 -92.7ppm,归属于蒙脱石的 $\text{Q}^3(0\text{Al})$ 信号;另一个宽的弱信号的中心位置位于占 -111ppm,它归于 Q^4 类型的 a 石英、低温方英石和非晶态 SiO_2 ^{29}Si 峰的叠加。

[0240] 随着改性用酸浓度的提高, ^{29}Si 谱峰强度逐渐降低,表明四面体中 Si 的信号逐渐减弱,含量逐渐减小,但是 ^{29}Si 谱峰强度降低的程度没有 ^{27}Al 谱峰明显,表明在酸改性过程中优先溶出八面体中的 Al,其次是四面体中的 Si。

[0241] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。

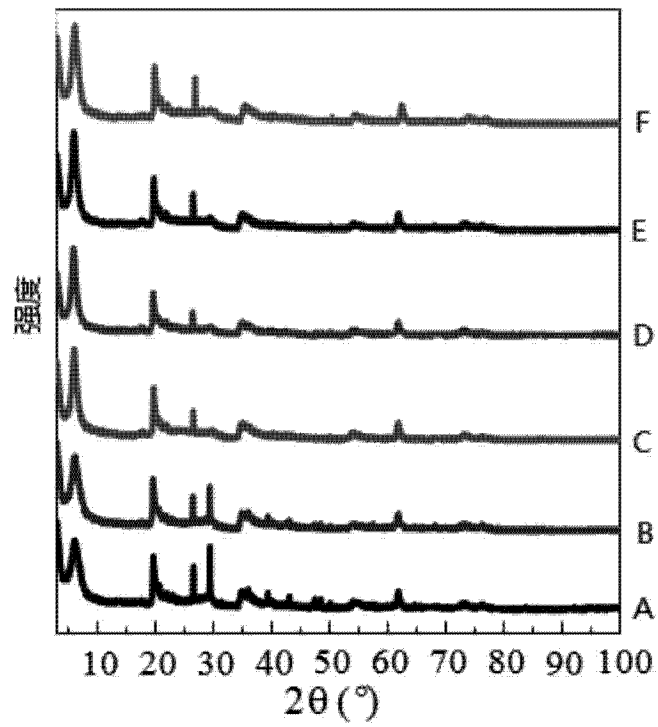


图 1a

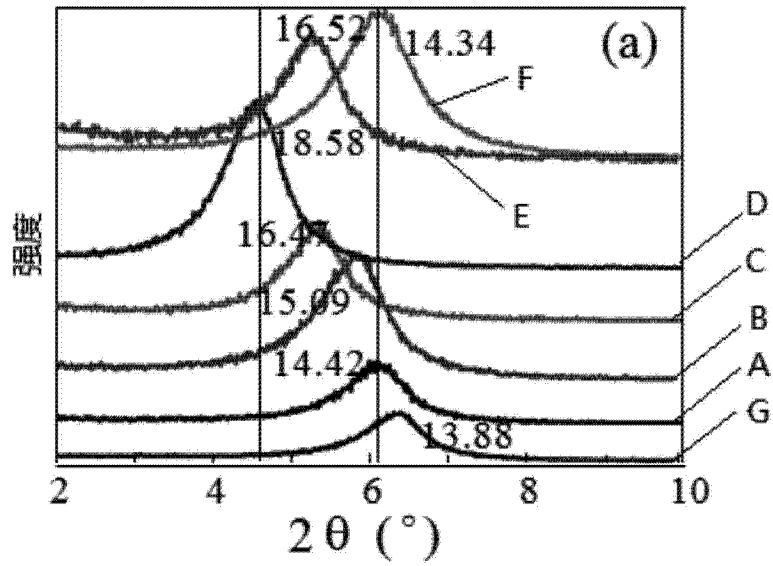


图 1b

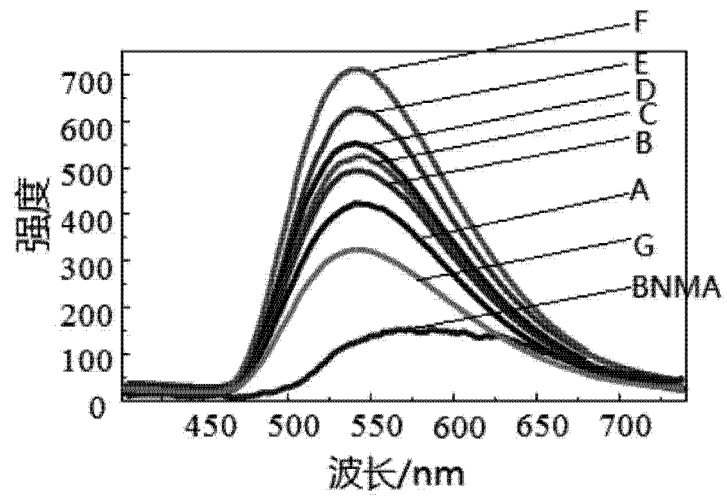


图 2

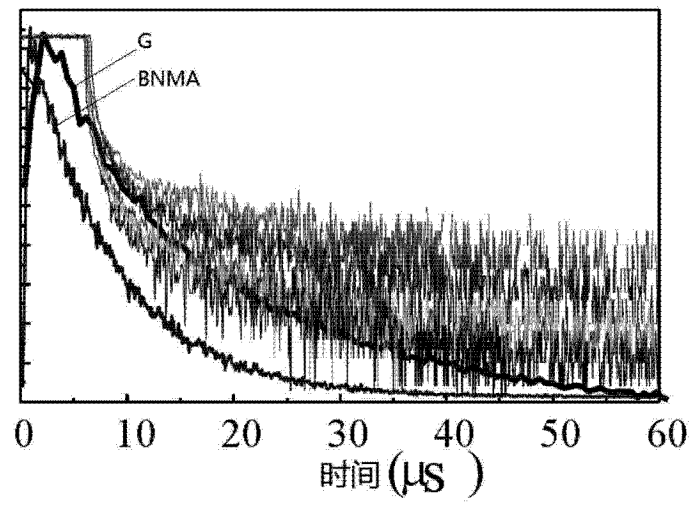


图 3a

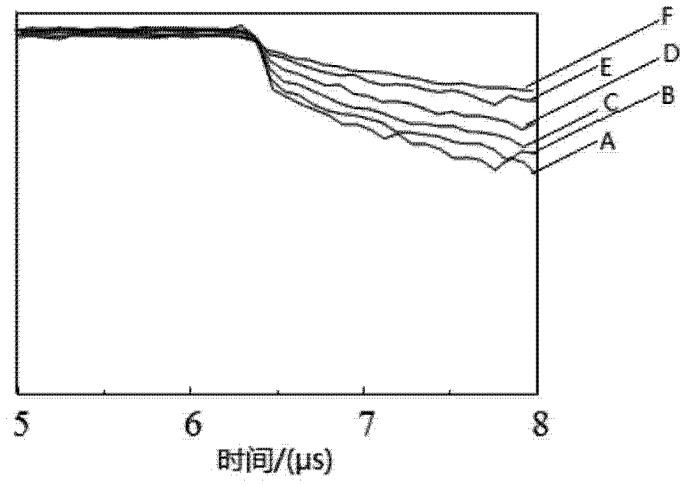


图 3b

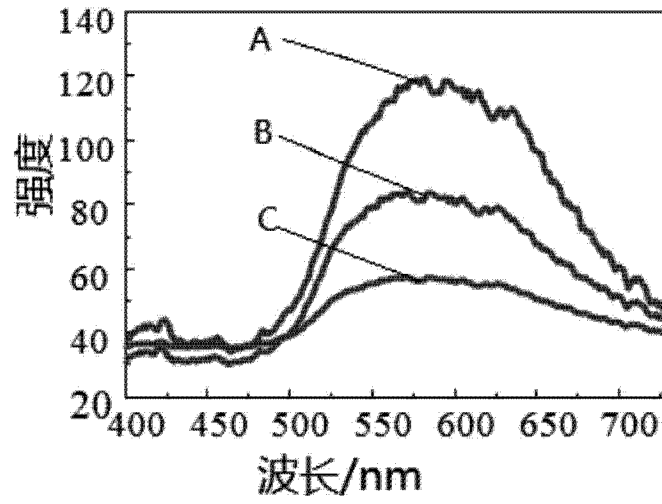


图 4a

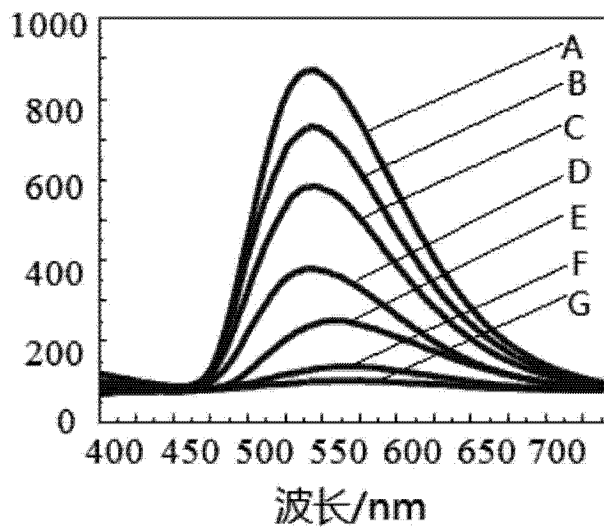


图 4b

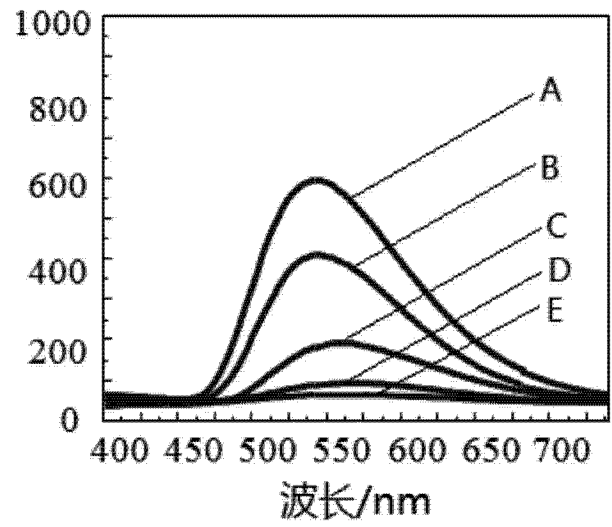


图 4c

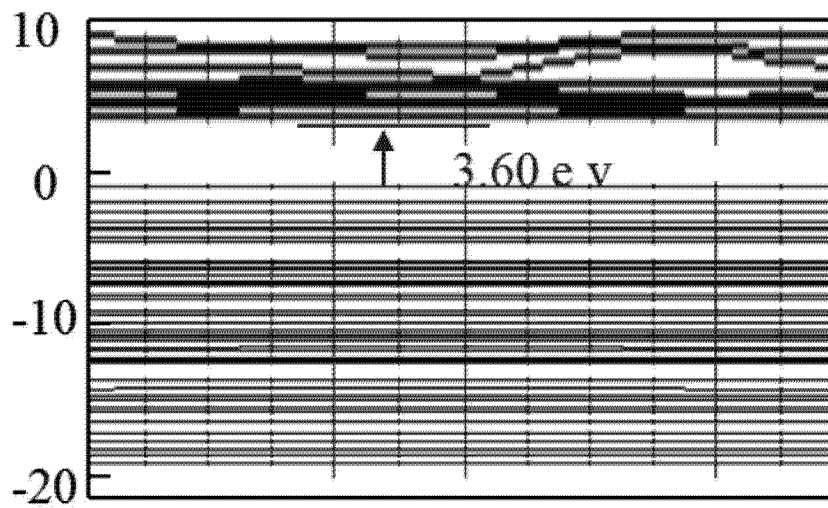


图 5a1

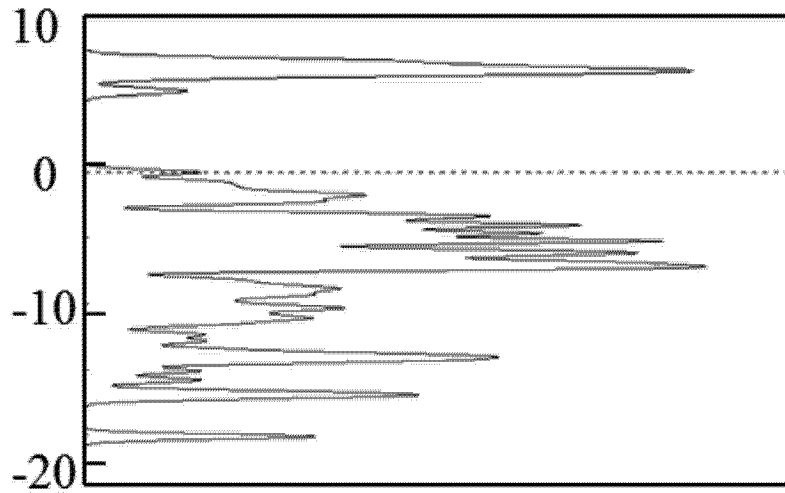


图 5a2

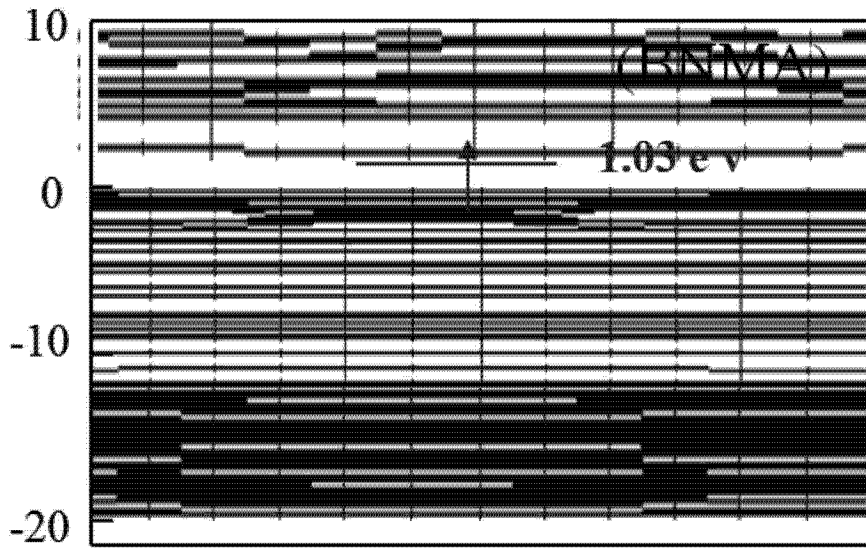


图 5b1

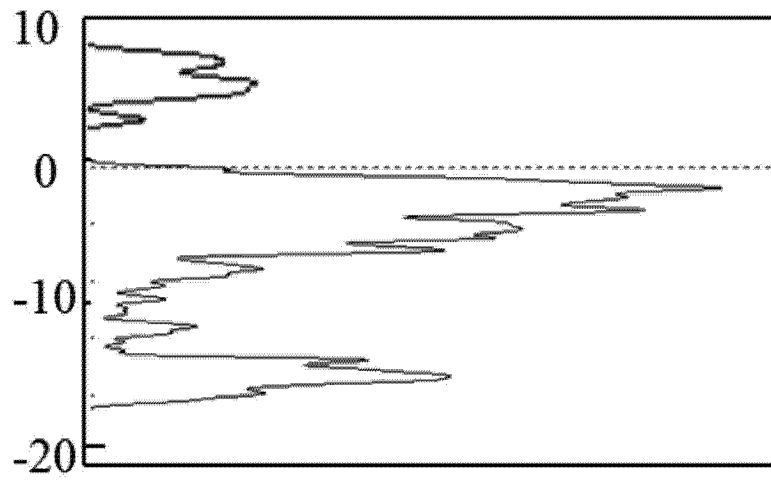


图 5b2

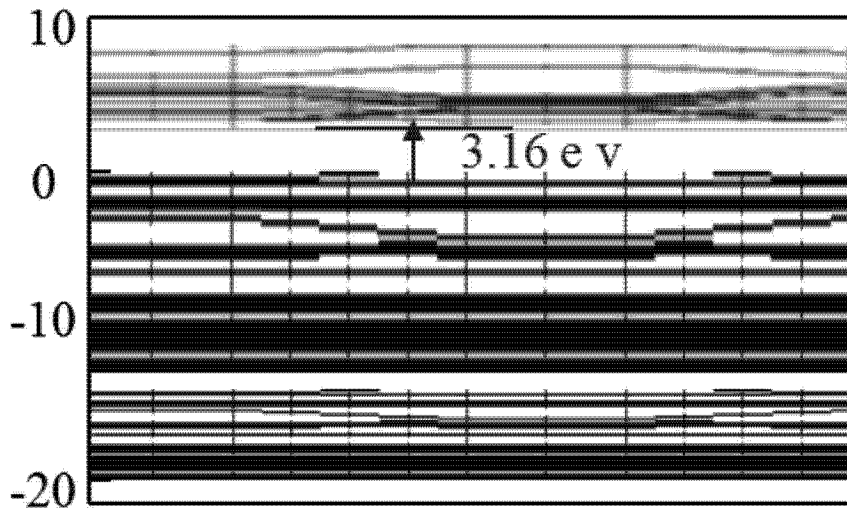


图 5c1

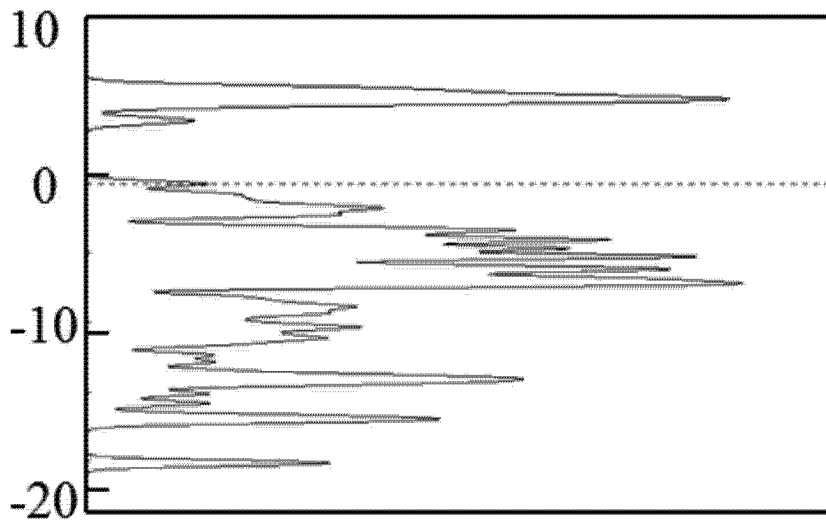


图 5c2

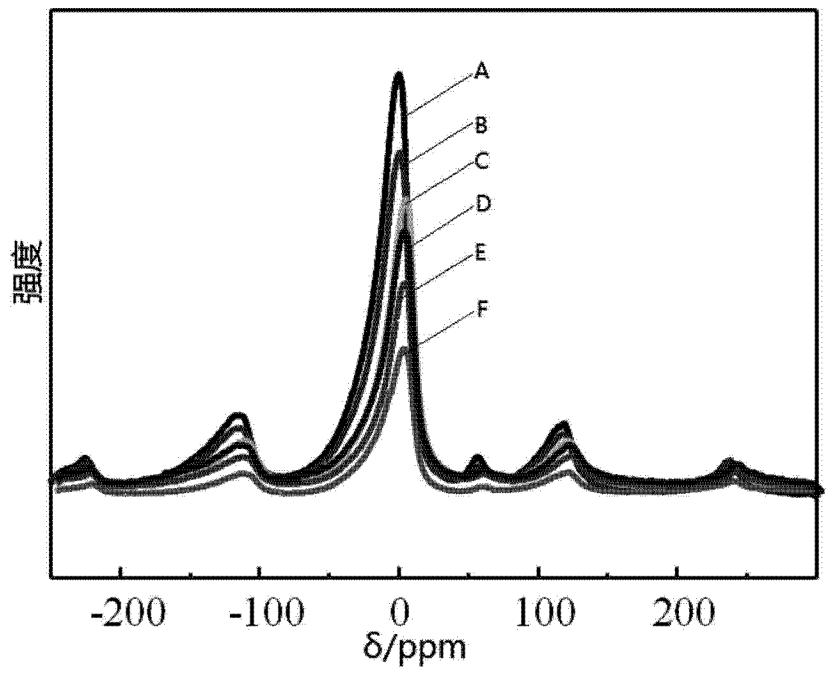


图 6a

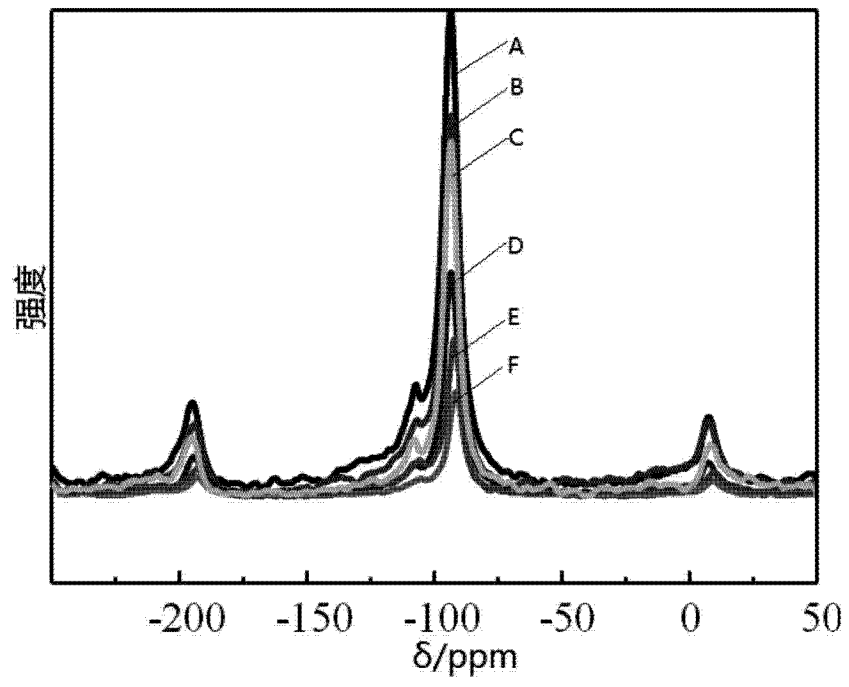


图 6b

专利名称(译)	一种光泽精插层的有机/无机复合材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104531132A	公开(公告)日	2015-04-22
申请号	CN201410720299.8	申请日	2014-12-01
申请(专利权)人(译)	中国地质大学(北京)		
当前申请(专利权)人(译)	中国地质大学(北京)		
[标]发明人	吕国诚 吴丽梅 刘梦 梅乐夫 廖立兵		
发明人	吕国诚 吴丽梅 刘梦 梅乐夫 廖立兵		
IPC分类号	C09K11/06 C01B33/44		
代理人(译)	刘冬梅 路永斌		
其他公开文献	CN104531132B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种光泽精插层的有机/无机复合材料的制备方法和由该方法制得的光泽精插层的有机/无机复合材料及其应用。所述制备方法制备条件温和，操作简便，原料易得，价廉，生产成本低；制得的复合材料显著提高了光泽精的荧光寿命，稳定性增强，在相同的发光强度和荧光寿命的要求下，能够减少光泽精的使用量，从而节约使用成本，并扩展了光泽精在发光强度高、稳定性强的有机发光分子器件中的应用。

