



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104531132 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201410720299.8

(22)申请日 2014.12.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104531132 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(73)专利权人 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)

(56)对比文件

CN 101649198 A,2010.02.17,全文.

Z. Klika等.The rhodamine B

intercalation of montmorillonite.《Journal of Colloid and Interface Science》.2004,第275卷243-250.

R.FAHN等.Reaction products of organic dye molecules with acid-treated montmorillonite.《Clay Minerals》.1983,第18卷447-458.

Tianlei Wang等.Lifetime-ultra-prolonged luminescent multilayer thin films with electronic microenvironment.《RSC Adv.》.2014,第4卷40478-404752.

审查员 陈雅清

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,使用的酸为有机酸或无机酸,将蒙脱石在酸溶液中浸渍0.5~5h,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;

(2)分离步骤1中浸于酸溶液的蒙脱石,在50℃~80℃条件下进行干燥并粉碎至粒径为30 μm ~80 μm ;

(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,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;

(4)将步骤3中得到的产物升温至50℃~80℃搅拌3h~20h,陈化;

(5)将步骤4中得到的产物分离、洗涤并干燥,

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。

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1~4h。

3. 根据权利要求1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0.005mol/L~0.2mol/L。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤1中,配制浓度为20mg/L~1000mg/L的光泽精水溶液。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,在步骤1中,配制浓度为50mg/L~800mg/L的光泽精水溶液。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤1中,配制浓度为100mg/L~600mg/L的光泽精水溶液。

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2中,

蒙脱石在55℃~70℃条件下进行干燥;和/或

将蒙脱石粉碎至粒径为40 μm ~70 μm 。

8. 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30:1~90:1。

9. 根据权利要求8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:光泽精的重量为45:1~75:1。

10. 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55℃~70℃;和/或

升温后搅拌4h~15h。

11. 根据权利要求1~6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,

根据XRD谱,其在 2θ 角为 $4.5^{\circ} \sim 6.2^{\circ}$ 处存在衍射峰;和/或
根据荧光光谱,其在波长540nm处存在发射峰。

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 $0.1\sim 0.6\text{mmol/g}$,层间距为 $14.00\sim 19.00\text{\AA}$,荧光寿命为 $0.316\sim 1.249\mu\text{s}$,复合材料体系总能量为 $-330\sim -810\text{eV}$;和/或

[0017] 根据XRD谱,其在 2θ 角为 $4.5^\circ\sim 6.2^\circ$ 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5~8 μ 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 $^{\circ}$ C时发光曲线;
- [0056] 曲线B表示50 $^{\circ}$ C时发光曲线;
- [0057] 曲线C表示75 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0060] 曲线B表示温度为50 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0061] 曲线C表示温度为75 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0062] 曲线D表示温度为100 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0063] 曲线E表示温度为150 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0064] 曲线F表示温度为200 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0065] 曲线G表示温度为300 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0068] 曲线B表示温度为50 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0069] 曲线C表示温度为75 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0070] 曲线D表示温度为100 $^{\circ}$ C时的发光曲线;
- [0071] 曲线E表示温度为150 $^{\circ}$ 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²⁹Si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²⁹Si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²⁹Si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²⁹Si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²⁹Si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²⁹Si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: $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ 、 $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ 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 $0.001mol/L \sim 0.5mol/L$ 的酸,优选使用摩尔浓度为 $0.005mol/L \sim 0.2mol/L$ 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 $0.5 \sim 5h$,优选为 $1 \sim 4h$,更优选为 $2 \sim 3h$ 。

[0101] 进一步地,本发明人发现,首先将蒙脱石粉碎,至粒径为 $30\mu m \sim 80\mu m$ 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 $30\mu m \sim 80\mu m$,优选为 $40\mu m \sim 70\mu m$,更优选为 $50\mu m \sim 60\mu m$ 。

[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 $= (0.5 \sim 10)g : (10 \sim 100)mL$,优选为 $(1 \sim 8)g : (10 \sim 100)mL$,更优选为 $(2 \sim 5)g : (10 \sim 100)mL$ 。

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

[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℃~80℃的条件下进行干燥,本发明人发现,当干燥温度大于80℃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℃~70℃,如60℃。

[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30μm~80μm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40μm~70μm,更优选为50μm~60μm。

[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℃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℃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℃~80℃,优选为55℃~70℃,如60℃。

[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℃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℃,优选为60~70℃,如65℃。
- [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0.316~1.249μs,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0.316~1.249μs,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0.316~1.249μs,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 μm , 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 μm , 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14.42 \AA , 荧光寿命为0.316 μs , 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 μm , 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 μm , 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15.09 \AA , 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0.430μs,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40~70μm,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40~70μm,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0.651μs,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70~80μm,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70~80μm,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1.249μs,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30~40μm,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30~40μm,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1.198μs,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0.11μs,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:CuK α -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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 111 400 WB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AlVI的信号,次峰位于54.0ppm,该信号归属于四配位铝(AlIV)。

[0237] 随着改性用酸浓度的提高,AlVI和AlIV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 $\text{Q}^3(\text{OAl})$ 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 α 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。

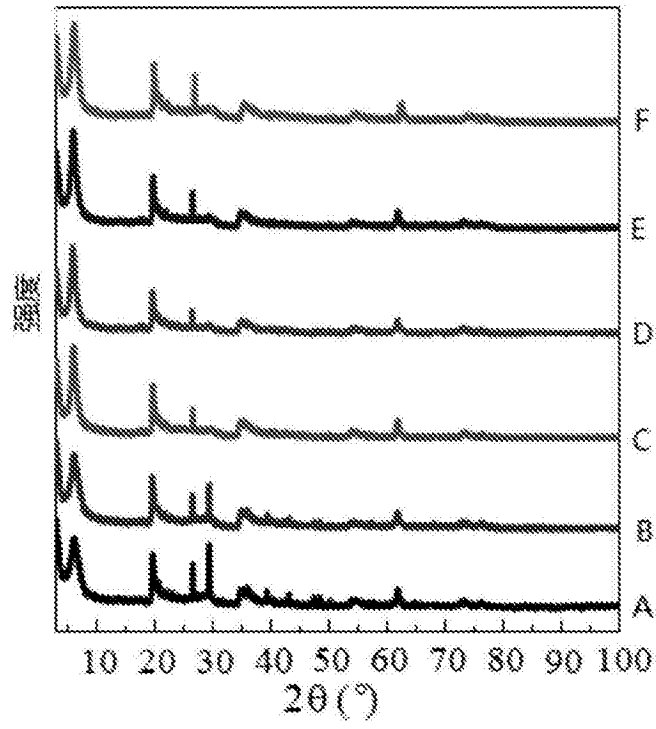


图1a

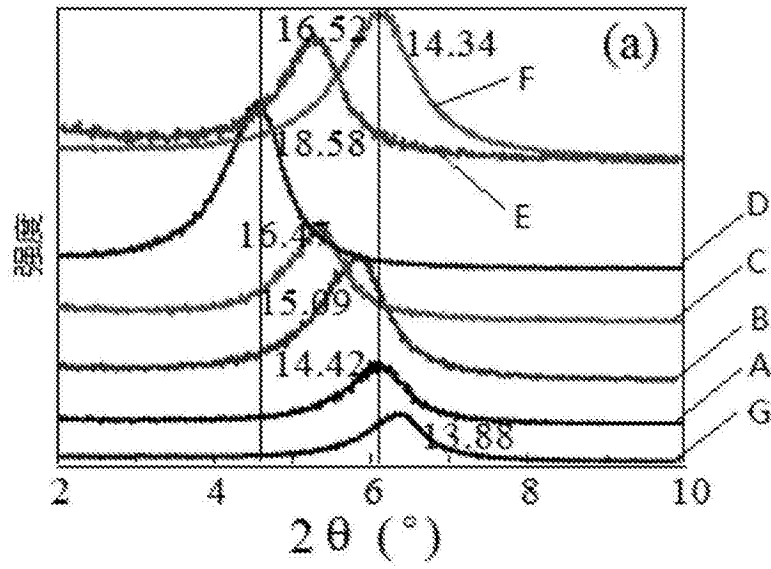


图1b

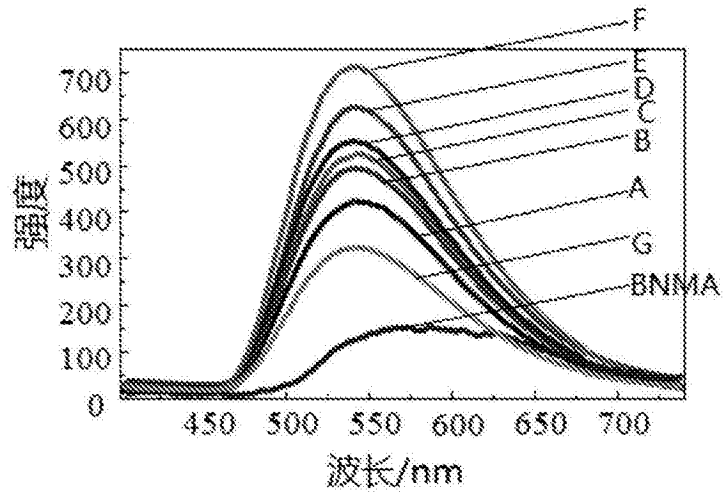


图2

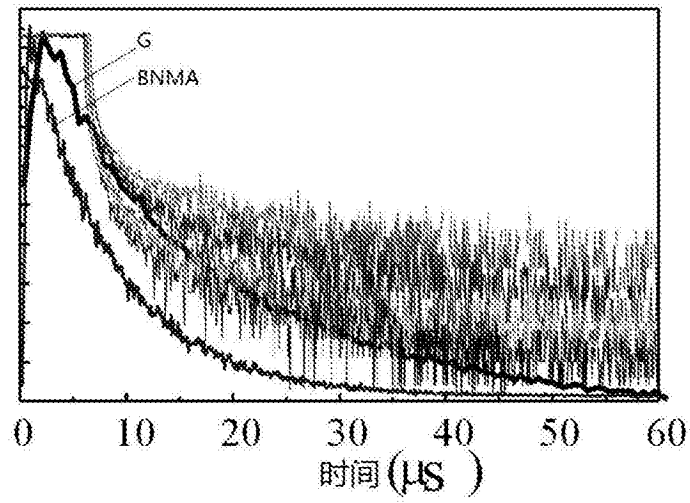


图3a

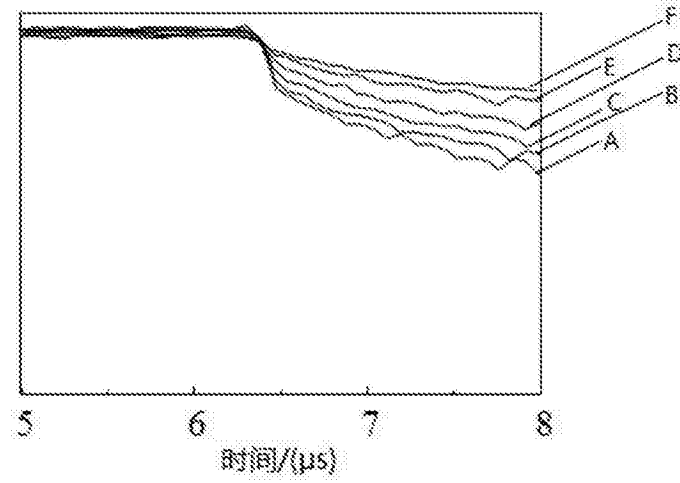


图3b

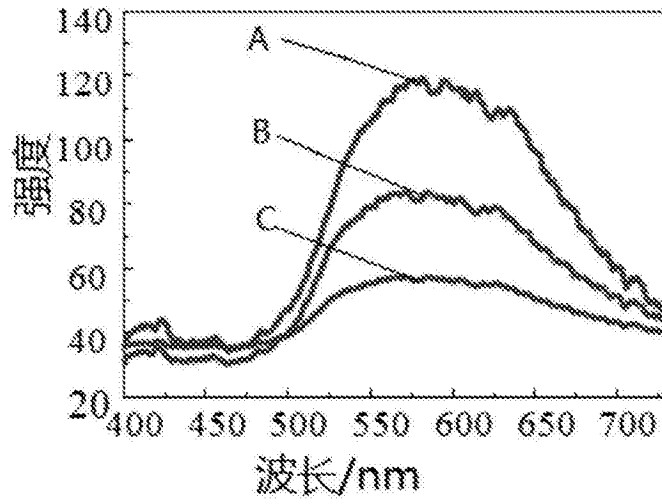


图4a

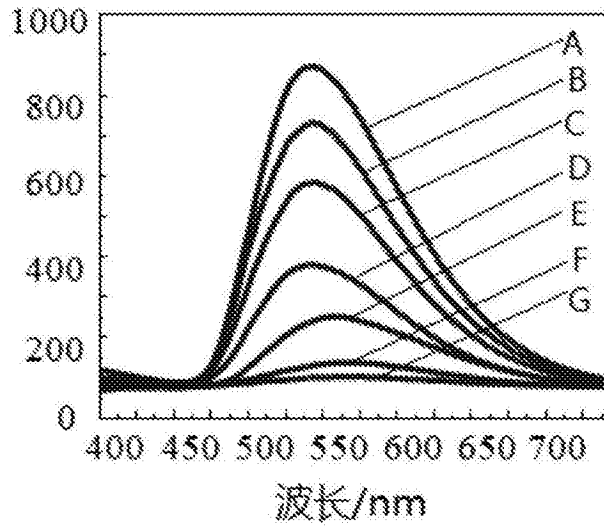


图4b

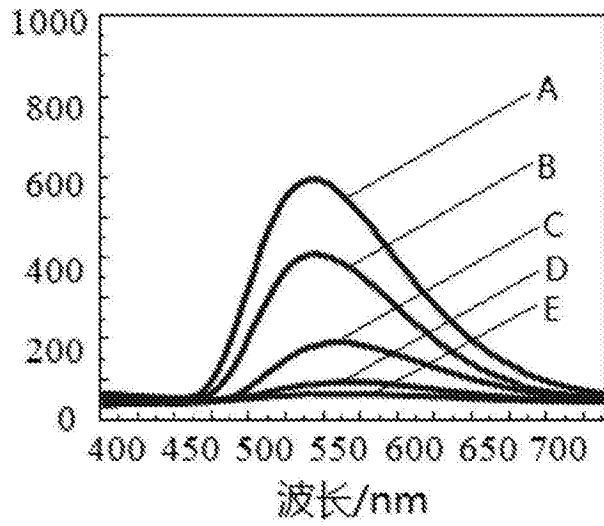


图4c

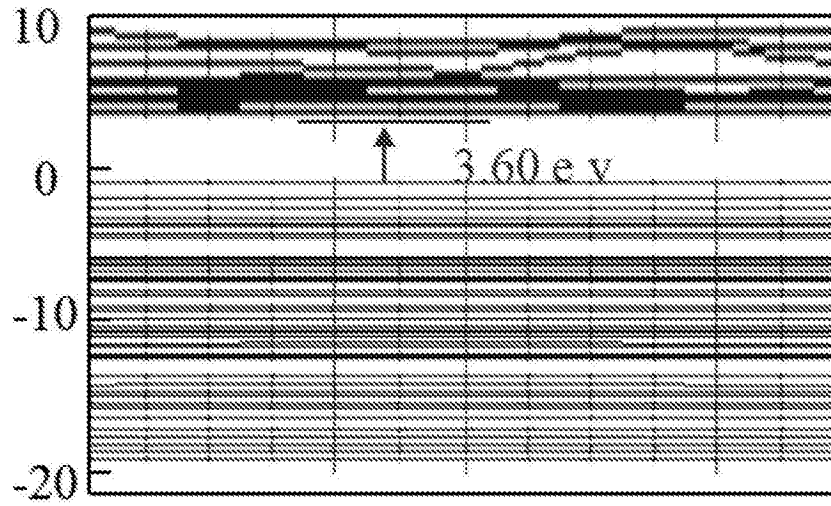


图5a1

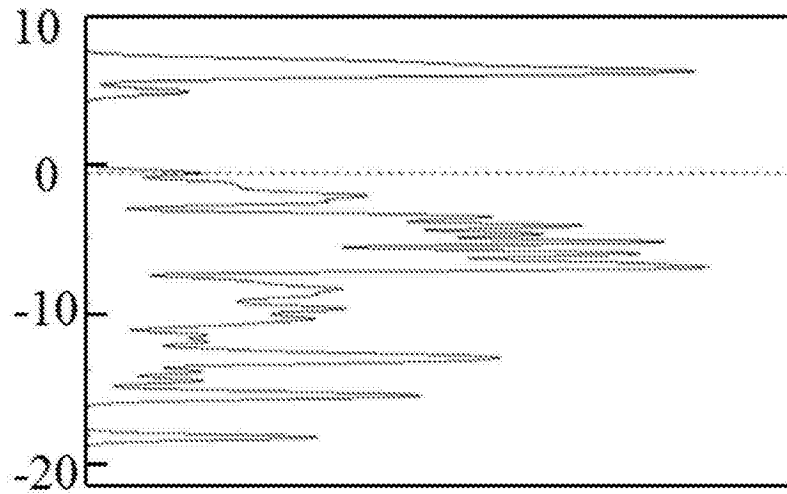


图5a2

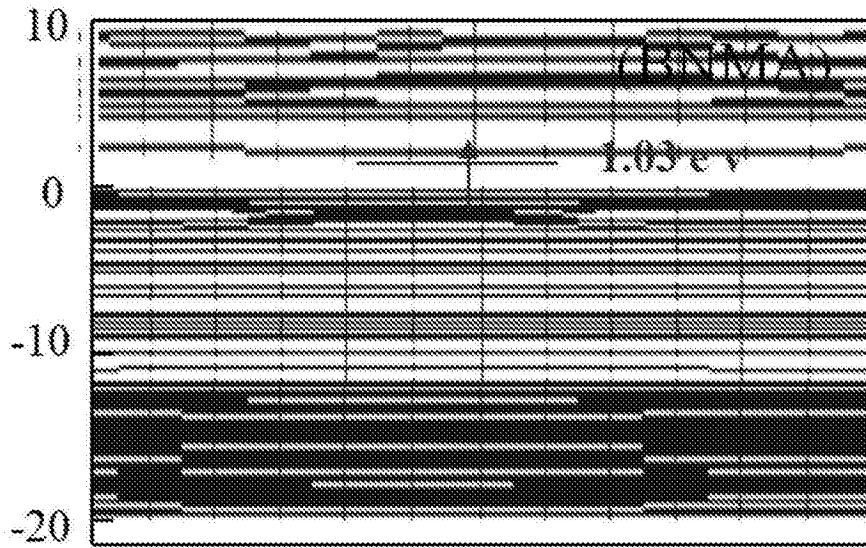


图5b1

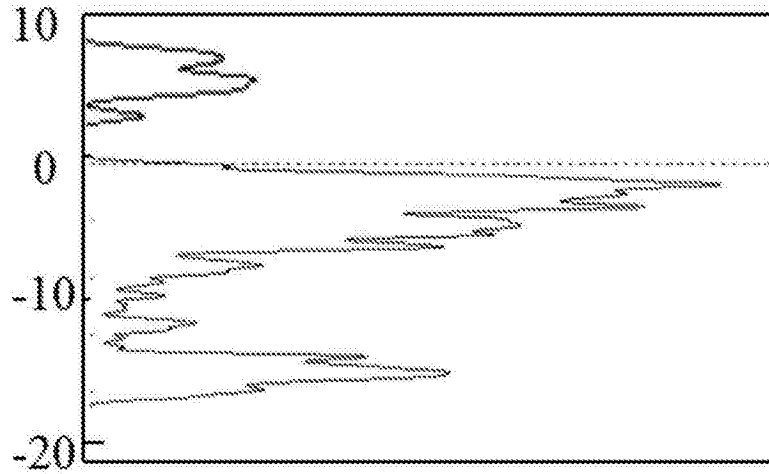


图5b2



图5c1

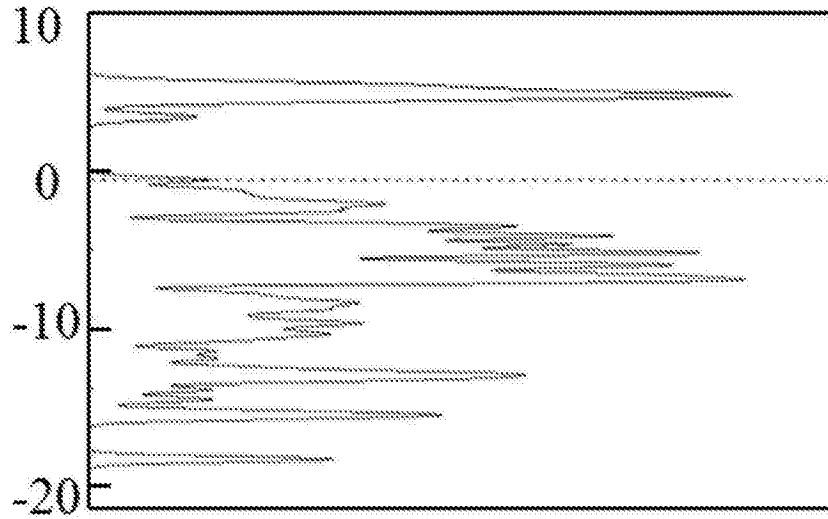


图5c2

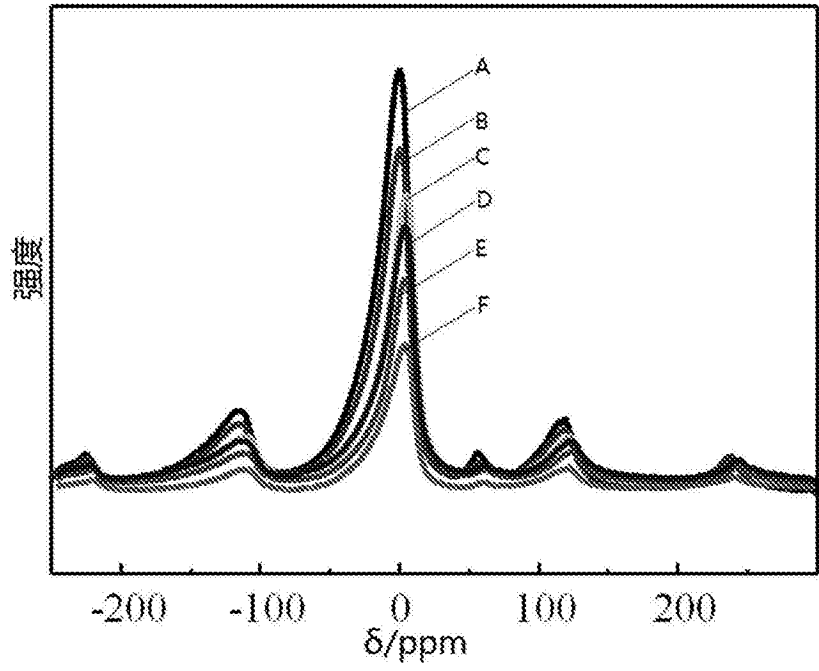


图6a

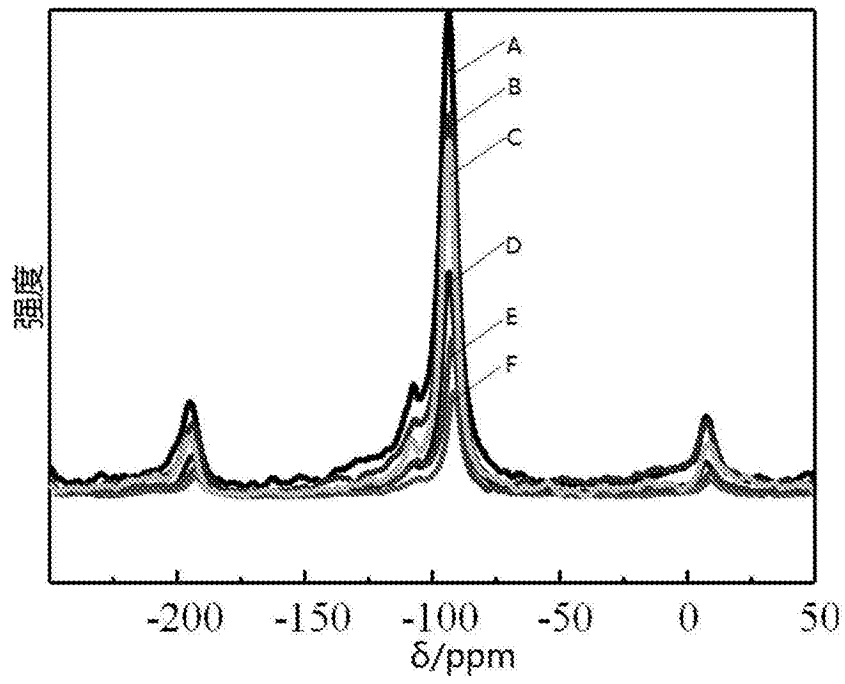


图6b

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	CN104531132B	公开(公告)日	2017-01-11
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	CN104531132A		
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。

