



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106939162 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 11

(21) 申请号 201610000962. 6

(22) 申请日 2016. 01. 04

(71) 申请人 内蒙古大学

地址 010021 内蒙古自治区呼和浩特市赛罕
区大学西路 235 号内蒙古大学

(72) 发明人 李文先 郑玉山 宝金荣 冯淑艳
白娟 付志芳

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C09K 11/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

SiO₂@ Tb(phen-Si)L 核壳结构纳米发光复合
材料的合成方法

(57) 摘要

一种 SiO₂@ Tb(phen-Si)L 核壳结构纳米发光复合材料的合成方法。以粒径为 500nm 的 SiO₂ 微球为内核,用 phen-Si 修饰。以亚砷和高氯酸铽有机配合物为包覆层,合成 SiO₂@ Tb(phen-Si)L 核-壳型稀土纳米发光复合物。本发明属于稀土有机发光材料领域。主要解决的问题是将以往的 SiO₂掺杂类型的稀土发光材料做成核壳型稀土发光材料。具体方法是用硅烷偶联剂 phen-Si 做“分子桥”,使其一端与硅球连接,另一端的双 N 原子与稀土 Tb³⁺配位,同时亚砷配体也可以与 Tb³⁺配位,结果在 phen-Si 修饰的 SiO₂微球外层包覆上稀土亚砷配合物,得到两种新的 SiO₂₍₅₀₀₎@ Tb(Phen-Si) L₍₂₀₎, SiO₂₍₅₀₀₎@Eu(Phen-Si)L₍₁₀₀₎ 的 SiO₂核壳结构纳米发光复合材料。本发明材料制备方法简单,稀土有机配合物包覆层为纳米级,故高纯稀土用量极少,成本低。同时获得了发光性能优异的核壳结构纳米发光材料。

1.一种 $\text{SiO}_2@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}$ 核壳结构纳米发光复合材料的合成方法,其特征是以500纳米的 SiO_2 微球为内核,以 phen-Si(分子式为 $(\text{phen})-\text{N}-(\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3)_2$)和邻羧苯基羧甲基亚砷 $\text{L}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{SOCH}_2\text{COOH})$ 以及高氯酸铽的有机配合物为包覆层,采用先修饰 SiO_2 内核再自组装包覆稀土配合物的方法,合成 $\text{SiO}_{2(500)}@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}_{(20)}$ 和 $\text{SiO}_{2(500)}@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}_{(100)}$ 核-壳型稀土纳米复合物。

2.500纳米的 SiO_2 微球的制备及修饰方法:TEOS在乙醇和水的混合溶剂中用氨水调节碱度,水解缩合形成500nm粒径的二氧化硅微球,反应物的具体用量如下表所示:

表1 制备500nm粒径二氧化硅的反应条件

SiO_2 粒径	乙醇(ml)	H_2O (ml)	TEOS(ml)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ml)	反应时间(h)
500nm	5	2	0.5	0.65	2

SiO_2 微球的修饰方法:采用phen-Si,作为硅烷偶联剂,对 SiO_2 微球进行修饰,phen-Si分子中的一 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 与二氧化硅微球外层活性硅羟基发生水解反应,继而将phen-Si与硅球化学键连接,使phen-Si修饰在硅球表面,通过调节硅球与phen-Si的比例,可以很容易调节修饰层的厚度;实验过程如下:以phen-Si、 SiO_2 核与乙醇的比例为1g/1g/10ml的比例修饰粒径约为500nm硅球;将1.0g phen-Si溶于5ml无水乙醇,另将1.0g SiO_2 微球超生分散于5ml无水乙醇,加入5ml去离子水,氨水调节pH约9~10,将phen-Si的无水乙醇溶液缓慢滴入,磁力搅拌2h;离心,洗涤,干燥,备用,制备得修饰层厚度为15nm的硅球,表示为 $\text{SiO}_{2(500)}@(\text{Phen-Si})_{(15)}$;以phen-Si、 SiO_2 核与乙醇的比例为0.1g/0.1g/10ml的比例修饰粒径约为500nm硅球;将0.1g phen-Si溶于5ml无水乙醇,另将0.1g SiO_2 微球超生分散于5ml无水乙醇,加入5ml去离子水,氨水调节pH约9~10,将phen-Si的无水乙醇溶液缓慢滴入,磁力搅拌2.5h;离心,洗涤,干燥,备用,制备得修饰层厚度为65nm的硅球,表示为 $\text{SiO}_{2(500)}@(\text{Phen-Si})_{(65)}$ 。

3. $\text{SiO}_{2(500)}@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}_{(20)}$ 和 $\text{SiO}_{2(500)}@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}_{(100)}$ 核壳结构纳米发光复合材料的制备:将一定质量的两种修饰硅球($\text{SiO}_{2(500)}@(\text{Phen-Si})_{(15)}$ 和 $\text{SiO}_{2(500)}@(\text{Phen-Si})_{(65)}$)分散于20ml无水乙醇中,按照含phen-Si的物质的量,以phen-Si:邻羧苯基羧甲基亚砷 $\text{L}((\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{SOCH}_2\text{COOH})$:稀土离子的摩尔比为1:2:1的比例,亚砷稍过量,先将亚砷配体与修饰的硅球混合均匀,加热至80℃,滴入高氯酸铽的乙醇溶液,反应0.5h,冷却至室温后离心,洗涤,干燥,制备得到两种新的 $\text{SiO}_{2(500)}@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}_{(20)}$ 和 $\text{SiO}_{2(500)}@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}_{(100)}$ 核壳结构纳米发光复合材料。

SiO₂@ Tb(phen-Si)L核壳结构纳米发光复合材料的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于稀土发光材料领域,涉及核壳结构的SiO₂@ Tb(phen-Si)L发光材料的合成方法,由于采用廉价安全的SiO₂微球为内核,采用自组装的方法将高氯酸铽、邻羧苯基羧甲基亚砷L(C₆H₄(COOH)SOCH₂COOH),通过phen-Si(分子式为(phen)-N-(CONH(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃)₂)与SiO₂内核化学键连接在一起,形成SiO₂@ Tb(phen-Si)L核壳结构纳米发光复合材料。

背景技术

[0002] 核-壳型结构纳米复合粒子是一种构造新颖、由一种纳米材料通过化学键或其他相互作用将另一种纳米材料包覆起来而形成的纳米尺度的有序组装结构,是更高层次的纳米复合结构。由于核-壳型结构纳米粒子具有不同于任何一种单一物质的独特性质,引起越来越多人的关注。在颗粒表面包覆一层其它物质,通过改变包覆物结构、尺寸和粒子组成可以使被包覆颗粒具有磁、光、热、电、光电以及催化特性。核-壳结构对于发光材料性质的改变主要为增强其荧光强度、提高量子产率、增强稳定性等优势。复合材料中各组分虽然保持相对独立性,但核-壳复合材料的性质却不是各个组分性能的简单加和,而是在保持各个组分材料某些特点的基础上,具有产生组分间协同作用的综合性能,这充分弥补了单一材料的缺点,产生了单一材料所不具备的新的性能,开辟了材料设计方面的新局面。如上所述,纳米材料与普通大块材料相比具有很多优异的特点。所以近年来,随着纳米稀土复合发光材料的迅速发展,核-壳结构材料成为合成新型荧光材料所采用的一个重要手段,通过内核采用廉价材料从而使产品的成本得以降低。通过精确控制实验条件,可以根据需求制备出特定形貌、大小和功能的核/壳结构发光材料。这种核/壳结构发光材料在保留了原有荧光材料的发光性质之外,还具有核壳的稳定性、可调控性、自组装等很多独特的性质,应用前景广阔,因而受到广泛的重视。

[0003] 由于具有易于被制成球形单分散颗粒,粒径容易控制,合成成本低廉且低毒性等优势,SiO₂是目前应用最广泛的核壳结构的纳米粒子之一,基于纳米SiO₂的十分特殊的球状微粒结构,在作为核材料时,因其粒径分布窄,表面的Si-OH基团以及外部的氢键具有很强的反应活性,因而易与多种材料通过化学键和静电作用相结合,表现出优异的光、电、磁等特殊性能。同时由于球形SiO₂作为核的一个显著的优点,即可通过调节SiO₂核的尺寸及形状简单方便地控制最终复合物的大小和形貌。近十年作为纳米材料领域热门方向,SiO₂作为核结构的研究也越来越多,但是大部分的研究都是侧重于稀土无机发光材料作为包覆层,如稀土氧化物、稀土钒酸盐、磷酸盐、其他盐类等等。而对于稀土有机发光材料作为壳层的研究则不多,青岛大学的黄震等人将稀土配合物Eu(TTA)₃Phen·H₂O作为壳层包覆在SiO₂外面,得到了较纯稀土配合物荧光增强的核-壳纳米复合物;Xianmin Guo 和 Jean-Louis Canet等人将DPA(二十二碳五烯酸)衍生物DPAE甲烷硅基化后得到的DPAE-Si作为连接合成SiO₂@Ln(DPAE-Si)₃ (Ln= Eu³⁺, Tb³⁺)核/壳复合纳米材料,通过实现氨基的表面改性后,可以在生物纳米标记方面得到应用。

[0004] 对于核-壳材料的制备目前有主要有两种方法,其一是直接沉积,即通过将功能性材料直接沉积在二氧化硅微球表面形成一定厚度的壳层,这种方法虽然可以制备核-壳材料,但是其反应周期长,厚度不易控制,而且制备出的核-壳材料可能会在超声波作用下而解体。另外的方法是通过硅烷偶联剂将二氧化硅内核与外层功能材料通过化学键的作用连接起来,这样制备出的核-壳材料壳层厚度易控制,且化学键不易断裂,结构稳定。硅烷偶联剂是一种具有双反应官能团的化学有机物(通式为 RSiX_3),分子式中R为羧基、双氮等,可与稀土离子形成配位键;X为能够水解的有机基团,通过与纳米粒子表面的活性羟基水解缩合,形成硅氧键而连接到纳米粒子表面,如甲氧基、乙氧基等。总的来说,硅烷偶联剂在纳米粒子表面修饰的过程中,能够作为桥梁将两种性质差异很大的材料牢固地连续在一起,在内核和外层功能材料之间架起一个“分子桥”。本文中应用的硅烷偶联剂为氨基硅烷功能化的邻菲啰啉,是目前应用最广泛的硅烷偶联剂之一,它的优势在于可以通过邻菲啰啉基团中的双氮与稀土离子作用,制备发光性能优良的稀土配合物,同时由于其具有氨基硅烷的部分,可以与二氧化硅表面的羟基进行水解,从而达到稀土配合物包覆的目的。近几年,对其的应用主要集中于与TEOS反应合成为玻璃凝胶。2003年Koen Binnemans和Philip Lenaerts等人发表文章将phen-Si引入Eu-tta的二元配合物,加入TEOS后,合成出玻璃状的掺杂稀土杂化纳米复合物;Jing Feng和Jiang-Bo Yu等人利用phen-Si的特性将 β -二酮类稀土配合物合成为稀土杂化材料,成功解决了化学和热力学稳定性以及机械强度的问题。而对于通过phen-Si的修饰作用将稀土有机配合物包覆在硅球外层的核-壳材料的研究较少。总结前人的工作可知:亚砷类配合物兼具荧光性能强和溶解性较好等的优势,是一类应用性能非常高的稀土发光配合物,很有理论研究价值。

[0005] 基于phen-Si与亚砷的诸多优点,本发明采用 SiO_2 微球为内核,采用自组装的方法将高氯酸铽、邻羧苯基羧甲基亚砷L,通过phen-Si与 SiO_2 内核化学键连接在一起,制备出不同包覆厚度的 $\text{SiO}_2@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}$ 核壳结构纳米发光复合材料,并通过各个核-壳纳米复合物的透射电镜和发光性能的测试,结果表明核-壳材料具有良好的发光性能。并且由于包覆层的厚度在纳米数量级,使稀土的用量减少,材料的成本降低。对于未来合成性能优良且成本低廉的稀土有机发光材料具有重大的意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种制备具有核壳结构的 $\text{SiO}_2@ \text{Tb}(\text{phen-Si})\text{L}$ 稀土有机发光材料的方法。

[0007] 用TEOS在乙醇和水的混合溶剂水解的方法制备约500nm粒径的二氧化硅微球。

[0008] SiO_2 微球的修饰方法:采用phen-Si作为硅烷偶联剂,对 SiO_2 微球进行修饰,phen-Si分子中的一 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 与二氧化硅微球外层活性硅羟基发生水解反应,继而将phen-Si与硅球化学键连接,使phen-Si修饰在硅球表面。通过调节硅球与phen-Si的比例,可以很容易调节修饰层的厚度。

[0009] 实验过程如下:以phen-Si、 SiO_2 核与乙醇的比例为1g/1g/10ml的比例修饰粒径约为500nm硅球。将1.0g phen-Si溶于5ml无水乙醇,另将1.0g SiO_2 微球超生分散于5ml无水乙醇,加入5ml去离子水,氨水调节pH约9~10,将phen-Si的无水乙醇溶液缓慢滴入,磁力搅拌2h。离心,洗涤,干燥,得到修饰层厚度为15nm的硅球,表示为 $\text{SiO}_2(500)@ (\text{Phen-Si})_{(15)}$ 。以

phen-Si、SiO₂核与乙醇的比例为0.1g/0.1g/10ml的比例修饰粒径约为500nm硅球。将0.1g phen-Si溶于5ml无水乙醇,另将0.1g SiO₂微球超生分散于5ml无水乙醇,加入5ml去离子水,氨水调节pH约9~10,将phen-Si的无水乙醇溶液缓慢滴入,磁力搅拌2.5h。离心,洗涤,得到修饰层厚度为65nm的硅球;表示为SiO₂(500)@(Phen-Si)₍₆₅₎。

[0010] 两种修饰结构均可以明显看到外层氨基硅烷的修饰层。且修饰后的硅球外表光滑,修饰层尺寸均匀,微球球形规整。

[0011] SiO₂(500)@(Phen-Si)₍₂₀₎和 SiO₂(500)@(Phen-Si)₍₁₀₀₎核壳结构纳米发光复合材料的制备:将一定质量的两种修饰硅球(SiO₂(500)@(Phen-Si)₍₁₅₎和SiO₂(500)@(Phen-Si)₍₆₅₎)分散于20ml无水乙醇中,按照含phen-Si的物质的量,以phen-Si:亚砷:稀土离子的摩尔比为1:2:1的比例,亚砷稍过量,先将亚砷配体与修饰的硅球混合均匀,加热至80℃,滴入高氯酸铽的乙醇溶液,反应0.5h,冷却至室温后离心,洗涤,干燥。制备得到两种新的SiO₂(500)@ Tb(phen-Si)L₍₂₀₎和SiO₂(500)@ Tb(phen-Si)L₍₁₀₀₎核壳结构纳米发光复合材料。

[0012] 本发明材料制备方法简单,设备简单,原料价格低廉,高纯稀土用量极少;使用的溶剂为水和乙醇、不污染环境、节省能源、易于工业化生产等特点,是一种理想的绿色工艺,重复性好。

[0013]

附图说明:

图1为SiO₂@ Tb(phen-Si)L核壳结构纳米发光复合材料的制备机理

图2为 二氧化硅微球的扫描电镜图:由图可知二氧化硅微球的粒径为500nm,并且二氧化硅微球的尺寸均匀,外表光滑。

[0014] 图3 为phen-Si修饰的SiO₂微球的TEM图:当 phen-Si、SiO₂核与乙醇的比例为1g/1g/10ml的条件下,500 nm的SiO₂核被phen-Si修饰的厚度为15纳米,表示为SiO₂(500)@(Phen-Si)₍₁₅₎。

[0015] 图4 为phen-Si修饰的SiO₂微球的TEM图:当 phen-Si、SiO₂核与乙醇的比例为0.1g/0.1g/10ml的条件下,500 nm的SiO₂核被phen-Si修饰的厚度为65纳米表示为SiO₂(500)@(phen-Si)₍₆₅₎。

[0016] 图5为 SiO₂(500)@Tb (phen-Si) L₍₂₀₎的TEM图。从图中可以明显看出包覆层的形态与图3有明显的不同,并且,包覆层的厚度与图3相比有明显的增加,说明稀土亚砷配合物通过phen-Si被连接到SiO₂微球的表面,形成了以稀土有机配合物为包覆层的核壳结构纳米发光复合物。

[0017] 图6为SiO₂(500)@ Tb (phen-Si) L₍₁₀₀₎的TEM图。从图中可以明显看出包覆层的形态与图4有明显的不同,并且,包覆层的厚度与图4相比有明显的增加,说明稀土亚砷配合物通过phen-Si被连接到SiO₂微球的表面,形成了以稀土有机配合物为包覆层的核壳结构纳米发光复合物。

[0018] 图7为Tb(phen-Si)₂·(ClO₄)₃·5H₂O 荧光发射光谱:测试条件为入射光和发射光狭缝宽度均为2.0nm,激发波长λ_{EX}为310nm 的条件下,测定的该样品的发射光谱图,从图中可以看出该样品具有较强的荧光性能。

[0019] 图8为SiO₂(500)@ Tb-Phen-Si-L₍₂₀₎核壳结构纳米发光复合物的荧光发射光谱图:测试条件为入射光和发射光狭缝宽度均为2.0nm,激发波长λ_{EX}为310nm 的条件下,测定的该

样品的发射光谱图,从图中可以看出该样品的荧光发射强度远大于图7的配合物,说明核壳结构的形成有利于提高荧光发射强度。

[0020]

具体实施方式:

实施例一

$\text{SiO}_2(500)@\text{Tb}(\text{Phen-Si})\text{L}_{(20)}$ 核壳结构纳米发光复合物的制备:以TEOS:乙醇:水:氨水=0.5ml:5ml:2ml:0.65ml,混合四种溶液,反应时间为2小时。得到500nm SiO_2 微球。将1.0g.phen-Si溶于5ml无水乙醇。另将1.0g.的500nm的 SiO_2 微球超生分散于5ml无水乙醇,加入5ml去离子水,用氨水调节pH约9~10。将phen-Si的无水乙醇溶液缓慢滴入,磁力搅拌2h。离心,洗涤,干燥,制备修饰层厚度为15nm phen-Si修饰的 SiO_2 微球 $\text{SiO}_2(500)@\text{Phen-Si}_{(15)}$;将上述修饰硅球溶于5ml乙醇中以phen-Si:亚砷: Tb^{3+} 的摩尔比为1:2:1的比例,先将亚砷配体与修饰的硅球混合均匀,加热至80℃,滴入高氯酸铽的乙醇溶液,反应0.5h,冷却至室温后离心,洗涤,干燥。制备得到 $\text{SiO}_2(500)@\text{Tb}(\text{Phen-Si})\text{L}_{(20)}$ 核壳结构纳米发光复合物。

[0021]

实施例二

$\text{SiO}_2(500)@\text{Tb}(\text{Phen-Si})\text{L}_{(100)}$ 核壳结构纳米发光复合物的制备:以TEOS:乙醇:水:氨水=0.5ml:5ml:2ml:0.65ml,混合四种溶液,反应时间为2小时。得到500nm SiO_2 微球。将0.1g phen-Si溶于5ml无水乙醇。另将0.1g的500nm的 SiO_2 微球超生分散于5ml无水乙醇,加入5ml去离子水,用氨水调节pH约9~10。将phen-Si的无水乙醇溶液缓慢滴入,磁力搅拌2.5h。离心,洗涤,干燥,制备修饰层厚度为60nm phen-Si修饰的 SiO_2 微球 $\text{SiO}_2(500)@\text{Phen-Si}_{(65)}$;将上述修饰硅球溶于5ml乙醇中以phen-Si:亚砷: Tb^{3+} 的摩尔比为1:2:1的比例,先将亚砷配体与修饰的硅球混合均匀,加热至75℃,滴入高氯酸铽的乙醇溶液,反应1.0h,冷却至室温后离心,洗涤,干燥。制备得到 $\text{SiO}_2(500)@\text{Tb}(\text{Phen-Si})\text{L}_{(100)}$ 核壳结构纳米发光复合物。

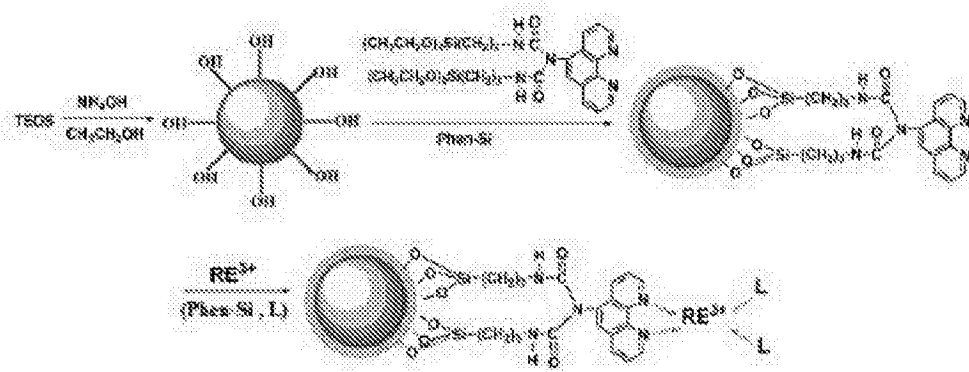


图1

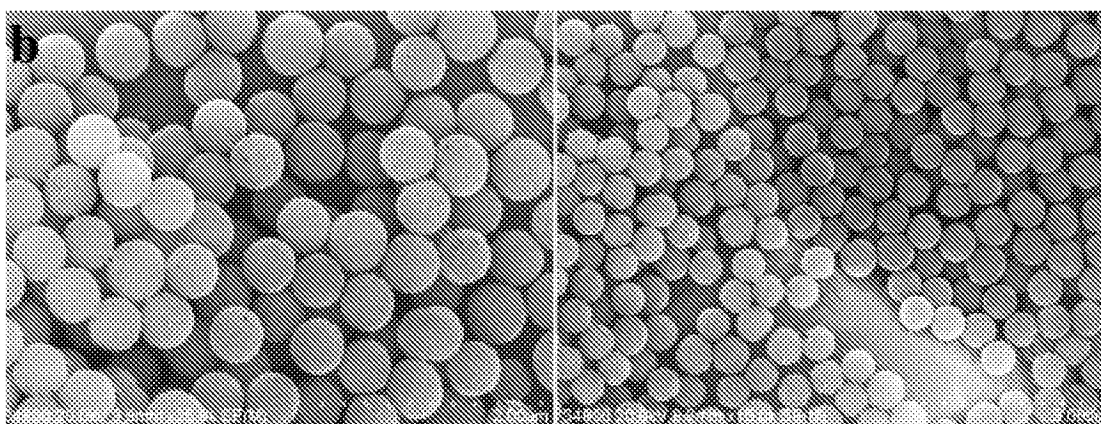


图2

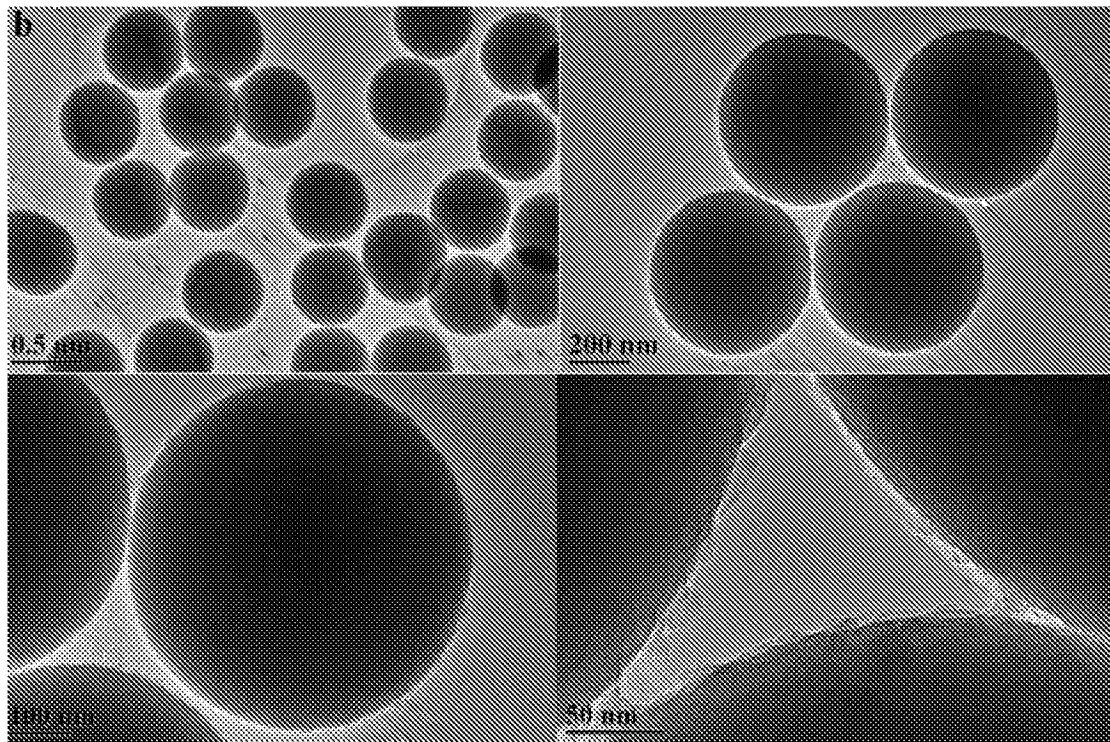


图3

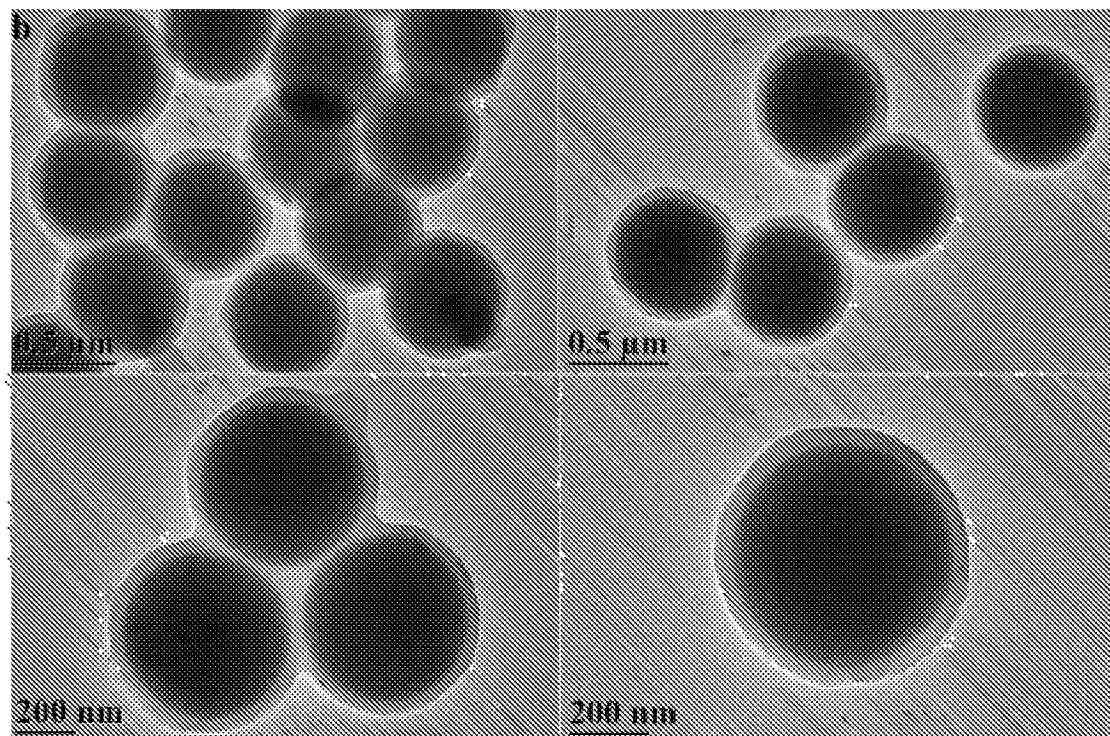


图4

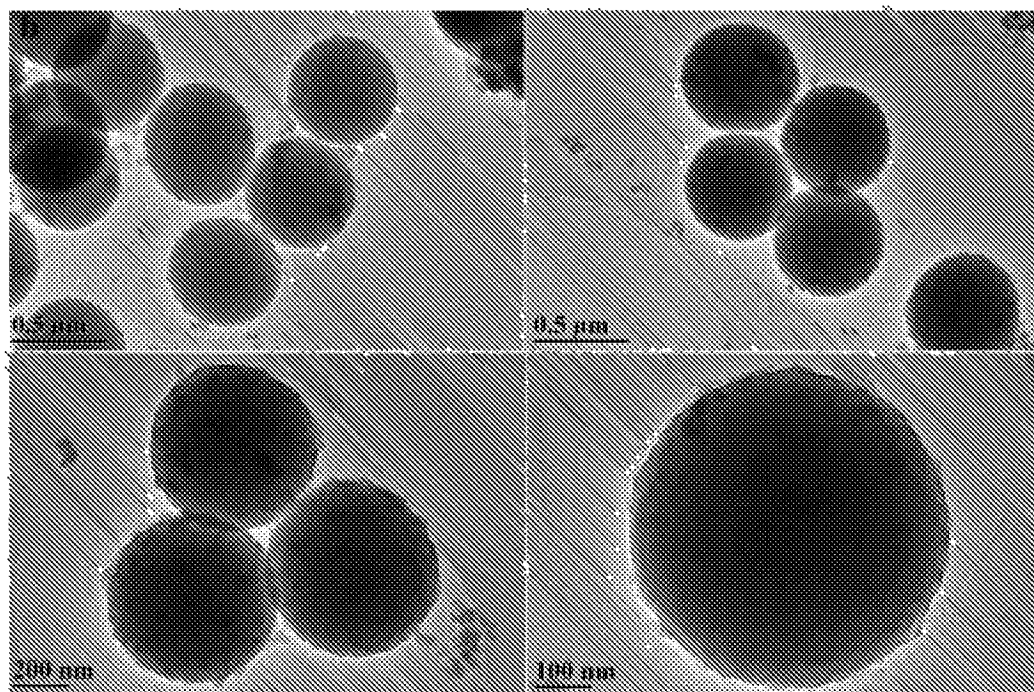


图5

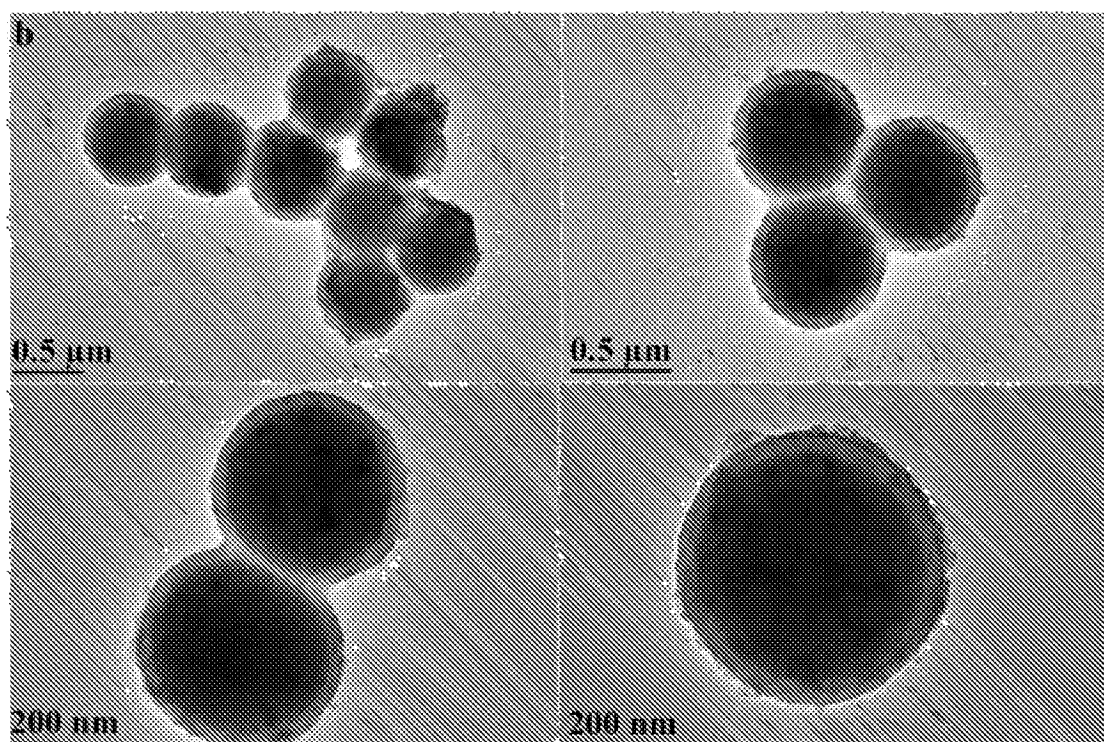


图6

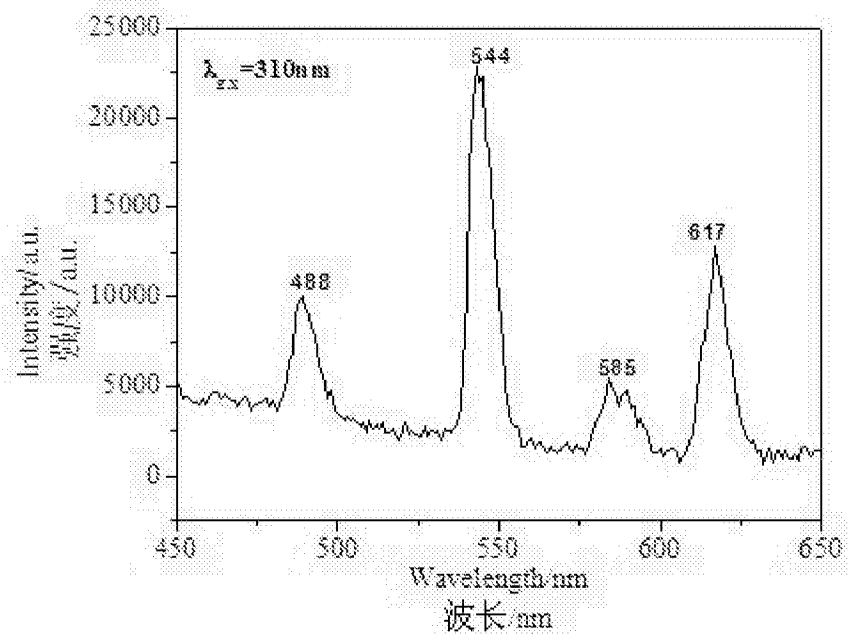


图7

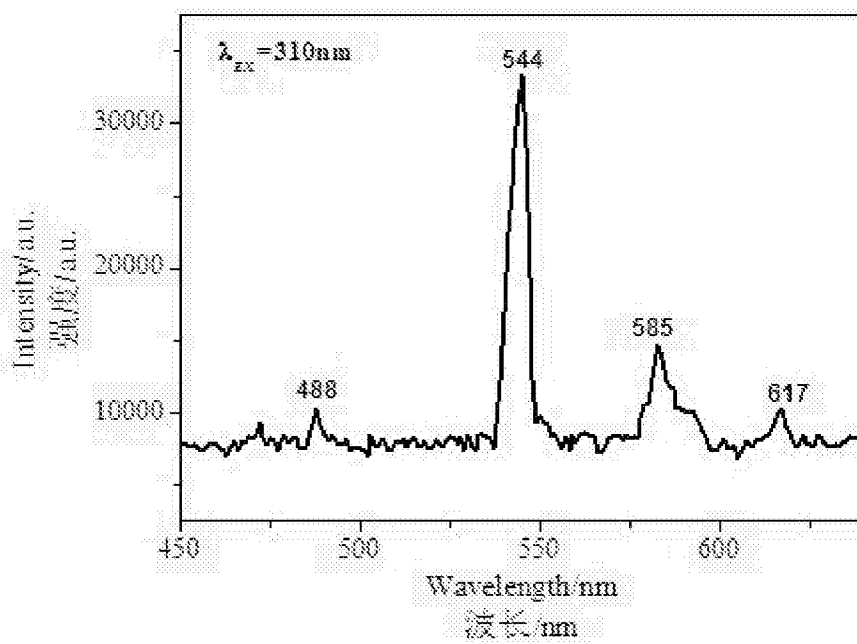


图8

专利名称(译)	SiO ₂ @ Tb(phen-Si)L核壳结构纳米发光复合材料的合成方法		
公开(公告)号	CN106939162A	公开(公告)日	2017-07-11
申请号	CN201610000962.6	申请日	2016-01-04
[标]申请(专利权)人(译)	内蒙古大学		
申请(专利权)人(译)	内蒙古大学		
当前申请(专利权)人(译)	内蒙古大学		
[标]发明人	李文先 郑玉山 宝金荣 冯淑艳 白娟 付志芳		
发明人	李文先 郑玉山 宝金荣 冯淑艳 白娟 付志芳		
IPC分类号	C09K11/06 C09K11/02		
CPC分类号	C09K11/06 C09K11/025 C09K2211/188		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种SiO₂@ Tb(phen-Si)L核壳结构纳米发光复合材料的合成方法。以粒径为500nm的SiO₂微球为内核，用phen-Si修饰。以亚砷和高氯酸铽有机配合物为包覆层，合成SiO₂@ Tb(phen-Si)L核-壳型稀土纳米发光复合物。本发明属于稀土有机发光材料领域。主要解决的问题是将以往的SiO₂掺杂类型的稀土发光材料做成核壳型稀土发光材料。具体方法是用硅烷偶联剂phen-Si做“分子桥”，使其一端与硅球连接，另一端的双N原子与稀土Tb³⁺配位，同时亚砷配体也可以与Tb³⁺配位，结果在phen-Si修饰的SiO₂微球外层包覆上稀土亚砷配合物，得到两种新的SiO₂(500)@Tb(Phen-Si)L(20)，SiO₂(500)@Eu(Phen-Si)L(100)的SiO₂核壳结构纳米发光复合材料。本发明材料制备方法简单，稀土有机配合物包覆层为纳米级，故高纯稀土用量极少，成本低。同时获得了发光性能优异的核壳结构纳米发光材料。

