



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101717629 A

(43) 申请公布日 2010.06.02

(21) 申请号 200910205946.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.10.30

G09K 11/06(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

(66) 本国优先权数据

200910067235.1 2009.07.06 CN

(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 左青卉 王樱蕙 刘艳红

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 赵炳仁

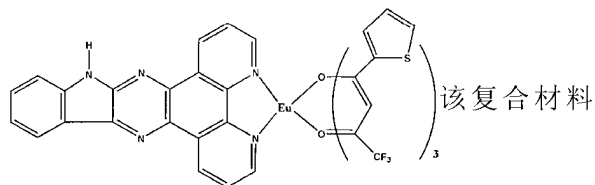
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 6 页

(54) 发明名称

一种光学氧传感复合材料及其制备方法

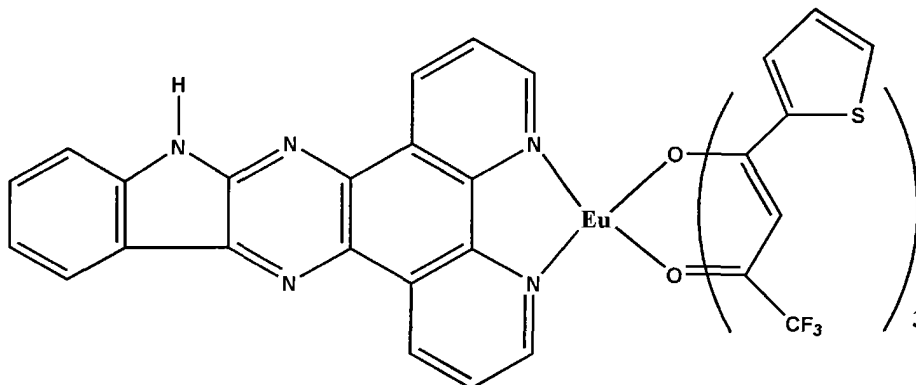
(57) 摘要

本发明涉及适用于制备光学氧传感器件的对氧敏感的光学氧传感功能材料,特别是一种光学氧传感复合材料及其制备方法,是以 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>配合物作为发光分子物理掺杂到作为载体材料的介孔分子筛中,所述的 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>配合物具有以下结构式:



具有长荧光寿命、大 Stoke 位移和窄带发射、稳定性好的特点,能够消除大多数可见区内背景光源的干扰,使得它在以 OLED 为激发光源的集成传感器方面具有较大的应用潜力。

1. 一种光学氧传感复合材料,其特征在于,是以  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  配合物作为发光分子物理掺杂到作为载体材料的介孔分子筛中,所述的  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  配合物具有以下结构式:



2. 根据权利要求 1 所述的光学氧传感复合材料,其特征在于所述的介孔分子筛为 MCM-41。

3. 根据权利要求 2 所述的光学氧传感复合材料,其特征在于所述  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  配合物在 MCM-41 介孔分子筛中的掺杂浓度为  $10 \sim 30\text{mg/g}$ 。

4. 权利要求 3 所述的光学氧传感复合材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

a. 第二配体 DPIQ 的制备:

将 1 : 1 摩尔比的 1,10-邻菲洛林-5,6-二胺和吡啶二酮溶于乙醇中,在氮气保护下加热回流至固体产生;冷却至室温,抽滤,用乙醇洗涤,重结晶后即得黄色固体 DPIQ;

b.  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  配合物的制备:

按 1 : 3 : 1 的摩尔比称取  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、第一配体 TTA、第二配体 DPIQ;

将上述称取的第一配体 TTA 和第二配体 DPIQ 溶于乙醇中,用 NaOH 中和至  $\text{PH} = 7$ ;

将上述称取的  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于纯水中,将该  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的水溶液倒入上述 TTA 与 DPIQ 的乙醇溶液中,在  $60^\circ\text{C}$  温度下加热搅拌反应至沉淀生成,过滤,干燥,即得白色固体  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  配合物;

c. 按设定掺杂浓度,将上述制得的  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  配合物与介孔分子筛 MCM-41 溶于二氯甲烷中,常温下搅拌  $6 \sim 12$  小时,过滤,用二氯甲烷洗涤至溶液在紫外灯照射下无色,在  $60^\circ\text{C}$  温度下干燥  $1 \sim 2$  天,研磨后即获得所述的光学氧传感复合材料  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3/\text{MCM-41}$ 。

## 一种光学氧传感复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及适用于制备光学氧传感器件的对氧敏感的光学氧传感功能材料,特别是一种新型的基于 Eu(III) 配合物的光学氧传感复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 众所周知,生命体只有在源源不断的氧气供应时才能维持各项生理功能。氧气广泛的参与到社会生活的各个领域,所以氧气的检测在生物、医学、工业、环境等方面有着极为重要的意义。常用的氧气检测方法为 Winkler 碘量法和 Clark 溶解氧电极法,前种方法需固定水中的溶解氧,不能进行在线检测;而后种方法是利用电极本身的氧化还原反应来检测氧的浓度,测定过程中要消耗氧。因此,发展一种快速、简便的测氧方法对实际应用有着十分重要的意义。目前,基于荧光猝灭机理的光学氧传感器引起了人们广泛的兴趣。这种传感器具有体积小、可实现远程测量、不需要参比电极、不受电磁干扰、测试过程中不消耗氧等优点。

[0003] 光学氧传感器是一种基于金属络合物的荧光或磷光的猝灭机理而产生的。大多数有机染料、多环芳烃及金属络合物在特定波长的光激发下,会产生荧光(或磷光)发射。而许多物质不会发射荧光,但它能与荧光物质分子之间发生物理或化学作用,使荧光或磷光发射强度减弱,这种物质叫做荧光猝灭剂。氧气是一种十分普遍的荧光猝灭剂,所以,光学传感器是利用荧光发射强度的变化来检测氧气浓度的。

[0004] 用于光学氧传感器的光学氧传感材料由发光分子和载体材料构成。通过改变发光分子的结构和载体材料的种类都可以提高光学氧传感材料的性能。通常用于光学氧传感材料的发光分子大致分为多环芳烃、有机金属配合物和金属卟啉三大类。多环芳烃作为发光分子的氧传感材料稳定性差,灵敏度较低;金属卟啉作为发光分子的氧传感材料虽然具有较高的灵敏度,但贵金属 Pt 提高了制作的成本,制约了该材料的发展。有机金属配合物是目前发展出来较好的一类发光分子,这些配合物通常具有长激发态寿命、高量子产率、对氧敏感而又不消耗氧、对光和热及强酸强碱或有机试剂都非常稳定。过渡金属(Ru、Os、Re、Rh 和 Ir) 由于具有以上的优点所以备受关注。Os 配合物在红外区有高强度、低损耗的发射弥补一般使用钌化合物仅限于可见光部分的不足,但它的灵敏度远低于 Ru 络合物。Re 配合物的对氧的猝灭受配体不均匀性的影响,只有当配体不固定于受保护位置时才能发生强的猝灭,在一定程度上限制了其发展。

[0005] 目前,有机电致发光器件(OLEDs)已经得到了迅速的发展,正在逐渐实现商业化。一种有机电致发光器件的新应用—作为集成传感器激发光源正受到科学家们的广泛关注。这种集成传感器可以缩小尺寸到纳米级,使用简单便捷,具有很大的应用潜力。然而,要实现光学传感材料、激发光源和光探测器三个模块的一体化时十分困难的。许多科学家为了这个问题作了很多的努力,如滤波光栅和微腔有机电致发光器件的应用。但对于 Stoke 位移较小的光学传感材料,要实现来自于激发光源 EL 发射与光学传感材料 PL 发射的分离是十分困难的。同时,微腔 OLED 的应用使得器件结构复杂化,成本大大提高。Ru 配合物作为发

光分子的光学氧传感材料虽然具有较高的灵敏度,但由于该材料的发射多位于 520-540nm,呈现宽带的发射峰,与激发光源产生严重的交叠现象,限制了其在以 OLED 作为激发光源的集成传感器的应用。因此,寻找一种在长波区域具有窄带发射的光学传感材料是十分必要的。

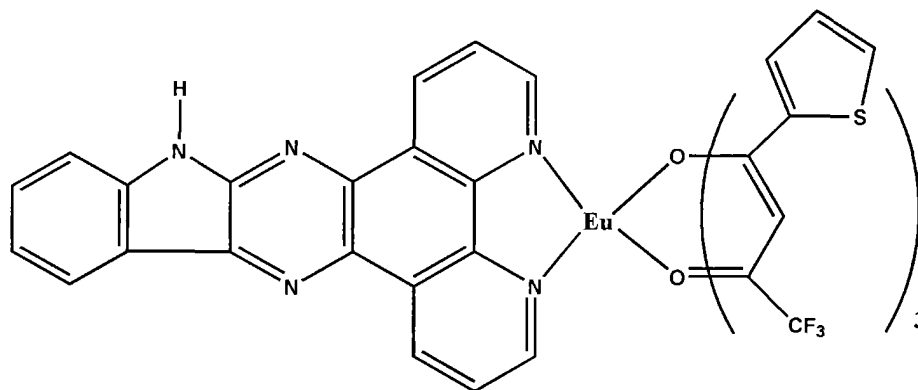
[0006] Eu(III) 配合物具有长荧光寿命、大 Stoke 位移和窄带发射等特点一直倍受人们的关注。重要的是这些特点使得其作为光学氧传感材料能够有效地避免来自于 OLED 背景光源的干扰,实现构建光学传感材料、激发光源和光探测器三个模块在同一个衬底上。然而,目前用 Eu(III) 配合物作为发光分子的光学氧传感材料只有 Eu(PHEN)(TTA)<sub>3</sub> 的报道,但该材料的灵敏度仅为 1.91,而氧传感材料的实际应用指标灵敏度应大于等于 3.0。因此,设计和合成具有高灵敏度的 Eu(III) 配合物对于以 OLED 作为激发光源的集成传感器的应用具有重要的价值。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是提出一种具有长荧光寿命、大 Stoke 位移和窄带发射的新型光学氧传感复合材料,该复合材料具有很好的稳定性,同时该复合材料在长波区域的窄带发射的特点,能够消除大多数可见区内背景光源的干扰,使得它在以 OLED 为激发光源的集成传感器方面具有较大的应用潜力。

[0008] 本发明光学氧传感复合材料,是以 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 配合物作为发光分子物理掺杂到作为载体材料的介孔分子筛中,所述的 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 配合物具有以下结构式:

[0009]



[0010] 对发光分子 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 配合物测试表征如下:

[0011] Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 红外吸收光谱如图 1 所示,在 3415nm 是来自于 N-H 键的特征吸收,3056nm 是来自 C-H 键伸缩振动,1716,1600,1565nm 是苯环骨架伸缩振动引起的,736nm 是来自 C-H 键弯曲振动吸收峰。

[0012] Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 和第一配体 TTA 及第二配体 DPIQ 的紫外-可见吸收光谱如图 2 所示,由图中可以看出 225nm 和 380nm 的吸收峰主要是来自 DPIQ 的吸收,而 300 ~ 400nm 的宽峰吸收来自于 TTA 的吸收。

[0013] Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 的激发发射光谱如图 3 所示,图中左侧曲线是它的激发光谱来自于 200-400nm 的宽带吸收,主要是源于配体的  $\pi-\pi^*$  跃迁的吸收;图中右侧曲线是它的发射光谱, Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 显示了来自于 Eu<sup>3+</sup> 的  $^5D_0-^7F_J$  (J = 0, 1, 2) 红色窄带发射。

[0014] Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 来自于  $^5D_0-^7F_2$  发射的荧光衰减曲线如图 4 所示,该曲线呈现了单

指数衰减,其荧光寿命是 300  $\mu$  s。

[0015] Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 的热失重曲线如图 5 所示,我们把质量损失为 10% 时的温度定义为该物质的分解温度,由图中可得其分解温度为 310℃,具有很好的热稳定性。

[0016] 为了验证 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 能够有效地被氧气猝灭,测试了 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 在不通气体氛围下,即氧气、空气和氮气氛围下的发射光谱,如图 6 所示。来自于 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射峰随氧气浓度的增加发光强度逐渐减小,从而证实了 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 能够作为光学氧传感材料的发光分子。

[0017] 为了提高 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 的氧传感性能,将所述 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 配合物以 10 ~ 30mg/g 的质量比物理掺杂到介孔分子筛 MCM-41 中,所获得的光学氧传感复合材料 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41 的氧传感性能如下:

[0018] Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 和 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41 不同掺杂浓度复合材料的紫外-可见吸收光谱如图 7 所示,从图中可以看出 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41 复合功能材料的紫外吸收光谱与 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 十分相似,该复合材料在 200 ~ 400nm 存在配体 DPIQ 和 4,4,4-三氟-1,12-噻吩(TTA)的吸收峰,证实了 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 已成功掺杂在介孔材料分子筛 MCM-41 中。

[0019] MCM-41 和 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41 不同掺杂浓度复合材料的 XRD 小角衍射如图 8 所示,该复合材料的 XRD 小角衍射显示了 d<sub>100</sub>、d<sub>100</sub> 和 d<sub>100</sub> 布拉格衍射峰,显示了高度有序的六面体介孔结构。这三个衍射峰的存在证明了该复合材料也具有 MCM-41 介孔材料的结构。

[0020] Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41 不同掺杂浓度复合材料在不同氧气浓度下的发射光谱如图 9 所示,从图中可以看出来自于 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射随着氧气浓度的增加,发光强度逐渐减小,能够有效地被氧猝灭。

[0021] 数据拟合后, Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41 不同掺杂浓度复合材料的 Stern-Volmer 曲线如图 10 所示,三个掺杂浓度的 Stern-Volmer 曲线都显示了较好的线性关系,这表明发光分子在载体材料中的微观环境是均匀地。不同掺杂浓度 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41 复合材料的灵敏度 (I<sub>0</sub>/I<sub>100</sub>)、还原时间 (t<sub>↓</sub>) 和猝灭时间 (t<sub>↑</sub>) 如表 1 所示。从中我们可以看出,当掺杂浓度是 20mg/g 时,显示了最高的灵敏度 (I<sub>0</sub>/I<sub>100</sub>) 为 3.04,还原时间 (t<sub>↓</sub>) 是 13s,猝灭时间 (t<sub>↑</sub>) 7s,已达到了目前对氧传感材料性能方面的基本要求。

[0022] 表一 不同掺杂浓度的 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41 氧传感性能参数

[0023]

掺杂浓度 (mg/g)	猝灭时间 t <sub>↓</sub> (s)	还原时间 t <sub>↑</sub> (s)	灵敏度 I <sub>0</sub> /I	Stern-Volmer常数 K <sub>sv</sub>	回归因子 r <sup>2</sup>
10	6	9	2.68	0.01662±0.00007	0.99945
20	7	13	3.04	0.02018±0.0001	0.99919
30	8	14	2.90	0.01913±0.00004	0.99981

[0024] 上述实验表明,本发明光学氧传感复合材料具有长荧光寿命、大 Stoke 位移和窄

带发射特性,且具有很好的稳定性,当选择适当的掺杂浓度时,灵敏度 ( $I_0/I_{100}$ ) 为 3.04,还原时间 ( $t_{\uparrow}$ ) 为 13s,猝灭时间 ( $t_{\downarrow}$ ) 为 7s,均能够满足实际需要的要求。同时该复合材料在长波区域的窄带发射的特点,能够消除大多数可见区内背景光源的干扰,是一种制备以 OLED 为激发光源的集成传感器的优越光学氧传感材料,可大大简化其制作工艺,降低生产成本。

[0025] 本发明上述光学氧传感复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0026] a. 第二配体 10H-二吡啶 [f, h] 吡啶 [3,2-b] 喹啉 (DPIQ) 的制备:

[0027] 1. 配体 1,10-邻菲洛林 -5,6-二酮的合成

[0028] 按 1 : 1.2 : 7 的质量比称取 1,10-邻菲洛林 -5,6-二酮,盐酸羟胺和碳酸钡,溶于乙醇中,回流。减压除掉乙醇后,残余物中加入 0.2M 的盐酸溶液,搅拌,抽滤,分别用水、乙醇和乙醚洗涤滤饼,80℃真空干燥得到黄色固体 1,10-邻菲洛林 -5,6-二酮。

[0029] 2. 配体 1,10-邻菲洛林 -5,6-二胺的合成

[0030] 按 1 : 1 的质量比称取 1,10-邻菲洛林 -5,6-二酮和 Pd/C(10%),溶于乙醇中,氮气保护下加热。同时,向反应液中逐滴加入体积比 1 : 5 的水合肼与乙醇的混合溶液。加热回流,趁热过滤,并用热乙醇洗涤滤饼数次,收集滤液,冷却,得黄色絮状固体。抽滤,干燥,得黄色固体 1,10-邻菲洛林 -5,6-二胺。

[0031] 3. 第二配体配体 DPIQ 的合成

[0032] 按摩尔比 1 : 1 称取 1,10-邻菲洛林 -5,6-二胺和吡啶二酮溶于乙醇中,氮气保护下加热回流至有大量固体产生。冷却至室温,抽滤,用乙醇洗涤数次,重结晶得黄色固体 DPIQ。

[0033] b. Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 配合物的制备:

[0034] 按 1 : 3 : 1 的质量比称取 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、第一配体 4,4,4-三氟-1,12-噻吩 (TTA)、第二配体 10H-二吡啶 [f, h] 吡啶 [3,2-b] 喹啉 (DPIQ);

[0035] 将上述称取的第一配体 TTA 和第二配体 DPIQ 溶于乙醇中,用 NaOH 中和至 PH = 7;

[0036] 将上述称取的 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于纯水中,将该 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的水溶液倒入上述 TTA 与 DPIQ 的乙醇溶液中,在 60℃温度下加热搅拌反应至沉淀生成,过滤,干燥,即得白色固体 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 配合物;

[0037] c. 按设定掺杂浓度质量比将上述制得的 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 配合物与介孔分子筛 MCM-41 溶于二氯甲烷中,常温下搅拌 6 ~ 12 小时,过滤,用二氯甲烷洗涤至溶液在紫外灯照射下无色,在 60℃温度下干燥 1 ~ 2 天,研磨后即获得所述的光学氧传感复合材料 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>/MCM-41。

## 附图说明

[0038] 图 1 是 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 的红外吸收光谱;

[0039] 图 2 是 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub>、第一配体 TTA 及第二配体 DPIQ 的紫外-可见吸收光谱;

[0040] 图 3 是 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 的激发发射光谱;

[0041] 图 4 是 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 来自于 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射的荧光衰减曲线;

[0042] 图 5 是 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 的热失重曲线;

[0043] 图 6 是 Eu(DPIQ)(TTA)<sub>3</sub> 在氧气、空气和氮气氛围下的发射光谱(激发波长是

365nm) ;

[0044] 图 7 是  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  和  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3/\text{MCM-41}$  不同掺杂浓度复合材料的紫外-可见吸收光谱;

[0045] 图 8 是  $\text{MCM-41}$  和  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3/\text{MCM-41}$  不同掺杂浓度复合材料的 XRD 小角衍射图;

[0046] 图 9 是  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3/\text{MCM-41}$  不同掺杂浓度复合材料在不同氧气浓度下的发射光谱;

[0047] 图 10 是  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3/\text{MCM-41}$  不同掺杂浓度复合材料的 Stern-Volmer 曲线。

### 具体实施方式

[0048] 通过以下实施例的描述对本发明作进一步理解。

[0049] 实施例 1

[0050] 本发明所述第二配体 10H-二吡啶 [f, h] 咪唑 [3,2-b] 喹啉 (DPIQ) 的制备,包括以下步骤:

[0051] a. 配体 1,10-邻菲洛林-5,6-二肟的合成

[0052] 称取 1,10-邻菲洛林-5,6-二酮 0.42g, 盐酸羟胺 0.486g, 碳酸钡 3.00g, 溶于 30ml 乙醇中, 回流 12 小时。减压除掉乙醇后, 残余物中加入 40ml 0.2M 的盐酸溶液, 搅拌 30 分钟, 抽滤, 分别用水、乙醇和乙醚洗涤滤饼, 80°C 真空干燥得到黄色固体 1,10-邻菲洛林-5,6-二肟 0.464g (产率 95%)。

[0053] b. 配体 1,10-邻菲洛林-5,6-二胺的合成

[0054] 称取 0.4g 1,10-邻菲洛林-5,6-二肟和 0.4g Pd/C(10%), 溶于 100ml 无水乙醇中, 氮气保护下加热。同时, 向反应液中逐滴加入 3ml 水合肼与 15ml 乙醇的混合溶液。加热回流 12 小时, 趁热过滤, 并用热乙醇洗涤滤饼数次, 收集滤液, 冷却, 得黄色絮状固体。抽滤, 干燥, 得黄色固体 1,10-邻菲洛林-5,6-二胺 0.285g (产率 83%)。

[0055] c. 第二配体 DPIQ 的合成

[0056] 称取 1,10-邻菲洛林-5,6-二胺 0.21g 和咪唑二酮 0.147g 溶于 20ml 乙醇中, 氮气保护下 80°C 加热回流至有大量固体产生。冷却至室温, 抽滤, 用冷的乙醇洗涤数次, 重结晶得黄色固体 DPIQ 0.128g (产率 20%)。

[0057] 实施例 2

[0058] 本发明所述的  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  配合物的制备。

[0059] 称取第一配体 4,4,4-三氟-1,12-噻吩 (TTA) 0.147g, 第二配体 DPIQ 0.071g, 溶于 10ml 乙醇中, 用 NaOH 中和至  $\text{PH} = 7$ 。  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.081g 溶于 10ml 纯水中, 倒入反应液中, 60°C 加热搅拌 1 小时, 有沉淀生成, 过滤, 干燥, 得白色固体  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  0.08g (产率 70%)。

[0060] 在氧气、氮气和空气条件下测试上述所得  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  的发射光谱, 如图 1 所示。  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  在不同气体氛围的发射光谱显示了  $\text{Eu}^{3+}$  窄带特征发射, 来自于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  跃迁发射强度随氧气浓度的增加而减小。

[0061] 实施例 3

[0062] 本发明所述  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3/\text{MCM-41}$  光学氧传感复合材料的制备。

[0063] 分别称取  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3$  0.01g, 0.02g, 0.03g, 溶解在 10ml 二氯甲烷中, 分别加入 1g 无机介孔分子筛 MCM-41, 常温搅拌 6 ~ 12 小时, 过滤, 用二氯甲烷洗涤至溶液在紫外灯照射下无色。在 60°C 下干燥 1 ~ 2 天, 研磨后置于干燥器内, 即可得到掺杂浓度分别为 10mg/g, 20mg/g 和 30mg/g 的黄色粉末  $\text{Eu}(\text{DPIQ})(\text{TTA})_3/\text{MCM-41}$ 。

[0064] 测得上述不同掺杂浓度下复合材料在不同氧气浓度下的发射光谱, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 该复合材料随着氧气浓度的增加, 发光强度发生了较大的猝灭。对该结果进行线性拟合得到了该复合材料在不同掺杂浓度下的 Stern-Volmer 曲线, 如图 3 所示。不同掺杂浓度的复合功能材料都显示了很好的线性关系。不同掺杂浓度的该复合材料的氧传感参数如上述表 1 所示。其中当掺杂浓度为 20mg/g 时, 该复合材料灵敏度 ( $I_0/I_{100}$ ) 为 3.04, 最短的响应时间 ( $t_{\downarrow}$ ) 为 7s, 已经满足了传感器实际应用的要求。



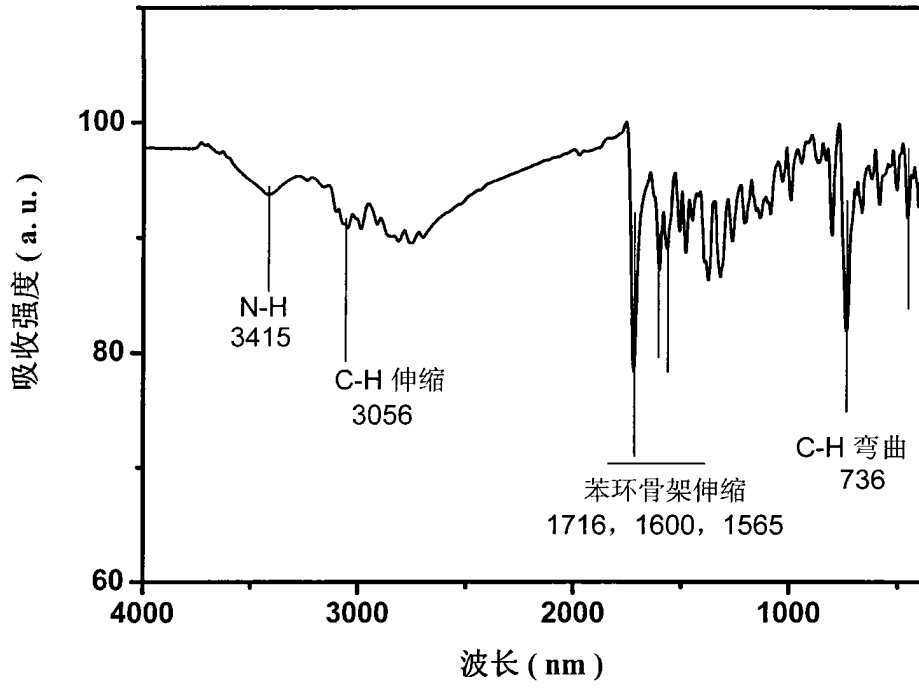


图 1

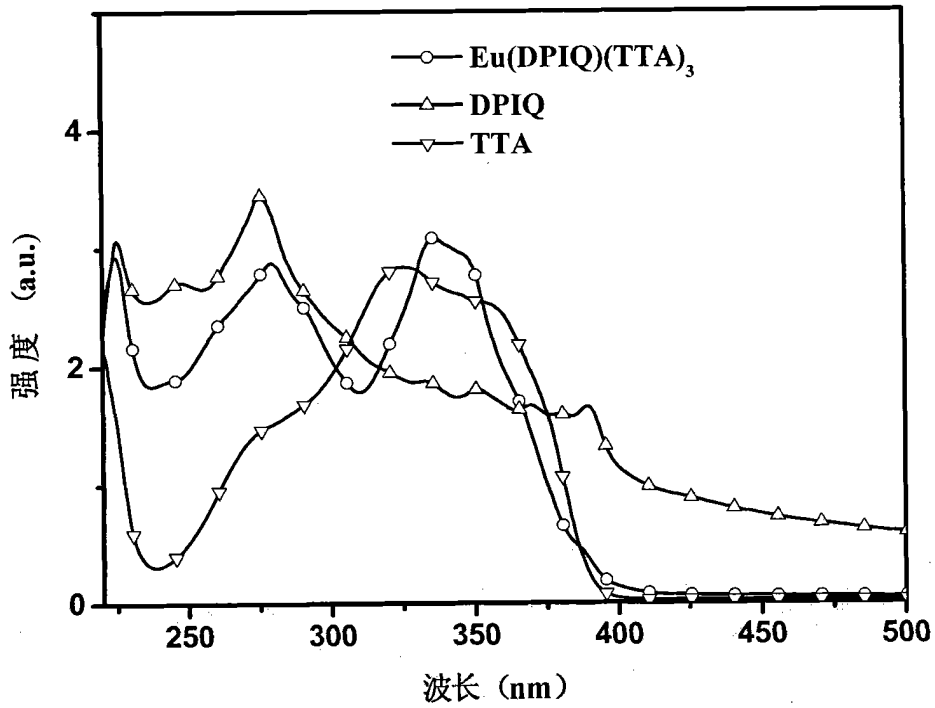


图 2

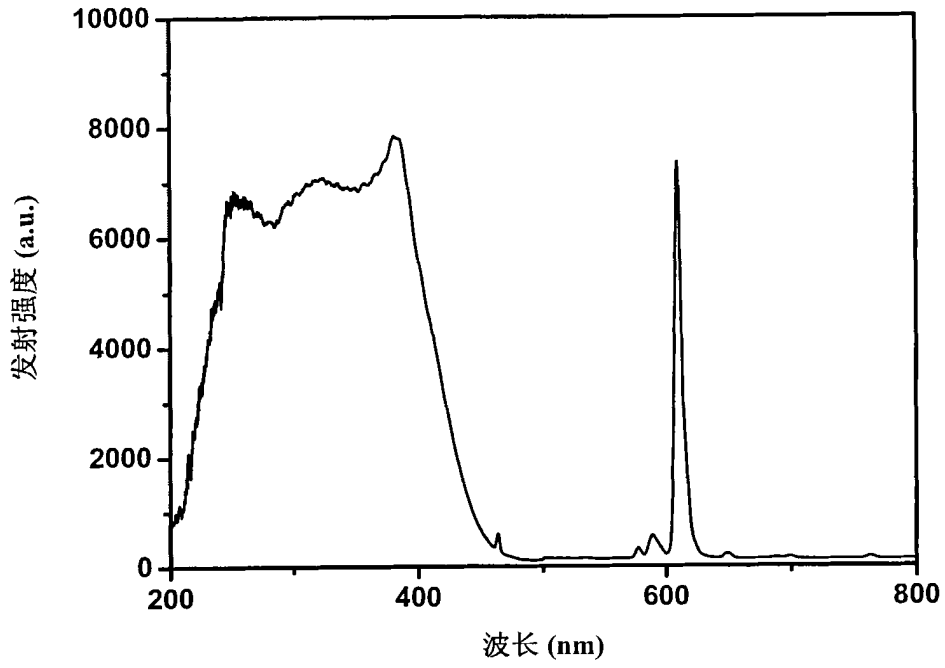


图 3

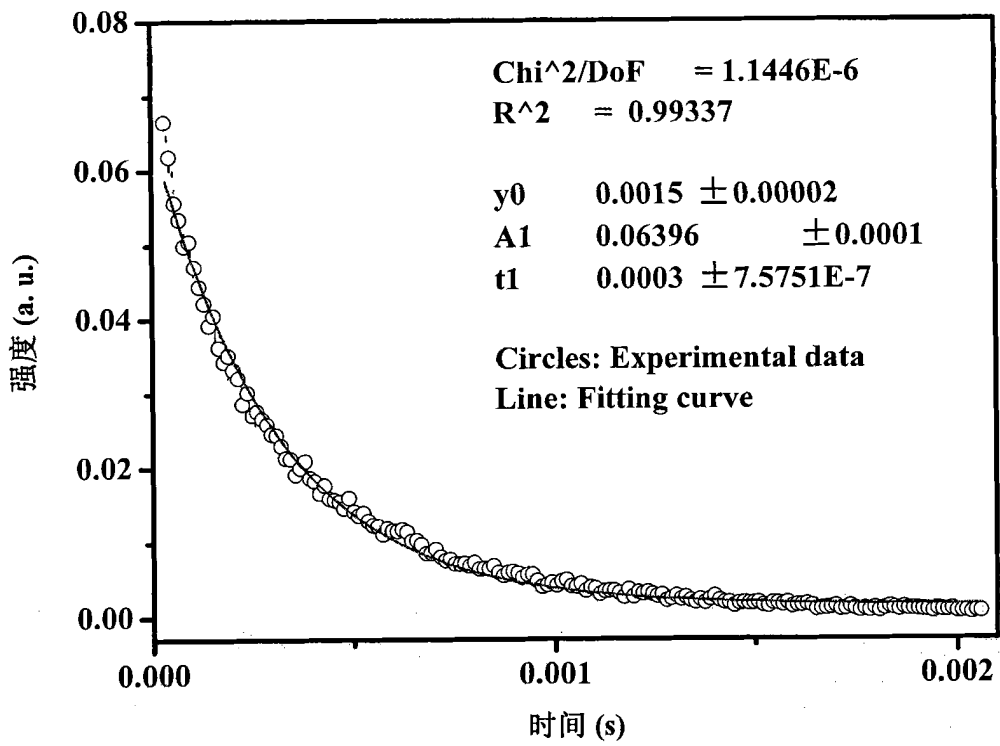


图 4

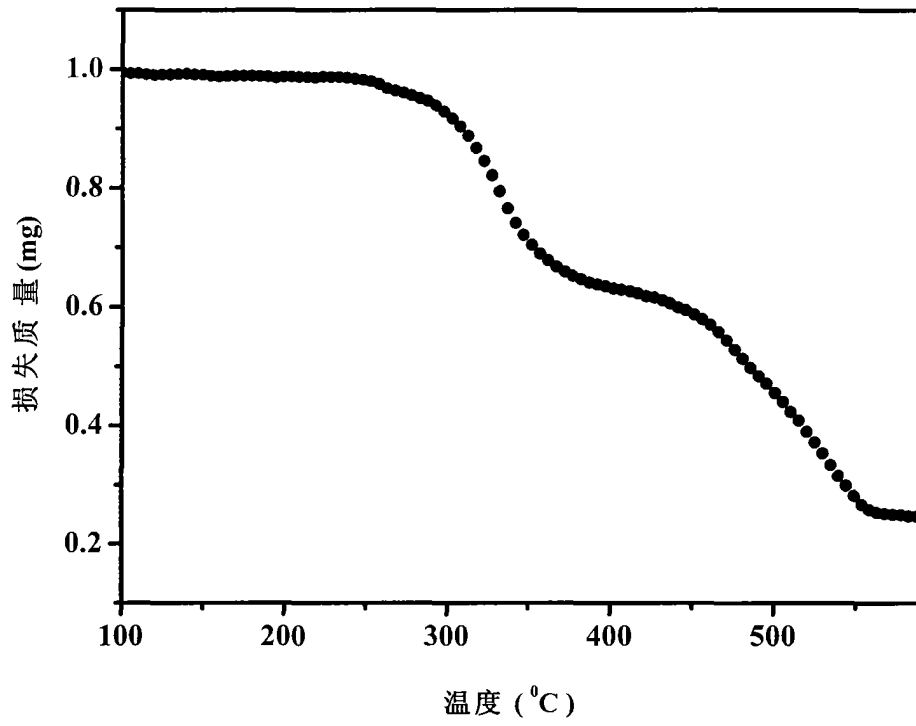


图 5

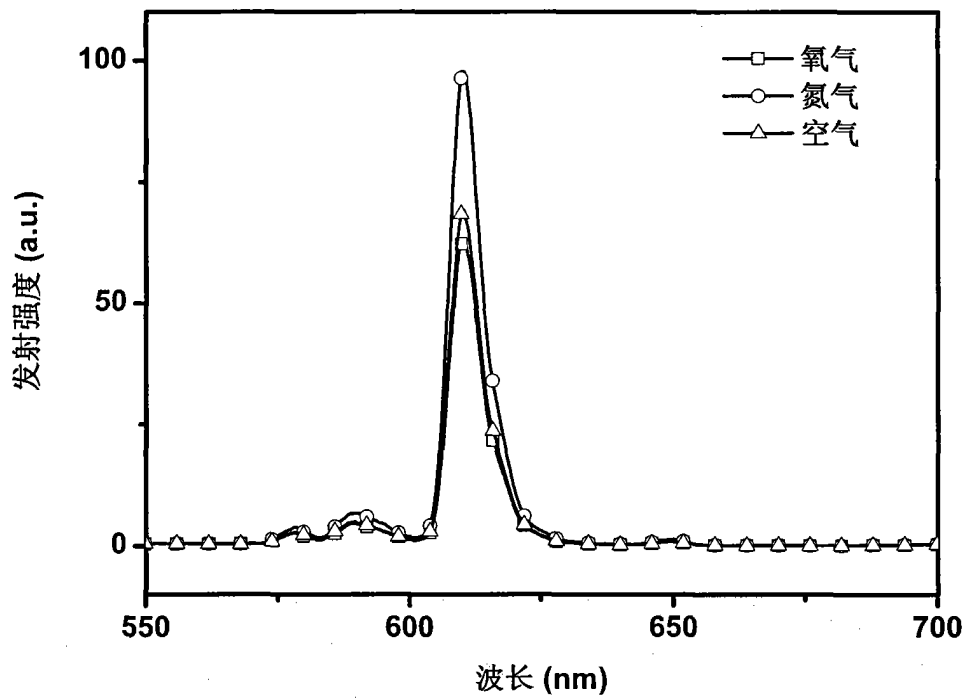


图 6

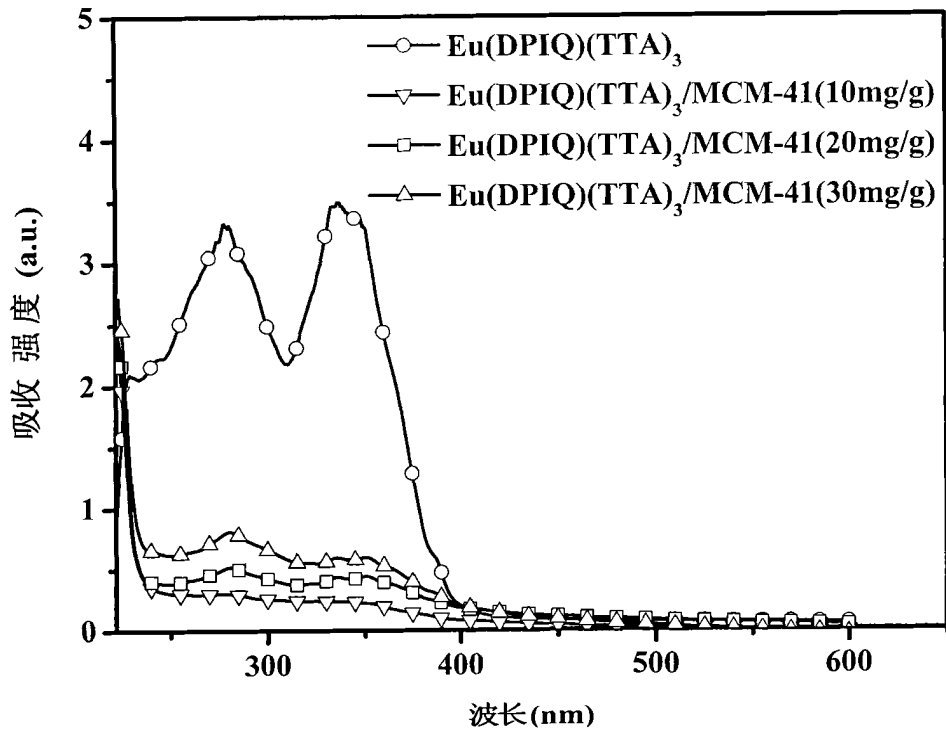


图 7

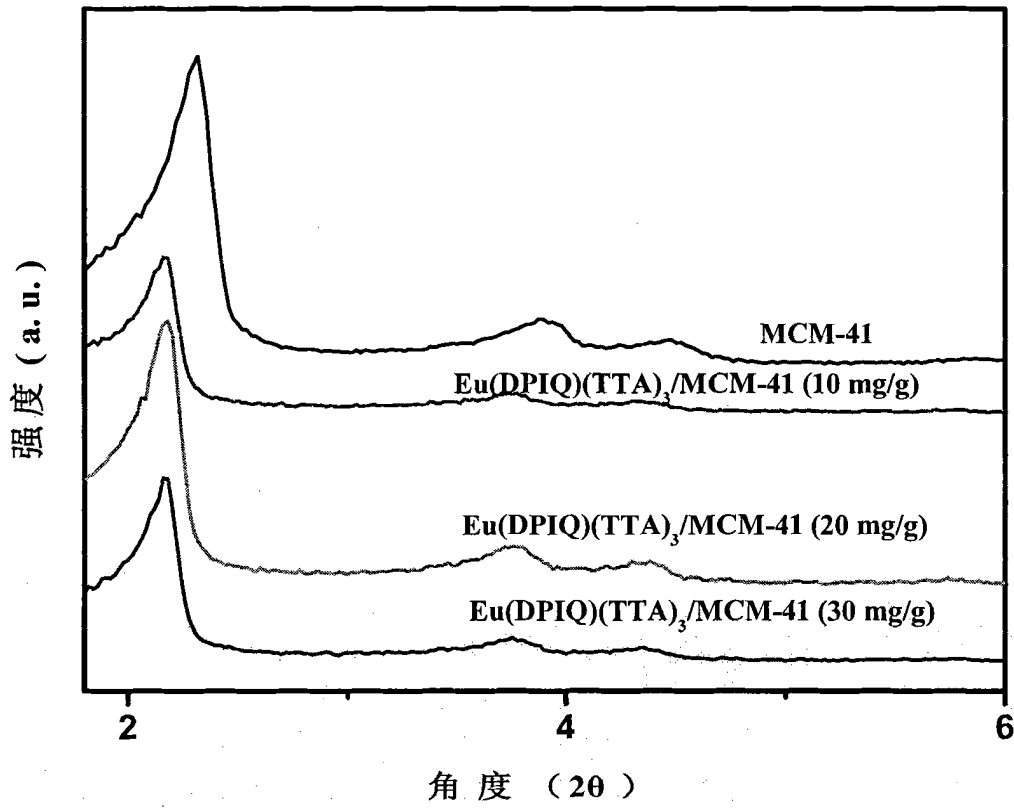


图 8

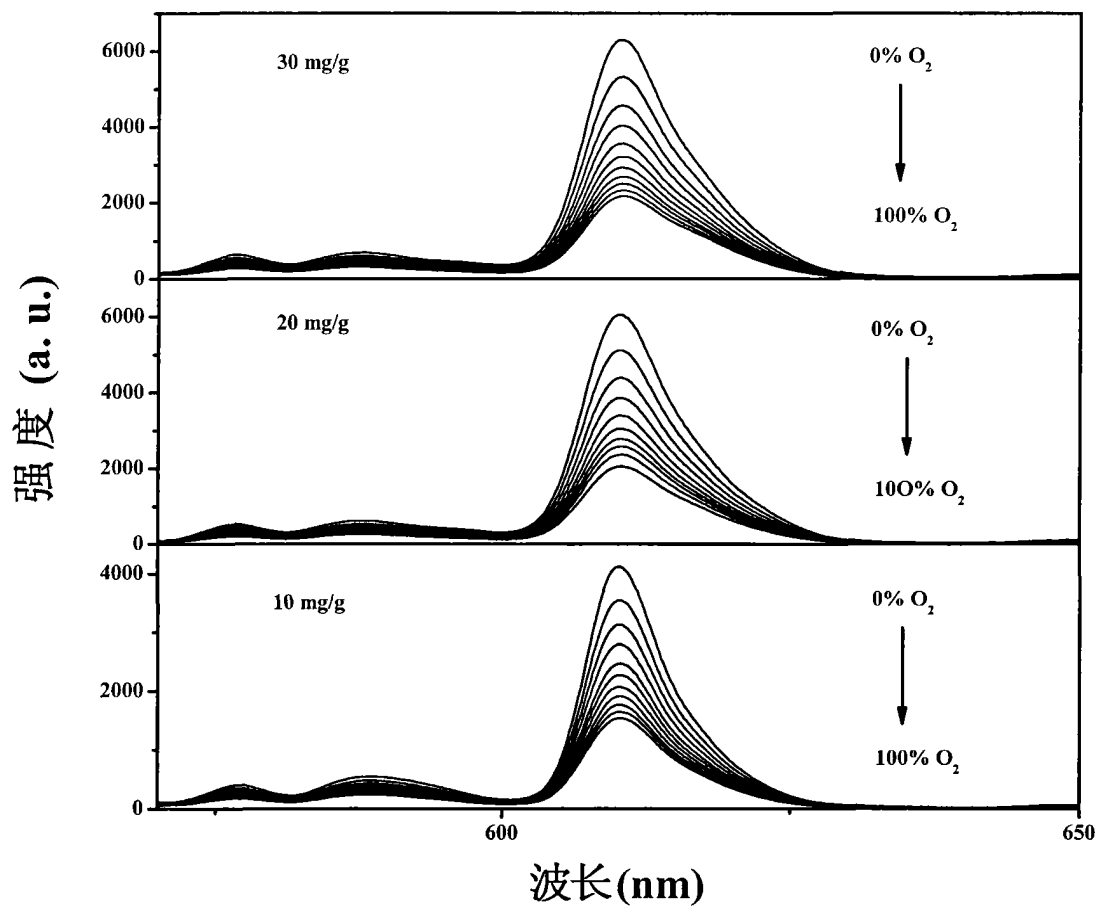


图 9

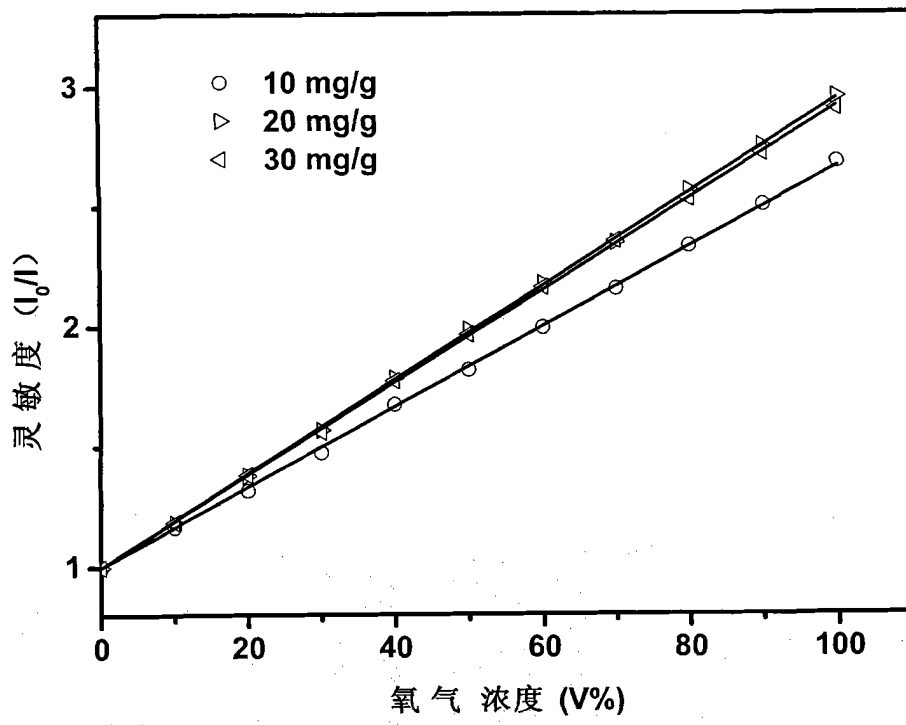


图 10