

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066530.5

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

G01N 21/76 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 29 日

[11] 公开号 CN 101492601A

[22] 申请日 2009.2.16

[21] 申请号 200910066530.5

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 李 斌 史林芳 刘艳红 刘利娜
丛 妍

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 赵炳仁

权利要求书 2 页 说明书 5 页

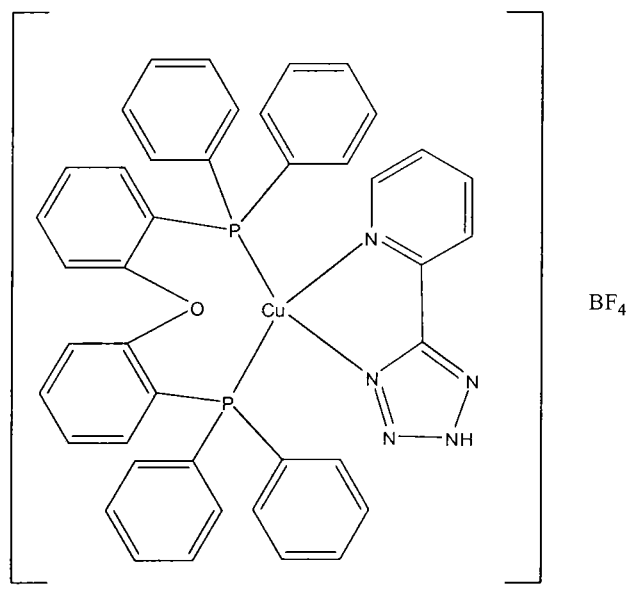
[54] 发明名称

一种对氧气敏感的光致发光材料及其制备方法及应用

[57] 摘要

本发明涉及一种对氧气敏感的光致发光材料及其制备方法及应用, 本发明提出一种新的铜配合物 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 及其同无机介孔分子筛形成的复合发光材料以及该种材料在氧气传感方面的应用。先将铜配合物溶解到溶剂中, 然后将介孔分子筛材料 MCM-41 分散到铜配合物溶液中, 铜配合物与介孔分子筛的质量比为 1:100~3:100, 加入分子筛后体系在室温下搅拌, 然后过滤, 用溶剂洗固体三次, 空气中自然干燥就得到复合发光材料, 材料呈白色, 在紫外灯下有发光特性, 最大发射位于 500nm 左右。本发明与目前使用的昂贵的贵金属配合物相比, 具有价格低廉、制备方法简单、灵敏度高、毒性小的优点, 特别适用于制备氧气传感器件。

1. 一种对氧气敏感的光致发光材料，其特征是表达式为 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 的铜配合物，其化学结构式为：



2. 一种权利要求 1 所述的 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 将适量的六水氟硼酸铜溶解于乙腈中后，再加入铜粉，六水氟硼酸铜与铜粉的质量比为 2:1，回流适当的时间以确保反应完全，趁热过滤除去铜粉，滤液静止一段时间，得到一价铜盐 ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$)；

b. 将二(2-二苯基磷基)苯基醚 (POP) 和 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ 以 1:1 的摩尔比溶于适量的二氯甲烷中，室温搅拌一段时间后加入 5-(2-吡啶基)四唑，继续搅拌半小时，过滤，将溶剂减压蒸发，即得到白色的铜配合物 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 。

3. 用权利要求 1 所述的 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物制备的氧气传感复合发光材料，其特征在于，是以权利要求 1 所述的 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物为光致发光体，以介孔分子筛 MCM-41 为载体， $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物被分散组装在介孔分子筛 MCM-41 的孔道中， $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 和 MCM-41 的质量比为 1:100~3:100。

4. 一种权利要求 3 所述氧气传感复合发光材料的制备方法，其特征在于包括以下步

骤:

a. 将所述的 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物溶解于有机溶剂中形成无色透明的混合溶液;

b. 将介孔分子筛 MCM-41 在空气中 550°C 下加热 6 小时去除其中的有机模板剂。

c. 再向步骤 a 所制得的混合溶液中加入与 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 设定质量比的上述去除了有机模板剂的介孔分子筛 MCM-41, 搅拌后过滤, 用溶剂洗三次, 室温下干燥, 即得到白色的组装体 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4/\text{MCM-41}$ 固体物质。

一种对氧气敏感的光致发光材料及其制备方法及应用

技术领域

本发明涉及一种对氧气特别敏感的光致发光新材料及该材料在制备氧气传感器件上的应用。

背景技术

近几十年来,传感器在各项高技术产品中异军突起,发展极为迅速,应用也极为广泛,从宇宙探索、海洋开发,到国防建设、工农业生产,从环境保护、灾情预报,到生命科学都离不开传感器和传感技术。随着信息技术的发展,传感技术的重要性越来越受到人们的重视。

发光化学传感就是指一些发光化合物的光物理性质与其所处的化学环境具有一定的依赖关系,即一种发光化学传感材料的发光强度、发光峰位或激发态寿命(其中的一项或多项)随着周围化学环境的改变而改变。所谓的化学环境是指气氛、溶剂及溶液中的离子环境等。近年来由于人们环境保护意识的不断增强,推动了用于环境监测的传感材料和器件研究的发展。由于发光化学传感材料具有高灵敏度、高选择性等特点,从而引起人们的注目。

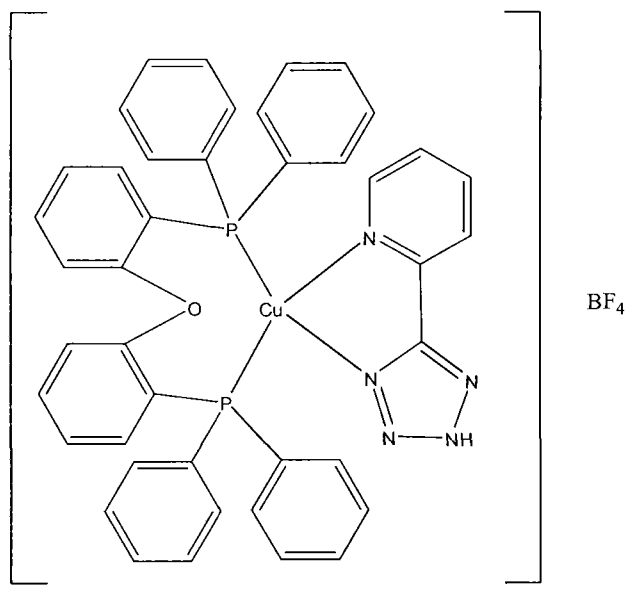
许多光致发光材料尤其是激发态寿命较长的磷光材料与氧气分子作用可引起发光分子的发光强度、激发态寿命等方面的变化,这种性质可以用于研究开发氧气传感器。氧气传感器件可广泛用于工农业生产、环境监测以及医药化工等领域,具有非常重要的意义。以往常用于检测氧气浓度的 Clark 电极法以及 Winkler 滴定法在检测过程中消耗氧、响应时间相对较长而且易受样品中某些组分(如 H_2S 和蛋白质)的钝化,不利于对氧气进行连续的实时检测。寻找和开发新型光学氧气传感材料逐渐成为该研究领域的热点。近些年研究人员试验了将一些发光材料用作氧探针,在这些化合物中,发光的金属配合物特别是铂和钌的配合物经常被用作氧传感材料。但是,基于诸如铂、金、铱、铈、钕等贵金属的配合

物由于其造价较高,使得它们的实际应用受到了限制。实际应用的传感器的发展激发了人们对含量相对丰富的金属的配合物的兴趣,使用便宜易得且毒性较小的金属配合物代替贵金属配合物是氧传感器的发展的一个趋势。

发明内容

本发明的目的是提出一种对氧气敏感的光致发光材料及其制备方法及应用,为氧气传感器件的制备提供了灵敏度高、性能优越的新材料,以克服目前制备传感器件存在的上述缺陷。

本发明对氧气敏感的光致发光材料,是表达式为 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 的铜配合物,其化学结构式为:



该配合物在 365 nm 紫外光激发下发射蓝绿色光,最大发射位于 495 nm 左右。

上述的 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物的制备方法,包括以下步骤:

a. 将适量的六水氟硼酸铜溶解于乙腈中后,再加入铜粉,六水氟硼酸铜与铜粉的质量比为 2:1,回流适当的时间以确保反应完全,趁热过滤除去铜粉,滤液静止一段时间,得到一价铜盐 ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$);

b. 将二(2-二苯基磷基)苯基醚(POP)和 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ 以 1:1 的摩尔比溶于适量的二氯甲烷中,室温搅拌一段时间后加入 5-(2-吡啶基)四唑,继续搅拌半小时,过滤,将溶剂减压蒸发,即得到白色的铜配合物 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 。

我们的研究发现, 5-(2-吡啶基) 四唑和二(2-二苯基膦基) 苯基醚与金属铜形成的配合物 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 能够被组装到介孔分子筛的孔道中, 而形成复合发光材料, 它的发光强度对氧气十分敏感。即以所述的 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物为光致发光体, 以介孔分子筛 MCM-41 为载体, $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物被分散组装在介孔分子筛 MCM-41 的孔道中, $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 和 MCM-41 的质量比为 1:100~3:100。该复合材料在紫外灯下有发光特性, 最大发射位于 500nm 左右。该材料可以用作氧气传感材料, 灵敏度可以达到 11.16。特别适用于用于氧气传感器件的制备。该复合材料的制备方法, 包括以下步骤:

- a. 将所述的 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物溶解于有机溶剂中形成无色透明的混合溶液;
- b. 将介孔分子筛 MCM-41 在空气中 550°C 下加热 6 小时的去除其中的有机模板剂。
- c. 再向步骤 a 所制得的混合溶液中加入与 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 设定质量比的上述去除了有机模板剂的介孔分子筛 MCM-41, 搅拌后过滤, 用溶剂洗三次, 室温下干燥, 即得到白色的组装体 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4/\text{MCM-41}$ 固体物质。

本发明复合物材料的发光特性具有氧气传感性能, 适用于制备氧气传感器件。本发明的优点是制备方法简单, 灵敏度较高, 原料价格便宜, 毒性小。

具体实施方式

通过以下给出的实施例对本发明作进一步详细阐述。

实施例 1

一种 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 铜配合物的制备, 包括以下步骤:

- a. 将 4 克六水氟硼酸铜溶解于乙腈中后, 加入 2 克铜粉, 85°C 回流 6 小时, 趁热过滤除去铜粉, 滤液静止 12 小时, 得到一价铜盐 ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$);
- b. 将 538.6 毫克的二(2-二苯基膦基) 苯基醚 (POP) 和 314.毫克的 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ 溶于 10 毫升的二氯甲烷中, 室温搅拌一段时间后加入 5-(2-吡啶基) 四唑, 继续搅拌 1 小时, 过滤, 将溶剂减压蒸发, 即得到白色的铜配合物 $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{PTZ})]\text{BF}_4$ 。

实施例 2

[Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 氧气传感复合发光材料的制备。

取 1 mg 实施例 1 制得的铜配合物[Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 溶解于 5 毫升二氯甲烷中形成无色透明的溶液，再向其中加入 100 mg 经空气中 550°C 下加热 6 小时去除其有机模板剂的介孔分子筛 MCM-41，搅拌后过滤；用二氯甲烷洗三次，室温下干燥，即得到白色的组装体[Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 复合发光材料，其铜配合物[Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 与介孔分子筛 MCM-41 的质量比为 1:100。

实施例 3

[Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 氧气传感复合发光材料的制备。

取 2 mg 实施例 1 制得的铜配合物[Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 溶解于 5 毫升二氯甲烷中形成无色透明的溶液，再向其中加入 100 mg 经空气中 550°C 下加热 6 小时去除其有机模板剂的介孔分子筛 MCM-41，搅拌后过滤；用二氯甲烷洗三次，室温下干燥，即得到白色的组装体[Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 复合发光材料，其铜配合物[Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 与介孔分子筛 MCM-41 的质量比为 2:100。

实施例 4

[Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 氧气传感复合发光材料的制备。

取 3mg 实施例 1 制得的铜配合物[Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 溶解于 5 毫升二氯甲烷中形成无色透明的溶液，再向其中加入 100 mg 经空气中 550°C 下加热 6 小时去除其有机模板剂的介孔分子筛 MCM-41，搅拌后过滤；用二氯甲烷洗三次，室温下干燥，即得到白色的组装体[Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 复合发光材料，其铜配合物[Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 与介孔分子筛 MCM-41 的质量比为 3:100。

实施例 5

分别用上述实施例 2 至 4 制得的[Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 氧气传感复合发光材料制备的氧气传感器件的氧气传感性能试验。

1) 将 [Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 与介孔分子筛 MCM-41 的质量比为 1:100 的

[Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 附着在传感基片上, 观测其在不同氧气浓度下的荧光变化。

以 365nm 为激发波长, 样品的发射峰位为 502nm, $I_0/I_{100}=3.68$ (I_0 为 100%氮气条件下测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 响应时间为 4s (荧光强度有 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 90s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

2) 将 [Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 与介孔分子筛 MCM-41 的质量比为 2:100 的 [Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 附着在传感基片上, 观测其在不同氧气浓度下的荧光变化。

以 365nm 为激发波长, 样品的发射峰位为 507nm, $I_0/I_{100}=11.16$ (I_0 为 100%氮气条件下测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 响应时间为 4s (荧光强度有 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 78s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

3) 将 [Cu(POP)(PTZ)]BF₄ 与介孔分子筛 MCM-41 的质量比为 3:100 的 [Cu(POP)(PTZ)]BF₄/MCM-41 附着在传感基片上, 观测其在不同氧气浓度下的荧光变化。

以 365nm 为激发波长, 样品的发射峰位为 510nm, $I_0/I_{100}=9.34$ (I_0 为 100%氮气条件下测得的荧光强度, I_{100} 为 100%氧气时测得的荧光强度), 响应时间为 5s (荧光强度有 100%氮气变化为 100%氧气, 下降 95%时所需的时间), 还原时间为 65s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。