



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110655915 A

(43)申请公布日 2020.01.07

(21)申请号 201810697635.X

(22)申请日 2018.06.29

(71)申请人 阜阳师范学院

地址 236037 安徽省阜阳市清河西路100号

(72)发明人 陶栋梁 金凤 宋苗苗 王永忠

姜广鹏 陈继堂 张琳 崔玉民

张宏 李慧泉

(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 路永斌 刘冬梅

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C09K 11/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图10页

(54)发明名称

一种有机无机杂化的稀土复合荧光材料及
其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种有机无机杂化的稀土复
合荧光材料及其制备方法,通过以铕离子作发光
体,用三苯基氧化磷(TPPO)和2-噻吩甲酰三氟丙
酮(TTA)作为有机配体,并将碳酸钙作为基体,在
设定条件下制备得到铕配合物复合红色荧光材
料,并对得到的复合荧光材料进行表征,本发明
不仅降低了发光材料的成本,而且制备的材料寿
命长,荧光性能良好。

1. 一种杂化的稀土复合荧光材料，其特征在于，所述复合荧光材料的紫外可见光谱的最大吸收波长在342nm附近。

2. 根据权利要求1所述的复合荧光材料，其特征在于，

所述复合荧光材料包括稀土配合物以及基体，所述基体为含氧无机化合物，优选地，所述含氧无机化合物包括乙酸钠、乙酸钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或几种，更优选为碳酸钙。

3. 根据权利要求2所述的复合荧光材料，其特征在于，

所述稀土配合物为铕的配合物或铽的配合物，优选为铕的配合物。

4. 根据权利要求2所述的复合荧光材料，其特征在于，

所述稀土配合物为铕的双配体配合物，所述双配体为第一配体、第二配体，所述第一配体为 β -二酮类，包括乙酰丙酮，2-噻吩甲酰三氟丙酮，2,6-双(3-噻吩基-1,3-丙二酮基)吡啶，优选为2-噻吩甲酰三氟丙酮；所述第二配体为邻菲罗啉或三苯基氧化磷；更优选地，所述第二配体为三苯基氧化磷。

5. 一种杂化的稀土复合荧光材料的制备方法，优选制备根据权利要求1至4之一所述的复合荧光材料，其特征在于，该方法包括以下步骤：

步骤1：预处理基体物质；

步骤2：将配体溶于溶剂，得到溶液；

步骤3：将步骤2的溶液与稀土化合物混合，得到混合液；

步骤4：将步骤3的混合液加入到步骤1的基体物质中，并在设定条件下反应；

步骤5：后处理，得到最终产物。

6. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，

步骤1中，所述基体物质为含氧无机化合物；

优选地，步骤1中还加入溶剂，所述溶剂为极性有机溶剂，包括醇类，酮类，甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或多种，更优选为乙醇。

7. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，

步骤2中，所述配体为双配体，所述双配体为2-噻吩甲酰三氟丙酮、三苯基氧化磷，其质量比为(0.5~3.5):1，

优选地，所述溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或多种，更优选为与步骤1中所用溶剂相同。

8. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，

步骤3中，所述稀土化合物为氯化铕；

步骤4中，加料方式为滴加加入，所述设定条件包括反应温度为50~100℃，反应时间为0.5~4.0h。

9. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，

步骤5中，所述后处理包括反应结束后，降至室温，过滤，干燥，

优选地，干燥温度为65~130℃。

10. 根据权利要求1至4之一所述的杂化的稀土复合荧光材料或根据权利要求5至9之一所述的方法制得的杂化的稀土复合荧光材料，其荧光强度可达142000CPS，量子产率可达23.04%，平均荧光寿命为0.53~0.60ms。

一种有机无机杂化的稀土复合荧光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及荧光材料领域,特别涉及一种有机无机杂化的稀土配合物复合荧光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 稀土元素(rare earth elements)有“工业黄金”的美称。如今已经成为非常重要的战略资源,而我国一直是世界上闻名的稀土资源丰富的国家,随着新的科学技术的发展,工业上对稀土资源的应用开始迅猛发展,至今,稀土资源的应用产品已渗透到我们生活的方方面面,稀土元素现已广泛应用在有色冶金领域、石油化工领域、军事领域、玻璃陶瓷行业、磁性材料和各种功能性材料、轻工纺织行业,农业医药等领域。

[0003] 稀土元素是指元素周期表中ⅢB族,21号元素钪Sc、39号元素钇Y和57~71的镧La、铈Ce、镨Pr、钕Nd、钷Pm、钐Sm、铕Eu、钆Gd、铽Tb、镝Dy、钬Ho、铒Er、铥Tm、镱Yb、镥Lu,共17个元素。含有作为基质成分、激活剂、共激活剂或掺杂剂的稀土元素是稀土荧光材料的通称。

[0004] 稀土元素都具有4f电子层的电子结构是镧系元素的特点,4f壳层的电子数目不同是个元素之间的主要差别。稀土元素拥有电子轨道未充满的4f层,且外层的5s与5p电子对4f电子具有一定的屏蔽作用,使他们所受到晶体场的作用较小,又由于4f电子层上的电子具有很大的自旋耦合常数,使得J能级发生分裂,因此稀土配合物拥有丰富的电子能级从而拥有特殊的发光性能。

[0005] 稀土配合物荧光材料具有独特的分子结构、光致发光机制、强的荧光和单色性好等优点,在工业、农业、生物学等许多领域得到应用,但其光、热稳定性稍差,而且近年来因为稀土逐渐被作为战略资源,所以受到的重视越来越多,因此稀土价格不断增涨,且稀土配合物使用后回收困难,导致稀土配合物在很多方面的应用受到了较大的局限。

[0006] 因此,亟需开发一种荧光寿命长、制备方法简单、既降低成本又优化材料荧光性能的稀土配合物复合荧光材料,以此为人们研发新型高效发光材料提供新的解决途径。

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:一种有机无机杂化的稀土复合荧光材料及其制备方法,通过以铕离子作发光体,用三苯基氧化磷(TPPO)和2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)作为有机配体,并将碳酸钙作为基体,在设定条件下反应制备得到铕配合物复合荧光材料,并对得到的复合荧光材料进行表征,本发明不仅降低了发光材料的成本,而且制备的材料寿命长,量子产率高,荧光强度高,荧光性能良好,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,本发明提供一种杂化的稀土复合荧光材料,所述复合荧光材料的紫外可见光谱的最大吸收波长在340nm附近;

[0010] 其中,所述复合荧光材料包括稀土配合物以及基体,所述基体为含氧无机化合物。

[0011] 其中,所述基体包括乙酸钠、乙酸钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾

中的一种或几种，优选为碳酸钙。

[0012] 其中，所述稀土配合物为铕的配合物或铽的配合物，优选为铕的配合物。

[0013] 其中，所述稀土配合物为铕的双配体配合物，所述双配体为第一配体、第二配体，所述第一配体为 β -二酮类，包括乙酰丙酮，2-噻吩甲酰三氟丙酮，2,6-双(3-噻吩基-1,3-丙二酮基)吡啶，优选为2-噻吩甲酰三氟丙酮；所述第二配体为邻菲罗啉或三苯基氧化磷；更优选地，所述第二配体为三苯基氧化磷。

[0014] 第二方面，本发明还提供第一方面所述的杂化的稀土复合荧光材料的制备方法，该方法包括以下步骤：

[0015] 步骤1：预处理基体物质；

[0016] 步骤2：将配体溶于溶剂，得到溶液；

[0017] 步骤3：将步骤2的溶液与稀土化合物混合，得到混合液；

[0018] 步骤4：将步骤3的混合液加入到步骤1的基体物质中，并在设定条件下反应；

[0019] 步骤5：后处理，得到最终产物。

附图说明

[0020] 图1示出样品的紫外可见光谱图；

[0021] 图2示出样品的红外光谱；

[0022] 图3示出样品的荧光激发光谱；

[0023] 图4示出样品的荧光激发强度折线图；

[0024] 图5示出样品的荧光发射光谱图；

[0025] 图6示出样品的荧光发射折射图；

[0026] 图7示出样品的平均荧光寿命折线图；

[0027] 图8示出样品的XRD分析谱图；

[0028] 图9示出样品的量子产率折线图；

[0029] 图10示出样品的平均粒径变化曲线图。

具体实施方式

[0030] 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。

[0031] 以下详述本发明。

[0032] 根据本发明的第一方面，提供一种杂化的稀土复合荧光材料，所述复合荧光材料的紫外可见光谱的最大吸收波长在340nm附近；

[0033] 该复合荧光材料包括稀土配合物以及基体，所述基体为含氧无机化合物。

[0034] 其中，所述基体包括乙酸钠、乙酸钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或几种，优选为碳酸钙。

[0035] 其中，所述稀土配合物为铕的配合物或铽的配合物；

[0036] 优选地，所述稀土配合物为铕的配合物；所述铕的配合物为铕的双配体配合物，所述双配体为第一配体、第二配体，所述第一配体为 β -二酮类，包括乙酰丙酮，2-噻吩甲酰三氟丙酮，2,6-双(3-噻吩基-1,3-丙二酮基)吡啶，优选为2-噻吩甲酰三氟丙酮；所述第二配

体为邻菲罗啉或三苯基氧化磷；

[0037] 更优选地，所述第二配体为三苯基氧化磷(TPPO)。

[0038] 稀土有机荧光配合物的发光是无机发光、有机发光与生物发光的交叉学科，有着重要的理论研究意义及应用研究价值。人们对于稀土配合物中敏化发射的兴趣始于1942年，Weissman当时发现不同的 β -二酮类Eu配合物吸收紫外光后，出现了Eu离子的特征线状发射。在这二十年后由于激光光谱的出现，大量有关稀土荧光现象的研究在不同领域内展开。

[0039] β -二酮对稀土离子有很强的配位能力和较高的吸收系数，是研究稀土元素跃迁的优良配体。在稀土 β -二酮配合物中存在配体到中心离子(特别是铕离子、铽离子等离子)的高效能量传递，从而使这类配合物具有很高的发光效率。

[0040] 为了扩大稀土有机配合物的研究范围，寻找具有更好发光性能的材料，又研究了多元配体体系，比如第二配体(如含膦氧键化合物、含氮芳香杂环化合物等)的引入，而第二配体在发光过程中产生协同效应。

[0041] 稀土有机配合物由于其强的荧光和单色性好等优点，在工业、农业、生物学等许多领域得到应用，但其光、热稳定性稍差以及成本高的缺陷限制了它的实用化。

[0042] 因此，本发明人试图尝试加入含氧无机化合物基体作为内核，以期可以给稀土配合物提供相对稳定的环境，以展现其发光特性，并期望可以提高其发光性能以及改善其光、热稳定性。

[0043] 本发明人通过大量探索实验，研究了铕配合物与碱式碳酸盐复合发光材料，并对其结构、性能进行表征；

[0044] 本发明人惊喜地发现，以TTA(2-噻吩甲酰三氟丙酮)、TPPO(三苯基氧化磷)的铕配合物与碳酸钙基体复合的荧光材料，不仅改善了铕配合物的光、热稳定性，而且其荧光性能也有改善，包括荧光寿命较长，量子产率高，而且也降低了荧光材料的成本。

[0045] 本发明中，铕配合物复合荧光材料的荧光发射强度可达253600CPS，平均荧光寿命为0.53~0.60ms。

[0046] 根据本发明的第二方面，提供一种制备上述杂化的稀土复合荧光材料的方法，包括如下步骤：

[0047] 步骤1：预处理基体物质；

[0048] 步骤2：将配体溶于溶剂，得到溶液；

[0049] 步骤3：将步骤2的溶液与稀土化合物混合，得到混合液；

[0050] 步骤4：将步骤3的混合液加入到步骤1的基体物质中，并在设定条件下反应；

[0051] 步骤5：后处理，得到最终产物。

[0052] 步骤1，预处理基体物质；

[0053] 所述基体物质为含氧无机化合物，其包括乙酸钠、乙酸钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或几种；优选地，所述基体物质为碳酸钙；

[0054] 在一个优选的实施方式中，混合之前，先将基体物质烘干，干燥1~3h。

[0055] 本发明人经过实验发现，水会影响铕离子与配体的络合，最终会影响复合荧光材料的性能；由于碳酸钙容易吸水，因此，要对碳酸钙进行干燥除去水分。

[0056] 本发明中，碳酸钙为基体，作为碱和内核，使得铕配合物吸附和/或结合于碳酸钙

的表面,从而得到复合荧光材料。

[0057] 本发明中,所述碳酸钙粉末可以为商购也可以为自行制备获得。

[0058] 在本发明中,碳酸钙的粒径为30~80nm。

[0059] 不受任何理论的束缚,本发明人认为,使用纳米级碳酸钙粉末作为碱式盐获得的荧光材料也会随之有更小的粒度,同时,纳米级碳酸钙的比表面积更大,能够吸附和/或结合更多的稀土配合物,从而能够增加产物的荧光强度,而粒径分布均匀的纳米碳酸钙能够获得性能稳定均一的荧光材料。

[0060] 本发明中,步骤1中预处理还包括将干燥好的碳酸钙加入溶剂中超声振荡,所述溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或多种,优选为乙醇,更优选为无水乙醇。

[0061] 本发明人发现,乙醇做溶剂,溶解性更好,而且,在制备复合荧光材料时,比较容易控制有利的温度。

[0062] 本发明中,乙醇的用量没有特别限制,满足将原料全部溶解即可。

[0063] 在一个优选的实施方式中,将碳酸钙、乙醇混合,搅拌均匀后,还用超声波振荡30min,使得碳酸钙颗粒分散更均匀,使最终制得复合荧光材料性能更好。

[0064] 本发明中,碳酸钙与乙醇的用量比为1g:(5~20)mL。

[0065] 步骤2,将配体溶于溶剂,得到溶液。

[0066] 所述配体为双配体,所述双配体为第一配体、第二配体,所述第一配体为 β -二酮类,包括乙酰丙酮,2-噻吩甲酰三氟丙酮,2,6-双(3-噻吩基-1,3-丙二酮基)吡啶,优选为2-噻吩甲酰三氟丙酮;所述第二配体为邻菲罗啉、三苯基氧化磷;更优选地,所述第二配体为三苯基氧化磷;

[0067] 在一个优选的实施方式中,第一配体为2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA);第二配体为三苯基氧化磷(TPPO),其质量比为(0.5~3.5):1,更优选为(1~2.5):1,如1.2:1。

[0068] β -二酮类化合物分子内酮式-烯醇式间的转变赋予其许多独特的配位化学性质,同时它也是一类典型的金属螯合剂,具有较大光吸收系数和适当的共轭体系,与稀土离子配位后,可以有效的敏化稀土离子发光。稀土配合物中的取代基对发光效率会产生很大影响。它们与铕离子Eu³⁺形成稳定的六元环,直接吸收光能并有效地传递能量。

[0069] Eu³⁺为多配位的离子,除了有满足电荷平衡的有机负离子作第一配体外,一般还有满足多配位要求的第二配体,第二配体多为中性配体。

[0070] 中性配体主要通过参与能量传递和影响中心配体第一激发三重态的寿命来影响铕配合物的光致发光效率和荧光强度。在发光配合物的结构中引入第二配体,可使材料的发光亮度得到明显提高。

[0071] 本发明中,通过研究采用TPPO作为第二配体时,可使得最终得到的复合荧光材料的性能更好。

[0072] 本发明中,将TTA与TPPO混合时,需要加入溶剂,所述溶剂为所述溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或多种,优选为乙醇,更优选为无水乙醇。

[0073] 步骤2中,无水乙醇的用量为TTA和TPPO的质量之和与无水乙醇的体积比为0.5g:(5~25)mL。一方面,无水乙醇的量要满足将TTA和TPPO全部溶解,另一方面,无水乙醇的量要使得TTA和TPPO处在一定浓度内,以有利于后续反应的进行。

[0074] 步骤3,将步骤2的溶液与稀土化合物混合,得到混合液;

- [0075] 所述稀土化合物为氯化铕；本发明中所述氯化铕为六水合氯化铕；
- [0076] 在一个优选的实施方式中，将稀土化合物加入到步骤2的溶液中采用超声振荡30min，使得稀土化合物全部溶解。
- [0077] 本发明人认为，利用超声的机械效应、温热效应、空化作用，使得稀土化合物溶解的更彻底，与双配体混合的更均匀。
- [0078] 步骤4，将步骤3的混合液加入到步骤1的基体物质中，并在设定条件下反应。
- [0079] 在一个优选的实施方式中，碳酸钙与六水合氯化铕的质量比为(5~100)：1，优选为(10~80)：1。
- [0080] 本发明人发现，碳酸钙的用量影响着复合荧光材料的荧光强度的大小以及荧光寿命的长短。碳酸钙的量太多，会降低复合荧光材料的性能；碳酸钙的量太少，又不能很好地改善复合荧光材料的热稳定性，因此，碳酸钙与氯化铕的质量比优选为(10~80)：1。
- [0081] 本发明中所用氯化铕为六水合氯化铕。
- [0082] 在一个优选的实施方式中，将步骤3的混合液滴加加入到步骤1的基体物质中。
- [0083] 本发明人发现，采用滴加方式将步骤3的混合液加入到基体物质碳酸钙中，使得碳酸钙与稀土化合物及其配体混合均匀，使得最终得到的有机无机杂化的稀土配合物复合荧光材料的荧光性能更好。
- [0084] 步骤4中，反应温度为50~100℃，优选为回流反应，反应时间为0.5~4.0h。
- [0085] 步骤4中，反应时间优选为2.0h。
- [0086] 本发明人发现，反应时间的长短会影响最终复合荧光材料的性能。本发明中，更优选反应时间为2.0h。所得到的复合荧光材料的荧光性能较好以及荧光寿命较长。
- [0087] 步骤5，后处理，得到最终产物。
- [0088] 所述后处理包括反应结束后，降至室温，过滤，干燥，
- [0089] 优选地，干燥温度为65~130℃。
- [0090] 本发明中，过滤方式没有特别限制，常规的过滤方式都可以，本发明中采用趁热抽滤。
- [0091] 本发明人发现，采用趁热抽滤，所得到的最后产物的荧光性能更好。这可能是因为趁热抽滤可以将一些杂质留到滤液中，从而减少一些杂质对产物的荧光性能的不利影响。
- [0092] 本发明中，干燥方式没有特别限制，可以采用红外、烘箱、真空干燥箱，本发明中采用烘箱，干燥温度更优选为80~120℃。
- [0093] 根据本发明的方法，制得的碳酸钙基铕配合物复合荧光材料的荧光强度大，能够达到253600CPS，荧光寿命长，能够达到0.58ms，量子产率高，能达到27.09%。
- [0094] 本发明人认为，不受任何理论的束缚，根据本发明制得的碳酸钙基铕配合物复合荧光材料的荧光强度显著增大，荧光寿命显著延长，是由于铕配合物在碳酸钙粉末表面受到碳酸钙粉末带来的空间位阻，而使铕配合物的结构发生变化，如键角、键长等发生变化，同时也有可能是配合物与铕的配位数发生变化，从而使铕配合物复合荧光材料的荧光强度和荧光寿命得到显著增强和延长。
- [0095] 本发明制备的有机无机杂化的稀土铕配合物复合荧光材料，其红外光谱图中，碳酸钙位于 875 和 712cm^{-1} 的两个特征振动吸收峰能够在材料中显示，说明碳酸钙存在于材料中。

[0096] 根据本发明提供的有机无机杂化的稀土复合荧光材料及其制备方法,具有以下有益效果:

[0097] (1) 所述复合荧光材料的制备方法简便易行;

[0098] (2) 所述复合荧光材料荧光激发强度高,荧光发射强度高,量子产率高,荧光寿命长;

[0099] (3) 使用本发明方法制备的复合荧光材料粒径均匀,能够控制在适当的粒径范围内;

[0100] (4) 本发明的复合荧光材料成本低,热稳定性好,有望成为耐高温器件中一种良好的发光体。

[0101] 实施例

[0102] 实施例1

[0103] 称取干燥好的0.9991g碳酸钙于50ml烧杯中,加入10ml无水乙醇,放入超声波清洗机,用保鲜纸封上烧杯口,进行超声震荡30min;

[0104] 分别称取0.2770g的TPPO和0.3318g的TTA,加入到烧杯内,然后加入20mL无水乙醇,搅拌溶解;

[0105] 称取0.1300g六水合氯化铕,加入到上述配体溶液中,搅拌均匀,再超声振荡30min,得到混合溶液,并转移到加料漏斗内;

[0106] 将处理好的碳酸钙加入到反应瓶内,将反应瓶置于加热套内,开启搅拌,并接好回流装置,然后向反应瓶内滴加步骤3中的溶液,10min滴加完毕,加热至回流反应,反应2h;

[0107] 反应完毕,降至室温,过滤,将得到的滤饼放入烘箱内干燥,温度为110℃,干燥2h,得到产物;记为E1。

[0108] 实施例2

[0109] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为2.0097g;得到的产物记为E2。

[0110] 实施例3

[0111] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为3.0091g;得到的产物记为E3。

[0112] 实施例4

[0113] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为4.0174g;得到的产物记为E4。

[0114] 实施例5

[0115] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为5.0096g;得到的产物记为E5。

[0116] 实施例6

[0117] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为6.0050g;得到的产物记为E6。

[0118] 实施例7

[0119] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为7.0094g;得到的产物记为E7。

[0120] 实施例8

[0121] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为8.0099g;得到的产物记为E8。

[0122] 实施例9

[0123] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为9.0048g;得到的产物记为E9。

[0124] 实施例10

[0125] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于碳酸钙的用量不同,本实施例碳酸钙的用量为10.0006g;得到的产物记为E10。

[0126] 实验例

[0127] 实验例1 样品的紫外可见光谱分析

[0128] 对实施例1~10制得复合物产品进行紫外分析,用TU-1901双光束紫外可见分光光度计进行液相紫外光谱的测定,在200~600nm范围内测定紫外吸收光谱,结果如图1所示。

[0129] 由图1可知,对制备的配合物进行定性分析,与纯样碳酸钙(空白对照)进行对比,由图可知随着无水碳酸钙质量的增加,最大吸收波长会发生一定变化,且随着无水碳酸钙质量增加,吸收峰也会发生些许变化,但变化都不大。由图可知,约在342nm出现了复合材料的最大吸收波长。

[0130] 实验例2 样品的红外光谱分析

[0131] 测试实施例1~10制得复合物产品红外光谱,结果如图2所示。红外光谱用制备的稀土铕配合物复合荧光材料和溴化钾以1:100比例混合研磨后干燥,在压片机上压片,用傅立叶变换红外光谱(Nicolet iS50)在4000cm⁻¹~400cm⁻¹范围进行测定。

[0132] 碳酸钙在3451cm⁻¹,1420cm⁻¹,876cm⁻¹,712cm⁻¹存在特征吸收峰,由图2可知,在1420cm⁻¹附近有一强吸收峰为碳酸钙的峰,说明复合荧光材料中有碳酸钙存在;由图可知,随着无水碳酸钙质量的增加,峰型变化不大。在1617cm⁻¹出现配体的特征吸收峰,说明铕配合物已与碳酸钙形成铕配合物/碳酸钙复合荧光材料。

[0133] 实验例3 样品的荧光激发光谱

[0134] 荧光光谱采用的是FM4NIR TCSPC荧光光谱仪,为了消除仪器光源带来的影响使用了400nm的减光片。荧光光谱仪的入射和发射狭缝均为1nm,通过使用10倍的减光片用来降低光源强度。该配合物激发光谱的测定是以 $\lambda_{em}=613\text{nm}$ 为激发检测波长。

[0135] 图3表示实施例1~10产物的荧光激发光谱;

[0136] 图4示出实施例1~10产物的荧光激发强度折线图;

[0137] 由图3和图4可知,随着无水碳酸钙质量的增加,峰变得越来越小,激发强度也随之下降,可得无水碳酸钙的用量会影响铕配合物的荧光性能。

[0138] 实验例4 样品的荧光发射图谱

[0139] 图5示出实施例1~实施例10产物(复合荧光材料)的荧光发射光谱图, $\lambda_{ex}=368\text{nm}$ 为发射检测波长;

[0140] 图6示出实施例1~实施例10产物(复合荧光材料)的荧光发射折射图; $\lambda_{ex}=368\text{nm}$ 为发射检测波长;

[0141] 由图5和图6可以得知,发射强度随着无水碳酸钙质量的增加而降低,在碳酸钙的

质量为1g时发射强度最大,随后随着氯化铕用量的增加,发射强度降低,可以在613nm处看到最大吸收峰,就是荧光激发波长。

[0142] 实验例5 样品的荧光寿命图

[0143] 荧光寿命的测试使用LED激发光源,采集10000个光子,荧光寿命曲线采用二级拟合方法。

[0144] 表1示出实施例2~10的复合物荧光材料的平均荧光寿命;

[0145] 图7示出实施例2~10的复合物荧光材料的平均荧光寿命折线图;

[0146] 表1实施例2~10的产物的平均荧光寿命

[0147]

编号	CHISQ	T ₁ /ms	T ₂ /ms	平均寿命/ms
E2	1.00621	0.39212	0.67718	0.53308
E3	1.17160	0.40021	0.67718	0.53308
E4	1.10611	0.38647	0.65373	0.53911
E5	1.13045	0.42665	0.68241	0.55352
E6	1.21540	0.44967	0.69928	0.55997
E7	1.03960	0.42540	0.68630	0.56918
E8	1.20239	0.46567	0.73357	0.58377
E9	1.11829	0.42949	0.73357	0.55976
E10	1.17160	0.40021	0.65373	0.55328

[0148] 由图7和表1可得,荧光平均寿命随着碳酸钙用量的增加呈现出先升高后下降的趋势,并在8g时达到峰值,8g以后再增加无水碳酸钙的用量荧光寿命反而下降,因此得出在碳酸钙用量在8g时效果最好,即碳酸钙与无水氯化铕的质量比为61.5时效果最好,4~8g时荧光寿命随着无水碳酸钙量增加而增大。

[0149] 实验例6 样品的XRD分析

[0150] 测定实施例2~10制得的复合物产品的XRD谱图并与标准衍射图谱卡对比,结果如图8所示。XRD测定时使用8度每分钟进行扫描。

[0151] 由图8可见,由图可知不同质量的无水碳酸钙制备的复合荧光材料的峰都非常明显且均在29.49°左右,与纯样相比略有移动,但变化都不大,说明无水碳酸钙添加量的多少对峰位置的影响不大。

[0152] 实验例7 样品的荧光量子产率分析

[0153] 荧光量子产率(Yf)即荧光物质吸光后所发射的荧光的光子数与所吸收的激发光的光子数之比值。YF的数值越大则化合物的荧光越强,而无荧光的物质的荧光量子产率却等于或非常接近于零。

[0154] 荧光量子产率采用参比法测定。在相同激发条件下,分别测定待测荧光式样和已知量子产率的参比荧光标准物质两种样品的积分荧光强度以及对一相同激发波长的入射光的吸光度。

[0155] 实施例2~实施例10产物的量子产率见表2及图9量子产率折线图。该试验的激发波长是以 $\lambda_{ex}=368\text{nm}$ 为激发检测波长,以 $\lambda_{ex}=613\text{nm}$ 为发射检测波长。

[0156] 表2实施例2~10产物的量子产率

[0157]

编号	波长/nm	Abs	量子产率/a.u.
E2	614	0.029	22.97
E3	614	0.035	26.00
E4	614	0.049	25.50
E5	614	0.041	24.68
E6	614	0.043	26.66
E7	614	0.043	26.44
E8	614	0.042	23.04

[0158]

E9	614	0.038	26.67
E10	614	0.036	27.09

[0159] 从表2和图9中可以看出,量子产率有先上升再下降的趋势,较为无序,出现这种情况的原因可能是因为样品放置时间过长,但总体量子产率都很高,均在20以上。

[0160] 实验例8 激光粒度分析

[0161] 对实施例1~实施例10的产物进行激光粒度分析,结果如表3和图10所示。

[0162] 表3示出样品的粒径范围表;

[0163] 图10示出样品的粒径范围折线图。

[0164] 表3示出样品的粒径范围表

[0165]

编号	各样品的平均粒径/nm
空白CaCO ₃	214.4
E1	2351.1
E2	2871.2
E3	2936.4
E4	2966.5
E5	1249.2
E6	2945.2
E7	1757.4
E8	1470.2
E9	2310.5
E10	4709.9

[0166] 从表3和图10可以看出,随着无水碳酸钙用量的增加,复合材料的粒径有增有减,10g达到最大,当碳酸钙质量为5g和8g又上升。本发明人发现碳酸钙表面吸附稀土配合物的量不同从而导致吸附后的粒径有的很大,有的很小。随着无水碳酸钙量的增加,吸附在碳酸钙表面的配合物量会增多,所以使得制备的复合材料粒径不断增大。达到峰值后又下降,也有可能是产品放置时间过长出现了团聚现象,导致部分铕配合物表面出现颗粒大小不均匀的现象,从而使得有些样品粒径较大,有些样品粒径较小,从而导致样品粒径大小不一。

[0167] 由以上可知,本发明不仅制出有机无机杂化的铕配合物复合荧光材料,而且经表

征可知产物的性能优异,荧光量子效率较高,荧光性能良好。本发明使用廉价的碳酸钙和TTA、TPPO合成稀土复合材料,降低了发光材料的成本,而且制备的材料寿命长,量子产率高,荧光性能好,拓宽了稀土铕配合物的研究范围。

[0168] 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。

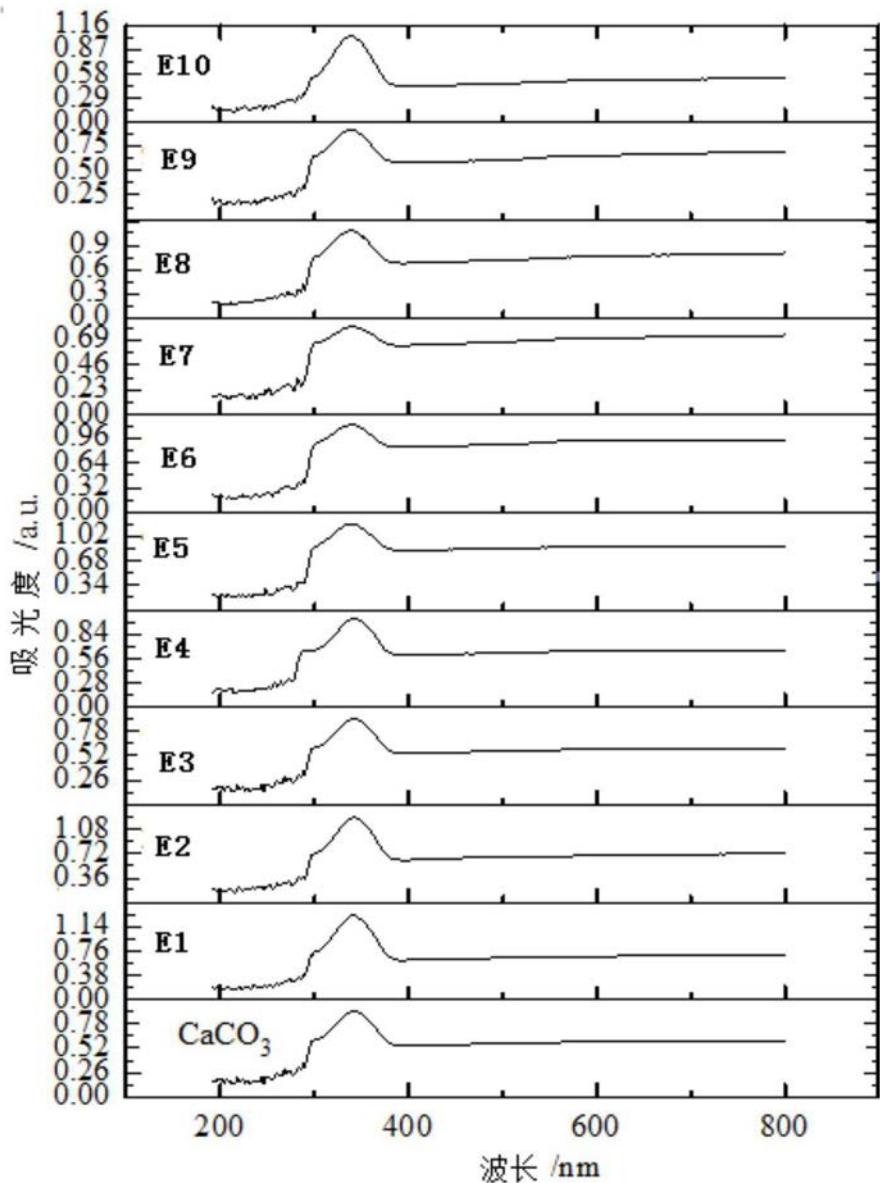


图1

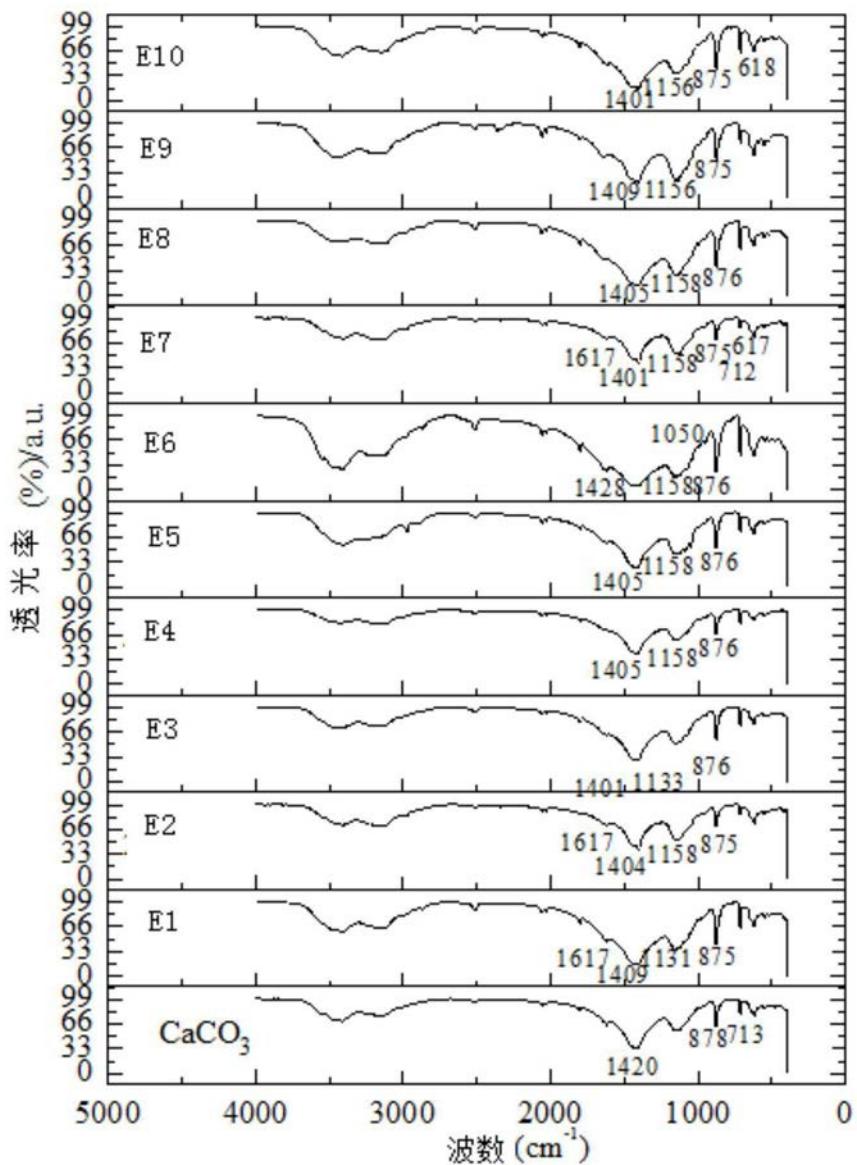


图2

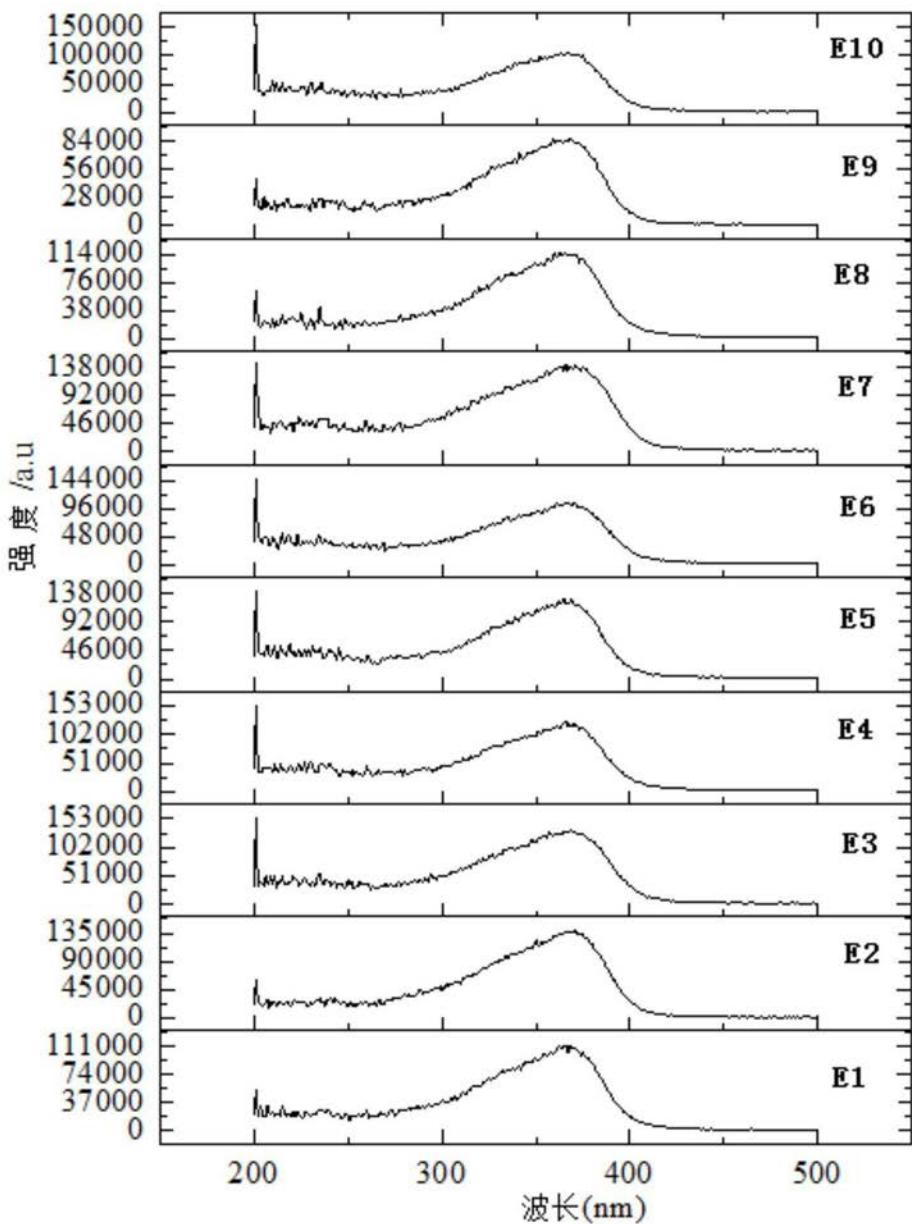


图3

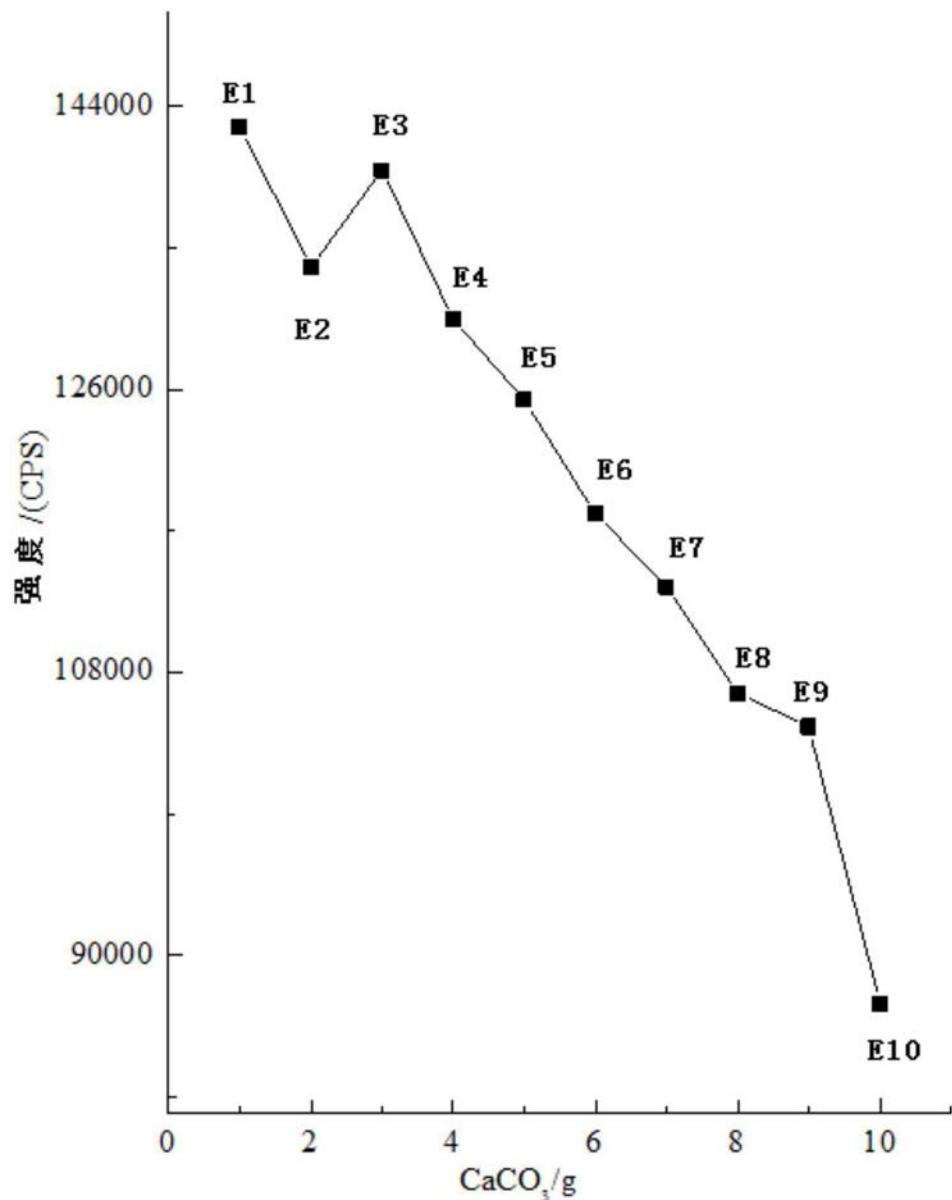


图4

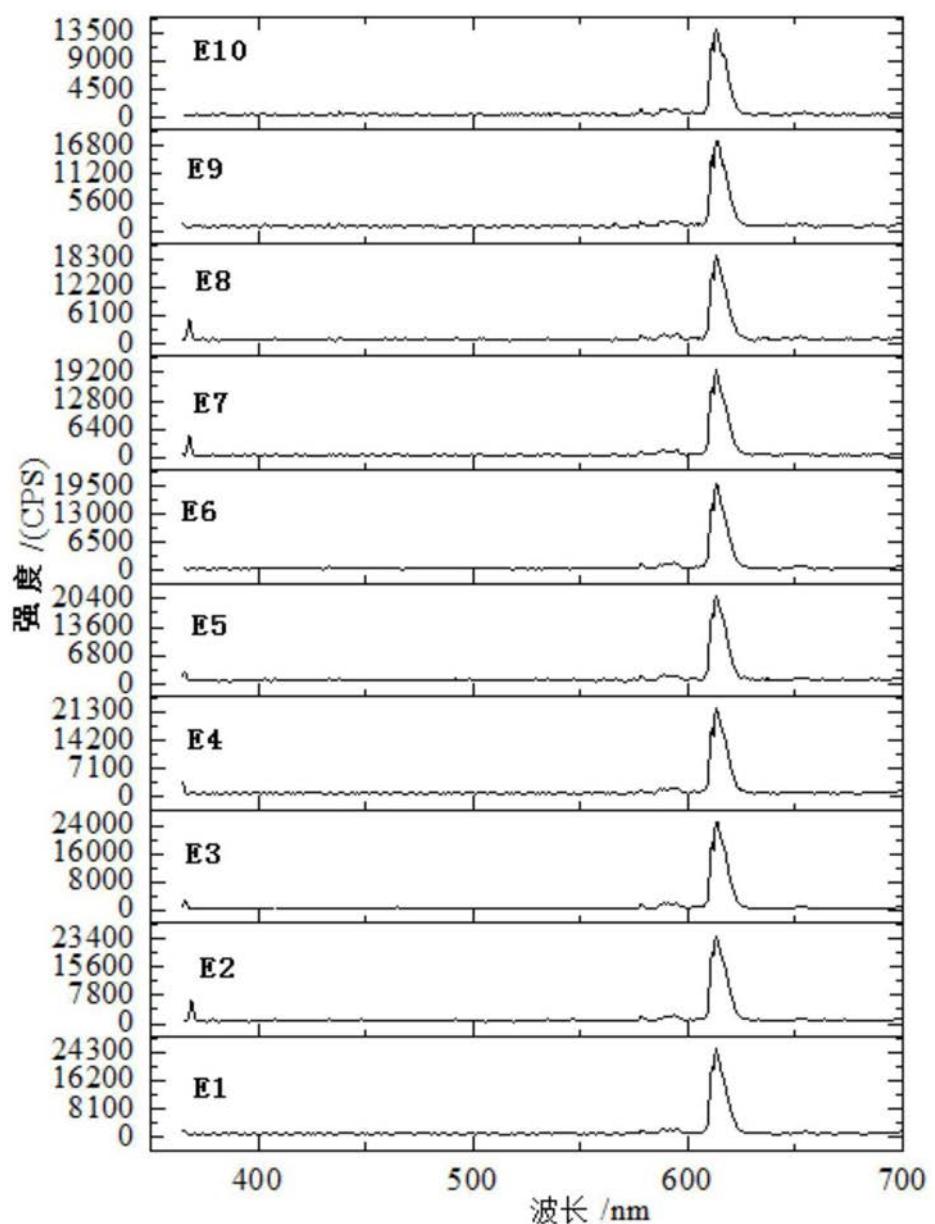


图5

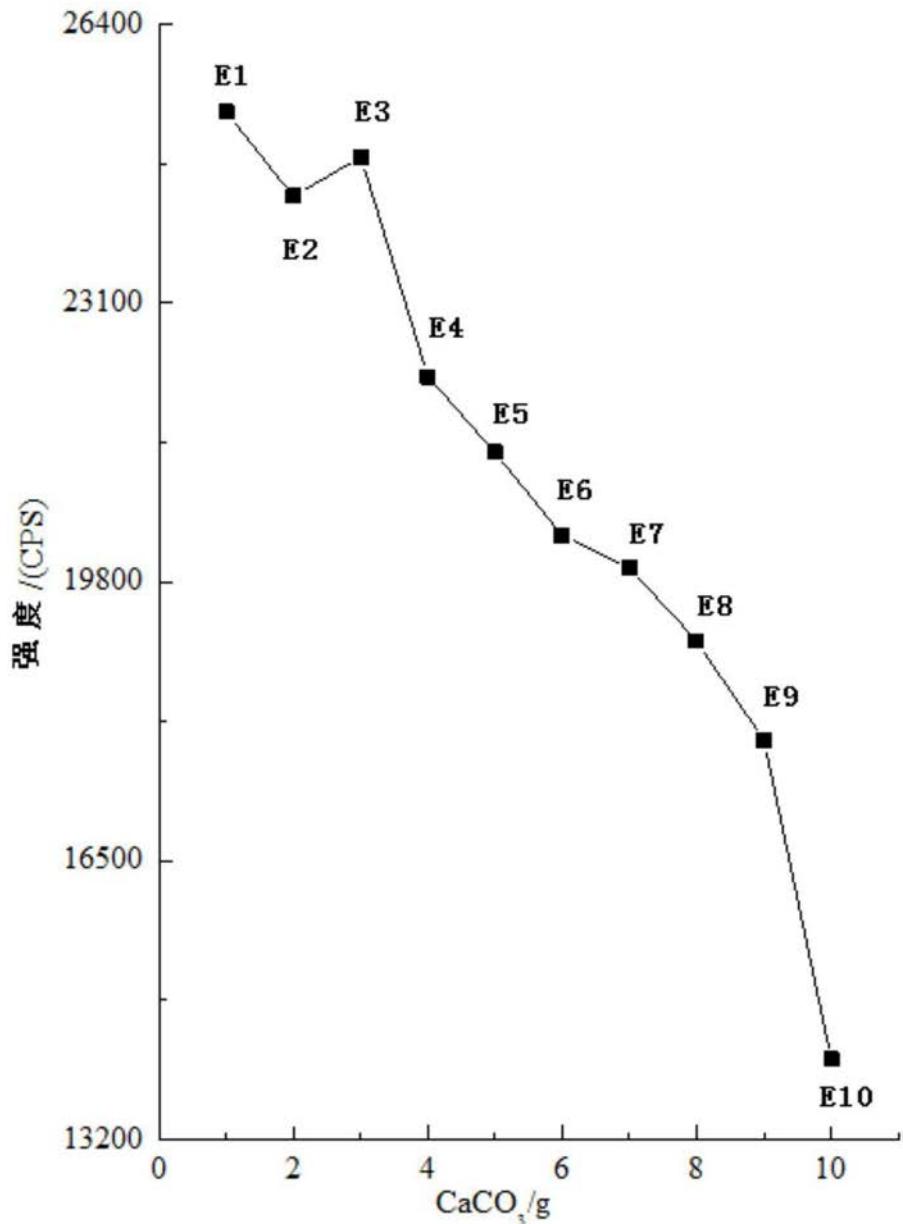


图6

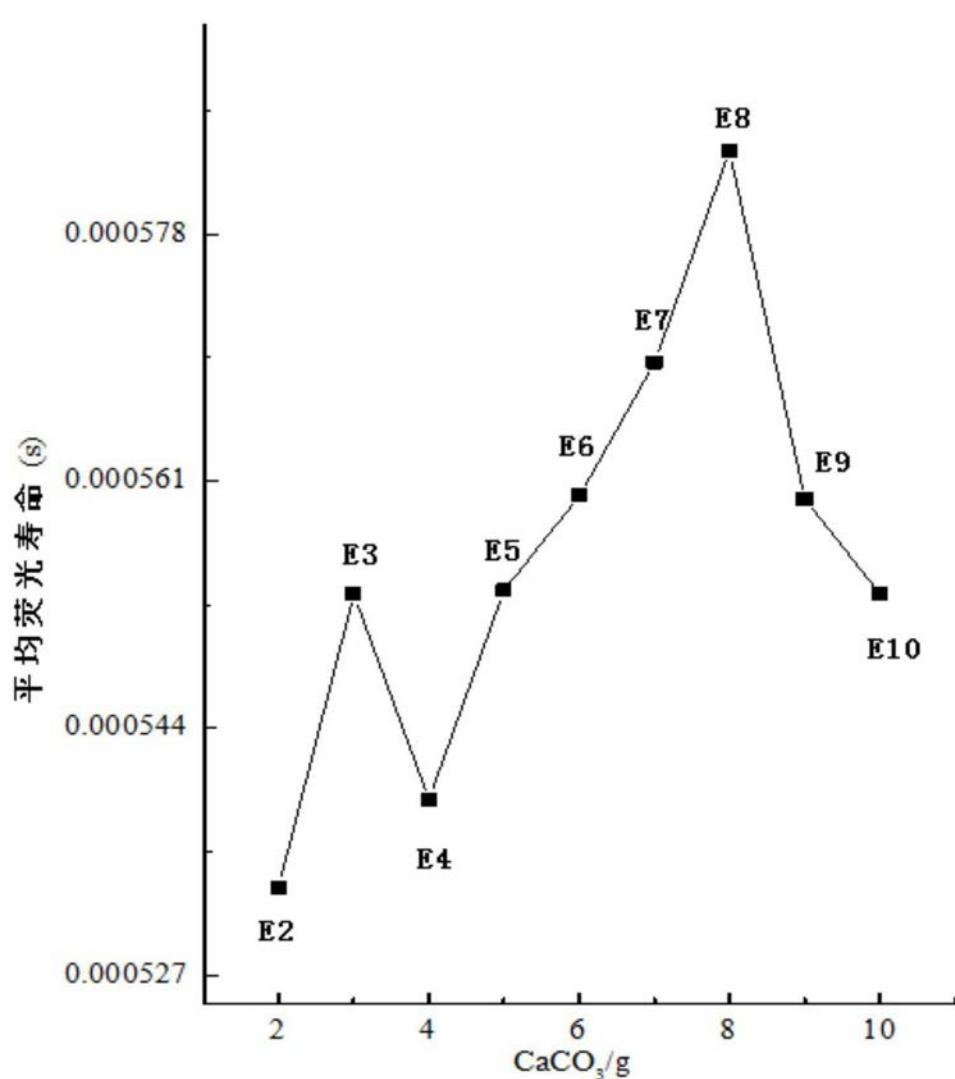


图7

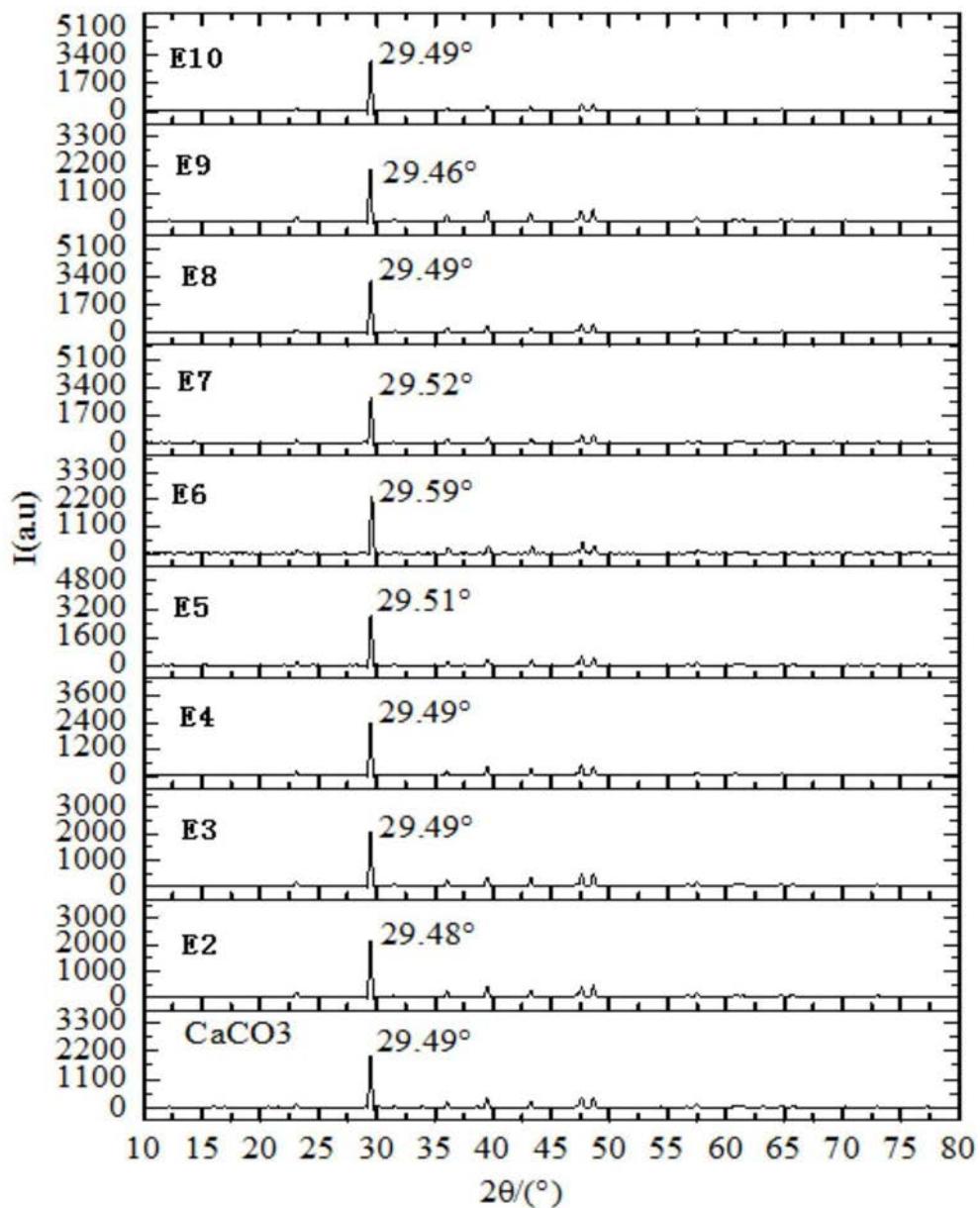


图8

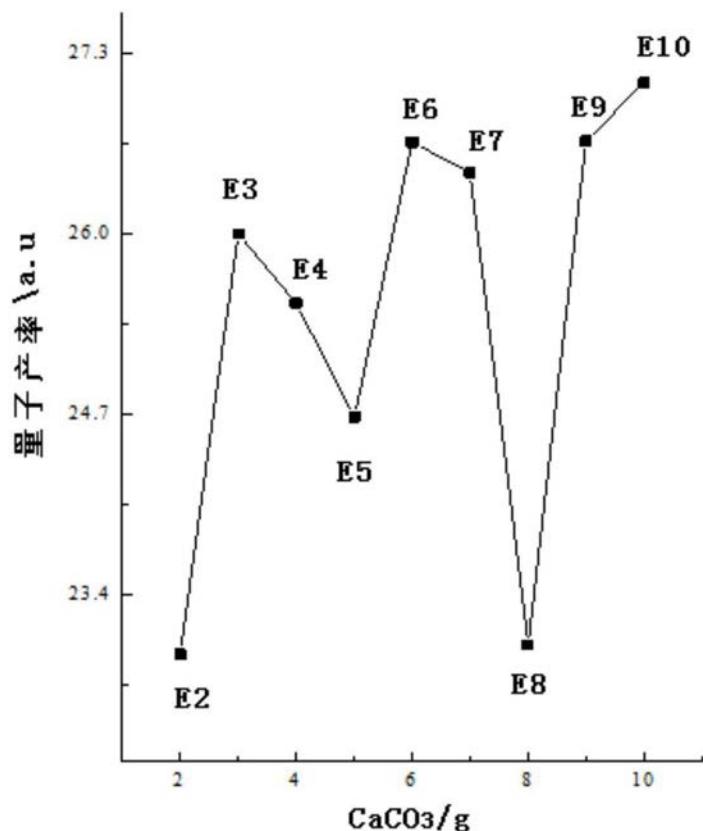


图9

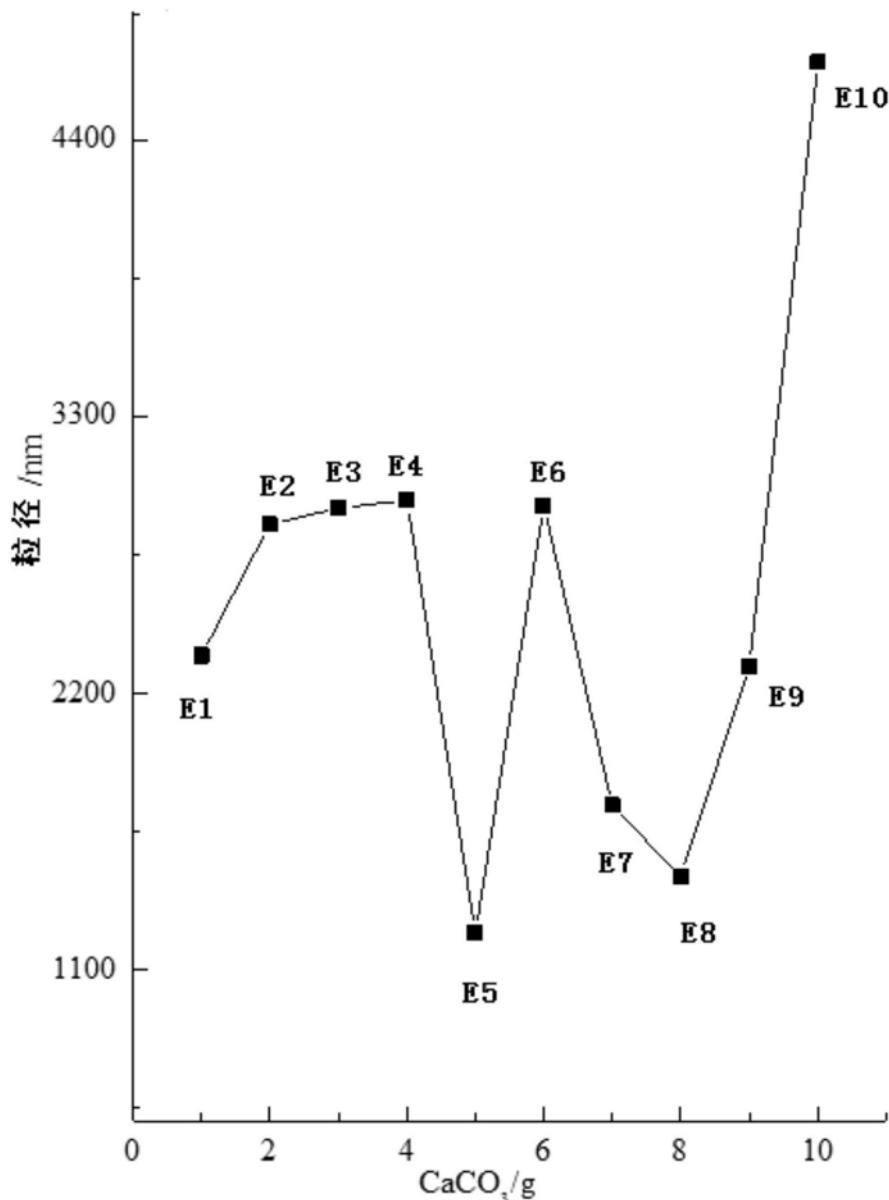


图10

专利名称(译)	一种有机无机杂化的稀土复合荧光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN110655915A	公开(公告)日	2020-01-07
申请号	CN201810697635.X	申请日	2018-06-29
[标]申请(专利权)人(译)	阜阳师范学院		
申请(专利权)人(译)	阜阳师范学院		
当前申请(专利权)人(译)	阜阳师范学院		
[标]发明人	陶栋梁 金凤 宋苗苗 王永忠 姜广鹏 陈继堂 张琳 崔玉民 张宏 李慧泉		
发明人	陶栋梁 金凤 宋苗苗 王永忠 姜广鹏 陈继堂 张琳 崔玉民 张宏 李慧泉		
IPC分类号	C09K11/06 C09K11/02		
CPC分类号	C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/182		
代理人(译)	路永斌 刘冬梅		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供了一种有机无机杂化的稀土复合荧光材料及其制备方法，通过以铕离子作发光体，用三苯基氧化磷(TPPO)和2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)作为有机配体，并将碳酸钙作为基体，在设定条件下制备得到铕配合物复合红色荧光材料，并对得到的复合荧光材料进行表征，本发明不仅降低了发光材料的成本，而且制备的材料寿命长，荧光性能良好。

编号	波长/nm	Abs	量子产率/a.u.
E2	614	0.029	22.97
E3	614	0.035	26.00
E4	614	0.049	25.50
E5	614	0.041	24.68
E6	614	0.043	26.66
E7	614	0.043	26.44
E8	614	0.042	23.04