



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108559482 A

(43)申请公布日 2018.09.21

(21)申请号 201810238467.8

(22)申请日 2018.03.22

(71)申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学

(72)发明人 靳兰 付艳艳 闫亮 梁瑞政 卫敏

(74)专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理有限公司 11108

代理人 张洪年

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/58(2006.01)

G01K 11/32(2006.01)

G01K 11/20(2006.01)

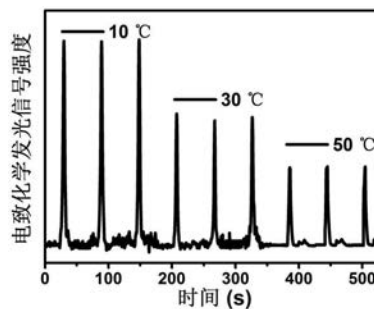
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及纳米发光材料技术领域的一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法,通过将表面带正电的石英片在带负电的铜纳米簇溶液和带正电的水滑石纳米片胶体溶液中进行多轮逐层自组装得到铜纳米簇/水滑石复合薄膜。所述方法的产物的具有很好的量子产率和荧光寿命,在光致发光和电致发光条件下对温度都有良好的响应,制备方法简单、成本低廉,可以用来制备荧光和电致化学发光温度传感器。



1. 一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 制备带负电的铜纳米簇溶液和带正电的水滑石纳米片胶体溶液;

2) 基片分别在步骤1)中的两种溶液中进行逐层交替自组装得到铜纳米簇/水滑石复合薄膜。

2. 根据权利要求1所述的高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法,其特征在于,通过将水滑石前体在甲酰胺中进行剥层得到带正电的水滑石纳米片胶体溶液,所述水滑石前体为 $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot mH_2O$,其中, $0.2 \leq x \leq 0.33$, m 为结晶水的数量,取值范围为0.5-9。

3. 根据权利要求2所述的高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法,其特征在于,带负电的铜纳米簇溶液是谷胱甘肽保护的铜纳米簇溶液。

4. 根据权利要求3所述的高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法,其特征在于,所述基片是通过PDDA溶液预处理得到的表面带正电的石英片。

一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属纳米发光材料技术领域,具体而言,提供了一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米材料是21世纪高新科技的代表,向人们展示了一个全新的世界。金属纳米簇具有光稳定性好、斯托克位移大等特点,与其他荧光材料,如有机染料、荧光蛋白、半导体量子点等相比,金属纳米簇还具有合成简单、易于表面修饰、生物相容性好、环境友好等优点。因此,作为荧光材料,金属纳米簇越来越受到科研工作者的青睐。在金属纳米簇中,金、银纳米簇的合成和应用都已经非常成熟。相比于金、银等贵金属纳米簇,铜纳米簇也具有与贵金属纳米簇相似的强荧光发射、稳定性强、生物相容性好等特点,而且它还具有合成更加简单、快速,价格更低廉、来源丰富,具有导电性和催化作用等优点。近年来,铜纳米簇逐渐走进研究者的视线,其合成和应用都取得了很大进展。但是,铜纳米簇的合成、应用仍然存在一些问题,如制备的铜纳米簇量子产率低,尤其发橙-红光的铜纳米簇,一般低于10%;荧光寿命短;需要低温保存,存储稳定性差等,很少有文献报道铜纳米簇二维材料的制备及其应用,这些问题的存在都限制了铜纳米簇的应用,亟待解决。

[0003] 层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides,又称水滑石)是一种典型的阴离子型层状材料,其主体层板内金属离子的种类、分布、比例以及层间的客体都可人为调控。水滑石作为一种多功能的层状材料,其设计合成及插层组装的多样性,引起了功能材料研究领域科研工作者的广泛兴趣和高度重视。利用水滑石的层状结构和主体层板带有正电的特征,制备无机-有机、无机-无机等多种功能性复合材料的工作已有报道,尤其是其中的薄膜材料,作为一种新型超分子体系的二维材料,常常是研究的热点。水滑石是一种宽禁带半导体材料,它的层板带有正电,可以通过静电等相互作用与阴离子结合,因此,通过插层或组装的方式将带负电的小分子固定到水滑石层板间,能够实现水滑石的有效限域。因此,本发明提出构筑纳米铜簇/水滑石复合薄膜材料,通过静电作用等主客体间的相互作用,利用水滑石的层板将铜纳米簇固定在层间,以抑制或减少铜纳米簇中非辐射跃迁的散失,增加辐射跃迁,最终达到提高铜纳米簇荧光寿命和量子产率的效果。同时,构筑的纳米铜簇/水滑石复合薄膜材料拓宽了铜纳米簇的应用领域。

发明内容

[0004] 本发明的目的是基于水滑石利用超分子自组装制备一种响应温度的高荧光铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料。本发明以带正电的水滑石纳米片为主体分子,带负电的铜纳米簇为客体分子,主客体分子之间有静电等相互作用,通过层层自组装构筑铜纳米簇/水滑石复合薄膜,然后考察其荧光性能,并探究该薄膜在光致发光和电致发光条件下对温度的响应。

[0005] 一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法,包括以下步骤:

- [0006] 1) 制备带负电的铜纳米簇溶液和带正电的水滑石纳米片胶体溶液;
- [0007] 2) 基片分别在步骤1)中的两种溶液中进行逐层交替自组装得到铜纳米簇/水滑石复合薄膜。
- [0008] 优选的,通过将水滑石前体在甲酰胺中进行剥层得到带正电的水滑石纳米片胶体溶液,所述前体为 $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot mH_2O$,其中, $0.2 \leq x \leq 0.33$,m为结晶水的数量,取值范围为0.5-9。
- [0009] 优选的,带负电的铜纳米簇溶液是谷胱甘肽保护的铜纳米簇溶液。
- [0010] 优选的,所述基片是通过PDDA溶液预处理得到的表面带正电的石英片。
- [0011] 上述制备方法得到的产品的荧光性能表征和温度响应测试:
- [0012] 1) 表征并比较原始铜纳米簇溶液和薄膜的荧光发射、量子产率和荧光衰减寿命;
- [0013] 2) 在 $10^{\circ}C-60^{\circ}C$ 范围内测试薄膜的荧光强度,分别测试 $10^{\circ}C$ 、 $30^{\circ}C$ 、 $50^{\circ}C$ 条件下薄膜的电致化学发光信号。
- [0014] 本发明所取得的技术效果:
- [0015] 本发明所制备的铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料极大地提高了铜纳米簇的荧光性能:
- [0016] 1) 薄膜的荧光强度大大增强,量子产率增加了近7倍(16.66% vs 2.56%),荧光寿命也增长了8倍($9.053\mu m$ vs $1.165\mu m$),存储稳定性也大大增强。该薄膜材料相比于许多有机染料、上转换纳米颗粒、碳量子点的二维材料,尤其是发黄-红光荧光材料的二维材料,其量子产率和荧光寿命都属于中上的水平。
- [0017] 2) 该薄膜对温度在光致发光和电致发光条件下对温度都有良好的响应,随着温度由 $10^{\circ}C$ 上升到 $60^{\circ}C$,薄膜荧光强度逐渐下降,且荧光强度与温度之间有良好的相关性;随着温度 $10^{\circ}C$ 、 $30^{\circ}C$ 、 $50^{\circ}C$ 逐渐上升,该薄膜的电致化学发光信号强也逐渐下降。
- [0018] 3) 该铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料制备方法简单、成本低廉,产物具有较好的荧光性能和稳定性,对温度有良好的响应,可以用来制备荧光和电致化学发光温度传感器。

附图说明

- [0019] 图1是实施例1中水滑石前体的X射线衍射图,其中,横坐标为 2θ ,单位:度;纵坐标为相对强度。
- [0020] 图2是实施例1得到的不同层数铜纳米簇/水滑石复合薄膜的紫外-可见吸收光谱,其中,横坐标为波长,单位为nm;纵坐标为吸收强度。
- [0021] 图3为实施例1中得到的不同层数铜纳米簇/水滑石复合薄膜的荧光图谱,其中,横坐标为波长,单位是nm;纵坐标为荧光强度。
- [0022] 图4是实施例1得到的铜纳米簇/水滑石复合薄膜在 $10^{\circ}C-60^{\circ}C$ 范围内荧光强度随温度变化图,其中,横坐标为波长,单位是nm;纵坐标为荧光强度。
- [0023] 图5是实施例1得到的铜纳米簇/水滑石复合薄膜分别在 $10^{\circ}C$ 、 $30^{\circ}C$ 、 $50^{\circ}C$ 条件下的电致化学发光信号,其中,横坐标为时间,单位是s;纵坐标为电致化学发光信号的强度。

具体实施方式

- [0024] 下面通过具体实施例对本发明的构思进行示范性具体实现。

[0025] 一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 1. 制备水滑石前体:准确称取0.008mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.04mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和0.048mol 脲于280ml 去离子水中,混合均匀,待完全溶解后放入4个90ml 的高压反应釜中,在110℃烘箱中反应24h。冷却到室温后用去离子水离心、洗涤至中性,在60℃条件下干燥,得到碳酸根插层的水滑石微晶。取上述碳酸根-水滑石0.3g于300mL除CO₂的去离子水中,加入NaNO₃ 63.75g、浓硝酸0.08mL,室温、氮气保护条件下搅拌48h,再用除CO₂的去离子热水离心、洗涤至中性,在60℃条件下干燥,得到硝酸根插层的水滑石微晶;

[0027] 2. 取上述1制备的硝酸根-水滑石0.2g于200mL甲酰胺中,在氮气保护下,以2000r/min的速度搅拌48h,弃去沉淀物后,得到澄清的水滑石纳米片胶体溶液;

[0028] 3. 先将3cm×1cm的石英片用体积比为7:3的浓H₂SO₄和H₂O₂混合溶液浸泡30min,再用乙醇和去离子水交替超声清洗各两次,每次15min,吹干后将其置于稀释20倍体积的PDPA溶液中浸泡30min,取出后用去离子水冲洗干净并在室温下吹干,备用;

[0029] 4. 谷胱甘肽作配体和还原剂,一步合成谷胱甘肽保护的铜纳米簇;

[0030] 5. 将预处理的石英片置于4中制备的铜纳米簇溶液中浸泡10min,取出后用去离子水清洗并在室温下吹干;然后置于2中制备的水滑石纳米片胶体溶液中浸泡10min,取出后用去离子水清洗并在室温下吹干;重复上述组装过程n次便得到n层的铜纳米簇/水滑石复合薄膜。

[0031] 通过UV-vis、荧光表征结果可知,组装过程非常有序。

[0032] 荧光性能表征及温度响应测试:

[0033] 1. 对原始铜纳米簇溶液和30层铜纳米簇/水滑石薄膜进行量子产率和荧光寿命的表征并比较,结果如表格1;

[0034] 表格1铜纳米簇溶液和铜纳米簇/水滑石薄膜的量子产率和荧光寿命

[0035]

	QY	τ
铜纳米簇溶液	1.165 μ s	2.56 %
铜纳米簇/水滑石薄膜(n=30)	9.053 μ s	16.66 %

[0036] 2. 在10℃-60℃范围内,每上升10℃测试该薄膜的荧光强度,并分别测试10、30、50℃条件下薄膜的电致化学发光信号,如图5中所示。

[0037] 上述结果表明:薄膜的荧光强度大大增强,量子产率增加了近7倍(16.66% vs 2.56%),荧光寿命也增长了8倍(9.053 μ m vs 1.165 μ m),存储稳定性也大大增强。该薄膜对温度在光致发光和电致发光条件下对温度都有良好的响应,随着温度由10℃上升到60℃,薄膜荧光强度逐渐下降,且荧光强度与温度之间有良好的相关性;随着温度10℃、30℃、50℃逐渐上升,该薄膜的电致化学发光信号强也逐渐下降。

[0038] 以上实施例结合附图本发明的实施方式做了说明。尽管只对本发明的一些具体实施方式和技术要点做出了描述,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明的宗旨前提下做出各种变化。因此,所展示的实施例与实施方式被视为示意性的而非限制性的,在不脱离如所附各权利要求所定义的

本发明精神及范围的情况下,本发明可能涵盖各种的修改与替换。

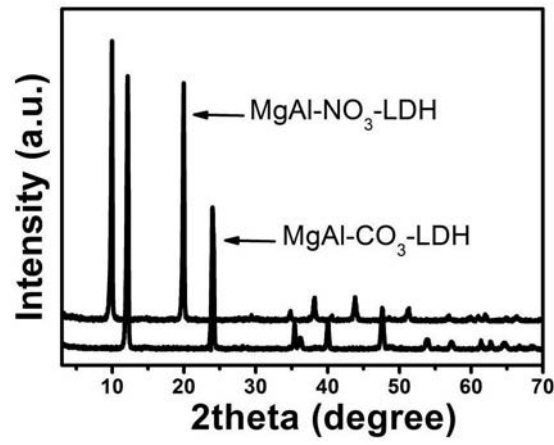


图1

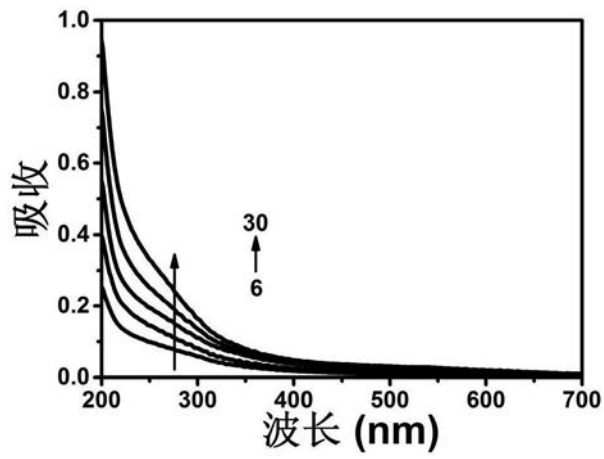


图2

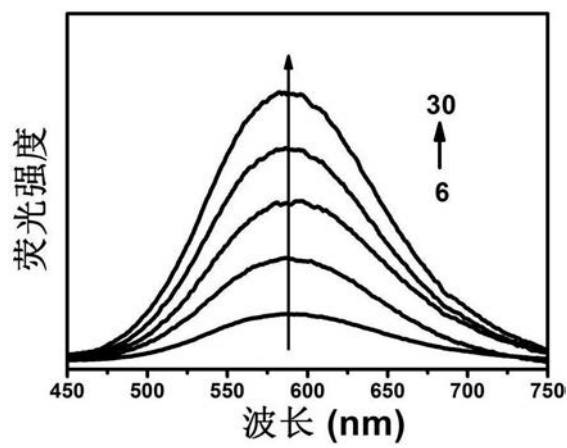


图3

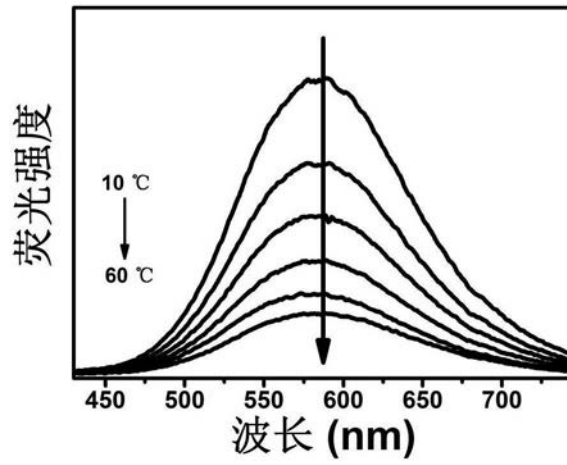


图4

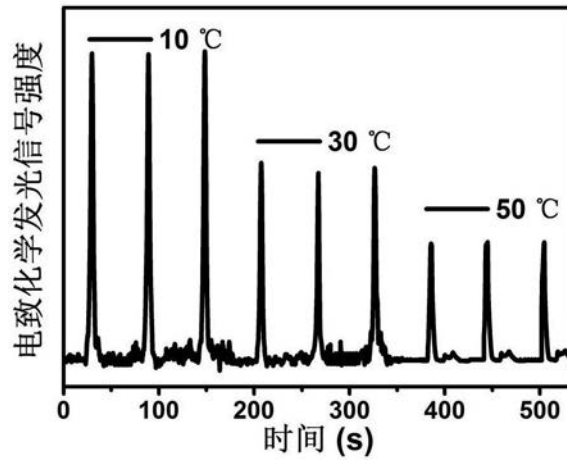


图5

专利名称(译)	一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法		
公开(公告)号	CN108559482A	公开(公告)日	2018-09-21
申请号	CN201810238467.8	申请日	2018-03-22
[标]申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
[标]发明人	靳兰 付艳艳 闫亮 梁瑞政 卫敏		
发明人	靳兰 付艳艳 闫亮 梁瑞政 卫敏		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/58 G01K11/32 G01K11/20		
CPC分类号	C09K11/025 C09K11/58 G01K11/20 G01K11/32		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及纳米发光材料技术领域的一种高荧光性能铜纳米簇/水滑石复合薄膜材料的制备方法，通过将表面带正电的石英片在带负电的铜纳米簇溶液和带正电的水滑石纳米片胶体溶液中进行多轮逐层自组装得到铜纳米簇/水滑石复合薄膜。所述方法的产物的具有很好的量子产率和荧光寿命，在光致发光和电致发光条件下对温度都有良好的响应，制备方法简单、成本低廉，可以用来制备荧光和电致化学发光温度传感器。

