



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115011328 A

(43) 申请公布日 2022.09.06

(21) 申请号 202210412937.4

(22) 申请日 2022.04.20

(71) 申请人 中国科学院理化技术研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村东路29号

(72) 发明人 李嫣 刘陵霞 曾毅 于天君
陈金平

(74) 专利代理机构 北京正理专利代理有限公司
11257
专利代理师 赵晓丹

(51) Int. Cl.
C09K 11/02 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

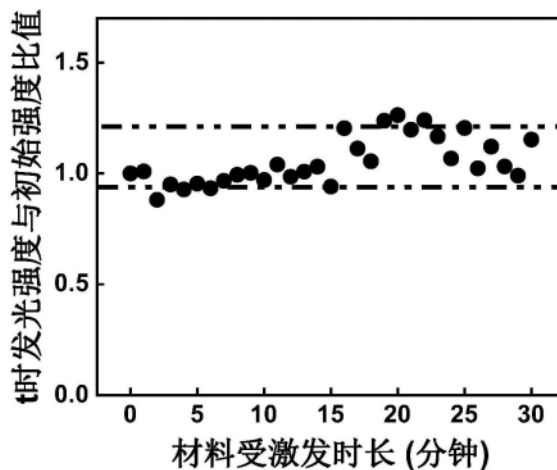
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

基于糖类隔氧基质的发光材料,制备及应用

(57) 摘要

本发明公开基于糖类隔氧基质的发光材料,制备及应用。所述发光材料包括:糖类,用于构筑隔氧环境;以及负载在糖类基质上的发色团。所述发色团包括光敏剂或者光敏剂与湮灭剂的组合。通过将发色团容纳在糖类构筑的致密结构内,以达到阻隔空气中氧气的目的,从而有效地阻隔氧气对发光团的三重激发态的淬灭,可以实现在空气条件下,仍然具有较强的磷光发射和三重态-三重态湮灭光子上转换发射,显示出高效的三重态能量传递和三重态-三重态湮灭过程。



1. 基于糖类隔氧基质的发光材料,其特征在于,所述发光材料包括:
糖类,作为基质,用于构筑隔氧环境;
以及负载在糖类基质上的发色团。
2. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述发色团与糖类的摩尔质量比为 1×10^{-6} - 1×10^{-3} mol:1g;
优选地,所述发色团与糖类的摩尔质量比为 1×10^{-5} - 1×10^{-3} mol:1g;
优选地,所述发色团与糖类的摩尔质量比为 1×10^{-4} - 1×10^{-3} mol:1g。
3. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述发光材料为固态或准固态的磷光发光材料或三重态-三重态上转换发光材料。
4. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述糖类包括单糖、寡糖、多糖、结合糖或糖的衍生物中的一种;
优选地,所述单糖包括丙糖,丁糖,戊糖,己糖或庚糖中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述寡糖为2-10个单糖分子结构的低聚糖类中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述寡糖选自麦芽糖,蔗糖,乳糖,纤维二糖,海藻糖或棉子糖中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述多糖为10个以上的单糖分子结构的同聚多糖或者杂聚多糖中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述多糖包括淀粉,糖原,纤维素,几丁质,壳聚糖,木聚糖,葡聚糖,黄原胶,普鲁兰多糖,菊糖,琼脂,透明质酸,硫酸软骨素,硫酸皮肤素,肝素中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述糖的衍生物包括糖醇、糖酸、糖胺、糖苷中的一种或至少两种的组合。
5. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述发色团包括光敏剂或者光敏剂与湮灭剂的组合;
优选地,所述光敏剂包括环金属配合物光敏剂、金属乙炔类光敏剂、金属络合多联吡啶类光敏剂、卟啉类光敏剂、酞菁类光敏剂,或氟硼吡咯染料衍生物类光敏剂中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述卟啉类光敏剂包括含有取代基的卟啉或金属卟啉络合物中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述酞菁类光敏剂包括含有取代基的酞菁或金属酞菁络合物中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述金属包括Ir、Ru、Pt、Pb、Pd、Ag、Re、Os、Li、Mg、Al、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、U中的一种或至少两种的组合;
优选地,所述湮灭剂包括萘、蒽、菲、花、芘或萘、蒽、菲、花、芘类衍生物中的一种或至少两种的组合。
6. 根据权利要求5所述的发光材料,其特征在于,所述光敏剂和湮灭剂的摩尔比为1:1-1:10000;
优选地,所述光敏剂和湮灭剂的摩尔比为1:1-1:2000;
优选地,所述光敏剂和湮灭剂的摩尔比为1:1-1:500;
优选地,所述光敏剂和湮灭剂的摩尔比为1:1-1:20。

7. 如权利要求1-6任一所述的发光材料的制备方法,其特征在于,将发色团物理掺杂在糖类基质中得到发光材料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述物理掺杂的具体步骤为:

将糖类、发色团置于惰性气体氛围中,然后加热至熔融态,均匀混合后,缓慢降温固化得到发光材料;

或者,

将糖类、发色团与溶剂混合,然后溶剂逐渐挥发固化得到发光材料。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂包括水、醇类溶剂、胺类溶剂、酰胺类溶剂、酯类溶剂、羧酸类溶剂、酮类溶剂、卤代烃类溶剂、醚类溶剂中的一种或至少两种的组合;

优选地,所述加热的温度为50-300℃。

10. 一种如权利要求1-6任一所述的发光材料在太阳能转换、光催化、生物成像、制备防伪材料领域中的应用。

基于糖类隔氧基质的发光材料,制备及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域。更具体地,涉及基于糖类隔氧基质的发光材料,制备及应用。

背景技术

[0002] 磷光材料在LED、生物成像、加密防伪,以及有机化合物鉴定等方面具有重要应用潜能。光子上转换技术是一种可以将低能量的光子转换为高能量光子技术,其中三重态-三重态湮灭光子上转换技术因其可以在低功率密度的非相干光激发下实现较高的上转换发光效率等的特点,在光催化、光伏材料、生物成像等领域具有重要的潜在应用价值。光敏剂分子吸收特定波长的激发光,从基态跃迁到单重激发态。由于光敏剂分子一般具有刚性结构,在配位的重金属或者通过共价键连接的卤素(如溴,碘等)或碳60等的重原子诱导效应作用下,一部分光敏剂单重激发态通过系间窜跃过程到达三重激发态。在不被猝灭的情况下,光敏剂的三重激发态可以通过辐射光子的形式,即发射磷光,回到基态。但是如果在光敏剂三重激发态的扩散半径的1-1.5nm范围内存在与其能级匹配的湮灭剂发色团,光敏剂三重激发态可以以能量传递方式,敏化湮灭剂直接生成湮灭剂三重激发态。当湮灭剂三重激发态在其寿命时间范围内达到一定浓度后,可以两两碰撞发生三重态-三重态湮灭过程。此时,一个湮灭剂分子到达单重激发态,另一个湮灭剂分子回到基态。湮灭剂单重激发态辐射光子回到基态的过程,发射上转换延迟荧光。光敏剂吸收光子敏化湮灭剂,最后释放上转换延迟荧光的过程即为三重态-三重态湮灭光子上转换过程。

[0003] 三重激发态是磷光发射和三重态-三重态湮灭光子上转换发射等光物理过程中,发色团分子的一种重要的能级状态。因为空气中的基态氧以三重态形式存在,能与其能级和对称性匹配的高能量的三重激发态碰撞,获得能量生成单重态氧。所以一般地,在空气氛围下,发色团的三重激发态容易被基态氧猝灭而失活。并且,生成的高能态单重态氧能氧化发色团,使得光敏剂或者湮灭剂光漂白,降低体系的发色团浓度。同时,由于单重态与三重态之间的跃迁转化过程是跃迁禁阻的过程,该过程的发生需要一定的时间。所以光敏剂的磷光寿命一般为微秒级别,而TTA上转换过程因为还涉及多个能量传递的光物理过程,所以其上转换延迟荧光的寿命一般在微秒级或者毫秒级。在材料长寿命范围的磷光发射或者上转换延迟荧光发射过程内,其被氧猝灭概率被放大。氧猝灭会大大降低材料的磷光或者上转换发光效率,降低体系整体对光的利用率。因此,在开发磷光材料或者上转换发光材料过程中,保护其不被氧气猝灭,是保证材料性能的重要前提。

[0004] 除氧的溶液态的三重态-三重态湮灭光子上转换体系上转换发光效率高,但由于溶剂挥发等问题,其在实际应用中较为受限。将光子上转换体系固化,进一步整合到实际应用设备中,是拓展实际应用范围重要途径。在报道的几种固化手段,除了构筑光敏剂-湮灭剂固态微晶,或者将光敏剂或者湮灭剂共价连接到聚合物链上,或者将溶液相上转换体系封装在聚合物中形成微胶囊或胶束,或构筑准固态(如凝胶、弹性体等)体系等手段外,比较常用的还有将光敏剂和湮灭剂掺杂到基质中构筑固态体系。

[0005] 在已经报道的系列聚合物基质的三重态-三重态湮灭光子上转换体系中,所使用的高分子聚合物材料,如聚甲基丙烯酸甲酯,环氧树脂,聚乙烯醇、聚苯乙烯等,均以合成塑料为基质。但随着现代社会对可持续的清洁能源技术的需求不断增加,系列基于不可生物降解的合成聚合物材料的使用可能会对资源的处置和回收带来挑战。因此生物可降解替代品材料的使用得到推广和发展,其中就包括应用于各种光子学领域的生物聚合物材料。生物聚合物可以作为固态光子上转换材料的合成聚合物基质的潜在替代品。

[0006] 因此,需要开发一种基质材料经济环保、制备工艺简单的固态发光材料,解决空气中的氧对三重激发态激子的猝灭的难题,实现对空气氛围的固态发光体系的三重激发态的保护。

发明内容

[0007] 针对上述问题,本发明的第一个目的在于提供一种基于糖类隔氧基质的发光材料。该发光材料利用糖类构筑的致密结构阻隔氧气来保护发光团的三重激发态,防止其被空气中的氧猝灭,提高三重态能量的利用率。

[0008] 本发明的第二个目的在于提供一种如上所述发光材料的制备方法。该制备方法工艺流程简单,流程短,加工成本较低,所提供的基质材料经济环保,来源广泛,生物相容性好。

[0009] 本发明的第三个目的在于提供一种如上所述发光材料在太阳能转换、光催化、生物成像、制备防伪材料领域中的应用。

[0010] 为达到上述第一个目的,本发明采用下述技术方案:

[0011] 本发明公开一种基于糖类隔氧基质的发光材料,其特征在于,所述发光材料包括:

[0012] 糖类,作为基质,用于构筑隔氧环境;

[0013] 以及负载在糖类基质上的发色团。

[0014] 本发明以常见的糖类为基质材料,其具有多羟基官能团,并通过物理掺杂的方式负载本领域常用的发色团,最终固化为一类能在空气氛围下实现磷光或者上转换发射的发光材料。本发明通过将发色团容纳在糖类构筑的致密结构内,通过物理屏蔽作用以达到阻隔空气中氧气的目的,从而有效地减少氧气对发光团的三重激发态的猝灭,可以实现在空气条件下,仍然具有较强的磷光发射和三重态-三重态湮灭光子上转换发射,显示出高效的三重态能量传递和三重态-三重态湮灭过程。

[0015] 具体地说,由于糖类具有多个活性羟基官能团,在溶剂挥发或者熔融态退火冷却的过程中,容易通过分子间的超分子作用形成结晶区,结晶区致密的结构可以有效地阻隔氧气的进入,减少包含在糖类结晶区内部的发色团与氧气的碰撞,特别地,可以阻隔光敏剂三重激发态,或者敏化的湮灭剂三重激发态与氧气的碰撞,减少了氧对体系三重激发态的猝灭作用,实现在空气氛围下即可观察到光敏剂的磷光发光,并且也可保护体系内的三重激发态能量在光敏剂与湮灭剂之间的传递过程、以及湮灭剂的三重激发态的三重态-三重态湮灭过程,实现材料在空气氛围的上转换发光。

[0016] 进一步,所述发色团与糖类的摩尔质量比为 1×10^{-6} - 1×10^{-3} mol:1g,示例性地,所述发色团与糖类的摩尔质量比可以为 1×10^{-6} mol/g、 2×10^{-6} mol/g、 5×10^{-6} mol/g、 1×10^{-5} mol/g、 2×10^{-5} mol/g、 5×10^{-5} mol/g、 1×10^{-4} mol/g、 2×10^{-4} mol/g、 5×10^{-4} mol/g、 1×10^{-3} mol/g。

³mol/g等,或其任意两值形成的范围,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0017] 本领域技术人员可以理解的是,当发色团只含有光敏剂时,所述发光材料为固态或准固态的磷光发光材料,在空气条件下,实现较强的磷光发射;当发色团为光敏剂和湮灭剂的组合时,所述发光材料为固态或准固态的三重态-三重态上转换发光材料,在空气条件下,实现较强的三重态-三重态湮灭光子上转换发射。

[0018] 进一步,激发该磷光发光材料发光的光源波长范围为200-780nm;示例性地,可以为200nm、250nm、300nm、365nm、400nm、430nm、450nm、480nm、500nm、520nm、550nm、600nm、650nm、700nm、780nm等,包含但不限于所列举的数值,范围内其他未列举的波长的数值同样适用。

[0019] 进一步,湮灭剂与光敏剂之间的能级匹配要能满足上转换的能量要求,湮灭剂三重激发态的两倍的能量要高于其单重激发态的能量等。在空气氛围,用一定功率密度的激光激发所形成的三重态-三重态上转换发光材料,可检测到稳定的上转换发光。

[0020] 在一个具体的实施方式中,所使用的激光的功率密度需要到达使得材料发出上转换发光的光子数达到检测器检测或者肉眼观察的下限,激光的功率密度范围为5mW/cm²-2500mW/cm²;示例性地,可以为5mW/cm²、10mW/cm²、12mW/cm²、20mW/cm²、25mW/cm²、40mW/cm²、50mW/cm²、77mW/cm²、100mW/cm²、150mW/cm²、200mW/cm²、230mW/cm²、300mW/cm²、400mW/cm²、450mW/cm²、500mW/cm²、600mW/cm²、700mW/cm²、800mW/cm²、900mW/cm²、1000mW/cm²、1200mW/cm²、1500mW/cm²、1800mW/cm²、2000mW/cm²、2200mW/cm²、2500mW/cm²等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内的其他未列举的功率密度数值同样适用;所述激光的波长范围一般为300-1100nm。如308nm、375nm、405nm、488nm、514nm、532nm、635nm、650nm、730nm、808nm、980nm、1064nm等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的波长数值同样适用。

[0021] 进一步,所述糖类包括单糖、寡糖、多糖、结合糖或糖的衍生物中的一种。

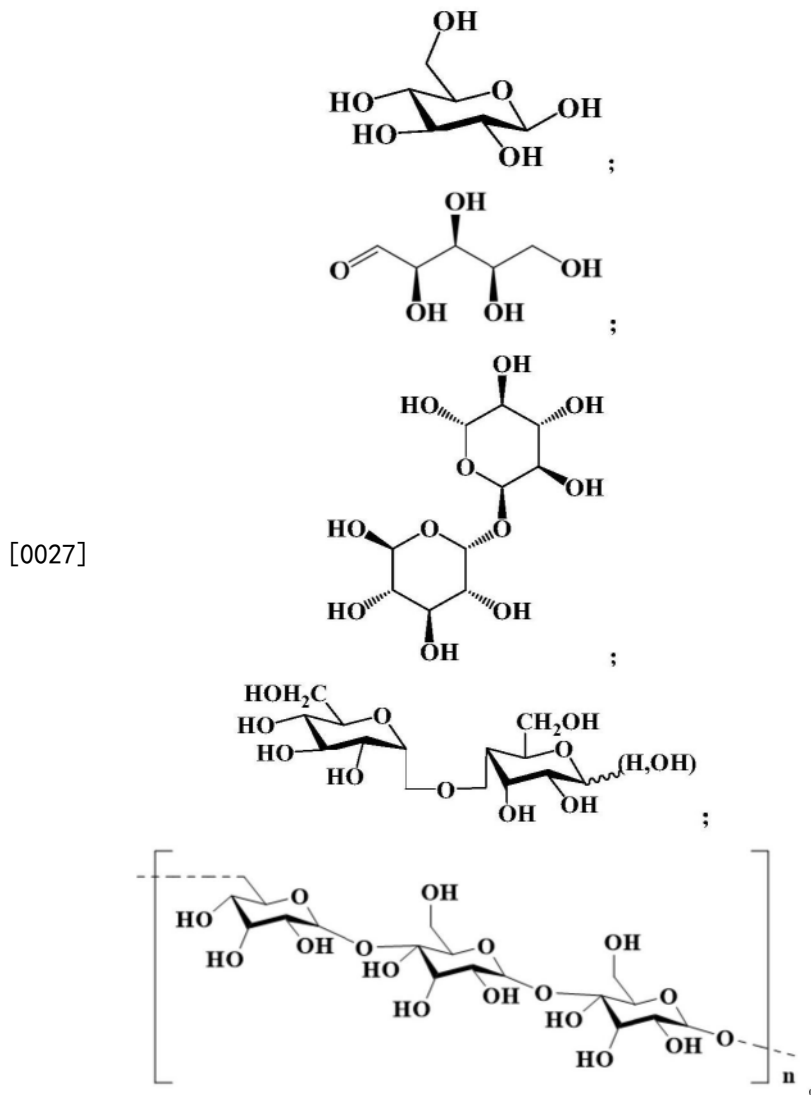
[0022] 其中,所述单糖包括但不限于丙糖(例如:D-甘油醛、二羟丙酮),丁糖(例如:D-赤鲜糖、D-赤鲜酮糖),戊糖(例如:D-核糖、D-脱氧核糖、D-核酮糖、D-木糖、D-木酮糖),己糖(例如:D-葡萄糖,D-果糖)或庚糖(例如:D-景天庚酮糖)中的一种或至少两种的组合;

[0023] 所述寡糖包括2-10个单糖分子结构的低聚糖类的任意一种或者两种及以上的寡糖的组合,包括但不限于麦芽糖,蔗糖,乳糖,纤维二糖,海藻糖或棉子糖中的一种或至少两种的组合。

[0024] 进一步,所述多糖包括10个以上的单糖分子结构的同聚多糖或者杂聚多糖中任意的一种或者两种及以上的多糖的组合,包括但不限于淀粉,糖原,纤维素,几丁质,壳聚糖,木聚糖,葡聚糖,黄原胶,普鲁兰多糖,菊糖,琼脂等同聚多糖,透明质酸,硫酸软骨素,硫酸皮肤素,肝素等杂聚多糖中的一种或至少两种的组合。

[0025] 进一步,所述糖的衍生物包括糖醇、糖酸、糖胺、糖苷中的一种或至少两种的组合。

[0026] 在一个具体的实施方式中,所述糖类可以选自如下所示化合物之一:



[0028] 进一步,所述发色团可以为一种或者多种光敏剂混合物,也可以为光敏剂与其他多种湮灭剂的组合。

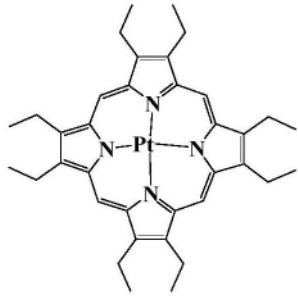
[0029] 进一步,所述光敏剂包括但不限于环金属配合物光敏剂、金属乙炔类光敏剂、金属络合多联吡啶类光敏剂、卟啉类光敏剂、酞菁类光敏剂,以及氟硼吡咯染料衍生物类光敏剂中的一种或至少两种的组合;所述组合典型但非限制性实例有:卟啉类光敏剂和酞菁类光敏剂的组合、酞菁类光敏剂和金属络合多联吡啶类光敏剂的组合、金属络合多联吡啶类光敏剂和金属乙炔类光敏剂的组合、金属乙炔类光敏剂和环金属配合物类光敏剂的组合、环金属配合物类光敏剂和氟硼吡咯染料衍生物类光敏剂的组合或卟啉类光敏剂、酞菁类光敏剂和金属络合多联吡啶类光敏剂的组合等。

[0030] 进一步,所述卟啉类光敏剂包括但不限于含有取代基的卟啉或金属卟啉络合物中的一种或两种的组合;所述组合典型但非限制性实例有:含有取代基的卟啉和金属卟啉络合物的组合等。

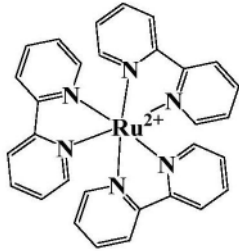
[0031] 进一步,所述酞菁类光敏剂包括但不限于含有取代基的酞菁或金属酞菁络合物中的一种或两种的组合;所述组合典型但非限制性实例有:含有取代基的酞菁和金属酞菁络合物的组合等。

[0032] 进一步,所述金属包括但不限于Ir、Ru、Pt、Pb、Pd、Ag、Re、Os、Li、Mg、Al、Ti、V、Mn、

Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、U中的一种或至少两种的组合。在一个具体的实施方式中,所述光敏剂可以选自如下所示化合物之一:

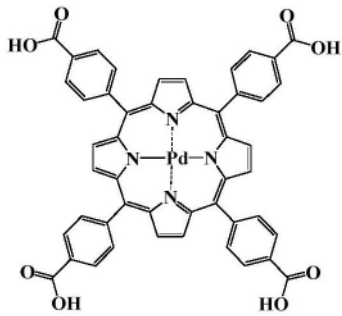


;

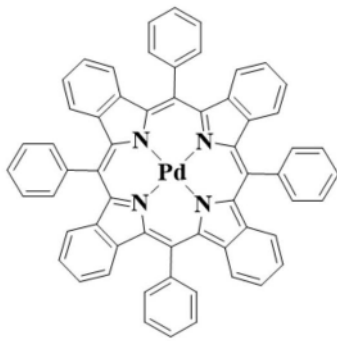


;

[0033]



;

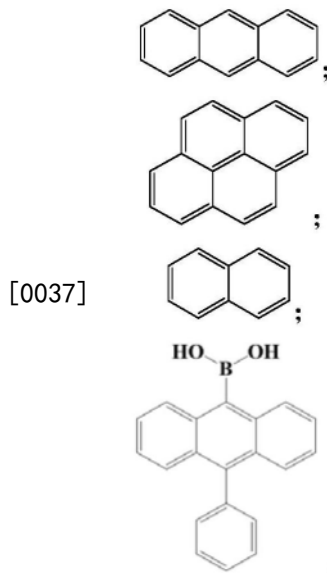


。

[0034] 进一步,所述光敏剂与糖类的摩尔质量比为 1×10^{-6} - 1×10^{-3} mol:1g,示例性地,所述光敏剂与糖类的摩尔质量比可以为 1×10^{-6} mol/g、 2×10^{-6} mol/g、 5×10^{-6} mol/g、 1×10^{-5} mol/g、 2×10^{-5} mol/g、 5×10^{-5} mol/g、 1×10^{-4} mol/g、 2×10^{-4} mol/g、 5×10^{-4} mol/g、 1×10^{-3} mol/g等,或其任意两值形成的范围,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0035] 进一步,所述湮灭剂包括但不限于萘、蒽、菲、花、芘或者以萘、蒽、菲、花、芘为主体的衍生物中的一种或至少两种的组合。

[0036] 在一个具体实施方式中,所述湮灭剂可以选自如下所示化合物之一:



[0038] 进一步,所述光敏剂和湮灭剂的摩尔比为1:1-1:10000,示例性地,所述光敏剂和湮灭剂的摩尔比可以为1:1、1:10、1:20、1:50、1:100、1:200、1:500、1:800、1:1000、1:1500、1:2000、1:2500、1:3000、1:3500、1:4000、1:5000、1:6000、1:7000、1:8000、1:9000、1:10000等,或其任意两值形成的范围,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0039] 为达到上述第二个目的,本发明采用下述技术方案:

[0040] 本发明公开一种制备如上所述的发光材料的制备方法,即:将发色团物理掺杂在糖类基质中得到发光材料。

[0041] 根据糖类和发色团的物理化学性质,本发明提供了两种具体制备方式:

[0042] 第一种为:将糖类、发色团置于惰性气体氛围中,然后加热使发色团和糖类均匀受热,至熔融状态,充分搅拌使发色团尽可能地在糖类基质中分散均匀,再缓慢降温固化得到发光材料;

[0043] 进一步,所述加热的温度为50-300℃;所述加热温度与糖类和发色团的熔点有关,示例性地,所述加热温度可以为50℃、80℃、100℃、120℃、165℃、180℃、200℃、225℃、250℃、300℃等,或其任意两值形成的范围,包含但不限于所列举的数值,范围内其他未列举的数值同样适用。在所优选的加热条件下,发色团和糖类不发生明显的热分解作用。

[0044] 第二种为:将糖类、发色团和溶剂混合,使糖类、发色团充分溶解于溶剂中,溶剂挥发逐渐固化得到发光材料。

[0045] 进一步,所述溶剂包括但不限于水、醇类溶剂、胺类溶剂、酰胺类溶剂、酯类溶剂、羧酸类溶剂、酮类溶剂、卤代烃类溶剂、醚类溶剂中的一种或至少两种的组合。

[0046] 进一步,所述醇类溶剂包括但不限于甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇中的一种或者两种及以上的组合。所述的组合典型的但非限制性的实例有甲醇和乙醇的组合、甲醇和正丙醇的组合、乙醇与异丙醇的组合等。

[0047] 进一步,所述醚类溶剂非限制性的实例有乙醚等。

[0048] 为达到上述第三个目的,本发明公开一种如上所述的发光材料在太阳能转换、光催化、生物成像、制备防伪材料领域中的应用。

[0049] 本发明的有益效果如下:

[0050] 本发明公开一种基于糖类隔氧基质的发光材料,制备及应用。所述发光材料包括:糖类,用于构筑隔氧环境;以及负载在糖类基质上的发色团,所述发色团包括光敏剂或者光敏剂与湮灭剂的组合。通过发色团容纳在糖类构筑的致密结构内,有效地阻隔氧气的扩散和进行,从而有效地防止氧气对发光团的三重激发态的淬灭,可以实现在空气条件下,仍然具有较强的磷光发射和三重态-三重态湮灭光子上转换发射,显示出高效的三重态能量传递和三重态-三重态湮灭过程。该发光材料的设计为实现三重态激子在空气氛围高效稳定发光、自身隔氧的发光材料体系的制备提供了新的思路。

附图说明

[0051] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

[0052] 图1示出了实施例1制备的发光材料在空气氛围下,用532nm光源照射下的磷光光谱图。

[0053] 图2示出了实施例4制备的发光材料在偏光显微镜的偏振模式下的显微成像图。

[0054] 图3示出了实施例4制备的发光材料在上转换发光波段的稳定性测试光谱图。

[0055] 图4示出了实施例4制备的发光材料在上转换发光波段的稳定性测试散点图。

[0056] 图5示出了实施例4制备的发光材料在不同功率密度的532nm激光下连续激发的上转换发光图谱。

[0057] 图6示出了实施例4制备的发光材料的双对数曲线图。

[0058] 图7示出了实施例4制备的发光材料在激光辐射下的上转换发光的照片。

具体实施方式

[0059] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例和图片对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围,本发明所记载的任何范围包括端值以及端值之间的任何数值以及端值或者端值之间的任意数值所构成的任意子范围。

[0060] 本实施例中所用的原料均为已知化合物,可以由商业途径获得,或可按本领域已知方法制备。在下述实施例中,所涉及的理化参数是由下述仪器测定的:

[0061] 偏光显微图像的采集仪器是由上海测维光电的LW300LPT透反射偏光显微镜的偏振模式观测和采集;测试上转换发光所应用的系列仪器,包括长春新产业光电MGL-III-532L半导体激光器,普林斯顿Acton SP2500的液氮冷却CCD光谱仪,以及检测激光功率密度的Ophir Nova II功率计;手套箱为Etelux的Lab 2000。

[0062] 实施例1

[0063] 本实施例以普鲁兰多糖(Pullulan)为基质,负载八乙基卟啉铂(II)(PtOEP)制备可以在空气氛围中稳定发光的固态磷光发光材料:

[0064] 将浓度为1mM的PtOEP四氢呋喃溶液与表面活性剂吐温20(Tween20)以1:2的体积比混合,形成均一的PtOEP/Tween20的四氢呋喃溶液。

[0065] 称量0.1g固态普鲁兰多糖溶解在1mL水中,形成Pullulan水溶胶。

[0066] 取15 μ L的PtOEP/Tween20的四氢呋喃溶液与Pullulan水溶胶充分搅拌混合,形成透明的PtOEP@Pullulan粉色水溶胶。

[0067] 取1mL上述粉色溶胶滴涂于载玻片上,铺展均匀。于负压的真空烘箱、60℃加热12h,期间抽换气3次,移除溶剂,膜固化成型,得到PtOEP@Pullulan固态磷光发光材料,在空气氛围下,用532nm光源激发能发射出稳定的红色磷光,所得结果见图1。

[0068] 本实施例中,重复上述实验内容而将“普鲁兰多糖”换成其它的选自纤维素,几丁质,壳聚糖,木聚糖,黄原胶,葡聚糖等中的一种或多种的具有10个以上的单糖分子结构的同聚多糖或者杂聚多糖,上述多糖均能构筑致密的结构,起到隔氧的目的,减少了氧气对发色团三重激发态的淬灭。

[0069] 实施例2

[0070] 本实施例以无水海藻糖(D-Trehalose)为基质,负载四苯基卟啉钯(PdTPTBP)制备可以在空气氛围中稳定发光的固态磷光发光材料:

[0071] 将2mg四苯基卟啉钯(PdTPTBP)与10g无水海藻糖在高纯氩气的手套箱内混合,机械搅拌充分混合30min。在手套箱内进行水和氧气置换,静置12h除水除氧。

[0072] 将加热面板升温设定温度值185℃,将样品混合物粉末平铺至覆盖有铝箔的加热面板加热,将玻璃片覆盖在熔融样品上,待样品完全熔融,3~5min后停止加热,利用加热面板的余温将样品退火冷却处理。

[0073] 冷却至室温后即得到以无水海藻糖(D-Glucose)为基质,负载有四苯基卟啉钯(PdTPTBP)的固态磷光发光材料。所得到的固态磷光材料在空气氛围受365nm光源激发能发出稳定的红色磷光。

[0074] 本实施例中,重复上述实验内容而将“海藻糖”换成其它的选自蔗糖,乳糖,纤维二糖等中的一种或多种的具有2-10个单糖分子结构的寡糖,上述寡糖均能构筑致密的结构,起到隔氧的目的,减少了氧气对发色团的三重激发态的淬灭。

[0075] 实施例3

[0076] 以乳糖醇(Lactitol)为基质,负载三联吡啶氯化钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$)制备可以在空气氛围稳定发光的固态磷光发光材料:

[0077] 将1mg三联吡啶氯化钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$)与3g乳糖醇在完全溶解在50mL去离子水中,避光敞口保存。在负压氛围放置5~7天,去除溶剂,形成以乳糖醇为基质的三联吡啶氯化钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$)的固态磷光发光材料,该固态磷光材料在空气氛围受365nm光源激发能发出红色磷光。

[0078] 实施例4

[0079] 以无水葡萄糖(D-Glucose)为基质,负载八乙基卟啉铂(PtOEP)和9-硼酸-10-苯基蒽(APBA)制备三重态-三重态湮灭固态上转换发光材料:

[0080] 将购买得到的9-硼酸-10-苯基蒽在四氢呋喃溶剂中重结晶纯化,完全烘干备用。

[0081] 称量3.6mg的固体PtOEP粉末,配制5mL浓度为1mM八乙基卟啉铂的四氢呋喃溶液;

[0082] 将纯化的9-硼酸-10-苯基蒽固体粉末与浓度为1mM八乙基卟啉铂的四氢呋喃溶液混合,在空气氛围待溶剂完全挥发,捣碎固体混合物。加入50mg无水葡萄糖颗粒,机械搅拌混合的固体颗粒混合物约30min。

[0083] 将混合物的固体粉末转移至高纯氮气氛围的手套箱,在手套箱内进行水和氧气置换,静置12h除水除氧。

[0084] 将加热面板升温设定温度值165℃,将样品混合物粉末平铺至覆盖有铝箔的加热

面板加热,将玻璃片覆盖在熔融样品上,待样品完全熔融。3-5min后停止加热,利用加热面板的余温将样品退火冷却处理。冷却至室温后即得到以无水葡萄糖为基质负载八乙基卟啉铂和9-硼酸-10-苯基蒽的三重态-三重态湮灭光子上转换发光材料。所得到的上转换发光材料在空气氛围受532nm激光激发下能发出稳定而强烈的蓝紫色上转换荧光。

[0085] 图2示出了该发光材料在偏光显微镜的偏振模式下观察的暗场成像,可以明显看出熔融混合物退火后的晶体颗粒形态。从图中可以看出,发色团与糖类基质形成了具有偏振现象的结晶体系。致密的晶体结构可以在空气氛围有效阻隔氧气对三重态的猝灭作用,保护三重态-三重态湮灭光子上转换的发射。

[0086] 在空气氛围下,用激发功率密度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的激光选择性激发光敏剂,测试该上转换发光材料的稳定性,所得结果见图3和图4。图3为该上转换发光材料在上转换发光波段的光谱图,图4为连续激发30min,该材料的发光强度的积分面积变化的散点图。从图中可以看出,该材料具有强的上转换发光,且在30min内,该发光材料的上转换发光在一定范围内稳定波动,未见明显的衰减。说明所使用的糖类基质对上转换发色团组合具有良好的氧气隔绝保护三重态的作用。

[0087] 图5示出了在空气氛围下,不同激发功率密度的激光选择性激发光敏剂,该上转换发光材料的上转换发光强度的光谱图。随着激发功率的增加,材料的上转换发光强度逐渐增强。

[0088] 图6示出了在不同的激发功率密度的激光激发作用下,用材料在480nm发射波段的上转换发光强度与激发功率密度拟合的双对数曲线。双对数曲线的斜率从2.2逐渐过渡到1.4,说明该三重态-三重态湮灭光子上转换发光材料的上转换发射过程符合三重态-三重态湮灭光子上转换机制,通过双对数曲线拟合得出该材料的激发阈值为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0089] 将该上转换发光材料在空气氛围下,用532nm(绿)激光选择性激发光敏剂时,用陷波滤光片滤除激光后,拍摄的材料在暗场发射的蓝紫色上转换发光的照片,所得结果见图7,所得到的材料能发出稳定的蓝紫色上转换延迟荧光。

[0090] 实施例5

[0091] 以无水木糖(D-xylose)为基质,负载四羧基卟啉铂(PdTCPP)和萘制备固态三重态-三重态湮灭光子上转换发光材料:

[0092] 将购买得到的萘在四氢呋喃溶剂中重结晶,完全烘干备用。

[0093] 称量4.5mg的固体PdTCPP粉末,配制5mL浓度为1mM的PdTCPP的四氢呋喃溶液。

[0094] 将重结晶的30mg萘与50 μL 的PdTCPP的四氢呋喃溶液混合,避光,在空气氛围待溶剂完全挥发,加入50mg无水木糖颗粒,机械搅拌固体颗粒混合物约30min。

[0095] 将混合物的固体粉末转移至高纯氮气氛围的手套箱,在手套箱内进行水和氧气置换。除水除氧静置12h。

[0096] 在手套箱的高纯氮气氛围,将加热面板升温设定温度值 180°C ,将样品混合物粉末平铺至覆盖有铝箔的加热面板加热,将玻璃片覆盖在熔融样品上。5min后待混合样品完全熔融,停止加热,利用加热面板的余温将样品退火冷却处理。

[0097] 冷却至室温后即得到以无水木糖为基质的PdTCPP和萘的固态三重态-三重态湮灭光子上转换发光材料。

[0098] 实施例6

[0099] 以麦芽糖 (Maltose) 为基质负载三联吡啶氯化钌 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$) 和苾制备固态三重态-三重态湮灭光子上转换发光材料:

[0100] 将购买得到的苾在甲苯溶剂中重结晶,完全烘干备用。

[0101] 称量3.2mg的固体三联吡啶氯化钌 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$),配制5mL浓度为1mM三联吡啶氯化钌的水溶液。

[0102] 称量5mg重结晶后的苾,与25 μL 的1mM三联吡啶氯化钌的水溶液,以及100mg麦芽糖完全溶解在10mL的去离子水中。在70 $^\circ\text{C}$ 负压真空烘箱内干燥24h,期间抽换气4次,形成以麦芽糖为基质的三联吡啶氯化钌和苾的晶体固态三重态-三重态湮灭光子上转换发光材料。所得到的材料在空气氛围受532nm激光激发下能发出稳定的蓝色上转换延迟荧光。

[0103] 显然,本发明的上述实施例仅为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定,对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无法对所有的实施方式予以穷举,凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

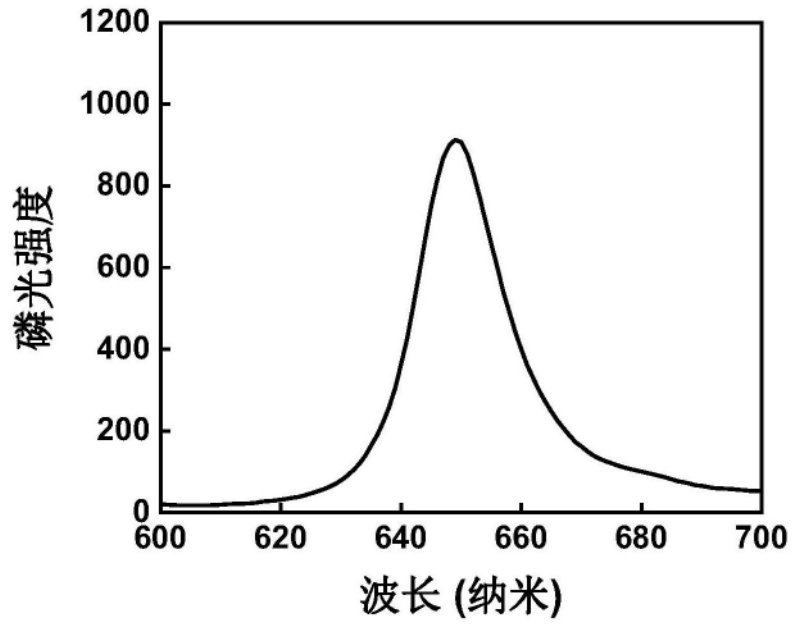


图1

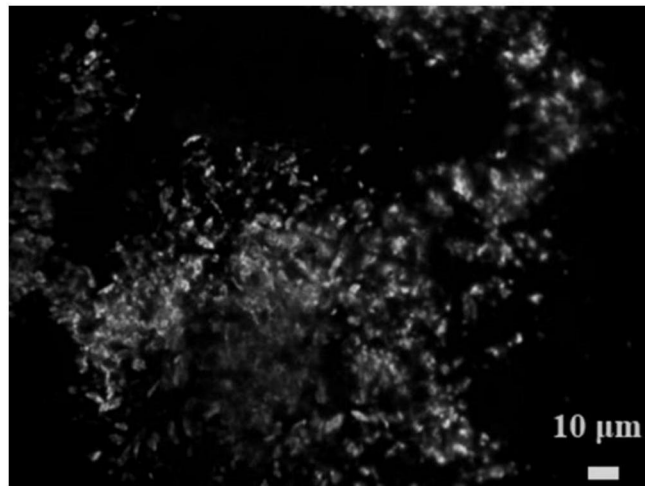


图2

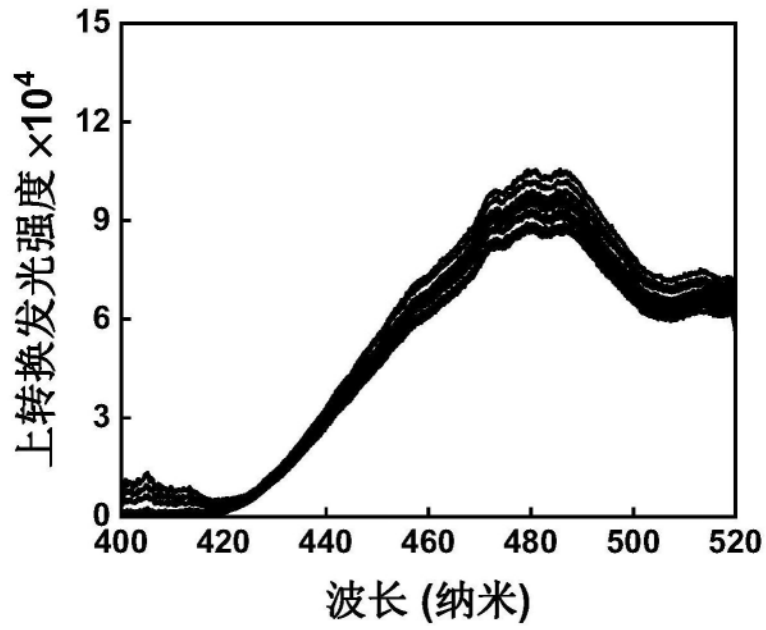


图3

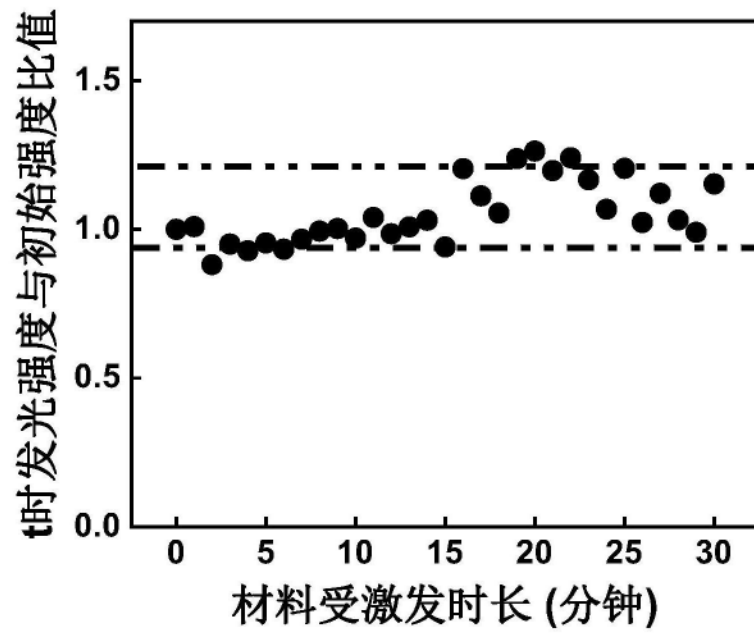


图4

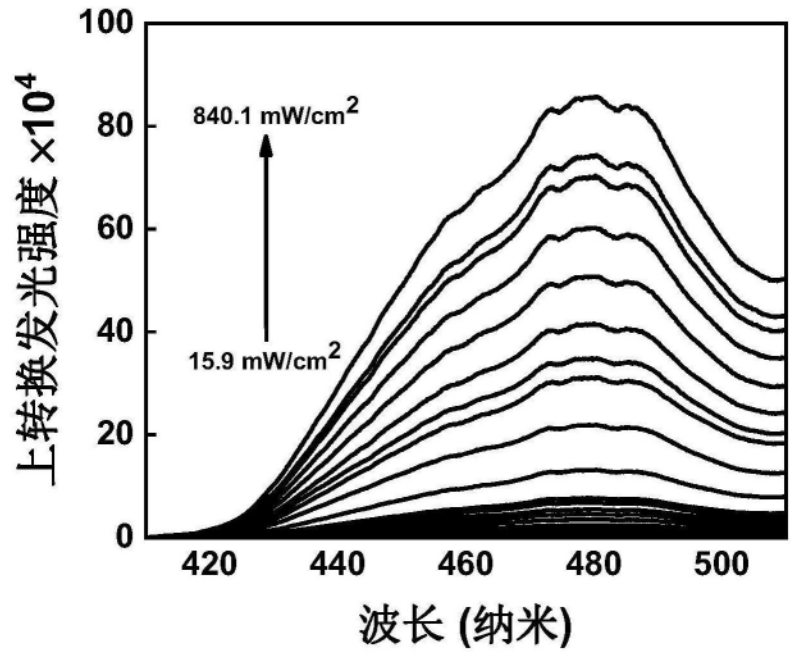


图5

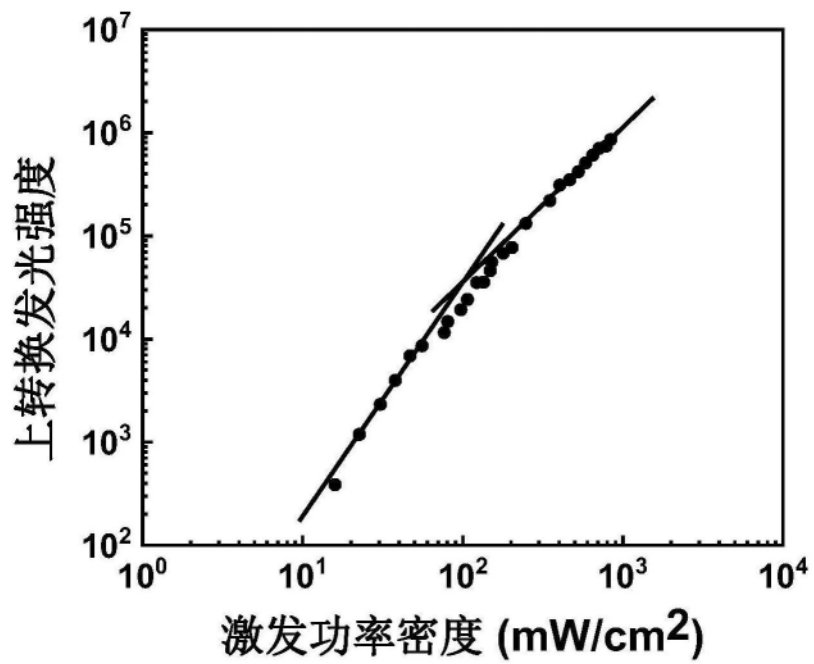


图6

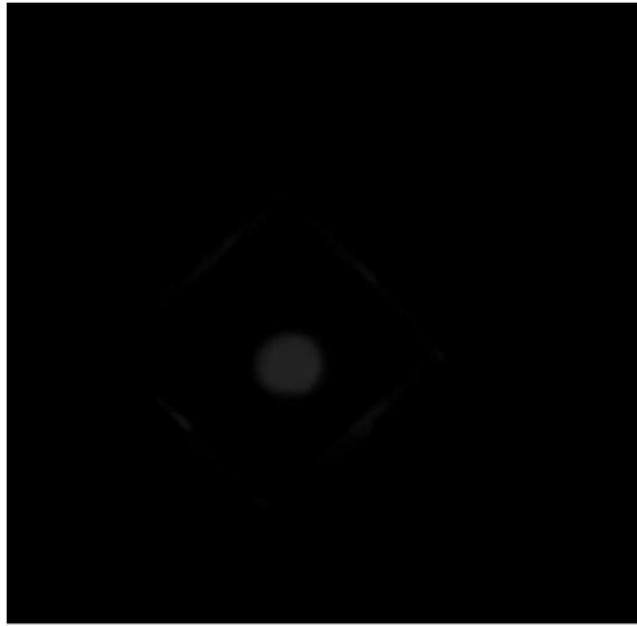


图7