



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112457499 B

(45) 授权公告日 2022.03.25

(21) 申请号 202011368872.5

G01K 11/16 (2021.01)

(22) 申请日 2020.11.30

G01N 21/64 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 邓洁

申请公布号 CN 112457499 A

(43) 申请公布日 2021.03.09

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72) 发明人 周博 张鹏 张勤远

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 雷月华

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

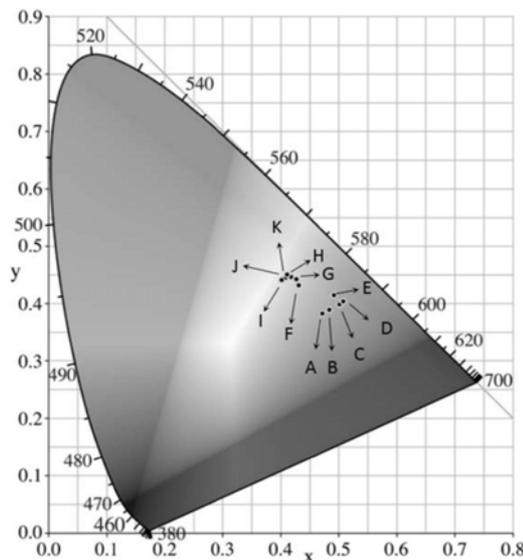
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54) 发明名称

一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料及其制备方法与应用,属于荧光材料领域。该制备方法包括以下步骤:(1)制备稀土盐溶液;所述稀土盐包括两种发光稀土元素和至少一种不发光稀土元素;(2)将稀土盐溶液与配体溶液混合,再进行溶剂热反应,得稀土基金属有机框架荧光纳米材料。本发明的荧光纳米材料的荧光红绿比随不同比例的水-乙醇体系可在0.79~2.73连续变化,可用于乙醇-水传感器元件、温度传感器元件、湿度传感器元件、防伪元件等多个领域,解决了当前稀土基金属有机框架荧光传感器仅能改变荧光强度不能改变发光颜色,而荧光强度又受到温度、化学环境等多重因素影响,造成其灵敏度与准确度不高等问题。



1. 一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料在乙醇-水传感器元件中的应用,其特征在在于,所述稀土基金属有机框架荧光纳米材料的制备方法包括以下步骤:

(1) 制备稀土盐溶液;所述稀土盐包括两种发光稀土元素和至少一种不发光稀土元素;

(2) 制备配体溶液;

(3) 将稀土盐溶液与配体溶液混合,再进行溶剂热反应,得稀土基金属有机框架荧光纳米材料;

所述稀土盐是指铈、镨、镱、钕、铈、镝的乙酸盐、硝酸盐或氯化盐;

所述配体为均苯三甲酸。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在在于,所述发光稀土元素为铈和镨。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在在于,所述混合是在搅拌条件下,将稀土盐溶液滴加进配体溶液中,反应0~3h;所述滴加的速率为1 mL/h~20 mL/h,所述搅拌的速率为150~400 rpm。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的应用,其特征在在于,所述溶剂热反应的温度为50~120 °C,时间为12~48 h。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在在于,所述稀土盐溶液的浓度为0.0001 mol/L~0.1 mol/L。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在在于,所述溶剂热反应后,将产物溶液在转速为500~2000 rpm的条件下离心分离1~10 min,得到固相物,再用无水乙醇将得到的固相物洗涤3~5次,得稀土基金属有机框架荧光纳米材料。

一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于荧光材料领域,具体涉及一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 稀土基金属有机框架材料是一种典型的配合物荧光材料,其具有量子效率高、荧光强度高特点,在发光材料、传感器、防伪等领域均具有广泛的应用前景和研究价值。目前对于稀土基金属有机框架材料的研究仍集中于固定基本材料研究其性能的阶段,对外界环境改变对稀土基金属有机框架本身材料和结构的改变较少,对其荧光性能的研究更是缺乏。有研究表明,对稀土基金属有机框架材料第二配体的合理调控,可以有效改变稀土基金属有机框架材料的结构和光学性能,有助于提高稀土基金属有机框架材料作为传感器元件应用的灵敏度和准确性,有效提高其潜在的应用价值。

[0003] 因此,通过对稀土基金属有机框架材料的第二配体的深入研究可以实现可控的、可循环使用的、具有高灵敏度和准确性的乙醇-水传感器。而目前,通过溶剂与稀土间相互作用的传感器通常只能实现荧光猝灭,在灵敏度和准确性上仍有较大缺陷,限制着稀土基金属有机框架材料在水-乙醇传感领域的应用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料及其制备方法与应用,拟解决目前稀土基金属有机框架荧光传感器仅能通过荧光猝灭效应实现溶剂成分检测,在灵敏度和准确度上均具有较大缺陷等问题。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案实现。

[0006] 一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 制备稀土盐溶液;所述稀土盐包括两种发光稀土元素和至少一种不发光稀土元素;

[0008] (2) 制备配体溶液;

[0009] (3) 将稀土盐溶液与配体溶液混合,再进行溶剂热反应,得稀土基金属有机框架荧光纳米材料。

[0010] 优选的,所述稀土盐是指铈、铽、镱、钆、铈、镝的乙酸盐、硝酸盐或氯化盐。

[0011] 优选的,所述发光稀土元素为铈和铽。

[0012] 优选的,所述配体为均苯三甲酸。

[0013] 优选的,所述配体溶液中的溶剂为水、丙酮、甲醇、乙醇、DMF及其混合溶液;所述混合溶液的体积比例为1:1~1:20。

[0014] 优选的,所述混合是在搅拌条件下,将稀土盐溶液滴加进配体溶液中,反应0~3h;所述滴加的速率为1mL/h~20mL/h,所述搅拌的速率为150~400rpm。

[0015] 不同于常规MOF的制备,本发明通过滴加稀土溶液的方式使得络合过程中均苯三

甲酸始终过量,络合作用最强,有利于纳米球形貌的形成,对材料功能的稳定性有较好影响。

[0016] 优选的,所述溶剂热反应的温度为50~120℃,时间为12~48h。

[0017] 优选的,所述稀土盐溶液的浓度为0.0001mol/L~0.1mol/L。

[0018] 优选的,所述溶剂热反应后,将产物溶液在转速为500~2000rpm的条件下离心分离1~10min,得到固相物,再用无水乙醇将得到的固相物洗涤3~5次,得稀土基金属有机框架荧光纳米材料。

[0019] 优选的,所述稀土盐溶液与配体溶液混合的体积比例为1:1~1:20。

[0020] 由以上所述的制备方法制得的一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料。

[0021] 优选的,本发明的稀土基金属有机框架荧光纳米材料呈50~75nm微米球状,表面光滑,制备所用化学元素,尤其是稀土元素在材料内部均匀分布。本发明的稀土基金属有机框架荧光纳米球为多空结构,比表面积约为552.47m²/g,孔径约1.2nm。本发明采用两种发光稀土元素和至少一种不发光稀土元素,可在特定条件下实现可控能量传递,进而实现发光颜色的变化,实现传感功能。

[0022] 以上所述的一种稀土基金属有机框架荧光纳米材料在乙醇-水传感器元件、温度传感器元件、湿度传感器元件、防伪元件中的应用。

[0023] 本发明的稀土基金属有机框架荧光纳米材料均匀分散在水和乙醇溶剂中的红绿荧光强度比0.79~2.73,与目前基于荧光猝灭效应的传感器截然不同,有利于实现具有更优良灵敏度和准确度的荧光传感元件的开发和应用。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0025] 1、通过可控滴加稀土溶液于均苯三甲酸溶液的方法,进一步优化均苯三甲酸的配合性能,实现对所制备的稀土基金属有机框架形貌和结构的控制,使得所制备的稀土基金属有机框架具有纳米球形形貌,形貌均一,粒径分布均匀,孔隙结构明显等特点,进一步提高所制备稀土基金属有机框架荧光纳米球的光学性能。

[0026] 2、本发明所制备的稀土基金属有机框架纳米球在水-乙醇、DMF溶液体系中可实现结构可逆性重排,这一重排效应实现有机组分的可控能量传递,进而实现荧光性能的可控调节。本发明首次提出通过MOF结构可逆转换进而影响荧光发射的方式实现传感功能的实现。

[0027] 3、本发明可用于水的定性和定量检测,而且本发明通过荧光表征,在使用后也可通过离心的方式重新收集,可有效实现无损表征。

附图说明

[0028] 图1为实施例1制备的稀土基金属有机框架荧光纳米球的透射电子显微镜图。

[0029] 图2为实施例1中体系1所得样品的X射线衍射谱图(XRD)。

[0030] 图3为实施例1中体系11所得样品的X射线衍射谱图(XRD)。

[0031] 图4为实施例1中体系1-11所得样品在300nm紫外光下的发射光谱图。

[0032] 图5为实施例1所制备Ln-MOF、体系1所制备稀土基金属有机框架乙醇-水传感器、体系11所制备稀土基金属有机框架乙醇-水传感器、去离子水和乙醇的傅里叶变换红外光谱图。

- [0033] 图6为实施例1中体系1和体系11所得样品分别在545nm和615nm处中的激发光谱。
- [0034] 图7为实施例1中体系1~体系11所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的荧光性能的CIE荧光色彩图。
- [0035] 图8由左至右分别为实施例1中体系1~体系11所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的荧光性能的数码照片。
- [0036] 图9是按照对比例1中体系所制备材料在294nm紫外光激发下的荧光发射谱图。
- [0037] 图10是按照实施例2体系所制备材料的TEM照片。
- [0038] 图11是按照实施例2体系和实施例1体系1制备产物在294nm紫外光激发下的荧光发射谱图。
- [0039] 图12按照实施例2体系制备产物分散在水中在294nm紫外光激发下的荧光发射随时间变化谱图。
- [0040] 图13按照实施例1体系1制备产物分散在水中在294nm紫外光激发下的荧光发射随时间变化谱图。
- [0041] 图14是按照实施例3体系所制备样品在294nm紫外光激发下的荧光发射光谱。

具体实施方式

[0042] 以下结合实例与附图对本发明的具体实施方式作进一步的说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0043] 实施例1:一种稀土基金属有机框架荧光纳米球,按照以下步骤进行:

[0044] (1) 制备溶液A:将乙酸镱、乙酸铈、乙酸铽加入10mL水中(乙酸镱、乙酸铈、乙酸铽的摩尔比为1.2:0.2:0.45),搅拌均匀后,在室温条件下静置,得到浓度为0.04mol/L的溶液A。

[0045] (2) 制备溶液B:将0.078g的均苯三甲酸溶于10mL的DMF、乙醇混合溶剂中(DMF与乙醇的体积比为1:1),均匀搅拌,在室温条件下静置,得到溶液B。

[0046] (3) 制备荧光稀土基金属有机框架纳米球前驱体:在室温条件下以10mL/h的滴加速率将溶液A在高速搅拌条件下均匀滴加入溶液B中,继续反应3h,得到悬浊液C,其中搅拌速率为350rpm,所述室温条件为25℃。

[0047] (4) 制备荧光稀土基金属有机框架纳米球:将悬浊液C转移至反应釜中,80℃条件下溶剂热反应24h,得到固体产物。然后将产物溶液在转速为2000rpm的条件下离心分离5min,得到固相物,再用无水乙醇将得到的固相物洗涤3次,得到稀土基金属有机框架荧光纳米球,命名为Ln-MOF。

[0048] 采用透射电子显微镜观察本实施例制备的稀土基金属有机框架荧光纳米球(Ln-MOF),观察结果如图1所示。由图1可知,当滴加速率适中时,生成的稀土基金属有机框架粒子呈纳米球状,直径约50-100nm,分布均匀。

[0049] 一种荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器及其性能验证:

[0050] 将0.05g实施例1制备的Ln-MOF均匀分散于表1不同体系中,超声1h,以300nm紫外光激发,测试荧光性能并计算615nm和545nm处荧光强度比值(红绿比, I_{615}/I_{545})。

[0051] 表1

项目	水/(mL)	乙醇/(mL)	I_{615}/I_{545}
体系 1	20	0	2.73
体系 2	18	2	2.70
体系 3	16	4	2.66
体系 4	14	6	2.61
体系 5	12	8	2.21
体系 6	10	10	1.30
体系 7	8	12	1.11
体系 8	6	14	0.97
体系 9	4	16	0.86
体系 10	2	18	0.84
体系 11	0	20	0.79

[0053] 经发射光谱测试后的体系1所得样品在室温下风干,并进行粉末X射线衍射谱图(XRD)测试,其结果如图2所示。由图2可知,此时荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器为单斜晶相,具有较高纯度。

[0054] 经发射光谱测试后的体系11所得样品在室温下风干,并进行粉末X射线衍射谱图(XRD)测试,其结果如图3所示。由图3可知,此时荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器为四方晶相,具有较高纯度。

[0055] 采用300nm紫外光激发的发射光谱测试所得光谱图如图4所示,其中A为体系1所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;B为体系2所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;C为体系3所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;D为体系4所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;E为体系5所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;F为体系6所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;G为体系7所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;H为体系8所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;I为体系9所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;J为体系10所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图;K为体系11所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的发射谱图。由图4可知,所制备Ln-MOF的红绿比(I_{615}/I_{545})随溶液中乙醇含量的增加而逐渐线性降低,未知溶液可通过红绿比得到相应乙醇的准确含量。

[0056] 图5为实施例1所制备Ln-MOF、体系1所制备稀土基金属有机框架乙醇-水传感器、体系11所制备稀土基金属有机框架乙醇-水传感器、去离子水和乙醇的傅里叶变换红外光谱图,其中A为实施例1所制备Ln-MOF的傅里叶变换红外光谱图;B为体系1所制备稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的傅里叶变换红外光谱图;C为体系11所制备稀土基金属有机框

架乙醇-水传感器的傅里叶变换红外光谱图;D为去离子水的傅里叶变换红外光谱图;E为乙醇的傅里叶变换红外光谱图。由红外光谱可知,水分子与所制备的Ln-MOF相互作用,使得Ln-MOF的晶相发生改变,进而影响其荧光发射的变化。

[0057] 图6为体系1和体系11分别在545nm和615nm处中的激发光谱,其中A为体系1在545nm处的激发光谱;B为体系1在615nm处的激发光谱;C为体系11在545nm处的激发光谱;D为体系11在615nm处的激发光谱。由图6可知,去离子水处理的稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的激发光谱出现明显红移,证明水分子与Ln-MOF的相互作用使得金属有机框架的结构与能带结构发生改变,能量传递过程也因此变化,最终改变荧光颜色。

[0058] 图7为实施例1中体系1~体系11所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的荧光性能的CIE荧光色彩图。由图7可知,本发明所制备的稀土基金属有机框架纳米球可对不同比例的乙醇-水体系产生特异性反应,随着体系中水含量的增加,所制备的稀土基金属有机框架纳米球的荧光的红绿比(I_{615}/I_{545})由0.79增加至2.73,产生不同颜色的荧光。

[0059] 图8由左至右分别为实施例1中体系1~体系11所制备荧光稀土基金属有机框架乙醇-水传感器的荧光性能的数码照片,由左至右溶液体系中的乙醇含量逐渐增加,其荧光发射也逐渐由橙色转变为亮黄色。

[0060] 实施例2

[0061] 本实施例与实施例1不同的是:步骤(3)在室温条件下以1mL/h的滴加速率将溶液A在高速搅拌条件下均匀滴加入溶液B中,继续反应3h,得到悬浊液C,其他条件与实施例1均相同。图10是按照实施例3所制备材料的TEM照片。由图10可知,通过延长滴加时间所制备的材料形貌呈立方形貌,棱长约300nm,表面光滑。本实施例证明通过调节滴加时间可有效调节均苯三甲酸的络合作用,进而调节产物的形貌。本发明对滴加方式的强调体现制备方法对本发明的形貌与性能的重要作用。图11中的A是按照实施例2体系制备产物在294nm紫外光激发下的荧光发射谱图,图11中的B是按照实施例1体系1制备产物在294nm紫外光激发下的荧光发射谱图,两者对比可知两者荧光发射无明显区别。图12按照实施例2体系制备产物分散在水中在294nm紫外光激发下的荧光发射随时间变化谱图,图13按照实施例1体系1制备产物分散在水中在294nm紫外光激发下的荧光发射随时间变化谱图。图12和图13对比可知,尽管调节滴加时间对材料荧光发射波长没有明显影响,但对材料对水相应的敏感度有较大影响。

[0062] 实施例3

[0063] 本实施例与实施例1不同的是:步骤(1)中溶液A为0.04mol/L的镱、铽、铈的乙酸盐(Yb:Tb:Ce=1.2:0.2:0.45),其他条件与实施例1均相同。图14是按照本实施例所制备样品在254nm紫外光激发下的荧光发射光谱,A为本实施例所得样品的发射光谱,B是本实施例所得样品在水中的发射光谱,C是本实施例所得样品在乙醇中的发射光谱。由图11可知,不同种荧光稀土在惰性稀土和型变的双重作用下仍然具有调节能量传递和荧光发射的性能。

[0064] 对比例1

[0065] 本对比例与实施例1不同的是:步骤(1)中溶液A为0.04mol/L的铕、铽的乙酸盐(Eu:Tb=0.2:0.45),其他条件与实施例1均相同。图9是本对比例所制备材料在294nm紫外光激发下的荧光发射谱图,其中A是分散在乙醇中的发射谱图,B是分散在水中的发射谱图。由图9可知,本对比例所制备的样品的荧光谱图在发射峰相对强度上没有明显变化,这是由

于本对比例中没有加入荧光惰性稀土离子,不能调节稀土元素间的能量传递。由本对比例可证明惰性稀土的调节作用。

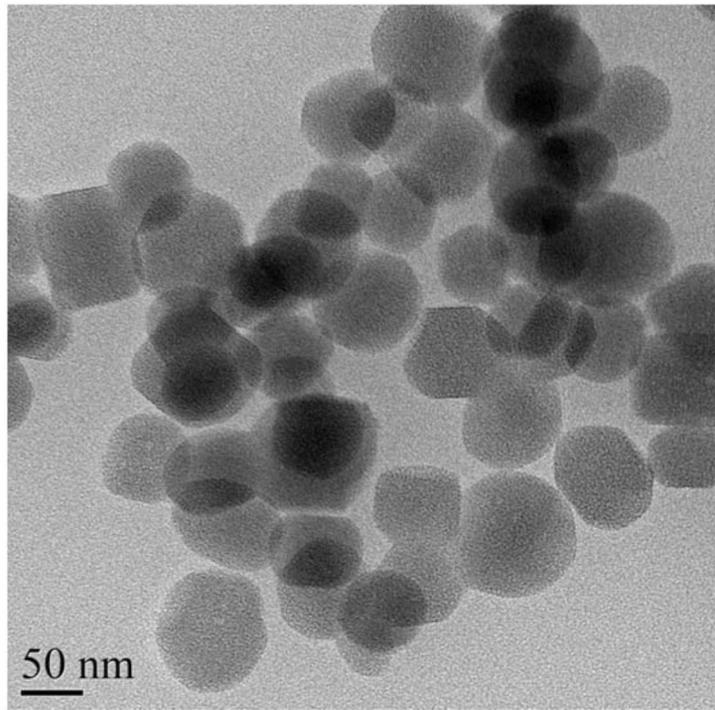


图1

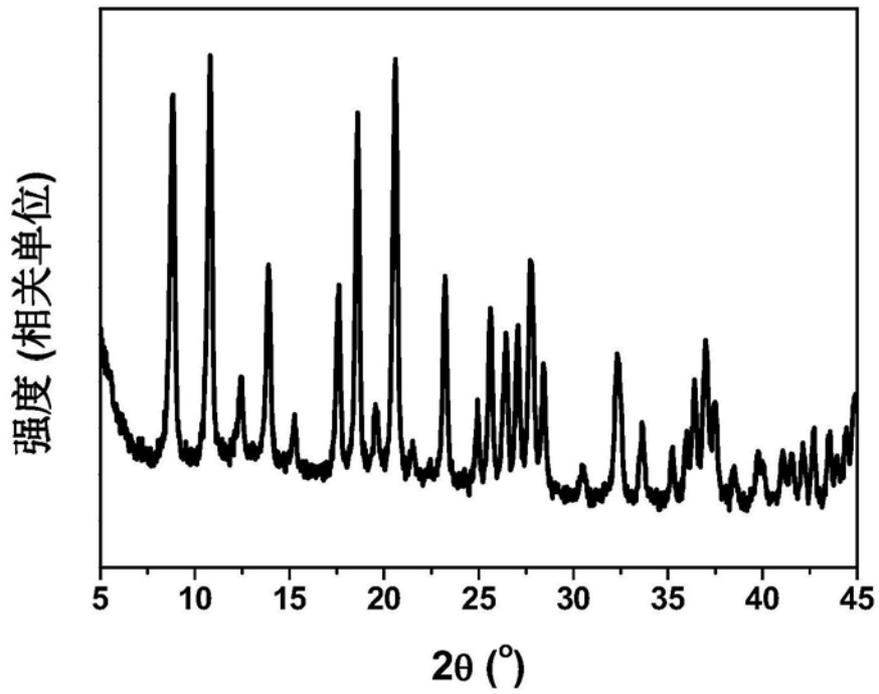


图2

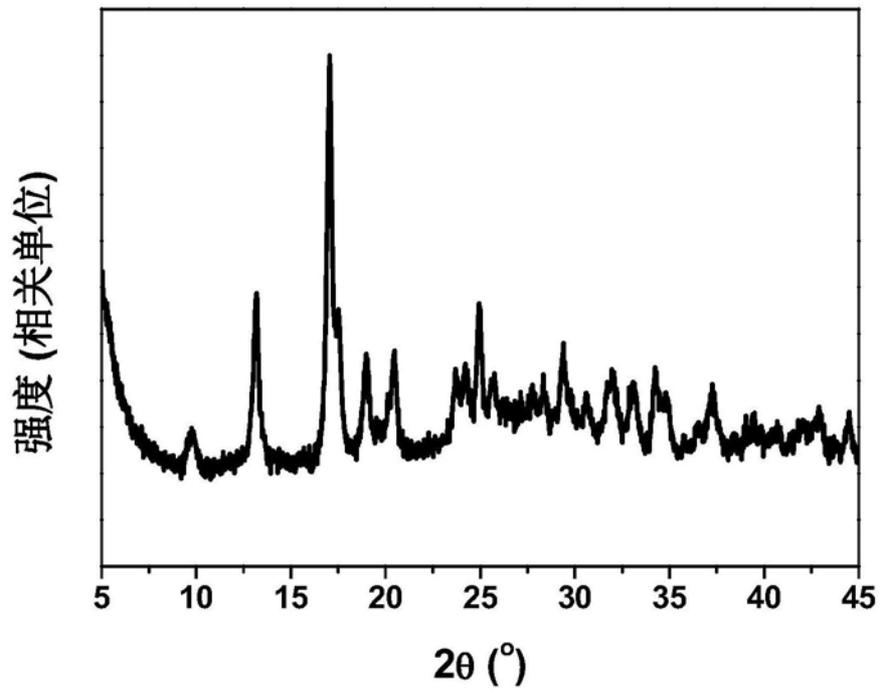


图3

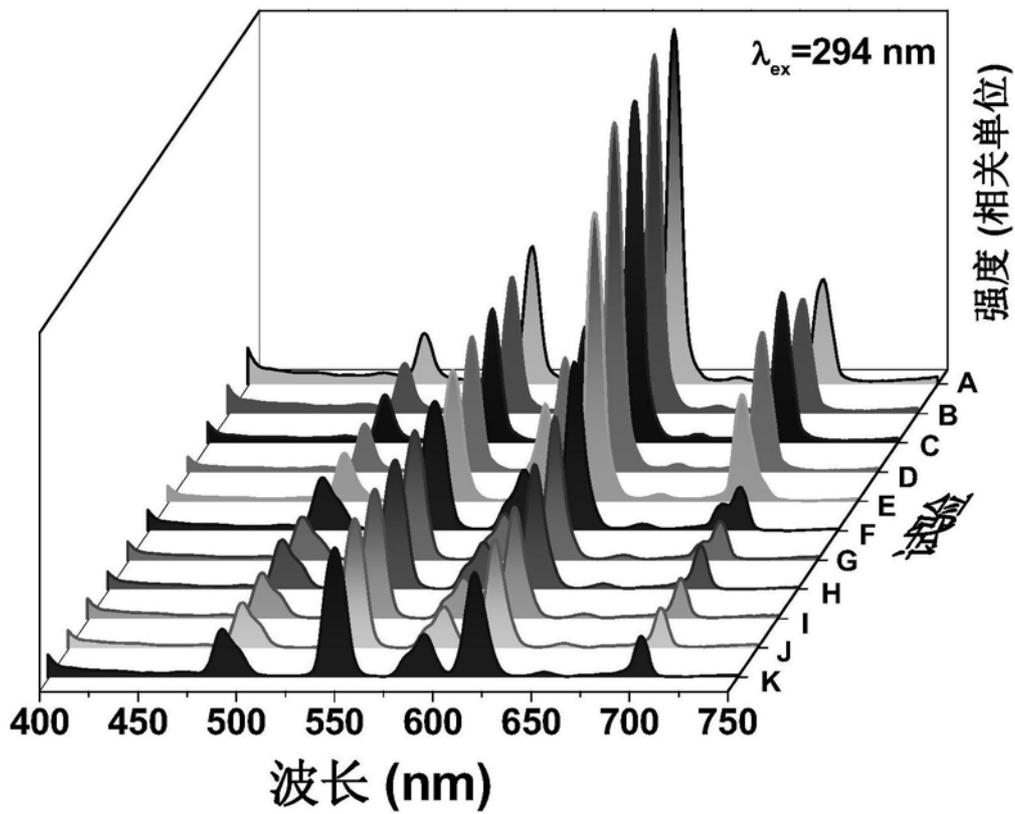


图4

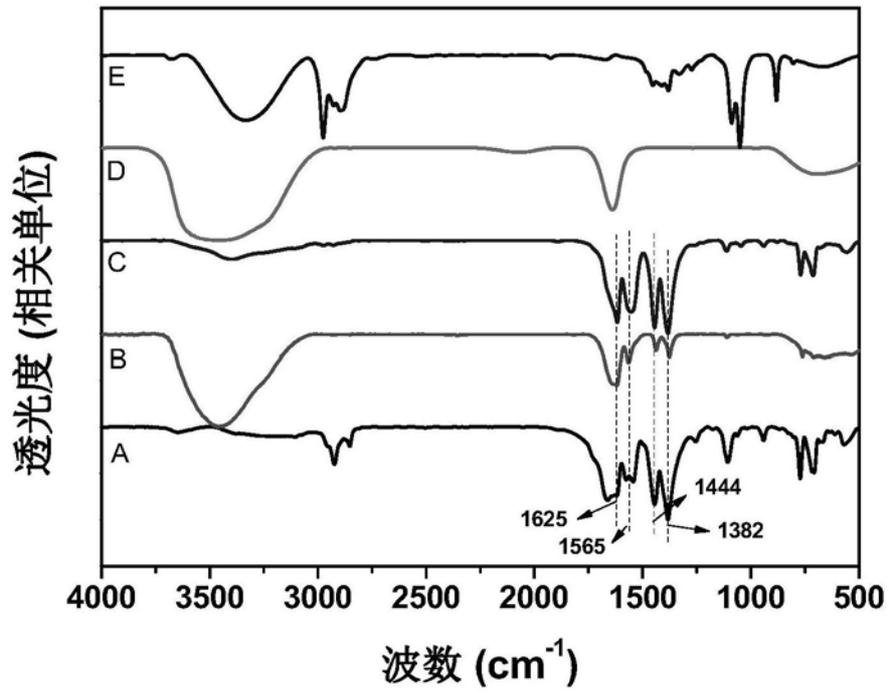


图5

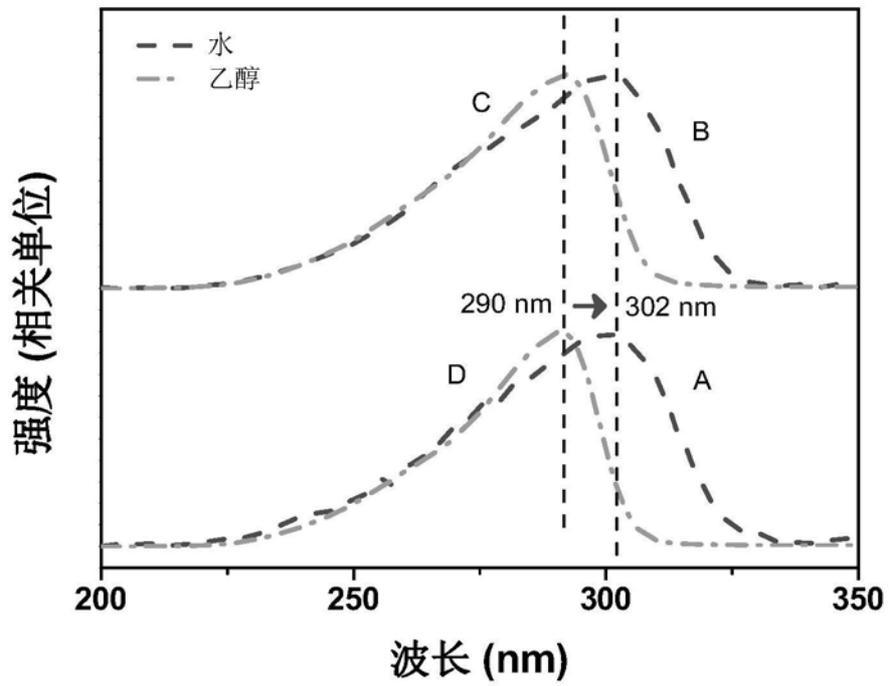


图6

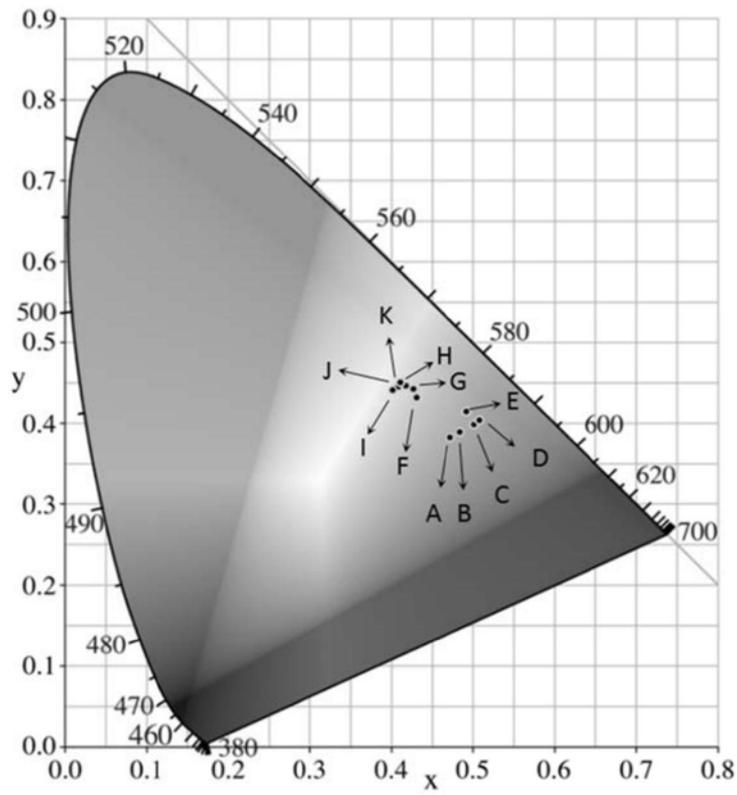


图7

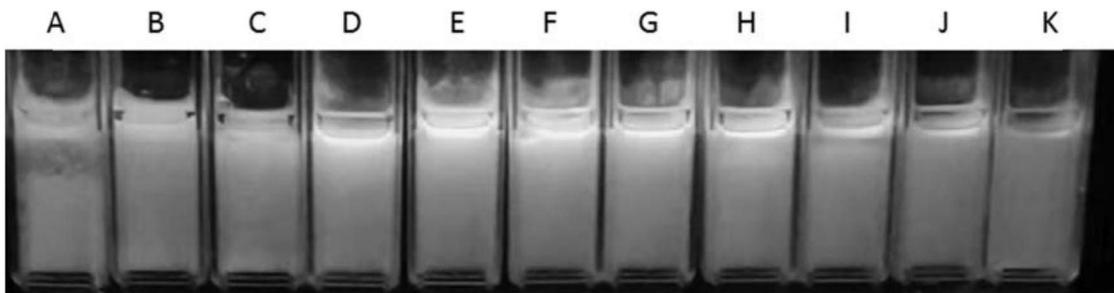


图8

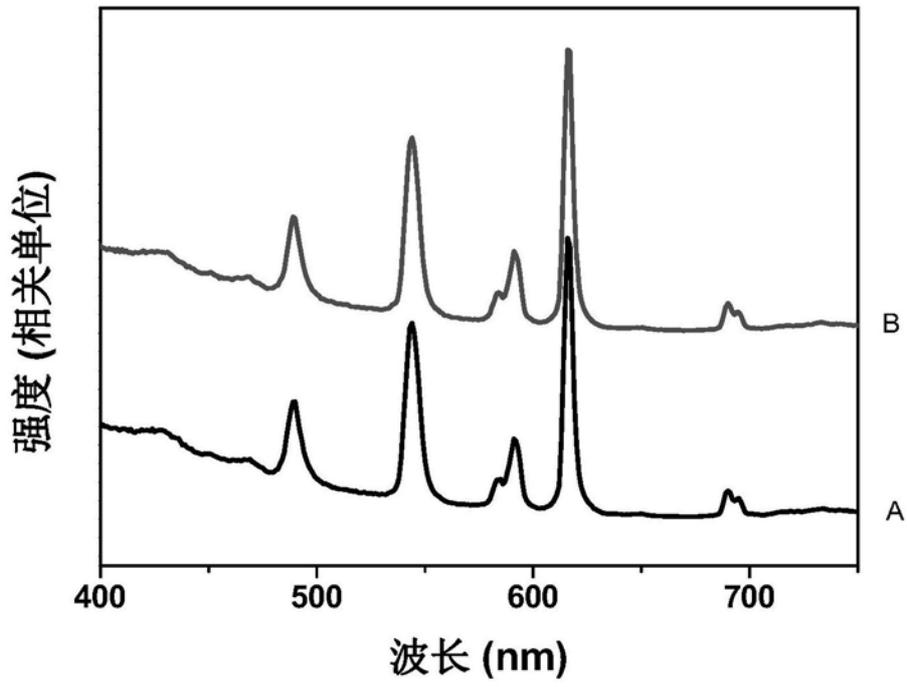


图9

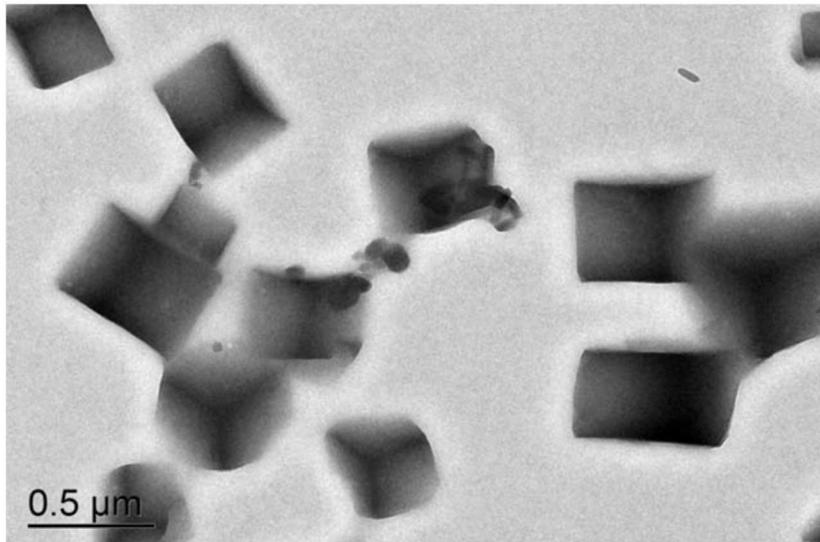


图10

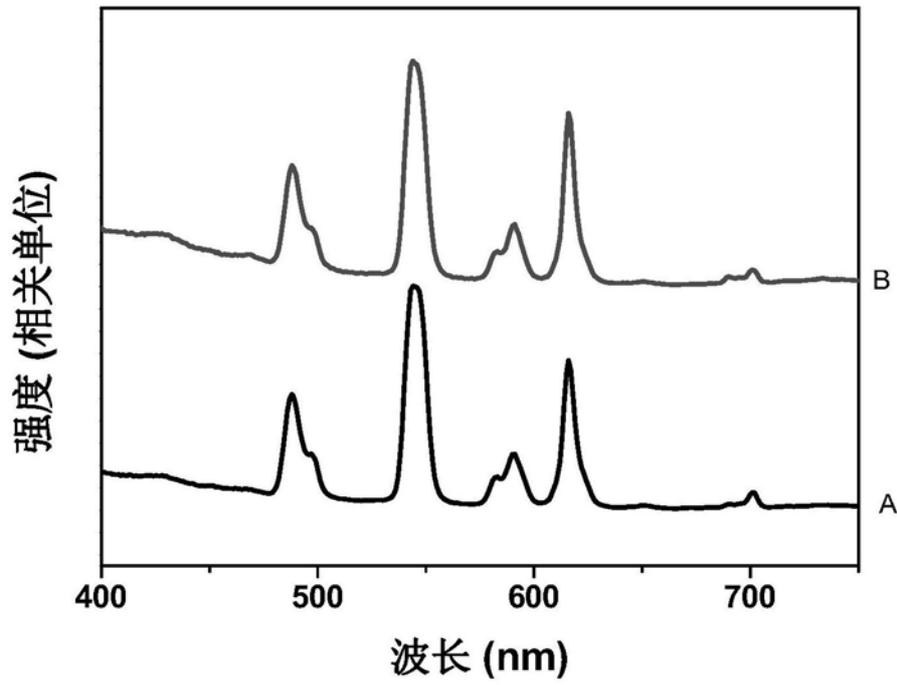


图11

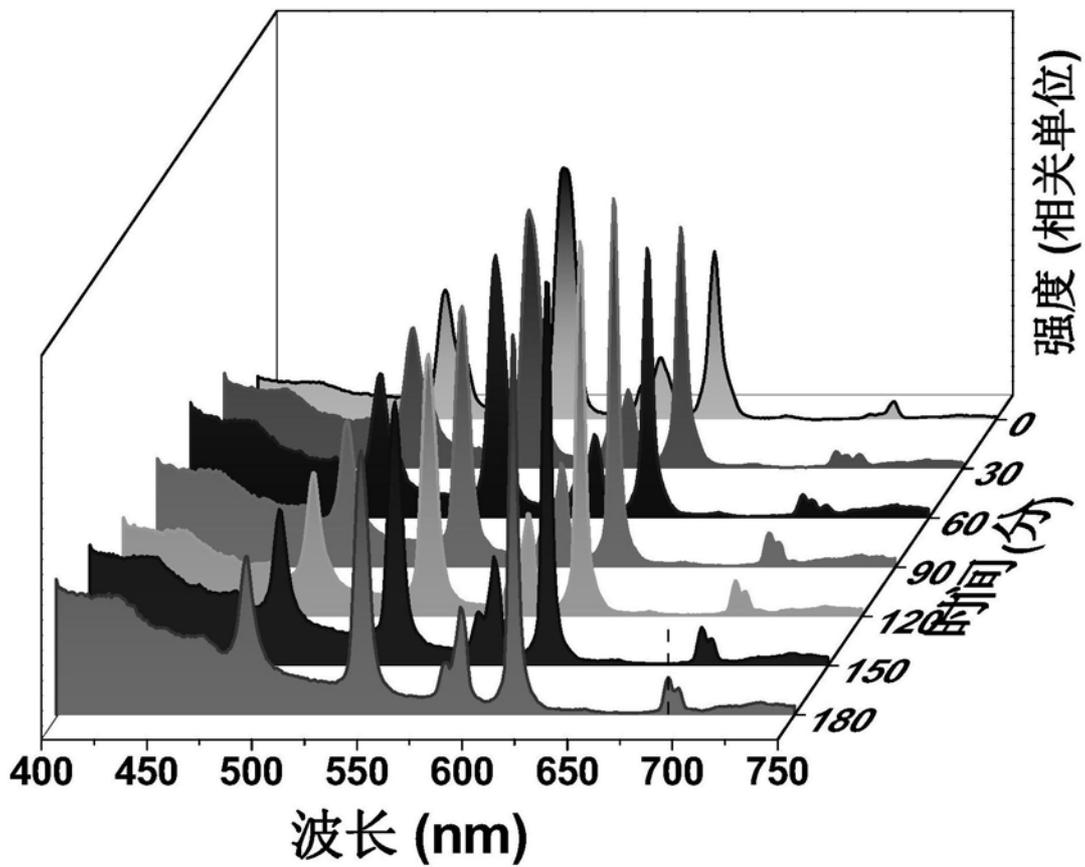


图12

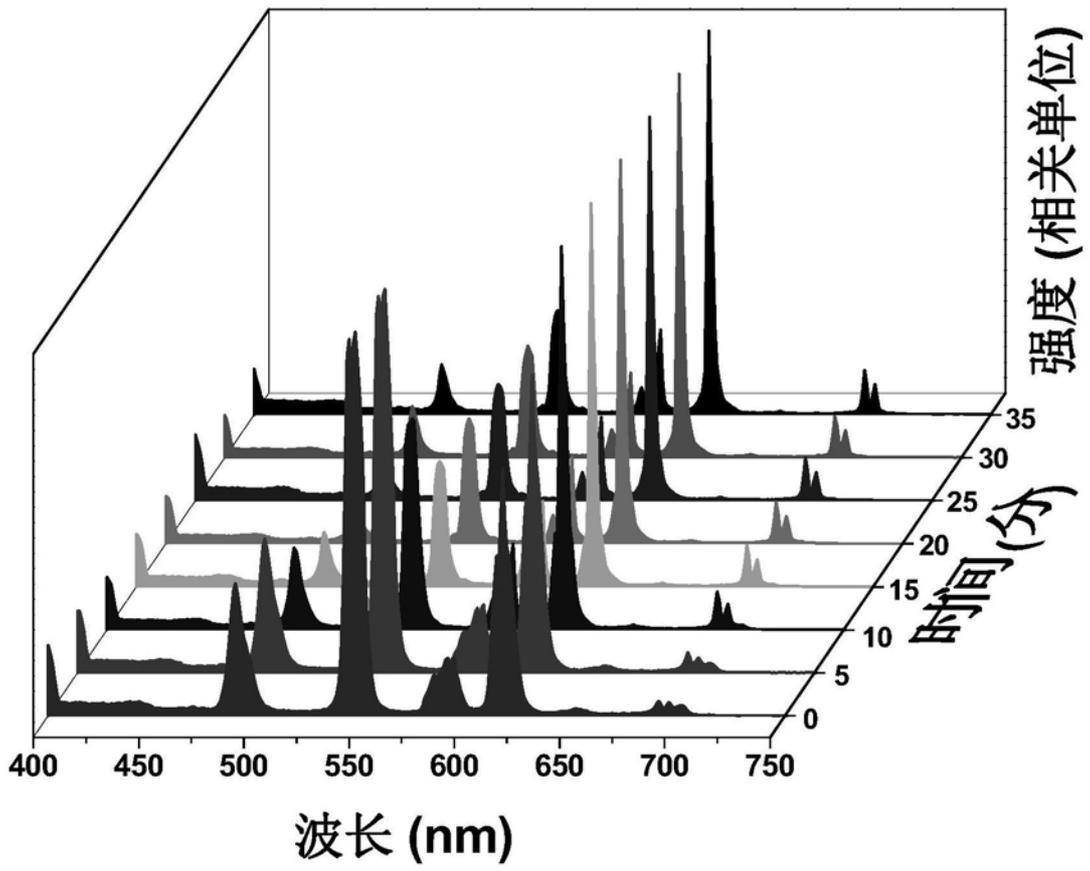


图13

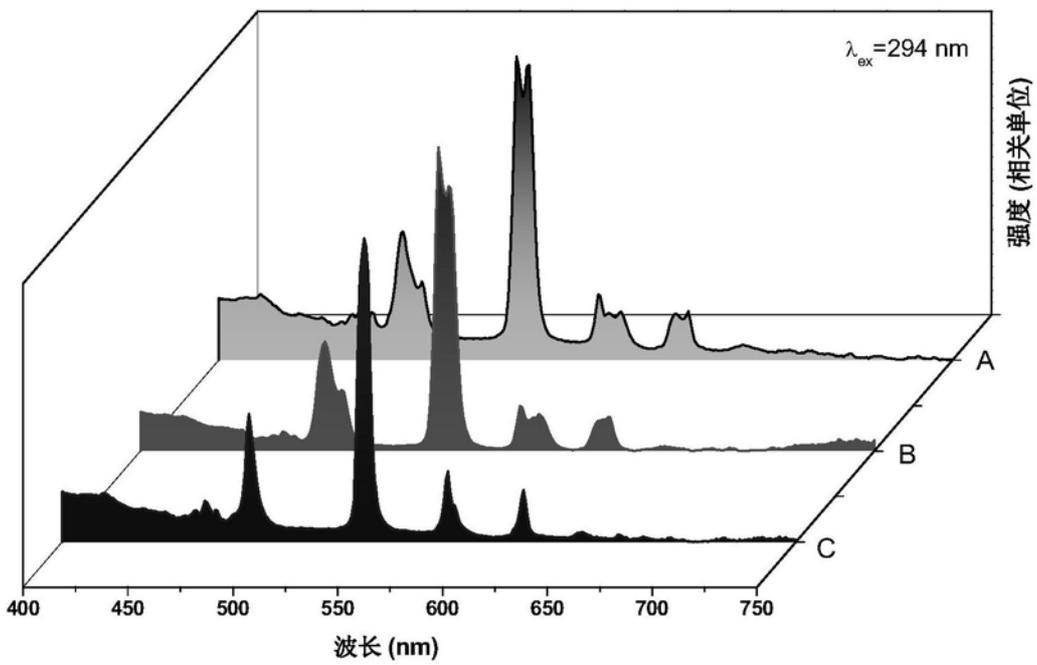


图14