

[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 200910066977.2

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07F 9/6561 (2006.01)

C07F 1/08 (2006.01)

D01D 5/00 (2006.01)

G01N 21/76 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 10 月 7 日

[11] 公开号 CN 101550335A

[22] 申请日 2009.5.20

[21] 申请号 200910066977.2

[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 3888 号

[72] 发明人 李斌 王樱蕙 刘艳红 左青卉

[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 8 页 附图 2 页

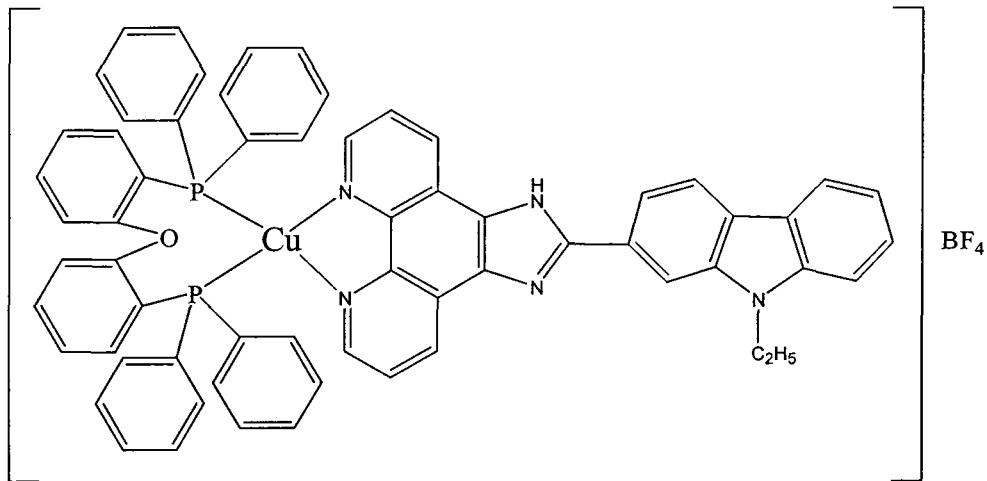
[54] 发明名称

对氧气敏感的复合纳米纤维发光材料及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种对氧气敏感的复合纳米纤维发光材料及其应用，是由铜配合物  $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{phen}-\text{carz})]\text{BF}_4$  与有机聚合物 PS 通过静电纺丝法制备的复合纳米纤维发光材料，该材料可用于氧气传感器件的制备。先将 PS 溶解到 N, N - 二甲基甲酰胺 (DMF) 中，然后将铜配合物分散到 PS 的 DMF 溶液中，铜配合物与 PS 的质量比为 1 : 100 ~ 3 : 100，通过静电纺丝的方法将其制备成纳米纤维，即得到了上述的复合发光材料，材料呈浅黄色，在紫外灯下有发光特性，最大发射位于 510nm 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、毒性小的特点。

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



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

a. 将六水氟硼酸铜溶解于乙腈中后，加入铜粉，回流以确保反应完全，趁热过滤除去过量的铜粉，待滤液冷却、静置后有白色固体析出，过滤，真 空干燥得一价铜盐 ( $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ )；

b. 将二（2-二苯基膦基）苯基醚和  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  以 1: 1 的摩尔比溶于二氯甲烷中，室温下搅拌加入等摩尔比的偶氮配体 phencarz，继续搅拌半小时，过滤，将溶剂减压蒸发，即得到浅黄色的铜配合物  $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{phencarz})]\text{BF}_4$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的  $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{phencarz})]\text{BF}_4$  铜配合物的制备方法，其特征在于，所述步骤 a 铜粉的加入量为六水氟硼酸铜与铜粉的质量比为 2: 1。

4. 用权利要求 1 所述的  $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{phencarz})]\text{BF}_4$  铜配合物制备的复合纳米纤维发光材料，其特征在于，是以所述的  $[\text{Cu}(\text{POP})(\text{phencarz})]\text{BF}_4$  铜配合物为光致发光体，以有机聚合物 PS 作为载体，通过静电纺丝方法制成的

---

[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS 复合纳米纤维薄膜。

5. 根据权利要求 4 所述的[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 铜配合物制备的纳米纤维复合发光材料，其特征在于，[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 的质量比为 1~3:100。

6. 一种权利要求 4 所述的纳米纤维复合发光材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

- a. 先将 PS 溶解到 N,N-二甲基甲酰胺中，搅拌直至形成均匀的前驱液。
- b. 将所述的 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 铜配合物按设定比例掺杂到步骤 a 所述的前驱液中，搅拌均匀；
- c. 通过静电纺丝的方法将步骤 b 所述混合物制备成纳米纤维，铜配合物被牢固地吸附在纳米纤维的表面，即获得到所述的复合纳米纤维发光薄膜。

7. 权利要求 4 所述的复合纳米纤维发光材料，在制备氧气传感器件上的应用。

## 对氧气敏感的复合纳米纤维发光材料及其应用

### 技术领域

本发明涉及一种特别适用于制备氧气传感器件的复合纳米纤维发光材料。

### 背景技术

氧元素是维持人和动植物生命活动必不可少的元素，并且与化学、生化反应及物理现象关系密切，因此氧是需要人们控制与测量最多的一种元素。氧传感器在工农业生产、环境监测以及医药化工等领域都具有非常重要的意义，因而开发能满足不同需求的氧传感器一直受到人们的关注。

目前测定溶解氧的常用方法有碘量滴定法、氧电极(Clark电极)法、电导测量法、荧光淬灭法等。其中碘量滴定法、氧电极法已商品化，但都存在一定的缺点，如碘量滴定法不易实现在线实时监测，氧电极法电极易老化等。基于荧光淬灭机理的光化学氧传感器是以发光的化学材料为识别元件，通过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。光化学氧传感器具有体积小、费用低、高的灵敏度、高的选择性，强的信号输出、易实现小型化、检测过程不消耗氧和不受电磁干扰和在水溶液中可识别等特点，因此受到人们的青睐。

迄今，已有很多有机发光材料被尝试用于氧传感探针的研究，如茈、茈丁酸、氟蒽、香豆素等，但由于这类指示剂的最大激发波长和最大发射波长均在紫外区，需要氘灯作为激发光源，而且 Stokes 位移值小，因而不利于传

感器的小型化，固体光电检测也比较困难。近些年研究人员试验了将一些金属配合物的发光材料用作氧探针，在这些化合物中，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、铼、钌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。

除了所使用的发光分子对氧气传感器件的最终性能有影响外，所选择的载体材料也必须满足一定的要求才能使所获得的器件具有良好的性能，比如：良好的氧气扩散速率有利于实现传感器的快速响应；在氧气探针分子周围局部高度有效的猝灭以提高传感器的灵敏度；与传感器的探测部件(如：光纤，载玻片等)有方便而牢固的附着能力等。目前常用的载体材料包括硅橡胶、有机高分子材料、介孔分子筛等。

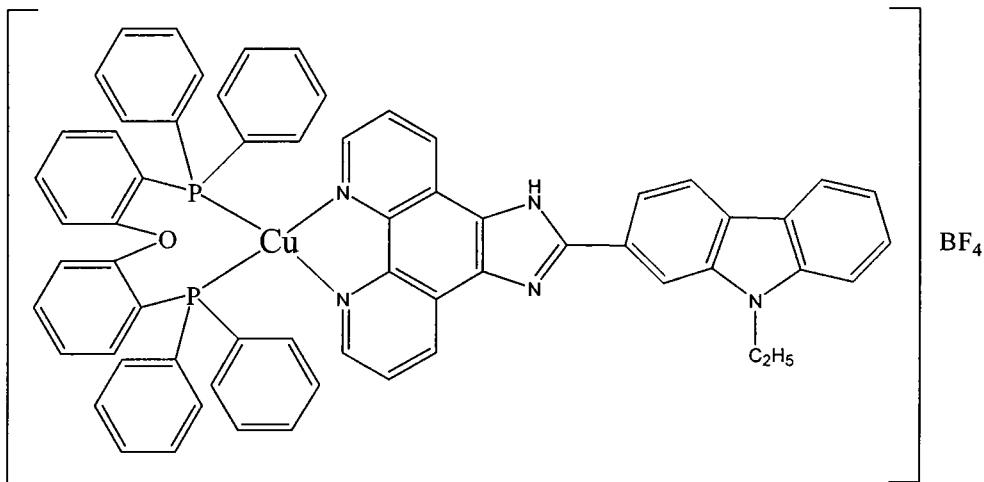
自从 McMillin 等人开始系统研究含有二亚胺配体的发光铜配合物的发光及淬灭机理以来，这类配合物引起了人们极大的兴趣。在过去的十年中，研究人员在开发铜的配合物的应用方面做出了巨大努力，使得这类配合物在太阳能转换、生物探针以及有机电致发光等方面都得到了应用。虽然许多发光的铜配合物都有比较长的激发态寿命和强发射的金属-配体-电荷转移跃迁，但是却很少有关于使用铜的配合物作氧传感探针的报道。文献中有关铜配合物的传感性能的报道其灵敏度极低，不具有适用价值。

### 发明内容

本发明的目的之一是提出一种价格低廉、制备方法简单、灵敏度高、毒性小的对氧气敏感的光致发光材料，目的之二是为氧气传感器件的制备提供一种灵敏度高、性能优越的对氧气敏感的复合纳米纤维发光材料，以克服目前制备传感器件存在的上述缺陷。

本发明所提出的对氧气敏感的光致发光材料，是表达式为

[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 的铜配合物，其化学结构式为：



该配合物在 365nm 紫外光激发下发射蓝绿色光，最大发射位于 510nm 左右。其优点在于价格低廉，毒性低，制备方法简单并且发射强度对氧气浓度十分敏感，因此它是一种经济、环保型的氧传感材料。

上述的 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 铜配合物的制备方法，包括以下步骤：

- 将适量的六水氟硼酸铜溶解于乙腈中后，再加入铜粉，使得前者与后者的质量比为 2: 1，回流适当的时间以确保反应完全，趁热过滤除去过量的铜粉，待滤液冷却、静置后有白色固体析出，过滤，真空干燥得一价铜盐 ([Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>)；
- 将二（2-二苯基膦基）苯基醚（POP）和[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> 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等摩尔比的偶氮配体(phencarz)，继续搅拌半小时，过滤，将溶剂减压蒸发，即得到浅黄色的铜配合物[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>。

我们的研究发现，以上述的[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 铜配合物为光致发光体，以有机聚合物 PS 作为载体，通过静电纺丝方法制成 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS 复合纳米纤维薄膜，它的发光强度对氧气十分敏感。PS 是一种具有很好的透氧率的聚合物，将其通过静电纺丝方法制备成的纳米纤维薄膜具有大的比表面积，比普通的薄膜的比表面积要大 2-3 个数量

级，而且纳米纤维薄膜的介孔结构有利于氧气的扩散，从而大大提高了灵敏度并缩短了响应时间。将配合物[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>组装到纳米纤维上，从而获得一类复合发光材料，这种复合发光材料可以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. 先将 PS 溶解到 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）中，搅拌直至形成均匀的前驱液。
- b. 将所述的 [Cu(POP)(PTZ)]BF<sub>4</sub> 铜配合物按[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 的质量比为 1~3:100 的配比量掺杂到前驱液中，搅拌均匀。
- c. 通过静电纺丝的方法将其制备成纳米纤维，就得到了本发明所述的 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS 复合纳米纤维发光材料，配合物被牢固地吸附在纳米纤维的表面，溶剂不能将配合物溶解出来。

本发明为本技术领域首创性的提供了具有氧传感应用价值的静电纺丝铜配合物/PS 复合纳米纤维发光材料。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。

#### 附图说明

图 1 是[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 质量比为 1/100 的铜配合物/PS 复合纳米纤维发光材料在不同氧气浓度条件下测得的发射光谱；

图 2 是[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 质量比为 1.5/100 的铜配合物/PS 复合纳米纤维发光材料在不同氧气浓度条件下测得的发射光谱；

图 3 是[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 质量比为 2/100 的铜配合物/PS 复合纳米纤维发光材料在不同氧气浓度条件下测得的发射光谱；

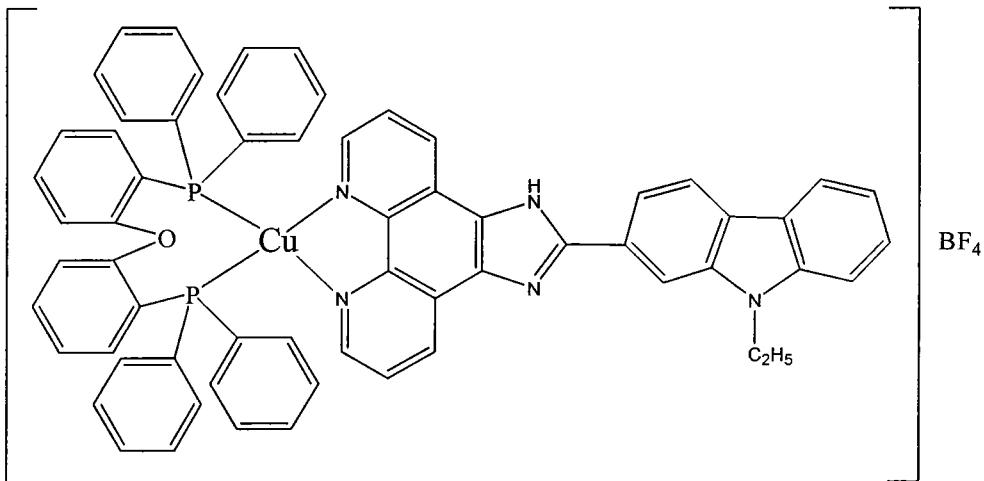
图 4 是[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 质量比为 3/100 的铜配合物/PS 复合纳米纤维发光材料在不同氧气浓度条件下测得的发射光谱。

#### 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

一种化学结构式为：



的铜配合物[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 光致发光材料的制备，包括以下步骤：

- 将适量的六水氟硼酸铜溶解于乙腈中后，再加入铜粉，使得前者与后者的质量比为 2：1，在回流装置中回流适当的时间以确保反应完全，趁热过滤除去过量的铜粉，待滤液冷却、静置后有白色固体析出，过滤，真空干燥得一价铜盐 ([Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>)；
- 将二（2-二苯基膦基）苯基醚（POP）和 [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> 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等摩尔比的偶氮配体(phencarz)，继续搅拌半小时，过滤，将溶剂减压蒸发，即得到浅黄色的铜配合物[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>。

## 实施例 2

[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS（质量比为 1/100）的制备：

将平均分子量为 30000 的 PS 溶解在 DMF 中，形成前驱液，再向其中加入一定质量的[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>，搅拌直至得到均匀的溶液。在 16kV 的电压下，将最终的溶液电纺成为纳米纤维薄膜。得到浅黄色的 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS 复合纳米纤维薄膜，其中 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>

与 PS 的质量比为 1/100。

### 实施例 3

[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS（质量比为 1.5/100）的制备：

将平均分子量为 30000 的 PS 溶解在 DMF 中，形成前驱液，再向其中加入一定质量的[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>，搅拌直至得到均匀的溶液。在 16kV 的电压下，将最终的溶液电纺成为纳米纤维薄膜。得到浅黄色的 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS 复合纳米纤维薄膜，其中[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 的质量比为 1.5/100。

### 实施例 4

[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS（质量比为 2/100）的制备：

将平均分子量为 30000 的 PS 溶解在 DMF 中，形成前驱液，再向其中加入一定质量的[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>，搅拌直至得到均匀的溶液。在 16kV 的电压下，将最终的溶液电纺成为纳米纤维薄膜。得到浅黄色的 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS 复合纳米纤维薄膜，其中[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 的质量比为 2/100。

### 实施例 5

[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS（质量比为 3/100）的制备：

将平均分子量为 30000 的 PS 溶解在 DMF 中，形成前驱液，再向其中加入一定质量的[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>，搅拌直至得到均匀的溶液。在 16kV 的电压下，将最终的溶液电纺成为纳米纤维薄膜。得到浅黄色的 [Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS 复合纳米纤维薄膜，其中[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub> 与 PS 的质量比为 3/100。

### 实施例 6

分别用上述实施例 2 至 5 制得的[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS 复合纳米纤维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)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS (质量比为 1/100) 附着在传感基片上，搭配一个激发光源和检测器,将其组装成为一个氧传感器件，并观测其在不同氧气浓度下的荧光变化如图 1 所示。以 365nm 为激发波长，样品的发射峰位为 508nm,  $I_0/I_{100}=14.38$  ( $I_0$  为 100%氮气无氧气的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 7.7s (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 13.7s (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)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS (质量比为 1.5/100) 附着在传感基片上，搭配一个激发光源和检测器,将其组装成为一个氧传感器件，并观测其在不同氧气浓度下的荧光变化如图 2 所示。以 365nm 为激发波长，样品的发射峰位为 510nm,  $I_0/I_{100}=15.56$  ( $I_0$  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 6s (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 11s (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)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS (质量比为 2/100) 附着在传感基片上，搭配一个激发光源和检测器,将其组装成为一个氧传感器件，并观测其在不同氧气浓度下的荧光变化如图 3 所示。以 365nm 为激发波长，样品的发射峰位为 513nm,  $I_0/I_{100}=13.46$  ( $I_0$  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 8.3s(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 14s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

4) 将[Cu(POP)(phencarz)]BF<sub>4</sub>/PS (质量比为 3/100) 附着在传感基片上，搭配一个激发光源和检测器,将其组装成为一个氧传感器件，并观测其在不同氧气浓度下的荧光变化如图 4 所示。以 365nm 为激发波长，样品的发射峰位为 513nm,  $I_0/I_{100}=11.62$  ( $I_0$  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 9s(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 14s (荧光强度由 100%氧气变化为 100%氮气, 上升 95%时所需的时间)。

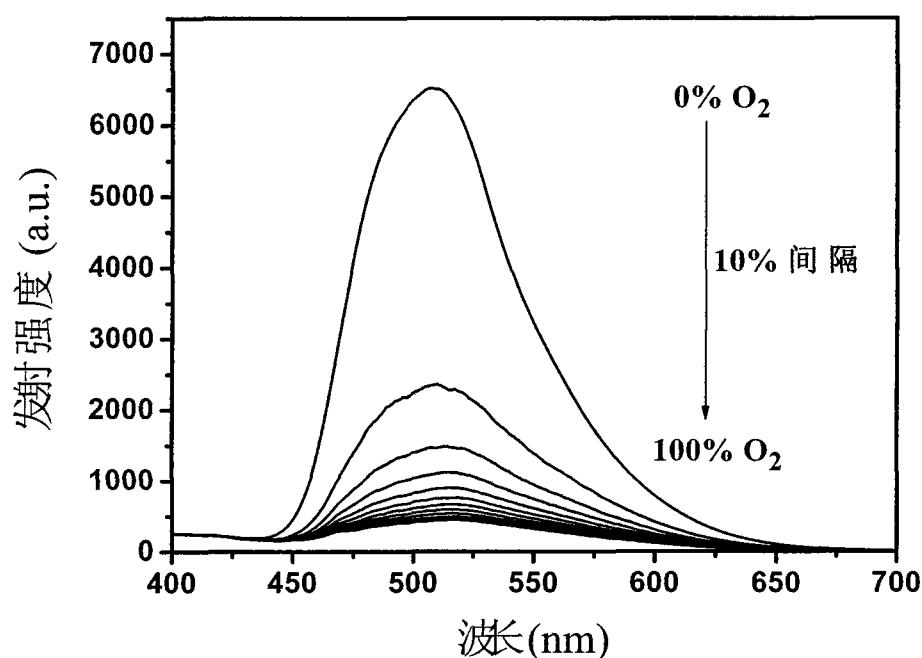


图 1

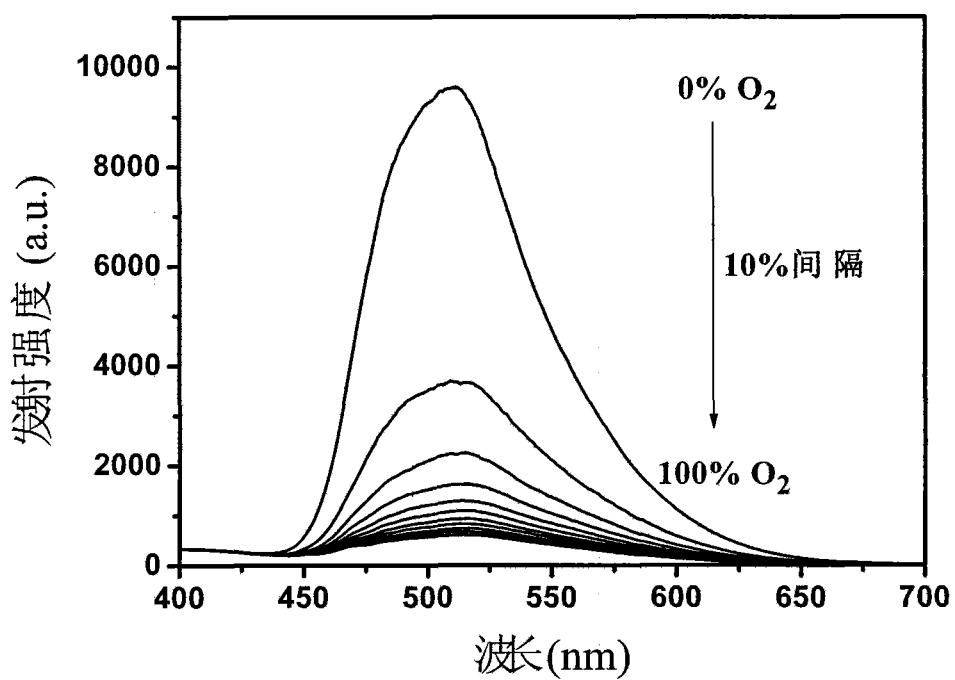


图 2

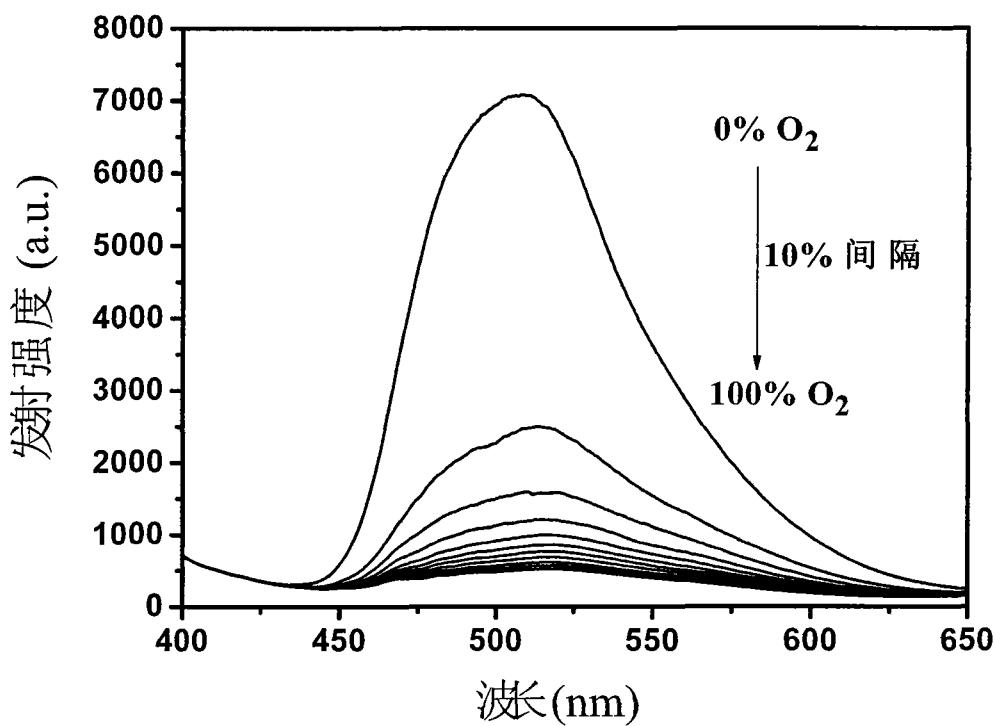


图 3

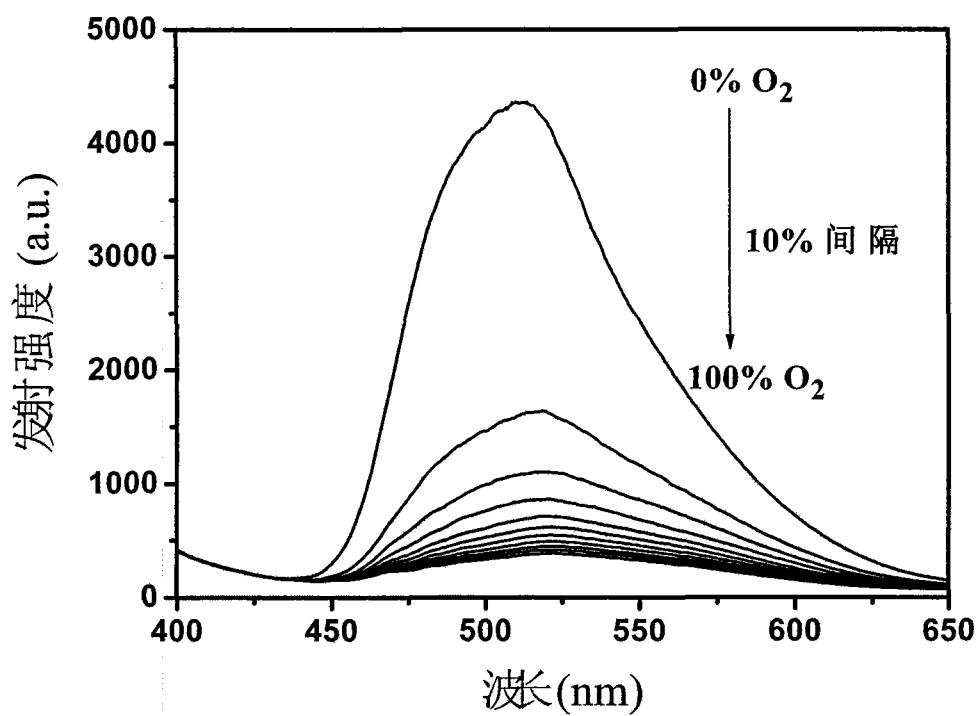


图 4