



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104830319 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201510264277. X

(22) 申请日 2015. 05. 22

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300401 天津市红桥区丁字沽光荣道 8
号河北工业大学东院 330#

(72) 发明人 李焕荣 李捧 陈玉焕

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务
所(普通合伙) 12210

代理人 赵凤英

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

G01N 21/64(2006. 01)

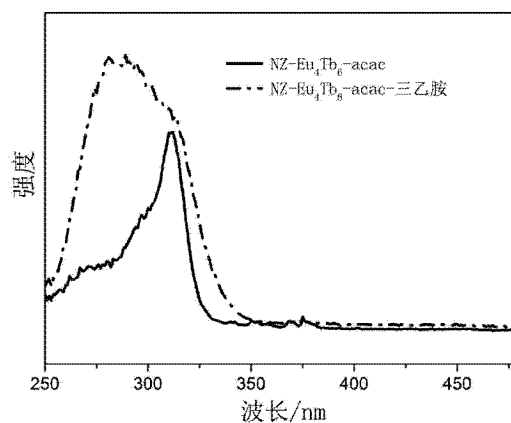
权利要求书1页 说明书8页 附图8页

(54) 发明名称

一种含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ - β -二酮配合物的纳
米 L 型沸石发光材料及其应用

(57) 摘要

本发明为一种含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ - β -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料及其应用。该发光材料的组成包括 L 型纳米沸石和负载其上的发光稀土有机配合物,其中,稀土离子 Ln^{3+} 为发光材料总质量的 3% -4%,有机配体的质量为发光材料总质量的 3.5% -4.5%;纳米沸石的平均粒径为 50-150nm;所述的有机配体为乙酰丙酮; Ln^{3+} 为 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} ,二者的配比为 Eu^{3+} 和 $\text{Tb}^{3+}=3:7 \sim 7:3$ 。本发明可以通过溶剂对沸石发光材料熏蒸后的紫外灯下的发光颜色即可判别出溶剂的类别,即溶剂的类别为胺类溶剂、极性溶剂或非极性溶剂。其中,当溶剂为胺类溶剂时,还可以通过荧光强度的比值,判别溶剂的具体种类。



1. 一种含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料,其特征为其组成包括 L 型纳米沸石和负载其上的发光稀土有机配合物,其中,稀土离子 Ln^{3+} 为发光材料总质量的 3% -4%,有机配体的质量为发光材料总质量的 3.5% -4.5%;纳米沸石的平均粒径为 50-150nm;

所述的有机配体为乙酰丙酮; Ln^{3+} 为 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} ,二者的配比为 Eu^{3+} 和 $\text{Tb}^{3+}=3:7 \sim 7:3$ 。

2. 如权利要求 1 所述的所述的含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料的制备方法,其特征为包括以下步骤:

(a) 将 L 型纳米沸石与混合溶液放入反应器,在 80℃ 油浴中反应 24h,然后离心洗涤,干燥,得到离子交换的沸石;其中,每 100mg L 型纳米沸石加 2.5ml 混合溶液,混合溶液为由浓度均为 0.1mol/L 的 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液混合而成,二者体积比为 3:7 ~ 7:3;

(b) 将上步得到的离子交换的沸石与乙酰丙酮 (acac) 混合研磨均匀后,离心洗涤,干燥,得到含有发光稀土有机配体的纳米沸石;其中,每 100mg 离子交换的沸石加 30mg 乙酰丙酮 (acac)。

3. 如权利要求 1 所述的含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料的应用,其特征为通过溶剂对沸石发光材料荧光行为的影响,来判别溶剂的类别。

4. 如权利要求 1 所述的含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料的应用,其特征为包括以下步骤:

将上述含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物的纳米 L 型沸石发光材料置于密闭容器中,用纯溶剂的蒸汽去熏蒸,时间为 10 ~ 12 小时,根据熏蒸后的紫外灯下的发光颜色即可判别出溶剂的类别,即溶剂的类别为胺类溶剂、极性溶剂或非极性溶剂;

其中,当溶剂为胺类溶剂时,可以通过荧光强度的比值,判别溶剂的具体种类。

5. 如权利要求 1 所述的含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料的应用,其特征为所述的胺类具体为三乙胺、叔丁胺、正丁胺或乙二胺;所述的极性溶剂为、乙醇、甲醇、四氢呋喃或乙腈;所述的非极性溶剂具体为二氯甲烷或乙酸乙酯。

一种含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ 二酮配合物的纳米 L 型沸石发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ 二酮配合物纳米 L 型沸石（记为沸石发光材料）及其对胺类溶剂的检测和识别以及对不同性质有机溶剂的分类的检测方法。

技术背景

[0002] 挥发性有机溶剂在工农业生产、医药和科学研究等领域有着很广泛的应用，但其可通过神经、呼吸、心血管、皮肤以及血液等系统和组织对人体产生危害，因此对有机溶剂的定性以及定量检测就有着非常重要的意义。传统的挥发性有机溶剂的测定方法主要是分光光度法和色谱法。该方法具有检测结果准确及精密度高等优点，但其往往需要专门的仪器和训练有素的专业技术人员，这些缺点使得该方法的广泛使用受到了很大的限制。

[0003] 近年来，荧光传感器由于具有灵敏度高、选择性好、取样少、简便快速等优点受到了广泛关注。比如多孔镧系-金属有机框架材料 (LnMOFs) 用于挥发性有机溶剂的检测的研究已经很多，然而沸石荧光杂化材料用于检测挥发性有机溶剂的报道还很少。

[0004] L 型沸石是由 SiO_4 和 AlO_4 四面体组成的多孔材料，其具有很高的比表面积和若干 c 轴一维平行纳米孔道，各种阳离子和中性分子可以进入沸石的孔道中，由于这些独特的性质使得沸石在催化、分离和离子交换等方面有很重要的应用；稀土有机配合物具有光吸收能力强、发光谱带窄、色纯度高、色彩鲜艳等优点，但是由于稀土有机配合物自身具有对光和热的不稳定性，所以导致了其潜在的应用价值并没有得到充分地发挥，然而沸石分子筛无机基质通常具有良好的光、热、化学稳定性，将稀土有机配合物通过“瓶中造船法”组装到沸石纳米孔道或笼中制备新型稀土/沸石主-客体功能材料，不但可以保持其优异的发光性能，而且由于纳米孔道或笼的空间约限作用及沸石刚性骨架的保护作用，该类材料具有一些突出优点，比如具有多孔结构和优异的发光性能，在气体检测方面具有潜在的应用价值，然而这方面的报道还很少。

[0005] 之前报道的文章中提到的材料是含有一种稀土离子 Eu^{3+} 的 NZ- Eu^{3+} -TTA 的沸石发光材料 (Li, P.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Wang, Y.; Li, H, Luminescent europium(III) - β -diketonate complexes hosted in nanozeolite L as turn-on sensors for detecting basic molecules. Chem. Commun. 2014, 50, 13680), 该材料的组成含一种稀土离子 Eu^{3+} 及有机配体 2- 噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA)，该材料的应用仅能用于碱性分子的检测。

发明内容

[0006] 本发明的目的是：提供一种含双稀土 $\text{Eu}_x\text{Tb}_y-\beta$ 二酮配合物的纳米 L 型沸石（记为沸石发光材料），该材料的组成为含有两种稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 以及以乙酰丙酮 (acac) 为有机配体的沸石发光材料，具有对有机溶剂敏感的特性，可以应用于有机溶剂分子的检测，当将沸石发光材料 NZ- Eu_xTb_y -acac 暴露于多种不同溶剂的蒸汽中，研究不同溶剂对沸石发光材料荧光行为的影响，实现了对胺类溶剂的检测和识别以及对不同性质有机溶剂的

分类。

[0007] 本发明的技术方案为：

[0008] 一种含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物的纳米 L 型沸石发光材料，其组成包括 L 型纳米沸石和负载其上的发光稀土有机配合物，其中，稀土离子 Ln^{3+} 为发光材料总质量的 3% -4%，有机配体的质量为发光材料总质量的 3.5% -4.5%；纳米沸石的平均粒径为 50-150nm；

[0009] 所述的有机配体为乙酰丙酮； Ln^{3+} 为 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} ，二者的配比为 Eu^{3+} 和 $\text{Tb}^{3+}=3:7 \sim 7:3$ 。

[0010] 所述的含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料的制备方法，包括以下步骤：

[0011] (a) 将 L 型纳米沸石与混合溶液放入反应器，在 80℃ 油浴中反应 24h，然后离心洗涤，干燥，得到离子交换的沸石；其中，每 100mg L 型纳米沸石加 2.5ml 混合溶液，混合溶液为由浓度均为 0.1mol/L 的 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液混合而成，二者体积比为 3:7 ~ 7:3；

[0012] (b) 将上步得到的离子交换的沸石与乙酰丙酮 (acac) 混合研磨均匀后，离心洗涤，干燥，得到含有发光稀土有机配体的纳米沸石；其中，每 100mg 离子交换的沸石加 30mg 乙酰丙酮 (acac)；

[0013] 所述的含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料的应用，通过溶剂对沸石发光材料荧光行为的影响，来判别溶剂的类别。

[0014] 所述的应用方法，具体包括以下步骤：

[0015] 将上述含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物的纳米 L 型沸石发光材料置于密闭容器中，用纯溶剂的蒸汽去熏蒸，时间为 10 ~ 12 小时，根据熏蒸后的紫外灯下的发光颜色即可判别出溶剂的类别，即溶剂的类别为胺类溶剂、极性溶剂或非极性溶剂。

[0016] 其中，当溶剂为胺类溶剂时，还可以通过荧光强度的比值，判别溶剂的具体种类。

[0017] 所述的胺类具体为三乙胺、叔丁胺、正丁胺或乙二胺；所述的极性溶剂为乙醇、甲醇、四氢呋喃或乙腈；所述的非极性溶剂具体为二氯甲烷或乙酸乙酯。

[0018] 本发明的实质性特点为：本发明通过研究发现，所制得的含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}-\beta$ -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料，经过不同种类溶剂的处理，每一类溶剂在颜色上有其特殊性：胺类溶剂体现为红色、橙红色、黄色或浅黄色；极性溶剂体现为绿色；非极性溶剂体现为无色。进而，在胺类溶剂中，每一种溶剂都对应一个独立的 $I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$ 值和发光颜色。

[0019] 例如：胺分子三乙胺、叔丁胺、正丁胺、乙二胺都对应一个独立的 $I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$ 值和发光颜色，而且胺类溶剂处理后的 $\text{NZ-Eu}_x\text{Tb}_y\text{-acac}$ 在紫外灯下的发光颜色为红或者黄色，比如，三乙胺处理后的沸石发光材料在紫外灯下的发光颜色为红色，612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 ($I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$) 为 4.8；叔丁胺处理后的沸石发光材料在紫外灯下的发光颜色为橙红色，612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 ($I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$) 为 3.1；正丁胺处理后的沸石发光材料在紫外灯下的发光颜色为黄色，612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 ($I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$) 为 2.1；乙二胺处理后的沸石发光材料在紫外灯下的发光颜色为浅黄色，612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 ($I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$) 为 0.8。极性溶剂乙醇、甲醇、四氢呋喃、乙腈处理后的发光颜色为明亮的绿色，非极性

溶剂二氯甲烷、乙酸乙酯处理后的发光颜色为无色。实现了对每一种胺类分子的识别以及对所有溶剂的分类。

[0020] 本发明的有益效果是：

[0021] 1) 本发明是将沸石发光材料 $\text{NZ-Eu}_x\text{Tb}_y\text{-acac}$ 暴露于装有不同溶剂的密闭容器中，不同溶剂处理的沸石发光材料的荧光行为不同。例如，以 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 暴露于三乙胺、叔丁胺和乙醇、甲醇、四氢呋喃等溶剂蒸汽中为例。从附图 1 和附图 4 可以看出，三乙胺处理后的沸石发光材料在紫外灯下的发光颜色为红色，612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 ($I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$) 为 4.8；从附图 2 和附图 5 可以看出，叔丁胺处理后的沸石发光材料在紫外灯下的发光颜色为橙红色，612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 ($I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$) 为 3.1；从附图 3 和附图 5 可以看出，乙醇、甲醇、四氢呋喃等溶剂处理后的沸石发光材料在紫外灯下的发光颜色均为明亮的绿色，612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 ($I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$) 均为 0.01 左右。附图 4 可以看出，二氯甲烷和乙酸乙酯等溶剂处理后的沸石发光材料在紫外灯下的发光颜色均为无色。由此对比数据可以看出，沸石发光材料 $\text{NZ-Eu}_x\text{Tb}_y\text{-acac}$ 对胺类溶剂有很强的辨别和区分能力（每一种胺分子都对应一个独立的 $I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$ 值）以及对不同性质有机溶剂实现了分类（胺类，极性溶剂和非极性溶剂）- 在紫外灯下的发光颜色为红或者黄色，极性溶剂的发光颜色为明亮的绿色，非极性溶剂的发光颜色为无色，该产品可以应用于小分子传感方面。

[0022] 2) 本发明中 $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ 共掺的沸石发光材料 $\text{NZ-Eu}_x\text{Tb}_y\text{-acac}$ 通过自身含有的双稀土 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 实现了自参比检测，即该沸石发光材料对有机溶剂的检测不会受到样品量及其均一性等因素的影响，而含单稀土的材料很容易受到这些因素的影响。

[0023] 3) 之前报道的文章中提到的材料是含有一种稀土离子 Eu^{3+} 的 $\text{NZ-Eu}^{3+}\text{-TTA}$ ，该材料的组成为仅含一种稀土离子 Eu^{3+} 及有机配体 2-噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA) 的沸石发光材料，该材料的应用仅为用于碱性分子的检测。本发明以两种稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 以及以乙酰丙酮 (acac) 作为有机配体，实现了对每一种胺类分子的识别以及对所有溶剂的分类，如果还用 TTA 做配体也实现不了上述功能，因为 TTA 不能敏化 Tb^{3+} 发光。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例 1 中沸石发光材料 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经三乙胺蒸汽处理前后紫外灯下的数码照片。其中，图 1a 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经三乙胺蒸汽处理前的数码照片，图 1b 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经三乙胺蒸汽处理后的数码照片。

[0025] 图 2 为实施例 2 中沸石发光材料 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经叔丁胺蒸汽处理前后紫外灯下的数码照片。其中，图 2a 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经叔丁胺蒸汽处理前的数码照片，图 2b 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经叔丁胺蒸汽处理后的数码照片。

[0026] 图 3 为实施例 5-8 中沸石发光材料 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经乙醇、甲醇、四氢呋喃、乙腈蒸汽处理后紫外灯下的数码照片。其中，图 3a 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经乙醇蒸汽处理后的数码照片，图 3b 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经甲醇蒸汽处理后的数码照片，图 3c 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经四氢呋喃蒸汽处理前的数码照片，图 3d 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经乙腈蒸汽处理后的数码照片。

[0027] 图 4 为实施例 9-10 中沸石发光材料 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经二氯甲烷和乙酸乙酯蒸汽处理后紫外灯下的数码照片。其中，图 4a 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经二氯甲烷蒸汽处理后的数码照片，图 4b 为 $\text{NZ-Eu}_4\text{Tb}_6\text{-acac}$ 经乙酸乙酯蒸汽处理后的数码照片。

[0028] 图 5 为实施例 1-10 中沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。

[0029] 图 6 为实施例 1 中沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经三乙胺蒸汽处理前后的对比荧光激发光谱图。

[0030] 图 7 为实施例 1 中沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经三乙胺蒸汽处理前后的对比荧光发射光谱图。

[0031] 图 8 为实施例 2 中沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经叔丁胺蒸汽处理前后的对比荧光发射光谱图。

[0032] 图 9 为实施例 2 中沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经叔丁胺蒸汽处理前后的对比荧光发射光谱图。

[0033] 图 10 为实施例 5 中沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙醇蒸汽处理前后的对比荧光发射光谱图。

[0034] 图 11 为实施例 5 中沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙醇蒸汽处理前后的对比荧光发射光谱图。

具体实施方式

[0035] 为了更清楚的说明本发明,列举以下实施例,但其对发明的范围无任何限制。

[0036] 本发明涉及的 L 型纳米沸石的制备方法为公知技术,其制备方法可以参见文献 A. Z. Ruiz, D. Brühwiler, L. -Q. Dieu and G. Calzaferri, Controlling Size and Morphology of Zeolite L, Materials Syntheses, 2008, 9-19. 所得沸石平均粒径为 50-150nm。

[0037] 实施例 1

[0038] 1) 将 400mg L 型纳米沸石与 0.1mol/L 的 EuCl₃ · 6H₂O 乙醇溶液 4ml 和 0.1mol/L 的 TbCl₃ · 6H₂O 的乙醇溶液 6mL 放入反应器,在 80℃油浴中反应 24h,然后离心洗涤,干燥,得到离子交换的沸石,记为 NZ-Eu₄Tb₆。

[0039] 2) 将上步得到的离子交换的沸石与乙酰丙酮 (acac) 混合研磨均匀后,离心洗涤,干燥,得到含有发光稀土有机配体的纳米沸石,记为 NZ-Eu₄Tb₆-acac。通过滴定法可得纳米沸石中 Ln³⁺ (Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的总和) 质量百分含量为 3.07%,通过差热分析仪得到 acac 的百分含量为 4.17%。

[0040] 3) 将 200mg NZ-Eu₄Tb₆-acac 装入小瓶中,将该小瓶放入装有 2ml 三乙胺溶剂的烧杯中,然后将烧杯密闭,用纯三乙胺蒸汽对沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 进行熏蒸,时间为 12 小时。

[0041] 附图 1a 为本实验沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经三乙胺蒸汽处理前的 300nm 紫外灯下的数码照片,附图 1b 为 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经三乙胺蒸汽处理后的 300nm 紫外灯 (6W, 照射距离为 30cm。以下实施例同) 下的数码照片。从附图 1 可以看出,图 1a 显示为绿色粉末状,图 1b 为红色,说明 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经三乙胺蒸汽处理后,发光颜色由绿色变为红色。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出,612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 为 4.8。

[0042] 实施例 2

[0043] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0044] (3) 将三乙胺换成叔丁胺,按同样的方法得到发橙红色光的沸石。

[0045] 附图 2a 为本实验沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经叔丁胺蒸汽处理前的 300nm 紫外灯下的数码照片,附图 2b 为 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经叔丁胺蒸汽处理后的 300nm 紫外灯下的数码照片。从附图 2 可以看出,图 1a 显示为绿色粉末状,图 1b 为橙红色,说明 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经叔丁胺蒸汽处理后,发光颜色由绿色变为橙红色。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出,612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 为 3.1。

[0046] 实施例 3

[0047] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0048] (3) 将三乙胺换成正丁胺,按同样的方法得到发黄光的沸石。

[0049] NZ-Eu₄Tb₆-acac 经正丁胺蒸汽处理后,发光颜色由绿色变为黄色。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出,612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 为 2.1。

[0050] 实施例 4

[0051] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0052] (3) 将三乙胺换成乙二胺,按同样的方法得到发浅黄色光的沸石。

[0053] NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙二胺蒸汽处理后,发光颜色由绿色变为浅黄色。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出,612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 为 0.8。

[0054] 实施例 5

[0055] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0056] (3) 将三乙胺换成乙醇,按同样的方法得到发明亮绿光的沸石。

[0057] 附图 3a 为本实验沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙醇蒸汽处理后紫外灯下的 300nm 紫外灯下的数码照片。从附图 3 可以看出,图 3a 显示为明亮的绿色粉末状,说明 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙醇蒸汽处理后,发光颜色仍为绿色,只是发光强度增强。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出,612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 为 0.01。

[0058] 实施例 6

[0059] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0060] (3) 将三乙胺换成甲醇,按同样的方法得到发绿光的沸石。

[0061] 附图 3b 为本实验沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经甲醇蒸汽处理后紫外灯下的 300nm 紫外灯下的数码照片。从附图 3 可以看出,图 3b 显示为绿色粉末状,说明 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经甲醇蒸汽处理后,发光颜色仍为绿色,只是发光强度增强。图 5 为沸石发

光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出, 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 约为 0.01。

[0062] 实施例 7

[0063] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0064] (3) 将三乙胺换成四氢呋喃, 按同样的方法得到发绿光的沸石。

[0065] 附图 3c 为本实验沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经四氢呋喃蒸汽处理后紫外灯下的 300nm 紫外灯下的数码照片。从附图 3 可以看出, 图 3c 显示为绿色粉末状, 说明 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经四氢呋喃蒸汽处理后, 发光颜色仍为绿色, 只是发光强度增强。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出, 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 约为 0.01。

[0066] 实施例 8

[0067] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0068] (3) 将三乙胺换成乙腈, 按同样的方法得到发绿光的沸石。

[0069] 附图 3d 为本实验沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙腈蒸汽处理后紫外灯下的 300nm 紫外灯下的数码照片。从附图 3 可以看出, 图 3d 显示为绿色粉末状, 说明 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙腈蒸汽处理后, 发光颜色仍为绿色, 只是发光强度增强。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出, 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 约为 0.01。

[0070] 实施例 9

[0071] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0072] (3) 将三乙胺换成二氯甲烷, 按同样的方法得到几乎不发光的沸石。

[0073] 附图 4a 为本实验沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经二氯甲烷蒸汽处理后的 300nm 紫外灯下的数码照片。从附图 4 可以看出, 图 4a 显示为不发光的粉末状, 说明 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经二氯甲烷蒸汽处理后, 得到几乎不发光的沸石。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出, 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 约为 0.06。

[0074] 实施例 10

[0075] 步骤 (1) (2) 同实施例 1

[0076] (3) 将三乙胺换成乙酸乙酯, 按同样的方法得到几乎不发光的沸石。

[0077] 附图 4b 为本实验沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙酸乙酯蒸汽处理后的 300nm 紫外灯下的数码照片。从附图 4 可以看出, 图 4b 显示为不发光的粉末状, 说明 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经乙酸乙酯蒸汽处理后, 得到几乎不发光的沸石。图 5 为沸石发光材料 NZ-Eu₄Tb₆-acac 经各种不同的溶剂蒸汽处理后的荧光发射谱图中 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 的柱状图。从附图 5 可以看出, 612nm 与 544nm 处荧光强度的比值 (I_{Eu}/I_{Tb}) 约为 0.09。

[0078] 实施例 11

[0079] 1) 将 400mg L 型纳米沸石与 0.1mol/L 的 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液 3ml 和 0.1mol/L 的 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液 7ml 放入反应器, 在 80℃ 油浴中反应 24h, 然后离心洗涤, 干燥, 得到离子交换的沸石, 记为 NZ- Eu_3Tb_7 。

[0080] 2) 将上步得到的离子交换的沸石与乙酰丙酮 (acac) 混合研磨均匀后, 离心洗涤, 干燥, 得到含有发光稀土有机配体的纳米沸石, 记为 NZ- Eu_3Tb_7 -acac。其中纳米沸石中 Ln^{3+} (Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的总和) 质量百分含量为 3.07%, acac 的百分含量为 4.17%。

[0081] 3) 将 200mg NZ- Eu_3Tb_7 -acac 装入小瓶中, 将该小瓶放入装有 2ml 三乙胺溶剂的烧杯中, 然后将烧杯密闭, 用三乙胺蒸汽对沸石发光材料 NZ- Eu_3Tb_7 -acac 进行处理。用纯溶剂的蒸汽去熏蒸, 时间为 12 小时。

[0082] NZ- Eu_3Tb_7 -acac 经三乙胺蒸汽处理后得到在 300nm 紫外灯下发深黄光的沸石发光材料。

[0083] 实施例 12

[0084] 步骤 (1) (2) 同实施例 11

[0085] (3) 将三乙胺换成叔丁胺, 按同样的方法得到发黄色光的沸石。

[0086] 实施例 13

[0087] 步骤 (1) (2) 同实施例 11

[0088] (3) 将三乙胺换成乙醇, 按同样的方法得到发绿色光的沸石。

[0089] 实施例 14

[0090] 步骤 (1) (2) 同实施例 11

[0091] (3) 将三乙胺换成乙腈, 按同样的方法得到发绿色光的沸石。

[0092] 实施例 15

[0093] 1) 将 400mg L 型纳米沸石与 0.1mol/L 的 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液 7ml 和 0.1mol/L 的 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液 3ml 放入反应器, 在 80℃ 油浴中反应 24h, 然后离心洗涤, 干燥, 得到离子交换的沸石, 记为 NZ- Eu_7Tb_3 。

[0094] 2) 将上步得到的离子交换的沸石与乙酰丙酮 (acac) 混合研磨均匀后, 离心洗涤, 干燥, 得到含有发光稀土有机配体的纳米沸石, 记为 NZ- Eu_7Tb_3 -acac。其中纳米沸石中 Ln^{3+} (Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的总和) 质量百分含量为 3.07%, acac 的百分含量为 4.17%。

[0095] 3) 将 200mg NZ- Eu_7Tb_3 -acac 装入小瓶中, 将该小瓶放入装有 2ml 三乙胺溶剂的烧杯中, 然后将烧杯密闭, 用三乙胺蒸汽对沸石发光材料 NZ- Eu_7Tb_3 -acac 进行处理。用纯溶剂的蒸汽去熏蒸, 时间为 12 小时。

[0096] NZ- Eu_7Tb_3 -acac 经三乙胺蒸汽处理后得到在 300nm 紫外灯下发红光的沸石发光材料。

[0097] 实施例 16

[0098] 步骤 (1) (2) 同实施例 15

[0099] (3) 将三乙胺换成乙二胺, 按同样的方法得到发黄色光的沸石。

[0100] 实施例 17

[0101] 步骤 (1) (2) 同实施例 15

[0102] (3) 将三乙胺换成乙醇, 按同样的方法得到发绿色光的沸石。

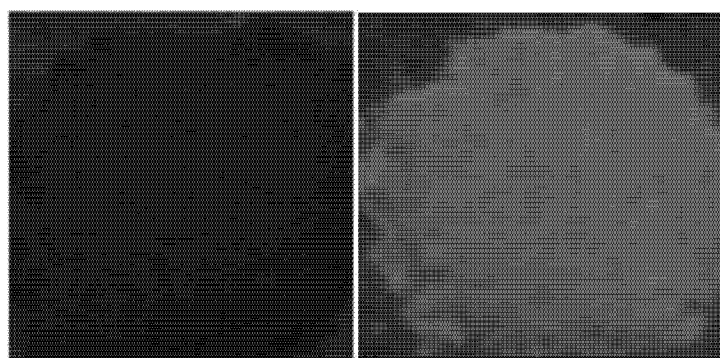
[0103] 实施例 18

[0104] 步骤 (1) (2) 同实施例 15

[0105] (3) 将三乙胺换成乙腈,按同样的方法得到发绿色光的沸石。

[0106] 通过以上实施例我们可以看出,本发明所制得的含双稀土 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ - β -二酮配合物纳米 L 型沸石发光材料,经过不同种类溶剂的处理,每一类溶剂在颜色上有其特殊性:胺类溶剂体现为红色、橙红色、黄色或浅黄色;极性溶剂体现为绿色;非极性溶剂体现为无色。进而,在胺类溶剂中,每一种溶剂都对应一个独立的 $I_{\text{Eu}}/I_{\text{Tb}}$ 值和发光颜色。

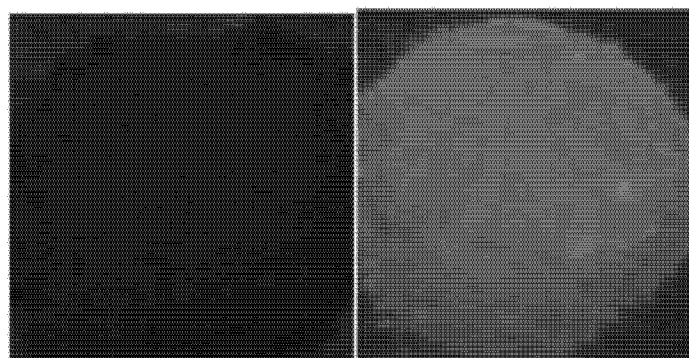
[0107] 本发明未尽事宜为公知技术。



1a

1b

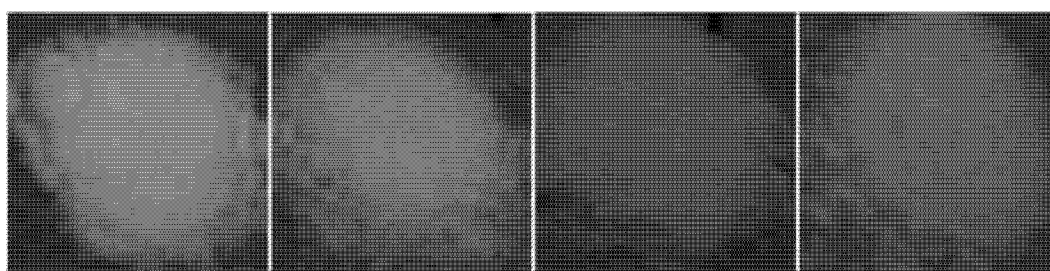
图 1



2a

2b

图 2



3a

3b

3c

3d

图 3

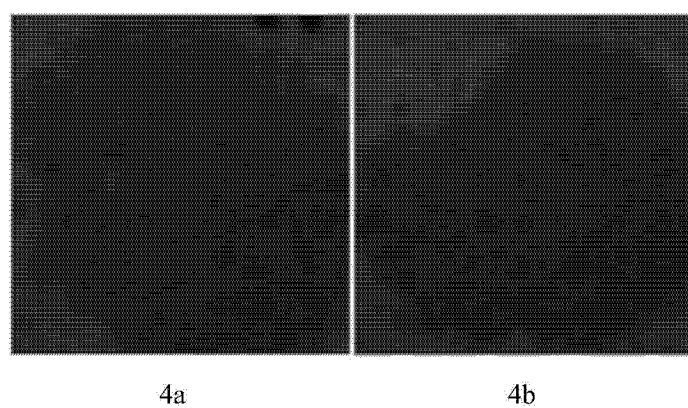


图 4

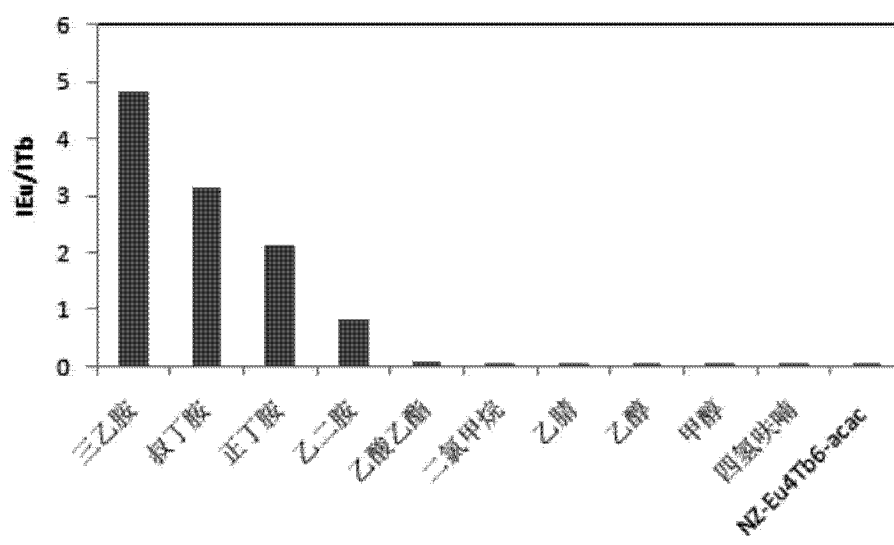


图 5

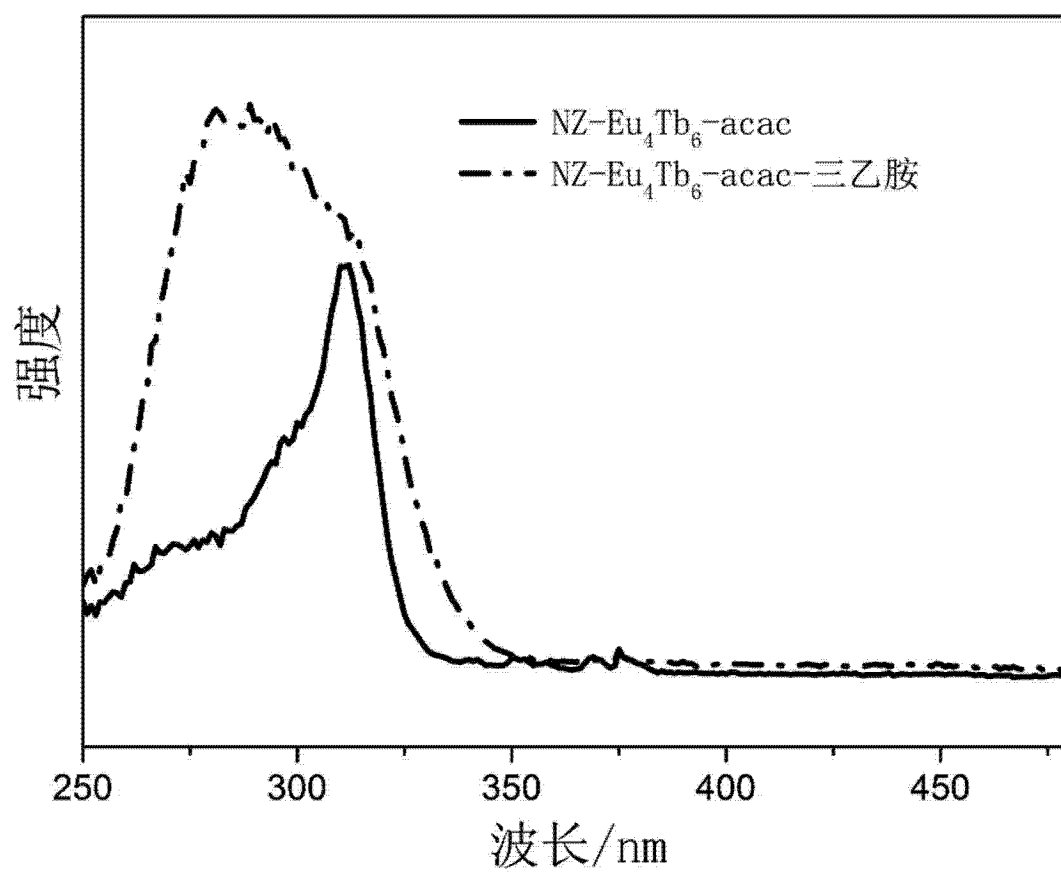


图 6

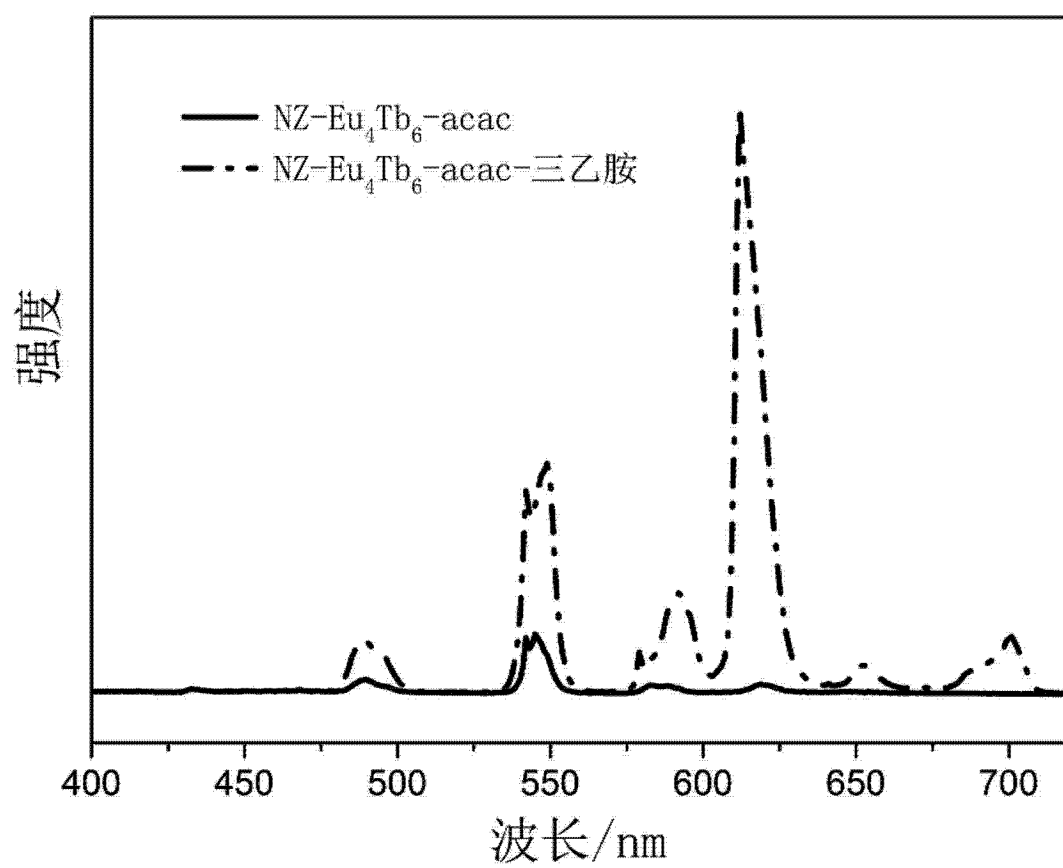


图 7

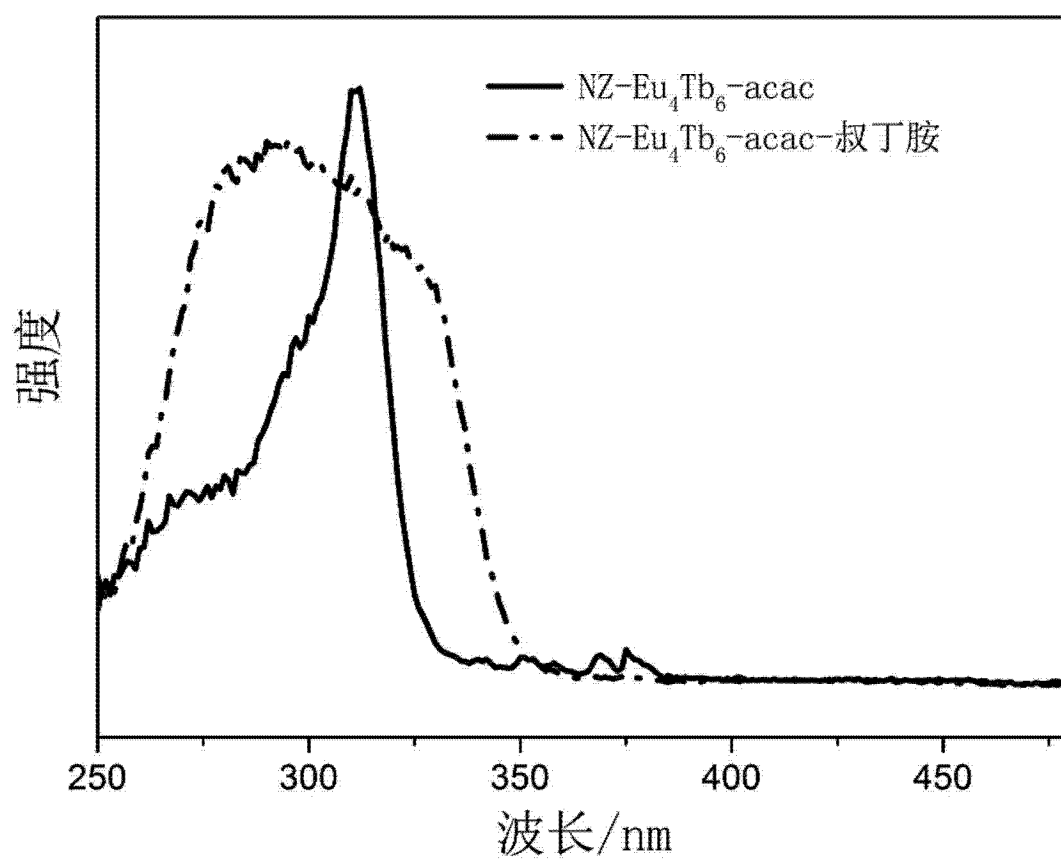


图 8

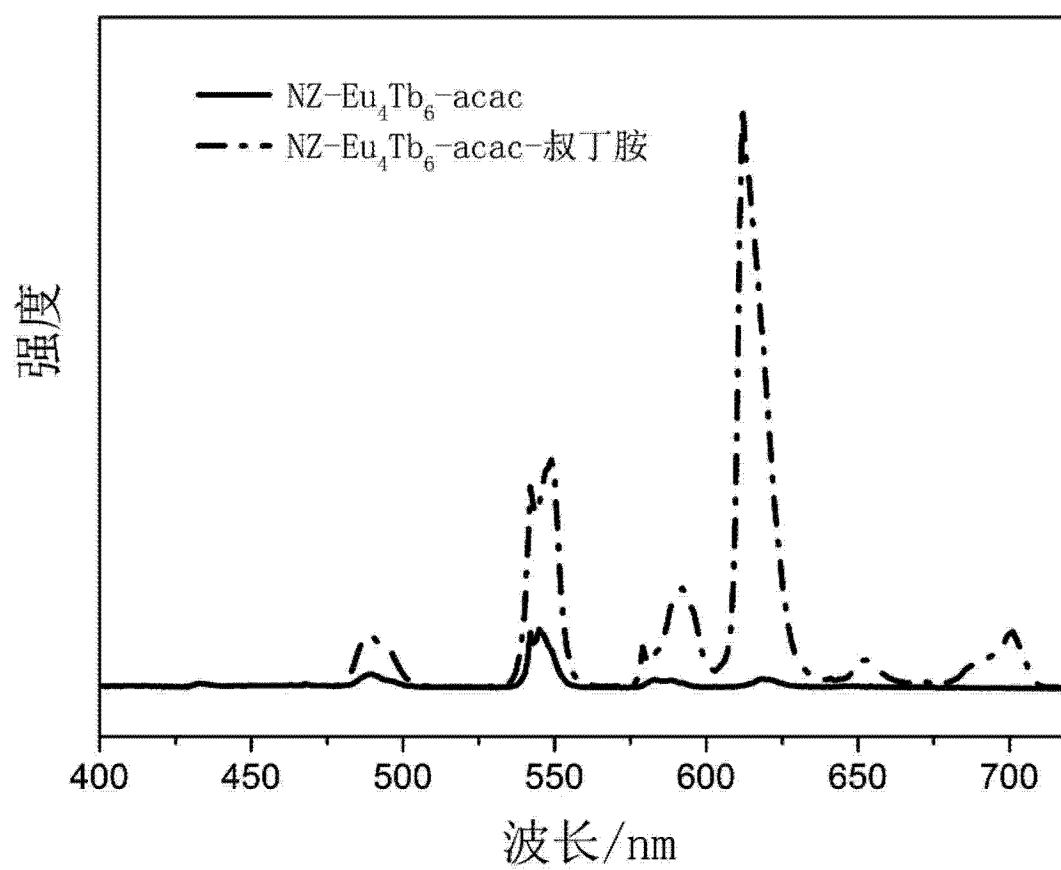


图 9

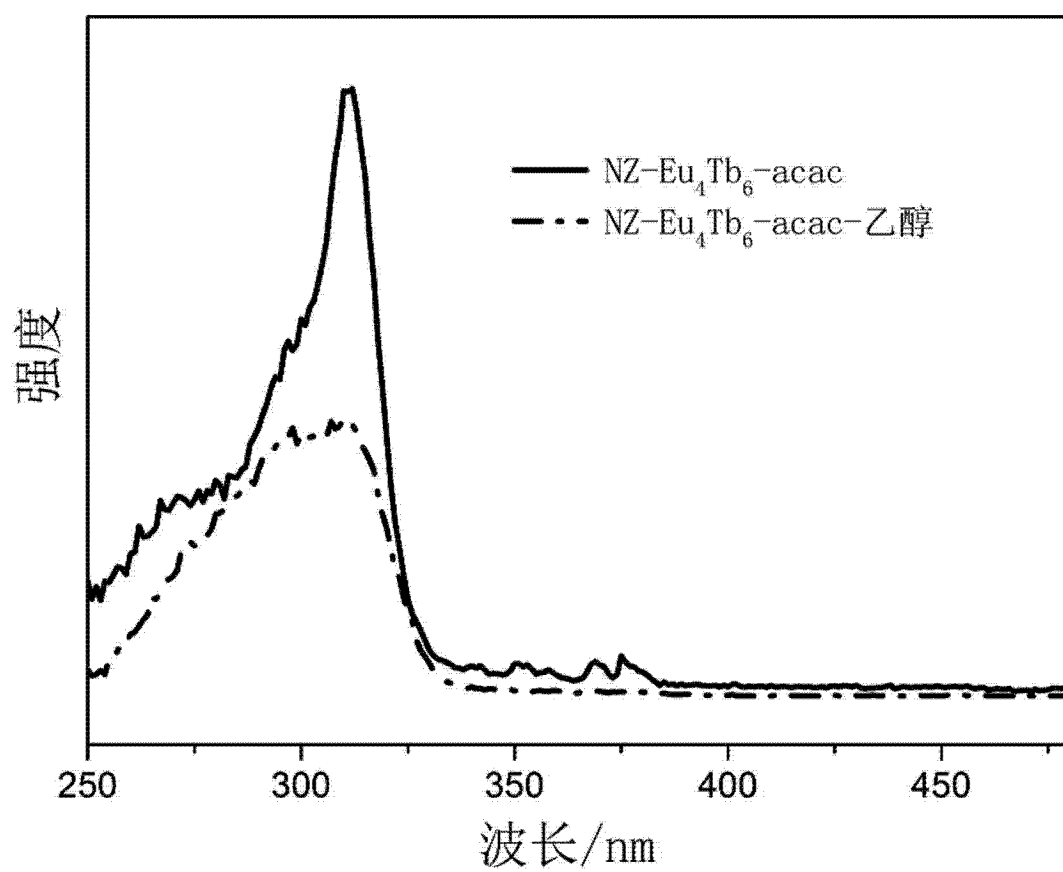


图 10

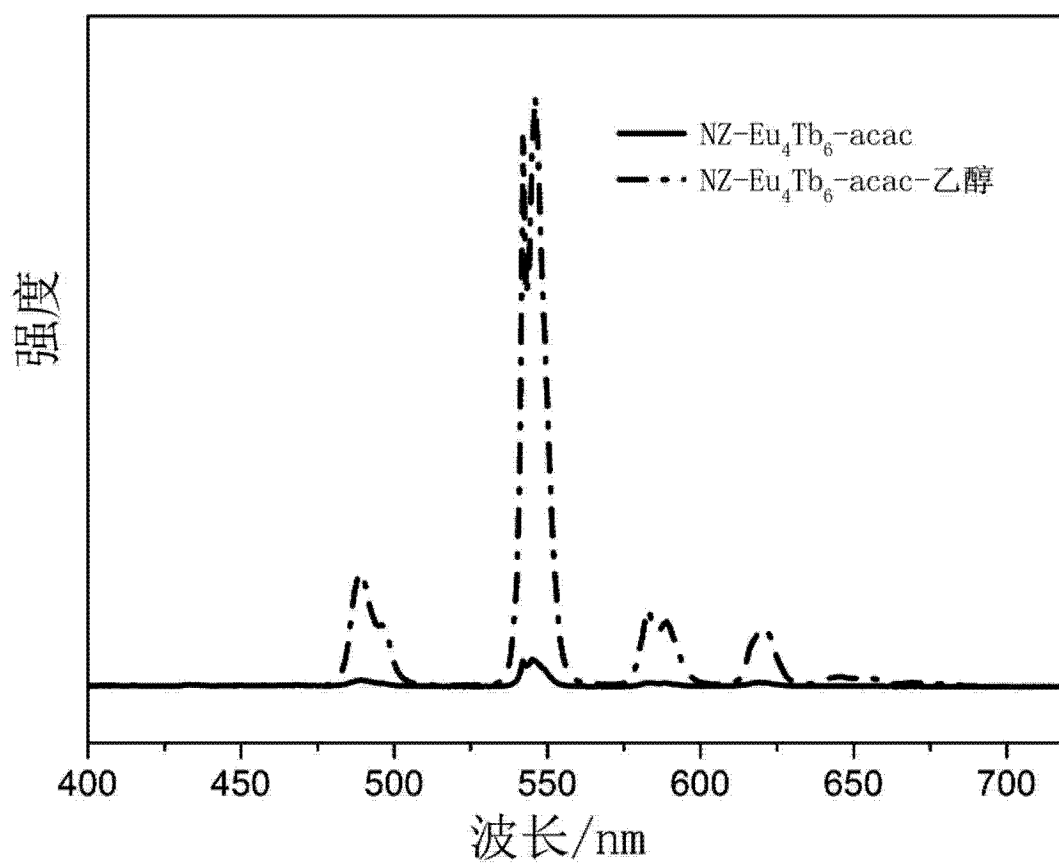


图 11

专利名称(译)	一种含双稀土Eu ³⁺ /Tb ³⁺ -β-二酮配合物的纳米L型沸石发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN104830319A	公开(公告)日	2015-08-12
申请号	CN201510264277.X	申请日	2015-05-22
[标]申请(专利权)人(译)	河北工业大学		
申请(专利权)人(译)	河北工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	河北工业大学		
[标]发明人	李焕荣 李捧 陈玉焕		
发明人	李焕荣 李捧 陈玉焕		
IPC分类号	C09K11/06 G01N21/64		
代理人(译)	赵凤英		
其他公开文献	CN104830319B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为一种含双稀土Eu³⁺/Tb³⁺-β-二酮配合物纳米L型沸石发光材料及其应用。该发光材料的组成包括L型纳米沸石和负载其上的发光稀土有机配合物，其中，稀土离子Ln³⁺为发光材料总质量的3%-4%，有机配体的质量为发光材料总质量的3.5%-4.5%；纳米沸石的平均粒径为50-150nm；所述的有机配体为乙酰丙酮；Ln³⁺为Eu³⁺和Tb³⁺，二者的配比为Eu³⁺和Tb³⁺=3:7~7:3。本发明可以通过溶剂对沸石发光材料熏蒸后的紫外灯下的发光颜色即可判别出溶剂的类别，即溶剂的类别为胺类溶剂、极性溶剂或非极性溶剂。其中，当溶剂为胺类溶剂时，还可以通过荧光强度的比值，判别溶剂的具体种类。

