



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110079303 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201910395698.4

(22)申请日 2019.05.13

(71)申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

(72)发明人 张恺 唐国强 杨柏

(74)专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 刘世纯 王恩远

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C08G 77/02(2006.01)

C08G 77/04(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

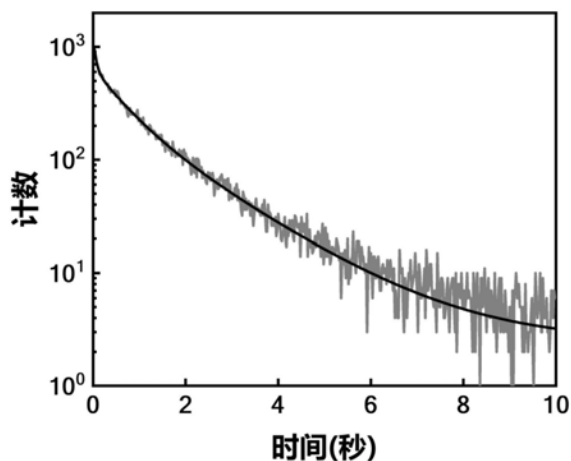
权利要求书1页 说明书3页 附图5页

(54)发明名称

一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料及其制备方法

(57)摘要

一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料及其制备方法,属于室温磷光材料技术领域。本发明利用有机硅分子和含氮有机小分子,经由一步水热交联法,即可制备出一种新型室温磷光材料。该材料克服了传统室温磷光材料稳定性差的不足,在经过氧气、水、酸、碱、强氧化剂等条件处理后均能正常发光。本发明制备过程简单、原料廉价,所制备材料室温磷光性质稳定、发光寿命长,在标识、防伪、生物成像、光学记录、发光二极管等领域具有广阔的应用前景。



1. 一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料的制备方法,其步骤如下:

(1) 在高压反应釜的釜衬中依次加入有机硅分子、含氮有机小分子和10~20mL水,盖上釜衬盖子;其中有机硅分子与含氮有机小分子的总用量为20mmol,其摩尔比为1:10~10:1;

(2) 将步骤(1)盖好盖子的釜衬超声5~30min,使内部溶液混合均匀;将超声后的釜衬装入高压反应釜的釜壳中,拧紧;然后将高压反应釜在160~300℃条件下反应2~14h;

(3) 待步骤(2)反应完毕后,将高压反应釜取出,冷却至室温;取出釜衬内的白色乳液,加乙醇10~20mL,超声10~20min,再在800~8000r/min条件下离心5~10min,过滤除去液体,以除掉未反应的原料,得到下层的白色粉末;

(4) 将步骤(3)得到的白色粉末多次醇洗并离心,将最后所得白色粉末在40~80℃条件下放置20~30h,最后得到无金属硅基室温磷光材料的白色粉末。

2. 如权利要求1所述的一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料的制备方法,其特征在于:有机硅分子为正硅酸乙酯或N-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷,含氮有机小分子为乙二胺、乙醇胺或丙二胺。

3. 一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料,其特征在于:是由权利要求1或2所述的方法制备得到。

一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于室温磷光材料技术领域,具体涉及一种基于有机硅分子和含氮有机小分子,经由一步水热交联聚合法制备的高稳定的无金属硅基室温磷光材料及其制备方法,该材料具有原料廉价、制备简单、无金属、磷光性质稳定等优点。

背景技术

[0002] 室温磷光材料即指具有室温磷光的发光材料。得益于其独特的持续发光性质,其在标识、防伪、生物成像、光学记录、发光二极管等领域具有广阔的应用前景。现有的室温磷光材料主要分为含金属室温磷光材料和无金属室温磷光材料两类。因为含金属室温磷光材料毒性大、成本高等不足,所以开发无金属室温磷光材料应运而生,也是当下的科技前沿和研究热点。

[0003] 然而,现有的无金属室温磷光材料稳定性差,容易被氧气、水等淬灭,这极大限制了其实际应用。因此,开发高稳定的无金属室温磷光材料意义重大,有很广阔的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料及其制备方法。

[0005] 本发明是在高压反应釜中加入正硅酸乙酯、含氮有机小分子和水的混合溶液,通过一步水热交联聚合制备了一种性能优异的室温磷光材料,具体步骤如下:

[0006] (1) 在高压反应釜的釜衬中依次加入有机硅分子(正硅酸乙酯、N-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(KH792)等)、含氮有机小分子(乙二胺、乙醇胺、丙二胺等)和10~20mL水,盖上釜衬盖子;其中有机硅分子与含氮有机小分子的总用量为20mmol,其摩尔比为1:10~10:1;

[0007] (2) 将步骤(1)盖好盖子的釜衬超声5~30min,使内部溶液混合均匀;将超声后的釜衬装入高压反应釜的釜壳中,拧紧;然后将高压反应釜在160~300℃条件下反应2~14h;

[0008] (3) 待步骤(2)反应完毕后,将高压反应釜取出,冷却至室温;取出釜衬内的白色乳液,加乙醇10~20mL,超声10~20min;再在800~8000r/min条件下离心5~10min,过滤除去液体,以除掉未反应的原料,得到下层的白色粉末;

[0009] (4) 将步骤(3)得到的白色粉末多次醇洗并离心,将最后所得白色粉末在40~80℃条件下放置20~30h,最后得到无金属硅基室温磷光材料白色粉末。

[0010] 本发明所述的制备方法及获得的室温磷光材料具有以下优点:

[0011] (1) 该制备方法简单,通过一步水热交联聚合即可获得室温磷光材料,这非常有利于其批量生产;

[0012] (2) 制备的室温磷光材料磷光性能稳定,不仅可以克服被氧气、水等淬灭的问题,而且能在强酸溶液、强碱溶液、强氧化剂溶液中长时间浸泡后保持其室温磷光性质;

[0013] (3) 该方法所需原料廉价,因此具有很强的市场竞争力。

[0014] 综上所述,本发明论述的材料原料廉价、制备简单、性能优异,具有极大的商业价

值。

附图说明

[0015] 图1:实施例1制备的硅基室温磷光材料的荧光、磷光发光照片;其中,紫外灯开即为样品在紫外灯照射下的荧光照片,颜色为蓝色。紫外灯关即为紫外灯关闭瞬间样品发射磷光的照片,1s~10s为紫外灯关闭之后经过1~10秒时样品发射磷光的照片。磷光颜色为黄绿色。

[0016] 图2:实施例1制备的硅基室温磷光材料的紫外-可见-近红外吸收光谱、荧光激发光谱和荧光发射光谱。

[0017] 图3:实施例1制备的硅基室温磷光材料的发光寿命衰减曲线及拟合曲线。

[0018] 图4:实施例1制备的硅基室温磷光材料的时间分辨磷光光谱,即在激发光源关闭之后经过特定时间后的样品发射光谱。1s~7s为激发光源关闭之后经过1~7秒后样品的发射光谱。

[0019] 图5:实施例1制备的硅基室温磷光材料在加入水、强酸溶液、强碱溶液、强氧化剂溶液后及浸泡24小时后的磷光发光照片。

[0020] 图6:实施例1制备的硅基室温磷光材料暴露在氧气后中及氧气流处理2h后的磷光发光照片。

[0021] 图7:实施例1制备的硅基室温磷光材料在室温及热处理后的样品发光照片,热处理条件为将样品在200℃加热10分钟再冷却至室温。

[0022] 图8:实施例2制备的硅基室温磷光材料的发光寿命衰减曲线及拟合曲线。

[0023] 图9:实施例3制备的硅基室温磷光材料的发光寿命衰减曲线及拟合曲线。

[0024] 图10:实施例4制备的硅基室温磷光材料的发光寿命衰减曲线及拟合曲线。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明做进一步的阐述。结合实施例的目的是详细的阐释本发明,而不是要以此对本发明进行限制。

[0026] 实施例1:以正硅酸乙酯和乙二胺为原料

[0027] (1) 制备。取一洗净干燥的50mL反应釜衬,依次加入10mmol正硅酸乙酯、10mmol乙二胺和10mL水,盖上釜衬盖子。将已盖盖子的釜衬于超声仪内超声10min,使内部溶液混合均匀。将釜衬装入釜壳中,拧紧。将整套高压反应釜置于烘箱中,于240℃条件下反应10h。反应完毕后,将釜取出,冷却至室温。取出釜内白色乳液,加乙醇10mL,超声10min,再用离心机在2000r/min条件下离心5min,过滤除去液体,以除掉未反应的原料,得到下层白色粉末。乙醇洗涤和离心重复三次,将所得白色粉末置于烧杯内,用烘箱在60℃条件下放置24h,以完全烘干样品。所得白色粉末即为硅基室温磷光材料。其在紫外灯照射下呈现蓝色荧光,当紫外灯熄灭后,呈现黄绿色室温磷光,10秒内肉眼可见,如图1所示。

[0028] (2) 基本光学表征。其紫外-可见-近红外吸收光谱、荧光最佳激发光谱和荧光最佳发射光谱如图2所示。其最佳激发波长为355nm,最佳发射波长为440nm。如图3所示,对该材料的余辉寿命进行了测试和拟合,得到其寿命为1.26 S。接下来,利用时间分辨技术,得到了其磷光发射光谱,如图4所示。其磷光发射峰在520nm,为黄绿光。经过以上光学表征,可

知,该材料荧光发射为蓝光,磷光发射为黄绿光,与肉眼所见结果一致。

[0029] (3) 稳定性测试。分别测试了该材料对于溶剂、氧气和热处理的稳定性。如图5所示,将所制备材料浸入水、强酸(盐酸,质量分数范围5~37%,本例对应的质量分数为37%)、强碱(氢氧化钠水溶液,质量分数范围5~30%,本例对应的质量分数为30%)、强氧化剂(双氧水,质量分数范围5~30%,本例对应的质量分数为30%),经过24h之后,其磷光性质与刚浸入时相比基本不变。如图6所示,将所制备材料暴露在氧气氛围中2h后,其磷光性质基本不变。如图7所示,将所制备材料于30~200℃(在本例中的具体加热处理温度是200℃)下加热10min并冷却至室温,其磷光性质基本不变。经过以上稳定性测试,可知,该材料稳定性良好,可在水、酸、碱、氧气、热等氛围中保持室温磷光性质。

[0030] 实施例2:以正硅酸乙酯和乙醇胺为原料

[0031] 取一洗净干燥的50mL反应釜衬,依次加入10mmol正硅酸乙酯、10mmol乙醇胺和10mL水,盖上釜衬盖子。将其置于超声仪内超声10min,使内部溶液混合均匀。将釜衬装入釜壳中,拧紧。将整套高压反应釜置于烘箱中,于240℃条件下反应10h。反应完毕后,将釜取出,冷却至室温。取出釜内白色乳液,加乙醇10mL,超声10min,再用离心机在2000r/min条件下离心5min,过滤除去液体,以除掉未反应的原料,得到下层白色粉末,乙醇洗涤和离心重复三次。将所得白色粉末置于烧杯内,用烘箱在60℃条件下放置24h,以完全烘干样品。所得白色粉末即为制备的硅基室温磷光材料。其在紫外灯照射下呈现蓝色荧光,当紫外灯熄灭后,呈现黄绿色室温磷光。对其寿命进行测试,结果如图8所示,寿命为0.78秒。

[0032] 实施例3:以正硅酸乙酯和丙二胺为原料

[0033] 取一洗净干燥的50mL反应釜衬,依次加入10mmol正硅酸乙酯、10mmol丙二胺和10mL水,盖上釜衬盖子。将已盖盖子的釜衬于超声仪内超声10min,使内部溶液混合均匀。将釜衬装入釜壳中,拧紧。将其置于烘箱中,于240℃条件下反应10h。反应完毕后,将釜取出,冷却至室温。取出釜内白色乳液,加乙醇10mL,超声10min,再用离心机在2000r/min条件下离心5min,过滤除去液体,以除掉未反应的原料,得到下层白色粉末,乙醇洗涤和离心重复三次。将所得白色粉末置于烧杯内,用烘箱在60℃条件下放置24h,以完全烘干样品。所得白色粉末即为制备的硅基室温磷光材料。其在紫外灯照射下呈现蓝色荧光,当紫外灯熄灭后,呈现黄绿色室温磷光。对其寿命进行测试,结果如图9所示,寿命为0.20秒。

[0034] 实施例4:以N-氨乙基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷(KH792)和乙二胺为原料

[0035] 取一洗净干燥的50mL反应釜衬,依次加入10mmol KH792、10mmol乙二胺和10mL水,盖上釜衬盖子。将已盖盖子的釜衬于超声仪内超声10min,使内部溶液混合均匀。将釜衬装入釜壳中,拧紧。拧紧将其置于烘箱中,于240℃条件下反应10h。反应完毕后,将釜取出,冷却至室温。取出釜内白色乳液,加乙醇10mL,超声10min,再用离心机在2000r/min条件下离心5min,过滤除去液体,以除掉未反应的原料,得到下层白色粉末,乙醇洗涤和离心重复三次。将所得白色粉末置于烧杯内,用烘箱在60℃条件下放置24h,以完全烘干样品。所得白色粉末即为制备的硅基室温磷光材料。其在紫外灯照射下呈现蓝色荧光,当紫外灯熄灭后,呈现黄绿色室温磷光。对其寿命进行测试,结果如图10所示,寿命为0.71秒。

[0036] 可以预测,在本发明的构思引导下,本领域技术人员可以对各种实验条件进行修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。

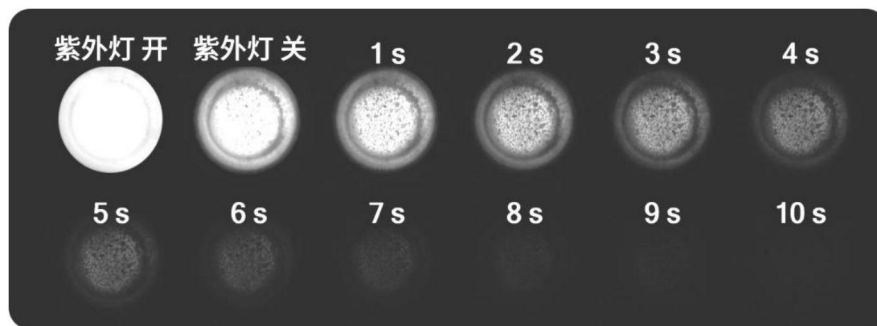


图1

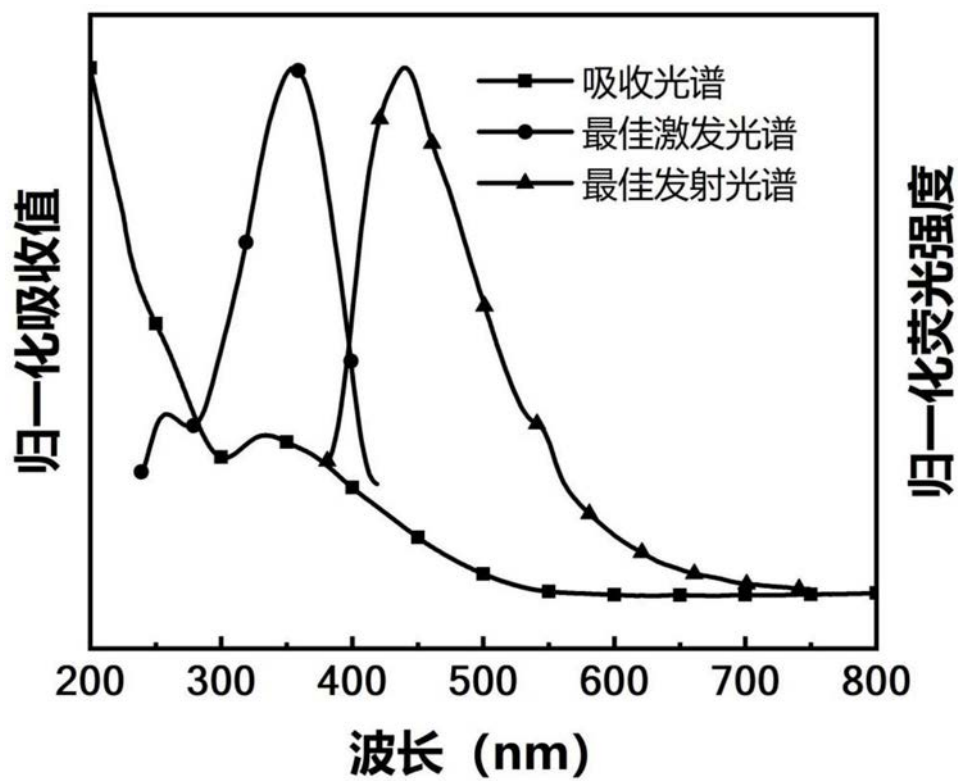


图2

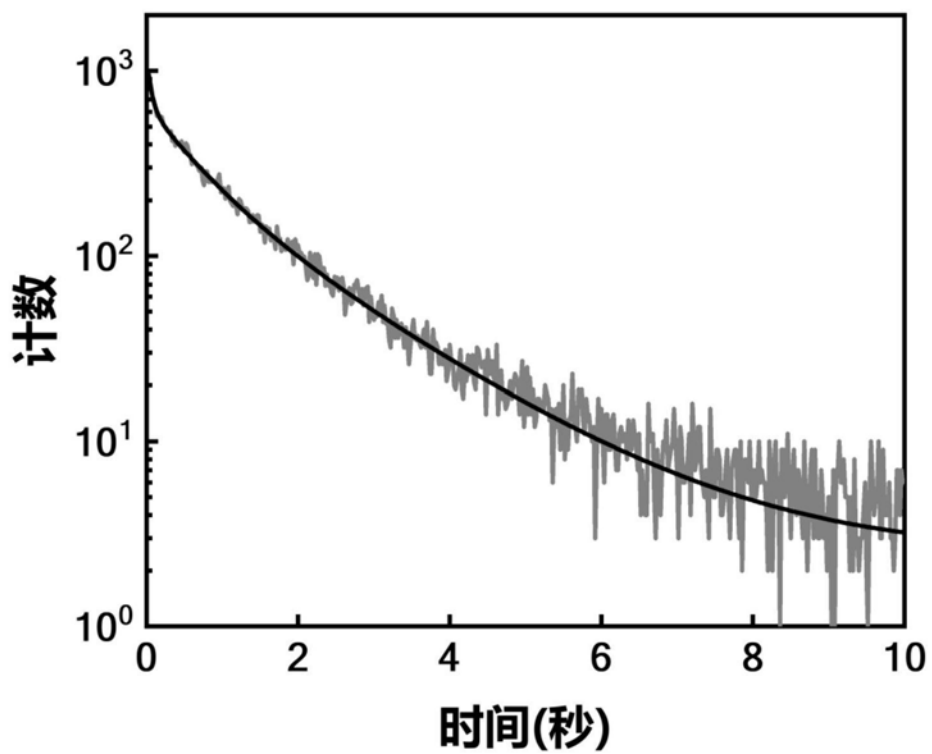


图3

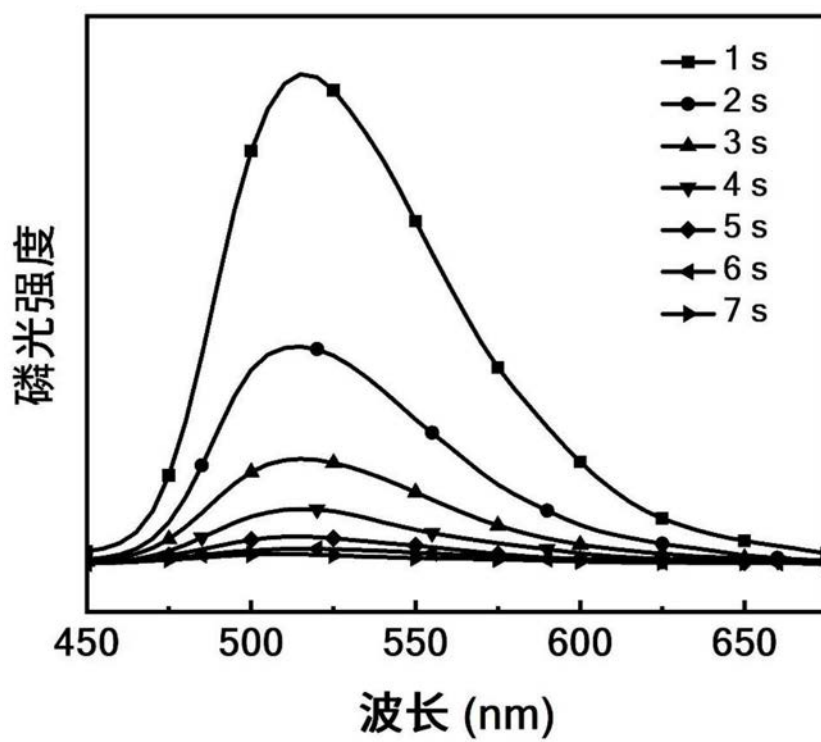


图4

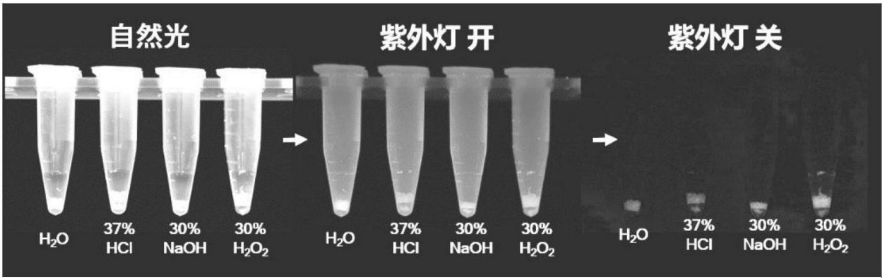


图5

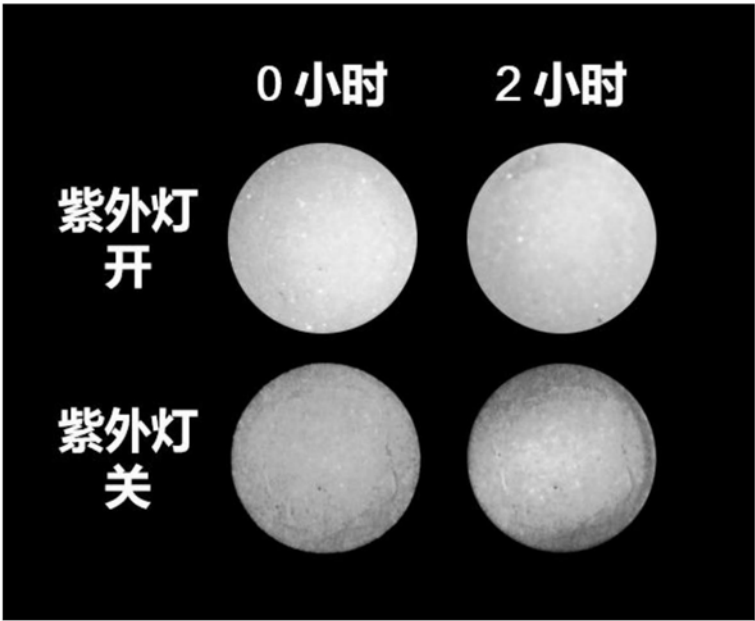


图6

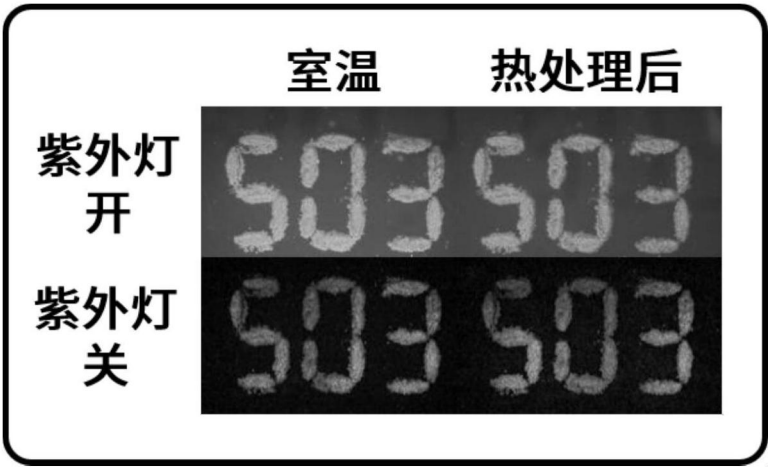


图7

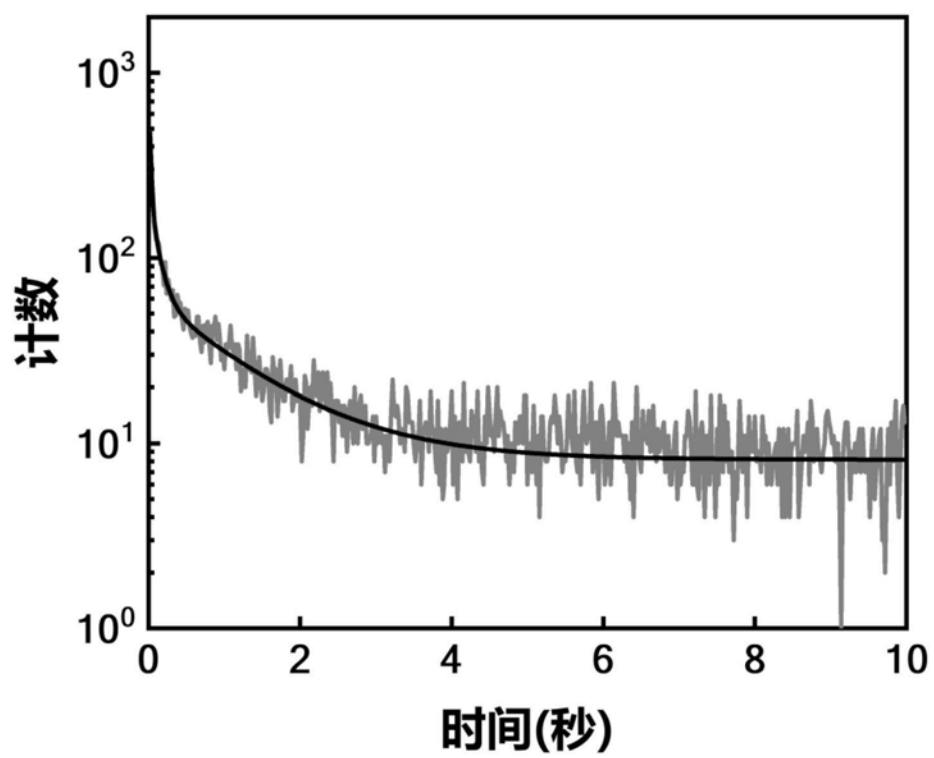


图8

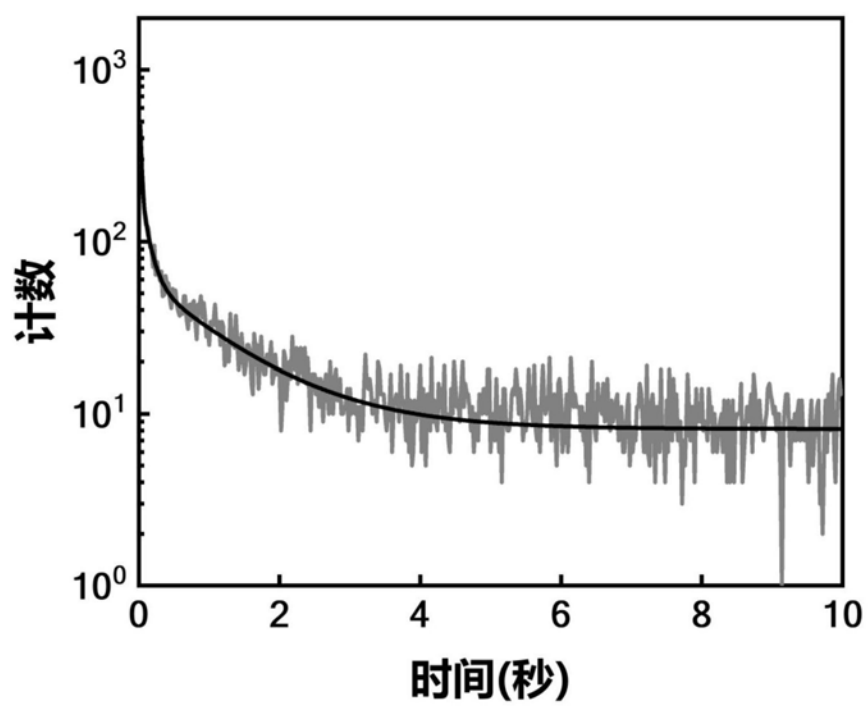


图9

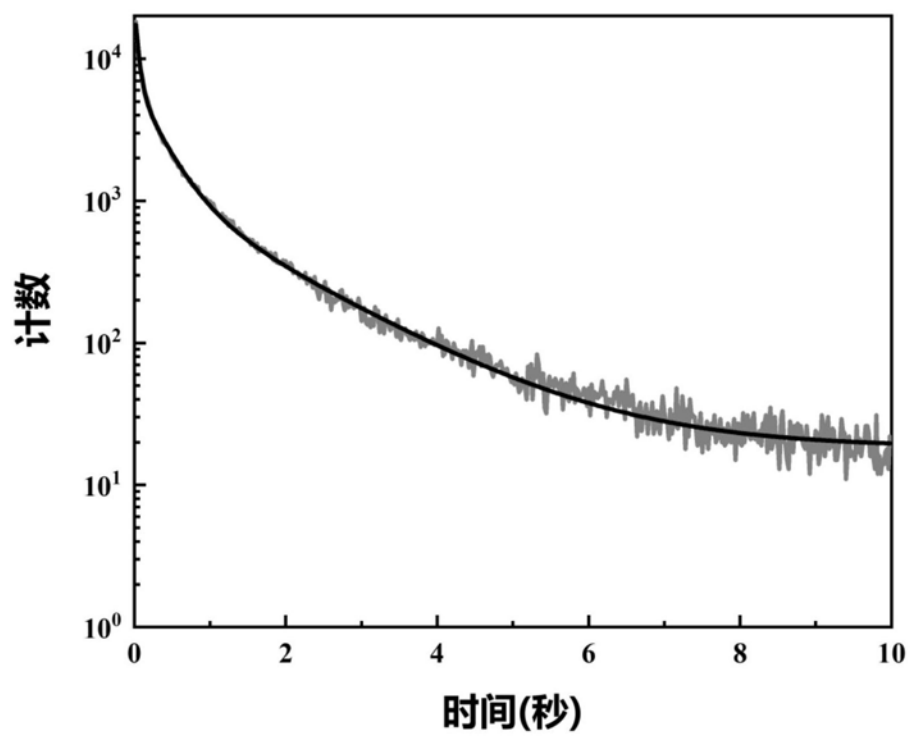


图10

专利名称(译)	一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN110079303A	公开(公告)日	2019-08-02
申请号	CN201910395698.4	申请日	2019-05-13
[标]申请(专利权)人(译)	吉林大学		
申请(专利权)人(译)	吉林大学		
当前申请(专利权)人(译)	吉林大学		
[标]发明人	张恺 唐国强 杨柏		
发明人	张恺 唐国强 杨柏		
IPC分类号	C09K11/06 C08G77/02 C08G77/04 C08J3/24 C08L83/04		
CPC分类号	C08G77/02 C08G77/04 C08J3/24 C08J2383/02 C08J2383/04 C09K11/06 C09K2211/14		
代理人(译)	刘世纯 王恩远		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种高稳定的无金属硅基室温磷光材料及其制备方法，属于室温磷光材料技术领域。本发明利用有机硅分子和含氮有机小分子，经由一步水热交联法，即可制备出一种新型室温磷光材料。该材料克服了传统室温磷光材料稳定性差的不足，在经过氧气、水、酸、碱、强氧化剂等条件处理后均能正常发光。本发明制备过程简单、原料廉价，所制备材料室温磷光性质稳定、发光寿命长，在标识、防伪、生物成像、光学记录、发光二极管等领域具有广阔的应用前景。

