SooPAT

基于碳纳米粒子的长余辉发光材料及其制备方法

申请号：201310140533.5
申请日：2013-04-22

申请(专利权)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
发明(设计)人 曲松楠 刘星元

主分类号 C09K11/65(2006.01)I
分类号 C09K11/65(2006.01)I C01B31/02(2006.01)I
公开(公告)号 103224789A
公开(公告)日 2013-07-31
专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210
代理人 王丹阳

www.soopat.com

注：本页蓝色字体部分可点击查询相关专利

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103224789 B
(45)授权公告日 2014.08.20

(21)申请号 201310140533.5

(22)申请日 2013.04.22

(73)专利权人 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 曲松楠 刘星元

(74)专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210
代理人 王丹阳

(51)Int.Cl.
C09K 11/65(2006.01)
C01B 31/02(2006.01)

审查员 贺峥

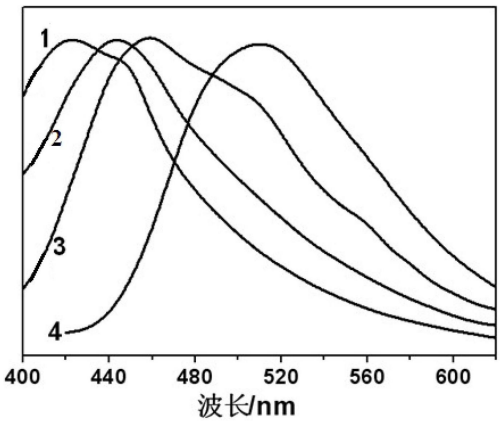
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54)发明名称

基于碳纳米粒子的长余辉发光材料及其制备方法

(57)摘要

基于碳纳米粒子的长余辉发光材料及其制备方法，属于发光材料技术领域，解决了现有长余辉发光材料稳定性弱、制备工艺复杂、制备过程存在潜在毒性以及制备原料稀缺的问题。本发明是将大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子掺杂到聚乙烯醇胶水中，经干燥、高温烘烤处理，即获得基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。本发明的制备方法成本低、工艺简单、无毒环保，制备的长余辉发光材料的余辉衰减时间可达数秒，在显示、军事、公安、生物探测等领域具有重要的应用价值。



CN 103224789 B

1. 基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子掺杂于聚乙烯醇胶水中，得到含碳纳米粒子的胶水；

所述的碳纳米粒子的粒径分布为 4-80nm，由以下方法制备的：

1) 将柠檬酸溶解在氨水中，得到溶液；

2) 将步骤 1) 所制备的溶液通过微波加热反应获得棕黑色粘稠状液体；

3) 将棕黑色粘稠状液体经烘干处理，得到碳纳米粒子；

(2) 将步骤 (1) 得到的含碳纳米粒子的胶水干燥，得到干燥物，所述的干燥物中碳纳米粒子的重量百分比为 0.3-1wt％；

(3) 将干燥物在 190-230℃高温烘烤 30min 以上，即得到基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

2. 根据权利要求 1 所述的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于，所述的含碳纳米粒子的胶水干燥前以任意图案涂抹在金属或玻璃表面。

3. 根据权利要求 1 所述的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于，所述的高温烘烤的烘烤温度为 200℃。

4. 根据权利要求 1 所述的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于，所述的高温烘烤的烘烤时间为 30min。

5. 根据权利要求 1 所述的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于，所述的干燥物中碳纳米粒子的重量百分比为 0.61wt％。

6. 根据权利要求 1 所述的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于，所述的微波加热的微波功率为 500-900W，加热时间为 3-10min。

7. 根据权利要求 6 所述的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于，所述的微波加热的微波功率为 700W，加热时间为 5min。

8. 权利要求 1-7 任何一项所述的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法制备的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

基于碳纳米粒子的长余辉发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域，涉及一种基于碳纳米粒子的长余辉发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 长余辉发光材料是指在激发光照射停止后仍能发光，并具有较长余辉时间的材料。现有的长余辉发光材料包括放射线激发型和硫化物型。放射线激发型是以掺入材料内的放射物质发出的辐射能量为激发源，激发发光中心而发光，这类材料由于含有放射性物质而对环境和人类健康有害，已被大部分国家明令禁止使用；硫化物型包括 ZnS、CaS 等，但这类材料由于在水分和紫外线的作用下容易水解或光解，所以化学性能相对而言不太稳定，使用寿命较短。

[0003] 目前应用最广的长余辉发光材料是以铝酸盐陶瓷材料为基质，以稀土材料为形成发光中心和陷阱中心的掺杂元素制备的，该材料克服了硫化物型材料寿命短的技术问题，具有良好的夜间显示功能，添加粘接材料后，可以制成各种形式的夜间显示或装饰器件。但这种长余辉材料不溶于水，制备器件时，需要经过特殊处理，并分散到有机溶剂中，工艺较为复杂，处理过程中产生的有机溶剂挥发物存在一定毒性。此外，其采用稀土材料作为掺杂元素，造成了非可再生资源的消耗。

[0004] 碳材料是一种绿色、环保、储量丰富、可再生的材料。碳纳米粒子由于具有化学稳定性、无光闪烁、耐光漂、无毒、优异的生物相容性等诸多独特的优点而受到越来越多的关注(Luminescent Carbon Nanodots:Emergent Nanolights,Sheila N.Baker,GaryA.Baker,Angew.Chem.Int.Ed.,2010,49,6726)。现有技术中没有以碳材料体系制备长余辉发光材料的方法。

发明内容

[0005] 为解决现有长余发光辉材料稳定性弱、制备工艺复杂、制备过程存在潜在毒性以及制备原料稀缺的问题，本发明提供一种基于碳纳米粒子的长余辉发光材料及其制备方法。

[0006] 本发明提供一种基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法，该方法包括以下步骤：

[0007] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子掺杂于聚乙烯醇胶水中，得到含碳纳米粒子的胶水；

[0008] (2) 将步骤 (1) 得到的含碳纳米粒子的胶水干燥，得到干燥物，所述的干燥物中碳纳米粒子的重量百分比为 0.3-1wt%；

[0009] (3) 将干燥物在 190-230℃高温烘烤 30min 以上，即得到基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

[0010] 优选的是，所述的含碳纳米粒子的胶水干燥前以任意图案涂抹在金属或玻璃表

面。

[0011] 优选的是，所述的碳纳米粒子的粒径分布为 4-80nm。

[0012] 优选的是，所述的高温烘烤的烘烤温度为 200℃。

[0013] 优选的是，所述的高温烘烤的烘烤时间为 30min。

[0014] 优选的是，所述的干燥物中碳纳米粒子的重量百分比为 0.61wt%。

[0015] 优选的是，所述的碳纳米粒子是由以下方法制备的：

[0016] 1) 将柠檬酸溶解在氨水中，得到溶液；

[0017] 2) 将 1) 所制备的溶液通过微波加热反应获得棕黑色粘稠状液体；

[0018] 3) 将棕黑色粘稠状液体经烘干处理，得到碳纳米粒子。

[0019] 优选的是，步骤 2) 中，所述的微波加热的微波功率为 500-900W，加热时间为 3-10min；更优选的是，所述的微波加热的微波功率为 700W，加热时间为 5min。

[0020] 本发明还提供由上述制备方法制备的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

[0021] 本发明的有益效果：

[0022] (1) 本发明以碳纳米粒子和聚乙烯醇胶水为原料，制备长余辉发光材料，在大粒径分布的碳纳米粒子中，存在小尺寸和大尺寸的碳纳米粒子，小尺寸的碳纳米粒子表现出蓝色发光，大尺寸的碳纳米粒子表现出绿色发光，当碳纳米粒子和聚乙烯醇胶水反应时，碳纳米粒子表面的氨基与聚乙烯醇的羟基经脱水反应共价键键合，聚乙烯醇链内羟基脱水形成双键，聚乙烯醇链与链的羟基经脱水反应交联成聚合物网络，碳纳米粒子以共价键的方式键合到交联的聚合物网络中，小尺寸的碳纳米粒子经紫外光激发后产生的能量、激发态电子与空穴对可通过聚合物网络缓慢的传递给大尺寸的碳纳米粒子，并表现出滞后的绿色发光，使得材料具有长余辉发光的特性；

[0023] (2) 本发明的原料碳纳米粒子成本低、制备工艺简单、无毒环保，克服了现有技术使用稀土造成的不可再生资源的消耗；

[0024] (3) 本发明的制备方法工艺简单，制备过程绿色环保，对人体和环境没有危害；

[0025] (4) 本发明制备的长余辉发光材料稳定性好、寿命长、余辉衰减时间可达数秒，且便于应用，能够在玻璃、金属等表面以任意图案的薄膜的形式存在，在显示、军事、公安、生物探测等领域具有重要的应用价值。

附图说明

[0026] 图 1 为本发明所述的碳纳米粒子的原子力形貌图；

[0027] 图 2 为本发明所述的碳纳米粒子的粒径分布图；

[0028] 图 3 为本发明所述的碳纳米粒子的水溶液的紫外吸收光谱和在不同激发波长下的荧光发射光谱图；

[0029] 图 4 为本发明所述的大尺寸的碳纳米粒子的水溶液的紫外吸收光谱和在不同激发波长下的荧光发射光谱图；

[0030] 图 5 为本发明实施例 2 不同温度烘烤后得到的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的发光衰减曲线；

[0031] 图 6 为本发明实施例 2 的 200℃烘烤后得到的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的发光衰减曲线；

[0032] 图 7 为本发明实施例 2 的 200℃烘烤后得到的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的最强发射峰强度经归一化后的时间分辨发光谱；

[0033] 图 8 为本发明实施例 2 的 80℃烘烤后得到的基于碳纳米粒子的发光材料在不同激发波长下的荧光发射光谱图；

[0034] 图 9 为本发明实施例 2 的 200℃烘烤后得到的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料在不同激发波长下的荧光发射光谱图；

[0035] 图 10 为本发明对比例 2 的基于碳纳米粒子的发光材料最强发射峰强度经归一化后的时间分辨发光谱；

[0036] 图 11 为本发明实施例 2-4 和对比例 1-3 的 200℃烘烤后得到的发光材料的发光衰减曲线。

具体实施方式

[0037] 基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备方法：

[0038] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子掺杂于聚乙烯醇胶水中，得到含碳纳米粒子的胶水；

[0039] (2) 将步骤 (1) 得到的含碳纳米粒子的胶水干燥，得到干燥物，所述的干燥物中碳纳米粒子的重量百分比为 0.3-1wt%；

[0040] (3) 将干燥物在 190-230℃高温烘烤 30min 以上，即得到基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

[0041] 本发明的制备方法中，为了操作方便，可将碳纳米粒子配制成水溶液后，掺杂到聚乙烯醇胶水中。

[0042] 本发明的制备方法中，所述的含碳纳米粒子的胶水干燥前能够以任意图案涂抹在金属或玻璃表面。

[0043] 本发明的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的余辉发光特性依赖于碳纳米粒子在干燥物中的质量比例和烘烤温度；烘烤温度为 200℃时，材料的长余辉现象最为明显，余辉时间可达数秒，所以本发明的烘烤温度优选为 200℃；当碳纳米粒子在干燥物中的重量百分比小于 0.3wt% 时，由于碳纳米粒子的含量太少，其长余辉现象不明显，当碳纳米粒子在干燥物中的质量比大于 1wt% 时，碳纳米粒子的含量较高，小尺寸的碳纳米粒子与大尺寸的碳纳米粒子距离较近，材料的延迟发光寿命大幅变短，没有明显的长余辉发光的特性，当碳纳米粒子在所配置的干燥物中的质量比例为 0.61wt%，材料的长余辉现象最为明显，余辉时间可达数秒；所以本发明干燥物中碳纳米粒子的重量百分比优选为 0.61wt%。

[0044] 本发明的制备方法中，只要烘烤时间在 30min 以上即能制得本发明的长余辉发光材料，烘烤时间优选为 30-50min，更优选的为 30min。

[0045] 本发明的制备方法中，所述的干燥一般为室温干燥，也可以在 25-80℃加热干燥，干燥方法对材料的发光性质没有影响。

[0046] 本发明的制备方法中，所述的聚乙烯醇胶水可以商购也可以自制，其制备方法为领域技术人员公知技术。

[0047] 本发明的制备方法中，所述的碳纳米粒子为现有技术，详见中国专利 CN201310036988.2，本发明提供一种所述的碳纳米粒子的制备方法，但本发明不限于此：

[0048] 1) 将柠檬酸溶解在氨水中，得到溶液；

[0049] 2) 将步骤 1) 所制备的溶液通过微波加热反应获得棕黑色粘稠状液体；

[0050] 3) 将棕黑色粘稠状液体经烘干处理，得到碳纳米粒子。

[0051] 本发明所述的碳纳米粒子的制备，步骤 1) 中，柠檬酸优选溶解在过量氨水中。

[0052] 本发明所述的碳纳米粒子的制备，步骤 2) 中，微波加热的微波功率优选为为 500-900W，加热时间优选为 3-10min；更优选的是，微波加热的微波功率为 700W，加热时间为 5min。

[0053] 本发明所述的碳纳米粒子的制备，步骤 3) 中，烘干处理的温度优选为 50-90℃，时间优选为 1-2h；更优选的是，烘干处理的温度为 80℃，时间为 1h。

[0054] 对上述碳纳米粒子进行原子力显微镜测试，得到原子力形貌图及粒径分布，图 1 为本发明所述的碳纳米粒子的原子力形貌图，扫描范围 5.00μm×5.00μm，高度范围为 0-90nm；图 2 为本发明所述的碳纳米粒子的粒径分布图，从图 2 可以看出，碳纳米粒子的直径在 4-80nm，小尺寸的碳纳米粒子的粒径主要分布在 4-20nm，大尺寸碳纳米粒子的粒径在 20-80nm，且小尺寸的碳纳米粒子远多于大尺寸的碳纳米粒子。

[0055] 将上述碳纳米粒子 0.01g 溶于 5ml 水中，获得碳纳米粒子水溶液，对碳纳米粒子水溶液进行紫外吸收光谱和荧光发射光谱分析，图 3 为碳纳米粒子水溶液的紫外吸收光谱和在不同激发波长下的荧光发射光谱图：曲线 1 为紫外吸收光谱，曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 4 为 410nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 5 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图；图 3 表明当激发波长为 360nm 时，碳纳米粒子在蓝光波段观测到最强的发射光谱，最大发射峰为 440nm。

[0056] 将上述碳纳米粒子 0.01g 溶于 5ml 水中，获得碳纳米粒子水溶液，将碳纳米粒子水溶液放置到离心机内，经 12000 转 / 分钟离心处理 20min 后，产生沉淀物，产生的沉淀物为大尺寸的碳纳米粒子，过滤，再将沉淀物溶于水中，获得大尺寸的碳纳米粒子水溶液，对大尺寸的碳纳米粒子水溶液进行紫外吸收光谱和荧光发射光谱分析，图 4 为大尺寸的碳纳米粒子水溶液的紫外吸收光谱和在不同激发波长下的荧光发射光谱图：曲线 1 为紫外吸收光谱，曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 4 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 5 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 6 为 500nm 激发下的荧光发射光谱图；图 4 表明大尺寸的碳纳米粒子具有红移的吸收谱带和荧光发射谱带，激发波长为 460nm 时，在绿光波段观测到最强发射光谱，最大发射峰为 544nm。

[0057] 图 1-4 说明，本发明所述的碳纳米粒子具有大粒径分布，直径为 4-80nm，所述的碳纳米粒子为小尺寸（直径 4-20nm）时，表现出蓝色发光，所述的碳纳米粒子为大尺寸（直径 20-80nm）时，表现出绿色发光；之所以将粒径分布在 4-80nm 的碳纳米粒子溶于水中分析其荧光发射光谱时显示蓝光（图 3），是因为所述的具有大粒径分布的碳纳米粒子中，小尺寸的碳纳米粒子远多于大尺寸的碳纳米粒子，所以蓝色发光明显，分辨不出绿色发光。

[0058] 作为优选，本发明提供一种制备基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的具体方案：

[0059] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子溶于水中，配置成碳纳米粒子水溶液后，掺杂于聚乙烯醇胶水中，静置，待碳纳米粒子均匀分散到聚乙烯醇胶水中，得到含碳纳米粒子的胶水；

[0060] (2) 将步骤 (1) 得到的含碳纳米粒子的胶水以任意图案涂抹在金属或玻璃表面，干燥，得到干燥物，所述的干燥物中碳纳米粒子的重量百分比为 0.3-1wt%；

[0061] (3) 将干燥物在 190-230℃高温烘烤 30-50min，即得到基于碳纳米粒子长余辉发光材料。

[0062] 本发明还提供由上述制备方法制备的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

[0063] 为使本领域技术人员进一步理解本发明，下面结合实施例和附图进一步说明本发明。

[0064] 实施例 1

[0065] 基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备：

[0066] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子 0.02g 溶于 4ml 的聚乙烯醇胶水中，获得含碳纳米粒子的胶水；

[0067] (2) 将得到的含碳纳米粒子的胶水在玻璃上附着、干燥成膜，得到干燥物（碳纳米粒子在干燥物中的重量百分比为 0.61wt%）；

[0068] (3) 将干燥物在 200℃烘烤 50min，得到基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

[0069] 实施例 2

[0070] 结合图 5-9 说明实施例 2

[0071] 基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备：

[0072] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子 0.02g 溶于 4ml 的聚乙烯醇胶水中，获得含碳纳米粒子的胶水；

[0073] (2) 将得到的含碳纳米粒子的胶水在玻璃上附着、干燥成膜，得到干燥物（碳纳米粒子在干燥物中的重量百分比为 0.61wt%）；

[0074] (3) 将干燥物分别在 80℃，180℃，190℃，200℃，230℃下烘烤 30min，得到基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

[0075] 图 5 为本发明实施例 2 的基于碳纳米粒子的长余辉发光材料在 540nm 处的发光衰减曲线 (375nm 激发）：曲线 1 为在 180℃烘烤得到的发光材料的衰减曲线，曲线 2 为在 190℃烘烤得到的长余辉发光材料的衰减曲线，曲线 3 为在 200℃烘烤得到的长余辉发光材料的衰减曲线，曲线 4 为在 230℃烘烤得到的长余辉发光材料的衰减曲线；从图 5 可以看出，在 200℃下烘烤得到的长余辉发光材料的余辉强度最大，长余辉特性最为明显。

[0076] 图 6 为本发明实施例 2 的 200℃下烘烤得到的长余辉发光材料在不同激发波长下，540nm 处的发光衰减曲线：曲线 1 为 355nm 激发下的衰减曲线，曲线 2 为 375nm 激发下的衰减曲线，曲线 3 为 395nm 激发下的衰减曲线，曲线 4 为 415nm 激发下的衰减曲线，曲线 5 为 435nm 激发下的衰减曲线；从图 6 可以看出，激发波长在 355nm 到 375nm 激发时，长余辉发光材料的余辉强度最大，余辉特性最为明显。

[0077] 图 7 为本发明实施例 2 的 200℃下烘烤得到的长余辉发光材料在 375nm 激发下的时间分辨的发光谱：曲线 1 为 1 纳秒时的发光谱，曲线 2 为 5 纳秒时的发光谱，曲线 3 为 37 纳秒时的发光谱，曲线 4 为 0.2 秒时的发光谱；从图 7 可以看出，本发明的长余辉发光材料的发光过程具有时间依赖的特性，0.2 秒时的发光谱为余辉光谱。

[0078] 图 8 为本发明实施例 2 的 80℃下烘烤得到的发光材料在不同激发波长下的荧光发射光谱图：曲线 1 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 2 为 380nm 激发下的荧光发射

光谱图，曲线 3 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 4 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 5 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图；

[0079] 图 9 为本发明实施例 2 的 200℃下烘烤得到的长余辉发光材料在不同激发波长下的荧光发射光谱图：曲线 1 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 2 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 3 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 4 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 5 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图；

[0080] 从图 8-9 可以看出，实施例 2 中所述的干燥物在 200℃烘烤后的荧光发射谱变宽，最强发光谱所对应的最大发光峰位置与在 80℃下烘烤后的最强发光谱所对应的最大发光峰位置 (423nm) 相比，红移到 430nm（激发波长 360nm)，说明小尺寸的碳纳米粒子经紫外光激发后产生的能量、激发态电子与空穴对传递给大尺寸的碳纳米粒子。

[0081] 实施例 3

[0082] 基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备：

[0083] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子 0.01g 溶于 4ml 的聚乙烯醇胶水中，获得含碳纳米粒子的胶水；

[0084] (2) 将得到的含碳纳米粒子的胶水在玻璃上附着、干燥成膜，得到干燥物（碳纳米粒子在干燥物中的重量百分比为 0.3wt%）；

[0085] (3) 将干燥物在 200℃烘烤 30min，得到基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

[0086] 实施例 4

[0087] 基于碳纳米粒子的长余辉发光材料的制备：

[0088] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子 0.03g 溶于 4ml 的聚乙烯醇胶水中，获得含碳纳米粒子的胶水；

[0089] (2) 将得到的含碳纳米粒子的胶水在玻璃上附着、干燥成膜，得到干燥物（碳纳米粒子在干燥物中的重量百分比为 0.91wt%）；

[0090] (3) 将干燥物在 200℃烘烤 30min，得到基于碳纳米粒子的长余辉发光材料。

[0091] 对比例 1

[0092] 基于碳纳米粒子的发光材料的制备：

[0093] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子 0.09g 溶于 4ml 的聚乙烯醇胶水中，获得含碳纳米粒子的胶水；

[0094] (2) 将得到的含碳纳米粒子的胶水在玻璃上附着、干燥成膜，得到干燥物（碳纳米粒子在干燥物中的重量百分比为 2.8wt%）；

[0095] (3) 将干燥物在 200℃烘烤 30min，得到基于碳纳米粒子的发光材料。

[0096] 对比例 2

[0097] 基于碳纳米粒子的发光材料的制备：

[0098] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子 0.12g 溶于 4ml 的聚乙烯醇胶水中，获得含碳纳米粒子的胶水；

[0099] (2) 将得到的含碳纳米粒子的胶水在玻璃上附着、干燥成膜，得到干燥物（碳纳米粒子在干燥物中的重量百分比为 3.7wt%）；

[0100] (3) 将干燥物在 200℃烘烤 30min，得到基于碳纳米粒子的发光材料。

[0101] 图 10 为本发明对比例 2 的发光材料在 375nm 激发的时间分辨的发光谱：曲线 1 为

2 纳秒时的发光谱，曲线 2 为 4 纳秒时的发光谱，曲线 3 为 9 纳秒时的发光谱，曲线 4 为 21 纳秒时的发光谱；从图 10 可以看出，材料的发光过程具有时间依赖的特性，蓝光波段的发光很快转移到绿光波段的发光，不具有长余辉特性，这是因为当碳纳米粒子含量较高时，小尺寸的碳纳米粒子与大尺寸的碳纳米粒子距离较近，经高温烘烤处理后，小尺寸的碳纳米粒子经紫外光激发后产生的能量、激发态电子与空穴对可快速的传递给大尺寸的碳纳米粒子，并表现出绿色发光，使得材料不具有明显的长余辉发光的特性。

[0102] 对比例 3

[0103] 基于碳纳米粒子的发光材料的制备：

[0104] (1) 将存在大粒径分布、表面含有大量氨基官能团的碳纳米粒子 0.24g 溶于 4ml 的聚乙烯醇胶水中，获得含碳纳米粒子的胶水；

[0105] (2) 将得到的含碳纳米粒子的胶水在玻璃上附着、干燥成膜，得到干燥物（碳纳米粒子在干燥物中的重量百分比为 7.4wt%）；

[0106] (3) 将干燥物在 200℃烘烤 30min，得到基于碳纳米粒子的发光材料。

[0107] 图 11 为本发明实施例 2-4 和对比例 1-3 的 200℃烘烤得到的发光材料在 375nm 波长激发下，540nm 处的发光衰减曲线：曲线 1 为实施例 3 的长余辉发光材料的发光衰减曲线，曲线 2 为实施例 2 的长余辉发光材料的发光衰减曲线，曲线 3 为实施例 4 的长余辉发光材料的发光衰减曲线，曲线 4 为对比例 1 的发光材料的发光衰减曲线，曲线 5 为对比例 2 的发光材料的发光衰减曲线，曲线 6 为对比例 3 的发光材料的发光衰减曲线，从图 11 可以看出，当碳纳米粒子在干燥物中的质量比在 0.3-1wt% 之间，薄膜具有长余辉特性，当碳纳米粒子在干燥物中的质量比大于 1wt% 时，余辉现象大大减弱。

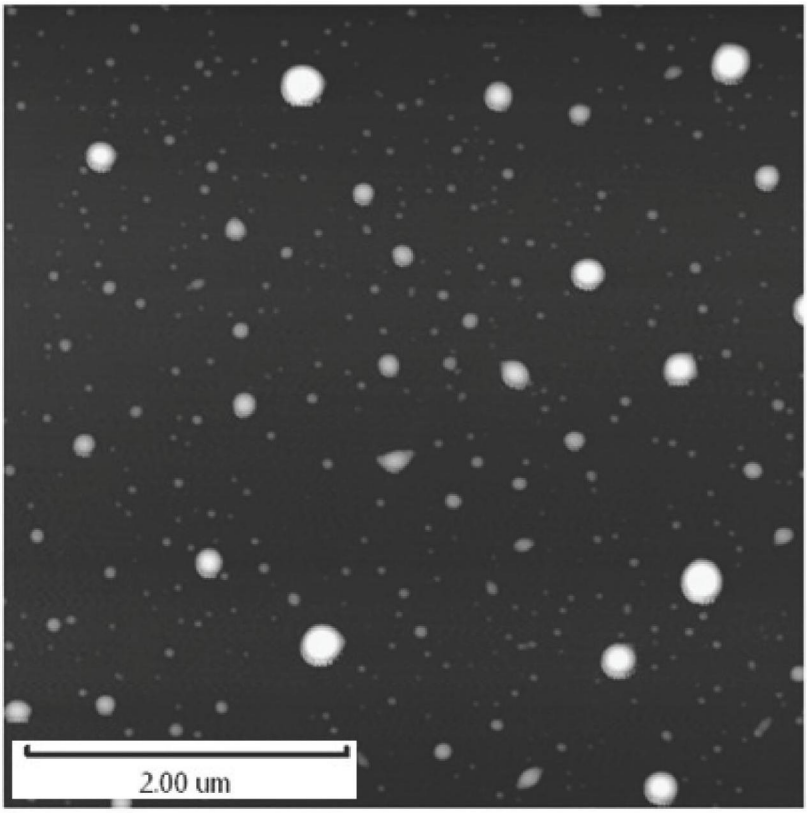


图 1

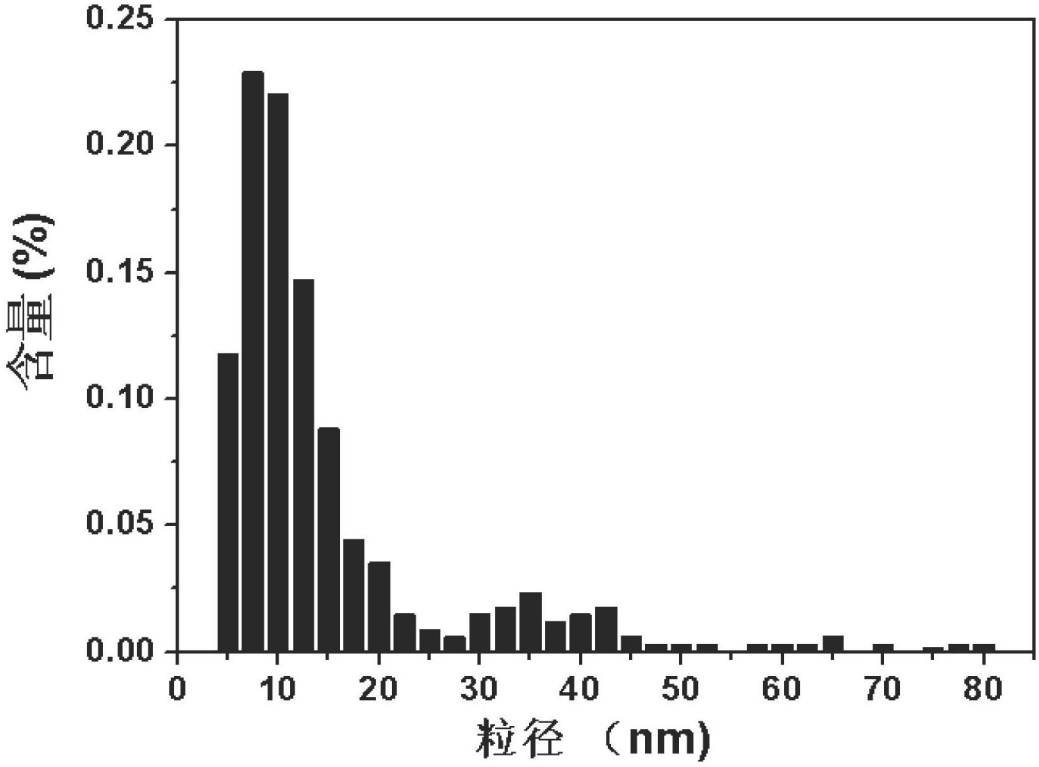


图 2

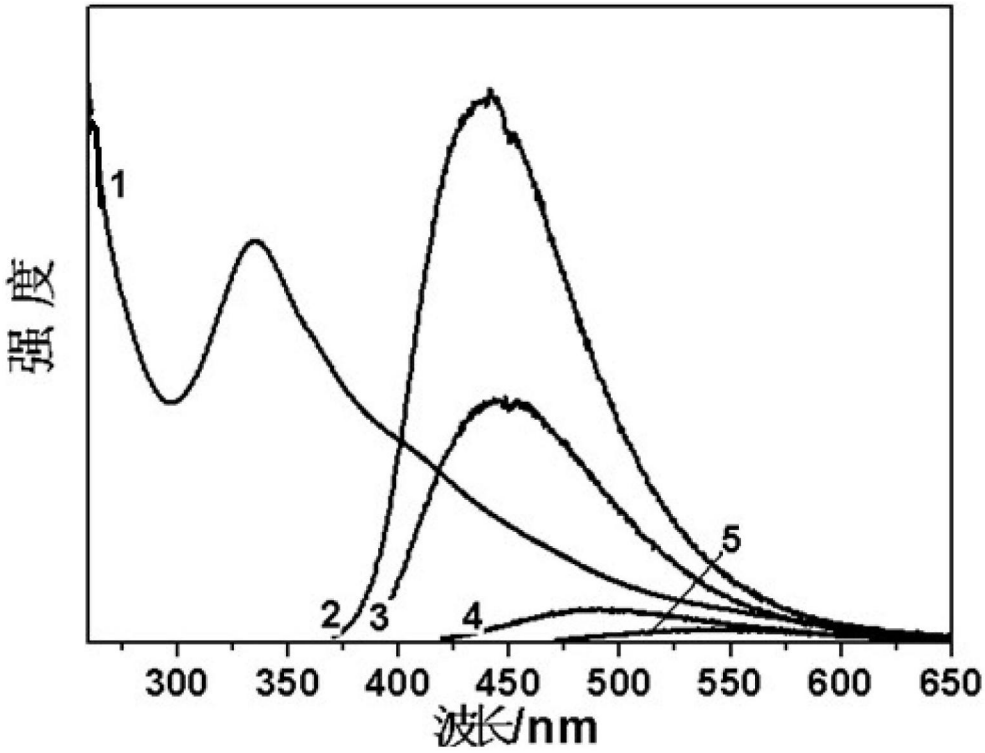

强度
1
2
3
4
5
300
350
400
450
500
550
600
650
波长/nm

图 3

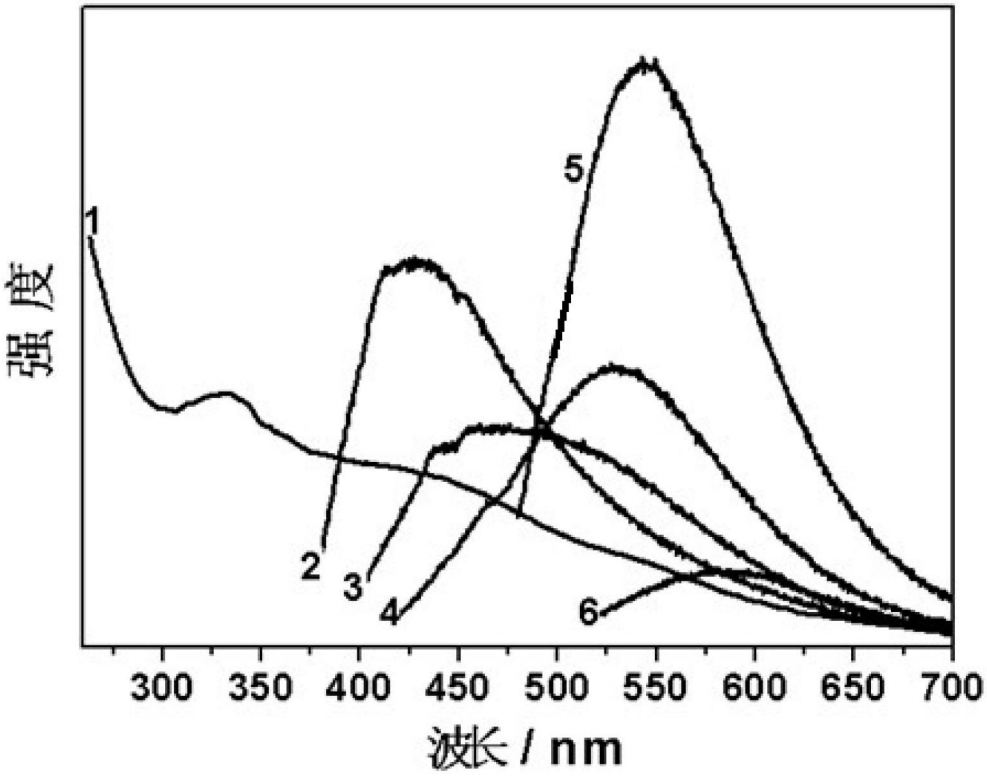

强度
1
2
3
4
5
6
300
350
400
450
500
550
600
650
700
波长 / nm

图 4

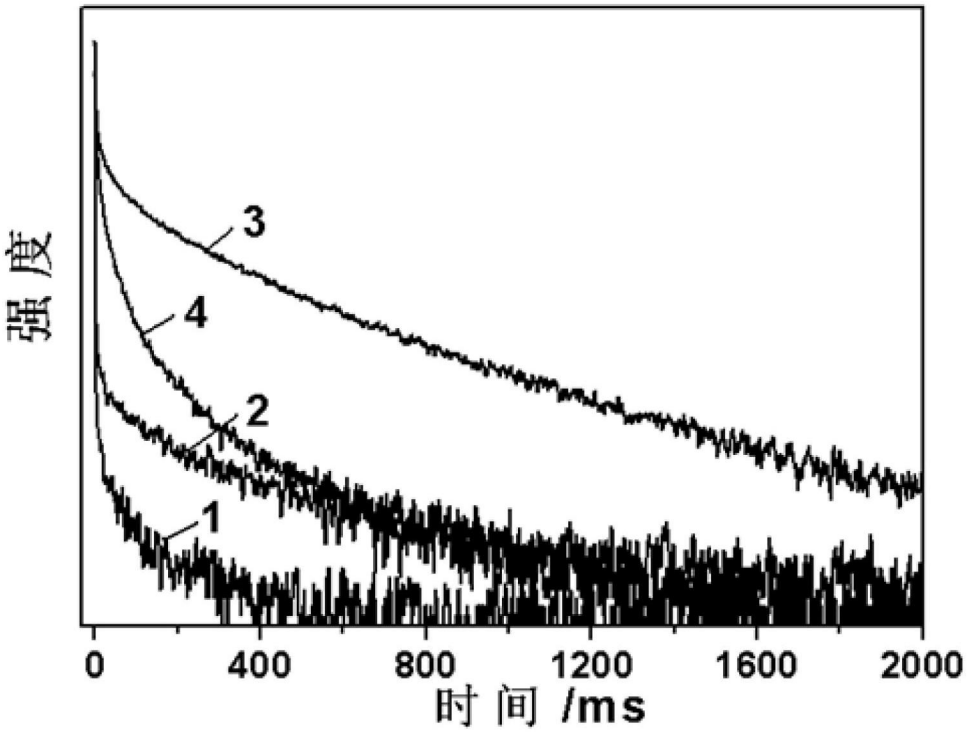

强度
3
4
2
1
0
400
800
1200
1600
2000
时间 /ms

图 5

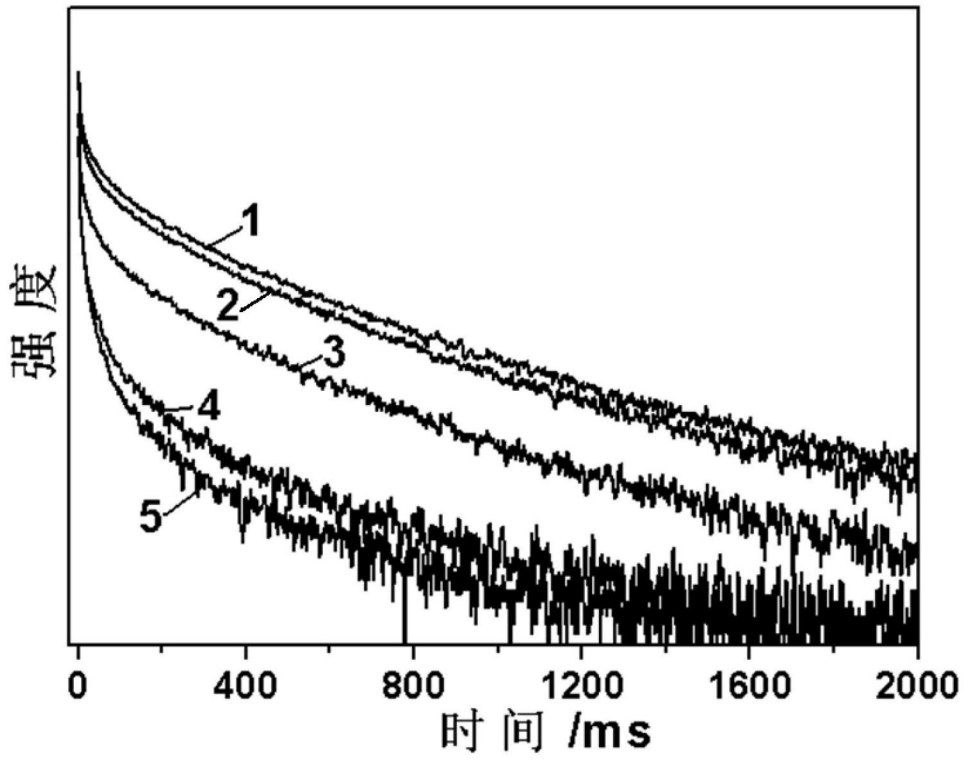

强度
1
2
3
4
5
0
400
800
1200
1600
2000
时间 /ms

图 6

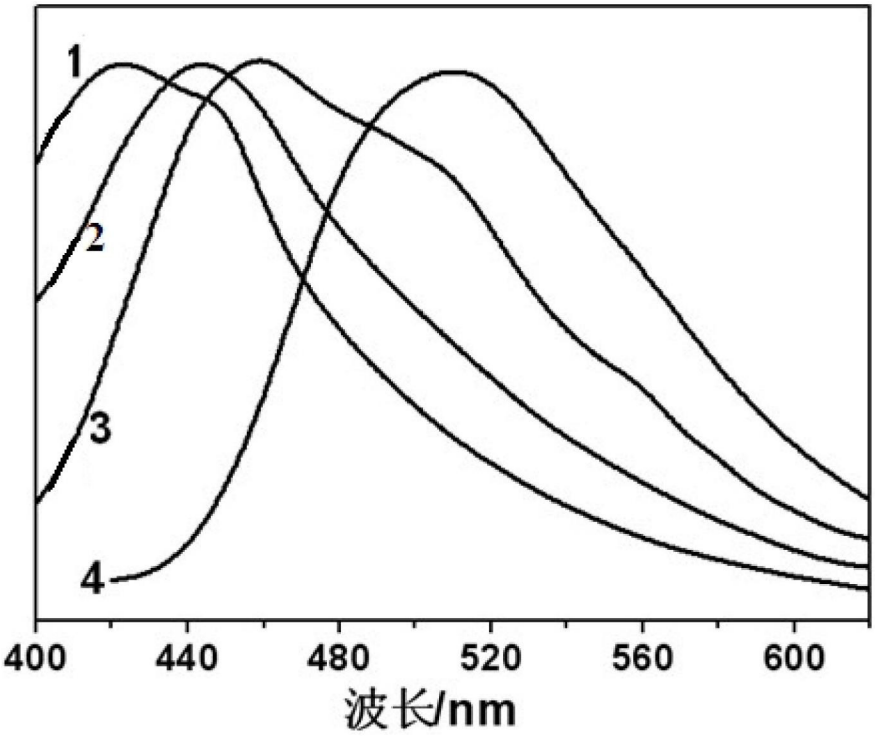

1
2
3
4
400
440
480
520
560
600
波长/nm

图 7

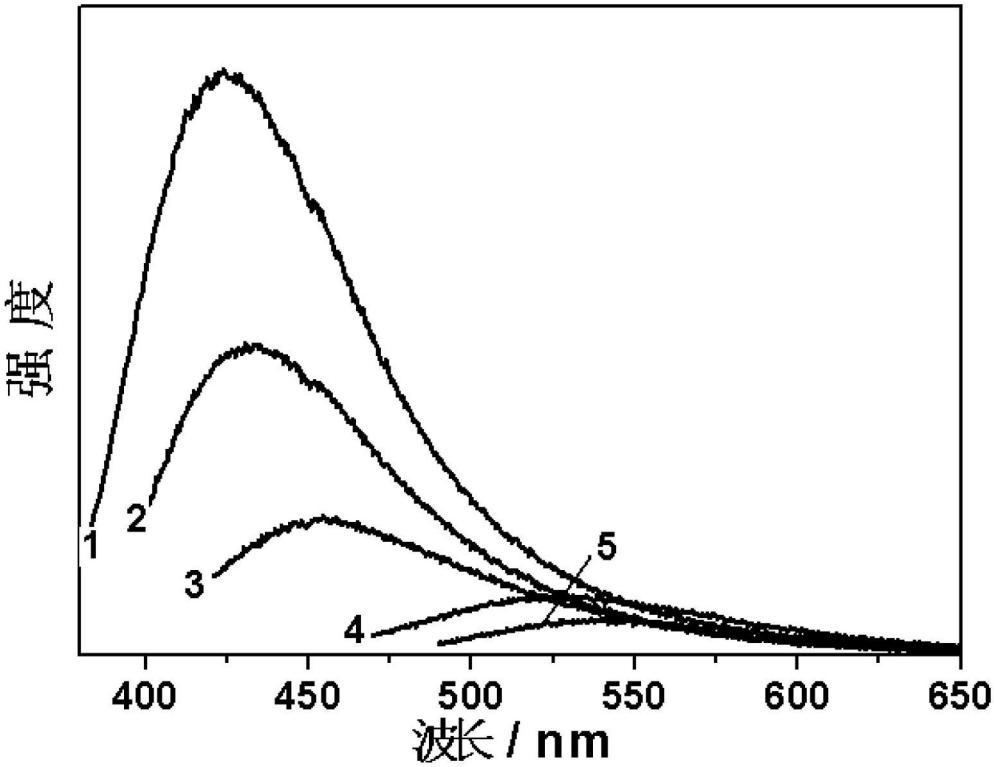

强度
1
2
3
4
5
400
450
500
550
600
650
波长 / nm

图 8

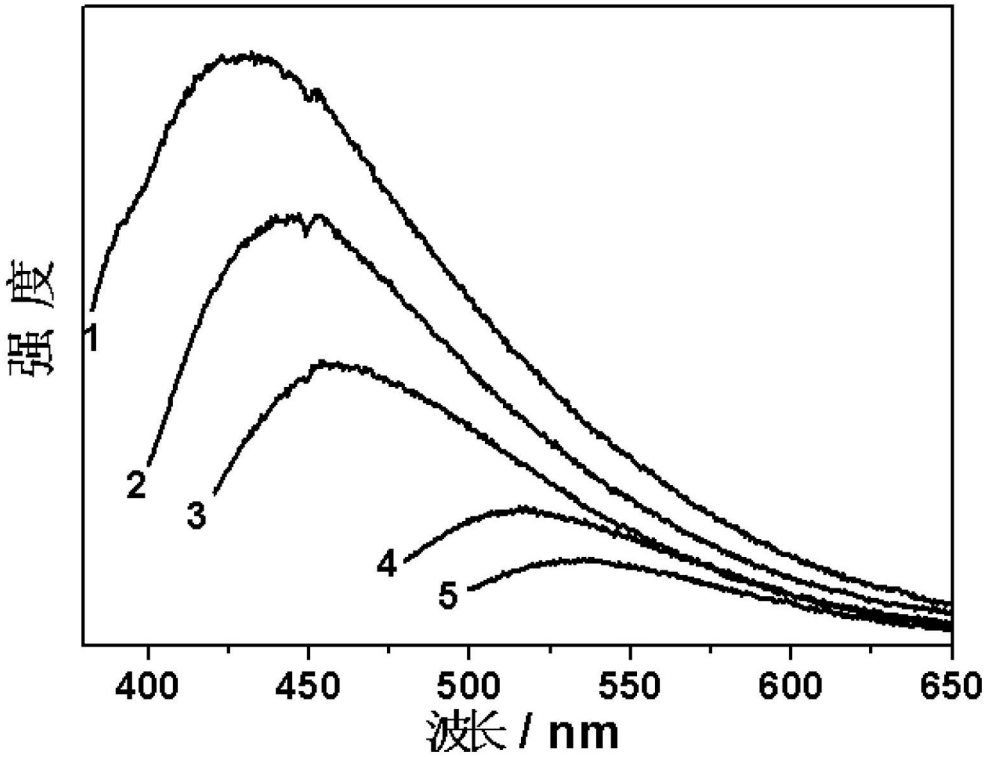

强度
1
2
3
4
5
400
450
500
550
600
650
波长 / nm

图 9

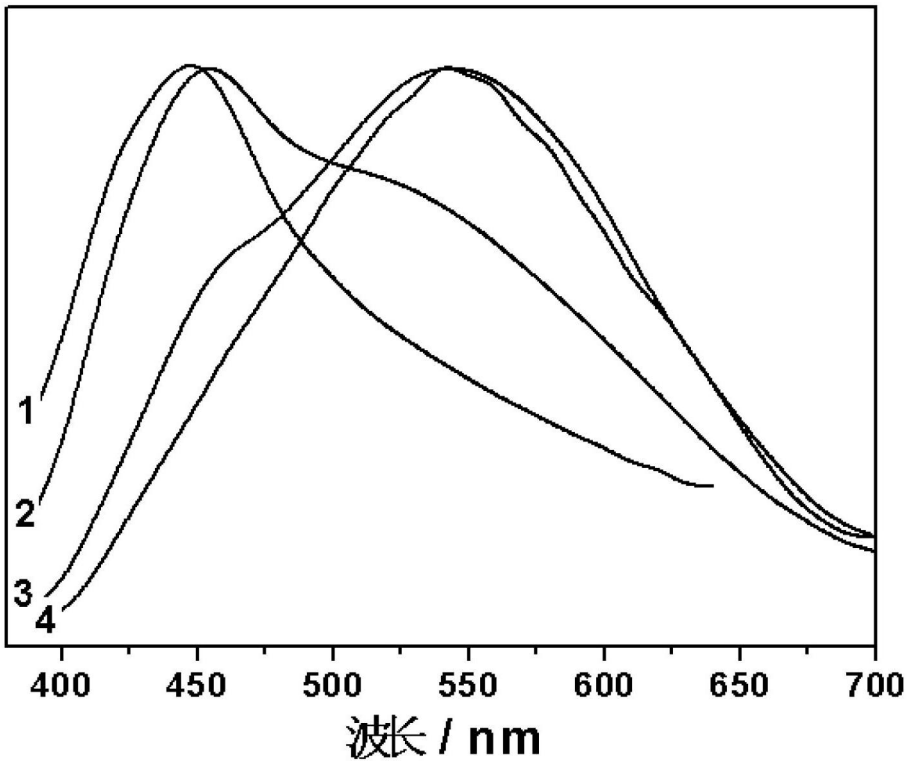

1
2
3
4
400
450
500
550
600
650
700
波长 / nm

图 10

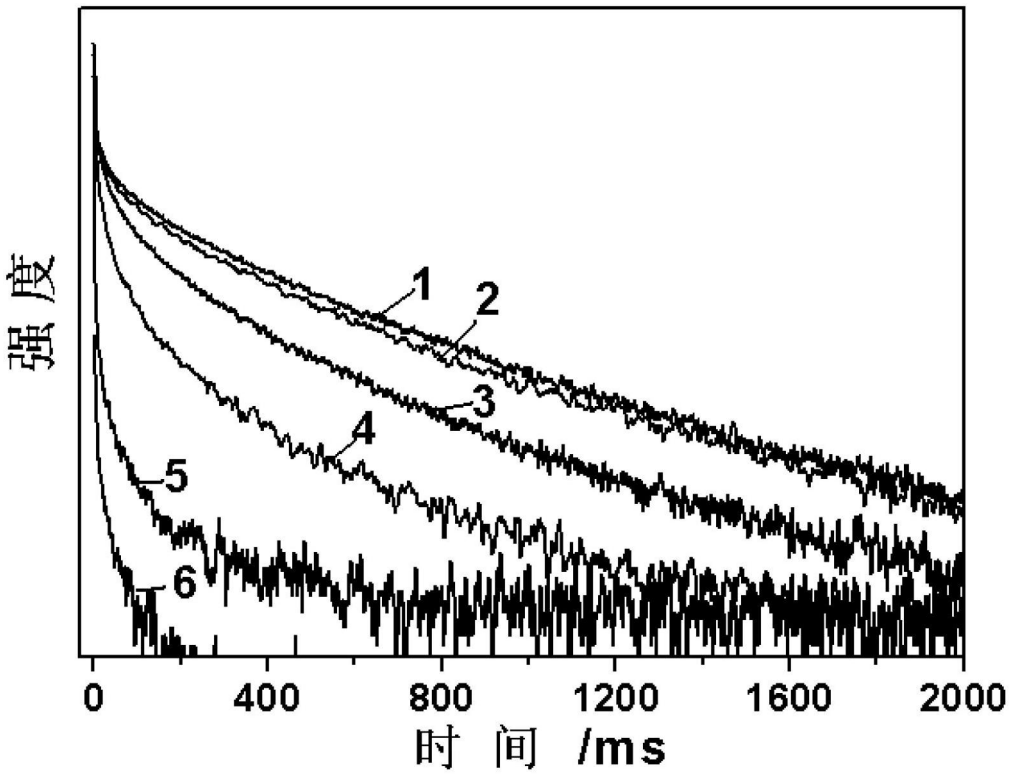


图 11